

FILTROS PARA ADSORÇÃO DE ARSÊNIO DE ÁGUAS ÁCIDAS EM CORPOS D'ÁGUA CONTAMINADOS

Gustavo Vieira Veloso⁽¹⁾; Paulo Ricardo Carvalho de Sousa⁽²⁾; Luiz Eduardo Dias⁽³⁾; Igor Rodrigues de Assis⁽³⁾; Renato Welmer Veloso⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Mestrando em Engenharia Agrícola; Departamento Engenharia Agrícola; Universidade Federal de Viçosa, gustavo.v.veloso@gmail.com; ⁽²⁾ Mestre em Solos e Nutrição de Plantas, Departamento de Solos e Nutrição de Plantas; Universidade Federal de Viçosa; ⁽³⁾ Professor; Departamento de Solos e Nutrição de Plantas; Universidade Federal de Viçosa; ⁽⁴⁾ Doutorando em Solos e Nutrição de Plantas, Departamento de Solos e Nutrição de Plantas; Universidade Federal de Viçosa

RESUMO:

A mineração em substratos que apresentam sulfetos de ferro é de grande impacto, pois se trata de minerais que podem ser altamente reativos quando oxidados, podendo causar a acidificação das águas de drenagem sendo capaz de mobilizar elementos tóxicos presentes no meio, entre eles o arsênio. O presente trabalho objetivou desenvolver filtros para remoção de arsênio utilizando materiais comumente encontrados próximos à área de mineração. Os filtros foram construídos com tubos de PVC, preenchidos com 4,3 kg de uma mistura de treze possíveis combinações utilizando três materiais: horizontes A e B de Latossolo, canga laterítica e areia. O experimento foi montado em esquema de látice de grau 3 e um delineamento inteiramente causalizado, com três repetições. A solução de entrada possuía concentração de As de 1,0 mg L⁻¹. Os resultados mostraram que a concentração de As nas soluções filtradas foram inferiores ao limite de detecção do aparelho (0,12 µg L⁻¹) para a maior parte dos tratamentos.

Termos de indexação: Drenagem ácida, tratamento de águas e mineração.

INTRODUÇÃO

A atividade minerária exerce grande interferência sobre o meio natural podendo causar sérios problemas de contaminação ambiental. Dentre estes, a contaminação por metais e metalóides tóxicos merece destaque, uma vez que estes podem ser liberados como subprodutos da extração de substratos e por serem altamente impactantes aos meios naturais.

A presença de sulfetos de ferro, como pirita, nestes substratos é de grande importância, pois trata se de um mineral que pode ser altamente reativo quando exposto às condições atmosféricas. A oxidação dos sulfetos pode causar a acidificação das águas de drenagem de áreas remanescentes de mineração e em pilhas de rejeito. Este fenômeno, conhecido como

drenagem ácida de mina, é capaz de mobilizar elementos tóxicos presentes no meio (Corrêa et al. 2002). A arsenopirita, em particular, ao sofrer oxidação, libera o metalóide arsênio (As) que pode ser carregado para corpos d'água subterrâneos e/ou superficiais, podendo ultrapassar os limites legais definidos pelos órgãos ambientais.

O As é um elemento altamente tóxico à saúde e é a causa de inúmeras enfermidades. Os efeitos da intoxicação aguda por As já são conhecidos, sendo um agente carcinogênico, devido à longa exposição a baixas concentrações. Atualmente o As encontra-se como primeiro elemento da lista das substâncias mais perigosas para a saúde humana, segundo a Agência para Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças, do Departamento de Saúde dos Estados Unidos (2007). Com isso, agências de meio ambiente e de saúde diminuíram níveis máximos toleráveis de As em águas para usos diversos. No Brasil, o nível máximo aceitável foi estabelecido de 10 µg L⁻¹, seguindo a recomendação da Organização Mundial de Saúde (OMS). Todavia, o limite para lançamento de águas efluentes é superior, sendo de 0,500 mg L⁻¹, segundo a resolução Nº 357, de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

Em áreas de mineração os níveis recomendados podem ser ultrapassados, podendo chegar a mais de 500 vezes. (Harrington et al., 1978). Mesmo em regiões com clima tropical úmido e elevados teores de Fe e Al, como o Brasil, que pode prevenir a contaminação por As dos aquíferos, como na região do Quadrilátero Ferrífero (Minas Gerais), os teores de As nas águas subterrâneas ainda estão acima do limite recomendado, isso devido à proximidade das regiões mineradoras (Bundschuh et al., 2008).

Existem diversas tecnologias para remoção de As das águas. Dentre elas, estão à adsorção e/ou co-precipitação com metais hidrolisados, empregos de resinas de troca catiônica/aniônica e processos de membranas, como a osmose reversa e até tecnologias baseadas em eletrodialise e nanotecnologias. Além disso, já

existem filtros de uso doméstico e industrial, como o desenvolvido pela UNESCO (2005), para resolver o problema de contaminação por As de águas para consumo humano em diversas regiões do mundo, especialmente Bangladesh. O desenvolvimento de novas tecnologias ou adaptação das existentes abre um campo vasto para a pesquisa científica, uma vez que muitas destas ainda não foram testadas em escala de campo ou por necessitarem de muitos aparatos, sendo dispendiosos e inviáveis de serem produzidos em maiores escalas.

