

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

**Liberação de arsênio de diferentes amostras contendo arsenopirita
através da oxidação por oxigênio em meio circumneutro a alcalino**

Autora: Nathália Augusta Ferreira Sales Coutinho
Orientadora: Dra. Virginia Sampaio Teixeira Ciminelli
Coorientadora: Dra. Cláudia Lima Caldeira

Julho/2019

Nathália Augusta Ferreira Sales Coutinho

**Liberação de arsênio de diferentes amostras contendo arsenopirita
através da oxidação por oxigênio em meio circumneutro a alcalino**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Tecnologia Mineral

Orientadora: Dra. Virginia Sampaio Teixeira Ciminelli

Coorientadora: Dra. Cláudia Lima Caldeira

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia

2019

C871I

Coutinho, Nathália Augusta Ferreira Sales.

Liberção de arsênio de diferentes amostras contendo arsenopirita através da oxidação por oxigênio em meio circumneutro a alcalino [recurso eletrônico] / Nathália Augusta Ferreira Sales Coutinho. - 2019. 1 recurso online (xvi, 143 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Virgínia Sampaio Teixeira Ciminelli.
Coorientadora: Cláudia Lima Caldeira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f.139-143.
Apêndices: f.82-138.
Bibliografia: f. 74-81.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia Metalúrgica - Teses. 2. Sulfetos de arsênio - Teses. 3. Cinética química - Teses. 4. Sulfetos – Oxidação – Teses. I. Ciminelli, Virgínia Sampaio Teixeira. II. Caldeira, Cláudia Lima. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 669 (043)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primordialmente a Deus, por ser meu Pai e permanecer ao meu lado em todas os momentos com Seu amor imensurável.

Meus agradecimentos em especial:

Às minhas mães, que nunca mediram esforços para me fazerem feliz.

À orientadora Virginia Ciminelli, por seu imenso conhecimento e confiança depositada antes e durante o desenvolvimento deste trabalho.

À coorientadora Cláudia Lima Caldeira, às amigas Maria Sylvia S. Dantas, Ilda Batista e Poliana Maria Ferreira, imprescindíveis à realização deste trabalho.

À todas as amigas adquiridas na universidade, do Laboratório de Processamento Aquoso e Laboratório de Análises Químicas.

À Capes, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro que viabilizou esta pesquisa.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Elemento arsênio.....	4
2.2. Arsenopirita.....	8
2.3. Mecanismo e cinética da oxidação da arsenopirita.....	8
2.3.1. Oxidação abiótica em meio ácido.....	10
2.3.2. Oxidação em meio circumneutro a alcalino.....	13
2.3.3. Implicações da abordagem experimental.....	19
2.3.4. Caracterização dos produtos da oxidação da arsenopirita.....	21
3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	25
3.1. Preparação e caracterização de amostras.....	25
3.1.1. Análise química.....	27
3.1.2. Microsonda eletrônica.....	27
3.1.3. Análise por DRX.....	28
3.1.4. Microscopia eletrônica de varredura com sistema de análise de imagem.....	28
3.1.5. Espectroscopia Raman.....	29
3.1.6. Distribuição de tamanho de partículas.....	29
3.1.7. Área superficial específica por adsorção de nitrogênio.....	29
3.2. Ensaio em coluna de fluxo contínuo.....	30
3.3. Taxa de liberação de arsênio.....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1. Caracterização das amostras.....	35
4.1.1. Composição química das diferentes amostras contendo arsenopirita.....	35
4.1.2. Composição atômica da arsenopirita nas diferentes amostras.....	36
4.1.3. Composição mineralógica das amostras de arsenopirita por DRX.....	36
4.1.4. Composição mineralógica das amostras tratadas através do sistema MLA- <i>Mineral Liberation Analyzer</i>	37
4.1.5. Espectroscopia Raman.....	41

4.1.6.	Análise granulométrica e área superficial específica (BET)	43
4.2.	Oxidação da arsenopirita em coluna	44
4.2.1.	Análise do erro experimental	44
4.2.2.	Liberação de arsênio de amostras com diferentes composições mineralógicas	46
4.2.3.	Efeito do oxigênio e pH na oxidação da amostra AM-03.....	54
4.2.4.	Efeito do oxigênio e pH na oxidação da amostra AM-01.....	57
4.2.5.	Efeito do oxigênio e pH na oxidação da amostra AM-02.....	60
4.2.6.	Produtos formados durante a oxidação da arsenopirita	62
4.2.7.	Efeito do oxigênio e do pH na oxidação das diferentes amostras	66
5.	CONCLUSÕES	71
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	73
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
	APÊNDICE A – Imobilização do arsênio e inibição da oxidação da arsenopirita.....	82
	APÊNDICE B – Resultados gráficos da caracterização das amostras	89
	APÊNDICE C – Resultados gráficos da oxidação em coluna.....	103
	APÊNDICE D – Resultados gráficos da caracterização dos produtos da oxidação	112
	APÊNDICE E – Resultados compilados MLA	117
	ANEXO A.....	139

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1: Diagrama Eh-pH das espécies aquosas de arsênio inorgânico a 25°C e arsenopirita, 1atm, para $[As]_{total}=10\mu\text{mol.L}^{-1}$ 7
- Figura 2.2: O efeito da concentração de oxigênio dissolvido na taxa de liberação de arsênio durante a oxidação da arsenopirita em 35°C, pH 5,9 e OD=0,25 e 1mM (YU *et al.*, 2007)..... 15
- Figura 2.3: Comparação da taxa de dissolução oxidativa da arsenopirita vs pH obtida dos estudos anteriores, concentração de O₂ entre 6-8mg.L⁻¹. Os estudos foram realizados em temperatura constante de 25°C, exceto os indicados na figura (modificado de ASTA *et al.*, 2010)..... 18
- Figura 3.1: Fluxograma de preparação das amostras contendo arsenopirita. 26
- Figura 3.2: (a) Montagem do sistema para ensaios de oxidação das amostras contendo arsenopirita em coluna; (b) Detalhe da montagem da coluna..... 33
- Figura 4.1: (A) imagem de BSE da AM-01 bruta obtida em MEV-FEG, escala 1000µm; (B) mapeamento mineralógico obtido pelo *software* MLA: (vermelho-Asp) 82,9% arsenopirita, (laranja-Musc) 6,3% muscovita, (verde-Esf) 6,6% esfalerita, (azul claro) <1% calcopirita, (roxo) <1% fase (Pb, As, Fe, S, Sb, O)..... 38
- Figura 4.2: (A) imagem de BSE da AM-02 bruta obtida em MEV-FEG, escala 1000µm; (B) mapeamento mineralógico obtido pelo *software* MLA; (vermelho-Asp) 85,7% arsenopirita, (cinza claro-Qtz) 9,5% quartzo, (azul-Pir) 2,7% pirita, (laranja-Musc) 1% muscovita, e (cinza escuro) <1% siderita. 38
- Figura 4.3: (A) imagem de BSE da AM-03 bruta obtida em MEV-FEG, escala 1000µm; (B) mapeamento mineralógico obtido pelo *software* MLA; (vermelho-Asp) 98,5% arsenopirita, (lilás) rutilo e (azul claro) calcita, ambos <1%..... 39
- Figura 4.4: (A) imagem de BSE da AM-04 bruta obtida em MEV-FEG, escala 1000µm; (B) mapeamento mineralógico obtido pelo *software* MLA; (vermelho-Asp) 50,7% arsenopirita, (azul-Pir) 19,6% pirita, (cinza-Qtz) 11,8% quartzo, (roxo-Esc) 9,9% escorodita, (verde-Esf) <1% esfalerita. 39
- Figura 4.5: (A) imagem de BSE da AM-05 bruta obtida em MEV-FEG, escala 1000µm; (B) mapeamento mineralógico obtido pelo *software* MLA; (vermelho-Asp) 34,4% arsenopirita, (rosa-Lol) 35,9% lollingita, (azul escuro-Pir) 9,9% pirita, (azul claro-Calc) 7,2% calcopirita, (cinza) 4% quartzo, (laranja) <1% muscovita..... 40
- Figura 4.6: Espectros Raman da fase arsenopirita em regiões selecionadas das cinco diferentes amostras minerais. 42
- Figura 4.7: Representação da repetibilidade dos experimentos com a liberação da massa de arsênio da amostra AM-01 ($d_{50}=11\mu\text{m}$ e

ASE=0,432m ² .g ⁻¹) a partir dos ensaios em coluna em pH inicial (a) 5, (b) 7 e (c) 11; duplicata A e B; presença e ausência de O ₂ , T=25±2°C. Símbolos fechados 100% O ₂ ; símbolos abertos 100% N ₂	45
Figura 4.8: AM-01 pH _f : (5-6), AM-03 (pH _f : 6,2), AM-04 (pH _f : 5-6), e AM-05 (pH _f : 5-5,5), (d ₅₀ ~40µm) em ensaios em coluna, pH _i 7 e T=25±2°C. Símbolo fechado 100% O ₂ ; símbolo aberto 100% N ₂	47
Figura 4.9: Solubilidade da escorodita e arsenato de ferro amorfo reportado por autores. (LANGMUIR <i>et al.</i> , 2006).	48
Figura 4.10: Imagens microscópio óptico obtidas durante a espectroscopia Raman em AM-05: (a) arsenopirita (FeAsS) anteriormente à oxidação em coluna (pH _i 7 e 100% O ₂) e (b) após oxidação; e (c) lollingita (FeAs ₂) anteriormente à oxidação em coluna e (d) após oxidação. As cores esverdeadas correspondem à presença de arsenatos.	50
Figura 4.11: Imagens microscópio óptico obtidas durante a espectroscopia Raman da fase de arsenopirita em AM-01. (a) anterior à oxidação em coluna; (b) após oxidação em coluna (pH 7 e 100% O ₂). A cor escura com alguns pontos azulados indica o início de uma camada de óxidos e arsenatos; (c) após a oxidação, as cores azuladas e esverdeadas indicam a presença de óxidos de ferro e arsenatos.	50
Figura 4.12: Log taxa de liberação de arsênio (mol.s ⁻¹) de AM-01, AM-03, AM-04 e AM-05 (d ₅₀ ~40µm) em ensaios em coluna, pH _i 7 e T=25±2°C. Símbolo fechado 100% O ₂ ; símbolo aberto 100% N ₂	53
Figura 4.13: (a) Liberação de arsênio; (b) Taxa de liberação de arsênio (mol.m ⁻² .s ⁻¹) de AM-03 na presença e ausência de O ₂ em pH _i 5, 7 e 11 em ensaios em coluna e T=25±2°C. Símbolo fechado 100% O ₂ ; símbolo aberto 100% N ₂	55
Figura 4.14: Liberação de arsênio de AM-03 na presença de O ₂ em pH _i 5, 7 e 11 em duas séries distintas de ensaios (símbolos cheios e vazados) em coluna, T=25±2°C.	56
Figura 4.15: (a) Liberação de arsênio; (b) Taxa de liberação de arsênio (mol.m ⁻² .s ⁻¹) nas condições de pH _i de 5, 7 e 11, presença e ausência de oxigênio da amostra AM-01 (d ₅₀ ~11µm) em ensaios em coluna e T=25±2°C. Símbolo fechado 100% O ₂ ; símbolo aberto 100% N ₂	58
Figura 4.16: (a) Liberação de arsênio; (b) Taxa de liberação de arsênio (mol.m ⁻² .s ⁻¹) de AM-02 na presença e ausência de O ₂ em pH _i 5, 7 e 11, (d ₅₀ ~7µm) em ensaios em coluna e T=25±2°C. Símbolo fechado 100% O ₂ ; símbolo aberto 100% N ₂	61
Figura 4.17: Espectros Raman dos resíduos sólidos de AM-01 (d ₅₀ ~11µm) submetida a oxidação em pH 5, 7 e 11 com 100% O ₂ , T=25±2°C. FeO _x : Fe-oxihidróxidos 680-700cm ⁻¹ ; AsO _x ⁻ⁿ : e AsO _x : arsenato/arsenito em 860cm ⁻¹ ; S _n ^x (441, 474, 623cm ⁻¹); SO ₄ ²⁻ espécies de sulfato (1008, 1130 e 1150cm ⁻¹).	64

