

REMOÇÃO DE ARSÊNIO E METAIS PESADOS EM SOLUÇÃO AQUOSA EMPREGANDO PISOLITO COMO SORVENTE NATURAL

J.A. Pires¹, A.J.B. Dutra², A.E.C. Peres¹, A.H. Martins¹

1 - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais-Universidade Federal de Minas Gerais,
Rua Espírito Santo 35 sala 206-AG, Centro, Belo Horizonte (MG), CEP 30160-030.
E-mail: ahmartin@demet.ufmg.br

2 - Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro-PEMM/COPPE/UFRJ, Cidade Universitária-Centro de Tecnologia-Bloco F, sala F210, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro (RJ), CEP 21941-972.

RESUMO

Este trabalho apresenta os resultados experimentais obtidos para a remoção de arsênio, manganês, ferro e cobre, presentes em soluções aquosas puras com concentrações relativas superiores às concentrações daquelas espécies em amostras de águas brutas do Rio das Velhas (MG), pelo contato com pisolito que é um estéril de mineração de óxidos de manganês. Essas águas brutas do Rio das Velhas(MG) alimentam as unidades de tratamento de águas que abastecem a cidade de Belo Horizonte(MG) e municípios vizinhos.

Testes ao nível de bancada de laboratório em coluna e em batelada para contatação de pisolito e solução aquosa de alimentação foram realizados para avaliação do desempenho do pisolito como sorvente inorgânico natural.

Os resultados experimentais mostraram que 3,1% de Cu, 11,0% de Mn, 3,3% de Fe e 66,6% de As foram removidos da solução aquosa de alimentação pelo contato com o pisolito no sistema em coluna vertical. Para o sistema em batelada, os resultados para a remoção de Cu, Mn, Fe e As foram 3,0%, 4,9%, 1,2% e 71,8%, respectivamente. Esses valores obtidos podem ser considerados promissores, uma vez que a concentração das espécies adsorvidas no pisolito foi muito superior às concentrações de Cu, Mn, Fe e As presentes nas águas do Rio das Velhas (MG).

PALAVRAS-CHAVE: arsênio, metais pesados, adsorção.

1. INTRODUÇÃO

O envenenamento do meio ambiente por metais vem ocorrendo de forma crescente nos últimos anos, dentre outros fatores igualmente importantes, devido à ação das indústrias de processamento mineral. Por outro lado, a política ambiental está se tornando cada vez mais severa, impondo padrões rígidos de lançamentos de efluentes industriais sólidos, líquidos ou gasosos, que sejam danosos ao meio ambiente.

Metais como chumbo, níquel, cromo e outros metais pesados são agentes extremamente prejudiciais ao meio ambiente, visto que eles contaminam o solo, a água e o biosistema, provocando doenças graves no homem, como por exemplo, diversos tipos de câncer. O arsênio é outra espécie contaminante com elevado potencial de dano ao meio ambiente. Na última década, a discussão sobre a presença de arsênio e de metais pesados em concentrações de traços em água potável foi posta em evidência. No Estado de Minas Gerais, o Projeto Águas de Minas, em execução há três anos, vem permitindo a identificação da situação de qualidade das águas no Estado. No caso de alguns metais pesados e do arsênio, detectou-se uma elevação preocupante da concentração em águas brutas que abastecem as unidades de tratamento para fornecimento aos centros urbanos.

Em função da realidade ambiental da sociedade moderna, a procura de procedimentos e produtos para enquadrar esses elementos tóxicos aos níveis estabelecidos atualmente pela legislação assume especial relevância. Nesse contexto, insere-se a busca de sorventes naturais capazes de reduzir a concentração desses elementos nas águas aos níveis decrescentes de tolerância estabelecidos e com relativo baixos custo de produto e de processo.

