

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE AGRONOMIA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA**  
**CIÊNCIA DO SOLO**

**Estudo da Dinâmica Química do Arsênio  
no Resíduo da Companhia Mercantil Ingá**

**Waleska Giannini Pereira da Silva**

**2005**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE AGRONOMIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA  
CIÊNCIA DO SOLO**

**ESTUDO DA DINÂMICA QUÍMICA DO ARSÊNIO  
NO RESÍDUO DA COMPANHIA MERCANTIL INGÁ**

**WALESKA GIANNINI PEREIRA DA SILVA**

*Sob a Orientação do Professor*  
**Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho**

*e Co-orientação do Professor*  
**Nelson Mazur**

Tese submetida como requisito  
parcial para obtenção do grau de  
**Doutor em Ciências** em  
Agronomia, Área de Concentração  
em Ciência do Solo

Seropédica, RJ  
Fevereiro de 2005

628.1683

S586e

T

Silva, Waleska Giannini Pereira da, 1968-  
Estudo da dinâmica química do arsênio  
no resíduo da Companhia Mercantil Ingá /  
Waleska Giannini Pereira da Silva. - 2005.  
63f. : il.

Orientador: Nelson Moura Brasil do  
Amaral Sobrinho.

Tese(doutorado)- Universidade Federal  
Rural do Rio de Janeiro, Instituto de  
Agronomia.

Bibliografia: f.49-53.

1. Resíduos industriais - Aspectos  
ambientais - Teses. 2. Resíduos de arsênio  
- Aspectos ambientais - Teses. 3. Arsênio  
- Análise - Teses. 4. Poluição - Teses I.  
Amaral Sobrinho, Nelson Moura Brasil do,  
1956- II. Universidade Federal Rural do  
Rio de Janeiro, Instituto de Agronomia.  
III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE AGRONOMIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA - CIÊNCIA DO SOLO**

WALESKA GIANNINI PEREIRA DA SILVA

Tese submetida ao Curso de Pós-Graduação em Agronomia, área de Concentração  
Ciência do Solo como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências,  
em Agronomia.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 28/ 02/ 2005

---

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho, Dr. UFRRJ  
Orientador

---

Nelson Mazur, Dr. UFRRJ  
Co-orientador

---

Maria da Conceição Rivoli Costa, Dra. UNITAU - SP

---

Daniel Vidal Peres, Dr. EMBRAPA Solos

Laerte da Cunha Azeredo, Dr. UFRRJ

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	REVISÃO DE LITERATURA.....	2
2.1	Resíduos Sólidos .....	2
2.1.1	Resíduos Classe I - perigosos .....	2
2.1.2	Resíduos Classe II - não inertes .....	3
2.1.3	Resíduos Classe III - inertes .....	3
2.2	Cia Mercantil Ingá.....	3
2.3	Processo Hidrometalurgia da Cia Mercantil Ingá.....	3
2.4	Dinâmica Química do Arsênio .....	6
2.4.1	Arsênio .....	6
2.4.2	Arsênio no solo e sedimento.....	10
2.4.3	Arsênio na água.....	12
2.4.4	Toxicidade do arsênio .....	12
2.4.5	Química do arsênio.....	13
2.4.6	Dinâmica química do arsênio no solo.....	15
2.5	Determinação de Arsênio em Matrizes Ambientais por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos .....	22
2.5.1	Espectrofotometria de absorção atômica .....	22
2.5.2	Espectrofotometria de absorção atômica por geração de vapor .....	23
2.6	Tratamento de Resíduos Contaminados com Arsênio .....	24
2.6.1	Tratamento e remoção de arsênio de efluentes líquidos .....	26
2.6.2	Solidificação/Estabilização .....	29
3.	MATERIAL E MÉTODOS .....	32
3.1	Caracterização do Resíduo da Ingá.....	32
3.2	Otimização da Metodologia para a Determinação de Arsênio por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos .....	33
3.3	Validação da Metodologia Analítica para Determinação de Arsênio .....	33
3.4	Fracionamento do Arsênio no Resíduo da Ingá.....	33
3.5	Remoção do Arsênio do Resíduo da Ingá Através da Dessorção com Fosfato .....	35
3.6	Otimização da Dessorção de Arsênio com Fosfato .....	35
3.7	Remoção do Arsênio por Coagulação .....	35
3.8	Remoção do Arsênio por Adsorção em Pirita .....	36
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1	Otimização da Metodologia para a Determinação de Arsênio por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos .....	37
4.2	Validação da Metodologia Analítica para Determinação de Arsênio .....	37
4.3	Influência do pH na Quantidade de Arsênio Removida do Resíduo por Diferentes Extratores .....	37
4.4	Fracionamento do Arsênio nas Diferentes Formas Químicas do Resíduo .....	38
4.5	Dessorção de Arsênio com Fosfato .....	39
4.6	Dessorção de Arsênio com Fosfato a pH Constante .....	40
4.7	Remoção do Arsênio por Coagulação .....	41
4.8	Remoção do Arsênio por Adsorção em Pirita .....	45
5.	CONCLUSÕES .....	49
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	50

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Teor de arsênio em vários materiais geológicos .....	8
<b>Tabela 2.</b> Principais minerais de arsênio na crosta terrestre .....	9
<b>Tabela 3.</b> Principais depósitos de arsênio no planeta .....	10
<b>Tabela 4.</b> Teor de arsênio em solos em alguns países. ....	11
<b>Tabela 5.</b> Níveis de toxicidade de algumas espécies químicas do arsênio .....	13
<b>Tabela 6.</b> Reações de equilíbrio das espécies de arsênio e suas constantes em condições- padrão .....	18
<b>Tabela 7.</b> Teores totais, solúveis e lixiviáveis de Zn, Cd, Mn, Pb, Fe, Cu, Ni no resíduo da Ingá (mg Kg <sup>-1</sup> ).....	32
<b>Tabela 8.</b> Teores extraíveis do resíduo da Ingá .....	33
<b>Tabela 9.</b> Parâmetros para determinação de arsênio por espectrofotometria de absorção atômica por geração de hidretos.....	33
<b>Tabela 10.</b> Teor de As extraído com diferentes extratores em diferentes valores de pH do resíduo da Ingá .....	38
<b>Tabela 11.</b> Porcentagem de As removido com FeCl <sub>3</sub> em solução-padrão contendo 128 ìg L <sup>-1</sup> de As.....	42
<b>Tabela 12.</b> Porcentagem de As removido com Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> em solução-padrão contendo 128 ìg L <sup>-1</sup> de As.....	42
<b>Tabela 13.</b> Porcentagem de As removido com FeCl <sub>3</sub> em solução após dessorção com KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> em pH constante. ....	43
<b>Tabela 14.</b> Porcentagem de As removido com Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> em solução após dessorção com KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> em pH constante. ....	44
<b>Tabela 15.</b> Porcentagem de Zn removido com FeCl <sub>3</sub> em solução após dessorção com KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> em pH constante. ....	44
<b>Tabela 16.</b> Porcentagem de Zn removido com Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> em solução após dessorção com KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> em pH constante. ....	45
<b>Tabela 17.</b> Porcentagem de As removido com pirita com granulometria entre 0,177 mm e 0,850 mm em solução-padrão contendo 128 ìg L <sup>-1</sup> de As.....	45
<b>Tabela 18.</b> Porcentagem de As removido com pirita com granulometria menor que 0,177 mm em solução-padrão contendo 128 ìg L <sup>-1</sup> de As. ....	46
<b>Tabela 19.</b> Porcentagem de As removido com pirita com granulometria entre 0,177 mm e 0,850 mm em solução após dessorção com KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> em pH constante. ....	47
<b>Tabela 20.</b> Porcentagem de As removido com pirita com granulometria menor que 0,177 mm em solução após dessorção com KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> em pH constante .....	47
<b>Tabela 21.</b> Porcentagem de Zn removido com pirita com granulometria entre 0,177 mm e 0,850 mm em solução após dessorção com KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> em pH constante .....	48
<b>Tabela 22.</b> Porcentagem de Zn removido com pirita com granulometria menor que 0,177 mm em solução após dessorção com KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> em pH constante. ....	48

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Vista aérea da Cia Mercantil Ingá .....	4
<b>Figura 2.</b> Processo Hidrometalurgia para obtenção do Zn a partir da calamina.....	6
<b>Figura 3.</b> Diagrama de distribuição das espécies de As (V) nos solos .....	19
<b>Figura 4.</b> Formas químicas nas soluções dos solos .....	20
<b>Figura 5.</b> Distribuição de cargas nos colóides do solo .....	22
<b>Figura 6.</b> Diagrama esquemático do gerador de vapor.....	24
<b>Figura 7.</b> Curva de calibração obtida após ajuste da metodologia para a determinação de arsênio .....	37
<b>Figura 8.</b> Teor de As ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) nas diferentes frações químicas e em diferentes valores de pH do resíduo da Ingá .....	39
<b>Figura 9.</b> Teor de As ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) dessorvido com $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .....	39
<b>Figura 10.</b> Relação entre pH e reação do fosfato.....	40
<b>Figura 11.</b> Teor de As ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) dessorvido com $\text{KH}_2\text{PO}_4$ em pH constante .....	41

## RESUMO

SILVA, Waleska Giannini Pereira da. **Estudo da dinâmica química do arsênio no resíduo da companhia mercantil Ingá**. Seropédica: UFRRJ, 2005. 54f. (Tese, Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo).

A crescente demanda por produtos industrializados tem como consequência negativa à geração de resíduos, que na maioria das vezes não recebem um tratamento adequado. A Cia. Mercantil Ingá, localizada no município de Itaguaí-RJ extraía zinco da calamina através do processo de hidrometalurgia. Durante trinta e um anos, a empresa dispôs no seu pátio, cerca de três milhões de toneladas de resíduos sólidos de forma totalmente inadequada, e hoje é considerada a maior poluidora do estado. Esses resíduos representam hoje uma ameaça à flora e a fauna de toda a região Costa Verde, principalmente às áreas banhadas pela Baía de Sepetiba. Uma das etapas do processo de extração consistia na adição de trióxido de arsênio como agente cementante na remoção de impurezas. O arsênio é um elemento extremamente tóxico cujos efeitos toxicológicos/fisiológicos e biodisponibilidade dependem da sua forma química. O conhecimento da sua especiação e das transformações que podem ocorrer no meio ambiente são muito importantes para a aplicação de tecnologias eficientes na remediação deste elemento. Dentro desse contexto, este trabalho visou estudar a dinâmica do arsênio no resíduo da Cia Mercantil Ingá em função do pH e avaliar a eficiência de remoção do arsênio presente no resíduo através de duas tecnologias: coagulação com cloreto férrico e sulfato de alumínio e adsorção em pirita. O resíduo foi incubado por quarenta e cinco dias em cinco diferentes valores de pH, dois valores de pH abaixo e dois acima do pH natural do resíduo. O fracionamento mostrou que a diminuição do pH aumenta a retenção do arsênio, tornando-o menos disponível, enquanto que o aumento do pH, faz com que o arsênio esteja associado às frações mais lábeis. O cloreto férrico mostrou ser um coagulante mais eficiente que o sulfato de alumínio, na faixa de pH estudada. A pirita também se mostrou bastante eficiente na remoção do arsênio, quando em uma granulometria bem fina. Ambas as tecnologias foram pouco eficientes na remoção de arsênio quando a solução continha zinco em altas concentrações.

**Palavras-chave:** coagulação, pirita, fracionamento

## ABSTRACT

SILVA. Waleska Giannini Pereira da. **Estudo da dinâmica química do arsênio no resíduo da companhia mercantil Ingá.** Seropédica: UFRRJ, 2005. 54f. (Tese, Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo).

The growing demand for industrialized products has as a negative consequence the generation of residues that, most frequently than not, do not receive an appropriate treatment. The Ingá Mercantile Co., located in the industrial district of Itaguaí, used to extract zinc from calamin through a hydrometallurgy process. Over thirty-one years the company disposed, in a completely inadequate way, about three million tons of solid residues at its premises. Nowadays, the company is considered the biggest pollutant of Rio de Janeiro state. These residues represent a threat to the flora and the fauna of the whole Costa Verde area, mainly to the areas that are washed by the Sepetiba Bay. One of the stages of the extraction process consisted on the addition of arsenic trioxide as a cementing agent for the sludge removal. Arsenic is an extremely toxic element which toxicological/physiological effects and bioavailability depend on its chemical form. The knowledge of its speciation and of transformations that it can go through in environment is very important for the application of efficient technologies for remediation of this element. Keeping this strategy in mind, this work studied the dynamics of arsenic in the residue from Ingá Mercantile Co. as a function of pH trying to evaluate the removal efficiency of arsenic from the residue using two technologies: coagulation with ferric chloride and aluminum sulfate and adsorption over pyrite. The residue was incubated for forty-five days in five different pH levels: the natural pH level, two values below and two above the natural pH of the residue. The fractionation showed that the decrease of the pH increases retention of arsenic, turning it less available. On the other hand, the increase of pH will cause the association of arsenic with more labil fractions. The ferric chloride worked as a coagulant more efficiently than the aluminum sulfate over the studied pH range. The pyrite was also highly efficient in arsenic removal when used as very small particles. None of the studied technologies were efficient in arsenic removal in the presence of high concentrations of zinc.

**Key words:** coagulation, pyrite, fractionating

## 1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos séculos, os resíduos estiveram presentes no ambiente e muito, provavelmente, continuarão a afetá-lo no futuro. Os resíduos são, essencialmente, um subproduto da crescente demanda por alimentos e bens diversos a qual tem contribuído para uma maior concentração de indústrias com os mais variados objetivos. Paralelamente à este desenvolvimento estão sendo geradas quantidades crescentes de resíduos que já não são apenas sobras alimentares, dejetos e resíduos de atividades agrícolas, mas sim uma mistura de produtos orgânicos e inorgânicos. Os problemas causados por estes resíduos devem ser equacionados de forma a não trazer grandes impactos aos diferentes ecossistemas e isso se daria com tratamento e destinação adequados.

A prevenção da poluição, bem como a limpeza de áreas contaminadas tornou-se nos últimos anos uma prioridade ambiental, pressionando as indústrias a introduzirem novas técnicas ou novas tecnologias de purificação e reciclagem de resíduos que venham reduzir consideravelmente a contaminação de metais em seus efluentes. A escolha da técnica de remediação deve considerar dados do sítio e do contaminante, o grau de contaminação e o uso futuro da área. Os processos de tratamento têm como objetivo submeter o resíduo á tratamentos físicos, químicos ou biológicos para fazer com que o mesmo perca suas características de periculosidade, promover uma redução de volume ou mudança de alguma propriedade física ou química.

A Cia. Mercantil Ingá hoje é considerada a maior poluidora do estado, pois durante trinta e um anos de funcionamento dispôs no pátio da empresa, cerca de três milhões de toneladas de resíduos sólidos, as quais representam uma grave ameaça ambiental a toda região da Costa Verde. Este resíduo, além de apresentar altos teores de zinco e cádmio, também contém arsênio como contaminante.

O arsênio é um elemento extremamente tóxico, cuja disponibilidade e toxidez depende da forma química em que se encontra no meio.

Este trabalho teve como objetivos estudar a dinâmica do arsênio em função do pH e avaliar técnicas que sejam eficientes para a remoção do arsênio do resíduo e de efluentes líquidos.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Resíduos Sólidos

São denominados resíduos sólidos industriais, os resíduos em estado sólido e semi-sólido (pastoso) que resultam de atividade industrial, incluindo-se os lodos provenientes das estações de tratamento de águas residuárias (efluentes), aqueles gerados em equipamentos de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água, ou exijam, para isto, soluções economicamente inviáveis, em face da melhor tecnologia disponível (ABNT, 1987).

A ABNT editou um conjunto de normas para padronizar nacionalmente a classificação de resíduos. A NBR 10004 - "Resíduos Sólidos - Classificação", classifica os resíduos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, indicando quais resíduos devem ter manuseio e destinação mais rigidamente controlados. A classificação proposta baseia-se nas características dos resíduos, na listagem de resíduos reconhecidamente perigosos e em listagens de padrões de concentração de poluentes:

- Listagem 1 - Resíduos perigosos de fontes não específicas;
- Listagem 2 - Resíduos perigosos de fontes específicas;
- Listagem 3 - Constituintes perigosos - base para a relação dos resíduos e produtos das listagens 1 e 2;
- Listagem 4 - Substâncias que conferem periculosidade aos resíduos;
- Listagem 5 - Substâncias agudamente tóxicas;
- Listagem 6 - Substâncias tóxicas;
- Listagem 7 - Concentração - Limite máximo no extrato obtido no teste de lixiviação;
- Listagem 8 - Padrões para o teste de solubilização;
- Listagem 9 - Concentrações máximas de poluentes na massa bruta de resíduos utilizadas pelo Ministério do Meio Ambiente da França para Classificação de Resíduos;
- Listagem 10 - Concentração mínima de solventes para caracterizar o resíduo como perigoso.

Segundo esta norma os resíduos são classificados como:

- Resíduos Classe I - perigosos;
- Resíduos Classe II - não inertes e
- Resíduos Classe III - inertes.

#### 2.1.1 Resíduos Classe I - perigosos

São classificados como resíduos Classe I ou perigosos, os resíduos sólidos ou a mistura de resíduos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento de mortalidade ou incidência de doenças e/ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.

As listagens 1 e 2 fornecem uma relação de resíduos sólidos industriais reconhecidamente perigosos.

Os resíduos que após serem submetidos ao teste de lixiviação, conforme NBR 10005 - "Lixiviação de Resíduos - Procedimento", apresentarem teores de

poluentes no extrato lixiviado em concentração superior aos padrões constantes da listagem 7, também são classificados como perigosos.

São ainda classificados como resíduos perigosos os resíduos de restos de embalagens contaminadas com substâncias da listagem 5 e os resíduos de derramamento ou produtos fora de especificação de qualquer substâncias das listagens 5 e 6.

Qualquer outro resíduo que se supõe ser tóxico e que não conste destas listagens, deve ter sua classificação baseada em dados bibliográficos disponíveis, uma vez que os testes de toxicidade a organismos superiores não são usuais entre nós (ABNT, 1987).

### **2.1.2 Resíduos Classe II - não inertes**

São classificados como resíduos Classe II ou não inertes os resíduos sólidos ou mistura de resíduos que não se enquadram na Classe I - perigosos ou na Classe III - inertes.

Estes resíduos podem ter propriedades tais como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água (ABNT, 1987).

### **2.1.3 Resíduos Classe III - inertes**

São classificados como resíduos Classe III ou inertes os resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que, submetidos ao teste de solubilização (Norma NBR 10006 - "Solubilização de Resíduos - Procedimento") não tenham nenhum de seus constituintes solubilizados, em concentrações superiores aos padrões definidos na listagem 8 - "Padrões para o teste de solubilização".

Como exemplos de resíduos inertes pode-se citar: rochas, tijolos, vidros e certos plásticos e borrachas que não são facilmente decompostos (ABNT, 1987).

## **2.2 Cia Mercantil Ingá**

A Cia Mercantil e Industrial Ingá, situada no distrito de Ilha da Madeira, município de Itaguaí-RJ, era uma usina produtora de metal primário zinco e detentora de uma fábrica de tratamento de chapas metálicas, onde ocorria o processamento da mineração, redução e refino do metal. Esta companhia é considerada a maior poluidora da história da região. Teve sua operação iniciada em julho de 1965 e foi recentemente fechada. Durante 31 anos, a companhia criou um passivo ambiental de três milhões de toneladas de rejeitos dispostos de forma totalmente inadequada no pátio da empresa como mostra a

Figura 1. Em função da proximidade da planta industrial com a Baía de Sepetiba, a atividade pesqueira na região está bastante comprometida, principalmente pela ação de Zn e Cd que são metais pesados de maior mobilidade. A Baía de Sepetiba, juntamente, com as suas áreas de mangue e zonas estuarinas constitui um criadouro natural para as diversas espécies de moluscos, crustáceos e peixes existentes neste ambiente, sendo a atividade pesqueira um importante suporte econômico e social para a região, que possui ainda, indiscutível vocação natural para centro turístico. Todo este processo faz com que a Ilha da Madeira e a região turística da Costa Verde que é banhada pela Baía de Sepetiba, sofram danos ambientais irreparáveis na sua fauna e flora, comprometendo assim, as suas principais atividades econômicas.

## **2.3 Processo Hidrometalurgia da Cia Mercantil Ingá**

O processo via úmida ou hidrometalurgia, mostrado na Figura 2, era utilizado na extração de Zn a partir da calamina (teor de Zn entre 20 e 25% e 30% de sílica), e tinha como principal finalidade a produção de um composto solúvel, lixiviável, livre de

impurezas, obtendo dessa maneira uma solução purificada para fazer a eletrólise. Os produtos obtidos eram o Zn puro e o ácido sulfúrico, reutilizado como solvente.



**Figura 1.** Vista aérea da Cia Mercantil Ingá

Durante o processo de extração do metal era produzido um resíduo sólido constituído basicamente de Cd, Pb, Mn, Ni, Co, As, Zn e óxidos de ferro sendo este resíduo classificado como perigoso, Classe I, segundo as normas da ABNT (1987), com base no teste de lixiviação. O processo hidrometalurgia é constituído de sete etapas:

**a) Moagem**

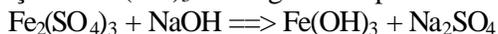
É feita via úmida, utilizando-se bolas como moedor e água. Após a moagem a polpa passa por um classificador (hidrociclone) onde a parte mais grossa volta para o moinho e a parte mais fina segue para o processo de lixiviação (moagem em circuito fechado).

**b) Lixiviação**

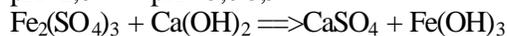
A polpa recebida da moagem é lixiviada em forma descontínua ou batelada, utilizando-se  $H_2SO_4$  e solução eletrolizada. No processo de lixiviação, além do Zn, outras impurezas também são solubilizadas tais como: As, Fe, Cd, Co, Ni, Cu, etc. Nesta etapa ocorre a eliminação do ferro, que está sob a forma de sulfato, utilizando-se um agente oxidante, a pirolusita ( $MnO_2$ ). Forma-se um precipitado de  $Fe(OH)_3$  pela oxidação de todo ferro-ferroso a ferro-férrico.