Figura 4.18: Imagem obtida por microscópio ótico acoplado ao espectrômetro Raman de uma partícula da amostra AM-01 após 24h de reação - 100% O ₂ , pH 7 e 25°C –partícula pouco oxidada, à esquerda, e outra partícula mais oxidada, onde observa-se a formação de uma camada marrom característica de oxihidróxidos de ferro, à direita.	65
Figura 4.19: Liberação de arsênio total de AM-01 e AM-02 na presença e ausência de O ₂ com foco em pH _i 5 e 11, T=25±2°C.....	67
Figura 4.20: Comparação das taxas de liberação de arsênio da arsenopirita vs pH, obtidas por diferentes autores e àquelas obtidas no presente trabalho, concentração de O ₂ entre 6-8 mg.L ⁻¹ . Todos os experimentos foram conduzidos em 25°C exceto os indicados na figura (modificado de ASTA <i>et al.</i> , 2010).....	70
Figura 4.21: Reação de oxidação da superfície da arsenopirita proposta por SILVA <i>et al.</i> (2017).	70
Figura A.1: Quantidade de íons de ferro liberados durante a oxidação de 50mg de pirita com as seguintes soluções (a: ferro lançado da pirita e b: ferro mensurado no licor): A) 0,147mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂ ; B) 0,147mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂ e 0,013mol.L ⁻¹ de EDTA; C) 0,147mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂ e 0,01mol.L ⁻¹ de KH ₂ PO ₄ (EVANGELOU, 1995b).....	84
Figura A.2: Processos envolvidos na retenção de As por FePO ₄ (LENOBLE <i>et al.</i> , 2005).	84
Figura B.1: Difratoograma da amostra AM-01 preparada, com os padrões ICDD das fases arsenopirita, esfalerita e muscovita.	89
Figura B.2: Difratoograma da amostra AM-02 preparada, com os padrões ICDD das fases arsenopirita e quartzo.....	90
Figura B.3: Difratoograma da amostra AM-03 preparada, com o padrão ICDD da fase arsenopirita.	91
Figura B.4: Difratoograma da amostra AM-04 preparada, com os padrões ICDD das fases arsenopirita, pirita, escorodita e quartzo.....	92
Figura B.5: Difratoograma da amostra AM-05 preparada, com os padrões ICDD das fases arsenopirita, lollingita, pirita e calcopirita.....	93
Figura B.6: Comparação dos difratogramas das amostras mais puras de arsenopirita. A=arsenopirita; M=muscovita; E=esfalerita; Q=quartzo.	94
Figura B.7: Espectro Raman da amostra AM-01 preparada.	95
Figura B.8: Espectro Raman da amostra AM-02 preparada.	95
Figura B.9: Espectro Raman da amostra AM-03 preparada.	96
Figura B.10: Espectro Raman da amostra AM-04 preparada.	96
Figura B.11: Espectro Raman da amostra AM-05 preparada.	97
Figura B.12: Distribuição granulométrica da amostra preparada AM-01 obtida por CILAS, na granulometria -100µm.	99

Figura B.13: Distribuição granulométrica da amostra preparada AM-03 obtida por CILAS, na granulometria -100 μ m.....	99
Figura B.14: Distribuição granulométrica da amostra preparada AM-04 obtida por CILAS, na granulometria -100 μ m.....	100
Figura B.15: Distribuição granulométrica da amostra preparada AM-05 obtida por CILAS, na granulometria -100 μ m.....	100
Figura B.16: Distribuição granulométrica da amostra preparada AM-01 obtida por CILAS, na granulometria -40 μ m.....	101
Figura B.17: Distribuição granulométrica da amostra preparada AM-02 obtida por CILAS, na granulometria -40 μ m.....	101
Figura B.18: Distribuição granulométrica da amostra preparada AM-03 obtida por CILAS, na granulometria -40 μ m.....	102
Figura C.1: % liberação dos elementos durante o ensaio de oxidação de AM-01 (d_{50} ~42 μ m) em ensaios em coluna, pH_i 7 e $T=25\pm 2^\circ C$. Símbolo fechado 100% O_2 ; símbolo aberto 100% N_2	103
Figura C.2: % liberação dos elementos durante o ensaio de oxidação de AM-03 (d_{50} ~38 μ m) em ensaios em coluna, pH_i 7 e $T=25\pm 2^\circ C$. Símbolo fechado 100% O_2 ; símbolo aberto 100% N_2	103
Figura C.3: % liberação dos elementos durante o ensaio de oxidação de AM-04 (d_{50} ~35 μ m) em ensaios em coluna, pH_i 7 e $T=25\pm 2^\circ C$. Símbolo fechado 100% O_2 ; símbolo aberto 100% N_2	104
Figura C.4: % liberação dos elementos durante o ensaio de oxidação de AM-05 (d_{50} ~50 μ m) em ensaios em coluna, pH_i 7 e $T=25\pm 2^\circ C$. Símbolo fechado 100% O_2 ; símbolo aberto 100% N_2	104
Figura C.5: Variação de pH e Eh da AM-01 (d_{50} =11 μ m) no ensaio de pH_i (a) 5, (b) 7 e (c) 11 e 100% de oxigênio, $25\pm 2^\circ C$. Símbolo fechado 100% O_2 ; símbolo aberto 100% N_2	107
Figura C.6: Variação de pH e Eh da AM-02 (d_{50} =7 μ m) no ensaio de pH_i (a) 5, (b) 7 e (c) 11 e 100% de oxigênio, $25\pm 2^\circ C$. Símbolo fechado 100% O_2 ; símbolo aberto 100% N_2	108
Figura C.7: Variação de pH e Eh da AM-03 (d_{50} =4 μ m) no ensaio de pH_i (a) 5, (b) 7 e (c) 11 e 100% de oxigênio, $25\pm 2^\circ C$. Símbolo fechado 100% O_2 ; símbolo aberto 100% N_2	109
Figura C.8: Liberação de ferro nas condições de pH_i 5, 7 e 11, presença e ausência de oxigênio da amostra (a) AM-01 (d_{50} ~11 μ m), (b) AM-02 (d_{50} ~7 μ m) e (c) AM-03 (d_{50} ~4 μ m) em ensaios em coluna e $T=25\pm 2^\circ C$. Símbolo fechado 100% O_2 ; símbolo aberto 100% N_2	110
Figura D.1: Espectros Raman dos resíduos sólidos de AM-01 (d_{50} ~42 μ m) submetida a oxidação em pH 7 com 0 e 100% O_2 , $T=25\pm 2^\circ C$. O espectro inferior representa a fase de arsenopirita anteriormente à oxidação. Os espectros superiores apresentam os produtos após a	

reação de oxidação. FeO _x : Fe-oxihidróxidos 490 e 690cm ⁻¹ e AsO _x ⁻ⁿ e AsO _x : arsenatos/arsenitos 860cm ⁻¹	112
Figura D.2: Espectros Raman dos resíduos sólidos de AM-05 (d ₅₀ ~50µm) submetida a oxidação em pH 7 com 100% O ₂ , T=25±2°C. O espectro inferior representa a fase de arsenopirita anteriormente à oxidação. Os dois espectros superiores apresentam os produtos após a reação de oxidação. FeO _x : Fe-oxihidróxidos 680-700cm ⁻¹ e AsO _x ⁻ⁿ e AsO _x : arsenatos/arsenito em 860cm ⁻¹	113
Figura D.3: Espectros Raman dos resíduos sólidos de AM-05 (d ₅₀ ~50µm) submetida a oxidação em pH 7 com 100% O ₂ , T=25±2°C. O espectro inferior representa a fase de lollingita anteriormente à oxidação. Os dois espectros superiores apresentam os produtos após a reação de oxidação. FeAsO _x : óxidos de As-Fe em 470cm ⁻¹ e AsO _x ⁻ⁿ e AsO _x : arsenatos/arsenito em 8860cm ⁻¹	114
Figura D.4: Espectros Raman dos resíduos sólidos de AM-01 (d ₅₀ ~11µm) submetida a oxidação em pH 5, 7 e 11 com 100% O ₂ , T=25±2°C. FeO _x : Fe-oxihidróxidos 680-700cm ⁻¹ ; AsO _x ⁻ⁿ e AsO _x : arsenato/arsenito em 860cm ⁻¹ ; S _n ^x (441, 474, 623cm ⁻¹); SO ₄ ²⁻ espécies de sulfato (1008, 1130 e 1150cm ⁻¹).....	115
Figura D.5: Espectros Raman dos resíduos sólidos de AM-02 (d ₅₀ ~7µm) submetida a oxidação em pH 11 com 0 e 100% O ₂ , T=25±2°C. FeO _x : Fe-oxihidróxidos 690cm ⁻¹ e AsO _x ⁻ⁿ e AsO _x : arsenatos/arsenito 860cm ⁻¹	116
Figura E.1: Amostra AM-01 (bruta 200-300µm). Área analisada da seção polida (a) imagem das partículas classificadas pelo software MLA; (b) imagem de elétrons retroespalhados MEV, mostrando os diferentes tons de cinza das partículas. Legenda: fases identificadas e suas respectivas cores.	117
Figura E.2: Amostra AM-01 (preparada). Área analisada da seção polida (a) imagem das partículas classificadas pelo software MLA; (b) imagem de elétrons retroespalhados MEV, mostrando os diferentes tons de cinza das partículas. Legenda: fases identificadas e suas respectivas cores.	119
Figura E.3: Amostra AM-02 (bruta 200-300µm). Área analisada da seção polida (a) imagem das partículas classificadas pelo software MLA; (b) imagem de elétrons retroespalhados MEV, mostrando os diferentes tons de cinza das partículas. Legenda: fases identificadas e suas respectivas cores.	121
Figura E.4: Amostra AM-02 (preparada). Área analisada da seção polida (a) imagem das partículas classificadas pelo software MLA; (b) imagem de elétrons retroespalhados MEV, mostrando os diferentes tons de cinza das partículas. Legenda: fases identificadas e suas respectivas cores.	123

