

EFEITO DA ESPECIAÇÃO NA IMOBILIZAÇÃO DE MERCÚRIO EM LATOSSOLO⁽⁰¹⁾

Ricardo Melamed⁽⁰²⁾
Roberto C. Villas Bôas⁽⁰³⁾

RESUMO

A acumulação de mercúrio na cadeia alimentar, como consequência do processo de recuperação de ouro, tem preocupado órgãos governamentais e ambientalistas. As reações do mercúrio no meio ambiente são complexas e podem envolver várias espécies desse metal pesado.

Experimentos conduzidos em colunas de transporte e em batelada, no laboratório, investigaram a mobilidade de espécies de mercúrio através de Latossolo. As interações na interface sólido/líquido foram estudadas via mobilidade eletroforética do solo.

Os resultados mostram que a físico-química do Hg depende dos complexos de Hg em solução. O decréscimo no pH do sistema diminui a adsorção do Hg(II) no solo, através de mecanismo de adsorção competitiva com prótons, semelhante ao que ocorre com outros cátions que sofrem hidrólise. A interação do Hg(II) na interface sólido/líquido é caracterizada por complexação de superfície de esfera interna, na ausência de cloreto. Quando o ânion cloreto se faz presente, a interação do Hg(II) com a superfície oxidada é mais fraca e o metal pode mover-se relativamente mais rápido.

A presença do ânion fosfato na superfície oxidada aumenta a retenção do Hg(II), decrescendo sua mobilidade, somente quando o ligante cloreto está ausente.

Palavras Chave: mobilidade eletroforética, adsorção, transporte, mercúrio.

(01) XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa e I Seminário de Química de Colóides Aplicada à Tecnologia Mineral.

(02) Químico de Solos, Ph.D., CETEM/CNPq - e-mail: Rmelamed@cetem.gov.br

(03) Eng^o de Minas, M.Sc., D.Sc., CETEM/CNPq.

INTRODUÇÃO

O uso do mercúrio elementar (Hg^0) na recuperação de ouro é preocupante porque o mercúrio é altamente tóxico, podendo acumular-se em seres vivos, na forma de metil-mercúrio (CH_3Hg), e causar danos ao sistema nervoso central do homem (1, 2).

Várias rotas podem culminar com a contaminação por mercúrio, refletindo a complexidade da química do Hg no meio ambiente (3, 4, 5, 6). Nas minerações onde o minério de ouro é explorado em veios de quartzo, o Hg^0 pode alcançar níveis de 200 mg/kg nos rejeitos de amalgamação (7), que são deixados expostos sobre a superfície do solo, suscetíveis à lixiviação, erosão e "degassing". Embora a mobilidade e solubilidade do Hg^0 seja baixa (8), as transformações do Hg^0 a Hg(II) , a posterior lixiviação do Hg(II) do rejeito ao solo, e o transporte do Hg(II) através da matriz do solo pode eventualmente degradar a qualidade da água subterrânea. Da mesma forma, nos estágios finais do processamento do ouro, o amálgama Au-Hg é geralmente queimado em circuito aberto nos garimpos e nas casas compradoras de ouro nos centros urbanos. Esse procedimento libera vapores de Hg^0 para a atmosfera, onde o Hg^0 pode sofrer oxidação a Hg(II) pelo ozônio (9, 10). Em geral, o tempo de residência do Hg(II) na atmosfera é relativamente curto, variando de dias a meses (11).

A interação do Hg(II) no sistema terrestre, assim como no sistema aquático, é importante para o entendimento do ciclo do Hg. Nesse âmbito, o fenômeno de adsorção em solos é de interesse particular, porque este tem papel preponderante, afetando a mobilidade e disponibilidade do Hg. No entanto, enquanto que a adsorção específica pode inviabilizar a disponibilidade do Hg, a adsorção em sítios da fase sólida de pronta troca é considerada como um processo que permite a disponibilidade do Hg para transformações bióticas e abióticas (12).

