

DISPOSIÇÃO DE REJEITOS NO PROCESSAMENTO DE ARSENOPIRITA: MOBILIDADE DO ARSÊNIO E MECANISMOS DE RETENÇÃO

Ricardo Melamed

CNPq/CETEM - Centro de Tecnologia Mineral. Departamento de Tratamento de Minérios.
Cidade Universitária. Rua 4, Quadra D, Ilha do Fundão, R.J., Brasil, 21949.

J. J. Jurinak e L. M. Dudley

Department of Plants, Soils, and Biometeorology, Utah State University, Logan, Utah,
U.S.A., 84322.

RESUMO

A recuperação de ouro de arsenopirita produz resíduos ricos em arsênio livre, que são geralmente precipitados como um composto de arsenato metálico para uma disposição segura. Variações nos parâmetros físico-químicos, no sítio de disposição de rejeitos, alteram a estabilidade relativa de arsenatos metálicos, proporcionando uma ameaça potencial ao meio ambiente. Esse trabalho mostra que, supondo a ocorrência de redissolução de compostos de arsênio, o caráter do solo usado como sítio de disposição de rejeitos e a natureza das interações do As com o solo têm papel preponderante na preservação da qualidade da água subterrânea. O uso de fosfato objetivando aumentar a estabilidade dos rejeitos arseniosos, pode aumentar a mobilidade do arsênio, se este estiver livre para mover-se em direção à matriz do solo. Os mecanismos envolvidos na complexação do As, durante transporte, são sugeridos.

Palavras chave: arsenopirita, mobilidade, arsenato, fosfato, troca de ligantes.

ABSTRACT

The recovery of gold from arsenopyrite leave residues rich in free arsenic, which are usually precipitated as a metal arsenate compound for a "safe" disposal. Variations in physico-chemical parameters, at the disposal site, alter the relative stability of metal arsenates, posing a potential threat to the environment. This paper shows that, assuming redissolution of arsenate compounds occur, the character of the soil used as disposal site, and the nature of the interaction of As with this soil play a key role in preserving groundwater quality. The use of a metal phosphate to enhance the stability of arseniferous waste may increase the mobility of As through soils, if As is free to move downward into the soil matrix. Mechanisms involved in As complexation during transport are inferred.

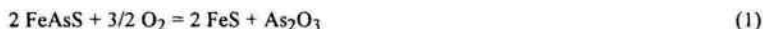
Key words: arsenopyrite, mobility, arsenate, phosphate, ligand exchange.

INTRODUÇÃO

O processamento de ouro de minérios refratários contendo arsenopirita (FeAsS), realgar (AsS) e ouro-pigmento (As₂S₃) requer que o arsênio (As), um elemento altamente tóxico, seja removido e estabilizado antes de sua disposição, em terrenos, como rejeitos.

A recuperação de ouro de arsenopiritas, por exemplo, pode ser feita por via pirometalúrgica ou via hidrometalúrgica.

A via pirometalúrgica envolve a moagem do minério, flotação dos sulfetos, oxidação dos sulfetos, lavagem e lixiviação. A oxidação de arsenopiritas resulta na transformação do As em As(III):



Nesse processo, o arsênio é transformado em pós finos de óxido arsenioso, que é lixiviado na presença de cianeto. Este último estágio solubiliza a maior parte do arsênio. Uma oxidação subsequente das lixívias é geralmente realizada para precipitação do As como um composto de arsenato metálico "estável" (ex. Ca, Fe) para disposição.

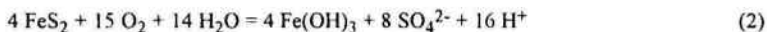
Na via hidrometalúrgica, o processamento inclui lixiviação sob alta pressão, lixiviação sob pressão alcalina, lixiviação bacteriana, processos "nitrox" e "redox". O processo de lixiviação sob alta pressão, por exemplo, produz resíduos constituídos principalmente de goetita, hematita, sulfatos metálicos e compostos básicos de arsenatos férricos.

A estabilidade do arsenato metálico é importante para uma disposição segura, sem riscos de poluição ao meio ambiente. No entanto, mesmo quando relativamente protegidos, resíduos de arsênio podem ser lixiviados [1]. Comparação de constituintes inorgânicos de águas subterrâneas, à jusante e à montante de 33 sítios de disposição de rejeitos na Alemanha, indicaram alta contaminação de arsênio [2].