**c) Neutralização**

Como a reação de lixiviação não é completa, haverá um excesso do ácido livre, o qual será neutralizado utilizando-se uma solução de leite de cal, ocorrendo também à precipitação do  $Fe(OH)_3$  e de algumas impurezas tais como: As, Sb,  $SiO_2$ .



pH=2,8 ==> pH= 5,0-5,5



#### **d) Filtração**

Esta operação é executada com filtros prensas, cuja finalidade é separar o líquido rico em sulfato de zinco ( $\text{ZnSO}_4$ ) do resíduo o qual deverá conter a mínima quantidade de zinco solúvel em água.

#### **e) Purificação**

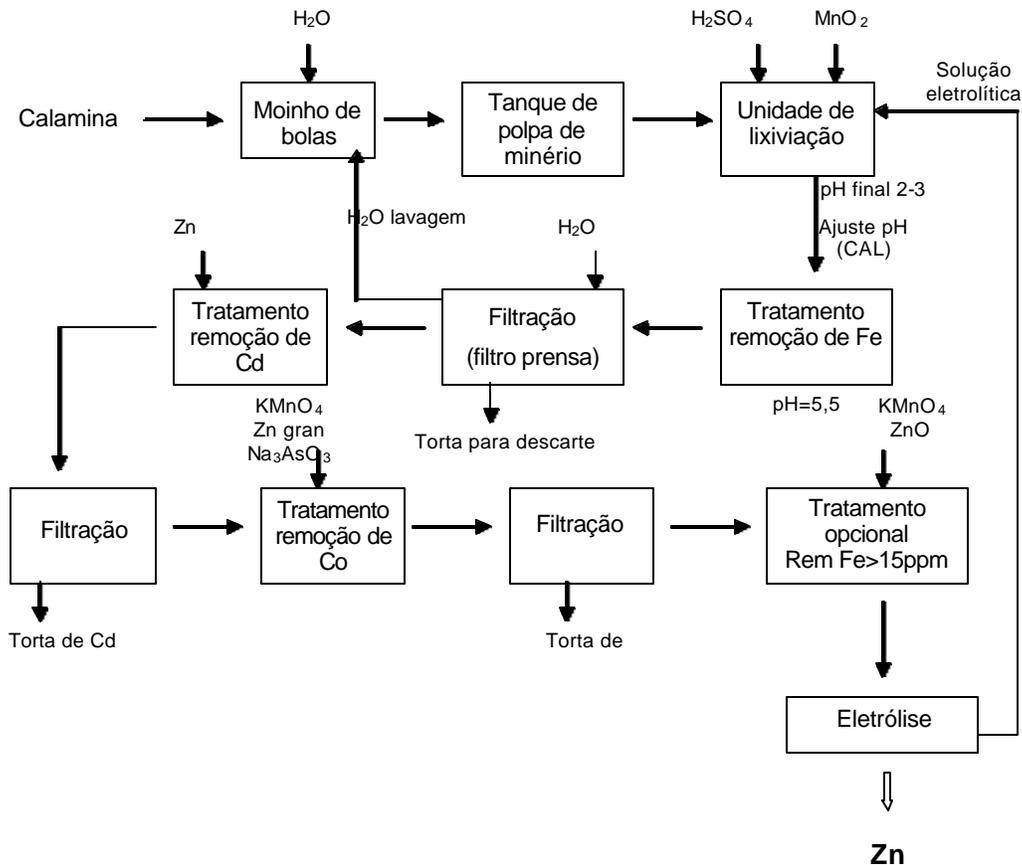
Consiste na eliminação de algumas impurezas, pois mesmo em concentrações muito baixas nas soluções de eletrólise estas impurezas podem provocar grandes dificuldades quando da eletrólise propriamente dita, porque elas influenciam desfavoravelmente no rendimento do processo. A eliminação de cobre, cobalto, níquel e cádmio, é processada através de uma cimentação com pó de Zn. A precipitação é conduzida em duas etapas, onde a primeira elimina-se o Cd, adicionando-se pó de zinco. Na segunda etapa elimina-se o Co, As, e o Ni, adicionando-se pó de Zn, sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) e o trióxido de arsênio ( $\text{NaAsO}_3$ ). No processo são geradas duas tortas, uma rica em Cd, e a outra em Ni e Co, a solução por sua vez é filtrada e enviada para eletrólise.

#### **f) Eletrólise**

Na eletrólise ocorre a recuperação do Zn, como consequência da aplicação de uma corrente através de eletrodos insolúveis, causando uma decomposição do eletrólito, sulfato de zinco e a deposição de Zn metálico no catodo. O oxigênio desprende-se do anodo, e o ácido sulfúrico é formado pela combinação de íons de hidrogênio e sulfato.

#### **g) Fundição**

Nesta etapa as placas de Zn que foram obtidas na eletrólise são fundidas em fornos de baixa frequência, o que permite um controle fácil e preciso da temperatura, devido ao campo eletromagnético, o metal fundido será profundamente agitado. Nesta etapa utiliza-se uma corrente de alta intensidade para aquecer suficientemente o forno (Pinheiro, 2003).



**Figura 2.** Processo Hidrometalurgia para obtenção do Zn a partir da calamina

## 2.4 Dinâmica Química do Arsênio

### 2.4.1 Arsênio

O arsênio é o vigésimo elemento mais abundante na crosta terrestre, o décimo-quarto na água do mar e o décimo-segundo no corpo humano. Desde o seu isolamento em 1250 por Albertus Magnus, esse elemento vem sendo objeto de controvérsias na história da humanidade. O arsênio é utilizado em vários campos como medicina, agricultura, indústria e metalurgia. Hoje em dia sabe-se que o uso de arsênio, mesmo que em níveis baixos, é extremamente perigoso.

Classificado como um elemento semi-metálico do grupo V da Tabela periódica, o arsênio possui número atômico 33, configuração eletrônica  $[Ar]4s^23d^{10}4p^3$ , massa atômica 74,92, densidade  $5,7 \text{ g cm}^{-3}$  e sublima a  $613^\circ\text{C}$ . Possui três formas alotrópicas: amarela, preta e cinza. A forma metálica cinza é a mais estável e a mais comum.

Muito antes que as atividades humanas tivessem algum efeito no balanço natural, o arsênio era distribuído uniformemente através da crosta terrestre nos compartimentos: solo, sedimento, água, ar, e organismos vivos (Mandal & Suzuki, 2002).

É um elemento cristalino que compreende aproximadamente 0,00005% da crosta terrestre e a concentração média nas rochas ígneas e sedimentares é de  $2 \text{ mg kg}^{-1}$ . Em muitas rochas o teor de arsênio se encontra na faixa de  $0,5$  a  $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ , embora as concentrações mais altas sejam encontradas em sedimentos argilosos e fosforitas. Em sedimentos marinhos o teor de arsênio pode atingir até  $3 \text{ mg kg}^{-1}$ . Depósitos de ferro,

ligas de ferro sedimentar e nódulos de manganês são ricos em arsênio. O teor de arsênio em vários materiais geológicos encontra-se listado na Tabela 1.

Naturalmente, o arsênio ocorre em aproximadamente 200 diferentes formas minerais, das quais 60% são arseniats, 20% sulfetos e sulfossais e os 20% restantes incluem arsenitos, óxidos, silicatos e arsênio elementar (As). Apenas algumas destas formas são encontradas em quantidades significantes, como mostra a Tabela 2 (Mandal & Suzuki, 2002).

O arsênio é encontrado em vários tipos de depósitos metalíferos podendo co-precipitar com hidróxidos e sulfetos de ferro em rochas sedimentares. Os principais depósitos deste tipo são caracterizados em sete grandes grupos, como mostra a Tabela 3. O arsênio é mais comumente encontrado em pirita, galena e calcopirita e menos comum em sfarelita. O mineral de arsênio mais comum é a arsenopirita (Mandal & Suzuki, 2002).

**Tabela 1.** Teor de arsênio em vários materiais geológicos

Materiais geológicos	Arsênio (mg kg <sup>-1</sup> )
Rochas Ígneas	
Ácidas	
Riolito (extrusiva)	3,2 - 5,4
Granito (ítrusiva)	0,18 - 15
Intermediárias	
Latito (traquiandesito), andesita, traquito (extrusiva)	0,5 - 5,8
Dioito, granodiorito, sienito (ítrusiva)	0,09 - 13,4
Básicas	
Basalto (extrusiva)	0,18 - 113
Gabro (ítrusiva)	0,06 - 28
Ultrabásica	
Periodito, dunito, serpentinito	0,3 - 15,8
Rochas Metamórficas	
Quartzito	2,2 - 7,6
Ardósia/filito	0,5 - 143
Xisto/gnaisse	0,0 - 18,5
Rochas Sedimentares	
Marinhas	
<u>Xisto/argilito</u> argilitos	4,0 - 25
<u>Xisto/argilito</u>	3,0 - 490
Carbonatos	0,1 - 20,1
Fosforitas	0,4 - 188
Arenito	0,6 - 9
Não marinhas	
Xisto	3,0 - 12
Arenito	3,0 - 10
Sedimentos recentes (marinhos)	
Lama/Limo	3,2 - 60
Argila	4,0 - 20
Carbonatos	<1,0
Águas Correntes.Rios	
	(área mineralizada)
Lagos	2,0 - 300
Solos	<0,1 - 97

Fonte: Mandal &amp; Suzuki, 2002

**Tabela 2.** Principais minerais de arsênio na crosta terrestre

Mineral	Composição	Ocorrência
Arsênio nativo	As	Veios hidrotermais
Proustita	Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub>	Geralmente um dos últimos minerais de As na seqüência da deposição primária
Rammelsbergita	NiAs <sub>2</sub>	Comumente em veios de depósitos mesotermiais
Safflorita	(Co, Fe)As <sub>2</sub>	Geralmente em veios de depósitos mesotermiais
Seligmannita	PbCuAsS <sub>3</sub>	Ocorre em veios hidrotermais
Smaltita	CoAs <sub>2</sub>	-
Niccolita	NiAs	Veios de depósitos e noritas
Realgar	AsS	Veios de depósitos, também associado com ouro-pimenta, argilas e pedras de calcários
Ouro-pimenta	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Veios hidrotermais, fontes térmicas, produto de sublimação vulcânica
Cobaltita	CoAsS	Depósitos de alta temperatura, rochas metamórficas
Arsenopirita	FeAsS	Mineral de As mais abundante, predominantemente em veios minerais
Tennantita	(Cu, Fe) <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	Veios hidrotermais
Enargita	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	Veios hidrotermais
Arsenolita	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mineral secundário formado pela oxidação da arsenopirita, As nativo e outros minerais de As
Claudetita	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mineral secundário formado pela oxidação do realgar, arsenopirita e outros minerais de As
Scorodita	FeAsO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	Mineral secundário
Anabergita	(Ni, Co) <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	Mineral secundário
Hoernesita	Mg <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	Mineral secundário, resíduos de caldeira
Haematolita	(Mn, Mg) <sub>4</sub> AlAsO <sub>4</sub> (OH) <sub>8</sub>	-
Conichalcita	CaCu(AsO <sub>4</sub> )(OH)	Mineral secundário
Adamita	Zn <sub>2</sub> (OH)(AsO <sub>4</sub> )	Mineral secundário
Domeykita	Cu <sub>3</sub> As	Encontrado em veios e em depósitos de reposição formados em temperaturas moderadas
Loellingita	FeAs <sub>2</sub>	Encontrado em veios de depósitos mesotermiais
Farmacosiderita	Fe <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	Produto da oxidação da arsenopirita e outros minerais de As

Fonte: Mandal & Suzuki, 2002

**Tabela 3.** Principais depósitos de arsênio no planeta

Tipo de depósito	Mineral de As	Conc. média de As	Localização
		(mg Kg <sup>-1</sup> )	
Enargita, depósitos de cobre-zinco-chumbo	Enargita	1000 (0,1%)	Estados Unidos, Argentina, Chile, Peru, México, República das Filipinas, Espanha, Iugoslávia, União Soviética
Depósito de pirita arsênio-cobre	Arsenopirita, tenantita	40000 (4%)	Estados Unidos, Suécia, Alemanha, Japão, França e União Soviética
Prata nativa e níquel-cobalto depósitos de arsenito	Smaltita, domeykita, safflorita, rammelsbergita, cobaltita, nicolita, loellingita, arsenopirita	25000 (2,5%)	Canadá, Noruega, Alemanha, República Democrática e Tchecoslováquia
Depósitos de ouro-arsênio	Realgar, ouro-pimenta	<5000 (0,5%)	Estados Unidos, Brasil, Canadá, República da África do Sul, Austrália e União Soviética
Depósitos de sulfeto de arsênio e sulfeto de arsênio-ouro	Arsenopirita	2000 (0,2%)	Estados Unidos e China
Depósitos de arsênio-estanho		2000 (0,2%)	Estados Unidos, Bolívia e Austrália

Fonte: Mandal & Suzuki, 2002

#### 2.4.2 Arsênio no solo e sedimento

Os níveis de arsênio nos solos de vários países encontram-se na faixa de 0,1 a 40 mg kg<sup>-1</sup> e de 1 a 50 mg kg<sup>-1</sup>, e variam de acordo com as características geográficas da região. Os solos não contaminados normalmente contém de 1 a 40 mg kg<sup>-1</sup> de arsênio (Mandal & Suzuki, 2002). Os solos arenosos e os graníticos apresentam concentrações de arsênio mais baixas, quando comparados com os solos aluviais e orgânicos (Kabata-Pendias & Pendias, 1985). O teor de arsênio nos solos de vários países é apresentado na Tabela 4.

**Tabela 4.** Teor de arsênio em solos em alguns países.

País	Tipo de solo/sedimento	Número de amostras	Faixa (mg kg <sup>-1</sup> )	Média (mg kg <sup>-1</sup> )
Oeste da Índia	Sedimento	2235	10 - 196	
Bangladesh	Sedimento	10	9,0 - 28	22,0
Argentina	Todos os tipos	20	0,8 - 22	5
China	Todos os tipos	4095	0,01 - 626	11,2
França	Todos os tipos	-	0,1 - 5	2
Alemanha	Região de Berlin	2	2,5 - 4,6	3,5
Itália	Todos os tipos	20	1,8 - 60	20
Japão	Todos os tipos	358	0,4 - 70	11
	Solos alagados	97	1,2 - 38,2	9
México	Todos os tipos	18	2 - 40	14
África do Sul		2	3,2 - 3,7	3
Suíça		2	2 - 2,4	2,2
Estados Unidos	Vários tipos	52	1,0 - 20	7,5
	Solos agricultáveis	1215	1,6 - 72	7,5

Fonte: Mandal & Suzuki, 2002

Os principais fatores que influenciam a concentração de arsênio no solo são o material de origem e as atividades humanas. No entanto, o clima, os componentes orgânicos e inorgânicos do solo e as condições redox, também, afetam o teor de arsênio no solo (Sadiq, 1997).

O arsênio ocorre, principalmente na forma inorgânica, mas, também, pode estar ligado à materiais orgânicos no solo. Em ambientes aeróbicos, os arseniados (As (V)) que são as espécies mais estáveis, são fortemente adsorvidos pelas argilas, oxi-hidróxidos de ferro e manganês e matéria orgânica. O arsênio precipita como arseniato de ferro em solos ricos em ferro. Em condições redutoras, os arsenitos (As (III)) são os compostos predominantes. Os compostos de arsênio inorgânico podem ser metilados por microrganismos, produzindo sob condições oxidantes, ácido monometilarsônico (MMA), ácido dimetilarsínico (DMA) e óxido trimetilarsina (TMA<sub>2</sub>O).

Sob condições anaeróbicas essas espécies podem sofrer redução formando espécies voláteis e metilarsinas que se oxidam facilmente. A espécie de arsênio presente no solo depende do tipo e da quantidade de componentes adsorventes no solo, do pH e do potencial redox. Os arseniados de ferro e alumínio (AlAsO<sub>4</sub> e FeAsO<sub>4</sub>) constituem as fases dominantes em solos ácidos e são menos solúveis que os arseniados de cálcio (Ca<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>), que é a principal forma química em solos alcalinos e calcários (Sadiq, 1997).

O arsênio sofre biometilação (adição de CH<sub>3</sub> ao arsênio em função da atividade biológica) nas interfaces solo/sedimento devido à atividade de bactérias como as espécies *Escherichia coli*, *Flavobacterium sp*, *Methanobacterium sp* e fungos como os *Aspergillus glaucus* e *Candida humicola*. No curso da biometilação, As (III) é oxidado a As (V), o CH<sub>3</sub><sup>+</sup> é reduzido a CH<sub>3</sub><sup>-</sup> e as oxi-espécies estáveis de arsênio são formadas (Cullen, 1989).

O arsênio encontra-se na solução do solo nos estados pentavalente, como arseniato e trivalente, como arsenito. Nos dois estados de oxidação, o arsênio está

sujeito às reações de oxidação, redução e metilação. A disponibilidade biológica e os efeitos fisiológicos e toxicológicos do arsênio dependem da sua forma química. O As (III) é muito mais tóxico, mais solúvel e mais móvel que o As (V). Sob a influência de fatores oxidantes, o  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  (arsenito) no solo pode se converter a  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  (arseniato). O potencial redox teórico para esse sistema é 0,557V a 20 °C. Como potencial redox dos solos depende dos potenciais de todos os sistemas oxidantes e redutores que ocorrem nos mesmos, essas relações se tornam extremamente complexas e o valor redox para os solos não é diretamente proporcional a razão As (V)/As (III) (Vinogradov, 1959).

### **2.4.3 Arsênio na água**

O arsênio é encontrado em baixas concentrações nas águas naturais. A concentração máxima de arsênio permitida na água para consumo humano é de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  e o valor recomendado pelo EPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY) e WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION) é de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . O teor de arsênio na água do mar normalmente varia entre 0,001 e  $0,008 \text{ mg L}^{-1}$  de arsênio. A principal forma química do arsênio que parece ser a mais estável termodinamicamente, na água, é o íon arseniato (Mandal & Suzuki, 2002).

### **2.4.4 Toxicidade do arsênio**

A toxicidade do arsênio é muito bem conhecida, pois compostos arsênio são facilmente absorvidos, tanto oralmente, quanto por inalação, sendo a extensão da absorção dependente da solubilidade do composto. Os efeitos tóxicos das espécies de arsênio dependem, principalmente, da sua forma química. Uma exposição longa a compostos inorgânicos de arsênio através da água pode conduzir à várias doenças, como: conjuntivite, hiperqueratose, hiperpigmentação, doenças cardiovasculares, distúrbios do sistema nervoso central e vascular periférico, câncer de pele e gangrena nos membros (Barra, 1999).

Os dados da Tabela 5 mostram os níveis de toxicidade de algumas espécies químicas do arsênio e devem ser avaliados com certa reserva, já que os animais utilizados para os testes de laboratório têm suscetibilidades ou metabolismos diferentes do metabolismo humano frente ao arsênio. Portanto, experiências com animais podem gerar dados não extrapoláveis ao homem, embora os testes de toxicidade sejam feitos sempre com animais que mostram respostas mais sensíveis (Shiomi, 1994).

**Tabela 5.** Níveis de toxicidade de algumas espécies químicas do arsênio

Espécie química de arsênio	*LD <sub>50</sub> (g Kg <sup>-1</sup> )
AsH <sub>3</sub>	0,003
As (III)	0,014 (como KAsO <sub>2</sub> ) 0,020 (como As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
As (V)	0,020
Ácido monometilarsênico	0,7 - 0,8
Ácido dimetilarsínico	0,7 - 2,6
Cátion tetratilarônio	0,89
Óxido trimetilarsínico	10,6
Arsenocolina	>6,5
Arsenobetaína	>10,0

\*LD<sub>50</sub> = dose letal para matar 50% de uma população

Fonte: Barra, 1999

As espécies inorgânicas são as mais tóxicas, sendo a toxicidade da arsina (AsH<sub>3</sub>) muito superior à do arsenito (As (III)) e arseniato (As (V)). O ácido monometilarsênico (MMAA) e ácido dimetilarsínico (DMAA) são 50 (cinquenta) e 30 (trinta) vezes menos tóxicos do que o arsenito. A arsenobetaína (AsB), óxido trimetilarsínico (TMAO), a arsenocolina (AsC) e o cátion tetratilarônio (TMA<sup>+</sup>) são, respectivamente, 300 (trezentas), 307 (trezentas e sete), 188 (cento e oitenta e oito) e 26 (vinte e seis) vezes menos tóxicas do que a arsina (Le & Ma, 1997).

A toxicidade das espécies de arsênio diminui desde as espécies inorgânicas às orgânicas, sugerindo que, à medida que a metilação progride, a sua toxicidade aguda diminui e, em geral, pode-se considerar que as espécies trimetiladas de arsênio não são tóxicas. Entretanto, para a espécie mais metilada, isto é, o íon tetrametilarsônio, isto não ocorre. Sua letalidade em ratas é elevada, sendo inclusive superior ao DMAA e MMAA. De todos os compostos organoarsênicos encontrados nos organismos marinhos, o TMA<sup>+</sup> é o que requer maior atenção em decorrência da sua toxicidade aguda ou crônica (Barra, 1999).

#### 2.4.5 Química do arsênio

O arsênio existe na natureza numa ampla variedade de formas químicas, incluindo espécies orgânicas e inorgânicas, como resultado de sua participação em complexos biológicos, processos químicos e algumas aplicações industriais, como a manufatura de certos vidros, materiais semicondutores e fotocondutores, entre outros (Howard et al., 1993). Compostos contendo arsênio são utilizados no tratamento de determinadas doenças e, na agricultura, o arsênio encontra-se nos herbicidas, inseticidas e desfolhantes. Também a flora e a fauna marinha contêm compostos de arsênio pois nas vias metabólicas o nitrogênio e o fósforo podem ser facilmente trocados por ele (Stummeyer et al., 1996).

