



EFEITO DO ENVELHECIMENTO NA OXIDAÇÃO DA ARSENOPIRITA

COELHO, M.L.S. *, SOUZA, T.G.F., COUTINHO, N.A.F.S., CALDEIRA, C.L.,
CIMINELLI, V.S.T. **.

Universidade Federal de Minas Gerais, Dept. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade – INCT-
Acqua

*e-mail: marina_luizacoelho@hotmail.com **ciminelli@demet.ufmg.br

RESUMO

O estudo da cinética de oxidação da arsenopirita é de fundamental importância para elucidar as condições de estabilidade e de mobilização do arsênio no ambiente. O propósito dessa pesquisa consistiu na investigação do efeito do envelhecimento na liberação de arsênio de uma amostra de arsenopirita (FeAsS). Os ensaios foram conduzidos em coluna, sob fluxo contínuo por 24h, em meio circumneutro a alcalino (pH 5, 7 e 11) saturado em oxigênio para o material fresco e envelhecido em condições ambientais. A taxa de liberação do arsênio em pH 7 foi cerca de cinco vezes inferior ($10^{-9,3}$ mol.m⁻².s⁻¹) àquela observada em pH 5 ($10^{-8,8}$ mol.m⁻².s⁻¹) e pH 11 ($10^{-8,7}$ mol.m⁻².s⁻¹). A liberação de arsênio do material envelhecido foi cerca de 10 vezes superior à liberação do material fresco nas mesmas condições. Sugere-se que a dissolução de espécies oxidadas presentes na amostra de arsenopirita envelhecida aumentem a disponibilidade de Fe(III), mesmo em condições de pH em que essa espécie é insolúvel, favorecendo assim maior oxidação do sulfeto.

PALAVRAS-CHAVE: .

Envelhecimento, liberação de arsênio, arsenopirita, reatividade, oxidação.

ABSTRACT

The study of the oxidation kinetics of arsenopyrite is of fundamental importance to elucidate the conditions of stability and the mobilization of arsenic in the environment. The purpose of this research was to investigate the effect of ageing on the release of arsenic from a sample of arsenopyrite (FeAsS). The tests were run in a column, under continuous flow for 24h, in an acid and alkaline medium (pH 5, 7 and 11) saturated in oxygen to fresh and aged material under ambient conditions. The rate of release of arsenic at pH 7 was about five times lower ($10^{-9,3}$ mol.m⁻².s⁻¹) than that observed at pH 5 ($10^{-8,8}$ mol.m⁻².s⁻¹) and pH 11 ($10^{-8,7}$ mol.m⁻².s⁻¹). The release of arsenic from the aged material was about 10 times greater than the release of the fresh material under the same conditions. It is suggested that the dissolution of oxidized species present in the sample of aged arsenopyrite increases the availability of Fe (III), even under pH conditions in which this species is insoluble, thus favoring the greater oxidation of the sulfide.

KEYWORDS:

Ageing, arsenic release, arsenopyrite, reactivity, oxidation.

1. INTRODUÇÃO

A ocorrência de arsênio (As) em águas subterrâneas é uma preocupação mundial devido às características tóxicas desse elemento à saúde humana (Hughes, 2002; Matschullat, 2000; Basu *et al.*, 2001; Mandal e Suzuki, 2002; Bhattacharya *et al.*, 2007; Smedeley e Kinniburgh, 2002). Embora a ocorrência de processos naturais, como intemperismo, atividade biológica e emissões vulcânicas seja preponderante na mobilização do arsênio, as atividades antropogênicas, em especial a mineração, representa um risco potencial no que concerne à contaminação ambiental pelo arsênio presente em rejeitos e estéreis (Smedeley e Kinniburgh, 2002).

A arsenopirita (FeAsS), é o principal mineral portador de arsênio. Devido a sua frequente ocorrência em minérios de ouro, cobre, dentre outros, a arsenopirita é geralmente descartada como resíduo sólido durante a extração desses metais (Corkhill e Vaughan, 2009). Em condições redutoras, a arsenopirita é estável, porém o mineral é facilmente oxidado sob a ação de intemperismo, podendo acarretar drenagem ácida e mobilização de arsênio em meio aquoso (YU *et al.*, 2007).