O pisolito é um dos sorventes naturais inorgânicos com potencial de uso. O pisolito é um estéril da mineração de manganês da Cia. Vale do Rio Doce, consistindo de um agregado mineral composto por óxidos de manganês e de ferro. Em função da presença de óxidos de ferro e de manganês que conferem ao material elevado potencial de sorção iônica, o pisolito vem mostrando, em estudos preliminares, potencial para emprego como material sorvente para tratamento de águas, especialmente, para a remoção de alguns metais pesados e de arsênio. Destaque-se o fato do pisolito ser muito menos oneroso do que os reagentes/sorventes atualmente empregados nas unidades de tratamento de águas no Brasil.

Este trabalho apresenta os resultados experimentais, ao nível de bancada de laboratório, para a remoção de arsênio, cobre, ferro e manganês com o emprego do pisolito como sorvente inorgânico natural, nos sistemas em batelada e em coluna vertical de adsorção. Um grupo de elementos com maior concentração encontrado nas águas do Rio das Velhas, normalmente utilizadas como abastecedoras das unidades de tratamento no Estado de Minas Gerais, foi utilizado no preparo das soluções. A composição química de Cu, Mn, Fe e As nas soluções aquosas dos testes foi consideravelmente superior às respectivas concentrações na água do Rio das Velhas (MG), em função do estudo sobre a capacidade de saturação do pisolito.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de pisolito empregada nos ensaios deste trabalho experimental foi cedida pela Cia. Vale do Rio Doce (CVRD) e foi coletada, originalmente, em uma área de disposição de estereis da mineração de óxido de manganês daquela empresa. A amostra de pisolito foi submetida à caracterização física e química cujos resultados encontram-se no trabalho de Pires et al. (2004).

A análise química por via úmida foi utilizada, em geral, para a determinação quantitativa da concentração das espécies de Mn, Fe, SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , CaO e MgO na amostra de pisolito. O manganês teve sua concentração determinada através do método de espectrofotometria de absorção atômica (AA) empregando o equipamento Perkin-Elmer, modelo Analyst 300. A análise química do pisolito por espectrofotometria de absorção atômica (AA) apresentou os seguintes resultados mostrados na Tabela 1.

Tabela 1- Concentração de algumas espécies na amostra de pisolito

Espécie	Percentual (%)
Mn	12,60
Fe	10,08
SiO_2	20,07
Al_2O_3	27,42
K_2O	0,12
CaO	0,11
MgO	0,02

Os valores das concentrações das espécies nas soluções aquosas empregadas nos experimentos foram baseados na composição química de amostras de águas brutas do Rio das Velhas, que são utilizadas como abastecedoras das unidades de tratamento de água no Estado de Minas Gerais. A composição química dessas águas brutas foi obtida a partir de dados disponibilizados pelo Instituto Mineiro de Gestão de Águas do Governo do Estado de Minas Gerais (www.igam.mg.gov.br/aguas). As espécies metálicas encontradas com concentrações superiores àquelas permitidas pela legislação vigente foram cobre, arsênio, manganês e ferro. O limite de tolerância para essas espécies, segundo a legislação vigente é 0,02 mg/l de cobre, 0,1 mg/l de manganês, 0,3 mg/l de ferro e 0,05 mg/l de arsênio.

A concentração adotada para o preparo das soluções aquosas utilizadas nos experimentos em coluna e em batelada foi 450 mg/l de Cu, 450 mg/l de Mn, 1680 mg/l de Fe e 50 mg/l de As. Assim, utilizaram-se concentrações muito acima daquelas encontradas na água do Rio das Velhas. Considerou-se que o emprego dessas soluções aquosas com concentrações mais elevadas possibilitaria avaliar o desempenho do pisolito como sorvente para a remoção daquelas espécies presentes em solução aquosa sob condições de saturação. A Tabela II mostra os valores das concentrações de Cu, Mn, Fe e As na amostra de água do Rio das Velhas e nas soluções aquosas dos experimentos. Nos experimentos realizados, a solução aquosa de alimentação continha apenas uma única espécie presente.