O efeito tóxico das espécies de arsênio depende, principalmente, da sua forma química. O arsênio em águas naturais pode ocorrer como As (III) (arsenito), As (V) (arseniato), íon monometilarsênico (MMA) e íon dimetilarsínico (DMA). Em águas subterrâneas o arsênio pode ser encontrado como arsenito e arseniato. Em água do mar, lagoas, lagos e onde houver possibilidade de biometilação, arsenito a arseniato ocorrem junto com MMA e DMA (Anderson et al., 1986).

A ordem decrescente de toxicidade dos compostos de arsênio é a seguinte: arsina > arsenito > arseniato > ácido alquil-arsênico > compostos de arsênio > arsênio elementar. O arsênio trivalente é 60 vezes mais tóxico que a forma oxidada pentavalente (arseniato). Os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos que as formas parcialmente metiladas (MMA e DMA) (Anderson et al., 1986 e Burguera et al., 1991).

Arsênio (III) e arsênio (V) são as espécies mais tóxicas, enquanto arsenobetaína e arsenocolina são relativamente não tóxicas (Le et al., 1997).

A metilação de arsênio inorgânico no corpo humano é um processo de desintoxicação que ocorre nos rins e reduz a afinidade do composto para com o tecido. As etapas de metilação são: As(V) → As(III) → MMA(V) → MMA(III) → DMA (III) → DMA (V), logo, quando arsênio inorgânico é ingerido, é através da urina (a principal via de eliminação) que os seus metabólitos, isto é, DMA e MMA são eliminados (Chatterjee et al., 1995; Blas et al., 1994 e Le et al., 1996).

Muitos compostos arseno-orgânicos, presentes em sistemas biológicos são bem menos tóxicos. Por exemplo, arsenobetaína (AsB), cuja presença em alimentos de origem marinha constitui a maior fonte de arsênio na dieta, é essencialmente não tóxica e excretada na urina sem modificação e com tempo de residência muito curto (de 6 a 24 horas, no máximo) (Ballin et al., 1994).

A flora e a fauna marinhas contém um número de compostos de arsênio onde este elemento parece ser trocado por nitrogênio ou fósforo nas vias metabólicas. Tais compostos incluem além da arsenobetaína, arsenocolina e arseno-açúcares originados das algas (Van Loon et al., 1992 e Howard et al., 1993).

Organismos marinhos acumulam quantidades substanciais de arsênio de modo mais eficiente que os organismos terrestres. Informações sobre espécies de arsênio são tão importantes para avaliar as implicações toxicológicas quanto para elucidar o ciclo biogeoquímico deste elemento no ambiente marinho. Algas marinhas absorvem arseniatos (forma predominante de arsênio na água do mar), e o transformam em diferentes ribosídeos contendo arsênio. O arseniato é absorvido devido à sua similaridade com o fosfato que é essencial. Parece que os organismos marinhos, adquirem arsênio através da cadeia alimentar, e transformam o arsênio inorgânico em arsenobetaína via MMA e DMA através da biometilação (Petropulu et al., 1997).

A arsenobetaína é um composto orgânico formado pela desintoxicação do arseniato fitotóxico através de biometilação. É muito pouco tóxica sendo o principal derivado de arsênio encontrado nos organismos marinhos. Os resultados encontrados na literatura sugerem que, acima de tudo, produtores primários tais como microrganismos, fitoplâncton, zooplâncton e outros organismos de mais baixo estágio de evolução trófica, desintoxicam arseniato pelo desenvolvimento de substâncias metiladas, arseno-açúcares solúveis em água e arsenofosfolípídeos solúveis em gordura (Ballin et al., 1994).

Quando o ser humano sofre uma exposição a arsênio, aguda ou crônica, sua concentração é freqüentemente monitorada pela determinação de arsênio total na urina. Por exemplo, arsênio inorgânico ingerido (por inalação, comida ou bebida) como As (V) é reduzido a As (III), o qual está sujeito às etapas do processo de metilação que inicialmente forma a MMA, e em seguida a DMA. Se o arsênio é ingerido nas formas menos tóxicas, MMA ou DMA, ou formas não tóxicas derivadas da arsenobetaína e arsenocolina, nenhum processo de metilação ou desmetilação parece ocorrer, e essas formas são excretadas na urina sem mudança na estrutura (Hanna & Tyson, 1993).

A química ambiental do arsênio é complexa, em virtude das grandes diferenças entre as propriedades dos seus compostos de origem natural e antropogênica. O aspecto bioquímico mais observado no meio ambiente é a metilação. Mesmo que compostos

metilados de arsênio não sejam usados na agricultura, o arsênio inorgânico pode ser convertido em formas metiladas no meio ambiente, que são liberadas no meio aquoso, tornando-se disponíveis para aumentar os níveis de arsênio na cadeia alimentar. Como a biodisponibilidade e os efeitos fisiológicos/toxicológicos do arsênio dependem da sua forma química, o conhecimento da especiação e transformação no meio ambiente torna-se muito importante, necessitando de métodos adequados para separação e determinação das espécies de arsênio (Quináia & Rollemberg, 1997).

As formas orgânicas do arsênio são dominadas por espécies organometálicas  $\alpha$ -ligadas. Ribofuranosídeos, contendo arsênio, são predominantes em algas, enquanto que a arsenobetaína é encontrada em outros organismos marinhos. Entretanto, os ribofuranosídeos contendo arsênio e arsenobetaína, ao que tudo indica, não fazem parte do estoque de arsênio em águas naturais, já que o produto excretado por algas e culturas de animais aquáticos parece estar limitado às espécies inorgânicas e metiladas. Os ácidos MMA e DMA têm sido determinados em águas naturais. Por outro lado, o arsênio inorgânico trivalente  $[\text{As}(\text{OH})_3]$  e  $[\text{As}(\text{III})]$  também está distribuído na hidrosfera, embora seja termodinamicamente mais instável que o ácido arsênico  $[\text{AsO}(\text{OH})_3; \text{As}(\text{V})]$  sob condições aeróbicas. Neste contexto, observou-se que os metilarsênicos trivalentes, os ácidos monometilarsenioso  $[\text{MMA}(\text{III})]$  e dimetilarsenioso  $[\text{DMA}(\text{III})]$  se perdem durante as análises de águas naturais. Esses compostos são produzidos através da redução de  $\text{MMA}(\text{V})$  e  $\text{DMA}(\text{V})$  por sulfeto de hidrogênio e existem por um tempo considerável sob condições aeróbicas. Os metilarsênicos trivalentes são os prováveis intermediários na biossíntese de organoarsênicos, onde a metilação do  $\text{As}(\text{V})$  processa-se através de transferência alternada de grupamento metila (redução ou oxidação) (Barra et al., 1999).

#### 2.4.6 Dinâmica química do arsênio no solo

O arsênio apresenta configuração eletrônica  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^3$  e pertence ao grupo do nitrogênio (N, P, As, Sb, Bi). A redução de eletronegatividade observada ao se descer no grupo não é suficiente para conferir ao arsênio um caráter metálico forte ou para que ele forme cátions simples. O arsênio é freqüentemente descrito como um metalóide, mas para que se descreva o seu comportamento químico no solo ele pode ser considerado como um ametal que forma compostos covalentes ou espécies aniônicas (Alloway, 1995).

Existe uma evidente similaridade entre a química do arsênio e do fósforo. Os dois formam, nos solos, oxiânions (arseniato e fosfato) no estado de oxidação +5. No entanto, o fosfato é estável em uma faixa de Eh e pH mais ampla que o arseniato. O arsênio também pode ser encontrado nos solos no estado de oxidação +3 e formando com o oxigênio outras espécies estáveis que o fósforo não forma (Alloway, 1995).

A concentração total de arsênio na solução do solo é composta pelas suas formas químicas orgânicas e inorgânicas de arsênio.

##### **Complexos orgânicos de arsênio na solução do solo:**

A matéria orgânica é um componente quimicamente reativo de todos os solos. As moléculas orgânicas, geralmente, carregam uma carga líquida negativa nas soluções dos solos. As formas químicas do arsênio nas soluções de solos óxicos e anóxicos são oxiânions carregados negativamente ( $\text{HAsO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  e  $\text{HAsO}_3^-$ ). Devido à similaridade na natureza das cargas das moléculas orgânicas e das formas químicas de arsênio, esse elemento mostra uma limitada capacidade de complexação com a matéria orgânica do solo. Ao se comparar o comportamento químico do arseniato com o do fosfato, umas das diferenças mais surpreendentes é que o arsênio mostra total inabilidade de formar complexos orgânicos. É provável, que dentro de um organismo do

solo, o arsênio possa se ligar à moléculas orgânicas e ser liberado para a solução do solo quando esses tecidos forem biodegradados (Sadiq, 1997). Wood (1974) concluiu que os compostos de arsênio são reduzidos e metilados por bactérias anaeróbicas em ambientes aquáticos. Algumas das espécies metiladas importantes são:

- $\text{CH}_3\text{AsO}_3^-$  metanoarsonato
- $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2^-$  dimetilarsonato
- $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$  óxido de trimetilarsina
- $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$  dimetilarsina
- $(\text{CH}_3)_3\text{As}$  trimetilarsina

Apesar das informações sobre a ocorrência e persistência dos complexos orgânicos de arsênio serem limitadas, geralmente, considera-se que esses complexos constituem uma fração minoritária do arsênio total dissolvido nas soluções dos solos, que na prática, pode ser desprezada (Sadiq, 1997).

#### **Formas químicas de arsênio inorgânico em solos oxidados:**

As informações sobre as concentrações de arsênio nas soluções dos solos são bastante limitadas. Sadiq (1986), reportou que as concentrações de arsênio em soluções de 19 solos calcários não contaminados variavam entre 5 e  $17 \mu\text{g L}^{-1}$ . Em outro trabalho, Sadiq & Alam (in press) encontraram valores de concentração na faixa de  $< 5$  a  $123 \mu\text{g L}^{-1}$  em amostras de águas superficiais. Sonderegger & Ohguchi (1988) encontraram em águas subterrâneas de um local contaminado com água de irrigação, concentrações que variavam entre 50 e  $126 \mu\text{g L}^{-1}$ . De um modo geral, a menos que o solo esteja contaminado, os valores esperados para as concentrações de arsênio estão na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$  (ppb) (Sadiq, 1997).

Técnicas analíticas utilizadas na identificação e quantificação de As(III) e As(V) já estão bem estabelecidas, mas, no entanto, para a diferenciação entre as formas inorgânicas, principalmente em baixas concentrações, ainda não foram desenvolvidas. Para suprir esta deficiência, um modelo termodinâmico aproximado vem sendo adotado para mostrar a distribuição destas formas de arsênio nas soluções dos solos (Sadiq, 1997).

Os dados termoquímicos das espécies de arsênio foram revisados e muitos deles não eram confiáveis. Como resultado dessa revisão, recomenda-se uma série de dados termodinâmicos mais consistente e relativamente mais acurada das espécies de arsênio mais importantes. Esses dados referem-se às condições ideais ( $25^\circ\text{C}$ , atmosfera e força iônica zero), as quais são muito diferentes das condições reais das soluções dos solos. Os solos são bastante heterogêneos e suas propriedades químicas variam bastante. As constantes de equilíbrio termodinâmicas para as espécies de arsênio estão listadas na Tabela 6 (Sadiq, 1997).

Por causa da sua afinidade com o oxigênio, o arsênio é comumente encontrado na forma de oxiânions nas soluções dos solos. Estes oxiânions carregam uma carga líquida negativa e por isso não é de se esperar que eles formem complexos com  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ , nos solos (Maeda et al., 1992). Para simplificar, assume-se que em um solo oxidado, todo arsênio dissolvido está no estado de oxidação (V). Dessa forma, o arsênio total na solução de um solo oxidado, pode ser considerado como sendo:

$$[\text{As total}] = [\text{H}_3\text{AsO}_4] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + [\text{HAsO}_4^{2-}] + [\text{AsO}_4^{3-}]$$

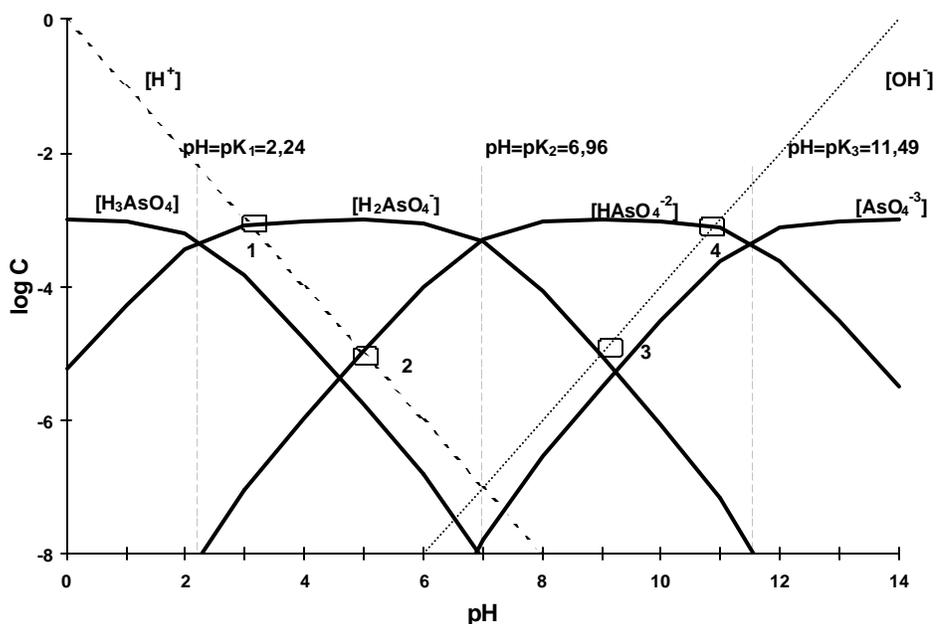
A Figura 3 mostra o diagrama de distribuição das espécies de arsênio. De acordo com o diagrama, em valores de pH abaixo de 2, a espécie predominante é  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ . Solos com esse pH são raros, sendo assim, para simplificar, a espécie  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  pode ser desprezada. Com o aumento do pH da solução do solo para a faixa de 3 a 6, a

predominância da espécie  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  vai aumentando, até que se torna a mais abundante nessa faixa de pH, tanto a espécie  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  quanto a  $\text{HAsO}_4^-$  se encontram presentes em concentrações apreciáveis nas soluções do solo com pH entre 7 e 8. Acima de pH 8 e abaixo de pH 11, a forma química mais abundante é  $\text{HAsO}_4^-$ . Solos mais alcalinos, com valores de pH acima de 11, são muito raros e da mesma forma que o  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , a espécie  $\text{AsO}_4^{3-}$  também não é importante (Sadiq, 1997).

**Tabela 6.** Reações de equilíbrio das espécies de arsênio e suas constantes em condições- padrão

Reações Químicas	Log K <sup>0</sup>
$\text{As}_2\text{O}_{3(s)} + 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HAsO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-58,68
$\text{As}_2\text{O}_{3(s)} + 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HAsO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-58,78
$\text{As}_2\text{O}_{5(s)} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HAsO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-11,63
$\text{AsS}_5(s) + 8\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + 15\text{H}^+ + 11\text{e}^-$	-83,13
$\text{As}_2\text{S}_{2(s)} + 16\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HAsO}_4^{2-} + 2\text{SO}_4^{2-} + 30\text{H}^+ + 22\text{e}^-$	-180,43
$\text{As}_2\text{S}_{3(s)} + 20\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HAsO}_4^{2-} + 3\text{SO}_4^{2-} + 30\text{H}^+ + 33\text{e}^-$	-219,14
$\text{AlAsO}_4(s) + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{+3} + \text{HAsO}_4^{2-}$	-4,70
$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2(s) + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Ba}^{+2} + 2\text{HAsO}_4^{2-}$	-26,50
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2(s) + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Ca}^{+2} + 2\text{HAsO}_4^{2-}$	-1,91
$\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2(s) + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Cd}^{+2} + 2\text{HAsO}_4^{2-}$	-8,97
$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2(s) + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Cu}^{+2} + 2\text{HAsO}_4^{2-}$	-14,97
$\text{FeAsO}_4(s) + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{HAsO}_4^{2-}$	-9,45
$\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2(s) + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Fe}^{+2} + 2\text{HAsO}_4^{2-}$	-18
$\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2(s) + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Mn}^{+2} + 2\text{HAsO}_4^{2-}$	-8,51
$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2(s) + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Ni}^{+2} + 2\text{HAsO}_4^{2-}$	-2,21
$\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2(s) + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Pb}^{+2} + 2\text{HAsO}_4^{2-}$	-9,07
$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(s) + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Zn}^{+2} + 2\text{HAsO}_4^{2-}$	-8,20
$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-19,31
$\text{HAsO}_2^0 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-28,60
$\text{AsO}_2^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-9,29
$\text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-6,13
$\text{HAsO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-7,27
$\text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-19,49
$\text{H}_3\text{AsO}_3^0 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-28,63
$\text{AsO}_3^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HAsO}_3^{2-}$	-12,71
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-}$	12,19
$\text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	6,94
$\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3^0$	2,24
$\text{CH}_3.\text{AsO}_3^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CH}_3.\text{HAsO}_3^-$	8,24
$\text{CH}_3.\text{HAsO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CH}_3.\text{H}_2\text{AsO}_3^0$	3,61

Fonte: Sadiq, 1997



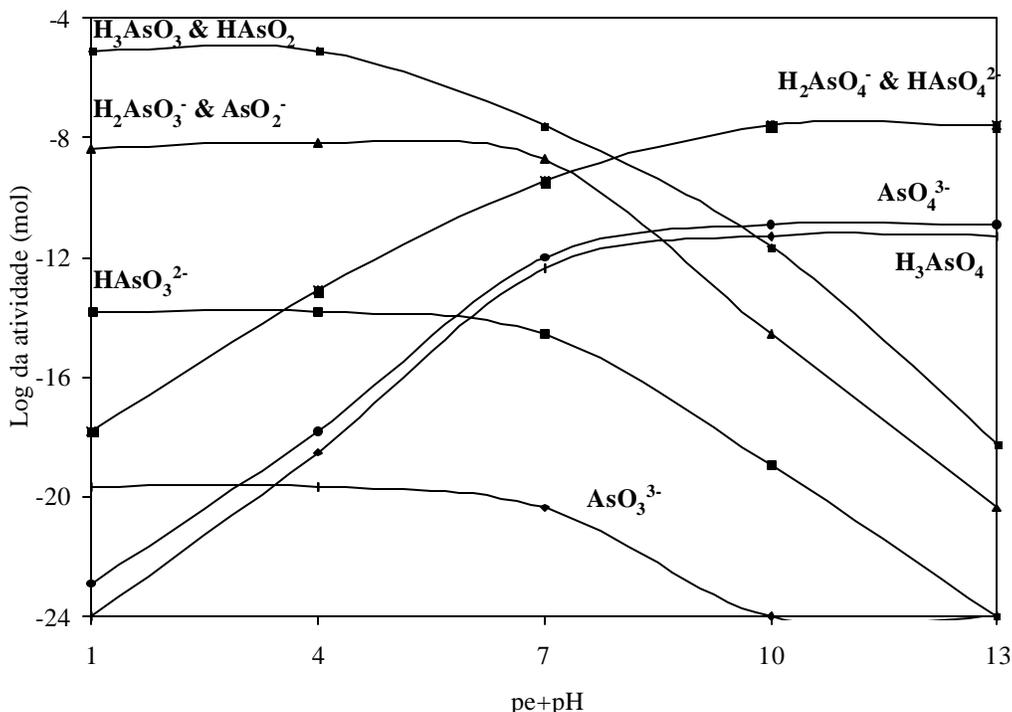
**Figura 3.** Diagrama de distribuição das espécies de As (V) nos solos

### Efeito das condições redox nas formas químicas do arsênio nas soluções dos solos:

Como o arsênio existe em mais de um estado de oxidação, suas formas químicas podem ser afetadas pelas flutuações nas condições redox dos solos. Nas soluções de solos subóxicos e anóxicos, o arsênio total é composto pelas seguintes espécies:

$$[As \text{ total}] = [H_3AsO_4] + [H_2AsO_4^-] + [HAsO_4^{2-}] + [AsO_4^{3-}] + [AsO_2^-] + [HAsO_2^-] + [AsO_3^{3-}] + [HAsO_3^-] + [H_2AsO_3^-] + [H_3AsO_3]$$

A Figura 4 mostra a distribuição das espécies de arsênio mais importantes, em função do pH, obtidas através de cálculos termodinâmicos. Em soluções de solos anóxicos, ou seja,  $pe + pH < 6$ , as espécies de arsênio mais abundantes são as de As (III), enquanto que em soluções de solos óxicos,  $pe + pH > 10$ , são as de As (V). Nas soluções de solos subóxicos, isto é, com  $pe + pH$  entre 6 e 8, tanto As (III) quanto As (V) podem ser encontrados em concentrações apreciáveis. Independentemente das condições redox, as espécies derivadas do arseniato estão distribuídas em ordem decrescente (em  $pH = 7$ ) na seqüência:  $HAsO_4^- > H_2AsO_4^- > AsO_4^{3-} > H_3AsO_4$ . Já as espécies derivadas do arsenito, em ordem decrescente em  $pH = 7$ , estão distribuídas como:  $HAsO_2^0 > AsO_2^- = H_2AsO_3^- > HAsO_3^- > AsO_3^{3-}$  (Sadiq, 1997).