A complexidade da química do Hg no meio ambiente reflete as várias espécies e complexos mercuriais possíveis de ocorrerem com diferentes propriedades físico-químicas (13). Esses complexos dependem dos tipos e concentração dos ligantes envolvidos no sistema. Portanto, a especiação e complexação do Hg, assim como os parâmetros físico-químicos do sistema, determinam a partição do metal entre as fases sólidas e líquidas e controlam a mobilidade e disponibilidade do Hg. Por exemplo, estudos recentes (14) mostraram que a adsorção do Hg(II) em sedimentos de rio é mais elevada do que a adsorção de metil-mercúrio.

Este estudo apresenta dados sobre a importância da formação de complexos de Hg(II) na interação físico-química do Hg(II) com solos, que pode determinar tempos de residência, biodisponibilidade e afetar a qualidade da água subterrânea. O efeito da presença do fosfato (P) no transporte de complexos de Hg(II) através da matriz do solo também foi considerado, devido ao interesse no desenvolvimento de tecnologia de imobilização de metais pesados pelo uso do P.

MATERIAIS E MÉTODOS

O solo

Amostras de Latossolo, que tem enorme importância em área ocupada no Brasil (15), foram coletadas da região de Rio Preto, Rio de Janeiro. A difração de raios X do solo indica que o mesmo consiste de quartzo, caolinita, vermiculita e gibbsita. O pH do

solo em 0,01 M KCl é igual a 4,7, e a porcentagem de carbono orgânico é de 0,41%. Nesse trabalho foram utilizadas as partículas de solo menores que 1 mm.

Tratamento do solo com fosfato

O tratamento do Latossolo com fosfato consistiu em pulverizá-lo com soluções de KH_2PO_4 . Para tal, quantidades pré-determinadas do solo seco foram constantemente misturadas. O procedimento foi similar ao utilizado em estudo prévio (16) com o intuito de evitar heterogeneidade na distribuição de tamanhos de partículas e agregados e, conseqüentemente, área superficial específica, entre unidades experimentais.

Estudos de adsorção

Estudos de adsorção em batelada foram conduzidos por agitação de tubos centrífugos contendo 4 g de solo tratado e não tratado com P, em suspensões contendo KCl ou $KClO_4$ como eletrólito suporte. Ajustes de pH foram feitos por adição de 0,1 M HCl ou KOH. A razão sólido:solução foi de 1:10. Os tubos foram agitados por 48 horas, até estabelecido o equilíbrio.

Estudos de transporte

Colunas de acrílico com 5,5 cm de diâmetro interno e 10 cm de comprimento foram construídas para os estudos de transporte de Hg através do Latossolo. O solo foi compactado nas colunas a uma densidade total de $1,2 \text{ g/cm}^3$. O solo nas colunas foi equilibrado a uma força iônica de 0,01 M com os eletrólitos KCl or $KClO_4$. Após o equilíbrio, 200 mL de soluções de Hg(II) dissolvido em cada eletrólito foram lixiviadas através da coluna de solo. Após as lixiviações, o solo nas colunas foi seccionado em incrementos medindo 2 cm. A concentração de Hg total foi estimada em cada incremento de solo.

Estudos de Mobilidade Eletroforética

A fração mais fina do Latossolo foi utilizada para os estudos de mobilidade eletroforética. Medidas foram feitas em sub-amostras coletadas dos estudos de adsorção. Para tal, as suspensões foram colocadas na célula eletroforética com eletrodos de platina do aparelho Rank Brothers Mark II. O tempo gasto para uma partícula se deslocar através de uma distância específica foi monitorado.

Métodos de separação

Após agitação dos tubos centrífugos, as unidades experimentais foram centrifugadas a 3.500 rpm por 10 minutos. As amostras foram então separadas por filtração a vácuo através de material poroso de celulose, com $0,45 \mu\text{m}$ de diâmetro de poro.