O estudo das taxas e mecanismos de oxidação da arsenopirita é de extrema importância para entendimento das condições de estabilidade e liberação de arsênio no ambiente. Em razão disso, fatores referentes à influência da temperatura, pH, concentração de oxigênio e Fe (III) na oxidação da arsenopirita tem sido estudados (Craw *et al.*, 2003; Yu *et al.*, 2007; Walker *et al.*, 2006; McKibben *et al.*, 2008, Asta *et al.* (2010)). No entanto, conforme ressaltado na revisão de Corkhill e Vaughan (2009), há diferenças significativas entre os resultados dos diferentes estudos a respeito da cinética de oxidação da arsenopirita, indicando a necessidade de mais estudos nessa área.

O presente trabalho visa analisar a influência do envelhecimento da arsenopirita, como ocorre nos depósitos de rejeitos, na sua cinética de oxidação. Esse estudo objetiva, portanto, comparar a diferença de liberação de arsênio de amostras de arsenopirita frescas e envelhecidas em condições ambientais, quando o material é submetido à oxidação em meio aquoso saturado em oxigênio. Foi avaliado também o efeito do pH do meio de lixiviação.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A arsenopirita utilizada nos experimentos é proveniente de Yi Zhang, China e possui fórmula química $Fe_{1,03}As_{0,92}S_{1,14}$, determinada a partir da análise de sessão polida em microsonda eletrônica (Jeol modelo JXA-8900RL).

O procedimento de preparação da arsenopirita consistiu em moagem realizada em moinho de panelas por 10 segundos para amostra de granulometria menor, d50 igual a 4 μ m, e fragmentação em pistilo de ferro para amostras com d50 igual a 38 μ m, seguida de peneiramento a úmido e classificação granulométrica. Ambas as faixas granulométricas foram utilizadas no estudo. Posteriormente, o material foi disperso em etanol P.A e submetido a ultrassom para remoção dos finos sobrenadantes. O sólido decantado foi, então, filtrado a vácuo com água deionizada (Milli-Q, Millipore®, resistividade 18,2M Ω .cm) e

álcool, e submetido à lavagem ácida com ácido clorídrico (37% P. A.) de concentração $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ por 30 min a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. O procedimento foi repetido até que o sobrenadante se tornasse claro. Em seguida, o material foi lavado com água deionizada e etanol, seco a 40°C , quarteadado e mantido em dessecador. Em alguns ensaios, a lavagem ácida da amostra foi efetuada utilizando ácido nítrico (HNO_3), de concentração $1,8\text{ mol/L}$ por 1 minuto em temperatura de $25\pm 2^{\circ}\text{C}$.

A área superficial específica das amostras nas duas granulometrias estudadas, $d_{50} = 4\text{ }\mu\text{m}$ e $d_{50} = 38\text{ }\mu\text{m}$, foi de $0,533\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e $0,363\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. A distribuição de tamanho das partículas foi determinada por difração a laser (CILAS, modelo 1064L) e a área superficial específica foi calculada por meio da isoterma de adsorção de nitrogênio usando o método BET (Quantachrome, modelo Nova-1200e). Previamente à adsorção gasosa a amostra foi desgaseificada a 40°C por 72 horas.

O material bruto, antes dos procedimentos de preparação, foi caracterizado por difratometria de raios-X, utilizando radiação $\text{Cu}(K\alpha)$ no equipamento Philips PW1710, Holanda. A varredura do ângulo 2θ ocorreu entre $3,03$ e $89,94^{\circ}$ utilizando tensão do tubo de 50kV e corrente aplicada de 35mA . Os resultados detectaram a presença majoritária da fase arsenopirita e, em menor quantidade, galena. Após tratamento, a amostra foi submetida à identificação e quantificação das fases por meio do sistema de análise Mineral Liberation Analyzer (MLA) integrado ao microscópio eletrônico de varredura (Quanta 650F FEI) e equipado com espectrômetro por dispersão de energia (EDX) (Bruker Quantax XFlash 5010) para microanálises químicas. Os resultados da análise MLA, indicaram arsenopirita com $98,5\%$ de pureza e a presença de elementos minoritários, sendo Pb, Zn e Si, os de maior relevância.