**Figura 4.** Formas químicas nas soluções dos solos

(Fonte: Sadiq, 1997)

Masscheleyn et al. (1991) investigaram a influência do potencial redox na especiação de arsênio em um solo contaminado e mostraram que em solos com  $pe + pH > 10$ , a maior parte do arsênio total (65 - 98%) estava presente como As (V). Com o decréscimo das condições redox, as concentrações das espécies de As (III) aumentavam rapidamente. Sob condições moderadamente reduzidas e em solos reduzidos ( $pe + pH < 8$ ), as espécies de As (III) eram as mais abundantes.

#### Adsorção de arsênio nos solos:

As reações de adsorção são muito complexas e ocorrem, principalmente nas superfícies das partículas coloidais dos solos. Essas partículas podem ser argilas, óxidos ou hidróxidos de Al, Fe e Mn, carbonato de cálcio, e/ou matéria orgânica. Essa complexidade faz com que as reações de adsorção sejam imprevisíveis. A adsorção se torna mais complicada ainda em função da dificuldade de diferenciação entre um efeito puramente adsorptivo e uma reação química. De fato, o que se encontra na literatura ou o que se observa nos solos pode ser o resultado de uma mistura de um efeito puramente de adsorção e uma reação química, fenômeno este conhecido como "quimiossorção" (Sadiq, 1997).

Geralmente, as partículas de argila são minerais silicatados carregados negativamente e, por isso, adsorvem preferencialmente, íons carregados positivamente. Isso exclui totalmente os oxianions de arsênio das soluções do solo. No entanto, Goldberg e Glaubig (1988) reportaram que a adsorção dos oxianions de arsênio ocorre por quimiossorção ou troca de ligantes nas superfícies das argilas. Por causa das formas oxianionicas do arsênio nos solos e da competição com os fosfatos, espera-se que a adsorção de arsênio nas superfícies das argilas seja insignificante (Polemio et al., 1982a). Contrários ao descrito acima, alguns autores observaram correlações significativas entre o conteúdo de argila e as concentrações de arsênio na superfície do

solo (Johnson & Hiltbold, 1969; Nightingale, 1987). A dependência das cargas positivas nas superfícies das argilas com o pH pode ser a principal responsável pela associação encontrada entre As e argilas. Em solos ácidos, onde as partículas carregadas positivamente existem, a adsorção de arsênio poderia ser observada (Greenland, 1975).

As superfícies dos óxidos de ferro efetivamente estão envolvidas na adsorção de arsênio nos solos (Hsia et al., 1992; Waychunas et al., 1993). A literatura sugere que as superfícies dos óxidos/hidróxidos de ferro nos solos podem desenvolver carga elétrica devido à hidratação, adsorção específica, mudanças na coordenação dos cátions, cristalinidade, etc. Desse modo, a adsorção do arsênio nas superfícies dos óxidos e dos hidróxidos pode ser explicada com base nos tipos de carga, mas ainda assim, podem existir algumas exceções. Os óxidos/hidróxidos de ferro tem ponto de carga zero na faixa de pH que vai de 7 a 10, com média em torno de 8,5 (Kinniburgh et al., 1976), valores maiores favorecem o aparecimento de cargas líquidas negativas e valores mais baixos de pH, acentuam as cargas positivas nessas superfícies. Os valores de pH dos solos, geralmente estão abaixo de 8,6, dessa forma, espera-se que as superfícies desses óxidos estejam carregadas positivamente, o que favorece a adsorção dos oxianions de arsênio da solução do solo. A dependência da adsorção de arsênio com o pH foi reportada por Polemio et al., (1982b). Adsorção específica ou quimiosorção dos oxianions de arsênio nas superfícies dos óxidos/hidróxidos de ferro também vem sendo citada na literatura (Fruchter et al., 1990; Fuller et al., 1993; Waychunas et al., 1993).

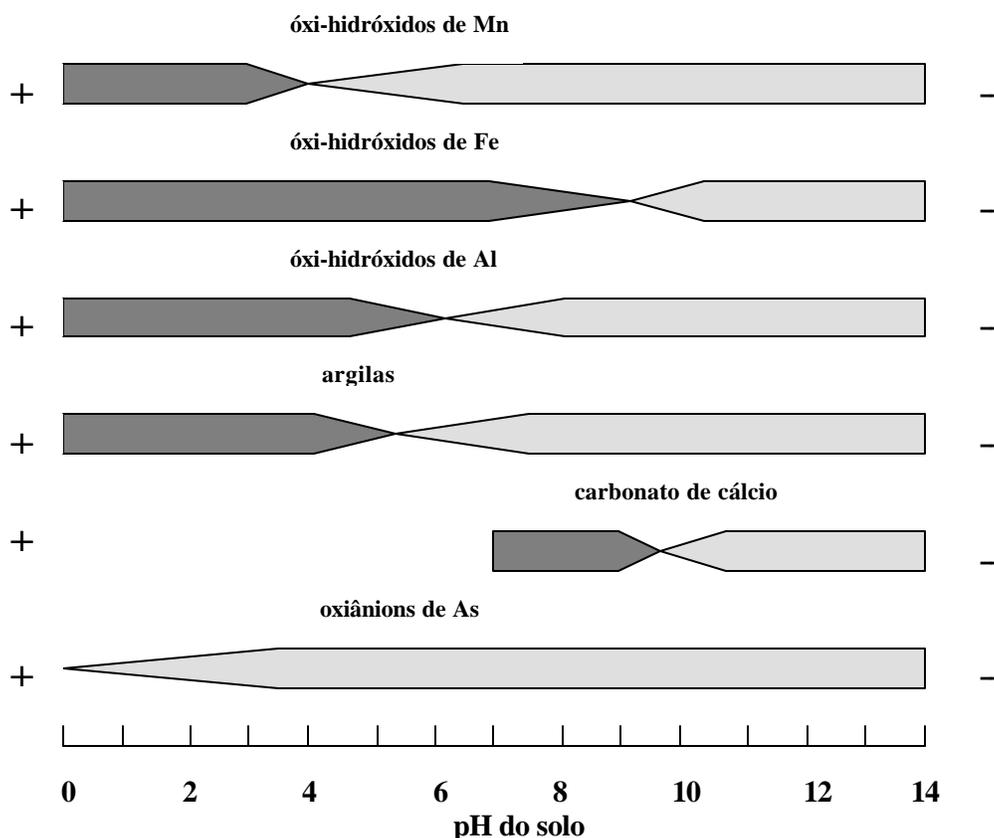
Muitos autores relatam significativas associações entre o conteúdo de óxidos/hidróxidos de alumínio e a concentração de arsênio nos solos (Anderson et al., 1976; Anderson & Malotky, 1979). A adsorção de arsênio nas superfícies dos óxidos de alumínio pode ser parcialmente explicada com base na distribuição de cargas, mas na literatura são encontradas algumas exceções. O ponto de carga zero para vários óxidos de alumínio ocorre em torno de pH 6 (Parks, 1967). As superfícies dos óxidos de alumínio carregam uma carga líquida positiva em solos ácidos ( $\text{pH} < 6$ ) e carga líquida negativa em solos alcalinos ou próximos de neutros ( $\text{pH} > 6$ ). Da mesma forma que com os óxidos de ferro, o arsênio pode ser adsorvido especificamente ou quimiossorvido nas superfícies dos óxidos de alumínio. As superfícies dos óxidos de alumínio têm papel preponderante na adsorção/quimiosorção em solos ácidos, mas em solos próximos ao neutro ou neutros, seu papel parece ser bastante limitado (Sadiq, 1997).

As superfícies dos óxidos de manganês têm ponto de carga zero em pH próximo de 2 (McKenzie, 1981; Murray, 1974) e são carregadas negativamente em solos com valores de pH maiores que 5. Por causa das suas cargas negativas, as superfícies dos óxidos de manganês devem exercer um papel limitado na adsorção de arsênio em solos com valores de pH maiores que 4.

Os minerais carbonatados são instáveis em solos ácidos, mas exercem papel bastante importante em solos alcalinos, especificamente nos solos calcários. Woolson et al. (1973) realizaram um extensivo estudo das formas de arsênio em solos contaminados e concluíram que após a exaustão de todo ferro reativo, as formas dominantes eram controladas pelos níveis de cálcio reativo nos solos calcários. O ponto isoelétrico dos carbonatos de cálcio varia entre pH 7 e 10 e depende do tipo de mineral, do estado de cristalinidade, da hidratação, das impurezas, do pH do solo, etc. Isso implica que as superfícies dos carbonatos têm carga positiva em solos com  $\text{pH} < 9$ , sendo esses solos, importantes na adsorção de arsênio (Sadiq, 1997). A Figura 5 mostra esquematicamente, a distribuição de cargas nos colóides do solo.

Além das superfícies dos solos, outros fatores também podem afetar a adsorção de arsênio nos solos. A presença de íons fosfato parece afetar adversamente a adsorção de arseniato, especialmente nas partículas de argila (Peryea, 1991; Roy et al., 1984). O

pH do solo também é um fator determinante na capacidade de adsorção dos solos. A adsorção de arsênio normalmente aumenta com o decréscimo do pH (Polemio et al., 1982b; Anderson et al., 1976; Hsia et al., 1982).



**Figura 5.** Distribuição de cargas nos colóides do solo

(Fonte: Sadiq, 1997)

## 2.5 Determinação de Arsênio em Matrizes Ambientais por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos

### 2.5.1 Espectrofotometria de absorção atômica

O princípio básico da espectrofotometria de absorção atômica é a absorção de radiação por átomos no estado fundamental. A absorção é um processo no qual uma espécie química atenua a intensidade de certas frequências de radiação eletromagnética. De acordo com a teoria quântica, toda partícula elementar tem estados energéticos definidos e o mais baixo deles é o estado fundamental. Quando um fóton passa através de uma partícula elementar, a absorção de radiação é provável se (e somente se) a energia do fóton for exatamente igual à diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado da partícula. Sob essas circunstâncias, a energia do fóton é transferida para a partícula, fazendo com que esta fique no estado excitado. A absorvância é diretamente proporcional à concentração da espécie absorvente (Skoog et al., 1996).

A fonte mais utilizada na absorção atômica é a lâmpada de cátodo oco, que consiste em um anodo de tungstênio e um cátodo cilíndrico apoiado em um tubo de vidro que contém gás inerte, como, por exemplo, o argônio. O cátodo é feito com o

elemento a ser analisado ou recoberto por um sal do elemento. É preciso calor para atomizar a amostra. O calor é gerado a partir de uma chama ou de um forno de grafite. A espectrofotometria de absorção atômica por chama pode analisar apenas soluções, ao passo que com o forno de grafite, amostras sólidas também podem ser analisadas. Um atomizador de chama consiste em um nebulizador que transforma a amostra em um aerossol. Um atomizador eletrotérmico oferece alta sensibilidade porque atomiza a amostra rapidamente. A atomização ocorre em um forno cilíndrico de grafite aberto de ambos lados e com uma fenda central onde a amostra é introduzida. São utilizadas duas correntes de gás inerte. O sistema externo evita que o ar entre no forno e a corrente interna assegura que os vapores gerados desde a matriz de amostra sejam retirados rapidamente do forno. O gás mais usado é o argônio. Utiliza-se um monocromador para isolar um feixe estreito de comprimento de onda e uma fotomultiplicadora para converter a luz em sinais elétricos.

### 2.5.2 Espectrofotometria de absorção atômica por geração de vapor

O sucesso da espectrometria atômica depende, freqüentemente, do método de introdução da amostra. O método mais comum para introdução da amostra baseia-se na formação de um aerossol líquido por meio de nebulizadores pneumáticos. Estes dispositivos são de operação conveniente, porém, menos de 10% da solução de amostra é transformada em aerossol sendo, portanto, a sua maior parte descartada. Além disto, dificuldades com os nebulizadores surgem quando são usadas soluções viscosas, com alto teor salino ou dispõe-se tão somente de micro-volumes de amostra.

A geração de vapor, como um meio de introdução da amostra em um atomizador para a espectrometria de absorção atômica tem sido usada com sucesso, na determinação de arsênio e mercúrio (Luna, 2000).

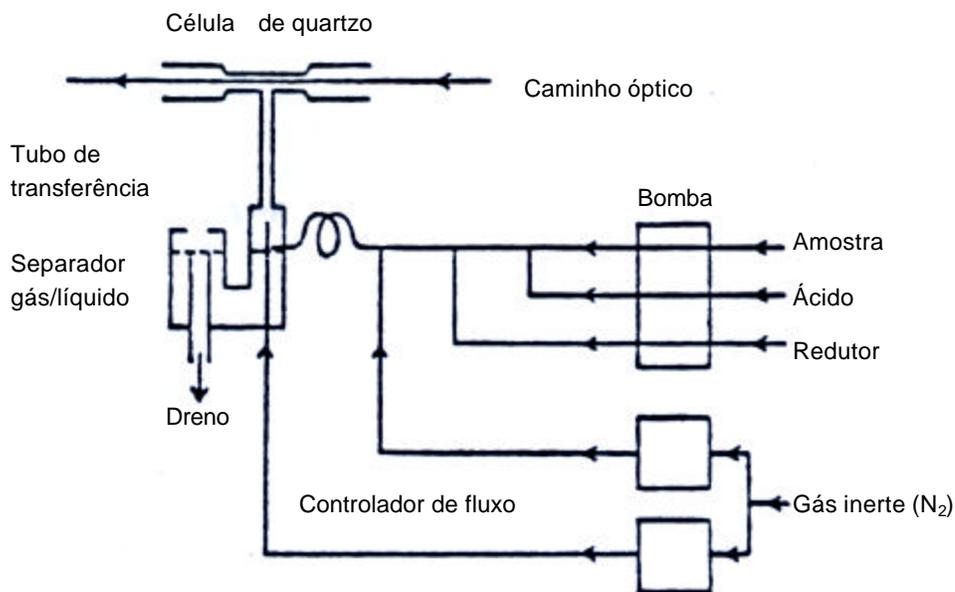
A espectrometria de absorção atômica por geração de hidretos (HGAAS) é uma técnica muito utilizada na determinação de traços dos elementos formadores de hidretos voláteis (As, Bi, Se, Sb, Sn, Te, In, Pb e Cd) por reduzir interferências de matriz devido à separação matriz/analito. Graças à sua alta sensibilidade e reprodutibilidade são alcançados limites de detecção na ordem de  $L^{-1}$ .

O procedimento para as determinações por geração de hidretos envolve 3 ou 4 passos sucessivos: a geração dos hidretos gasosos por redução química da amostra, em um gerador adequado; a subsequente transferência destes hidretos a um atomizador posicionado no caminho óptico do espectrômetro, e a decomposição dos hidretos e formação do vapor atômico, com a medida do sinal de absorção.

A maior vantagem da técnica de geração de hidretos em relação à outras técnicas de atomização é a separação do analito da matriz, que irá diminuir ou até mesmo eliminar as interferências, pois apenas um pequeno de concomitantes consegue alcançar o atomizador. Isto é particularmente verdadeiro para interferências espectrais causadas por espalhamento e absorção molecular (Grinberg, 1999).

A Figura 6 mostra o gerador de vapor utilizado no presente trabalho, o qual utiliza uma bomba peristáltica que mantém o fluxo constante das soluções analíticas. Os fluxos são pré-determinados pelos diâmetros dos tubos da bomba ( $8\text{ mL min}^{-1}$  para as amostras e  $1\text{ mL min}^{-1}$  para os canais ácido e redutor). A amostra e o ácido são previamente misturados, e a esta mistura então, entre em contato com a substância redutora. Neste ponto introduz-se nitrogênio na linha. A reação se dá enquanto a mistura final caminha em direção à serpentina. A evolução vigorosa de hidrogênio durante a reação conduz o hidreto até o separador gás-líquido. Nesse ponto, um segundo fluxo de nitrogênio é introduzido para garantir que o fluxo de gás não esteja saturado por vapor de água. O fluxo de gás passa do separador para a célula de absorção. Os tubos de

conexão são curtos e o vapor é transferido rapidamente para a célula. A célula de absorção se encontra sobre o queimador e alinhada no caminho óptico. Para a determinação dos elementos que formam hidretos voláteis, a célula é aquecida por uma chama ar-acetileno.



**Figura 6.** Diagrama esquemático do gerador de vapor

(Fonte: [www.varian.com](http://www.varian.com))

## 2.6 Tratamento de Resíduos Contaminados com Arsênio

O tratamento de resíduos perigosos contaminados com arsênio é um problema preocupante. O arsênio é um resíduo indesejável gerado no processamento de vários minérios para extração de cobre, ouro, níquel, chumbo e zinco. No passado o arsênio foi amplamente utilizado na agricultura como ingrediente ativo de muitos herbicidas e inseticidas. Complementando os problemas existentes com os resíduos contendo arsênio, no futuro haverá um aumento na produção destes resíduos assim que as indústrias começarem a processar minérios sulfetados mais complexos, como os que apresentam baixo teor de ouro associado com arsenopirita e minérios de níquel com altos teores de arsênio. Existirá também um aumento no ciclo global do arsênio devido à industrialização progressiva dos países em desenvolvimento (Leist et al., 2000).

O arsênio ocorre no meio ambiente, principalmente como óxidos inorgânicos de arsênio, arsenito (III) e arseniato (V) e nas suas formas metiladas simples ( $(\text{CH}_3)_3\text{As}$  e  $(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH}$ ).

Como o arsênio é carcinogênico, os órgãos que regulam as leis ambientais estão adotando uma atitude severa no que diz respeito à exposição ao elemento.

A disposição segura de resíduos com arsênio envolve vários problemas:

1. A incineração é limitada por causa da volatilização dos compostos de arsênio.
2. A recuperação do arsênio desperta pouco interesse devido ao uso limitado deste elemento.

O arsênio não pode ser destruído, ele pode apenas ser convertido em diferentes formas ou transformado em compostos insolúveis quando combinado com outros elementos, como por exemplo, o ferro (Leist et al., 2000).

Os resíduos de arsênio podem conter muitas impurezas como chumbo, ferro e selênio, tornando a recuperação de arsênio mais complexa ainda e o resíduo permanecendo empilhado. No entanto, quando o arsênio é produzido com um certo grau de pureza (>95%), a sua recuperação pode ser economicamente viável para uso na produção de preservativos de madeira, arseniato de cromo-cobre (CCA) e arseniato de cobre-zinco amoniacal (ACZA). O principal uso do trióxido de arsênio é na produção de preservativos de madeira. A produção do arseniato de cromo-cobre (CCA) contabilizava mais de 90% do consumo doméstico do trióxido de arsênio nos Estados Unidos em 1998. A procura pelo trióxido de arsênio para a produção de preservativos de madeira aumentou consideravelmente nos últimos 20 anos, aumentando de 970 toneladas em 1971 para 9100 toneladas em 1981 e 14300 toneladas em 1991. A única outra área que mostrou um aumento no uso de arsênio foi a indústria eletrônica. Compostos de arsênio com alto grau de pureza (99,9999%) são usados na produção de arsenito de gálio cristalino, um material semicondutor usado em circuitos eletrônicos. Todas as outras áreas que se utilizam do arsênio, como por exemplo a produção de agroquímicos, tiveram uma queda na procura deste elemento. A produção global do trióxido de arsênio foi estimada para ser 43000 toneladas em 1997, sendo a China, a primeira maior produtora do mundo (15000 toneladas) seguida da Bélgica (9000 toneladas) (Leist et al., 2000).

De um modo geral, existem três opções disponíveis para lidar com resíduos contaminados por arsênio:

- Concentrar e conter
- Diluir e dispersar
- Encapsular o material.

Existem duas grandes desvantagens associadas à primeira opção: o custo e a segurança. Há pouco interesse comercial em investigar plantas e tecnologias para recuperar o arsênio e seus compostos, já que existe um mercado limitado para os produtos recuperados, exceto quando o arsênio recuperado tem alta pureza. Soma-se a isto, os problemas de segurança associados com o estoque do arsênio na forma concentrada e a possibilidade de conseqüências graves que podem ocorrer no caso de algum acidente na região de estocagem (Leist et al., 2000).

A segunda opção é superficialmente mais atrativa para o tratamento de resíduos e para indústrias mineradoras, já que ela oferece a possibilidade de combinar vários resíduos, o que causaria a diminuição da periculosidade dos contaminantes. No entanto, isso não representa uma solução técnica real para a contaminação por arsênio. A exposição por um longo período de tempo a baixas concentrações de arsênio, pode causar sérios problemas de saúde, incluindo um aumento dos riscos de câncer de pele e vários outros carcinomas internos.

Então, a mais atrativa opção para lidar com os resíduos de arsênio consiste em encapsular o material contaminado, geralmente através de técnicas de solidificação/estabilização e armazenar esse resíduo tratado em áreas adequadas a este fim. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) também reconhece a solidificação como "a melhor tecnologia disponível" para deposição dos elementos mais tóxicos. Entretanto, a solidificação/estabilização não é considerada adequada para alguns rejeitos de arsênio. A USEPA não impede o uso da solidificação/estabilização no tratamento dos resíduos contendo arsênio, particularmente de arsênio inorgânico. No entanto, dada a ampla faixa de características químicas dos resíduos de arsênio, a USEPA recomenda que os problemas sejam estudados caso a caso (Leist et al., 2000).

### 2.6.1 Tratamento e remoção de arsênio de efluentes líquidos

As técnicas para remoção de arsênio de meios aquosos mais utilizados são: troca iônica; adsorção (alumina ativada e carbono ativado); ultrafiltração; osmose reversa; e precipitação ou adsorção por metais (predominantemente cloreto férrico) seguida de coagulação.

Tem se observado que, a remoção de arsênio de efluentes líquidos só é efetiva quando as concentrações são relativamente baixas. Muitos estudos se concentram na remoção de arsênio na faixa de concentração de  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Harper e Kingham (1992), Brewster (1992), e Namasivayam e Senthilkumar (1998), no entanto, estudaram a remoção de arsênio por precipitação e/ou adsorção de arsênio em concentrações mais elevadas, 31, 56 e  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Em geral, a remoção de arsênio por precipitação é mais efetiva para pequenas quantidades de resíduos altamente concentrados. O custo efetivo da precipitação é reduzido quando se dispõe de grandes quantidades de resíduo com baixa concentração de arsênio.