Assim, este trabalho teve o objetivo de desenvolver filtros para remoção de arsênio utilizando diferentes materiais comumente presentes em regiões de mineração para serem utilizados em corpos d'água.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi montado em laboratório na Universidade Federal de Viçosa, com materiais coletados próxima à uma área de mineração, em Paracatu-MG. Foram utilizados os materiais: solo, canga laterítica (laterita) e areia. O solo constituiu horizontes A e B de um Latossolo Vermelho Amarelo.

Na avaliação dos filtros foram avaliadas 13 combinações de proporções dos três fatores, solo, canga laterítica e areia. Os tratamentos foram obtidos pelo delineamento látice de grau 3 (DLG3) e o experimento foi conduzido sob um delineamento inteiramente casualizado (DIC) com três repetições somente no ponto central (pc) (Tabela 1). O pc é o tratamento onde há a mistura dos três fatores de estudo (solo, laterita e areia) em iguais proporções (tratamentos 5, 14 e 15).

Inicialmente foi aplicada uma solução contendo As para preencher os poros e eliminar o ar dentro dos filtros. O volume aplicado foi de cerca de 2 L.

A etapa seguinte foi a aplicação de mais 2 L da solução contendo As, fazendo que a mesma passasse por todo o material contido nos filtros. Foram coletadas quatro alíquotas de 100 mL da solução filtrada ao longo da filtração. Os intervalos de coleta foram de 0,1 a 0,2 L; a segunda de 0,9 a 1,0 L; a terceira de 1,9 a 2,0 L; e a quarta foi obtida de uma amostra de 0,1 L de todo o volume filtrado restante (1,7 L). Foram feitas quatro aplicações da solução com intervalos de 48 horas entre si.

Tabela 1 – Valores de solo, laterita e areia (decimal) utilizado nos tratamentos

Tratamento	Solo	Laterita	Areia
1	1,00	0,00	0,00
2	0,67	0,33	0,00

3	0,67	0,00	0,33
4	0,33	0,67	0,00
5	0,33	0,33	0,33
6	0,33	0,00	0,67
7	0,00	1,00	0,00
8	0,00	0,67	0,33
9	0,00	0,33	0,67
10	0,00	0,00	1,00
11	0,67	0,17	0,17
12	0,17	0,67	0,17
13	0,17	0,17	0,67
14	0,33	0,33	0,33
15	0,33	0,33	0,33

Os filtros foram construídos com tubos e tampas de PVC de 100 mm de diâmetro, tela anti-afídica de náilon com abertura de 50 mesh nas tampas e peças de conexão de mangueira de ½ polegada de diâmetro de entrada e extremidade rosqueável.

O comprimento dos tubos foi calculado a partir dos dados de vazão dos cursos d'água, da concentração de As da água contaminada, da menor capacidade de adsorção obtida para o solo ou para a canga laterítica, da menor densidade entre estes dois materiais e do tempo de vida útil que se desejou para o filtro. Com esses dados foi possível determinar a massa de material que seria necessário para absorver todo conteúdo de As no módulo, que foi de 4,3 kg. Por fim, com o valor de densidade dos materiais, foi determinado o volume de material em cada filtro. Com a relação massa/volume, encontrou-se o comprimento do tubo que deveria ser usado na confecção do módulo filtrante.

Para que o experimento pudesse ser montado e reproduzido em laboratório, optou-se por trabalhar com uma vazão mil vezes menor ($2,2 \text{ L h}^{-1}$) do que a máxima vazão do local de estudo e um tempo de vida útil de dois meses. Com isso, o comprimento final dos filtros foi de 71 cm.

A concentração de As da solução aplicada foi definida em função dos valores observados nos curso d'água afetados pela mineração e através de ensaios de lixiviação aplicados ao substrato sulfetado dessa mina. A concentração de As na solução foi de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, considerando a condição mais crítica de trabalho.

Foi utilizada água deionizada, solução padrão de As 9.710 mg L^{-1} e cloreto de cálcio com contração final de 10 mmol L^{-1} . O pH foi ajustado para 3,5 utilizando-se HCl, 1 mol L^{-1} . A solução foi preparada no dia da aplicação e foram coletadas periodicamente, na saída do tubo, alíquotas da água de drenagem para determinação da concentração de As. O reservatório contendo a solução foi constantemente agitado utilizando uma bomba de

ar que também fornecia oxigênio para manutenção de condições oxidantes na solução aplicada.