Tabela II - Concentrações de espécies das soluções aquosas

Espécie	Concentração da água do Rio das Velhas (mg/l)	Concentração empregada nos experimentos (mg/l)
Mn	0,5	450
Fe	5,0	1680
Cu	0,5	450
As	0,05	50

Os experimentos em coluna vertical consistiram no emprego de uma bureta de vidro borosilicato com capacidade nominal de 25 ml, 48 cm de altura e 0,9 cm de diâmetro interno. O leito fixo da coluna continha 1,0 grama de pisolito na faixa granulométrica abaixo de 0,600 mm e acima de 0,425 mm. Essa faixa de tamanhos foi empregada visando preservar a capacidade de percolação da coluna. Os experimentos deste trabalho foram realizados mantendo as soluções aquosas portadoras de espécies em um pH igual a $6,5 \pm 0,2$.

Um volume de 2,0 litros de solução aquosa contendo Cu, Mn, Fe e As percolou o leito fixo de pisolito por 160 minutos em uma vazão aproximada de 12,5 ml/min e impulsionada por meio de uma bomba peristáltica da marca MILAN, modelo 204 com controle de vazão. As amostras de solução aquosa foram coletadas em intervalos de tempo de 40 minutos e enviadas para determinação das concentrações das espécies em solução. A remoção de Cu, Mn, Fe e As foi determinada em função da diferença de concentrações das espécies antes e depois do contato com a amostra de pisolito.

Os experimentos em batelada foram efetuados empregando frascos Erlenmeyers de vidro borosilicato com 250 ml de capacidade nominal. A cada frasco foram adicionados 0,5 g de pisolito na faixa granulométrica acima de 0,425 mm e abaixo de 0,600 mm e 100 ml da solução aquosa de alimentação contendo as espécies. A densidade de polpa (relação sólido/líquido) e a intensidade de agitação foram mantidas constantes. A intensidade de agitação foi promovida pelo uso de um shaker da marca New Brunswick Scientific, Inc.(USA) modelo G-25KC com agitação mecânica orbital controlada. Os experimentos foram efetuados à temperatura ambiente.

Amostras da solução aquosa em contato com pisolito foram coletadas aos 10, 20, 50, 80, 120 e 160 minutos de experimento. Os procedimentos analíticos utilizados foram similares aos empregados para os experimentos em coluna. A remoção de Cu, Mn, Fe e As foi determinada em função da diferença de concentrações das espécies antes e depois do contato com a amostra de pisolito.

3. RESULTADOS

A caracterização da amostra de pisolito foi efetuada por Pires et al.(2004). Alguns dos principais resultados da caracterização do pisolito são apresentados a seguir.

A análise de tamanho de partícula por peneiramento combinado da amostra de pisolito mostrou que cerca de 71,78% estava com granulometria acima de 2,36mm, isto é, consideravelmente grosseira. A área superficial da amostra foi determinada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) utilizando o equipamento da marca Quantachrome(USA), modelo Nova-1200 foi de 61,40 m²/g. Esse valor pode ser considerado satisfatório quando comparado com os valores

de área superficial para outros sorventes inorgânicos normalmente empregados para a remoção de espécies em solução aquosa (Carreiro, 2003).

A caracterização da amostra de pisolito por difratometria de raios X foi efetuada com o espectrometro da marca Philips (USA), modelo PW1710 e identificou as espécies quartzo, silicatos hidratados e hidróxidos de ferro, magnésio e alumínio. A presença de óxidos de ferro e de manganês disseminados na matriz mineral da amostra confere um potencial de aplicação como sorvente para a remoção de espécies metálicas solúveis em soluções aquosas.