A adsorção em alumina ou carvão não é uma técnica muito adequada para altas concentrações de arsênio. A possibilidade de regeneração torna o custo atrativo, embora alguns estudos tenham levantado questões no que diz respeito à segurança do processo de adsorção com alumina. Observou-se, em alguns casos, a regeneração incompleta do meio. Quando se faz um balanço de massa após a regeneração, apenas 70 - 80% é recuperado.

Harper e Kingham (1992) usaram a precipitação química para tratar água contaminada com arsênio. Os ensaios iniciais incluem precipitação usando sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) e cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) como coagulante e ajustando-se o pH com lima hidratada. As primeiras amostras tinham uma concentração inicial de arsênio de  $9,8 \text{ mg L}^{-1}$  e as doses de coagulante foram de 500 a  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . O cloreto férrico com cal hidratada foi o coagulante que removeu a maior percentagem de arsênio, (98 a 99%). Em uma outra amostra com concentração inicial de arsênio de  $31 \text{ mg L}^{-1}$ , as doses de cloreto férrico estavam na faixa de 200 a  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , e a remoção de arsênio foi na faixa de 86-93%. Múltiplas dosagens de coagulante aumentam a taxa de remoção do arsênio para 98%. Um sistema de tratamento incluindo a adição de lima hidratada e cloreto férrico, as etapas de clarificação, filtração e adsorção em carbono, alcança uma taxa de remoção de arsênio de 97-98%. Nesse sistema, tratou-se 650.600 L de efluente líquido.

Bhattacharyya et al. (1980) investigaram a precipitação de metais com sulfeto de sódio. A precipitação do sulfeto metálico é possível em uma ampla faixa de pH devido à alta reatividade dos sulfetos com os íons de metais pesados e às baixas solubilidades destes sulfetos metálicos. Em pH 8, a remoção dos metais pesados foi na faixa de 98-99,6% usando-se 0,6 moles de sulfeto para cada mol do metal. A remoção do arsênio só foi efetiva quando se adicionou uma quantidade suficiente de cloreto férrico para que houvesse uma razão molar Fe/As de 2.

Namasivayam e Senthilkumar (1998) estudaram a remoção de As (V) de soluções aquosas usando rejeito contendo hidróxido de Fe (III) e Cr (III) gerado eletroliticamente no tratamento do Cr (III) contido no efluente líquido de uma indústria de fertilizantes. Os autores foram capazes de remover 97,8% de As (V) de uma concentração inicial que era de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , usando 400 mg de adsorvente para cada 50 mL de água.

Haung e Vane (1989) estudaram a remoção de arsênio (como arseniato) por carvão ativado tratado com metais, na tentativa de aumentar a capacidade de adsorção do carvão. O carvão ativado primeiramente foi lavado com NaOH ou HCl para remover alguma impureza que pudesse causar interferência na adsorção, e então foi imerso em

várias soluções de metais: perclorato de bário ( $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ), perclorato de cobre ( $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ ), sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), cloreto ferroso ( $\text{FeCl}_2$ ), perclorato férrico ( $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ), perclorato ferroso ( $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ ) e cloreto férrico. Em seguida fez-se a adsorção do arsênio. De todos os tratamentos estudados, o carvão ativado que foi imerso no perclorato ferroso, foi o que resultou numa maior remoção de arsênio. Uma remoção de 99% foi alcançada numa solução de As (V) com concentração  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

Cheng et al. (1994) estudaram a coagulação como sendo um possível tratamento para a remoção de arsênio da água de rios. Os autores concluíram, da mesma forma que, incluindo Scott et al. (1995) e Hering et al. (1995), que o arseniato é mais efetivamente removido que o arsenito, e que a oxidação do arsenito a arseniato se faz necessária para que a remoção do arsênio seja efetiva. Hering et al. (1995) verificou que o As (V) é muito mais eficientemente removido que o As (III) durante a coagulação com cloreto férrico, obtendo os resultados de 90% e 30% de eficiência, respectivamente.

Tokunaga et al. (1997) estudaram a remoção do As (V) e As (III) de soluções aquosas usando uma variedade de sais incluindo lantânio (III), alumínio (III), cálcio (II) e ferro (III). A remoção completa do arsênio não foi possível, no entanto, os melhores resultados foram obtidos com os sais de lantânio (III) e de ferro (III). Os sais de ferro (III) foram capazes de remover 40% do As (III) enquanto que os sais de lantânio (III) foram capazes de atingir uma taxa de remoção de 60%. Quando os mesmos experimentos foram conduzidos usando As (V), os sais de ferro (III) foram mais eficientes, removendo 76% do As (V), enquanto que o lantânio (III) removeu 99% do As (V). Estudos realizados com outros sais encontraram que sais de alumínio e cloreto de polialumínio (PAC) foram capazes de remover 40% do As (V). Tanto o alumínio, quanto o cloreto de polialumínio não foram eficientes na remoção do As (III). Em estudos com sais de lantânio observou-se que o ajuste na proporção concentração inicial de As (V)/lantânio em 1:3 ou mais, resulta numa remoção de arsênio superior a 99%. Esses estudos foram conduzidos usando uma concentração inicial de As (V) de 0,25 mM. A faixa de pH ótima foi de 5 a 10. Em um trabalho feito anteriormente Tokunaga et al. (1997), verificaram que o pH é altamente dependente da forma em que o lantânio se encontra. As faixas ótimas para pH eram de 3-8, 4- 7 e 2 - 4, quando o lantânio era utilizado na forma de hidróxido, carbonato e carbonato básico, respectivamente.

Gulledge e O'Connor (1973) simularam coagulação, floculação, sedimentação e filtração para a remoção de arsênio usando sulfato de alumínio e sulfato férrico em uma amostra de água com concentração inicial de arsênio de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ . O sulfato férrico foi mais efetivo, alcançando uma taxa de remoção de 90 a 100%, com doses de coagulante entre 10 e  $50 \text{ mg L}^{-1}$  e com pH variando de 5 a 8. O sulfato de alumínio foi menos efetivo e somente teve eficiência comparada ao sulfato férrico em pH mais baixo (5 ou 6) e em concentrações maiores ( $30\text{-}50 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Hering et al. (1995) estudaram a remoção de arsênio por coagulação e verificaram que o sulfato de alumínio foi incapaz de remover As (III), enquanto que o cloreto férrico removeu aproximadamente 30%. A faixa de pH para remoção de As (V) com sulfato de alumínio foi de 6 a 8, enquanto que com o cloreto férrico a remoção máxima se deu em pH 8. Edwards (1994) também verificou que o cloreto férrico é mais eficiente na remoção do As (III) que o sulfato de alumínio. Cheng et al. (1994) fizeram um estudo utilizando como coagulantes, sulfato de alumínio e cloreto férrico, em três diferentes concentrações, 10, 20 e  $30 \text{ mg L}^{-1}$ . Um polímero catiônico, a  $3 \text{ mg L}^{-1}$ , foi adicionado para auxiliar na coagulação. Os autores concluíram que, em dosagens iguais, o cloreto férrico é um coagulante mais efetivo que o sulfato de alumínio. A coagulação com cloreto férrico foi independente do pH desde que esse estivesse na faixa 5,5 - 7,

mas ao se aumentar a dose de coagulante, a remoção do As (V) aumentou. A dependência do sulfato de alumínio com o pH foi muito mais pronunciada que a do cloreto férrico.

Patterson e Passino (1987) estudaram a remoção de arsênio por adsorção com alumina ativada. Os autores determinaram as condições ótimas para o procedimento. A adsorção de arsênio em alumina ativada foi fortemente afetada pelo pH. Esse fenômeno também foi observado por outros autores, incluindo Ghosh e Teoh (1985). A adsorção máxima de arseniato ocorreu em  $\text{pH} \leq 5$ . Os dados da cinética da adsorção do arseniato em alumina revelam que a adsorção foi rápida nas primeiras 24 horas e que depois decaiu consideravelmente até que a reação alcançasse o equilíbrio. Em valores de  $\text{pH} \leq 6,5$ , em menos de 24 h, alcançou-se 95% do máximo de adsorção. Em uma superfície de alumina carregada de  $67 \mu\text{mol L}^{-1}$ , a concentração da solução de arseniato decresceu de 5 para  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  em poucas horas. A força iônica não mostrou nenhuma influência sobre a adsorção, e sem levar em consideração a temperatura, o autor assume que o equilíbrio de adsorção se completa em 6 dias.

Haug (1984) estudou a possibilidade de se usar carvão ativado como um meio para adsorver arsênio e concluiu que geralmente, o carvão ativado pulverizado tem melhor capacidade, na remoção de arsênio, do que o carvão ativado granulado. Além disso, o carvão ativado que tem como base o carbono fóssil, e o carvão ativado com alto teor de cinzas são mais eficientes na remoção do As (V) do que o carvão ativado betuminoso. Diamadopoulos et al. (1993) observaram que a remoção de As (V) da água foi cinco vezes maior para o carvão ativado com alto teor de cinzas. Esses resultados podem ser explicados com base nas fortes interações que ocorrem entre o íon arseniato e a parte inorgânica (cinzas) do carvão ativado.

O custo efetivo de alguns tratamentos para remoção de arsênio foi estimado por Cheng et al. (1994). De uma forma geral, o custo aumenta na seguinte ordem: tratamento convencional (coagulação, por exemplo) < alumina ativada ou troca aniônica < osmose reversa. Na verdade, a tecnologia que removerá melhor o arsênio, dependerá da qualidade dos efluentes líquidos.

Embora a alumina ativada ou troca aniônica tenham um custo razoável, a efetividade do método será dependente das concentrações de arsênio e sulfato. Por exemplo, altas concentrações de sulfato diminuem a vida de uma coluna de troca aniônica, aumentando dessa forma, o custo da operação. Em geral, a seguinte tendência é observada: em baixas concentrações de sulfato ( $<10 \text{ mg L}^{-1}$ ), a troca aniônica é a técnica mais economicamente viável para remoção de arsênio em águas com baixas concentrações de arsênio ( $<5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) (Chen et al., 1999).

A presença de solutos inorgânicos pode causar um forte efeito na remoção do arsênio durante a coagulação. Solutos inorgânicos como sulfatos e fosfatos podem competir diretamente pelos sítios ligantes influenciando as cargas de superfície dos óxidos de ferro, o que afeta indiretamente a adsorção de arsênio. De um modo geral, a presença de solutos inorgânicos causam uma diminuição na quantidade de arsênio removida durante a coagulação, mas sob certas condições, essas substâncias podem aumentar ou diminuir a quantidade de arsênio removida. A remoção de As (V) a pH 9,0, numa concentração inicial de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ , durante a coagulação com  $4,9 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{FeCl}_3$ , foi aumentada na presença de 3,0 mM de cálcio, provavelmente, porque o cálcio anula o efeito do fosfato. Efeitos similares foram observados para a adsorção de As (V), numa concentração inicial de  $35 \mu\text{g L}^{-1}$ , usando oxidróxidos de ferro (Hering et al., 1996).

Zouboulis et al. (1993) estudaram o uso da pirita como superfície adsorvente para remover arsênio de soluções aquosas. A pirita, ou dissulfeto de ferro ( $\text{FeS}_2$ ), foi bastante eficiente na remoção de As (V), removendo cerca de 100% de arsênio em

valores de pH entre 3 e 9. Já a remoção de As (III) teve a sua eficiência máxima, próxima de 90%, apenas nos valores de pH entre 7 e 9.

Os estudos mencionados anteriormente mostraram métodos de remoção do arsênio de efluentes líquidos, no entanto, deixam com um outro dilema, que consiste no que fazer com o arsênio concentrado removido. O destino que tem se mostrado mais atraente e provável é o uso de uma das técnicas de solidificação/estabilização disponíveis.

### **2.6.2 Solidificação/Estabilização**

A solidificação/estabilização também conhecida como encapsulação ou fixação, é uma tecnologia usada para transformar líquidos potencialmente perigosos ou resíduos sólidos em sólidos pouco ou não perigosos antes que eles sejam dispostos em aterros.

Um grande número de processos de solidificação/estabilização para arsênio têm sido investigado e incluem fixação com:

- Cimento Portland
- Cimento Portland e ferro (II)
- Cimento Portland e ferro (III)
- Cimento Portland, ferro e cal
- Cimento Portland e cinzas
- Cimento Portland e silicatos

Além dos processos mencionados acima, existem algumas pesquisas que citam a incorporação do arsênio em escórias e encapsulação usando polímeros (Leist et al., 2000).

Twidwell e Mehta (1985) estudaram a estabilização do arsênio na poeira de caldeira de cobre por dissolução em escórias. O processo de estabilização envolveu a conversão do óxido de arsênio contido no pó em arseniato de cálcio e arsenito por calcinação a baixa temperatura na presença de cal. O arseniato de cálcio e o arsenito foram então dissolvidos em uma matriz de silicato de ferro fundido. Foi investigada a incorporação de 23,5% de arsênio na escória. Todas as escórias passaram no teste de toxicidade da USEPA.

De Villiers (1995) investigou a fixação de resíduos contendo arsênio em escória de forno de zinco e chumbo usando um resíduo contendo arsenito de cálcio. O resíduo foi misturado com a escória e aquecido a temperaturas entre 1300 e 1400°C para dissolver o arsênio na escória. O produto final continha 2,3% m/m de arsênio. Verificou-se que a maior parte do arsênio lixiviado estava na forma reduzida sendo que apenas uma pequena parte se encontrava na forma oxidada. De quatro escórias, apenas uma passou no teste regulador, tendo concentrado no lixiviado um teor menor que 5 ppm de arsênio.

Carter et al. (1995) estudaram o encapsulamento de resíduos por combinação com dois polímeros, polietileno de alta densidade reciclado (HDPE) e solprene 1204 que é um copolímero estireno-butadieno contendo 25% de estireno. Eles concluíram que o  $As_2O_3$  não pode ser ligado ao HDPE porque, geralmente, as temperaturas empregadas no processo alcançam a temperatura de sublimação. Isso mostra que o processo é ineficiente e perigoso. Quando o  $As_2O_3$  estabilizou-se com óxido de cálcio, a volatilização foi menor, e possibilitou a fixação de 17% m/m de arsênio. O solprene 1204 mostra um maior potencial em incorporar o  $As_2O_3$  do que o HDPE, considerando que o arsenito de cálcio foi incorporado com mais sucesso (50% m/m). As duas técnicas, a incorporação do arsênio em escória e o encapsulamento usando polímeros, necessitam de testes para validar a sua adequação.

De todas as formulações para solidificação/estabilização investigadas, as que usam cimento e cinza parecem ser as mais indicadas. Acredita-se que na fixação de metais usando cimento Portland e cinza ocorra a produção de um bloco impermeável com área superficial disponível para reduzida lixiviação. Neste bloco, o pH seria alto, o que geralmente limita a solubilidade de muitos metais. Isto diminuiria a possibilidade de lixiviação. Há também a possibilidade da formação de complexos entre o metal e a matriz cimento/cinza. Akhter et al. (1990) mostraram sérias preocupações no que diz respeito ao uso de cinzas. O trabalho de Akhter et al. (1990) mostra resultados que indicam que a lixiviação do arsênio é muito maior nas técnicas de solidificação/estabilização que utilizam cinza. O uso de cinza está associado a um aumento do volume do resíduo. Como os resíduos sólidos são dispostos em aterros próprios para deposição dos mesmos, é desejável, por razões de espaço e custo, que a técnica de imobilização diminua o tamanho do problema o máximo possível. Quando o tratamento do resíduo é feito com silicatos e hidróxidos metálicos, o aumento do volume é de apenas 20% ou menos, enquanto que o tratamento é feito com cimento/cinza, o aumento do volume chega a 100%.

No momento, parece que a solidificação/estabilização é bem mais sucedida quando cimento, cimento e ferro, cimento e cal, ou combinações destes, são usadas. Akhter et al. (1990) investigaram vários métodos para a imobilização de arsênio, cádmio, cromo e chumbo em solos contaminados. O solo sob investigação tinha uma concentração de arsênio de 12200 ppm. Várias combinações de cimento Portland, cinza, escórias, cal e sílica foram investigadas. O único tratamento estudado que mostrou razoável performance no que diz respeito à lixiviação foi a que usou cimento Portland sozinho, na dosagem de 1 parte de solo para 0,44 partes de cimento.

Dutre e Vandcasteele (1998) investigaram a solidificação/estabilização de um resíduo sólido contendo em média 42% de arsênio. A solidificação foi alcançada pela adição de um resíduo ácido ( $5 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido clorídrico contendo zinco e ferro, aproximadamente  $60 \text{ g L}^{-1}$  cada um e chumbo, aproximadamente  $150 \text{ mg L}^{-1}$ ), escória, cal, cimento e água. O processo durou dois dias. O resíduo sólido, a escória e o resíduo ácido foram misturados e postos em repouso por uma noite. Considera-se que durante o período de repouso ocorra a reação entre o ácido e os compostos silicatados dos materiais ligantes, havendo a formação de  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  que é o responsável pela polimerização.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Caracterização do Resíduo da Ingá

Utilizou-se para este trabalho o resíduo da Ingá, classificado segundo a ABNT (1987), como perigoso ou classe I, que foi produzido na Companhia Mercantil e Industrial Ingá, localizada no município de Itaguaí (RJ).

A coleta do resíduo, que foi feita em março de 2003, consistiu em retirar amostras simples do topo, meio e base da pilha de resíduo, formando uma amostra composta de 100 Kg (ABNT, 1987). Em laboratório, o resíduo foi seco ao ar, destorroado, passado por peneira de 2 mm e acondicionado em sacos plásticos.

Foram determinados os teores totais, solúveis e lixiviáveis de alguns metais pesados neste resíduo, além do seu pH em água (1: 2,5). Os teores totais foram determinados por digestão nitro-perclórica 2:1 (Scott, 1978). Os teores solúveis e lixiviáveis foram determinados pelos testes de solubilidade e lixiviação segundo normas da ABNT (1987). Nos extratos obtidos na digestão e no teste de solubilidade foram determinados os teores de Cu, Zn, Mn, Cd, Pb e Ni por espectrofotometria de absorção atômica, empregando-se o equipamento VARIAN- AA600. No entanto, nos extratos obtidos no teste de lixiviação, foram determinados somente Cd e Pb.

Observa-se na Tabela 7, que os teores totais de Zn, Cd, Mn, Pb e Fe foram altos. O teste de solubilidade mostrou concentrações solúveis elevadas de Zn e Cd e de acordo com as normas da ABNT (1987), se fez necessária a realização do teste de lixiviação para classificação do resíduo. O teste de lixiviação ABNT (1987) permitiu classificar o resíduo como Classe I - Perigoso já que os teores de Cd estiveram acima dos padrões permitidos neste teste segundo a ABNT (1987).

A Tabela 8 mostra os teores extraíveis do resíduo da Ingá.

**Tabela 7.** Teores totais, solúveis e lixiviáveis de Zn, Cd, Mn, Pb, Fe, Cu, Ni no resíduo da Ingá (mg Kg<sup>1</sup>)

Fração	Zn	Cd	Mn	Pb	Fe	Cu	Ni
Total	22294,4	175,2	5525,6	2486,8	79986,7	123,2	32,0
Teste de solubilidade	1755 (7,9)	31,7 (18)	34,1 (0,6)	0,93 (0,04)	0,13 (0)	0,10 (0,08)	1,04 (3,2)
Teste de lixiviação		43,4		1,60			

Os números entre parênteses correspondem a percentagem em relação ao total.

**Tabela 8.** Teores extraíveis do resíduo da Ingá

Na <sup>+</sup>	Ca <sup>+2*</sup>	Mg <sup>+2*</sup>	H+Al	Al <sup>+3</sup>	pH H <sub>2</sub> O	C	P <sup>**</sup>	K <sup>**</sup>	
mg Kg <sup>-1</sup> do resíduo							%	-mg Kg <sup>-1</sup> -	
0,98	50.000,0	492,0	4,6	0,0	5,6	0,1	174	94	

\* extraído com KCl 1M

\*\* extraído com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+HCl

### 3.2 Otimização da Metodologia para a Determinação de Arsênio por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos

Os teores de arsênio foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica com geração de hidretos utilizando-se um acessório para geração de vapor modelo VGA-77 acoplado à um espectrofotômetro modelo AA-600, da marca Varian. Toda vidraria utilizada foi previamente descontaminada por pelo menos 24 h em banho de HNO<sub>3</sub> 20% v/v, sendo lavada em seguida com água Milli-Q. Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água Milli-Q. As determinações foram feitas seguindo os parâmetros descritos na Tabela 9. O limite de detecção (LD) do método foi calculado multiplicando-se por três o desvio-padrão do branco de todas as análises (15 repetições). A **Figura 7** mostra uma curva de calibração obtida com a metodologia descrita.

**Tabela 9.** Parâmetros para determinação de arsênio por espectrofotometria de absorção atômica por geração de hidretos

Comprimento de onda	193,7 nm
Fenda	0,2 nm
Corrente da lâmpada	10 mA
Canal ácido	HCl 10 M
Canal redutor	NaBH <sub>4</sub> 0,6 %m/v + NaOH 0,5% m/v + KI 10 %m/v
LD	0,02 µg L <sup>-1</sup>

As soluções-padrão foram preparadas em HCl 7 M.

### 3.3 Validação da Metodologia Analítica para Determinação de Arsênio

Para a validação da metodologia analítica para a determinação de arsênio utilizou-se um material certificado de referência (NIST 1515, Apple Leaves). Pesou-se 0,5000 g do material, adicionou-se 5 mL de ácido sulfúrico concentrado e 5 mL de peróxido de hidrogênio 30% v/v. Depois de cessada a evolução de gás, adicionou-se novamente 5 mL de peróxido de hidrogênio 30% v/v e 5 mL de ácido nítrico concentrado. A mistura foi aquecida em bloco digestor a 60 °C até que a solução ficasse límpida. O extrato foi então avolumado a 25,00 mL e levado para análise. Foram feitas cinco repetições analíticas.