Esses dados indicam que arsenatos metálicos com baixa solubilidade podem ter sua estabilidade alterada dependendo das condições físico-químicas do sistema rejeito-sítio de disposição. O arsenato de cálcio tem sua solubilidade aumentada quando em contato com CO₂ atmosférico. Nesta reação, o arsenato de cálcio se decompõe em CaCO₃, liberando As [3, 4]. Testes de solubilidade de vários compostos de arsenato férrico, formados como produto de lixiviação sob alta pressão de arsenopiritas [5], mostraram que a dissolução de Fe e As é incongruente, e que o As se dissolve preferencialmente ao Fe em todos os sólidos estudados.

Os produtos foram identificados como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e H_2AsO_4^- . Um concomitante decréscimo do valor do pH, durante a dissolução, foi expressado como aumento da concentração de íons H^+ em solução. Em geral, todos os compostos formados como resíduos do processo de lixiviação sob alta pressão liberaram As para a solução, variando de 1 a 130 mg As/L em 98 dias, dependendo da razão Fe/As e da temperatura [5].

O controle do pH é importante na preservação da estabilidade de arsenatos metálicos. Ainda assim, numa faixa onde a solubilidade do arsenato de cálcio é mínima, pode ocorrer a decomposição deste composto e a formação de hidróxido de cálcio, liberando arsenato [6]. A valores de pH em torno de 4, o arsenato férrico pode se decompor a hidróxido férrico [5]. Durante o processamento de arsenopiritas, há a possibilidade de oxidação de sulfetos a ácido sulfúrico, resultando num decréscimo do pH, e conseqüentemente, uma posterior redissolução de arsenatos. A reação a seguir mostra como os rejeitos de arsenopiritas, na presença de oxigênio e umidade, provocam um decréscimo no pH [7]:



Laguiton [8] sugeriu o uso de fosfato e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para tirar vantagem da maior estabilidade de uma combinação de fosfato de cálcio e arsenato de cálcio, que formam solução sólida. A sugestão de que o fosfato no sistema com hidróxido de cálcio pode contribuir para um aumento da estabilidade de arsenatos é correta em termos de estabilidade termodinâmica; no entanto, se mesmo assim ocorrer redissolução, a presença de fosfato pode contribuir para um aumento da mobilidade do arsenato em solos, através de adsorção competitiva, impedindo o arsenato de formar complexos de esfera interna de superfície [9].

Se de fato ocorrer redissolução de resíduos arseniáceis, a prévia seleção do tipo de solo sobre o qual serão dispostos os rejeitos do processamento de arsenopiritas é importante, porque o processo de sorção em solos tem um papel preponderante na mobilidade de elementos tóxicos e na preservação da qualidade da água subterrânea.

Este trabalho apresenta dados [10] que demonstram que, se a redissolução de resíduos arseniáceis ocorrer, a seleção do tipo de solo que serve como sítio de disposição para rejeitos do processamento de arsenopiritas é crítica. Além disso, mostra dados [11] sobre o efeito da presença do fosfato no solo, na mobilidade do arsenato.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os solos estudados [10] foram o Latossolo Vermelho Amarelo, do Planalto Central do Brasil, pH 5,5, constituído de caulinita, quartzo, gibbsita, hematita e goethita; e o Panoche do Vale de San Joaquin na Califórnia, E.U.A., pH 7,5, calcário, formado em aluvião.

Somente o Latossolo foi utilizado para os estudos sobre o efeito do fosfato na mobilidade do arsenato. Os tratamentos com fósforo foram impostos pela adição de KH_2PO_4 e consistiram de: 0 mmol P/kg (P0), 16,2 mmol P/kg (P1), 32,4 mmol P/kg (P2), 48,6 mmol P/kg (P3). O efeito do tratamento do P na carga elétrica superficial do Latossolo foi estimada por titulação potenciométrica [12] e pelo método de adsorção iônica [13].

Colunas de acrílico com 5,3 cm de diâmetro interno foram usadas, na posição vertical, para os experimentos de mobilidade do As. Os solos foram compactados na coluna a uma densidade total de 1,04 g/cm³ e a uma altura de 6,0 cm.