A análise da amostra de pisolito por fluorescência de raios X foi realizada utilizando-se o equipamento da marca Philips (USA), modelo PW2400. Através da análise foram identificados os seguintes elementos presentes na amostra de pisolito: elementos de maior concentração: Fe, Mn, Si, Al; elementos de menor concentração: Ni, Ti; traços: Cu, K, Mg, Rh, Cd. Os resultados mostraram que não há a presença de espécies que possam perturbar o potencial de sorção do pisolito para a remoção de arsênio e de metais pesados. Além disso, não foram detectadas espécies contaminadoras que poderiam ser liberadas para o meio ambiente ao contactar-se o pisolito com as soluções aquosas.

Para a determinação do potencial zeta foi utilizado o método ESA empregando o equipamento Matec, modelo 8050. A determinação do potencial zeta da amostra de pisolito possibilitou identificar as características preferenciais de sorção de espécies presentes na solução aquosa. Assim, no valor de pH da solução aquosa dos experimentos, isto é, pH=6,5, o pisolito se comportaria como um sorvente catiônico, removendo espécies inorgânicas catiônicas presentes na solução aquosa. A diminuição do valor de pH da solução elevou o potencial zeta, favorecendo a sorção de espécies catiônicas presentes na solução aquosa.

A Figura 1 mostra os resultados experimentais obtidos para a remoção individual de Cu, Mn, Fe e As em função do tempo de contato com a amostra de pisolito para o sistema em coluna pela passagem de soluções aquosas de alimentação contendo apenas uma única espécie presente.

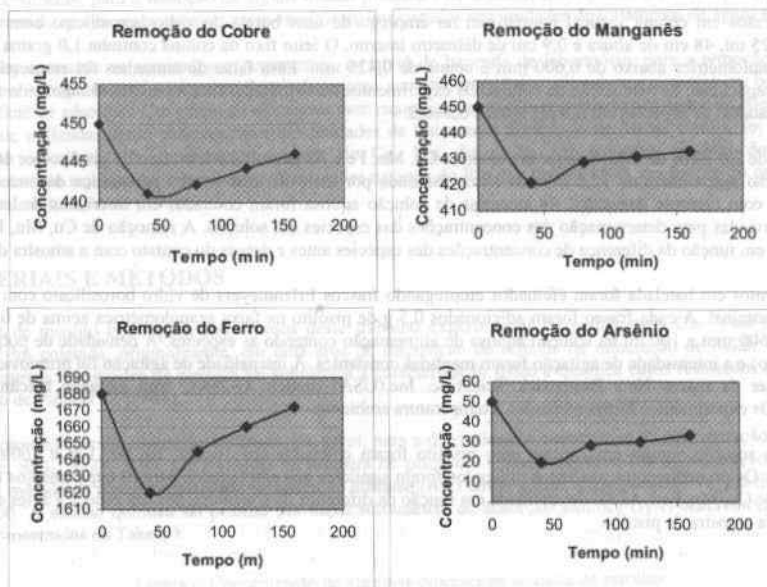


Figura 1- Remoção de Cobre, Manganês, Ferro e Arsênio pelo contato com 1,0 g de pisolito no sistema em coluna. Concentração das soluções aquosas com apenas uma única espécie presente: 450 mg/l Cu, 435 mg/l Mn, 1680 mg/l Fe e 50 mg/l As.

Os resultados mostraram que nos primeiros quarenta minutos de contato entre a solução portadora da espécie e o leito de pisolito, houve uma remoção de aproximadamente 9,0 mg/l de Cu, 13 mg/l de Mn, 60 mg/l de Fe e 30 mg/l de As. Contudo, a partir dos 40 minutos de tempo de contato houve uma queda na remoção das espécies, provavelmente,

devido à saturação das posições de adsorção presentes no pisolito. Os resultados finais mostraram que 3,1% de Cu, 11,0% de Mn, 3,3% de Fe e 66,6% de As foram removidos pelo contato com o pisolito em coluna. Pode-se concluir que o pisolito apresentou grande afinidade química para remover Mn, Fe e As, mas relativamente pouco cobre foi removido do sistema. Observou-se, também, que a tendência de saturação do pisolito com Cu, Mn, Fe e As deve ocorrer para tempos de contato solução aquosa/sorvente superiores a 160 minutos de teste.