### 3.4 Fracionamento do Arsênio no Resíduo da Ingá

O fracionamento foi realizado no laboratório de Química do Solo, no Departamento de Solos da UFRRJ. Utilizaram-se potes plásticos contendo 500 g da mistura, que foram umedecidos a 80% da capacidade de campo e permaneceram incubados por um período de 45 dias. Após o período de incubação, o material foi seco ao ar e, novamente, passado em peneira de 2 mm e acondicionado em potes plásticos.

O experimento foi constituído de cinco tratamentos e três repetições totalizando 15 unidades experimentais, e o delineamento utilizado foi o inteiramente casualizado. O fracionamento foi feito em diferentes valores de pH: dois abaixo e dois acima do pH do resíduo da seguinte forma:

- Tratamento 1: 500,0 g de resíduo + 80 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M ⇒ pH = 4,3
- Tratamento 2: 500,0 g de resíduo + 40 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M ⇒ pH = 5,1
- Tratamento 3: 500,0 g de resíduo ⇒ pH = 5,6
- Tratamento 4: 495,0 g de resíduo + 5,0 g de CaCO<sub>3</sub> ⇒ pH = 6,2
- Tratamento 5: 475,0 g de resíduo + 25,0 g de CaCO<sub>3</sub> ⇒ pH = 6,9

Foram retiradas amostras das misturas, com diferentes valores de pH, para as extrações simples que foram realizadas utilizando-se os seguintes extratores: sulfato de amônio, dihidrogeno fosfato de amônio, tampão oxalato de amônio/ácido oxálico e tampão oxalato de amônio/ácido oxálico com ácido ascórbico (Wenzel, 2001). Para determinação do teor total de arsênio fez-se uma digestão ácida.

Com os resultados obtidos através das extrações simples, foram estimadas as frações químicas de As no resíduo através das diferenças nas quantidades extraíveis, que consistiram de:

F1=	Extração com sulfato de amônio ==>	Fração adsorvida não especificamente.
F2=	Extraído com dihidrogeno fosfato de amônio – Extraído com sulfato de amônio ==>	Fração adsorvida especificamente.
F3=	Extraído com tampão oxalato de amônio/ácido oxálico – Extraído com dihidrogeno fosfato de amônio ==>	Fração ligada à oxidróxidos de ferro e alumínio amorfos e pouco cristalinos.
F4=	Extraído com tampão oxalato de amônio/ácido oxálico e ácido ascórbico – Extraído com tampão oxalato de amônio/ácido oxálico ==>	Fração ligada a oxidróxidos de ferro e alumínio cristalinos.
F5=	Extraído através de digestão ácida – Extraído com tampão oxalato de amônio/ácido oxálico e ácido ascórbico ==>	Fração residual

#### **Descrição das extrações simples:**

**Extração com sulfato de amônio**

Agitou-se 2 g do material por 4 horas, a 20°C, com 50 mL de sulfato de amônio 0,05 mol L<sup>-1</sup>. Após a agitação filtrou-se o extrato em papel de filtro qualitativo.

#### **Extração com dihidrogeno fosfato de amônio**

Agitou-se 2 g do material por 16 horas, a 200°C, com 50 mL de dihidrogeno fosfato de amônio 0,05 mol L<sup>-1</sup>. Após a agitação filtrou-se o extrato em papel de filtro qualitativo.

#### **Extração com tampão oxalato de amônio/ácido oxálico (pH 3,25)**

Agitou-se 2 g do material por 4 horas, a 20°C, com 50 mL de tampão oxalato de amônio/ácido oxálico 0,2 mol L<sup>-1</sup>, no escuro. Após a agitação filtrou-se o extrato em papel de filtro qualitativo.

### **Extração com tampão oxalato de amônio/ácido oxálico (pH 3,25) e ácido ascórbico**

Agitou-se 2 g do material por 30 minutos, a 96°C, com 50 mL de tampão oxalato de amônio/ácido oxálico 0,2 mol L<sup>-1</sup> e ácido ascórbico 0,1 mol L<sup>-1</sup>, no escuro. Após a agitação filtrou-se o extrato em papel de filtro qualitativo.

#### **Digestão ácida**

Aqueceu-se a 200°C em um bloco digestor com banho de areia, 0,5 g do material e 6 mL de ácido nítrico concentrado, até quase à secura (aproximadamente 30 minutos). Como a amostra continuava liberando gás castanho, repetiu-se a operação. Esfriou-se o material e adicionou-se 6 mL de ácido fluorídrico concentrado e 2 mL de ácido perclórico concentrado. Aqueceu-se a 200°C até que não houvesse mais desprendimento de uma fumaça branca e o material estivesse quase seco. Após resfriamento do material, adicionou-se 2 mL de ácido perclórico concentrado. Aqueceu-se até quase à secura. Adicionou-se 25 mL de ácido clorídrico concentrado e aqueceu-se a 100°C até que todo resíduo se dissolvesse. Filtrou-se o extrato em papel de filtro qualitativo e o volume foi completado para 50,00 mL. O procedimento foi realizado em becher de Teflon e todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

### **3.5 Remoção do Arsênio do Resíduo da Ingá Através da Dessorção com Fosfato**

A dessorção do arsênio presente no resíduo usando uma solução de fosfato (dihidrogenofosfato de potássio, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) com diferentes concentrações (0,1; 0,2; 0,4 e 0,6 mol L<sup>-1</sup>), nos cinco tratamentos (diferentes valores de pH). Esses valores de concentração foram escolhidos com base no trabalho realizado por Wasay et al. (2000).

Em 1 g do material adicionou-se 20 mL da solução de fosfato. O pH da solução foi ajustado de acordo com cada tratamento e esta foi mantida sob agitação por 70 horas. O ajuste do pH foi feito com soluções de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> e NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Após a agitação filtrou-se o extrato em papel de filtro qualitativo. O mesmo procedimento foi realizado usando água no lugar da solução de fosfato (controle). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

Os teores de arsênio e zinco na solução dessorvida são, respectivamente, 128 e 7000 µg L<sup>-1</sup>.

### **3.6 Otimização da Dessorção de Arsênio com Fosfato**

A dessorção do arsênio presente no resíduo utilizando solução com diferentes concentrações (0,6; 0,8; 1,0 e 1,2 mol L<sup>-1</sup>) de fosfato (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), em pH 6,24 (valor que determinou uma maior dessorção de fosfato), conforme resultado do experimento anterior.

Pesou-se 1 g do material e adicionou-se 20 mL da solução de fosfato. Ajustou-se o pH da solução em 6,24 e agitou-se por 70 horas. O ajuste do pH foi feito com soluções de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> e NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Após a agitação filtrou-se o extrato em papel de filtro qualitativo. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

### **3.7 Remoção do Arsênio por Coagulação**

A coagulação foi avaliada em soluções-padrão contendo 128 µg L<sup>-1</sup> de arsênio e na solução com arsênio dessorvido pelo fosfato em valores de pH 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 e 9,0. Para o FeCl<sub>3</sub> as doses escolhidas foram 8,5 mg L<sup>-1</sup>; 17 mg L<sup>-1</sup>; 25,5 mg L<sup>-1</sup>; 34 mg L<sup>-1</sup> e 42,5 mg L<sup>-1</sup> e para o Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as doses escolhidas foram 70 mg L<sup>-1</sup>; 140 mg L<sup>-1</sup>; 210 mg L<sup>-1</sup>; 280 mg L<sup>-1</sup> e 350 mg L<sup>-1</sup>. Essas doses foram escolhidas com base no trabalho realizado por Hering et al. (1997). A coagulação foi realizada em béchers de 500 mL usando um volume de 200,00 mL de solução e as amostras tiveram seus valores de pH ajustados com soluções de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> e NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>. O

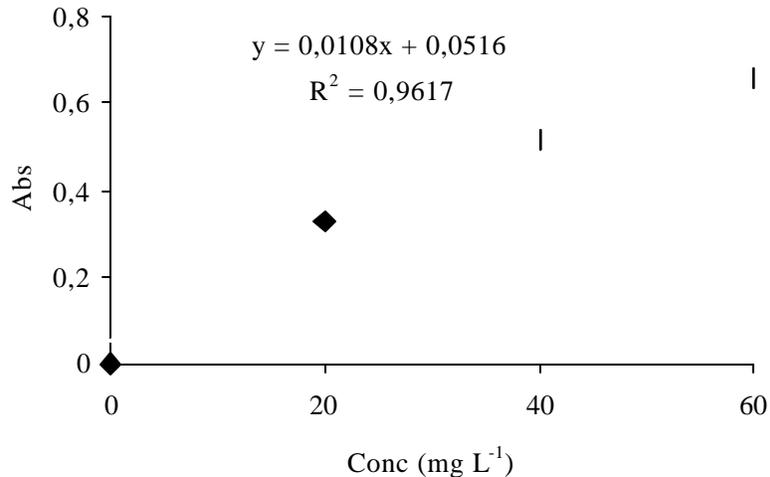
ajuste do pH foi feito antes da adição do coagulante. Após o ajuste do pH a coagulação se deu em três etapas: 1 minuto em agitação rápida (100 rpm); 30 minutos em agitação lenta (45 rpm) e 15 minutos em repouso. As soluções foram filtradas em membranas de nitrato-celulose 0,45  $\mu\text{m}$ , acidificadas com  $\text{HCl}$  3  $\text{molL}^{-1}$  até pH 1 e acondicionadas em frascos plásticos de polietileno para que fossem analisadas no máximo em uma semana. Como a solução contendo o arsênio desorvido com fosfato é extraída do resíduo que é rico em zinco e cádmio, esta teve, além dos teores de arsênio, também os teores de zinco determinados. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

### **3.8 Remoção do Arsênio por Adsorção em Pirita**

Os testes de adsorção foram feitos em soluções-padrão contendo 128  $\mu\text{g L}^{-1}$  de arsênio e na solução após dessorção com dihidrogenofosfato de potássio em valores de pH 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 e 9,0. A pirita bruta foi macerada em gral e passada em peneiras com aberturas de 0,850 mm e 0,177 mm, obtendo-se desta forma, duas granulometrias diferentes. Os testes foram feitos em bechers de 200 mL usando um volume de 100,00 mL de solução e 1,000 g de pirita e as amostras tiveram seus valores de pH ajustados com soluções de  $\text{HCl}$  0,5  $\text{molL}^{-1}$  e  $\text{CaCO}_3$  1  $\text{molL}^{-1}$ . O ajuste de pH foi feito antes da adição da pirita. As soluções ficaram sob agitação constante durante seis horas e a cada hora recolheu-se uma amostra que foi filtrada, acidificada com 3 mL de ácido nítrico concentrado e acondicionada em frasco plástico de polietileno para posterior análise. Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Otimização da Metodologia para a Determinação de Arsênio por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos



**Figura 7.** Curva de calibração obtida após ajuste da metodologia para a determinação de arsênio

### 4.2 Validação da Metodologia Analítica para Determinação de Arsênio

A concentração de arsênio no material certificado é  $0,038 \text{ mg Kg}^{-1}$  e o valor encontrado para a média das cinco repetições foi  $0,041 \text{ mg Kg}^{-1}$  com desvio-padrão de 0,006.

### 4.3 Influência do pH na Quantidade de Arsênio Removida do Resíduo por Diferentes Extratores

Analisando a Tabela 10 observa-se que grande parte do arsênio foi extraída com os extratores tampão e tampão+ácido ascórbico. Segundo Wenzel (2001), os extratores simples tampão e tampão+ácido ascórbico extraem o arsênio das seguintes frações químicas: trocável, adsorvida especificamente, e ligado à óxidos de ferro. Como o extrator sulfato de amônio não extraiu arsênio numa quantidade detectável e o dihidrogenofosfato de amônio extraiu apenas pequenas quantidades, possivelmente, a maior parte do arsênio removido estava ligado aos óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de ferro.

Verifica-se também, na Tabela 10 que a diminuição do pH do resíduo, isto é, em valores de pH entre 4,3 e 5,1, houve uma redução da quantidade de arsênio extraída. No entanto, com a elevação do pH para valores entre 6,2 e 7,0, observou-se um aumento da quantidade extraída.

De acordo com Sadiq (1997), o arsênio em ambientes naturais oxidados encontra-se, predominantemente, na forma de oxiânions. Em valores de pH entre 4,3 e 7,0, a espécie predominante é a  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ . O resíduo utilizado neste trabalho é constituído basicamente de óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de ferro (Pinheiro, 2003). Estes minerais secundários apresentam valores de ponto de carga zero relativamente elevados. A redução do pH a valores entre 4,3 e 5,6, provavelmente, conferiu uma carga líquida positiva a superfície desse mineral e nos valores entre 6,2 e

7,0, um aumento da carga líquida negativa. Dessa forma, com a diminuição do pH natural do resíduo (5,6) ocorreu uma maior afinidade desses oxianions com a superfície dos óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de ferro aumentando, conseqüentemente, a retenção e diminuindo a extração. A elevação do pH fez com que essa afinidade fosse reduzida, diminuindo a retenção e aumentando a extração. Segundo Sposito (1989), uma das evidências da adsorção específica dos oxianions de arsênio na superfície dos óxidos de ferro é a sua ocorrência em valores de pH acima do ponto de carga zero. No entanto, esse tipo de adsorção é favorecida quando os valores de pH se encontram abaixo do ponto de carga zero. O aumento da adsorção do arsênio com o decréscimo do pH tem sido observado em vários trabalhos (Polemio et al., 1982b; Anderson et al., 1976; Hsia et al., 1982).

**Tabela 10.** Teor de As extraído com diferentes extratores em diferentes valores de pH do resíduo da Ingá

pH	EXTRATORES				
	Sulf. Amônio	μgkg <sup>-1</sup>			Total
		DHPA	Tampão	Tampão+HAsc	
4,3	<LD	311±113*	1.439±43	1.638±105	6.278±206
5,1	<LD	620±117	1.507±76	2.537±229	6.278±206
5,6	<LD	891±97	1.411±66	2.007±148	6.278±206
6,2	<LD	882±132	2.443±119	3.588±264	6.278±206
7,0	<LD	1.018±99	2.418±155	2.934±403	6.278±206

Sulf. Amônio. extração com sulfato de amônio

DHPA. extração com dihidrogeno fosfato de amônio

Tampão. extração com tampão oxalato de amônio/ácido oxálico (pH 3,25)

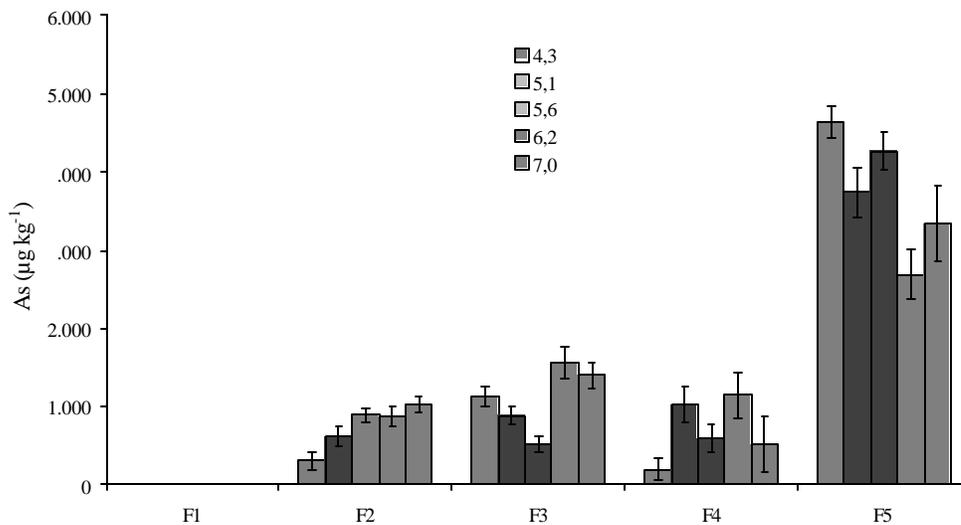
Tampão+Hasc. extração com tampão oxalato de amônio/ácido oxálico (pH 3,25) e ácido ascórbico

Total. digestão ácida

\*Cada valor corresponde à média de cinco repetições ± erro padrão

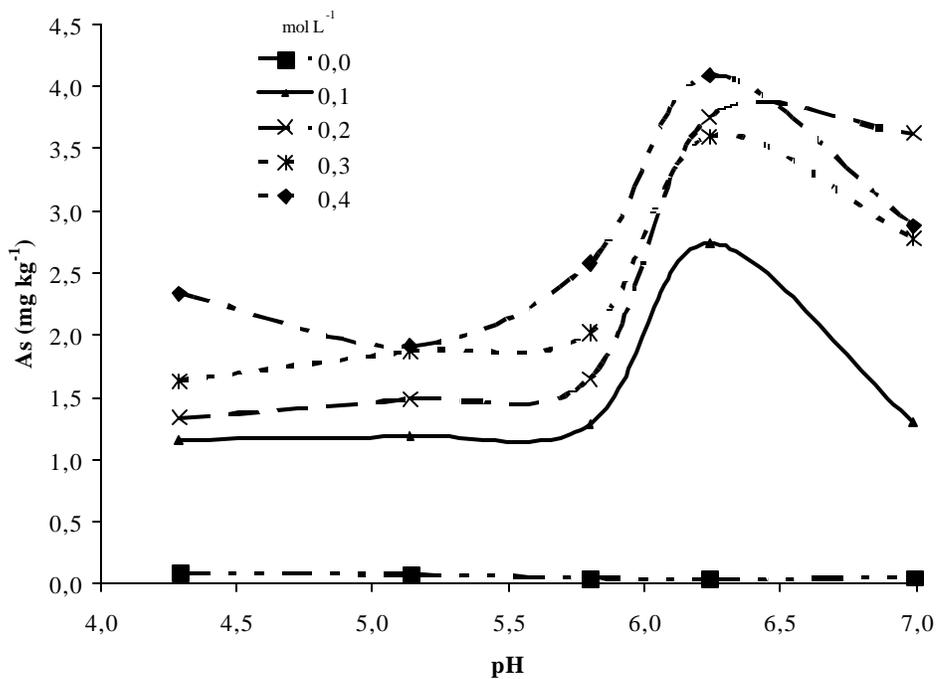
#### 4.4 Fracionamento do Arsênio nas Diferentes Formas Químicas do Resíduo

Podemos verificar através dos dados da Figura 9 que à medida que o pH decresceu aumentou a porcentagem de arsênio associado à fração F5. No entanto, nas frações F2, F3 e F4, o decréscimo do pH reduziu a quantidade extraída. Esses resultados, provavelmente, são decorrentes da maior adsorção desse elemento em valores mais baixos de pH, conforme discutido anteriormente. A redução do pH, muito provavelmente, levou à migração de parte do arsênio das frações mais lábeis (F2, F3 e F4) para F5, reduzindo, como conseqüência, a solubilidade desse elemento e a sua toxicidade. A associação do arsênio com os óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de ferro tem sido verificada em vários trabalhos (Hsia et al., 1982; Waychunas et al., 1993). Segundo Geenland (1975), a dependência das cargas positivas nas superfícies das argilas com o pH pode ser a responsável pela associação encontrada entre o arsênio e os óxidos de ferro e alumínio e argilas silicatadas. Em solos ácidos onde existem as partículas carregadas positivamente, a adsorção de arsênio pode ser observada.



**Figura 8.** Teor de As ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) nas diferentes frações químicas e em diferentes valores de pH do resíduo da Ingá

#### 4.5 Dessorção de Arsênio com Fosfato

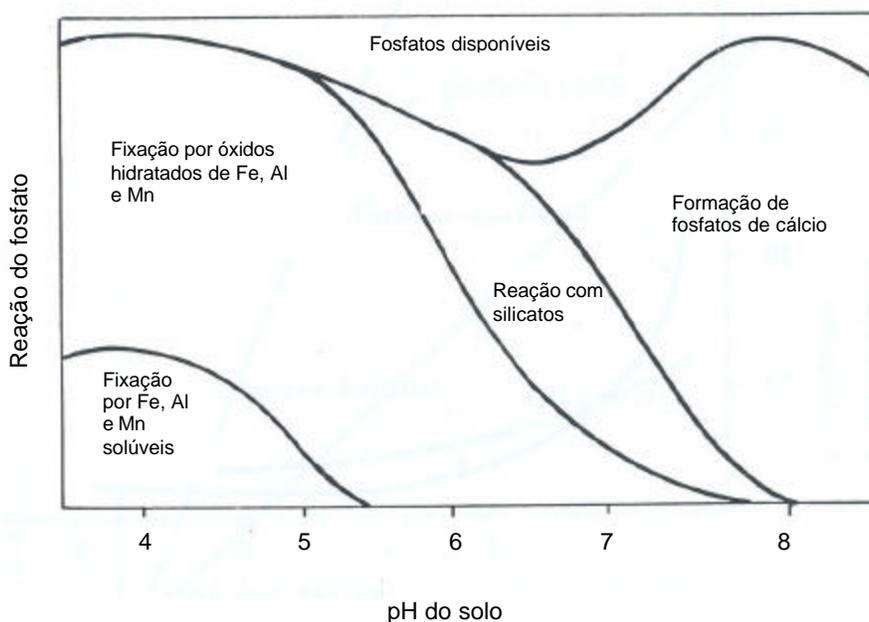


**Figura 9.** Teor de As ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) desorvido com  $\text{KH}_2\text{PO}_4$

Observa-se na Figura 9, que em todas as concentrações de dihidrogenofosfato de potássio, há uma mesma tendência, isto é, na faixa de pH entre 4,0 e 5,8, aproximadamente, a quantidade de arsênio desorvida apresentou um pequeno incremento. A partir de pH 5,8 esse incremento foi bastante acentuado, atingindo no pH 6,2, a máxima desorção, correspondendo a 70% do total de arsênio no resíduo.

Entretanto, em valores de pH acima de 6,2 ocorreu um decréscimo brusco da quantidade de arsênio removida em todas as concentrações de fosfato.