Análise química

O pH foi estimado por eletrodo de vidro. O Hg foi analisado por absorção atômica com geração de vapor frio e concentração em rede de ouro, após redução com SnCl_2 (17).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra o efeito do pH e da força iônica na retenção de Hg(II) no Latossolo, quando o KClO_4 foi usado como eletrólito suporte. A variação da adsorção com o pH indica uma adsorção relativamente baixa de Hg(II) a valores de pH menores que 3. A adsorção aumenta na faixa entre pH 3 e 5 e depois fica constante. A adsorção de Hg(II) segue portanto o mesmo padrão de outros cátions que sofrem hidrólise (18), tais como Pb, Zn e Cu, refletindo o caráter competitivo dos prótons com o Hg(II) por sítios de adsorção na superfície mineral do Latossolo, e a presença do $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ como espécie predominante interagindo na superfície, à medida que o pH aumenta (19). Pequeno efeito da força iônica na adsorção do Hg(II) foi observado. Os resultados na Figura 1 indicam uma tendência para o aumento da adsorção de Hg(II) quando a força iônica aumenta, na faixa de pH entre 3,5 e 4,7. Esta faixa de pH está abaixo do ponto de carga zero (PCZ) do Latossolo (pH 4,8 - Figura 5), quando a carga líquida da superfície é positiva. Um aumento na força iônica do sistema pode aumentar a adsorção de Hg(II) devido ao potencial de superfície favorável, criado pelo aumento na concentração de ligantes do eletrólito suporte próximo à superfície (19).

Adsorção de Hg(II) (mg/kg)

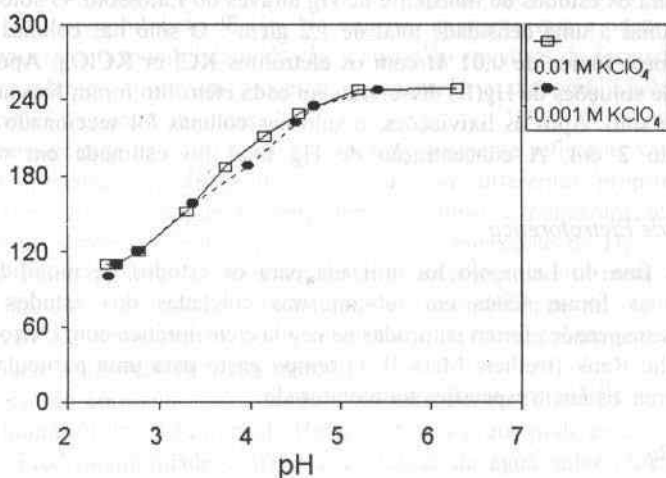


Figura 1. "Aresta de adsorção" do Hg(II) no Latossolo a 0,01 M e a 0,001 M KClO_4

O efeito do tratamento com aplicação de fosfato (P) na carga superficial do solo é mostrado na Figura 2. A complexação do fosfato na superfície oxidada do Latossolo promove um aumento na sua carga elétrica líquida negativa, que se reflete pelo deslocamento do PCZ de um valor de pH 4,8 para 3,0.

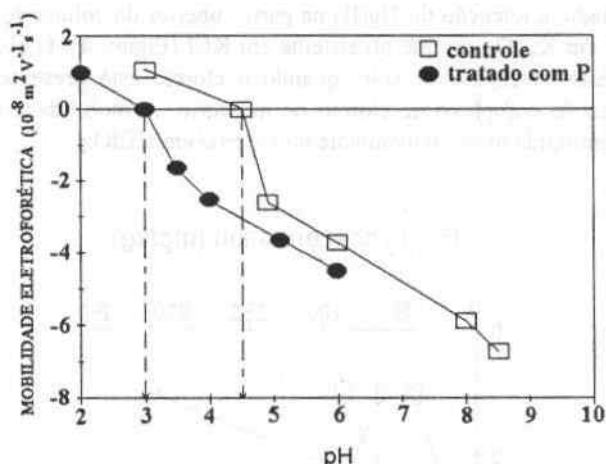


Figura 2. Efeito do tratamento com P na mobilidade eletroforética do Latossolo.

O efeito dos dois diferentes tipos de eletrólito na adsorção do Hg(II) e transporte é mostrado nas Figuras 3 e 4. Uma adsorção mais elevada de Hg(II) resultou do sistema em KClO_4 quando comparada com o sistema em KCl (Figura 3). Esses resultados estão de acordo com as interações do Hg(II) com SiO_2 (18). A formação de complexos de cloreto de mercúrio resulta numa interação tipicamente eletrostática do Hg na interface sólido/solução. A presença do P, praticamente, não afetou a adsorção do Hg(II) no sistema em KCl . No entanto, o tratamento com P aumentou consideravelmente a adsorção do Hg(II) no sistema em KClO_4 , devido ao potencial de superfície favorável e à carga negativa gerada.