A cinética de liberação de arsênio em solução aquosa foi estudada em coluna (25 mm de diâmetro e 150 mm de altura) com fluxo contínuo (método adaptado de ASTA *et al.*, 2010). A amostra mineral analisada foi confinada entre uma dupla camada de malha de aço e membrana de celulose de $0,45\text{ }\mu\text{m}$ e disposta em um porta amostra fixado entre dois o-ring's, de modo a impedir o movimento no interior da coluna. Os ensaios foram realizados utilizando-se 1g do mineral em solução saturada em oxigênio (Air Products Brasil, São Paulo-SP, Brasil) sob fluxo contínuo de $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ controlado por bomba peristáltica (Cole-Parmer 7553-70). Os experimentos iniciais foram realizados em temperatura de $25\pm 2^{\circ}\text{C}$, controlada por meio da circulação de água externa à coluna, e em meio circumneutro a alcalino ($\text{pH} = 5, 7$ ou 11) para avaliação do efeito do pH na cinética de oxidação da arsenopirita. Analisou-se também, em $\text{pH} 5$ à temperatura de $40\pm 2^{\circ}\text{C}$, a liberação de arsênio das amostras frescas, ou seja, lavadas no mesmo dia de realização do ensaio, e amostras envelhecidas. As amostras envelhecidas foram lavadas com procedimento idêntico às frescas e em seguida armazenadas em condições ambientais por um ano. Ao longo dos ensaios, os quais tiveram duração de 24 horas, foram coletadas alíquotas por meio do amostrador automático (Fraction Collector SuperFrac, Amersham Pharmacia Biotech Inc, Suécia).

O pH das alíquotas obtidas durante o ensaio foi medido com peagâmetro (Digimed, modelo DM-23, São Paulo-SP, Brasil). A concentração de As em solução foi determinada para todas as porções recolhidas por meio da espectroscopia de emissão atômica ICP-OES (Perkin Elmer, modelo Optima 7300DV, Shelton, CT USA) a qual possui limites de quantificação

correspondente a $0,1\text{mg.L}^{-1}$, porém, quando necessário, o ICP-OES foi acoplado ao gerador de hidretos HG-ICPOES, o qual permite um limite de quantificação $1,0\mu\text{g.L}^{-1}$.

As amostras frescas e envelhecidas foram depositadas sobre fita de carbono e analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando o equipamento Quanta FEG 3D FEI sob alto vácuo. Foram adquiridas imagens de elétrons secundários e retroespalhados. A análise elementar das amostras foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDX).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados referentes à liberação de arsênio das amostras envelhecidas em meio aquoso, saturado com oxigênio, determinados a partir do ensaio em coluna em pH 5, 7 e 11, estão apresentados na Fig. 1. Os valores obtidos indicam taxas de liberação muito próximas em pH 5 ($10^{-8,8}\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) e 11 ($10^{-8,7}\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) e consideravelmente inferior em pH 7 ($10^{-9,3}\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Esse comportamento está em acordo com os estudos de Yu *et al.* (2007) e Craw *et al.* (2003). Ambos os autores observaram dissolução significativa em $\text{pH}<7$ e $\text{pH}>10$ e a ocorrência de um ponto de mínimo para a taxa de oxidação da arsenopirita em pH 7-8.