Figura E.5: Amostra AM-03 (bruta 200-300 μ m). Área analisada da seção polida (a) imagem das partículas classificadas pelo software MLA; (b) imagem de elétrons retroespalhados MEV, mostrando os diferentes tons de cinza das partículas. Legenda: fases identificadas e suas respectivas cores.	125
Figura E.6: Amostra AM-03 (preparada). Área analisada da seção polida (a) imagem das partículas classificadas pelo software MLA; (b) imagem de elétrons retroespalhados MEV, mostrando os diferentes tons de cinza das partículas. Legenda: fases identificadas e suas respectivas cores.	127
Figura E.7: Amostra AM-04 (bruta 200-300 μ m). Área analisada da seção polida (a) imagem das partículas classificadas pelo software MLA; (b) imagem de elétrons retroespalhados MEV, mostrando os diferentes tons de cinza das partículas. Legenda: fases identificadas e suas respectivas cores.	129
Figura E.8: Amostra AM-04 (preparada). Área analisada da seção polida (a) imagem das partículas classificadas pelo software MLA; (b) imagem de elétrons retroespalhados MEV, mostrando os diferentes tons de cinza das partículas. Legenda: fases identificadas e suas respectivas cores.	131
Figura E.9: Amostra AM-05 (bruta 200-300 μ m). Área analisada da seção polida (a) imagem das partículas classificadas pelo software MLA; (b) imagem de elétrons retroespalhados MEV, mostrando os diferentes tons de cinza das partículas. Legenda: fases identificadas e suas respectivas cores.	133
Figura E.10: Amostra AM-05 (preparada). Área analisada da seção polida (a) imagem das partículas classificadas pelo software MLA; (b) imagem de elétrons retroespalhados MEV, mostrando os diferentes tons de cinza das partículas. Legenda: fases identificadas e suas respectivas cores.	135

LISTA DE TABELAS

Tabela II.1: Taxas de dissolução da arsenopirita obtidos nas pesquisas. Adaptado de (ASTA <i>et al.</i> , 2010) e (OLIVEIRA, 2012).....	11
Tabela II.2: Técnicas de análises químicas para detecção de arsênio em solução aquosa.	24
Tabela III.1: Origem das amostras contendo arsenopirita estudadas.....	25
Tabela III.2: Planejamento dos ensaios de oxidação em coluna.....	30
Tabela IV.1: Composição química das amostras brutas contendo arsenopirita (% e mg.kg ⁻¹).	35
Tabela IV.2: Estequiometria da fase de arsenopirita nas diferentes amostras.....	36
Tabela IV.3: Composição mineralógica das amostras brutas por DRX.	37
Tabela IV.4: Composição mineralógica das amostras tratadas e analisadas pelo sistema MLA.....	41
Tabela IV.5: Principais números de onda das fases arsenopirita nas cinco diferentes amostras minerais.....	42
Tabela IV.6: Distribuição granulométrica e área superficial específica (ASE) das diferentes amostras preparadas para os ensaios de oxidação.....	43
Tabela A.1: Técnicas utilizadas para evitar a oxidação de minerais sulfetados. Adaptada de OLIVEIRA (2012).....	87
Tabela C.1: Especificação química dos produtos de oxidação dos experimentos com amostras (<100µm) AM-01, AM-03, AM-04 e AM-05.	105
Tabela E.1: Análise modal completa obtida por MLA para amostra AM-01 (bruta 200-300µm).	118
Tabela E.2: Análise modal completa obtida por MLA para amostra AM-01 (preparada).	120
Tabela E.3: Análise modal completa obtida por MLA para amostra AM-02 (bruta 200-300µm).	122
Tabela E.4: Análise modal completa obtida por MLA para amostra AM-02 (preparada).	124
Tabela E.5: Análise modal completa obtida por MLA para amostra AM-03 (bruta 200-300µm).	126
Tabela E. 6: Análise modal completa obtida por MLA para amostra AM-03 (preparada).	128
Tabela E.7: Análise modal completa obtida por MLA para amostra AM-04 (bruta 200-300µm).	130
Tabela E.8: Análise modal completa obtida por MLA para amostra AM-04 (preparada).	132

Tabela E.9: Análise modal completa obtida por MLA para amostra AM-05 (bruta 200-300 μm).	134
Tabela E.10: Análise modal completa obtida por MLA para amostra AM-05 (preparada).	136
Tabela E.11: Lista das fases identificadas e sua composição química elementar.	137
Tabela E.12: Composição química elementar determinada por MLA (% massa).....	138
Tabela AA.1: Espécies selecionadas e os respectivos dados termodinâmicos do diagrama Eh-pH das espécies aquosas de arsênio inorgânico a 25°C e arsenopirita, 1atm, para $[\text{As}]_{\text{total}}=10\mu\text{mol.L}^{-1}$ (Figura 2.1) (Fonte: <i>software HSC Chemistry 9.0</i>).	139
Tabela AA.2: Condições instrumentais (ICP-OES).	141
Tabela AA.3: Condições instrumentais (HG-ICP-OES).	142
Tabela AA.4: Condições instrumentais (AFS).	143

RESUMO

A liberação de arsênio em solução aquosa a partir de amostras com diferentes teores de arsenopirita (34,4 a 98,5% FeAsS) foi investigada. O uso combinado de técnicas como MLA – *Mineral Liberation Analyzer*, difração de raios-X, espectroscopia Raman e análises químicas possibilitaram a determinação da composição mineralógica das amostras. Em três amostras (AM-01 a AM-03), a arsenopirita foi identificada como única fase contendo arsênio (82,9 a 98,5% As). A amostra AM-04 continha 50,7% de arsenopirita e 9,9% de escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), além da presença 19,7% de pirita (FeS_2). A amostra AM-05 continha 34,4% de arsenopirita, 35,9% de lollingita (FeAs_2), 9,9% de pirita, 4% de quartzo (SiO_2) e 7,2% de calcopirita (CuFeS_2). A composição atômica da arsenopirita nas diferentes amostras, determinada por microsonda eletrônica, mostrou uma variação nas razões As/Fe de 1.06; 0.92; 0.89; 1.02; 1.06 e de As/S de 1.07; 0.87; 0.81; 0.92; 1.06, nas amostras AM-01 a AM-05, respectivamente. A amostra AM-03 apresentou a menor razão As/Fe e As/S. Esta variabilidade pode explicar a variação nas intensidades, na relação altura-base, e deslocamentos na posição das bandas nos espectros Raman. Os experimentos de liberação de As foram realizados em uma coluna de fluxo contínuo, em 25°C, durante 24h, em condições de pH = 5, 7 e 11, e em soluções saturadas em O_2 ou N_2 . Os resultados demonstraram a influência da mineralogia na liberação de arsênio. As amostras AM-04 e AM-05, que apresentam, respectivamente, as fases pirita e escorodita ou lollingita, escorodita e pirita, liberaram maior quantidade de arsênio. Para as amostras mais puras, observou-se uma diferença de 10 vezes na quantidade de arsênio liberada pelas amostras AM-01 e AM-02, se comparada com aquela liberada pela AM-03. O arsênio liberado e a taxa de liberação são reduzidos na ausência de O_2 (100% N_2), exceto para a amostra mais rica em arsenopirita (AM-03) em pH 7, para a qual tanto a liberação como as taxas não foram afetadas. Na presença de O_2 , a elevação do pH (5 para 11) reduziu as taxas de liberação de arsênio - de $10^{-8,8}$ para $10^{-9,3} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (AM-01) e de $10^{-8,8}$ e $10^{-9,1} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (AM-02). Através da espectroscopia Raman, foram identificadas bandas características de oxihidróxidos de ferro, arsenatos/arsenitos, compostos de enxofre (polisulfetos) e sulfatos. Os resultados sugerem que as diferenças na mineralogia, embora ainda não completamente identificadas, possam implicar em diferenças significativas no arsênio liberado no meio ambiente.

ABSTRACT

Arsenic release in aqueous solution from samples with different arsenopyrite contents (34.4 to 98.5% FeAsS) was investigated. The combined use of techniques such as MLA - Mineral Liberation Analyzer, X-ray diffraction, Raman spectroscopy and chemical analysis allowed the determination of the mineralogical composition of the samples. In three samples (AM-01 to AM-03) arsenopyrite was identified as single-phase containing arsenic (82.9 to 98.5% As). The sample AM-04 contained 50.7% of arsenopyrite and 9.9% of scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), besides the presence of 19.7% of pyrite (FeS_2). The AM-05 sample contained 34.4% arsenopyrite, 35.9% lollingite (FeAs_2), 9.9% pyrite, 4% quartz (SiO_2) and 7.2% chalcopyrite (CuFeS_2). The atomic composition of the arsenopyrite in the different samples, determined by electron microprobe, showed a variation in the As/Fe ratios of 1.06, 0.92, 0.89, 1.02, 1.06 and As/S ratio of 1.07, 0.87, 0.81, 0.92, 1.06, in samples AM-01 to AM-05 respectively. The AM-03 sample had the lowest As/Fe and As/S ratios. This variability can explain the observed differences in the intensities, in the full width at half maximum, and shifts in the position of the Raman bands in the samples. The As release experiments were carried out in jacked, non-stirred continuous, flow column at 25°C for 24 hours at pH = 5, 7 and 11 and in saturated O_2 or N_2 solutions. The results demonstrated the influence of mineralogy on the release of arsenic. The samples AM-04 and AM-05, which presented, respectively, the pyrite and scorodite or lollingite, scorodite and pyrite phases, released a higher amount of arsenic. For the richest samples, a tenfold difference in the amount of arsenic released by AM-01 and AM-02 samples was observed, compared to that released by AM-03. The arsenic released and rate are reduced in the absence of O_2 (100% N_2), except for the richest sample of arsenopyrite (AM-03) at pH 7, for which both release and rates were not affected. In the presence of O_2 , the pH increase (5 to 11) reduced the arsenic release rates - from $10^{-8.8}$ to $10^{-9.3} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (AM-01) and $10^{-8.8}$ and $10^{-9.1} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (AM-02). Through Raman spectroscopy, the characteristic bands of iron oxyhydroxides, arsenates/arsenites, sulfur compounds (polysulfides) and sulfates were identified. The results suggest that differences in mineralogy, although not yet completely identified, may imply significant differences in arsenic released into the environment.