Os solos nas colunas foram saturados lentamente (por baixo) com o eletrólito suporte (0,05 M KCl) até que uma lâmina de 2 cm estabeleceu-se acima da superfície. Após essa fase inicial de saturação, os solos foram lixiviados, à drenagem livre (por cima), com cerca de 20 volumes porosos do eletrólito suporte. Após a fase de equilíbrio, a solução de KCl foi trocada pela solução de As. Concentrações de As foram de 50 mg As/L, atingidas em soluções contendo o eletrólito suporte (0,05 M KCl).

A velocidade em condições de fluxo saturado, à drenagem livre, foi de 8.7 cm/h [10].

Para cada 10 mL de efluente drenados, foram analisados As, P desorvido e pH. Com os dados, foram feitos gráficos de concentração relativa (C/C_0) contra volume poroso drenado (V/V_0), onde:

C = concentração do efluente.

C_0 = concentração imposta (50 mg As/L).

V = volume drenado.

V_0 = volume poroso da coluna de solo.

Arsênio e fósforo foram analisados por ICP-AES. Potássio foi analisado por absorção atômica e cloro por titulação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Mobilidade do As Através de Solos

As curvas de transporte (break-through curves) (Figura 1) mostram a mobilidade do As no Latossolo e no Panoche, utilizando o KCl como eletrólito suporte. A mobilidade do As no Panoche foi muito mais rápida do que no Latossolo. Essa grande diferença em capacidade de retenção entre os dois sistemas é explicada pelas suas diferenças em constituintes mineralógicos [14]. Aproximadamente, 30 volumes porosos de solução contendo As foram passadas através do Latossolo antes do As ser detectado no efluente. Com 160 volumes porosos passados, a concentração de As no efluente se aproximou, mas não atingiu a concentração de As da solução inicial.

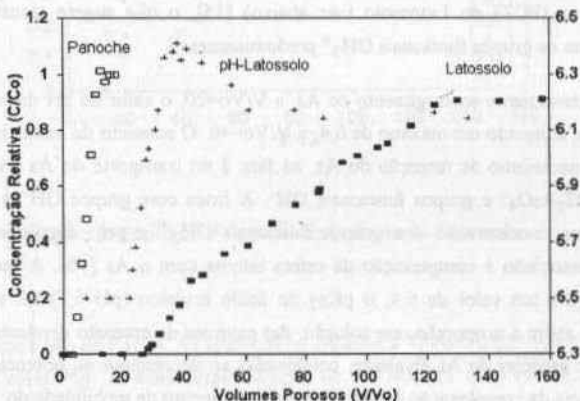
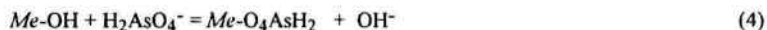
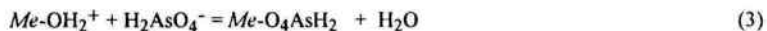


Figura 1: Mobilidade do As no Panoche e Latossolo e pH do Latossolo.

Em contraste, a curva de transporte do As através do Panoche mostra que o As foi detectado quando 5 volumes porosos foram passados, e a concentração inicial foi atingida com 15 volumes porosos. Esses resultados refletem a importância de seguir-se um critério para seleção de solos a serem utilizados como sítio para disposição de rejeitos.

A Figura 1 também mostra as mudanças no pH do efluente da coluna de Latossolo, durante a passagem do As. Três fases associadas a mecanismos de retenção são inferidas. As duas primeiras fases foram descritas pelas seguintes reações [11]:



onde *Me* representa o átomo do metal em coordenação com os óxidos da superfície.

A equação 3 (fase 1) ocorre até $V/V_0=20$, durante a qual, o valor do pH de equilíbrio foi mantido (pH 5,5). Esse valor de pH está abaixo do pK_{a2} do ácido arsênico, próximo ao ponto de carga zero (PCZ) do Latossolo (ver abaixo) [15], o que sugere troca de ligantes de $H_2AsO_4^-$ com os grupos funcionais OH_2^+ predominantes.