Yu *et al.* (2007) sugere que esse comportamento possa ser resultado da alteração na espécie oxidante principal, de Fe (III), em pH mais baixo, para O_2 , em maior pH. Outra hipótese apresentada pelo autor considera o Fe(III) como o oxidante inicial em toda a faixa de pH, sendo o comportamento observado resultado da menor solubilidade dos oxihidróxidos de ferro, com sorção concomitante de As na camada de produtos, formada em meio mais alcalino.

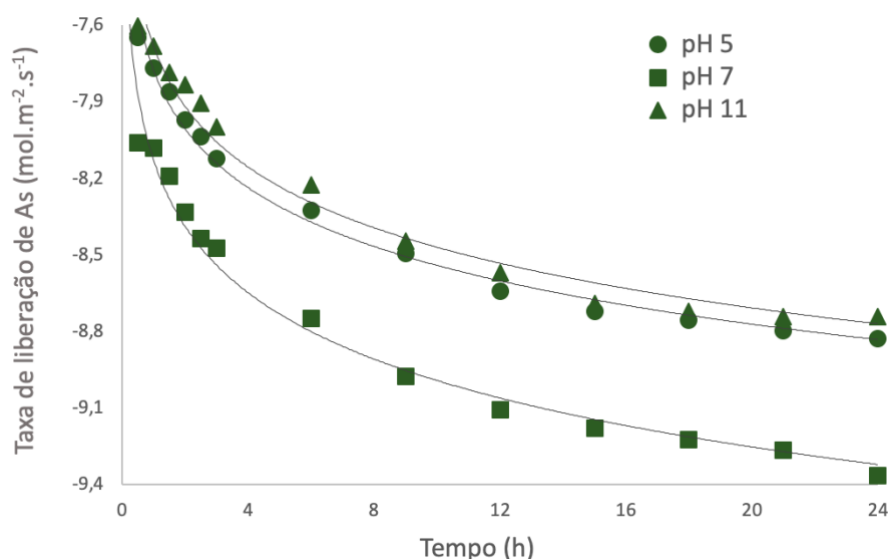


Figura 1: Efeito do pH na taxa de liberação de As.

A Fig. 2 apresenta os resultados de concentração acumulada de arsênio para as amostras frescas e envelhecidas. Para ambos materiais, a dissolução de arsênio assumiu valores mais elevados em pH 5 e 11 e foi menor em pH 7. A variação da concentração de As em função do pH corrobora os resultados encontrados para a taxa de dissolução (Fig. 1).