Adsorção de Hg(II) (mg/kg)

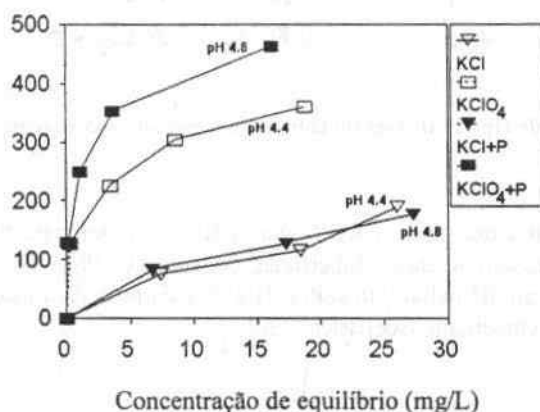


Figura 3. Efeito do P nas isotermas de adsorção do Hg(II) no Latossolo sob diferentes sistemas eletrolíticos.

Como resultado, a retenção do Hg(II) na parte superior da coluna de solo é muito maior no sistema em KClO_4 do que no sistema em KCl (Figura 4). O Hg(II) se move mais profundamente na coluna de solo, quando o cloreto está presente no sistema, devido à formação do complexo de cloreto de mercúrio. A mobilidade do Hg(II) na presença de P é diminuída mais efetivamente no sistema em KClO_4 .

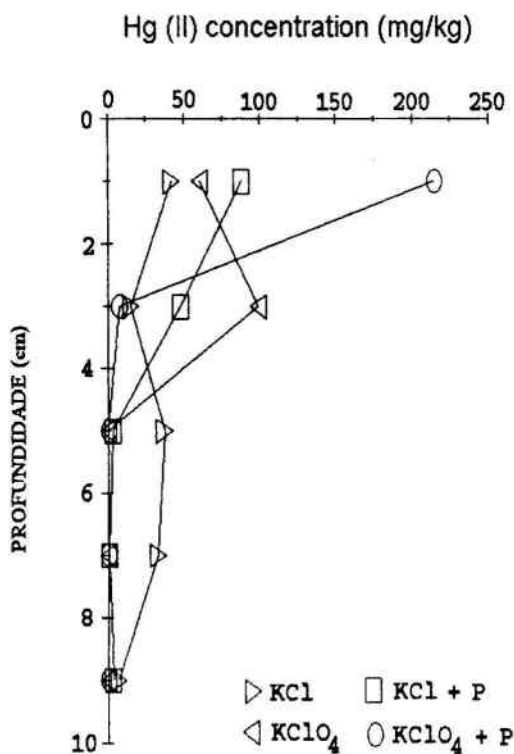


Figura 4. Transporte de Hg(II) através da coluna de Latossolo nos sistemas KCl e KClO_4

A Figura 5 mostra que tanto o KCl como o KClO_4 funcionam como eletrólitos indiferentes e não afetam a carga superficial do solo. O PCZ do solo é 4,8. A proximidade do PCZ ao pH natural do solo (pH 4,7) é comum para este tipo de solo e foi referido como "intemperismo isoelétrico" (20).

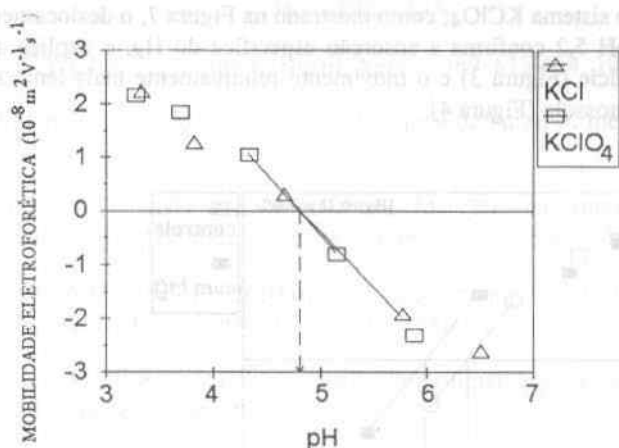


Figura 5. Mobilidade eletroforética do Latossolo nos sistemas 0,01 M KCl e KClO₄.

