

VI CONGRESSO de GEOQUÍMICA dos PAÍSES de LÍNGUA PORTUGUESA

XII SEMANA de GEOQUÍMICA

UNIVERSIDADE DO ALGARVE

FARO - Portugal

9 a 12 de ABRIL de 2001

ACTAS

MOBILIDADE RELATIVA DOS ÍONS METÁLICOS PROVENIENTES DA LIXIVIAÇÃO DE RESÍDUOS DA RECICLAGEM DE ALUMÍNIO

M. C. Shinzato¹ & R. Hypolito²

¹ Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, mirianshinzato@hotmail.com

² Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, raphael.hypolito@br2001.com.br

ABSTRACT

The geochemical behaviour of the metallic ions from leached solid residues of an aluminum recycling plant was studied using soxhlet and leaching columns. The chemical analysis of the residue and of the leached solution in the soxhlet allowed the determination of relative ion mobility, based on molar fraction variation. The relative mobilities of the ions were determined to be as follows: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Fe}_{\text{total}}$. In the experiment that was conducted in leaching colums filled with sand and solid residue, the main released ions were sodium, calcium and potassium; and, secondly, aluminum, magnesium, as well as some heavy metals like copper, lead, nickel and zinc.

RESUMO

O comportamento geoquímico de íons metálicos provenientes da lixiviação de resíduos sólidos da indústria de reciclagem de alumínio foi estudado a partir de experimentos realizados em *soxhlet* e em colunas de percolação. A análise dos dados químicos do resíduo e da solução de lixiviação em *soxhlet* permitiu estabelecer a mobilidade relativa dos íons, baseando-se no cálculo das variações de suas frações molares. Obteve-se a seguinte ordem de mobilidade iônica: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Fe}_{\text{total}}$. A partir do experimento de lixiviação do resíduo em colunas de percolação contendo sedimento arenoso observou-se que os principais íons solubilizados foram sódio, cálcio e potássio e, secundariamente, alumínio e magnésio, além de metais pesados como cobre, chumbo, níquel e zinco.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o número de empresas que reciclam alumínio no Brasil tem crescido muito, principalmente devido ao alto preço pago pelo metal no mercado de sucatas.

O alumínio gerado pela reciclagem provém da fusão de sucatas e de escórias da indústria primária. As empresas que desempenham esta atividade são denominadas secundárias que, por sua vez, geram novas escórias que acabam sendo tratadas pelas empresas terciárias, por processos de moagem e lavagem. Dessa forma o alumínio impuro recuperado retorna para as empresas secundárias, onde é novamente fundido (Fig.1).

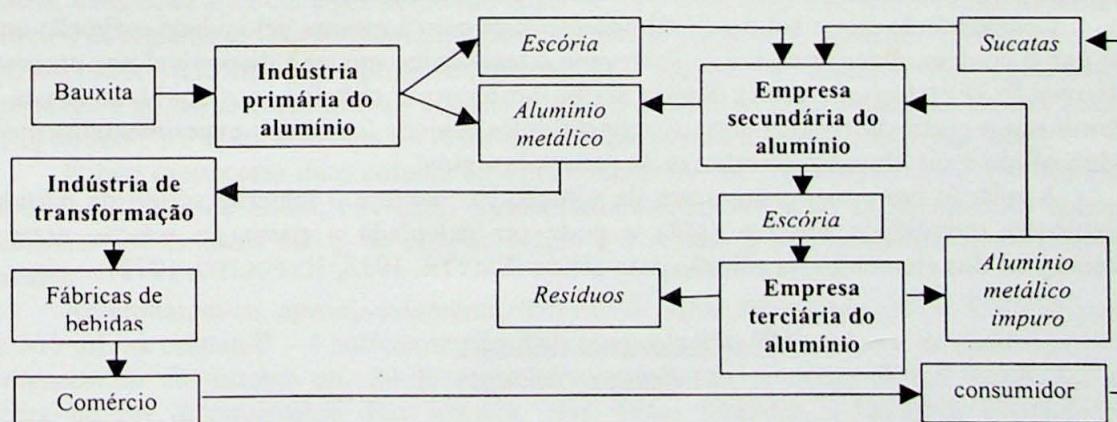


Figura 1 - Esquema ilustrando a reciclagem do alumínio desde a obtenção do metal, a partir do minério (bauxita) na indústria primária, até geração de resíduos pela indústria terciária.

Os resíduos gerados pelas empresas terciárias são ricos em óxidos e, por isso não podem mais ser reaproveitados. Geralmente eles são descartados no próprio local da empresa e, devido ao elevado custo, raramente são destinados a aterros industriais. Somente na Região Metropolitana da Grande São Paulo (Estado de São Paulo, Brasil) cada empresa terciária de alumínio gera cerca de dezenas de toneladas de resíduos sólidos por mês. Este resíduo, no

entanto, é considerado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) como “não-perigoso”, no entanto esta classificação pode mudar se for constatada a solubilização de íons indesejáveis ao meio ambiente por meio da lixiviação do resíduo, quando indevidamente exposto às intempéries.

