

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE REJEITOS CONCENTRADOS EM SULFETO APÓS 10 ANOS DE DISPOSIÇÃO

SILVA, G.C.¹, PAULA, J.A.D.², DUARTE, G.³, CIMINELLI, V.S.T.⁴

¹UFMG/INCT-Acqua. gcsilva25@hotmail.com

²UFMG/INCT-Acqua. jessica.ap.paula@gmail.com

³UFMG/INCT-Acqua. grazieleduarte@ufmg.br

⁴UFMG/INCT-Acqua. ciminelli@demet.ufmg.br

RESUMO

A estabilidade do arsênio em rejeitos de mineração de ouro foi avaliada. Os rejeitos consistem de um concentrado de sulfetos proveniente da flotação, submetido à cianetação, contendo predominantemente pirita e arsenopirita, além de escorodita residual. Este material foi disposto e armazenado em tanques revestidos com latossolo rico em oxi-hidróxidos de Fe e Al, funcionando como uma barreira química natural para arsênio. Depois de aproximadamente 10 anos de disposição, amostras tanto dos rejeitos sulfetados como do revestimento foram coletadas e analisadas. Um protocolo de extração sequencial foi desenvolvido, validado, e combinado com análises de microscopia, difração e espectroscopia, com o objetivo de identificar os constituintes e a especiação de arsênio tanto nos rejeitos como no revestimento. Os resultados indicaram que o arsênio está presente nos rejeitos como arsenopirita, e também como As(V), possivelmente escorodita. Esta constatação, juntamente com a concentração de sulfeto remanescente indica que não ocorreu oxidação significativa do concentrado de arsenopirita/pirita durante todo o período de disposição. A identificação de As(V) e a extração sequencial de As nas amostras do revestimento confirmaram o papel do latossolo como uma barreira química eficaz na prevenção da mobilização de arsênio e do seu transporte para o meio ambiente.

PALAVRAS-CHAVE: arsênio; mineração; barreira química; rejeito; mobilidade.

ABSTRACT

Arsenic stability in gold mining tailings has been evaluated. The tailings consist of a sulfide flotation concentrate, which have been submitted to cyanidation, containing predominantly pyrite, arsenopyrite and minor scorodite. This material was disposed off in tanks prepared with a Fe and Al- enriched oxisol used as a liner and barrier for As remobilization. After approximately 10 years of disposal, both the sulfide tailings and the liner have been collected and analyzed. Sequential extraction analyses were combined with Microscopy, Diffraction, and Spectroscopy analyses, aiming at identifying the constituents of the tailings and As speciation. The results indicated that arsenic is present in the tailings as arsenopyrite, and also as As(V) species, possibly scorodite. This finding together with the concentration of the remaining sulfur indicates that no significant oxidation of the pyrite/arsenopyrite concentrates has taken place over the ten-year period. The identification of As(V) in the soil samples combined with As sequential extraction measurements confirmed the soil's role as an effective chemical barrier to prevent As mobilization and transport to the environment.

KEYWORDS: arsenic; mining; chemical barrier; tailing; mobility.

1. INTRODUÇÃO

O processo de mineração de ouro, cobre e outros minérios sulfetados contendo arsenopirita (FeAsS) resulta na geração de grande quantidade de rejeitos com concentração relativamente alta de arsênio. Uma gestão adequada das crescentes pilhas de rejeitos é necessária a fim de evitar a liberação de arsênio no ambiente (Pantuzzo e Ciminelli, 2010).

O arsênio pode estar presente nestes rejeitos sob várias formas, sendo a escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), arsenopirita (FeAsS) e associação por adsorção/coprecipitação em oxi-hidróxidos de metais as mais comuns. A estabilidade a longo termo de cada fase irá depender das condições ambientais, principalmente o potencial redox e o pH. A identificação e controle das condições específicas de Eh e pH adequadas a cada material do rejeito é a condição inicial para prevenir a liberação de As por fontes secundárias.

Latossolos enriquecidos de Fe e Al têm sido aplicados como revestimento em tanques de armazenamento de rejeitos, conhecidos como tanques específicos (Figura 1), agindo como barreira química para a remobilização de arsênio, e assim inibindo sua eventual infiltração nos solos adjacentes, água subterrânea e meio ambiente (Ladeira e Ciminelli, 2004).