Por causa da sua alta afinidade com o oxigênio, o arsênio é comumente encontrado na forma de oxianions na solução do solo (Sadiq, 1997). A Figura 3 mostra a distribuição das espécies de As (V) em função do pH. Na faixa de pH entre 4,0 e 6,4, a espécie aniônica predominante é a espécie monovalente. Em pH 6,96, que é o valor do  $pK_{a2}$  do ácido arsênico, as concentrações das espécies aniônicas monovalentes e divalentes são iguais. Com isso, podemos inferir que a redução brusca da dessorção do arsênio a partir dos valores de pH acima do  $pK_{a2}$  pode estar ligada ao aumento da concentração da espécie aniônica divalente, de menor solubilidade do que a espécie aniônica monovalente, formando compostos de menor solubilidade com os cátions da solução. Não podemos descartar a possibilidade da solução de fosfato ter a sua solubilidade reduzida em valores de pH superiores a 6,0, ao formar compostos de baixa solubilidade, principalmente com o cálcio conforme pode ser verificado na **Figura 10**. Os íons cálcio seriam provenientes da adição de "leite de cal" na etapa de neutralização do ácido livre como mostra a **Figura 2**.



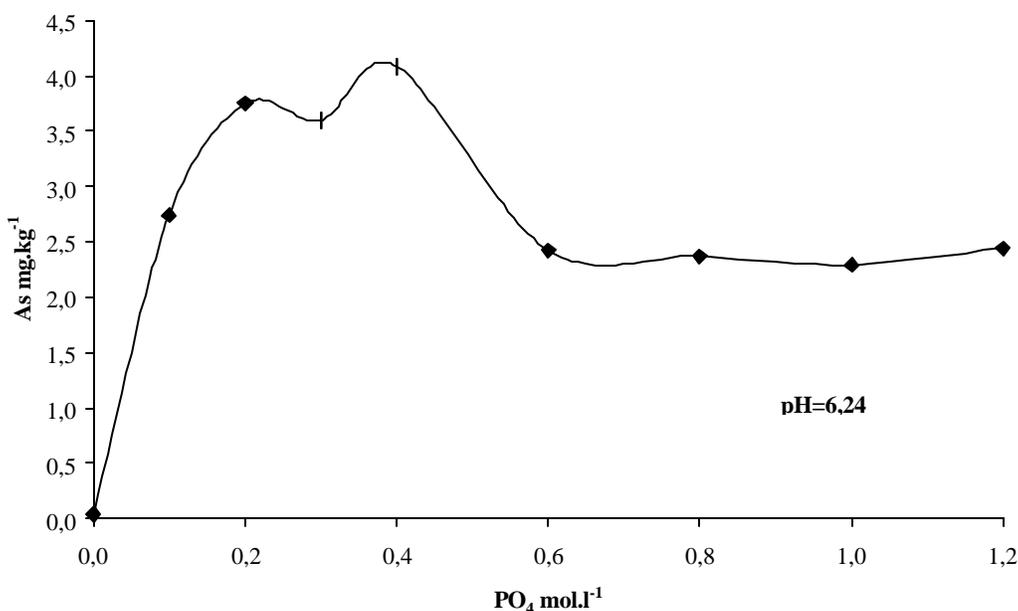
**Figura 10.** Relação entre pH e reação do fosfato

(Fonte: Malavolta, 1976)

#### 4.6 Dessorção de Arsênio com Fosfato a pH Constante

A Figura 11 apresenta os resultados da dessorção do arsênio em pH 6,2 com concentrações crescentes de dihidrogenofosfato de potássio, variando entre 0,0 e 1,2 mol L<sup>-1</sup>. Observa-se que a dessorção se eleva bruscamente até concentração de 0,2 mol L<sup>-1</sup> de dihidrogenofosfato de potássio, estabilizando, posteriormente, entre 0,2 e 0,4 mol L<sup>-1</sup>, decrescendo bruscamente entre 0,4 e 0,6 mol L<sup>-1</sup> e novamente se estabilizando entre 0,6 e 1,2 mol L<sup>-1</sup>. Como o valor do pH foi constante e variou-se apenas a concentração de dihidrogenofosfato de potássio, possivelmente, a dessorção diferenciada não foi decorrente da espécie aniônica predominante. A redução da dessorção a partir de 0,4 mol L<sup>-1</sup> de dihidrogenofosfato de potássio deveu-se, possivelmente, à uma seqüência de alterações de carga na matriz dos óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de ferro. Inicialmente, houve uma elevação da carga líquida

negativa na superfície desses óxidos e conseqüente redução do ponto de carga zero decorrente da adsorção específica de fosfato na superfície dos óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de ferro acarretando um aumento de 2 mmol de carga negativa 100 g<sup>-1</sup> de óxido de ferro (Sposito, 1989). Esse resíduo apresenta uma elevada concentração de zinco solúvel em água como mostra a Tabela 7, ou seja, 1755 mg L<sup>-1</sup>. Como o mecanismo de adsorção de zinco na superfície de óxidos é também através da adsorção específica, o aumento de carga negativa provocado pela concentração elevada de fosfato, provavelmente, aumentou a adsorção específica de zinco levando, dessa forma, à um incremento de carga positiva na superfície. Possivelmente, parte do arsênio desorvido se redistribuiu nessas novas cargas positivas, sendo novamente adsorvido. Como conseqüência, o arsênio teve sua concentração na solução diminuída. Uma outra hipótese para explicar esse resultado seria decorrente da seqüência de reações que levaram à alterações de carga na superfície dos óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de ferro do resíduo. Possivelmente, essas reações foram intensificadas pela elevação da força iônica provocada pelo aumento da concentração de potássio do dihidrogenofosfato de potássio. A elevação da força iônica acarretou a compressão da dupla camada iônica difusa (Sposito, 1989) aproximando os oxianions de arsênio presentes na solução das cargas positivas da superfície, e as geradas pela adsorção de zinco, dificultando a sua desorção pelo fosfato.



**Figura 11.** Teor de As (mg kg<sup>-1</sup>) desorvido com KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> em pH constante

#### 4.7 Remoção do Arsênio por Coagulação

Através dos dados da Tabela 11 verifica-se uma redução na remoção do arsênio da solução-padrão com o aumento do pH. A redução mais pronunciada foi observada em pH 9, correspondendo à aproximadamente 50% do arsênio removido na faixa de pH entre 4 e 6. Essa redução brusca deveu-se, provavelmente, ao valor do ponto de carga zero dos óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de ferro. Segundo Sadiq (1997), o ponto de carga zero dos óxidos de ferro está em torno de pH 9,0 (Figura 5). Como foi discutido anteriormente, em valores de pH acima do ponto de carga zero, a superfície apresenta uma carga líquida negativa, logo, a adsorção do arsênio é reduzida, e conseqüentemente, a remoção por coagulação, é menor. Observa-se também que a dose do coagulante não

teve influência na taxa de remoção do arsênio na faixa de pH estudada (Hering et al., 1995).

**Tabela 11.** Porcentagem de As removido com  $\text{FeCl}_3$  em solução-padrão contendo  $128 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de As.

DOSE ( $\text{mg L}^{-1}$ )	pH					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
	%					
8,5	85,7±0,8*	87,8±2,7	86,1±3,6	79,3±0,6	73,3±1,7	46,5±0,9
17,0	76,6±1,9	79,8±8,0	69,7±3,5	79,0±3,8	73,9±2,0	47,2±1,9
25,5	82,1±4,0	80,1±4,9	76,9±4,0	74,6±3,4	61,7±3,2	52,1±2,3
34,0	81,6±2,9	86,0±7,4	81,5±4,1	73,6±7,6	70,1±2,5	51,1±2,2
42,5	85,1±3,2	80,7±3,4	75,8±15,1	81,1±7,6	61,0±3,3	49,7±2,8

\*Cada valor corresponde à média de cinco repetições ± erro padrão

Os resultados da Tabela 12 mostram que a remoção do arsênio da solução-padrão com sulfato de alumínio foi menos efetiva do que com o cloreto férrico. A máxima remoção foi alcançada em valores de pH entre 4,0 e 6,0, correspondendo a 74% do arsênio total presente na solução. Nos valores de pH entre 4,0 e 6,0, não houve diferença significativa da porcentagem removida, no entanto, acima de pH 6,0, a remoção apresentou redução significativa. Em ambos os ensaios trabalhou-se com a mesma faixa de valores de pH, isto é, entre 4,0 e 9,0, sem levar em consideração os valores do ponto de carga zero desses dois compostos. Conforme verificado, anteriormente, para o cloreto férrico, a redução significativa da porcentagem removida, ocorreu em pH 9,0, próximo a ponto de carga zero dos oxi-hidróxidos de ferro. Naturalmente, como o ponto de carga zero dos oxi-hidróxidos de alumínio se encontra próximo a 6,0, era de se esperar uma redução mais pronunciada da quantidade de arsênio removida, acima desse pH. Para a remoção com o sulfato de alumínio também não foi observado efeito da dose do coagulante.

**Tabela 12.** Porcentagem de As removido com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  em solução-padrão contendo  $128 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de As.

DOSE ( $\text{mg L}^{-1}$ )	pH					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
	%					
70	74,2±1,4*	81,9±4,8	74,9±6,6	62,8±1,1	52,0±8,4	3,6±0,7
140	57,9±3,5	63,6±4,4	45,5±6,2	62,2±1,0	53,0±9,1	5,0±3,4
210	67,7±3,3	64,1±3,8	58,5±14,5	54,2±6,1	31,0±16,6	13,8±3,7
280	66,8±3,2	74,9±3,3	66,7±7,4	52,6±3,6	46,1±4,5	12,0±4,0
350	73,3±3,8	65,3±6,1	56,4±7,2	65,9±3,7	47,8±5,9	9,5±2,0

\*Cada valor corresponde à média de cinco repetições ± erro padrão

A remoção do arsênio com cloreto férrico, da solução após dessorção com dihidrogenofosfato de potássio em pH constante, foi bem menos efetiva que na solução-padrão de arsênio, como mostra a Tabela 14, isto é, cerca de dez vezes menor. Neste caso, não houve efeito do pH e nem da dose de coagulante. Como mostra a Figura 2, no início do processo de extração do zinco, a calamina é tratada com ácido sulfúrico na unidade de lixiviação. Esse tratamento é feito para que os metais sejam solubilizados na forma de sulfatos. O zinco presente na solução após a dessorção, na concentração de  $7000 \mu\text{g L}^{-1}$ , provavelmente, está associado ao íon sulfato. Como a concentração de zinco nesta solução é cerca de 55 (cinquenta e cinco) vezes maior que a concentração de arsênio, é de se esperar, que os ânions sulfato e o fosfato adicionados, excedentes, estejam competindo com o íon arseniato, por ação de massa, pelos sítios na superfície dos óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de ferro, conforme Hering et al. (1996). Essas reações físico-químicas são favorecidas pela adsorção paralela do zinco na superfície dos óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de ferro, como pode ser verificado na Tabela 15. Os resultados observados nessa tabela demonstram que a remoção do zinco nessa solução ocorreu em função do aumento do pH, embora em valores de pH entre 4,0 e 8,0, o aumento tenha sido relativamente discreto. Acima de pH 9,0, independentemente da concentração de cloreto férrico, praticamente todo zinco foi removido da solução. A elevada remoção de zinco em valores de pH acima de 9,0, possivelmente, é decorrente da geração de cargas negativas, já que esses valores de pH estão acima do ponto de carga zero dos óxidos de ferro. A elevada remoção de zinco através da adsorção específica mostrada na Tabela 15, irá aumentar o número de cargas positivas nas superfícies dos óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de ferro e também a competição dos ânions presentes na solução por essas cargas. Conforme discutido anteriormente, o sulfato e o fosfato, ânions predominantes na solução, estariam saturando os sítios positivos, dificultando a remoção do arsênio da solução.

**Tabela 13.** Porcentagem de As removido com  $\text{FeCl}_3$  em solução após dessorção com  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  em pH constante.

DOSE ( $\text{mg L}^{-1}$ )	pH					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
	%.-----					
8,5	5,9±1,0*	7,2±1,0	5,6±2,0	8,0±2,0	8,3±2,0	5,8±1,0
17,0	5,2±1,0	6,4±1,0	7,8±1,0	5,2±1,0	4,8±2,0	5,6±2,0
25,5	7,5±2,0	7,3±2,0	7,7±2,0	9,1±2,0	10,6±1,0	8,6±2,0
34,0	7,9±3,0	5,1±2,0	6,8±1,0	6,5±1,0	6,5±1,0	7,9±2,0
42,5	6,0±2,0	7,4±2,0	5,2±1,0	7,0±1,0	5,7±1,0	8,7±2,0

\*Cada valor corresponde à média de cinco repetições ± erro padrão

A Tabela 15 mostra que a remoção do arsênio com sulfato de alumínio na solução após dessorção com dihidrogenofosfato de potássio em pH constante, também foi menos efetiva que na solução-padrão de arsênio. Da mesma forma que na solução-padrão, o cloreto férrico foi mais eficiente que o sulfato de alumínio na remoção do arsênio da solução. A maior eficiência de remoção do arsênio com o cloreto férrico quando comparada com o sulfato de alumínio, tem sido verificada em vários trabalhos

(Harper e Kingham, 1992; Cheng et al., 1994; Scott et al., 1995; Hering et al., 1996; Gullledge e O'Connor, 1973).

A baixa remoção do arsênio da solução após dessorção com dihidrogenofosfato de potássio em pH constante, usando o sulfato de alumínio como coagulante é decorrente das mesmas razões discutidas para o cloreto férrico. No entanto, algumas diferenças podem ser observadas no que diz respeito à remoção do zinco. Nos valores de pH, principalmente 5,0, 8,0 e 9,0, ocorreu uma maior remoção de zinco nas maiores doses do coagulante, conforme mostra a Tabela 16. De forma análoga, a remoção do zinco aumentou com o pH, sendo que o aumento mais acentuado ocorreu em valores de pH superiores à 5,0, ou seja, em valores acima do ponto de carga zero dos oxidróxidos de alumínio.

**Tabela 14.** Porcentagem de As removido com  $Al_2(SO_4)_3$  em solução após dessorção com  $KH_2PO_4$  em pH constante.

DOSE (mg L <sup>-1</sup> )	pH					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
	%					
70	4,0±2,0*	4,8±1,0	3,7±1,0	6,1±3,0	6,5±2,0	3,9±1,0
140	3,3±1,0	4,5±1,0	5,9±2,0	3,3±2,0	2,9±2,0	3,7±2,0
210	5,7±2,0	5,4±1,0	5,8±2,0	7,2±1,0	8,8±2,0	6,7±1,0
280	6,1±2,0	3,2±2,0	5,0±3,0	4,6±1,0	4,6±1,0	6,1±2,0
350	4,2±4,0	5,6±1,0	3,3±1,0	5,1±2,0	3,8±3,0	6,9±1,0

\*Cada valor corresponde à média de cinco repetições ± erro padrão

**Tabela 15.** Porcentagem de Zn removido com  $FeCl_3$  em solução após dessorção com  $KH_2PO_4$  em pH constante.

DOSE (mg L <sup>-1</sup> )	pH					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
	%					
8,5	44,5±3,0*	48,6±1,0	58,8±1,0	60,7±0,0	67,8±2,0	97,2±0,0
17,0	43,4±2,0	51,5±1,0	60,1±2,0	57,0±0,0	86,8±3,0	84,4±1,0
25,5	45,1±1,0	58,9±0,0	59,8±2,0	60,4±0,0	91,4±0,0	96,6±0,0
34,0	48,1±2,0	59,0±1,0	51,6±2,0	53,0±0,0	84,7±5,0	95,6±0,0
42,5	42,0±2,0	59,2±2,0	56,0±1,0	57,7±0,0	86,8±1,0	95,4±0,0

\*Cada valor corresponde à média de cinco repetições ± erro padrão

**Tabela 16.** Porcentagem de Zn removido com  $Al_2(SO_4)_3$  em solução após dessorção com  $KH_2PO_4$  em pH constante.

DOSE ( $mg L^{-1}$ )	pH					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
	%.-----					
70	38,8±1,0*	47,4±2,0	57,8±4,0	62,0±2,0	70,4±2,0	64,8±,0
140	46,6±1,0	50,5±1,0	56,1±2,0	57,1±1,0	75,9±11,0	94,2±0,0
210	39,4±2,0	57,7±1,0	53,1±4,0	61,0±1,0	92,0±0,0	95,6±0,0
280	53,7±3,0	59,2±2,0	50,3±2,0	51,5±1,0	83,3±2,0	95,9±0,0
350	39,2±2,0	64,9±4,0	54,8±2,0	58,3±0,0	87,4±1,0	95,1±0,0

\*Cada valor corresponde à média de cinco repetições ± erro padrão

#### 4.8 Remoção do Arsênio por Adsorção em Pirita

As Tabelas 18 e 19 apresentam os dados referentes à remoção do arsênio da solução-padrão pela pirita, em duas granulometrias, em diferentes tempos de contato e valores de pH. Observa-se que a pirita mais fina ( $\varnothing < 0,177$  mm) removeu quantidades de arsênio cerca de 3 (três) a 4 (quatro) vezes maiores que a pirita com granulometria mais grosseira ( $0,177 \text{ mm} < \varnothing < 0,850$  mm). Para a pirita com a maior granulometria observa-se o efeito do tempo, efeito este que não é observado para a granulometria mais fina. A maior remoção é decorrente da maior superfície de contato oferecida pela granulometria mais fina (Oliveira, 2003).

**Tabela 17.** Porcentagem de As removido com pirita com granulometria entre 0,177 mm e 0,850 mm em solução-padrão contendo  $128 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de As.

Tempo (hora)	pH					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
	%.-----					
1,0	23,9±3,8*	19,6±0,8	14,1±2,3	18,9±1,2	19,7±4,5	16,3±3,1
2,0	17,1±7,3	15,4±6,9	19,8±2,5	17,8±7,7	25,0±9,1	25,3±7,4
3,0	18,2±3,6	24,5±3,9	26,1±8,2	30,2±2,9	22,5±1,9	22,1±7,0
4,0	16,1±3,4	13,6±6,6	29,6±8,5	37,2±2,5	19,0±5,8	28,7±7,7
5,0	13,1±3,4	28,8±3,4	19,2±5,8	25,4±5,3	26,1±0,1	22,1±9,4
6,0	25,3±4,6	23,6±3,4	29,8±2,8	21,0±5,6	11,1±0,7	21,4±2,0

\*Cada valor corresponde à média de cinco repetições ± erro padrão

**Tabela 18.** Porcentagem de As removido com pirita com granulometria menor que 0,177 mm em solução-padrão contendo 128  $\mu\text{g L}^{-1}$  de As.

Tempo (hora)	pH					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
	%. —————					
1,0	60,1±0,2*	59,6±0,2	58,7±0,1	60,8±0,5	62,7±2,2	63,2±2,4
2,0	61,7±0,3	60,2±0,2	59,6±0,1	65,3±1,9	65,9±0,9	63,9±2,6
3,0	62,0±0,2	62,6±0,2	62,9±0,8	65,2±0,2	63,0±2,1	65,2±1,1
4,0	65,1±1,1	64,3±0,2	63,5±0,3	65,1±1,2	60,8±2,5	65,5±0,7
5,0	67,3±0,6	64,0±0,2	64,0±0,3	66,6±0,1	66,4±0,1	65,2±2,1
6,0	67,1±0,4	63,8±0,2	65,4±0,3	65,0±0,1	64,4±0,4	64,9±1,9

\*Cada valor corresponde à média de cinco repetições  $\pm$  erro padrão

Nas Tabelas 20 e 21 são encontrados os teores de arsênio removidos pela pirita, nas duas granulometrias, na solução após dessorção com dihidrogenofosfato de potássio em pH constante. De forma análoga à observada para a solução-padrão, a pirita com a granulometria mais fina foi mais eficiente, removendo, em média, 2 (duas) a 3 (três) vezes mais arsênio que a pirita mais grosseira. Da mesma forma também, observa-se o efeito do tempo para a pirita mais grosseira, ou seja, uma maior remoção com um maior tempo de contato.

A remoção do arsênio com a pirita, nas duas granulometrias, apresentou a mesma tendência, ou seja, um aumento da taxa de remoção em valores de pH entre 4,0 e 6,0 e estabilizando nesses valores até pH 9,0. A elevação da taxa de remoção do arsênio até pH 6,0, possivelmente, é causada pelo valor do ponto de carga zero da pirita, que está em torno de 6,5 (Zouboulis et al., 1993). A estabilidade observada em valores de pH entre 6,0 e 9,0, em ambas as granulometrias, possivelmente está associada à dinâmica do zinco. Conforme discutido anteriormente, para a coagulação com cloreto férrico e com sulfato de alumínio, a solução após dessorção com dihidrogenofosfato de potássio em pH constante, tem uma concentração de zinco cerca de 55 (cinquenta e cinco) vezes maior que a concentração de arsênio, sendo que os ânions associados ao zinco, muito provavelmente, são o sulfato e o fosfato.

**Tabela 19.** Porcentagem de As removido com pirita com granulometria entre 0,177 mm e 0,850 mm em solução após dessorção com  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  em pH constante.