Simultaneamente ao surgimento do As, a $V/V_0=20$, o valor do pH do efluente aumenta bruscamente, atingindo um máximo de 6,4, a $V/V_0=40$. O aumento do valor de pH sugere que o principal mecanismo de retenção do As, na fase 2 do transporte do As (equação 4), foi a troca entre $H_2AsO_4^-$ e grupos funcionais OH^- . A troca com grupos OH^- é favorecida pela diminuição na concentração dos grupos funcionais OH_2^+ e pelo decréscimo do PCZ do Latossolo, associado à complexação de esfera interna com o As [16]. À medida que o pH aumentava para um valor de 6,4, o pK_{a2} do ácido arsênico (pH 6,7) foi se aproximando, aumentando assim a proporção, em solução, das espécies de arsenato divalente ($HAsO_4^{2-}$). O aumento das espécies de As divalente, combinadas ao decréscimo no potencial de superfície, em decorrência da complexação do As, resultou no aumento da mobilidade do As [17].

A fase 3 iniciou a $V/V_0=40$. A longa "cauda" e a concentração máxima reduzida observadas na curva de transporte do As no Latossolo, associado ao decréscimo no pH do efluente para um valor igual a 6,1, reflete a diminuição da troca de ligantes entre As e grupos funcionais OH^- , e sorção dominada por nucleação de arsenatos de Fe e Al na superfície [18].

Efeito do Fosfato na Mobilidade do Arsenato no Latossolo

O deslocamento das curvas de transporte de As à esquerda indicam que a mobilidade do As aumenta com o aumento dos níveis de P (Figura 2).

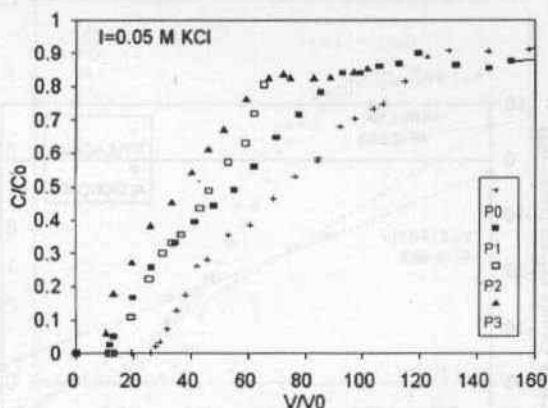


Figura 2: Efeito do P na mobilidade do As no Latossolo

No nível mais alto de P (P3), As apareceu no efluente a $V/V_0=10$ (20 volumes porosos a menos que no nível P0). A maior concentração de As ocorreu a $V/V_0=60$ (60 volumes porosos a menos que no nível P0). Esses dados confirmam a eficiência do caráter competitivo do P com As para sorção pelos óxidos da superfície [19].

Efeito do Fosfato na Carga Elétrica Superficial do Latossolo

Além do caráter competitivo de P e As no Latossolo, a mobilidade do As também foi mais rápida devido ao aumento da carga negativa da superfície induzida pela presença de P. Com o aumento dos níveis de P, o PCZ deslocou-se progressivamente a valores de pH mais baixos, de pH 6,0 em P0, a 5,1, 4,6, 4,3 em P1, P2, P3, respectivamente [15]. A comparação

do efeito do P na carga elétrica de superfície estimada por titulação potenciométrica e por adsorção iônica é mostrada na Figura 3. Os dados mostram que, de acordo com o método de titulação, para cada mmol de P adicionado -1.1 mmol de carga foram adicionados à superfície; e de acordo com o método de adsorção iônica, -0.7 mmol de carga foram adicionados [15]. A segunda estimativa é considerada mais realista devido à possibilidade de dissolução de minerais inerentes ao processo de titulação [12].

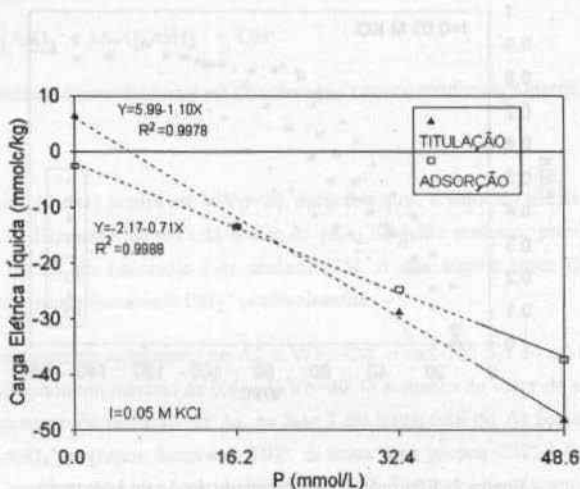


Figure 3: Efeito do P na carga elétrica líquida do Latossolo.