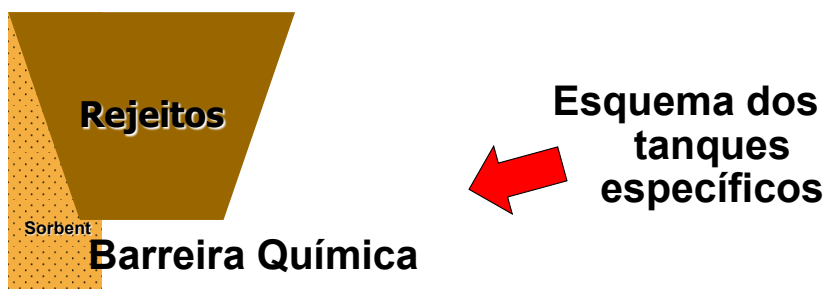


Figura 1. Esquema e imagens dos tanques de armazenamento de rejeitos.

Este trabalho avalia a estabilidade do arsênio em rejeitos de mineração de ouro e a imobilização de As nos latossolos enriquecidos em Fe e Al após 10 anos de disposição. Os resultados irão ajudar a estabelecer as condições de disposição dos rejeitos de mineração visando a estabilidade em longo prazo.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Caracterização Mineralógica

As análises de difração de raios-X (DRX) foram feitas utilizando difratômetro Philips (PW 1710) de anodo com comprimento de onda de 1,54 Å. A variação do ângulo foi $4,05^\circ < 2\theta < 89,91^\circ$ com passo de 0,06 e escaneamento contínuo, usando 1s por passo. Para a identificação mineral, os difratogramas obtidos foram comparados com o banco de dados fornecido pelo ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

2.2. Análises de XANES

As análises XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) foram feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, Brasil. Dados da borda K do As (11868 eV) foram obtidos no modo de fluorescência, 1,37 GeV, e corrente de feixes de aproximadamente 250 mA. Os espectros foram coletados em temperatura ambiente utilizando um monocromador de cristal duplo de Si (111) com uma abertura vertical acima de 0,3 mm e calibrado com a borda L1 do Au (11918 eV). As amostras foram colocadas em um ângulo de 40° com o feixe incidente, e o sinal foi monitorado por um detector Ge 15-elemento (Canberra Industries). Espectros de referência do Au foram coletados simultaneamente. Os dados obtidos foram analisados como descrito em Vasconcelos *et al.* (2008) utilizando o software Athena do pacote de computador IFEFFIT (Ravel e Newville, 2005).

2.3. Análises Químicas e Extração Sequencial

As amostras sólidas foram submetidas à digestão ácida em microondas (Milestone, model ETHOS 1). A composição química foi quantificada por ICP-MS (ELAN 900 – Perkin Elmer SCIEX, Ontário, Canadá). A porcentagem de sulfetos é calculada subtraindo-se a porcentagem de sulfatos lixiviados com carbonato da porcentagem de enxofre total obtida a partir do analisador Leco.

A validação do protocolo de extração sequencial foi feita com duas amostras de latossolo, a de maior e a de menor concentração de arsênio. O protocolo para os latossolos foi baseado no trabalho feito por Pantuzzo e Ciminelli (2010) e segue cinco etapas. As condições para os procedimentos de extração foram estabelecidas por meio de testes cinéticos que permitiram a determinação das melhores condições para remoção do As com cada solução extratora. Para cada amostra, 0,5g de sólido foram colocados em tubos de centrífuga e a extração foi realizada de acordo com as respectivas condições e procedimentos apresentados na Tabela I. A fração residual foi submetida à digestão em microondas. O arsênio foi quantificado em cada etapa por ICP-OES.

Tabela I. Protocolo de extração sequencial adotado para amostras de latossolo.

| Etapa | Fração | Reagente | Procedimento | Referência |
|-------|--------------------------------------|--|---|--|
| 1 | Trocável | 25 mL de NaNO_3 1mol.L^{-1} | 1h shaker, 25°C | Cai <i>et al.</i> (2002). |
| 2 | Adsorvido | 25mL de Na_2HPO_4 $0,1\text{mol.L}^{-1}$ / HNO_3 pH 5 | 24hs shaker, 70°C e lavagem | Pantuzzo e Ciminelli (2010), modificado. |
| 3 | Associado a fases amorfas de Fe e Al | 25mL de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ $0,4\text{mol.L}^{-1}$ / HCl $0,25\text{mol.L}^{-1}$ | 3hs shaker, 50°C | Pantuzzo e Ciminelli (2010), modificado. |
| 4 | Associado a fases cristalinas de Fe | 25mL de HCl 4mol.L^{-1} / 0,66% ácido ascórbico / 0,88% citrato de sódio | 3hs shaker, 80°C | Pantuzzo e Ciminelli (2010), modificado. |
| 5 | Residual | HCl / HNO_3 / HF (4:2:2) mL | Digestão em microondas | Pantuzzo e Ciminelli 2010. |

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização Mineralógica

As principais fases minerais identificadas nas amostras de rejeitos foram quartzo, mica, pirita, feldspato, piroxênio, arsenopirita, caulinita e siderita. Algumas das amostras também apresentaram quantidade significativa de calcita. Em relação às amostras de latossolo, as principais fases minerais encontradas foram quartzo, mica, feldspato, piroxênio, hematita, goethita, caulinita, siderita e gibbsita.