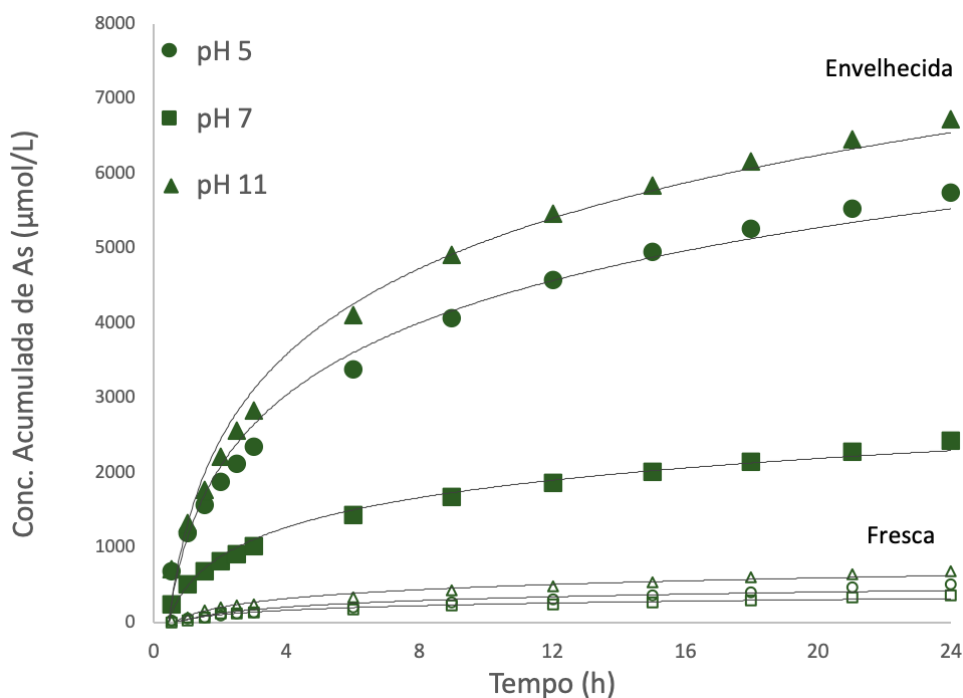


Figura 2: Efeito do pH e do envelhecimento na liberação de As em meio aquoso ($\mu\text{mol/L}$). Símbolos fechados correspondem às amostras envelhecidas e símbolos abertos às frescas.

O efeito do envelhecimento é claramente evidenciado no gráfico da Fig. 2. Observa-se que a liberação de arsênio foi muito inferior para as amostras frescas. Supôs-se, a princípio, a presença de um filme passivador na superfície da arsenopirita formado durante a lavagem com ácido clorídrico. A fim de investigar a possível formação da camada passivadora, as condições de lavagem foram alteradas. Realizaram-se novas lavagens utilizando ácido nítrico. Os resultados obtidos para a liberação de As das amostras lavadas com ácido clorídrico e ácido nítrico, ensaios em duplicata, em pH 5 e à $40 \pm 2^\circ\text{C}$ descartaram essa hipótese inicial. As liberações de arsênio em ambos os meios apresentaram-se muito similares ($504, 51 \mu\text{mol/L}$ para o HCl e $516,54 \mu\text{mol/L}$ para o HNO_3).

Outra hipótese investigada foi a formação da camada de produto na superfície da arsenopirita envelhecida e a influência desta na cinética de liberação de As. A composição da camada superficial da arsenopirita após a oxidação ao ar utilizando espectroscopia eletrônica Auger e XPS foi investigada por Nesbitt e Muir (1998). Os autores sugerem uma camada composta por Fe(III) – sulfato, Fe(III) – arsenato, Fe(III) – arsenito e goethita. Schaufuss *et al.* (2000) também notaram a presença de $\text{Fe}_x\text{As}_y\text{O}$ na superfície da arsenopirita e uma camada de FeOOH quando o material foi exposto ao ar. De fato, a Fig. 3, além de indicar quantidade significativamente maior de liberação de arsênio na amostra envelhecida, também sugere que a diferença de liberação de arsênio entre o material fresco e envelhecido esteja associada à dissolução de espécies presentes na camada de produto, já que a liberação de As e Fe reduz drasticamente após cerca de 3 horas de ensaio. Essa ocorrência indica que a liberação inicial é devida, principalmente, à dissolução de espécies presentes na superfície. Chama atenção a concentração relativamente elevada de ferro solúvel no início do ensaio.