1. INTRODUÇÃO

Dentre as dez principais substâncias tóxicas consideradas pela Organização Mundial de Saúde (OMS), o arsênio tem como valor provisório de orientação para a concentração máxima em água potável de $10\mu\text{g.L}^{-1}$ (ppb). Alguns países da Europa, como Holanda, já adotam 1ppb como concentração-alvo. Dentre as metas globais para a água potável para 2030 está inserido o Programa Conjunto de Monitoramento da Água e Saneamento da OMS/UNICEF, as quais garantem a fiscalização para mantê-la livre de contaminação fecal e contaminantes químicos prioritários, incluindo o arsênio (WHO, 2016, 2018).

Classificado como um carcinógeno do Grupo I, os seres vivos estão expostos ao arsênio principalmente através da (i) ingestão de água, especialmente em regiões de contaminação natural dos corpos hídricos, como Bangladesh, Taiwan e Argentina, (ii) ingestão de alimentos, principalmente em áreas urbanas (CIMINELLI *et al.*, 2017), ou (iii) pela inalação/ingestão de poeiras e fumaças oriundas, por exemplo, da queima de carvão, em regiões específicas na China. Os efeitos deletérios à saúde humana incluem, além do câncer, alterações dérmicas, problemas respiratórios (bronquite, rinite, falta de ar, doenças pulmonares), doenças cardiovasculares (infarto do miocárdio), doenças nos rins, dentre outros (MANDAL e SUZUKI, 2002; BHATTACHARYA *et al.*, 2007).

Embora os principais problemas de contaminação humana pelo arsênio (Bangladesh, Taiwan, e em menor escala, na Argentina) estejam associados à ocorrência natural de arsênio em água subterrânea, a presença comum deste elemento em minérios sulfetados requer a avaliação e o controle dos riscos associados à extração deste tipo de depósito. A mineração de metais preciosos e de base, tais como ouro, prata e cobre, contribuem para a geração de estéreis e rejeitos sulfetados os quais, se não adequadamente dispostos, podem sofrer a ação do intemperismo. Quando expostos, os sulfetos contidos nesses resíduos (e.g. pirrotita, pirita, calcopirita, galena e arsenopirita) podem ser oxidados, com a consequente liberação de elementos tóxicos para o meio ambiente (CIMINELLI, 2014). A formação das espécies solúveis de As(III) e As(V) ocorre a partir da oxidação de arsenopirita (FeAsS) por oxidantes comuns, tais como o íon férrico e o oxigênio (CORKHILL e VAUGHAN, 2009). Os riscos serão mais elevados quando a concentra-

ção das espécies solúveis de As(III) é dominante, uma vez que estas espécies são mais tóxicas que a espécie As(V) (YU *et al.*, 2004).

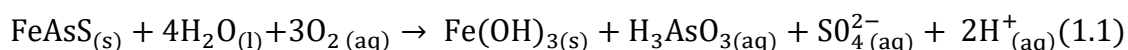
Um dos aspectos do futuro da extração mineral é a necessidade de tratamento de minérios cada vez mais complexos e de mais baixos teores, o que em geral implica em maior geração de rejeitos, agravando assim os problemas ambientais. Nesse contexto, elementos de grande toxicidade e sem aplicação industrial, como o arsênio, são foco nos processos de licenciamento ambiental (CIMINELLI, 2014).

Os mecanismos de oxidação da arsenopirita já foram bastante investigados para fim de compreender suas etapas limitantes, de modo que a reação possa ser inibida. Entretanto, observam-se dados bastante discrepantes sobre as taxas da reação, em especial em pH circumneutro ou soluções levemente alcalinas, típicas dos ambientes de disposição em barragens de rejeitos. Enquanto autores sugerem ordem de reação 0,76 (ASTA *et al.*, 2010), 0,33 (McKIBBEN *et al.*, 2008) ou 0,45 (YU *et al.*, 2007) em relação ao oxigênio em meio ácido, WALKER *et al.* (2006) sugerem uma ordem 0 de reação para a oxidação da arsenopirita em meio circumneutro.

Com relação à dependência da reação de oxidação em função do pH do meio, autores encontram uma ordem que favorece a dissolução da arsenopirita quando o pH aumenta. Contudo, o trabalho de McKIBBEN *et al.* (2008) mostra resultados discrepantes, de ordem positiva para concentração de H^+ , sugerindo que a dissolução aumenta com a diminuição do pH. Os resultados da literatura mostram-se, portanto, inconclusivos.

Segundo YU *et al.* (2007), a taxa de oxidação da arsenopirita tem um ponto de mínimo em pH 6,9 e aumenta em pH 9,2 e 11. Com o aumento do pH, o íon Fe^{2+} oxida para Fe^{3+} e sofre hidrólise, o qual precipita na forma de óxido hidratado de Fe(III). WALKER *et al.* (2006) indicam uma lenta taxa de dissolução do ferro em meio circumneutro, evidenciando que o íon foi consumido formando uma camada sobre a partícula. BEATTIE e POLING (1987) também notaram que a oxidação da arsenopirita em pH 7 resultava na formação de uma camada de hidróxido de ferro (III) hidrofílica na superfície do mineral, que incorporava íons arsenato e sulfato. A formação de hidróxidos é esperada conforme mostra o diagrama de solubilidade do hidróxido de ferro (II ou III), o qual

evidencia que em pH circumneutro o ferro tem baixa solubilidade. Assim em meio circumneutro os autores concordam com a equação global sugerida (Eq. (1.1)). A precipitação de espécies contendo arsênio pode mascarar os estudos de liberação do elemento em meio alcalino.



YU *et al.* (2007) sugerem a formação de produtos na primeira etapa de oxidação sendo íon Fe(II), arsenito e sulfato. BUCKLEY e WALKER (1988) sugerem que os produtos formados a partir da oxidação em soluções alcalinas são SO_4^{2-} , H_2AsO_3^- e FeOOH , seguido da oxidação de H_2AsO_3^- para HAsO_4^{2-} . A partir destes estudos apresenta-se uma segunda lacuna acerca de quais produtos são formados a partir da oxidação do mineral. As espécies contendo Fe(III) e As(III) retidas na camada formada na superfície do mineral podem ser lixiviadas quando a acidez da solução aumenta e a superfície do mineral se enriquece em enxofre. Este, segundo alguns autores, não está presente como S_8 (forma elementar) em sua configuração estável, mas em uma forma semelhante a um sulfeto deficiente em metal (BRUCKLEY e WALKER, 1988).

Neste contexto é que se insere esta pesquisa, a qual tem como objetivo a avaliação de arsênio liberado a partir da oxidação da arsenopirita presente em diferentes amostras minerais, ricas neste sulfeto, bem como os efeitos do pH e do oxigênio dissolvido no meio. Neste sentido, cinco amostras contendo arsenopirita serão submetidas à oxidação em condições de pH circumneutro a alcalino, na presença e ausência de oxigênio, com vistas à determinação da taxa de liberação de arsênio em solução.

Ao investigar o comportamento da arsenopirita em condições circumneutras a alcalinas, como geralmente ocorre na disposição de rejeitos de mineração contendo sulfetos, o presente projeto pretende contribuir para que a reação de liberação de arsênio possa ser inibida, atenuando assim a contaminação do meio ambiente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Elemento arsênio

O arsênio, símbolo As e elemento de número atômico 33, é amplamente distribuído na crosta terrestre em baixas concentrações - de 1,5 a 3,0mg.L⁻¹ (ppm) (MANDAL e SUZUKI, 2002). O arsênio é encontrado na atmosfera, solos e rochas, águas e organismos vivos. Na forma inorgânica está presente no solo e em muitos tipos de rocha, e, particularmente, em minérios sulfetados de ouro, cobre ou chumbo (ATSDR, 2007). A mobilização do arsênio para o meio ambiente envolve uma combinação de processos naturais, como o intemperismo de fases minerais ricas neste elemento, atividade biológica, emissão vulcânica, bem como atividades antropogênicas (uso de pesticidas e aditivos de ração animal, mineração, queima de combustíveis fósseis e outras) (SMEDLEY e KINNIBURGH, 2002).

Na crosta terrestre estima-se um total de $4,01 \cdot 10^{16}$ kg de arsênio baseado na sua concentração em rochas (MATSHULLAT, 2000). Mais de 300 minerais de arsênio são conhecidos, destes, 60% são arsenatos, 20% são sulfetos e sulfossais, 10% são óxidos e o restante arsenitos, arsenetos, elementos nativos e ligas metálicas. Os principais minerais primários, conforme ZINGARO *et al.* (1994), são a arsenopirita (FeAsS), o realgar (AsS), ouro pigmento (As₂S₃), seguidos de enargita (Cu₃AsS₄), cobaltita (CoAsS), gersdorffita (NiAsS), e lollingita (FeAs₂) (SMEDLEY e KINNIBURGH, 2002; DRAHOTA e FILLIPE, 2009).

Quando esses minerais primários são expostos ao intemperismo, pode ocorrer a formação de minerais secundários, como a escorodita (FeAsO₄.2H₂O), e de outras fases contendo arsênio. Tanto o As(III) como As(V) podem ser adsorvidos através da formação de complexos de esfera interna nas superfícies de hidr(óxidos) de Fe, Al e Mn, e também complexos de esfera externa nas superfícies de óxidos de Al amorfos e de sulfetos (WANG e MULLIGAN, 2008; MULLER *et al.*, 2010). A formação de fases secundárias, complexos de adsorção e, como demonstrado mais recentemente, a fixação dos complexos de arsênio em estruturas nanométricas de oxihidróxidos de ferro desempenham um papel importante na mobilidade do arsênio no ambiente e apontam para as tecnologias de remediação (FREITAS *et al.*, 2015; CIMINELLI *et al.*, 2018).