A Figura 2 mostra os resultados obtidos para a remoção de Cu, Mn, Fe e As contidos na solução aquosa de alimentação pelo contato com 0,5g de pisolito no sistema em batelada, sob a forma de concentração das espécies nas amostras coletadas. Os resultados em termos de percentual de remoção de espécies mostraram que 3,0% de Cu, 4,9% de Mn, 1,2% de Fe e 71,8% de As foram removidos no sistema em batelada.

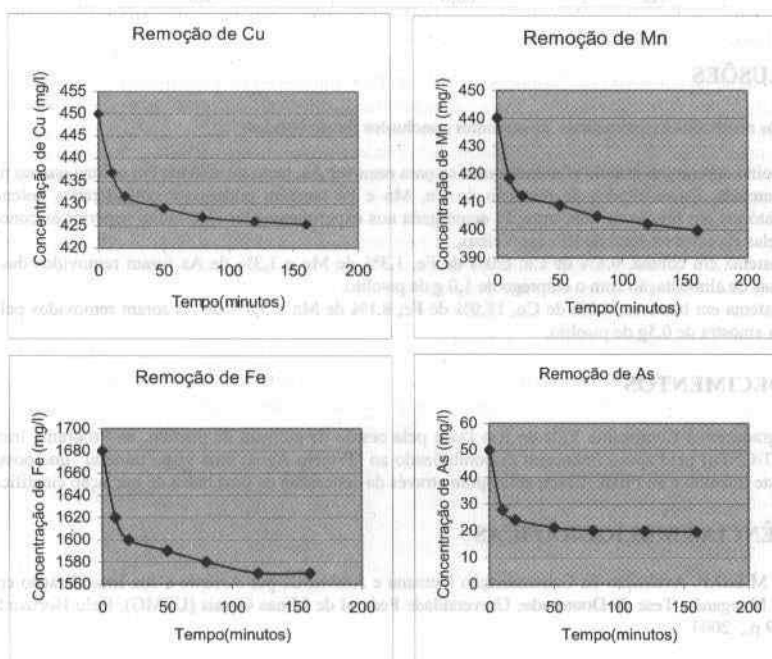


Figura 2 – Resultados experimentais para a remoção de Cu, Mn, Fe e As pela contatação com 0,5g de pisolito no sistema em batelada. Concentração das soluções aquosas com apenas uma única espécie presente: 450 mg/l Cu, 450 mg/l Mn, 1680 mg/l Fe e 50 mg/l As.

Os resultados obtidos para remoção das espécies sob estudo podem ser considerados satisfatórios, uma vez que as concentrações iniciais de Cu, Mn, Fe e As nas soluções aquosas de alimentação foram, respectivamente, 890, 880, 332 e 771 vezes maiores do que as concentrações daquelas espécies nas águas do Rio das Velhas. Assim, o pisolito mostrou ser capaz de atuar na remoção daquelas espécies mesmo em concentrações elevadas na solução aquosa.

A Tabela III mostra os resultados obtidos experimentalmente para o percentual de remoção de cobre, manganês, ferro e arsênio para os sistemas em coluna e em batelada. A faixa granulométrica da amostra de pisolito utilizada nos experimentos, tanto em coluna quanto em batelada, foi acima de 0,425 mm e abaixo de 0,600 mm.

Os resultados indicaram que o arsênio foi a espécie com o maior percentual de remoção, tanto no sistema em coluna (66,6%) quanto no sistema em batelada (71,8%). Desse modo, pode-se afirmar que existe uma grande afinidade química do pisolito pelas espécies de arsênio presentes em solução aquosa o que credencia o pisolito como sorvente inorgânico natural com potencial de uso na remoção de arsênio. Deve-se, também, levar em consideração que os resultados para os demais elementos pode ser considerado satisfatório em função das concentrações levadas utilizadas nas soluções

aquosas de alimentação e que foram muito superiores às concentrações normalmente encontradas na água do Rio das Velhas.