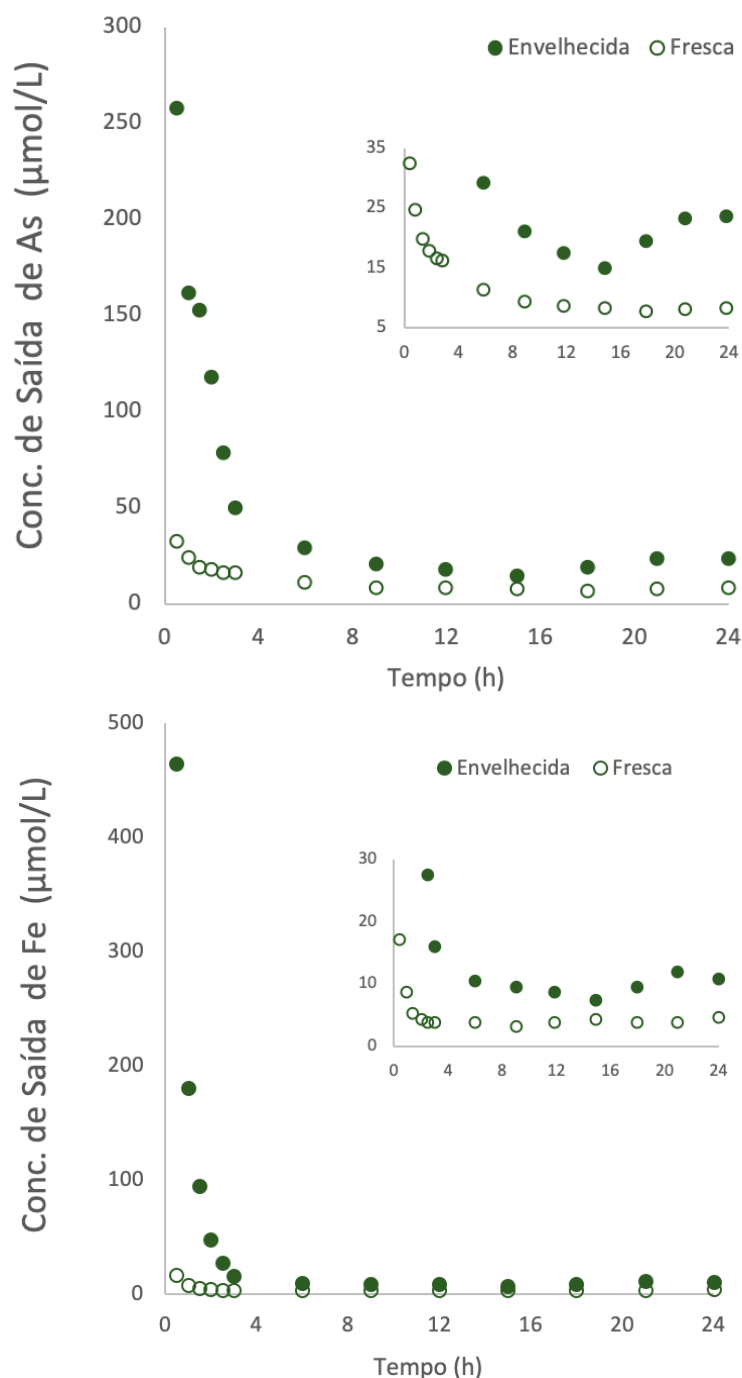


Figura 3: Efeito do envelhecimento na liberação de As (a) e Fe(b) em meio aquoso (µmol/L).

O mapa de composição elementar da Fig. 4 mostra ferro e arsênio em praticamente todas as partículas das amostras, exceto para aquelas contendo silício. Observa-se também que na amostra recém-lavada o O₂ encontra-se associado apenas ao silício (SiO₂). Por outro lado, no material envelhecido, o oxigênio apresenta-se disperso em toda a matriz da arsenopirita. Logo, nessa amostra, o oxigênio está associado ao ferro e ao arsênio, indicando a presença de espécies oxidadas.

Embora seja possível inferir que a maior concentração de arsênio detectada em meio aquoso para as amostras envelhecidas, quando comparada às frescas, contribua para a concentração acumulada de As, após 3h de ensaio esse efeito não seria mais preponderante.

No entanto, observa-se (no destaque da Fig. 3) que o arsênio liberado da amostra envelhecida se mantém superior ao da amostra fresca, mesmo em tempos longos de reação, quando o efeito da camada de produto já não seria esperado.

O efeito da adição de Fe(III) na liberação do arsênio da amostra fresca foi investigado utilizando 100 mg/kg de concentração dessa espécie em meio aquoso (pH = 5). Como esperado, a precipitação de Fe (III) foi observada devido à sua baixa solubilidade em pH 5. A concentração dessa espécie, após 30 minutos de ensaio, reduziu para 1 mg/Kg. A despeito da precipitação do Fe(III), a liberação de arsênio aumentou cerca de seis vezes. Novos ensaios estão sendo realizados de forma a investigar a magnitude desse efeito em diferentes condições de pH.