O arsênio apresenta os estados de oxidação, -3 (arsina ou hidreto de arsênio, AsH_3 , ou arsenetos, como no arseneto de gálio, GaAs), 0 (arsênio), +3 (arsenito), +5 (arsenato). O arsênio é encontrado na forma de óxidos e sulfetos porque exibe uma alta afinidade para formar ligações químicas com outros elementos e espécies. As formas orgânicas mais comuns são os metabólitos metilados como o ácido metilarsênico (MMA), ácido dimetilarsênico (DMA), e óxido trimetilarsênico (TMAO). Merece ainda destaque a arsenobetaina, substância relativamente não tóxica e encontrada em espécies marinhas. As formas inorgânicas mais comumente encontradas na natureza são as espécies derivadas da dissociação dos ácidos H_3AsO_3 e H_3AsO_4 . Em condições redutoras, os oxiânions de As(III) são mais estáveis, enquanto em ambientes oxigenados os oxiânions de As(V) são predominantes. O arsênio elementar não é solúvel na água (WHO, 2001; BASU, 2001; HUGHES, 2002; PATEL *et al.*, 2005; ATSDR, 2007; NAZARI *et al.*, 2016).

A toxicidade das espécies de arsênio diminui na seguinte ordem: ácido monometilarsênico (MMA(III)) > arsina As(-III) (AsH_3) > As(III) inorgânico (iAs(III), arsenito) > As(V) inorgânico (iAs(V), arsenato) >> ácido monometilarsênico (MMA(V)) > ácido dimetilarsênico (DMA(V)) >> arsenobetaina (AsB), íon tetrametilarsênio (M_4As^+) e arsenocolina (AsC). As espécies As(V) e As(III) são consideradas carcinogênicas, enquanto AsB e AsC são consideradas atóxicas (STYBLO *et al.*, 2000; PETRICK *et al.*, 2001; AKTER, 2006).

Segundo LADEIRA *et al.* (2014), o conhecimento das espécies químicas é importante visto que sua toxicidade depende da forma em que o metal se apresenta.

Os compostos orgânicos de arsênio como, por exemplo, arsenocolina ou açúcares de arsênio oriundos de crustáceos ou algas não apresentam efeito significativo no corpo humano, sendo expelidos rapidamente e na mesma forma em que foram absorvidos. Entretanto, o arsênio inorgânico é considerado altamente tóxico, sendo o grau de toxicidade fortemente dependente de sua especiação, ou seja, depende do estado de oxidação das suas espécies (LADEIRA *et al.*, 2014).

A Figura 2.1 ilustra o diagrama Eh-pH das espécies dominantes de arsênio inorgânico em soluções aquosas e de arsenopirita nas condições de 25°C e 1atm. Em ambientes

oxidantes (parte superior) as espécies dominantes são de As(V) e em ambientes redutores (parte inferior) as espécies de As(III) são dominantes.

A espécie As(V) se apresenta na forma de H_3AsO_4 , em pH fortemente ácido e se dissocia em $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ e AsO_4^{3-} , respectivamente em pH 2,2, 6,9 e 11,5. O As(III), na parte inferior do diagrama mostra-se estável em condições mais redutoras. Apresenta-se, predominantemente, na forma de H_3AsO_3 e se dissocia em $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ e AsO_3^{3-} , respectivamente em pH 9,2, 12,1 e 13,4 (NAZARI *et al.*, 2016).

A maioria dos humanos está exposta a baixos níveis de arsênio, principalmente através da ingestão de alimentos e de água (ASTDR, 2007; BASU, 2001; CIMINELLI *et al.*, 2017). O dano devido à exposição do As é dependente de fatores como a dose, a duração e a forma como se dá o contato (ATSDR, 2007). O valor máximo provisório para a concentração de arsênio em água potável, visto que a ingestão de água é a principal rota de exposição, é de $10\mu g.L^{-1}$ (WHO, 2016).

Dentre os problemas à saúde, a exposição crônica ao arsênio pode influenciar no desenvolvimento de manifestações cutâneas como a chamada “doença do pé preto” (*Blackfoot disease*), câncer de pele, pulmão, bexiga, fígado e rins, doenças pulmonares e nas glândulas prostáticas, bem como as doenças cardíacas coronárias (MATSCHULLAT, 2000; ATSDR, 2007). Contaminação em larga escala pela ingestão de água (subterrâneas) contendo As(III) são relatadas em Taiwan, México, Chile, Argentina, Tailândia, Bangladesh e Índia. Casos menores de toxicidade crônica do arsênio são relatadas na Polônia, EUA (Minnesota e Califórnia), Canadá (Ontário), Hungria e Japão (MATSCHULLAT, 2000; BASU, 2001).

Em muitas regiões da América Latina e do mundo, a falta ou escassez de água doce é um problema que cresce continuamente. Os recursos hídricos são afetados por intempéries, pelo agronegócio e outras atividades industriais, como a mineração, podendo ser encontradas altas concentrações de metais e de outros contaminantes. Em muitas partes da América Latina os recursos de águas subterrâneas contêm contaminantes naturais, como o arsênio, ou antropogênicos ou são altamente mineralizados, o que limita parcial ou totalmente a adequação desta água para uso humano (BUNDSCHUH *et al.*, 2010).

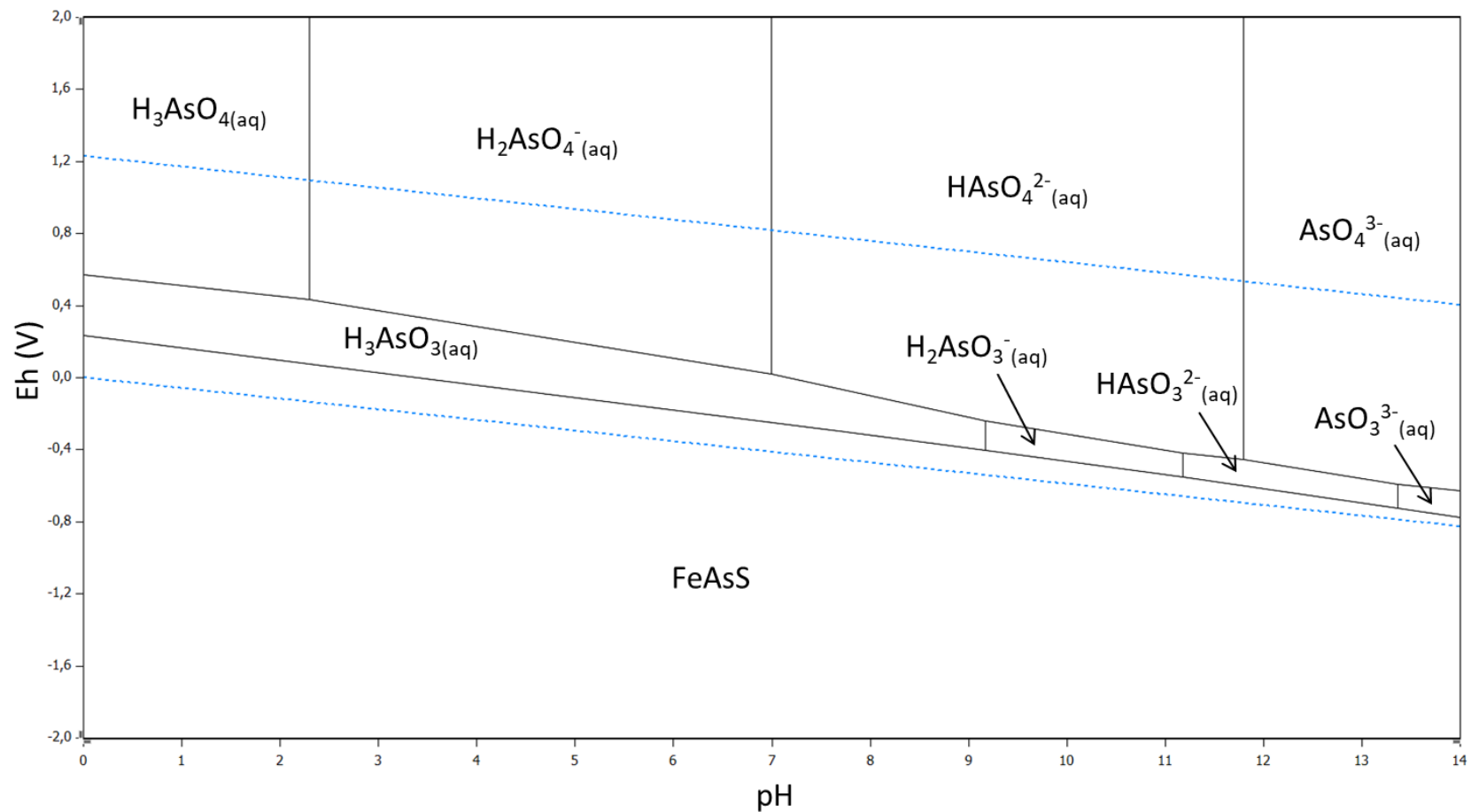


Figura 2.1: Diagrama Eh-pH¹ das espécies aquosas de arsênio inorgânico a 25°C e arsenopirita, 1 atm, para $[As]_{total}=10\mu mol.L^{-1}$.

¹ O diagrama Eh-pH foi construído utilizando-se o *software HSC Chemistry 9.0*. As linhas tracejadas limitam a região de estabilidade da água. As espécies selecionadas e os respectivos dados termodinâmicos encontram-se no ANEXO A.

2.2. Arsenopirita

A arsenopirita é o mineral mais abundante de arsênio, tem dureza 5,5 e densidade média $6,0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, apresenta brilho metálico e hábito prismático e estriado. O sulfeto é constituído de 34,30% Fe, 46,01% As e 19,69% e é frequentemente encontrado de forma associada a pirita e pirrotita nos minérios de ouro bem como a outros sulfetos. Ocorre em veios hidrotermais e depósitos de sulfetos formados por metamorfismo de contato. Assim como a pirita, a arsenopirita é um mineral semiconductor. Com sua fórmula estrutural $\text{Fe}^{2+}(\text{AsS})^{2-}$, o As e o S formam um grupo dianiônico por meio de uma ligação covalente (NESBITT *et al.*, 1995) e Fe-As e Fe-S tem ligação de caráter iônico (SILVA *et al.*, 2015).

A arsenopirita é estável em condições redutoras, mas se oxida sob ação de intemperismo, o que pode causar a geração de drenagem ácida de mina (DAM). A principal causa da geração de DAM é a reação de oxidação de sulfetos como resultado da exposição ao oxigênio, à água, sendo potencializada na presença de micro-organismos (JOHNSON e HALLBERG, 2005). Vários estudos foram desenvolvidos visando prevenir a oxidação da arsenopirita presente em rejeitos e estéreis e atenuar os impactos dessa reação no meio ambiente (APÊNDICE A – p. 82).