Efeito do Fósforo na Estrutura do Latossolo

A superfície específica do Latossolo foi medida (por BET) para se verificar a possibilidade de alteração da estrutura do solo, em decorrência dos tratamentos com P. As áreas medidas foram 40,1, 41,9, 40,3 e 40,8 m²/g para os níveis 0P, 1P, 2P e 3P, respectivamente [15]. Esses valores medidos sugerem que os tratamentos com P não tiveram um efeito mensurável na estrutura deste Latossolo [18].

A Figura 4 mostra que, para os níveis P0 e P2, as curvas de rompimento de trítio (^3H), considerado um traçador que não interage com a superfície [20], não indicaram diferenças que sustentem um efeito semelhante ao mostrado na Figura 2 [15].

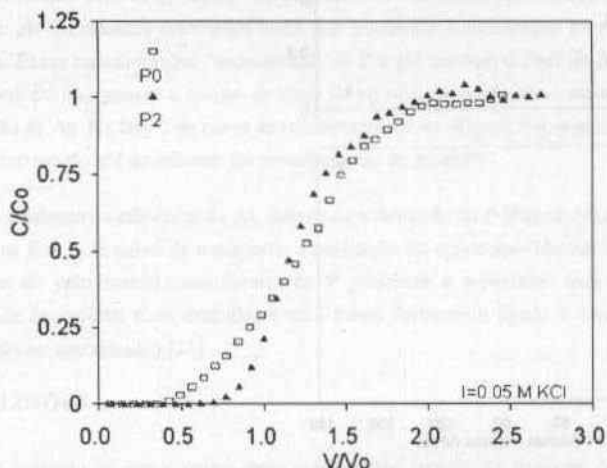


Figura 4: Efeito do P na mobilidade do ^3H

Os dados obtidos com as medidas de superfície específica e com os estudos de transporte do ^3H indicam que as mudanças estruturais que possam ter ocorrido não contribuíram para o efeito do P no transporte do As através do Latossolo [15].

P desorvido e pH do efluente durante o transporte do As na coluna de Latossolo P1.

As Figuras 5a e 5b mostram a variação de P e pH do efluente durante o transporte do As através da coluna de Latossolo ao nível P1 [11].

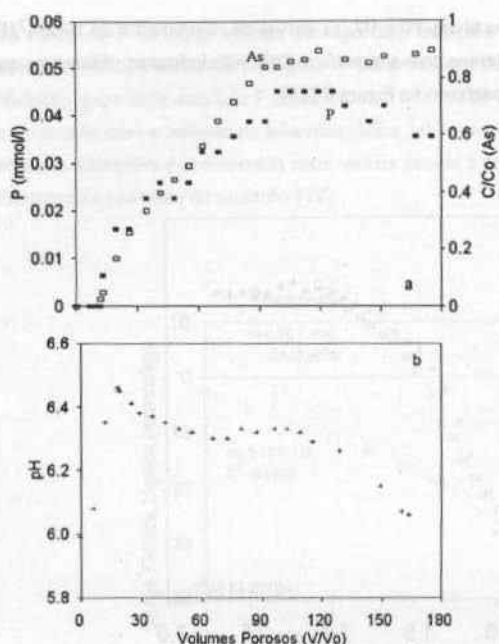
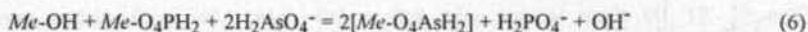
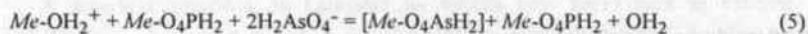


Figura 5: Concentração de P e pH do efluente durante o transporte de As através da coluna de Latossolo P1.

Os processos são semelhantes aos descritos para o nível P0 (equações 3, 4); no entanto esses processos ocorrem "antecipadamente". As 2 primeiras fases são representadas por [11]:



onde *Me* representa o átomo do metal em coordenação com os óxidos da superfície.