3.2. Estabilidade dos rejeitos

A presença de O_2 livre é capaz de oxidar minerais sulfetados, como a arsenopirita. A reação de oxidação da arsenopirita, pode ser escrita como $FeAsS + 3.25O_2 + 1.5H_2O = Fe^{2+} + 2H^+ + HAsO_4^{2-} + SO_4^{2-}$. O As possui alta mobilidade sob essas condições ácidas podendo se liberar das rochas mineralizadas (Plumlee, 1999).

A Tabela II resume a porcentagem de enxofre total e sulfetos nos rejeitos dispostos por 10 anos coletados em diferentes pontos (Figura 2) de um mesmo tanque de armazenamento de rejeitos. É importante ressaltar que a concentração de sulfeto é basicamente idêntica à concentração de enxofre total nos rejeitos. Isto significa que a arsenopirita e a pirita (principais fases de sulfeto encontradas no DRX) não foram oxidadas, pelo menos não significativamente, depois de 10 anos da disposição do material. Além disso, a concentração de As nas águas de poro dos rejeitos é consideravelmente menor em comparação com a encontrada nos rejeitos.

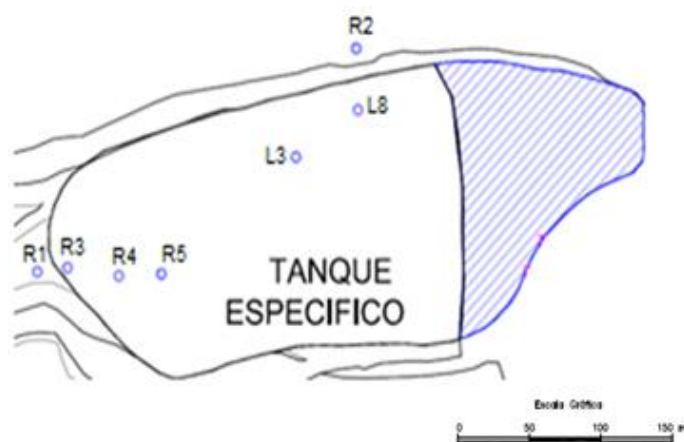


Figura 2. Pontos de amostragem dos rejeitos e latossolos no tanque de armazenamento de rejeitos.

Tabela II. Porcentagem de enxofre total e sulfetos nos rejeitos.

| Amostras | S _{total} | Sulfeto |
|----------|--------------------|---------|
| | | (%) |
| R1 | 13,7 | 13,8 |
| R2 | 14,4 | 14,4 |
| R3 | 8,5 | 8,2 |
| R4 | 12,9 | 12,8 |
| R5 | 15,3 | 15,2 |

3.3. Especificação do As nos rejeitos e barreira química

As Figuras 3 e 4 mostram os espectros XANES do As nos rejeitos e do As imobilizado no latossolo, comparados com os padrões de arsenopirita, As(III) e As(V). Os resultados indicam que o arsênio está presente na sua forma reduzida (arsenopirita) e também como As(V) nos rejeitos. Estes resultados são consistentes com a mineralogia do minério, onde o As é encontrado como arsenopirita e escorodita. Em relação aos latossolos, os resultados mostram que nenhum As(III) foi identificado e que o As(V) é a principal espécie de arsênio imobilizada nestas amostras, possivelmente produto da dissolução da escorodita. As águas de poro dos rejeitos apresentam pH variando de 5 a 6. Existem vários relatos de contaminação de águas subterrâneas por As, proveniente de processos de oxidação da arsenopirita e da dissolução da escorodita, em decorrência da elevação do pH do meio (Armienta *et al.*, 2001; Borba, 2002).