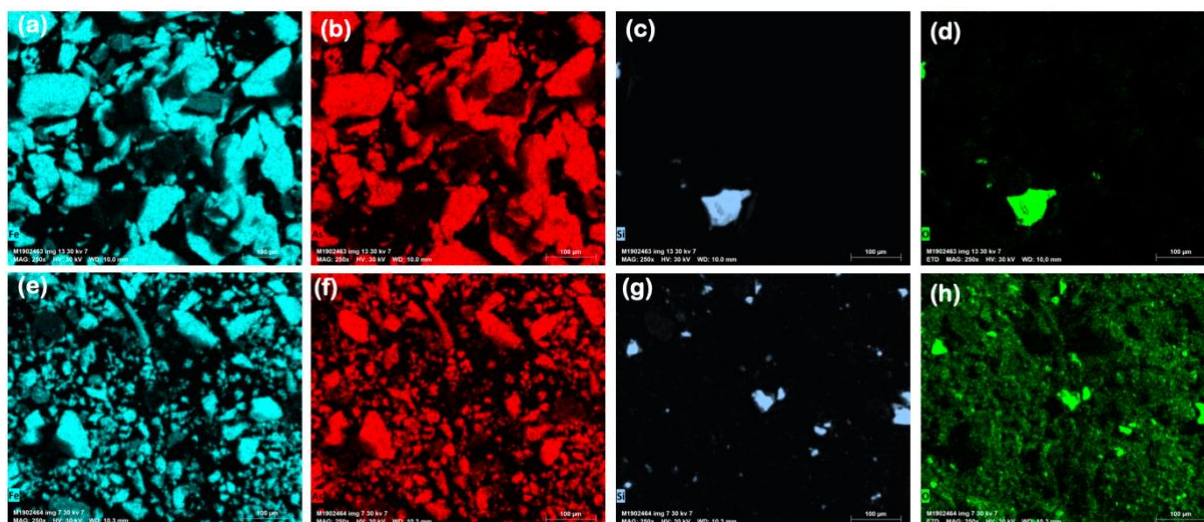


Figura 4 – Mapa de composição elemental do material fresco (a, b, c, d) e envelhecido (e, f, g, h). Os elementos apresentados, da esquerda para a direita, correspondem ao As, Fe, Si e O, respectivamente.

Com base nos resultados obtidos, propõem-se que a presença de arsenatos/arsenitos de ferro e de oxihidróxidos de ferro na superfície das amostras envelhecidas atuem como fontes de fornecimento contínuo de Fe(III) e que este, mesmo em baixas concentrações, (destaque da Fig. 3b) favoreça a oxidação do sulfeto. De fato, o Fe (III) é um forte oxidante da arsenopirita. O efeito dessa espécie foi investigado por McKibben *et al.* (2008) em pH 2, o qual constatou que íons férricos são capazes de oxidar a arsenopirita pelo ao menos dez vezes mais rápido que o oxigênio. O trabalho de Yu *et al.* (2004) também confirma o efeito oxidante do Fe (III) em pH 2.

O estudo a respeito da influência dos íons férricos em pH maior que 2 é dificultado devido à insolubilidade do Fe (III) (McKibben *et al.*, 2008). Entretanto, os resultados obtidos no presente estudo para as amostras envelhecidas em pH 5, 7 e 11 sugerem que a influência do Fe (III) possa estar presente mesmo em faixas de pH mais elevadas. O efeito do Fe(III) no aumento da taxa de oxidação da pirita, em meio circumneutro a alcalino, em sistemas que favoreceram a maior solubilidade do oxidante, foi demonstrado em trabalhos anteriores do grupo (Caldeira *et al.*, 2010). Sugere-se, portanto, que o envelhecimento e consequente formação de arsenatos/arsenitos férricos e oxihidróxidos de ferro na superfície do mineral possa ser um fator adicional responsável pela discrepância de resultados obtidos na literatura a respeito das condições de liberação de arsênio em meio aquoso.