No sistema KCl a presença do Hg(II), com formação de complexos tais como HgCl_4^{2-} , na superfície oxidada do Latossolo, não teve praticamente efeito na mobilidade eletroforética do mesmo (Figura 6) indicando complexação de esfera externa para complexos de cloreto de mercúrio.

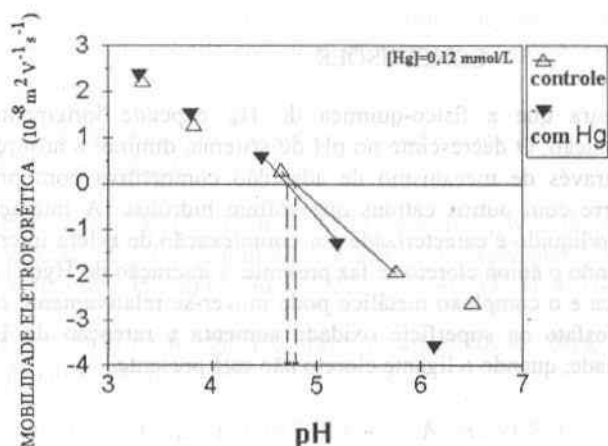


Figura 6. Efeito da adsorção do Hg na mobilidade eletroforética do Latossolo no sistema 0,01 M KCl.

Por outro lado, no sistema KClO_4 , como mostrado na Figura 7, o deslocamento do PCZ de pH 4,8 para pH 5,2 confirma a adsorção específica do Hg, e explica a forte interação com a superfície (Figura 3) e o movimento relativamente mais lento do Hg através da coluna de Latossolo (Figura 4).

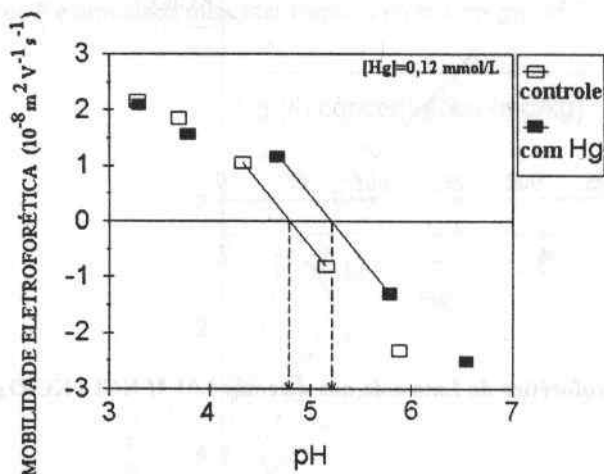


Figura 7. Efeito da adsorção do Hg na mobilidade eletroforética do Latossolo no sistema 0,01 M KClO_4 .

CONCLUSÕES

Esse trabalho mostra que a físico-química do Hg depende fortemente dos complexos de Hg em solução. O decréscimo no pH do sistema, diminui a adsorção do Hg(II) no Latossolo, através de mecanismo de adsorção competitiva com prótons, semelhante ao que ocorre com outros cátions que sofrem hidrólise. A interação do Hg(II) na interface sólido/líquido é caracterizada por complexação de esfera interna, na ausência de cloreto. Quando o ânion cloreto se faz presente, a interação do Hg(II) com a superfície oxidada é fraca e o complexo metálico pode mover-se relativamente rápido. A presença do ânion fosfato na superfície oxidada aumenta a retenção do Hg(II), decrescendo sua mobilidade, quando o ligante cloreto não está presente.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa concedida ao primeiro autor (processo no. 301101/93-0). Ao técnico Marcelo Corrêa de Andrade pelos estudos de mobilidade eletroforética.