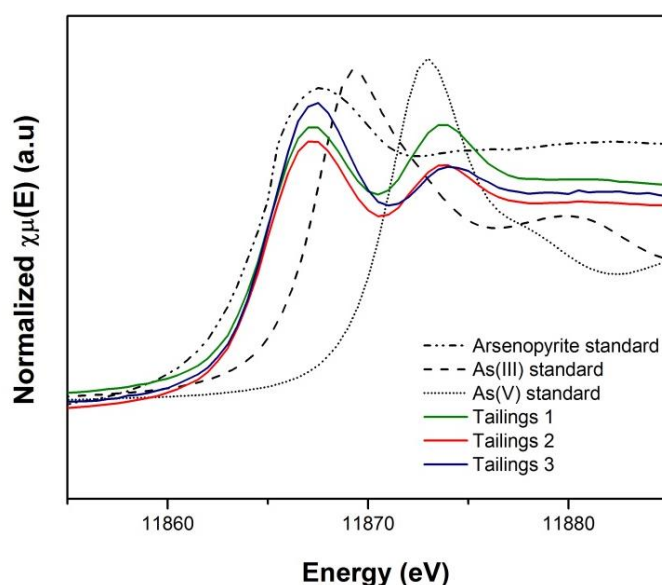


Figura 3. Espectros XANES dos rejeitos e dos padrões de arsenopirita, As(III) - NaAsO_2 e As(V) - NaH_2AsO_4 .

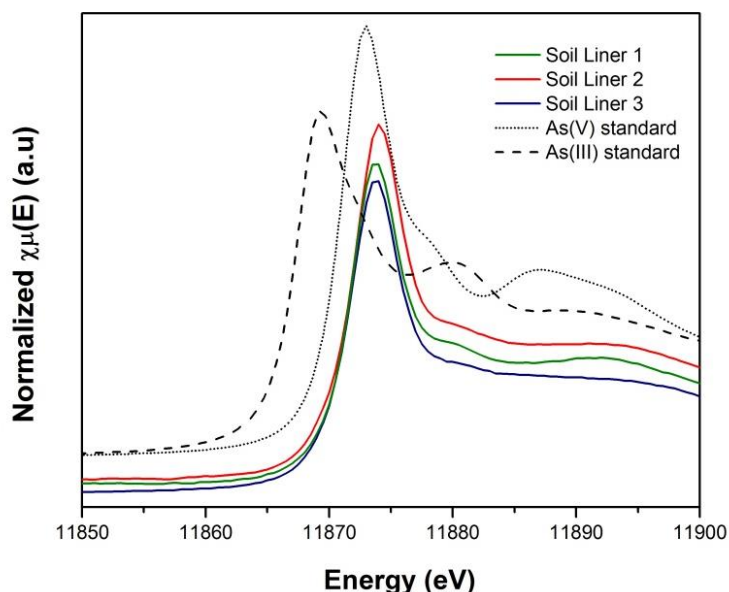


Figura 4. Espectros XANES dos latossolos e padrões: As(III) - NaAsO_2 e As(V) - NaH_2AsO_4 .

3.4. Extração Sequencial

Muitos trabalhos focam no estudo da mobilidade de arsênio e a investigam por processos de extração sequencial (Cai *et al.*, 2002; Pantuzzo e Ciminelli, 2010; Favas *et al.*, 2011; Larios *et al.*, 2012; Duarte *et al.*, 2012). As técnicas de extração sequencial fornecem uma ideia geral sobre a associação do arsênio com fases sólidas.

A Tabela III resume os resultados da extração sequencial de As nas amostras de latossolo, L3 e L8, coletadas em diferentes pontos de um mesmo tanque de armazenamento de rejeitos (Figura 2).

Tabela III. Resultados da extração sequencial de As das amostras L3 e L8 de latossolo.

| Etapa | Fração | L3 | L8 |
|-------|--------------------------------------|--------------|-------|
| | | Extração (%) | |
| 1 | Trocável | 0,07 | 0,22 |
| 2 | Adsorvido | 8,50 | 9,70 |
| 3 | Associado a fases amorfas de Fe e Al | 5,00 | 4,90 |
| 4 | Associado a fases cristalinas de Fe | 69,00 | 60,00 |
| 5 | Residual | 16,50 | 22,90 |
| | Total | 99,07 | 97,72 |

Os resultados de extração indicam que apenas um pequeno percentual de As pode ser considerado móvel, estando sua maior parte associada a frações menos acessíveis. O arsênio, portanto, se encontra associado a óxidos de ferro e alumínio cristalinos nos latossolos e sua extração é relativamente difícil, sendo necessário utilizar condições fortemente ácidas e oxidantes. Pretende-se, como próximo passo, investigar as formas de interação, bem como as eventuais transformações de fase que explicam a difícil mobilização.