Neste trabalho foi analisado a mobilidade relativa dos íons provenientes da lixiviação do resíduo proveniente de uma empresa terciária de alumínio, localizada no Município de Itaquaquecetuba (Estado de São Paulo, Brasil), a partir de experimentos utilizando *soxhlet*. Através de colunas de percolação, verificou-se, também, o comportamento geoquímico dos íons lixiviados do resíduo sólido em sedimentos arenosos, que ocorrem na região onde o resíduo é descartado.

Muitos trabalhos que tratam de mobilidade iônica utilizam a extração sequencial para determinar o comportamento geoquímico dos íons metálicos em solos e sedimentos. Dessa forma, considera-se que a mobilidade dos metais diminui segundo a ordem da sequência de extração utilizada (HARRISON *et al.*, 1981). No entanto, nenhum método de extração conseguiu, até o momento, solucionar problemas relacionados à seletividade e a possíveis readsorções (LEE *et al.*, 1997). Outra forma de se estudar a mobilidade iônica é através de experimentos utilizando colunas de percolação; trabalhos como os de MIYAZAWA (1996) e de BERTONCINI & MATTIAZZO (1999) analisam o comportamento geoquímico dos íons lixiviados em solos tratados com lodo de esgoto, com o intuito de estudar a possibilidade de utilizá-lo como complemento de adubação na agricultura.

O resíduo gerado pelas empresas terciárias de alumínio não pode ser utilizado na agricultura devido à alta concentração de sais que podem, por sua vez, deslocar outros íons presentes no solo, como alumínio e alguns metais pesados, contaminando o aquífero freático (SHINZATO, 1999). No entanto, a maioria das empresas geradoras desse resíduo acaba estocando-o diretamente sobre o solo, sem nenhuma proteção contra os agentes intempéricos e, dessa forma, acaba promovendo a mobilização de alguns íons para o subsolo.

TRABALHO EXPERIMENTAL

Amostraram-se cerca de 10 kg do resíduo sólido de uma empresa terciária de alumínio que foram secos em estufa a 60°C, quarteados e separados em frações destinadas a análises químicas por fluorescência de raios X (Philips/PW2400) e para os trabalhos experimentais (experimentos 1 e 2).

Experimento 1: Mobilidade relativa dos elementos do resíduo sólido

Considerando que o soluto dissolvido move-se com a mesma velocidade e direção que a água que o contém, é decisivo que se determine o teor iônico móvel e disponível nos processos de lixiviação (FETH *et al.*, 1964). Sendo assim, no presente trabalho, a mobilidade iônica foi determinada a partir da relação entre os constituintes iônicos lixiviados experimentalmente do resíduo sólido e sua abundância relativa no material original.

A relação entre os constituintes da solução lixivante e o material sólido de partida é denominado mobilidade relativa (*MR*) e pode ser calculada a partir da relação entre as porcentagens dos elementos da solução e do sólido (SMYTH, 1913; HYPOLITO, 1972):

$$MR = \frac{\% \text{ elemento (solução)}}{\% \text{ elemento (sólido)}}$$

Utilizando extrator do tipo *soxhlet* efetuaram-se extrações aquosas dos íons associados ao resíduo sólido. São apresentados a seguir as condições experimentais:

- massa de rejeito = 91,95g
- volume de água (deionizada) = 850 mL
- pH da água deionizada = 5,89
- pH inicial do sistema = 9,10
- tempo = 120 horas (funcionamento efetivo)
- pH da solução extraída = 11,13

- temperatura (média) = 80⁰C.

A solução final foi acidulada com HNO₃ e analisada por espectrofotometria de absorção atômica (CG/AA7000BC).

Na Tabela 1 são apresentadas as análises químicas normalizadas do resíduo sólido e da solução obtida a partir de sua lixiviação, bem como os valores de mobilidade relativa (MR). A ordem de remoção iônica obtida foi: Na⁺ > Ca²⁺ > K⁺ > Pb²⁺ > Ni²⁺ > Mg²⁺ > Zn²⁺ > Cu²⁺ > Al³⁺ > Fe_{total}.

Tabela 1 - Valores de mobilidade relativa (MR) calculados a partir de dados normalizados (%) dos elementos encontrados no rejeito sólido e na solução de lixiviação.