Diversas tecnologias são disponíveis para remoção de arsênio de efluentes aquosos e água para consumo humano. Dentre estas destacam-se coagulação e filtração com sais de ferro e alumínio; adsorção do arsênio usando materiais geológicos (argila, lateritas, solos e calcário) ou materiais sintéticos; osmose reversa, entre outras. Existem sistemas de remoção que podem ser facilmente aplicados em nível doméstico (BUNDSCHUH *et al.*, 2010).

2.3. Mecanismo e cinética da oxidação da arsenopirita

Os estudos acerca do mecanismo da reação de oxidação da arsenopirita são geralmente divididos entre meio ácido e básico. Condições ácidas favorecem a formação do íon férrico, que é um oxidante na reação de oxidação de sulfetos e, ainda, o crescimento de micro-organismos, como *Acidithiobacillus ferrooxidans*, que irão catalisar a dissolução

da arsenopirita, de forma similar ao que ocorre com outros sulfetos (JONES *et al.*, 2003; JOHNSON e HALLBERG, 2005). À medida que o pH aumenta, a solubilidade dos íons férricos e ferrosos diminui, e estes precipitam.

A pirita é o mineral de sulfeto mais estudado em relação aos mecanismos de oxidação em meio aquoso, em vista de sua abundância na crosta terrestre em relação aos outros sulfetos, e de ser o principal causador da drenagem ácida de mina. É um mineral semi-condutor (condutividade elétrica intermediária entre condutores e isolantes), sendo que a distância entre a banda de valência e de condução de elétrons é de 0,82eV (0,9eV para a arsenopirita) (SILVA *et al.*, 2017).

O mecanismo eletroquímico de oxidação da pirita, conforme discutido por CALDEIRA *et al.* (2010), inicia-se com a criação de um *hole* na banda de valência do mineral, que ocorre quando o elétron muda da banda de valência para a banda de condução. Este *hole* é um sítio com predominância de carga positiva, que atrai a hidroxila da água, que em seguida é adsorvida nos átomos de Fe. A reação anódica é a oxidação do dissulfeto (pirita), na qual a hidroxila adsorvida anteriormente migra para os átomos de S, formando a ligação S-OH. Este processo se repete até se formar a espécie tiosulfato ($S_2-(OH)_3$), liberando Fe(II) e H^+ , e assim elevando a acidez do meio. Os elétrons no sítio catódico são consumidos pelo oxidante (O_2 , Fe^{3+} , H_2O_2). A molécula de O_2 se adsorve na superfície da pirita e é reduzido até a formação de água.

Um estudo recente (SILVA *et al.*, 2017), com vistas a compreender o mecanismo de oxidação da arsenopirita em meio aquoso através de modelagem molecular, propõe a adsorção dissociativa da molécula de oxigênio nos átomos de Fe e As. Com isso, os átomos de Fe e As são oxidados para +3 e 0, respectivamente. Este mecanismo difere do mecanismo da pirita, no qual a molécula de oxigênio é adsorvida e a água tem um papel importante nos primeiros passos da oxidação dos sítios de Fe e de As. A presença de sítios de arsênio mais reativos na superfície é a diferença mais importante em comparação com o sistema de pirita, uma vez que na arsenopirita o oxigênio prontamente se dissocia nos sítios de Fe e As, evitando as inúmeras etapas do mecanismo de oxidação da pirita. A coadsorção de água é necessária para os próximos passos de oxidação que levam à formação de arsenito e à liberação de Fe(II). A presença de água é extremamen-

te importante e, assim, o trabalho reforça o fato de que a remoção da umidade possa inibir a oxidação da arsenopirita.

2.3.1. Oxidação abiótica em meio ácido

McKIBBEN *et al.* (2008) estudaram a cinética da oxidação do mineral arsenopirita (36.1 mol% As, 30.5 mol% S, 33.4 mol% Fe ou $\text{FeAs}_{1.08}\text{S}_{0.91}$) na presença de Fe(III) e de oxigênio dissolvido, em meio ácido (pH 2,5-4,0), temperaturas de 10 a 40°C e força iônica igual a 0,01M. Uma conclusão importante do trabalho foi a não estequiometria (incongruência) da reação em soluções ácidas, fazendo com que As e S não sejam liberados completamente em solução, ficando aparentemente presos em fases sólidas de dissolução mais lenta em relação à dissolução do Fe. Entretanto, evidências diretas dessas fases intermediárias não são apresentadas. A taxa de oxidação foi mensurada pela concentração de ferro. Foi observado que a arsenopirita oxida de 3 a 4 ordens de magnitude mais rápido que pirita arsenical, e de 4 a 5 vezes ordens de magnitude mais rápido do que outros minerais de arsênio (realgar e ouro-pigmento). Observou-se, ainda, que o Fe^{3+} oxida o mineral até 10 vezes mais rápido do que o oxigênio dissolvido. Os autores sugerem que a menor taxa de liberação de As e S possa ser controlada pela taxa de dissolução de compostos As-S que se formam na superfície da arsenopirita, empobrecida em Fe. As taxas de reação foram calculadas (pH 2-4,5, T=10-40°C) e são mostradas na Tabela II.1:

$$r \text{ (mol. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = -10^{-5,00} (\text{M}_{\text{Fe}^{3+}})^{1,06 \pm 0,11}$$

$$r \text{ (mol. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = -10^{-6,11} (\text{M}_{\text{O}_2})^{0,33 \pm 0,18} (\text{M}_{\text{H}^+})^{0,27 \pm 0,09}$$

O resultado da ordem em relação à concentração de íons H^+ igual a 0,27 é atípico comparado a outros estudos, os quais indicam o aumento da reação de oxidação com o aumento do pH. Diferentemente deste trabalho, os demais autores determinaram ordens negativas. Outro ponto a observar é que a dependência da temperatura não segue a teoria de Arrhenius, sendo que com o aumento da temperatura de 10 a 25°C a taxa da reação diminui, e de 25 a 40°C volta a aumentar.

Tabela II.1: Taxas de dissolução da arsenopirita obtidos nas pesquisas. Adaptado de (ASTA *et al.*, 2010) e (OLIVEIRA, 2012).

Autor	Condições dos ensaios ²	pH	Temp. (°C)	Duração dos ensaios	Energia de ativação (kJ.mol ⁻¹)	Equação da taxa ³
KOSLIDES e CIMINELLI (1992)	Reator sob pressão e agitação, concentrado de FeAsS (60%) e de FeS ₂ (40%); <i>pO</i> 2: 132,7-1061,6kPa). Cálculo da taxa: As liberado.	10-13,5	100-160	80min	15,1	$-dnFeAsS/dt=k^{e(-15,1kJ/mol)/(RT)}[OH^-]^{0,27}pO_2^x mol.min^{-1}$ em que <i>x</i> é próximo de 0, para 265,4< <i>pO</i> 2<1053kPa. ⁴
WALKER <i>et al.</i> (2006)	Reator de fluxo misto; OD: 0,7-17mg.L ⁻¹ . Cálculo da taxa: As liberado.	6,3-6,7	25	30h ⁵ SS: 15h	-	$r=10^{-10,14\pm 0,03} mol.m^{-2}.s^{-1}$
YU <i>et al.</i> (2007)	Reator de fluxo misto; OD 0,2-24,6mg.L ⁻¹ ; [Fe ³⁺]=0,012mM. Cálculo da taxa: quantidade de As total em solução.	1,8-6,4	15-45	6-8h SS: 100min	43 (O ₂ - pH 1,8) 57(O ₂ - pH 5,9) 16 (Fe ³⁺ - pH 1,8)	$r=10^{-2211\pm 57/T} mO_{2(aq)}^{0,45(\pm 0,05)} mol.m^{-2}.s^{-1}$
MCKIBBEN <i>et al.</i> (2008)*	Reator em batelada; [Fe ³⁺]:10-100ppm; 10-100% O ₂ (g). Cálculo da taxa: Fe(III) liberado.	2-4,5	10-40	-	-	$r=-10^{-6,11} mO_{2(aq)}^{+0,33\pm 18} mH^{+ +0,27\pm 0,09} mol.m^{-2}.s^{-1}$ a 25°C e pH (2-4,5) $r=10^{-5,00} mFe^{3+}_{(aq)}^{1,06\pm 0,11} mol.m^{-2}.s^{-1}$ a 25°C e pH=2
ASTA <i>et al.</i> (2010)	Reator tubular; OD 0-8,7mg.L ⁻¹ . Cálculo da taxa: As liberado.	1-4	25-70	600-4500h SS: >200h	18,5	$10^{-7,41(\pm 0,47)} aO_{2(aq)}^{0,76(\pm 0,11)} aH^{+ -0,12(\pm 0,07)} mol.m^{-2}.s^{-1}$

²A abreviação OD refere-se à concentração de oxigênio dissolvido. O símbolo *pO*2 denota a pressão parcial de oxigênio gasoso.

³Os símbolos *a* e *m* referem-se, respectivamente, à atividade e à molalidade de uma dada espécie química, enquanto que os símbolos T e R, à temperatura absoluta em K e à constante universal dos gases (8,314J.mol⁻¹.K⁻¹).

⁴A equação da taxa é expressa com base no número de mols de arsenopirita consumidos por unidade de tempo (*dnFeAsS/dt*) e *k* representa uma constante que incorpora parâmetros cinéticos.

⁵SS: Tempo considerado pelo autor para *Steady State* (regime permanente).

McKIBBEN *et al.* (2008) relatam uma taxa de oxidação significativamente mais rápida daquela observada por WALKER *et al.* (2006) e ASTA *et al.* (2010), e sugerem que os menores valores podem refletir o efeito da hidrólise e precipitação do Fe nas condições investigadas ou o fato da taxa de oxidação da arsenopirita ter sido subestimada através da análise de arsênio, diante de uma possível liberação não estequiométrica Fe/As também em condições alcalinas.

Contrariando a hipótese de uma dissolução subestequiométrica do As em relação ao Fe (McKIBBEN *et al.*, 2008), ASTA *et al.* (2010) observaram que a oxidação da arsenopirita (95% FeAsS, Fe_{1.0}As_{0.94}S_{1.05}, com 3% quartzo, traços de pirita e Bi nativo) em pH 1-4 leva à liberação dos elementos segundo razão molar Fe/As~1 e S/Fe <1. Conforme ressaltam os autores, o déficit de S em solução, também relatado por outros pesquisadores, poderia ser atribuído à formação de gás sulfídrico. No entanto, Asta e colaboradores não perceberam o odor característico desta substância durante os ensaios. À medida que o pH aumenta, a razão molar Fe/As diminui. Em pH entre 4,4 e 5,8 foi obtida uma razão molar Fe/As<1 e, em condições básicas – pH entre 7,5 e 9,0 – as concentrações de ferro dissolvido estavam abaixo do limite de detecção da técnica ICP-OES, o que se mostra condizente com a precipitação do ferro em pH>3.