O estudo de estabilidade de resíduos/rejeitos de arsênio de longo prazo é um desafio, pois os ensaios padrão descritos e estabelecidos pelas normatizações brasileiras, NBR 10004:2004, NBR 10005:2004, NBR 10007:2004, que estabelecem parâmetros para ensaios de solubilidade e dissolução, são ensaios de curto prazo, realizados em condições específicas e que, portanto, não permitem prever a remobilização em médio e longo prazo.

A dificuldade está em simular a cinética de remobilização em condições de grande complexidade e variabilidade, como aquelas encontradas em ambientes naturais ou em tanques ou bacias de rejeitos. Daí a importância em se caracterizar bem as fases e a forma de associação da espécie de interesse (Linge e Oldham, 2002; Routh *et al.*, 2007).

Para se conhecer e se controlar melhor a estabilidade do arsênio no meio ambiente, faz-se necessário uma investigação que possa demonstrar como o arsênio está ligado, estruturalmente, nos diferentes substratos: resíduos e rejeitos de mineração, sedimentos, solos, poeiras, dentre outros.

4. CONCLUSÕES

Os resultados do DRX, XANES e das análises químicas indicam que os rejeitos não sofreram significativa oxidação após 10 anos de disposição. O arsênio está presente nos rejeitos, principalmente como arsenopirita, que é a sua forma mais estável em ambiente redutor, e como As(V) nas amostras de latossolo utilizado no revestimento dos tanques de rejeitos. Os resultados da extração sequencial indicam que apenas um pequeno percentual de As pode ser considerado móvel, estando sua maior parte associada a frações menos acessíveis no latossolo. Esses resultados confirmam a eficiência do latossolo como barreira química para remobilização do arsênio.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade (INCT-Acqua), às agências brasileiras (CNPq, CAPES e FAPEMIG) e ao LNLS.

6. REFERÊNCIAS

ARMIENTA M. A., VILLASENÛR G., RODRIGUES R., ONGLEY L. K. e MANGO H. 2001. The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapan Valley, Mexico. *Environmental Geology*, Berlin, 40 (4-5): 571 – 581.

BORBA, R. P. 2002. Arsênio em ambiente superficial: processos geoquímicos naturais e antropogênicos em uma área de mineração aurífera. 202 p. Tese (Doutorado em Geociências)- Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CAI Y., CABRERA J. C., GEORGIADIS M. e JAYACHANDRAN K. 2002. Assessment of arsenic mobility in the soils of some golf courses in South Florida. *The Science of the Total Environment*, 291: 123–134.

DUARTE G., CIMINELLI V. S. T., DANTAS M. S. S., DUARTE H. A., VASCONCELOS I. F., OLIVEIRA A. F. e OSSEO-ASARE, K. 2012. As(III) immobilization on gibbsite: Investigation of the complexation mechanism by combining EXAFS analyses and DFT calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 83: 205–216.

FAVAS P. J. C., PRATAS J., GOMES M. E. P. e CALA V. 2011. Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity: Environmental implications. *Journal of Geochemical Exploration*, 111(3): 160–171.

LADEIRA, A. C. Q. e CIMINELLI, V. S. T. 2004. Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. *Water Research*, 38: 2087 – 2094.

LARIOS R., FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ R. e RUCANDIO, I. 2012. Comparison of three sequential extraction procedures for fractionation of arsenic from highly polluted mining sediments. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 402(9): 2909–21.

LINGE, K. L. e OLDHAM, C. E. 2002. Arsenic Remobilization in a Shallow Lake : The Role of Sediment Resuspension. *Journal of Environmental Quality*, 31(3): 822–828.

PANTUZZO, F.L. e CIMINELLI, V.S.T. (2010). Arsenic association and stability in long-term disposed arsenic residues. *Water Research*, 44 (19): 5631-5640.

PLUMLEE, G. S. 1999. The environmental geology of mineral deposits. In: Plumlee, G.S.; Logsdon, M.J. (Ed.). The environmental geochemistry of mineral deposits: part A: processes, techniques, and health issues. Reviews in Economic Geology, Chelsea, MI, 6A: 71 – 116.

RAVEL, B. e NEWVILLE, M. 2005. Athena, Artemis, Hephaestus: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. Journal of Synchrotron Radiation, 12: 537-541.

ROUTH J., BHATTACHARYA A., SARASWATHY A., JACKS, G. e BHATTACHARYA P. 2007. Arsenic remobilization from sediments contaminated with mine tailings near the Adak mine in Västerbotten district (northern Sweden). Journal of Geochemical Exploration, 92(1): 43–54.

VASCONCELOS I. F., HAACK E. A., MAURICE, P. A. e BUNKER B. A. 2008. EXAFS analysis of Cd(II) adsorption to kaolinite. Chemical Geology, 249: 237-249.