	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Fe _{total}	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
Resíduo (%)	2,751	0,946	12,874	1,276	79,159	2,773	0,044	0,022	0,022	0,132
Solução (%)	95,399	1,060	0,390	2,239	0,891	0,011	0,001	0,004	0,002	0,003
MR	34,678	1,120	0,030	1,755	0,011	0,004	0,025	0,200	0,100	0,023

Como era de se esperar, os elementos menos solúveis foram aqueles que formam facilmente hidróxidos nas condições do experimento, como foi o caso de Mg²⁺ que se precipita sob forma de hidróxido em meio alcalino com pH ao redor de 10,6 (CHARLOT, 1969).

Apesar do alto teor de alumínio em solução (12,36 ppm) sua mobilidade foi baixa e sob forma de complexo [Al(OH)₄]⁻. Os íons mais solúveis e que de certa forma não se precipitam sob condições de pH elevado (aproximadamente 11) foram os mais mobilizados, como o Na⁺ e K⁺. Como o Ca²⁺ só se precipita em meio a pH ao redor de 14 (CHARLOT, 1969), sua concentração na solução de lixiviação também foi elevada.

Experimento 2: Lixiviação do resíduo sólido em colunas de percolação contendo sedimento arenoso

Um grande número de fatores pode afetar a mobilidade relativa dos elementos no solo, tais como a ação de agentes biológicos e de agentes complexantes, o pH do meio e as reações químicas que podem modificá-lo durante o processo intempérico, o potencial de oxidação, o poder de adsorção do material sólido do meio, o teor de eletrólitos na solução, entre outros (KABATA-PENDIAS, 1991).

Neste experimento utilizaram-se amostras de sedimento não impactado coletadas na área da empresa que recupera o alumínio terciário. As amostras estudadas possuem textura arenosa, coloração amarela e pH ácido (ao redor de 5) e são compostas predominantemente por quartzo e feldspatos e, secundariamente, por caulinita e gibbsita; o conteúdo médio de matéria orgânica observado foi de aproximadamente 4%. Devido à ausência de argilominerais expansivos e ao baixo conteúdo em matéria orgânica o valor da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) obtido para essas amostras foi relativamente baixo (em torno de 22,4 meq/100g).

Foram preparadas duas colunas (*A* e *B*) constituídas de frascos plásticos com 8,5 cm de diâmetro e 20 cm de altura, nas quais foram introduzidas 500 g de sedimento. Na coluna *A* adicionaram-se também 500 g de resíduo sólido e a coluna *B* serviu apenas como referência (branca).

Adicionaram-se, aproximadamente, 650 mL de água deionizada (pH = 5,50) na coluna *A* e 300 mL na coluna *B* – o suficiente para cobrir as camadas de resíduo e de sedimento -, que permaneceram no sistema por 24 h. Após este período, as soluções foram recolhidas e os valores de pH determinados. Em seguida, elas foram filtradas, aciduladas, avolumadas e destinadas às análises químicas por absorção atômica. Nas colunas, introduziu-se mais água destilada, correspondente ao volume da solução recolhida. Este procedimento foi repetido por mais 3 vezes em períodos de 48 h, 120 h e 144 h, resultando nas soluções catalogadas como *A*, a *A*₄ e *B*, a *B*₄.

O resultado das análises químicas das soluções recolhidas nas colunas pode ser observado na Tabela 2.

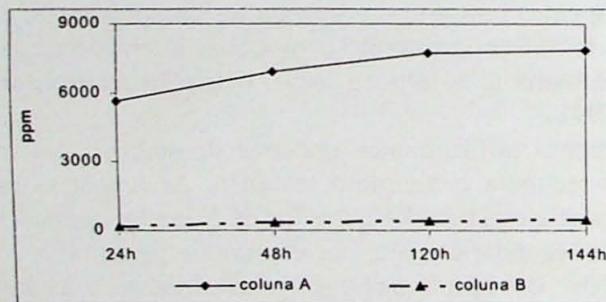
Tabela 2 – Valores de pH e de concentração (ppm) dos principais íons das soluções recolhidas periodicamente das colunas A e B.

	PH_{final}	Al^{3+}	Fe_{total}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Ni^{2+}	Mn_{tot}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+
A ₁	9,93	<0,02	0,24	0,01	0,22	0,06	0,10	0,02	119,00	5,50	4943,83	589,89
A ₂	10,16	0,09	4,19	<0,01	0,48	<0,04	<0,01	0,10	51,50	4,50	1064,52	96,77
A ₃	10,27	0,54	5,00	0,05	0,18	<0,04	<0,01	0,05	54,00	5,00	714,29	59,52
A ₄	10,09	40,00	17,50	0,03	0,01	<0,04	<0,01	0,03	60,50	6,00	6,67	6,67
B ₁	6,90	<0,02	1,55	<0,01	0,01	<0,04	<0,01	0,08	84,00	6,00	69,05	9,52
B ₂	6,99	<0,02	1,44	<0,01	0,07	<0,04	<0,01	0,04	54,00	5,50	82,00	6,00
B ₃	7,04	<0,02	5,63	0,01	<0,01	<0,04	<0,01	0,03	54,00	5,00	1,46	2,08
B ₄	7,16	0,02	5,42	0,02	0,01	<0,04	<0,01	0,16	60,00	5,50	2,80	2,57

A análise dos dados químicos permitiu observar que as soluções provenientes da coluna A apresentaram maiores concentrações de cátions lixiviados devido à presença do resíduo que, por sua vez, tamponou o meio tornando-o fortemente básico e, também, contribuiu no aumento da concentração de metais pesados nas soluções de lixiviação. Portanto, íons, cuja mobilidade independe do pH do meio foram os mais lixiviados, tais como sódio, potássio e cálcio e, secundariamente, aqueles sob forma de complexo, como o alumínio.