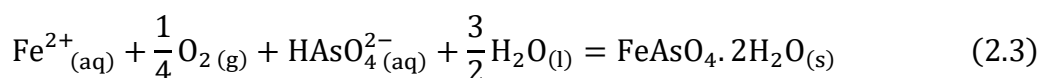
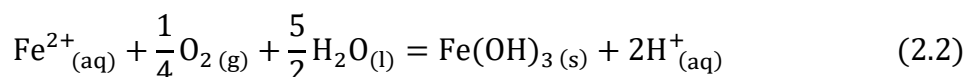
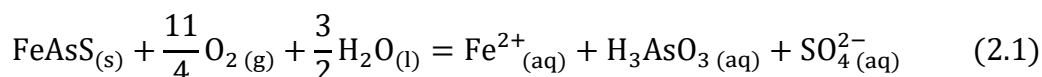
Quanto às taxas de dissolução da arsenopirita, os resultados dos ensaios realizados a 25°C e com concentração de oxigênio dissolvido de 8,7mg.L⁻¹ indicaram que a taxa de reação não é afetada pelo pH (1-6), porém cresce com o incremento desta variável a partir de pH~7,5. O efeito da concentração inicial de O_{2(aq)} também foi avaliado. Os resultados mostraram que as concentrações de saída (em pH 1 e 3 e 25°C) de Fe, As e S diminuía à medida que se reduzia a concentração de entrada de oxigênio dissolvido de 8,7mg.L⁻¹ para 4,5mg.L⁻¹ e 0,2mg.L⁻¹. Em resumo, a taxa de oxidação da arsenopirita em meio ácido (pH entre 1 e 3) e meio circumneutro alcalino (>7,5) é aumentada de acordo com o aumento da concentração de oxigênio dissolvido (ASTA *et al.*, 2010). A energia de ativação de 18kJ.mol⁻¹ (0-25°C) e 6kJ.mol⁻¹ (25-60°C) segundo os pesquisadores, sugere que o fenômeno global é uma mistura de processos de superfície e processos controlados por difusão. A taxa (Tabela II.1) indicada pelos autores é:

$$r \text{ (mol. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = -10^{-7,41 \pm 0,47} (M_{O_2})^{0,76 \pm 0,11} (M_{H^+})^{-0,12 \pm 0,07}$$

Essa equação de taxa é válida na faixa de pH de 1 a 4 e sugere que a reação de oxidação é fortemente afetada pela concentração de oxidante e fracamente influenciada pela temperatura e pelo pH do sistema em meio ácido, o que foi corroborado pelo trabalho de YU *et al.* (2007).

A ordem em relação à concentração de O₂ é positiva (ASTA *et al.*, 2010), e maior que aquelas encontradas pelos demais autores (WALKER *et al.*, 2006; YU *et al.*, 2007; McKIBBEN *et al.*, 2008). É importante ressaltar que o estudo foi realizado por até 4500 horas, o que deve garantir que a reação atingiu regime permanente. Ao contrário deste estudo, outros indicam que o regime permanente é atingido em tempos menores, de até 15 horas (WALKER *et al.*, 2006).

Segundo ASTA *et al.* (2010), durante a dissolução da arsenopirita, o Fe é liberado como Fe(II). O arsênio e o enxofre (As⁻¹ e S⁻¹ na estrutura cristalina) são oxidados e liberados para a solução na forma de arsenito e oxianions do enxofre, até a formação dos íons sulfato e arsenato, que pode precipitar com o ferro. As Eqs. (2.1), (2.2) e (2.3) descrevem a estequiometria das reações:

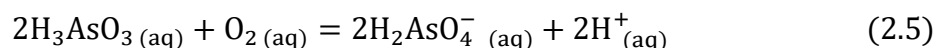
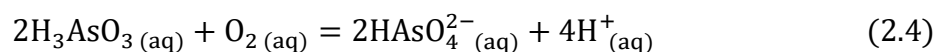


2.3.2. Oxidação em meio circumneutro a alcalino

WALKER *et al.* (2006) estudaram a oxidação da arsenopirita (Fe_{1.02}As_{0.95}S_{1.03}) com oxigênio em um reator *mixed flow* (WEISSBART e RIMSTIDT, 2000), pH na faixa de 6,3-6,7 e temperatura de 25°C. Os resultados obtidos indicaram que a taxa de oxidação de arsenopirita é independente da concentração de oxigênio dissolvido na faixa de 0,3–17mg.L⁻¹. Essa conclusão diferencia-se de trabalhos conduzidos em meio ácido por McKIBBEN *et al.* (2008) e ASTA *et al.* (2010) que mostraram ordens de reação em

relação ao oxigênio de 0,33 e 0,76, respectivamente. Arsênio e enxofre são liberados para a solução em uma razão molar aproximada de 1:1, sugerindo que a dissolução oxidativa pelo oxigênio é congruente, na faixa de pH estudada. As taxas mais lentas de liberação de ferro indicam sua oxidação para Fe(III) com subsequente hidrólise e precipitação.

WALKER *et al.* (2006) também observaram que o arsênio é liberado na forma de arsenito e que, durante o experimento, 40% do As(III) inicial oxidou para a espécie As(V) produzindo espécies HAsO_4^{2-} e/ou H_2AsO_4^- (Eqs. 2.4 e 2.5).



Com base na ordem zero de reação em relação ao oxigênio, pouco usual na oxidação dos sulfetos, os autores argumentam que a reação catódica de redução do oxigênio não é a etapa controladora. Essa transferência de elétrons do enxofre para o oxidante é considerada a etapa determinante na oxidação da pirita. Ainda no contexto de um mecanismo eletroquímico e considerando que a resistividade da pirita e arsenopirita são similares, os autores assumem que a transferência de elétrons do sítio anódico para o catódico (controlado pela resistividade do mineral) também não seria a etapa controladora da reação. Sendo assim, por eliminação, propõe-se que a reação de oxidação da arsenopirita seja controlada pela reação anódica. Essa envolve múltiplas etapas de liberação de elétrons a partir do grupo $(\text{AsS})^{-2}$ na FeAsS , que concomitantemente com a interação com os grupos hidroxila da água, leva à formação das espécies solúveis de S e As, como arsenito, arsenato e sulfato. Os resultados e as hipóteses desse trabalho não são confirmados por outros autores.

YU *et al.* (2007) avaliaram oxidação da arsenopirita (40,6% As, 36,4% Fe e 22,6% S, $\text{Fe}_{1.06}\text{As}_{0.88}\text{S}_{1.14}$) na faixa de pH 1,8-12,6 em reator *mixed flow*, em concentração de O_2 dissolvida de 0,007-0,77mM, e temperaturas de 15-45°C. Com base nos resultados obtidos os autores propuseram a seguinte expressão de velocidade de reação (Tabela II.1):

$$r \text{ (mol. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} = 10^{\frac{-2211+57}{T}} (\text{M}_{\text{O}_2})^{0,45 \pm 0,05}$$

Os resultados desses ensaios mostraram que a cinética era favorecida pelo aumento da concentração do oxidante (ordem de reação = 0,45). De fato, uma boa correlação entre o $\log r$ e $\log OD$ foi obtida ($R^2=0,92$) (Figura 2.2). Já no sentido de avaliar a influência do pH (na faixa entre 1,8 e 12,6) na taxa da reação, o sistema foi mantido a temperatura de 35°C e a concentração de oxigênio dissolvido estabelecida em 0,25mM. Os resultados destes experimentos indicaram que a velocidade da reação aumenta com o pH (1,8-5,9) passa por um mínimo em pH entre 7 e 8, torna a aumentar até o pH 12. Atingindo, portanto, dissolução significativa em $pH < 7$ e $pH > 10$.

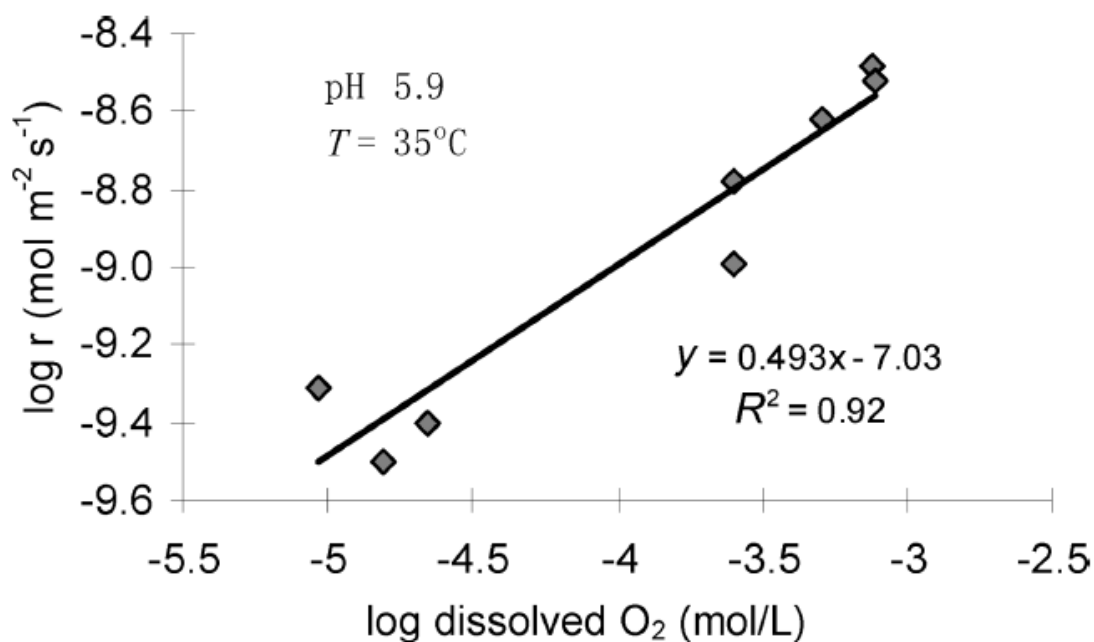
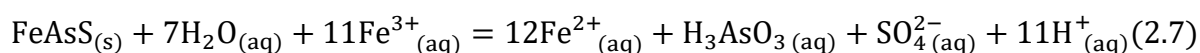
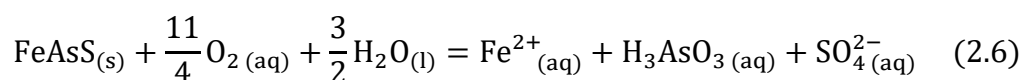


Figura 2.2: O efeito da concentração de oxigênio dissolvido na taxa de liberação de arsênio durante a oxidação da arsenopirita em 35°C, pH 5,9 e OD=0,25 e 1mM (YU *et al.*, 2007).