Tempo (hora)	pH					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
	%.-----					
1,0	6,9±2,0*	9,5±1,1	17,8±4,0	10,6±2,9	11,1±2,0	12,4±1,8
2,0	7,0±4,0	10,3±3,4	19,1±2,0	8,3±0,6	11,7±4,6	7,4±0,5
3,0	11,2±4,4	9,3±2,7	15,6±2,9	14,7±3,8	10,9±2,3	12,9±2,5
4,0	10,3±4,6	13,3±1,6	18,5±2,6	16,9±4,4	19,0±1,4	14,7±2,7
5,0	13,9±3,4	17,3±4,9	12,2±1,9	13,8±5,1	12,0±3,6	16,2±3,8
6,0	13,6±3,7	14,0±1,3	9,5±2,9	13,0±2,9	15,1±2,1	15,9±2,2

\*Cada valor corresponde à média de cinco repetições ± erro padrão

**Tabela 20.** Porcentagem de As removido com pirita com granulometria menor que 0,177 mm em solução após dessorção com  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  em pH constante

Tempo (hora)	pH					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
	%.-----					
1,0	17,0±0,0*	19,8±1,1	23,7±5,4	48,4±30,2	26,5±7,5	31,7±3,9
2,0	21,9±2,4	29,1±4,7	25,1±5,5	21,5±2,3	31,1±3,3	26,5±4,9
3,0	27,8±2,4	20,1±0,2	19,3±0,7	26,0±7,8	22,2±3,3	24,6±5,9
4,0	27,7±2,9	23,5±4,2	30,1±3,5	23,9±4,9	23,4±5,7	21,8±6,1
5,0	25,0±2,3	27,2±5,7	30,6±6,4	21,4±0,6	25,1±5,5	30,7±3,4
6,0	20,4±0,5	26,9±4,6	26,1±3,6	21,2±2,3	23,3±2,8	30,1±6,4

\*Cada valor corresponde à média de cinco repetições ± erro padrão

Como pode-se verificar nas Tabelas 22 e 23, a pirita com granulometria mais fina foi capaz de remover, todo zinco da solução, em pH 9,0. A adsorção de zinco na superfície da pirita gerou um aumento de carga líquida positiva, provavelmente, deslocando o ponto de carga zero desse mineral para valores mais elevados de pH. Esse aumento do ponto de carga zero poderia justificar a estabilidade na remoção do arsênio em valores de pH entre 6,0 e 9,0, conforme discutido anteriormente. A baixa eficiência da pirita na remoção do arsênio na solução após dessorção com dihidrogenofosfato de potássio em pH constante, quando comparada à solução-padrão, pode ser decorrente da provável alta concentração de íons sulfato e fosfato na solução competindo com o arsênio pelos sítios positivos na superfície da pirita.

**Tabela 21.** Porcentagem de Zn removido com pirita com granulometria entre 0,177 mm e 0,850 mm em solução após dessorção com  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  em pH constante

Tempo (hora)	pH					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
	%					
1,0	10,4±27,6*	10,8±2,9	72,4±0,8	28,6±14,5	47,8±11,7	31,8±3,1
2,0	24,2±20,6	37,4±22,8	55,5±1,4	64,1±15,3	70,4±11,7	74,5±4,3
3,0	20,3±79,6	24,1±39,2	54,0±5,3	71,5±14,0	73,0±0,0	68,3±2,3
4,0	65,9±9,7	81,3±17,8	58,7±12,9	75,5±10,2	74,7±0,0	52,6±2,0
5,0	51,8±13,4	78,8±16,8	68,9±8,3	76,6±12,6	78,0±0,0	61,4±2,6
6,0	51,9±13,9	51,0±23,8	72,9±12,7	75,0±9,3	76,0±0,0	43,7±1,0

\*Cada valor corresponde à média de cinco repetições ± erro padrão

**Tabela 22.** Porcentagem de Zn removido com pirita com granulometria menor que 0,177 mm em solução após dessorção com  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  em pH constante.

Tempo (hora)	pH					
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
	%					
1,0	0,0±0,0*	53,8±2,3	96,6±0,8	99,8±0,1	99,9±0,1	100,0±0,0
2,0	0,0±0,0	48,7±0,9	95,4±0,7	99,7±0,1	100,0±0,1	100,0±0,0
3,0	1,9±0,6	50,5±4,8	96,7±0,7	99,7±0,1	100,0±0,1	99,9±0,0
4,0	3,0±0,4	51,0±0,0	97,5±0,2	99,8±0,1	100,0±0,1	100,0±0,0
5,0	2,2±0,8	78,8±0,0	97,0±3,0	99,7±0,1	99,9±0,1	100,0±0,0
6,0	2,2±0,9	81,3±0,0	97,4±0,2	99,7±0,1	99,9±0,1	100,0±0,0

\*Cada valor corresponde à média de cinco repetições ± erro padrão

Por causa da forte interferência dos íons zinco presentes na solução após dessorção com dihidrogenosfosfato de potássio, como sugestão, propõe-se a realização de novos ensaios com o objetivo de aumentar a taxa de remoção do arsênio. Após a remoção de uma grande parte do zinco da solução, tanto por coagulação quanto por adsorção em pirita, os procedimentos seriam repetidos, tentando, desta forma, remover uma maior quantidade de arsênio.

## 5. CONCLUSÕES

O fracionamento mostrou que a maior parte do arsênio presente no resíduo da Cia Mercantil Ingá está ligada à fração residual. Em decorrência das cargas negativas características dos óxiânions de arsênio, o aumento do pH faz com que este elemento se desloque para as frações mais lábeis, o que acarreta um aumento da sua solubilidade e da sua toxicidade. Já a diminuição do pH torna o arsênio menos disponível, ou seja, mais retido nas superfícies dos óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de ferro, presentes no resíduo.

O dihidrogenofosfato de potássio mostrou ser bastante eficiente na dessorção do arsênio presente no resíduo, conseguindo dessorver cerca de 70% deste elemento em pH 6,2 e com uma solução de dihidrogenofosfato de potássio com concentração  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ .

Para a remoção do arsênio por coagulação, o cloreto férrico foi mais eficiente que o sulfato de alumínio. Para uma solução-padrão contendo  $128 \mu\text{g L}^{-1}$  de arsênio, cerca de 80% da concentração total deste elemento. Entretanto, o sulfato de alumínio removeu, de uma solução com a mesma concentração de arsênio, algo em torno de 70% do arsênio.

Numa solução contendo  $128 \mu\text{g L}^{-1}$  de arsênio e  $7000 \text{ mg L}^{-1}$  de zinco, a eficiência destes coagulantes se torna bastante reduzida, o que mostra que o zinco interferiu, negativamente, na eficiência do coagulante, na remoção do arsênio. Embora a taxa de remoção do arsênio tenha sido menor, a do zinco foi bastante significativa. Na remoção do zinco, o cloreto férrico também foi mais eficiente que o sulfato de alumínio.

Na remoção do arsênio pela pirita, observou-se que a granulometria tem forte influência na taxa de remoção deste elemento. Para uma solução-padrão contendo  $128 \mu\text{g L}^{-1}$  de arsênio, usando uma pirita com granulometria menor que  $0,177 \text{ mm}$ , é possível alcançar uma taxa de remoção próxima de 65%, enquanto que uma granulometria mais grosseira, ou seja, entre  $0,177 \text{ mm}$  e  $0,850 \text{ mm}$ , este valor não ultrapassa 30%.

Além da granulometria, uma alta concentração de íons zinco na solução também interfere na remoção do arsênio pela pirita. Para a solução contendo  $128 \mu\text{g L}^{-1}$  de arsênio e  $7000 \text{ mg L}^{-1}$  de zinco, a remoção do arsênio foi reduzida, mas em contrapartida, a remoção do zinco foi bastante significativa, podendo chegar perto de 100 % do zinco. De forma análoga ao arsênio, a remoção do zinco foi mais efetiva com a pirita com granulometria menor que  $0,177 \text{ mm}$ .

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKHTLER, H.; BUTLER, L.; BRANZ, S.; CARTLEDGE, F.; TITTLEBAUM, M. Immobilization of As, Cd, Cr and Pb-containing soils by using cement or pozzolanic fixing agents. *J. Hazard. Material* 24: 145-155, 1990.
- ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soils. London: Blackie A & P, 368p, 1995.
- ANDERSON, M. A.; FERGUSON, J. F.; GAVIS, J. Arsenate adsorption on amorphous aluminum hydroxide. *J Colloid. Interface Sci.* 54 (3): 391-399, 1976.
- ANDERSON, M. A.; MALOTKY, D. T. The adsorption of photolyzable anions on hydrous oxides at isoelectric pH. *J Colloid. Interface Sci.* 72: 413-427, 1979.
- ANDERSON, R. K.; THOMPSON, M.; CULBARD, E. Selective reduction of arsenic species by continuous hydride generation. Part I. Reaction media. *Analyst* 111: 1143-1152, 1986.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Amostragem de resíduos sólidos. São Paulo, Projeto 1.63.02-004, 1987. 25p.
- BALLIN, O.; KRUSE, R. RUSSEL. H.A. Determination of total arsenic and speciation of arsenobetaine in marine fish by means of reaction - headspace gas chromatography utilising flame - ionization detection and element specific spectrometric detection. *Fresenius J. Anal. Chem.* 350: 54-61, 1994.
- BARRA, Cristina Maria. Especificação de arsênio em amostras ambientais por duas técnicas: espectrometria de fluorescência atômica e voltametria de redissolução catódica. Dissertação (Doutorado em Geociências)-Departamento de Geoquímica. Universidade Federal Fluminense. Niterói, RJ, 1999.
- BHATTACHARYYA D.; JUMAWAN, A., SUN G.; SUND-HAGELBERG, C.; SCHWITZGEBEL, K. Precipitation of heavy metals with sodium sulphite: bench scale and full-scale experimental results. *Am. Inst. Chem. Eng.* 27 (31): 1980.
- BLAS, O. J. de; GONZALES, S. V.; RODRIGUEZ, R. S.; MENDEZ, J. H. Determination and speciation of arsenic in human urine by ion - exchange chromatography/flow injection analysis with hydride generation/atomic absorption spectroscopy. *J. of Avac. Int.* 77: 441-445, 1994.
- BREWSTER, M. D. Removing arsenic from contaminated waste-water. *Water Environ. Technol.* 4 (11): 54-57, 1992.
- BURGUERA, M.; BURGUERA, J. L.; BRUNETTO, M. R.; DE LA GUARDIA, M.; SALVADOR, A. Flow-injection atomic spectrometric determination of arsenic (III) and arsenic (V) species by use of an aluminium-column arsine generator and cold-trapping arsine collection. *Anal. Chem. Acta* 261: 105-113, 1991.
- CARTER, M.; BAKER, N.; BURFORD, R.J. *Appl. Polym. Sci.* 58: 2039, 1995.
- CHATTERJEE, A.; DAS, D.; MANDAL, B. K.; CHOWDHURY, T. R.; SAMANTHA, G.; CHAKABRORTI, D. Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India: The biggest arsenic calamity in the world. Part I - Arsenic species in drinking water and urine of the affected people. *Analyst* 120: 643-650, 1995.

- CHEN, H.; FREY, M. M.; CLIFFORD, D.; McNEILL, L.S.; EDWARDS, M. Arsenic treatment considerations. *J. Am. Water Works*, 91 (3): 74-85, 1999.
- CHENG, R.; LIANG, S.; WANG, H.; BEUHLER, M. Enhanced coagulation for arsenic removal. *J. Am. Water Works* 86 (9): 79-90, 1994.
- CULLEN, W. R.; REIMER, K. Arsenic speciation in the environment. *J. Chem. Reviews* 89: 713-740, 1989.
- DE VILLIERS, D. The preparation and leaching of arsenic doped slags. Tese. Monash University, 1995.
- DIAMADOPOULOS, E.; IOANNIDIS, S.; SAKELLAROPOULOS, G. As (V) removal from aqueous solutions by fly ash. *Water Res.* 27: 1773-1778, 1993.
- DUTRE, V.; VANDECASTEELE, C. Immobilization mechanism of arsenic in waste solidified using cement and lime. *Environ. Sci. Technol.* 32 (18): 2782-2787, 1998.
- EDWARDS, M. Chemistry of removal arsenic during coagulation and Fe-Mn oxidation. *J. Am. Water Works* 86 (9): 64-78, 1994.
- FRUCHTER, J. S.; RAI, D.; ZACHARA, J. M. Identification of solubility-controlling solid phases in a large fly ash field lysimeter. *Environ. Sci. Technol.* 24: 1173-1179, 1990.
- FULLER, C. C.; DAVIS, J. A.; WACHUNAS, G. A.; REA, B. A. Surface chemistry of ferrihydrite: Part II. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57 (10): 2271-2282, 1993.
- GOLDBERG, S.; GLAUBIG, R. A. Boron and silicon adsorption on an aluminum oxid. *Soil Sci. Am. J.* 52 (1): 87-91, 1988.
- GOSH, M.; TEOH, R. Toxic and Hazardous Waste Proceedings of the 17th Mid-Atlantic Industrial Waste Conference 139-155, 1985.
- GREENLAND, D. J. Charge characteristics of some kaolinite iron hydroxide complexes. *Clay Minerals* 10 (6): 407, 1975.
- GRINBERG, Patrícia. Estudo e caracterização de um atomizador alternativo para utilização em HGAAS. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 1999.
- GULLEDGE, J.; O'CONNOR, Removal of arsenic (V) from water by adsorption on aluminum and ferric hydroxides. *J. Water Technol.* 65 (8): 548-552, 1973.
- HANNA, C. P.; TYSON, J. F.; McINTOSH, S. Determination of inorganic arsenic and its organic metabolites in urine by flow-injection hydride generation atomic absorption spectrometry. *Clin. Chem.* 39: 1662-1667, 1993.
- HARPER T.; KINGHAM, N. Removal of arsenic from wastewater using chemical precipitation methods. *Water Environ. Res.* 64 (3): 200-203, 1992.
- HERING, J.; CHEN, P.; WILKIE, M.; ELIMELCH, S.; LIANG, S. Arsenic removal by ferric chloride. *J. Am. Water Works* 88 (4): 155-167, 1996.
- HOWARD, A. G.; HUNT, L. E. Coupled photooxidation-hydride AAS detector for the HPLC of arsenic compounds. *Anal. Chem.* 65: 2995-2998, 1993.
- HSIA, T. H.; LO, S. L.; LIN, C. F. As(V) adsorption on amorphous iron oxide: triple layer modeling. *Chemosphere* 25 (12): 1825-1837, 1992.

- HAUNG, C.; VANE, L. Enhancing As (V) removal by a Fe (II) treated activated carbon. *J. Am. Water Works* 79: 61-65, 1989.
- HAUNG, C.; FU, P. Treatment of arsenic (V) containing water by the activated carbon process. *J. Water Pollut. Control Fed.* 56: 233, 1984.
- JOHNSON, L. R.; HILTBOLD, A. E. Arsenic content of soil and crops following use of methanearsonate herbicides. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 34: 279-282, 1969.
- KABATA-PENDIAS, A.; Pendias, H. Trace elements in soils and plants. Boca Raton, Florida: CRC Press, 315p. 1985.
- KINNINBURG, D. G.; JACKSON, M. L.; SYERS, J. K. Adsorption of alkaline earth transition and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40: 796-799, 1976.
- LE, X. C.; MA, M.; WONG, N. A. Speciation of arsenic compounds using high-performance liquid chromatography at elevated temperature and selective hydride generation atomic fluorescence detection. *Anal. Chem.* 68: 4501-4506, 1996.
- LE, X. C.; MA, M. Speciation of arsenic by using ion-pair chromatography with atomic spectrometry and mass spectrometry detection. *J. Chromatogr. A* 764: 55-64, 1997.
- LEIST, M.; CASEY, R.J.; CARIDI, D. The management of arsenic wastes: problems and prospects. *Journal of Hazardous Materials.* B76: 125-138, 2000.
- LUNA, A. S. Expandindo as fronteiras de geração química de vapor: medidas de arsênio, cádmio, cobre, ouro, prata e zinco por absorção atômica no tubo de quartzo após a redução dos íons aquosos com tetrahidroborato de sódio. Dissertação (Doutorado em Química Analítica). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2000.
- MAEDA, S.; OHKI, A.; SAIKOJI, S.; NAKA, K. Iron(III) hydroxide-loaded coral limestone as an adsorbent for arsenic (III) and arsenic (V). *Separation Sci. and Technol.* 27 (5): 681-689, 1992.
- MALAVOLTA, E. Manual de Química Agrícola. Editora Agronômica Ceres LTDA, São Paulo, 528 p., 1976.
- MCKENZIE, R. M. The surface-charge on manganese dioxides. *Australian Journal of Soil Res.* 19 (1): 41-50, 1981.
- MANDAL, B. K. & SUZUKI, K. T. Arsenic round the world: a review. 58: 201-235, 2000.
- MASSCHELEYEN, P. H.; DELAUNE, R. D.; PATRICK, W. H. Jr. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* 25: 1414 -1419, 1991.
- MURRAY, J. W. The surface chemistry of hydrous manganese dioxide. *J. Colloid. Interface Sci.* 46 (3): 357-371, 1974.
- NAMASIVAYAM, C.; SENTHILKUMAR, S. Removal of arsenic (V) from aqueous solution using industrial solid waste: adsorption rates and equilibrium studies. *Ind.Eng. Chem. Res.* 37: 4816-4822, 1998.
- NIGHTINGALE, H. I. Accumulation of As, Ni, Cu and Pb in retention and recharge basins soils from urban runoff. *Water Resources Bulletin* 23 (4): 663-672, AUG 1987.

- OLIVEIRA, T. B. "Estudo do uso de piritas comerciais no tratamento de resíduos líquidos contendo mercúrio". Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais)-Instituto de Florestas. UFRRJ. Seropédica, RJ, Brasil, 2003.
- PARKS, G. A. Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals. *Advances in Chemistry Series 67*: 121, 1967.
- PATTERSON, J.; PASSINO, R. *Metal Speciation, Separation and Recovery*, Lewis Publishers, Michigan. 1987.
- PERYEA, F. J. Phosphate-induced release of arsenic from soils contaminated with lead arsenate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55: 1301-1306, 1991.
- PETROPULU, M. O.; VARSAMIS, J.; PARISSAKIS, G. Speciation of arsenobetaine in marine organisms using a selective leaching/digestion procedure and hydride generation atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem. Acta* 337 (3): 323-327, 1997.
- PINHEIRO, R. S. Inertização de resíduos perigosos através do uso de resíduos industriais alcalinos. Dissertação (Mestrado em Agronomia-Ciência do Solo)-Instituto de Agronomia. UFRRJ. Seropédica, RJ, Brasil, 2003.
- POLEMIO, M.; BUFO, S. A.; SENESI, N. Minor elements in southeast italy soils: a survey. *Plant and Soil* 69 (1): 57-66, 1982b.
- POLEMIO, M.; SENESI, N.; BUFO, S. A. Soil Contamination by metals: a survey in industrial and rural areas of southern Italy. *Sci. Total Environ.* 25 (1): 71-79, 1982a.
- QUINÁIA, S. P.; ROLLEMBERG, M. do C. E. Selective reduction of arsenic species by hydride generation-atomic absorption spectrometry. Part I-Reduction media. *J. Braz. Chem. Soc.* 8: 349-356, 1997.
- ROY, W. R., AINSWORTH, C. C., GRIFFIN, R. A., KRAPAC, I. G. "Development and application of batch adsorption procedures for designing earth landfill liners", em *Proc. Ann. Madison Waste Conf. University of Wisconsin, Madison*, pp 309-398, 1984.
- SADIQ, M. " Arsenic chemistry in soils: na overview of thermodynamic predictions and field observations". *Water, Air and Soil Pollution* 93: 117-136, 1997.
- SADIQ, M., ZAIDI, T. H., MIAN, A. A.: Environmental behavior of arsenic in soils: theoretical. *Wat Air Soil Pollut.*, 93: 117-136, 1986.
- SCOTT, K.; GREEN, J.; DO, H.; McLEAN, J. Arsenic removal by coagulation. *J..Am. Water Works* 87 (4): 114-126, 1995.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. *Fundamentals of analytical chemistry*. Orlando: Saunders College Publishing, 870p., 1996.
- SONDEREGGER, J. L.; OHGUCHI, T. Irrigation related arsenic contamination of a thin, alluvial aquifer, Madison river Valley, Montana, USA. *Environ. Geology and Water Sciences* 11 (2): 153-161, APR 1988.
- SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. New York: Oxford University Press.,234p., 1989.
- STUMMEYER, J; HARAZIN, B.; WIPPERMANN, T. Speciation of arsenic in water samples by high-performance liquid chromatography - hydride generation - atomic absorption spectrometry at trace levels using a post-column reaction system. *Fresenius J. Anal. Chem.* 354: 344-351, 1996.
- TOKUNAGA, S.; WASAY, S.A.; PARK, S. removal of arsenic (V) ion from aqueous solutions by lanthanum compounds. *Water Sci. Technol.* 35 (7): 71-78,1997.

- TWIDWELL, L.G.; MEHTA, R.K. Disposal of arsenic bearing copper smelter flue dust. *Nucl.Chem.Waste Manage.* 5: 297-303, 1985.
- VAN LOON, J.C.; BAREFOOT, R.R. Overview of analytical methods for elemental speciation. *Analyst* 117: 563-570, 1992.
- WASAY, S. A.; PARKER, W.; VAN GEEL, P. J.; BARRINGTON, S.; TOKUNAGA, S. Arsenic pollution of a loam soil: retention form and decontamination. *Journal of Soil Contamination*, 9 (1): 51-64, 2000.
- WAYCHUNAS, G. A.; REA, B. A.; FULLER, C. C.; DAVIS, J. A. Surface chemistry of ferrydrite: part I. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and absorbed arsenite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57: 2251-2269, 1993.
- WENZEL, W. W.; KIRCHBAUMER, N.;PROHASKA, B.; STINGEDER, G.; LOMBI, E.; ADRIANO, D. C. Arsenic fractionation in soil using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 436: 309-323, 2001.
- WOOD, J. M. Biological cycles for toxic elements in environment. *Science* 183 (4129): 1049-1052, 1974.
- WOOLSON, E. A.; AXLEY, J. H.; KEARNEY, P. C. The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soils : II. Effect of time and phosphorous. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37: 254-259, 1973.
- ZOUBOULIS, A. I.; KYDROS, K. A.; MATIS, K. A. Arsenic (III) and Arsenic (V) removal from solutions by pyrite fines. *Separation Sci. and Technol.* 28 (15&16): 2449-2463, 1993.