REFERÊNCIAS

1. D. CLEARY ET AL. Mercury in Brazil. *Nature*. 369, 613-614, 1994.
2. J. M. WOOD ET AL. Mechanisms for the biomethylation of metals and metalloids. *Federation Proc.* 37,16-21, 1978.
3. LACERDA, L.D. AND SALOMONS, W. Mercúrio na Amazônia: Uma bomba relógio química. *CETEM - Serie Tecnologia Ambiental*. 3, 78pp, 1992.
4. PFEIFFER, W.C. AND LACERDA, L.D. Mercury inputs into the Amazon region, Brazil. *Environm. Technol. Letters*. 9, 325-330, 1988.
5. GAVIS, J. AND FERGUSON, J.F. The cycling of mercury through the environment. *Water Research*. 6, 989-1008, 1972.
6. C.T. DRISCOLL ET AL. The chemistry and bioavailability of mercury in remote Adirondack lakes (Paper presented at the *International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, Whistler, British Columbia, Canada, July 10-14, 1994).
7. VEIGA, M.M. AND F.R.C. FERNANDES (eds.) Poconé: Um campo de estudos do impacto ambiental do garimpo, (CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, Brazil) p.27-44, 1991.
8. HEM, J.D. Mercury in the Environment. *U. S. Geological Survey, Professional paper*, no. 713, Washington D.C., 19-24, 1970.
9. IVERFELDT, A. AND LINDQVIST, O. Atmospheric oxidation of elemental mercury by ozone in the aqueous phase. *Atmospheric Environ.* 20 (8), 1567-1573, 1986.
10. MUNTHE, J. AND MCELROY, W.J. Some aqueous reactions of potential importance in the atmospheric chemistry of mercury. *Atmospheric Environ.* 26A, 553-557, 1992.
11. S. HACON ET AL. (eds.) Riscos e conseqüências do uso do mercúrio. (Finep, Ibama, Ministério da Saúde. 1990).
12. GAMBREL, R.P., KHALID, R.A. AND PATRICK, W.H.JR. Chemical availability of mercury, lead, and zinc in mobile bay sediment suspensions as affected by pH and oxidation-reduction conditions. *Environ. Sci. Technol.* 14 (4), 431-436, 1980.
13. LUOMA, S.N. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms - a review. *The Sci. Total Environ.* 28, 1-22, 1983.
14. MELAMED, R., VILLAS BÔAS, R.C., GONÇALVES, G.O. AND PAIVA, E.C. Mechanisms of physico-chemical interaction of mercury with river sediments from a gold mining region in Brazil: relative mobility of mercury species. *Journal of Geochemical Exploration*. v.58, n. 2-3: 119-124, 1997.

15. MALAVOLTA, E. AND KLIEMANN, H.J. Desordens Nutricionais no Cerrado. *Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato*. 1985.
16. MELAMED, R., JURINAK, J.J. AND DUDLEY, L.M. Effect of adsorbed phosphate on transport of arsenate through an Oxisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59, 1289-1294, 1995.
17. J.A.C. BROEKAERT, S.GÜCER, AND F. ADAMS (eds.) Metal Specification in the Environment, vol. G 23 (*NATO ASI Series*) p.339-359, 1990.
18. MACNAUGHTON, M.G. AND JAMES, R.O. Adsorption of aqueous mercury (II) complexes at the oxide/water interface. *J. Colloid Interf. Sci.* 47, 431-440, 1974.
19. BOLAN, N.S. AND BARROW, N.J. Modelling the effect of adsorption of phosphate and other anions on the surface charge of variable charge oxides. *J. Soil Sci.* 35, 273-281, 1984.
20. SPOSITO, G. The operational definition of the zero point of charge in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45, 292-297, 1981.

EFFECT OF SPECIATION ON THE IMMOBILIZATION OF MERCURY IN AN OXISOL

Ricardo Melamed
Roberto C. Villas Bóas

ABSTRACT

Mercury accumulation in the food chain, as a consequence of the gold recovery process, is of great concern for governmental and environmental agencies. Reactions of mercury in the environment are quite complex and may involve various species of this heavy metal.

Flow and batch experiments conducted in the laboratory studied the mobility of mercury species through an Oxisol soil. The interactions at the soil/solution interface were studied via electrophoretic mobility of the soil.

Results show that the physical-chemistry of mercury depends on mercury complexes in solution. A decrease in system pH, decreases the adsorption of Hg(II) in the soil, through a mechanism that could be expressed as a competitive adsorption by protons, similar to other hidrolizable cations. The interaction of Hg(II) at the solid/liquid interface is characterized by inner-sphere surface complexation, in the absence of the Cl ligand. When the Cl anion is present, the interaction of Hg(II) with the oxide surface is weak, and Hg can move faster through the soil.

The presence of the phosphate anion at the oxide surface enhances the retention of Hg(II), decreasing its mobility, only when the Cl ligand is absent.

Key-words: electrophoretic mobility, adsorption, transport, mercury.