4. CONCLUSÕES

A taxa de oxidação do arsênio para o material envelhecido foi no mínimo cinco vezes menor em pH 7 ($10^{-9,3}$ mol.m⁻².s⁻¹) em relação aos valores obtidos em pH 5 ($10^{-8,8}$ mol.m⁻².s⁻¹) e pH 11 ($10^{-8,7}$ mol.m⁻².s⁻¹). Não foi observada diferença de reatividade do material quando lavado em meio clorídrico (3 mol/L) ou nítrico (1,8 mol/L), o que indica pouca influência das condições de lavagem ácida na lixiviação de arsênio. A liberação do arsênio em meio aquoso foi significativamente mais elevada para o material envelhecido. Os resultados gerados por espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDX) indicam a formação de espécies oxidadas de arsênio e ferro na camada superficial do material envelhecido. Propõem-se que a presença de óxidos de ferro na superfície da arsenopirita aumente a disponibilidade de Fe(III), ainda que em faixas de pH mais elevadas, com o conseqüente aumento da liberação do arsênio.

5. REFERÊNCIAS

- Asta MP, Cama J, Ayora C, Acero P, Giudici G. Arsenopyrite dissolution rates in O₂-bearing solutions. *Chemical Geology* 2010; 273; 272-285.
- Basu A, Mahata J, Gupta S, Giri AK. Genetic Toxicology of a Paradoxical Human Carcinogen, Arsenic: A review *Mutation Research* 2001; 488; 171-194.
- Bhattacharya P, Welch AH, Stollenwerk KG, McLaughlin MJ, Bundschuh J, Panaullah G. Arsenic in the environment: Biology and Chemistry. *Science of the Total Environment* 2007; 379;109-120.
- Caldeira, C. L.; Ciminelli, V. S. T.; Osseo-Asare, K. The role of carbonate ions in pyrite oxidation in aqueous systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2010; 74; 1777-1789.
- Corkhill CL, Vaughan DJ. Arsenopyrite oxidation – A review. *Applied Geochemistry* 2009; 24; 2342-2361.
- Craw D, Falconer D, Youngson JH. Environmental arsenopyrite stability and dissolution: theory, experiment, and field observations. *Chemical Geology* 2003; 199; 71-82.
- Hughes MF. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology Letters* 2002; 133; 1-16.
- Mandal BK, Suzuki KT. Arsenic round the world: a review. *Talanta* 2002; 58; 201-235.
- Matschullat J. Arsenic in the geosphere - a review. *The Science of the Total Environment* 2000; 249; 297-312.
- McKibben MA, Tallant BA, del Angel JK. Kinetics of inorganic arsenopyrite in acid aqueous solutions. *Applied Geochemistry* 2008; 23; 121-135.
- Nesbitt HW, Muir IJ. Oxidation states and speciation of secondary products on pyrite and arsenopyrite reacted with mine waste waters and air. *Mineral. Petrol* 1998; 62; 123-144.
- Schaufuss AG, Nesbitt HW, Sciani MJ, Hoecsht H, Bancroft MG, Szargan R. Reactivity of surface sites on fractured arsenopyrite (FeAsS) toward oxygen. *Am. Mineral* 2000; 85; 1754-1766.
- Smedley PL, Kinniburgh DG. A review of the source, behavior, and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 2002; 17; 517-568.
- Walker FP, Schreiber ME, Rimstidt JD. Kinetics of arsenopyrite oxidative dissolution by oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2006; 70; 1668-1676.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) [homepage on the internet]. 2016. Available from: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/en/>.
- Yu Y, Zhu Y, Gao Z, Gammons CH, Li D. Rates of Arsenopyrite Oxidation by Oxygen and Fe(III) at pH 1.8-12.6 and 15-45 °C. *Environmental Science & Technology* 2007; 41; 6460-6464.
- Yu Y, Zhu Y, Williams-Jones AE, Gao Z, Li D. A kinetic study of the oxidation of arsenopyrite in acidic solutions: implications for the environment. *Applied Geochemistry* 2004; 19; 435-444.