Tabela III – Resultados obtidos para o percentual de extração de Cu, Mn, Fe e As pelo contato com pisolito para os sistemas em coluna e em batelada

Espécies	Percentual de extração no sistema em coluna (%)	Percentual de extração no sistema em batelada (%)
Cu	3,1	3,0
Mn	11,0	4,9
Fe	3,3	1,2
As	66,6	71,8

4. CONCLUSÕES

Em função dos resultados experimentais, as seguintes conclusões foram obtidas:

- 1) O pisolito apresentou grande afinidade química para remover As, tanto no sistema em coluna quanto no sistema em batelada. Os resultados de remoção de Cu, Mn e Fe também podem ser considerados potencialmente satisfatórios em função da concentração empregada nos experimentos ter sido muito superior às concentrações daquelas espécies na água do Rio das Velhas.
- 2) No sistema em coluna, 0,8% de Cu, 6,0% de Fe, 1,3% de Mn e 1,3% de As foram removidos das soluções aquosas de alimentação com o emprego de 1,0 g de pisolito.
- 3) No sistema em batelada, 4,0% de Cu, 18,0% de Fe, 8,1% de Mn e 3,8% de As foram removidos pelo contato com a amostra de 0,5g de pisolito.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Companhia Vale do Rio Doce pela cessão da amostra de pisolito, ao Programa Institutos do Milênio (MCT/CNPq) pelo apoio financeiro disponibilizado ao "Projeto Água: uma visão mineral" que possibilitou a realização deste trabalho e ao PIBIC/CNPq pelo apoio através da concessão de uma bolsa de iniciação científica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CARNEIRO, M.E.D.P. Avaliação da Contaminação Humana e Ambiental por Arsênio e sua Imobilização em Óxidos de Ferro e de Manganês. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, Brasil, Fevereiro, 139 p., 2003.

Diagnóstico Estratégico da Bacia Hidrográfica e Cenários de Desenvolvimento-Qualidade da Água. Relatório de Qualidade de Águas 2001. Instituto Mineiro de Gestão das Águas(IGAM), Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável, Governo do Estado de Minas Gerais, Agosto, 26 p. 2004. <http://www.igam.mg.gov.br/aguas>.

PIRES, J.A., DUTRA, A.J.B., MARTINS, A.H. Emprego do pisolito como sorvente natural para a remoção de arsênio e metais pesados presentes em águas. 59º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais-ABM, São Paulo (SP), Anais em CDROM, p. 3602-3610, 19-22/07/2004.

Relatório de Qualidade das Águas Superficiais do Estado de Minas Gerais 1997, 1998, 1999. Fundação Estadual do Meio Ambiente(FEAM), Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável, Governo do Estado de Minas Gerais, 134 p., 2000.

ABSTRACT

This paper presents the experimental results for arsenic, manganese, iron and copper removal from aqueous solutions, which the concentration was based on the chemical composition of Velhas River waters (Minas Gerais-Brazil), for contacting with pisolite, a byproduct from the manganese oxide ore mining. These river waters are used to feed water treatment plants for supplying the Belo Horizonte City (Capital of Minas Gerais State-Brazil) and neighbor counties. Column and batch tests for contacting pisolite and aqueous solutions were carried out for evaluation of the pisolite performance as natural sorbent. The experimental results for the column sorption system showed that 66.6% arsenic,

3.1% copper, 3.3% iron and 11.0% manganese were extracted from the aqueous solutions. The extraction results for batch experiments were 71.8% As, 3.0% Cu, 1.2% Fe and 4.9% Mn. These experimental results can be considered satisfactory because the species concentration sorbed into the pisolite sample were much higher than the species concentration found in the Velhas River waters.

KEYWORDS: arsenic, heavy metals, adsorption.