A quantificação dos teores de As foi feita por Gerador de Hidretos acoplado a um Espectrofotômetro de Emissão ótica com Plasma Induzido (HG-ICP-OES).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com exceção dos tratamentos 4, 5 e 10, as concentrações de As nas soluções após passarem pelos filtros foram inferiores ao limite de detecção do aparelho, de $0,12 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tabela 2). Vale ressaltar que durante a etapa de enchimento dos módulos com solução contaminada com As, cada um dos filtros recebeu aproximadamente 2,0 L de solução. Assim, nas etapas subsequentes, houve aplicação de mais 2,0 L da solução de As, com intervalo de tempo de 48 horas entre cada aplicação. Assim a solução anterior contida dentro do filtro foi substituída pela nova solução aplicada. Assim, os resultados de As, nesta etapa, se referem à remoção do elemento após um tempo de contato de 48 horas.

O baixo rendimento dos filtros dos tratamentos 4, 5 e 10 possivelmente ocorreu devido a formação de bolsões de ar no interior dos filtros, que fizeram com que a solução de As não entrasse em contato com todo o volume de material contido neles, o que explicaria as elevadas concentrações de As (até $636,11 \mu\text{g L}^{-1}$). Observou-se também a oscilação nas concentrações de As de uma avaliação para outra, corroborando a ideia de não ter havido contato com todo o material contido no filtro. Isto demonstra que, possivelmente, em algumas das aplicações ocorreu a reorganização das partículas permitindo que a solução infiltrasse nos bolsões de ar, e aumentando o contato do As com as partículas adsorventes. Em função disso, não foi possível ajustar um modelo que explicasse a relação entre adsorção de As e as diferentes proporções de materiais, uma vez que, excluindo os tratamentos 4, 5 e 10, os resultados de todos os outros tratamentos foram muito similares. Contudo, os resultados obtidos foram conclusivos, chegando a valores médios de 99,9 % de remoção do As adicionado. Portanto, a utilização de qualquer proporção dos materiais na confecção dos filtros foi satisfatória. Para melhor avaliação da eficiência destes filtros é necessária a aplicação de solução com concentrações mais elevadas de As.

Tabela 2 – Valores médios de arsênio na solução de saída, nos diferentes tempos de coleta

Tratamento	Tempo			
	1	2	3	4
	----- $\mu\text{g L}^{-1}$ -----			
1	<LD	<LD	<LD	<LD
2	<LD	<LD	<LD	<LD
3	0,17	<LD	0,17	<LD
4	4,12	67,11	400,2	174,3
5	219,01	607,1	875,3	612
6	<LD	<LD	<LD	<LD
7	<LD	<LD	<LD	<LD
8	<LD	0,183	0,286	0,2
9	<LD	<LD	0,59	<LD
10	1,60	7,32	22,95	9,95
11	<LD	<LD	<LD	<LD
12	<LD	<LD	<LD	<LD
13	<LD	0,59	1,85	1,09
14	2,91	0,82	0,83	0,49
15	<LD	<LD	<LD	<LD

* Aplicações com intervalo de tempo de 48 h.

** 1 – 0,1 a 0,2 L; 2 – 1,0 a 1,1 L; 3 – 1,9 a 2,0 L; 4 – alíquota de 100 mL do total restante (1,7 L). Valores referentes às quantidades de solução contaminada que passou pelos filtros. #LD (limite de detecção) = $0,12 \mu\text{g L}^{-1}$ de As

CONCLUSÕES

Os filtros foram eficientes na remoção do As quando mantido em contato por 48 horas com a solução contaminada, apresentando uma eficiência média de 99,98 %. A distinção dos melhores materiais para serem utilizados nos filtros deve ser melhor avaliada, utilizando-se soluções com concentrações mais elevadas de As.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Departamento de Solos da UFV por ceder a estrutura para a execução deste trabalho e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- AGENCY for TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY-ATSDR. **Toxicological Profile for Arsenic**, 2009. US Department of Health and Human Services, Atlanta, USA.
- BUNDSCHUH, J. et al. Distribución de arsénico en la región sudamericana. In: BUNDSCHUH, J.; CARRERA, A. P.; LITTER M. (Ed.). **Distribución del arsénico en las regiones ibérica e iberoamericana**. Buenos Aires: CYTED, 2008. p. 137-186



CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente (2005). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Ministério do Meio Ambiente, 23p.

CORRÊA, M. L. T.; MELLO; J.W. V.; RIBEIRO. A. C.; COSTA. L. M.; **Métodos de análise de sulfetos em amostras de rochas e sedimentos.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, vol. 26, núm. 1, 2002, p. 65-73

HARRINGTON, J.M. et al. A survey of a population exposed to high concentrations of arsenic in well water in Fairbanks, Alaska. **Am. J. Epidemiol.**, v. 108, p. 377-385, 1978

UNESCO. **Development of Family Filter for Arsenic Removal**, 2005. Disponível em:
<<http://www.unesco-ihe.org/Project-activities/Project-database/Development-of-family-Filter-for-Arsenic-Removal>>. Acessado em: 13 jan.2010.