Na fase 1 (equação 5), a concentração de P e o pH do efluente permaneceram constantes até antes do aparecimento do As no efluente (Figura 5a, b). O crescimento paralelo de P e do pH do efluente (Figura 5a, b), concomitante com o aparecimento do As no efluente (equação 4, fase 2), sugere que ambos, P complexado à superfície ou os grupos funcionais OH^- , não têm preferência na troca com o As, indicando uma semelhante energia de ligação à superfície de certos oxianions de P complexados e dos grupos OH. Concentrações máximas de P e máximo valor de pH no efluente ocorreram antes que a máxima concentração de As no efluente foi atingida. Essas concentrações "antecipadas" de P e pH marcam o final da fase 2 da curva de transporte do As, quando a reação de troca de ligantes parou de ser o mecanismo dominante de sorção de As. Na fase 3 da curva de rompimento de As (Figura 5b), o mecanismo envolvido no decréscimo do pH do efluente foi semelhante ao do nível PO.

A mudança na eficiência do As, induzindo a desorção de P (Figura 5a) é atribuída ao fato de que na fase 3 da curva de transporte, a nucleação foi o principal mecanismo de sorção, e a presença de pelo menos duas formas de P presentes à superfície: uma forma facilmente deslocada (complexo monodentado) e uma forma fortemente ligada à superfície (complexo bidentado ou precipitado) [21].

CONCLUSÕES

O arsenato se move muito mais rapidamente através do Panoche do que através do Latossolo. Essa diferença é atribuída a diferenças mineralógicas entre os dois solos. Esses resultados refletem a importância em seguir-se uma criteriosa avaliação dos solos a serem utilizados como sítio de disposição de rejeitos. A mobilidade do As através da coluna de Latossolo foi influenciada pelo aumento da concentração do ligante OH^- em solução e pela repulsão eletrostática desenvolvida com a adsorção do As. O fosfato aumentou drasticamente a mobilidade do As através do Latossolo. Nas colunas de Latossolos tratadas com P, a mobilidade do As aumentou devido à adsorção competitiva de OH e de fosfato e pela habilidade de P de aumentar a repulsão eletrostática sobre o As. Três fases detectadas durante o transporte do As através do Latossolo refletem os 3 principais mecanismos envolvidos: a) troca de ligante com grupos OH_2^+ ; b) troca de ligante com grupos OH^- ou fosfato complexado; c) nucleação nos óxidos da superfície.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de doutorado (1989-1992) e pela bolsa de recém-doutor (CETEM) concedidas, que viabilizaram a apresentação deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. BARCELLOS, C.; LACERDA, L.D.; REZENDE, C. E.; MACHADO, J. International Seminar Proceedings. As in the Environment its Incidence on Health. p59, (1992).
2. ARNETH et al., Lecture Notes in Earth Sci 20, Springer Verlag, Berlin, p399, (1989).
3. ROBINS, R. G., Metall. Trans B., 12B p103, (1981).
4. ROBINS, R. G. , TOZAWA, K., CIM Bull., 75, p171, (1982).
5. CARAGEORGOS, T., PhD Thesis, Univ London, Imperial College, (1993).
6. NISHIMURA, T., TOZAWA, K., Bulletin of Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohuky University, Sendai, Japan 34, p19, (1981).
7. FÖRSTNER, U., Lectureship in Aquatic Sciences, Canada Centre for Inland Waters. Ontario, (1992).
8. LAGUITTON, D. , CIM Bull., p105, (1976).
9. BARROW, N. J., J. Soil Sci., 40, p415, (1989).
10. MELAMED, R., PhD Thesis, Utah State Univ, (1993).
11. MELAMED et al., Soil Sci Soc. Am J. In Press, (1995).
12. SCHULTHESS, C. P., SPARKS, D. L., Soil Sci. Soc. Am. J., 50, p1406, (1886).
13. SCHOFIELD, R. K., J. Soil Sci., 1, p1, (1949).
14. FORDHAM, A. W., NORRISH, K., Aust. J. Soil Res. 17, p307, (1979).
15. MELAMED et al., Soil Sci. Soc. Am. J., 58, p1509, (1994).
16. ANDERSON, M. A., MALOTKY, D. T., J. Colloid Inter. Sci., 72, p413, (1979).
17. BARROW, N. J. , Adv. Agron., v38, p183, (1985).
18. WILLET et al. , Soil Sci., v39, p275, (1988).
19. ROY et al., Soil Sci. Soc. Am. J., 50, p1176, (1986).
20. BOND et al., Soil Sci. Soc. Am. J., 46, p1133, (1982).
21. DAVENPORT, J. R. , PERYEA, F. J., Water, Air, Soil Pollution,v 57-58 p101, (1991).