Os dados das análises químicas das soluções provenientes da coluna A revelaram, ainda, que os íons sódio, potássio, cálcio e, secundariamente, cobre, níquel e chumbo, foram os mais mobilizados nas primeiras 24h (A₁), enquanto que alumínio, ferro e zinco aumentaram principalmente a partir de 120h (A₃). É provável que este comportamento indique que, com o tempo, estabeleceram-se condições que favoreceram as reações de troca iônica neste sistema, sendo os íons inicialmente mais móveis os responsáveis pelo deslocamento posterior daqueles menos móveis.

De forma geral, as curvas cumulativas das colunas A e B (Fig. 2) apresentam padrões semelhantes, indicando que a mobilidade dos elementos solúveis é mais acentuada nas primeiras 24 horas.

**Figura 2** - Curvas cumulativas correspondentes ao somatório dos elementos lixiviados nas colunas A e B em função do tempo.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho verificou-se que o resíduo sólido gerado pelas indústrias terciárias de alumínio pode tornar-se perigoso, caso seja exposto sem proteção alguma contra os agentes intempéricos, uma vez que alguns de seus constituintes podem ser liberados para o meio ambiente, modificando-o.

A partir de testes laboratoriais (lixiviação em *soxhlet* e em colunas de percolação) realizados com o resíduo em questão, observou-se que os íons mais mobilizados foram aqueles cujo comportamento independe do pH, como sódio, cálcio e potássio. O fato do magnésio ser pouco mobilizado deve-se ao elevado pH do meio (11) que promove sua precipitação na forma de hidróxido.

Apesar de presentes em concentrações-traço na composição original do resíduo, o cobre, o chumbo, o níquel e o zinco podem ser mobilizados e, consequentemente, contaminar o aquífero freático no local em que este material estiver exposto.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP – processo nº 95-3744-0), pelo auxílio financeiro e ao Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas da USP pelo apoio técnico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BERTONCINI, E.I. & MATTIAZZO, M.E. (1999) - Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. *R. Bras. Ci. Solo*, 23: 737-744.
- CAMOBRECO, C.J.; RICHARDS, B.K.; STEENHUIS, T.S.; PEVERLY, J.H. & MCBRIDE, M.B. (1996) - Movement of hevy metals through undisturbed and homogenized soils columns. *Soil Sci.*, 161: 740-750.
- CHARLOT, G. (1969) - Les réactions chimiques en solution. 6^eme ed. Paris, Masson Et Cie, 468 pp.
- FETH, J.H.; ROBERTSON, C.E. & POLZER, W.L. (1964) - Sources of mineral constituents in water from granitics rocks, Sierra Nevada, California and Nevada. *U.S. Geol. Survey Water Supply Paper*, 1535-I, 70 pp.
- HARRISON, R.M.; LAXEN, D.P. & WILSON, S.J. (1981) - Chemical associations of lead, cadmium, copper and zinc in street dusts and roadside soils. *Envir. Sci. Technol.*, 15: 1378-1383.
- HYPOLITO, R. (1972) - Estudo experimental de alteração intempérica de diabásios. *Tese de doutorado*, Univ. São Paulo, 103 pp.
- KABATA-PENDIAS, A. (1991) - Behavioural properties of trace metals in soils. *Applied Geoch.*, 2: 3-9.
- LEE, P.K.; BAILLIF, P. & TOURAY, J.C. (1997) - Geochemical behaviour and relative mobility of metals (Mn, Cd, Zn and Pb) in recent sediments of a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France. *Environ. Geol.*, 32(2), pp. 142-151.
- MIYAZAWA, M. (1996) - Lixiviação de metais pesados do lodo de esgoto no solo. *Sanare*, 5(5), pp. 63-67.
- SHINZATO, M.C. (1999) - Comportamento de íons metálicos associados a rejeitos de indústria de reaproveitamento de alumínio e ligas metálicas em solos/sedimentos e águas. *Tese de doutorado*, Univ. São Paulo, 113 pp.
- SMYTH, C.H. JR. (1913) - The relative solubilities of the chemical constituents of rocks. *J. Geol.*, 21(2), pp. 105-120.