Quanto à dependência da cinética da reação em relação à temperatura, os resultados mostraram que a cinética de oxidação por íon férrico (energia de ativação de 16kJ.mol⁻¹) era menos sensível à temperatura comparativamente à cinética de oxidação por oxigênio molecular (energias de ativação de 43 e 57kJ.mol⁻¹ em pH de 1,8 e 5,9, respectivamen-

te). Além disso, foi observado que as taxas de ambas as reações de oxidação aumentavam com o incremento da temperatura. Os valores relativamente altos para a energia de ativação da reação de oxidação por $O_2(aq)$, segundo os pesquisadores, são consistentes com um processo global controlado por reação química.

O parâmetro utilizado para mensurar a taxa de oxidação do mineral foi a concentração de íons de As liberados. O As(III) foi a espécie dominante (>75%) no sistema e a relação As(III)/As(V) não se alterou com o pH. Os autores propõem que a oxidação da arsenopirita pode ocorrer através do O_2 (Eq. (2.6)) ou do Fe(III) (Eq. (2.7)), este último produzido pela oxidação do Fe(II) pelo oxigênio.



O ponto de mínimo observado para a taxa de oxidação da arsenopirita em pH 7-8 corrobora trabalhos anteriores (CRAW *et al.*, 2003). Segundo os autores, o comportamento pode refletir uma mudança na espécie oxidante principal, de Fe(III) (em pH mais baixo) a O_2 dissolvido (em maior pH). Alternativamente, a hipótese é de que Fe(III) possa ser o oxidante principal em toda a faixa de pH e o comportamento observado refletir a menor solubilidade dos oxihidróxidos de ferro, com sorção concomitante de As dissolvido em HFO, em meio mais alcalino.

Para entender melhor o efeito da camada de óxidos e hidróxidos de ferro, WANG *et al.* (2018) investigaram a taxa de dissolução oxidativa da arsenopirita (detalhes sobre a composição atômica não são fornecidos) em meio alcalino, porém sem os precipitados de Fe. O composto EDTA (*ethylenediaminetetraacetic*) foi usado para inibir a sua formação. Seus resultados mostraram que com a precipitação do ferro na faixa de pH 4-7, a taxa diminui devido à formação de goethita e hematita. Nos experimentos de oxidação conduzidos na presença de EDTA e, portanto, sem a formação dos precipitados, a taxa cresce com o aumento do pH: de $0,52 \pm 0,17 \times 10^{-9}$ (pH 4) para $4,11 \pm 0,11 \times 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (pH 7,1). Em $\text{pH} > 7$, o EDTA não inibi completamente a formação dos oxihidróxidos de ferro, por isso se observa um decréscimo na taxa. Foi observado ainda que em um pH

fixo, a taxa de dissolução oxidativa cresceu de 3 a 4 vezes em pH 4, e de 1 a 2 vezes maior em pH 7 na presença de EDTA. Na ausência de EDTA, a taxa cresce de $0,074 \pm 0,015 \times 10^{-9}$ para $0,96 \pm 0,11 \times 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ com o aumento da concentração de oxigênio, de 2,8 para $7,8 \text{ mg.L}^{-1}$, em pH 4. A taxa de dissolução oxidativa da arsenopirita foi calculada assumindo uma relação estequiométrica entre arsenopirita e produtos Fe, As e S (concentração total de Fe e As em solução). A taxa R de dissolução foi expressa em $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (Eq. (2.8)), onde M representa quantidade ou concentração molar, t representa o tempo (s) e A representa a área superficial (m^2); esta expressão pode ser considerada para os outros estudos:

$$R = \frac{R_{\text{FeAsS}}}{At} = \frac{-dM_{\text{FeAsS}}}{dt.At} = \frac{dM_{\text{Fe,As,S}}}{dt.At} \quad (2.8)$$

KOSLIDES e CIMINELLI (1992) avaliaram a oxidação dos sulfetos em uma amostra de 60% arsenopirita e 40% pirita em meio alcalino e sob pressão. Os resultados mostraram que a taxa de oxidação é favorecida pelo aumento do pH na faixa de 10-13,5. A taxa de oxidação da pirita aumenta à medida que a pressão parcial de oxigênio aumenta, enquanto a taxa de oxidação da arsenopirita se torna praticamente independente dessa variável acima de 202,6 kPa. A análise do produto de oxidação mostrou camadas porosas de óxidos de ferro, principalmente hematita, sobre partículas de sulfeto em meio alcalino. Em condições neutras foram observadas camadas de óxidos finas e mais densas, e a presença de sulfatos e arsenatos. A equação de taxa da dissolução da arsenopirita (Tabela II.1) evidencia a ordem de 0,27 da dependência de íons OH^- e a independência da reação em relação do oxigênio no meio alcalino estudado (x é próximo de zero para pressão de oxigênio 265,4-1053kPa).

$$\frac{-dn \text{ FeAsS}}{dt} = k e^{(-15,1 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}})/(RT)} [\text{OH}]^{0,27} p_{\text{O}_2}^0 \text{ mol. min}^{-1}$$

CORKHILL e VAUGHAN (2009) revisaram alguns aspectos da literatura relacionados à cinética de oxidação da arsenopirita, fazendo uma distinção entre taxas de reação promovidas pelo íon férrico e oxigênio molecular. Os estudos mostram que o Fe(III) é um oxidante mais poderoso, que complexos deste cátion podem apresentar diferentes capacidades de lixiviação do mineral e que o aumento da temperatura favorece a taxa de

oxidação. Algumas discrepâncias são apontadas, como a influência ou não da concentração de oxigênio dissolvido na cinética de oxidação do sulfeto e o parâmetro utilizado para mensurar as taxas de reação (concentração total de As, conversão Fe(II) a Fe(III), e outros). Segundo os autores, “está claro que pesquisa adicional nesta área é necessária para resolver essas discrepâncias”.

A Figura 2.3 ilustra o efeito do pH em relação à liberação de arsênio ($\text{Log taxa } r = \text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Os autores avaliaram a oxidação da arsenopirita em condições de meio ácido e circumneutro, e indicaram diferentes taxas de liberação de arsênio. Observa-se a pesquisa de McKIBBEN et al. (2008) sendo a única onde a taxa de dissolução oxidativa da arsenopirita diminui com o aumento do pH. YU *et al.* (2007) avançaram os estudos até o meio alcalino e indicaram um ponto de mínimo na taxa de liberação de arsênio em direção ao meio circumneutro. As taxas de dissolução obtidas por Asta e colaboradores (2010) foram relativamente menores e similares aquelas obtidas por Walker e colaboradores (2006), e também se mostraram independentes do pH, em meio ácido, mas aumentaram com o pH na região alcalina.

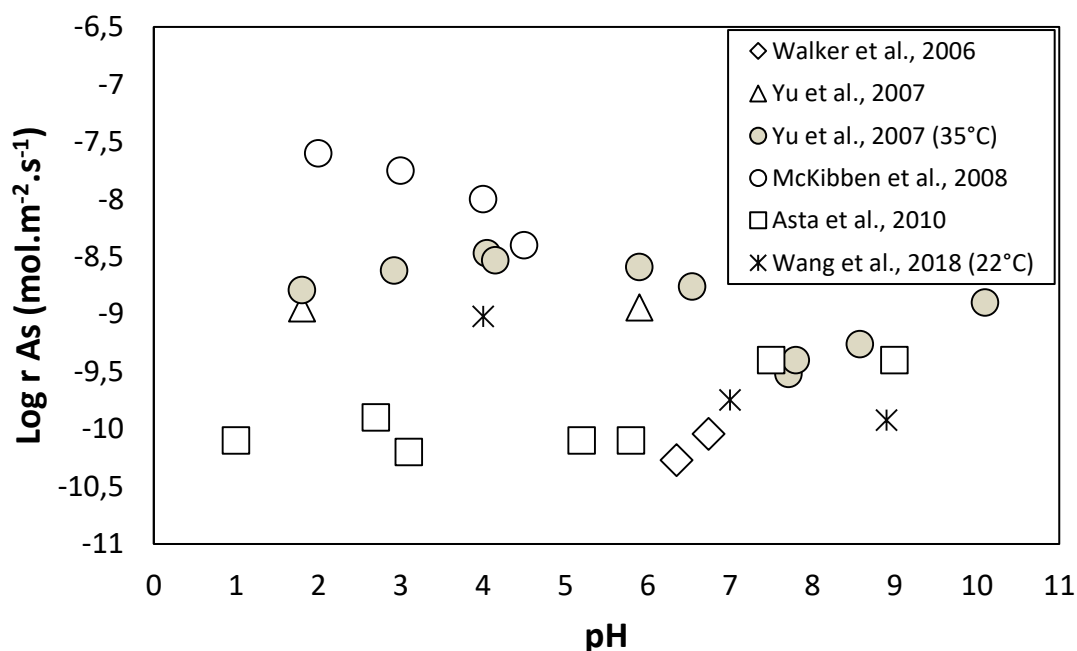


Figura 2.3: Comparação da taxa de dissolução oxidativa da arsenopirita vs pH obtida dos estudos anteriores, concentração de O_2 entre $6\text{-}8\text{mg.L}^{-1}$. Os estudos foram realizados em temperatura constante de 25°C , exceto os indicados na figura (modificado de ASTA *et al.*, 2010).

ASTA *et al.* (2010) revisou estudos anteriores de oxidação da arsenopirita e na Tabela II.1 são apresentados os resultados dos diferentes autores. Algumas diferenças são evidentes, como a origem da amostra, o tipo de sistema reacional utilizado, a faixa de pH, de temperatura e concentração do oxidante usadas, as quais podem ter conduzidos a divergências nas taxas encontradas. As menores taxas correspondem aos maiores tempos de reação. Pode-se observar ainda a lacuna no que se refere à cinética da reação em meio circumneutro a alcalino em condições atmosféricas. São poucos os trabalhos (e.g. WALKER *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2018) em condições próximas da neutralidade de pH. Concluindo, a despeito de inúmeros trabalhos sobre a oxidação da arsenopirita em meio aquoso não existe consenso sobre o elemento a ser analisado para a determinação da extensão da reação nem sobre o efeito das variáveis nas taxas.

2.3.3. Implicações da abordagem experimental

Os principais trabalhos analisados a partir da oxidação da arsenopirita diferem em relação à abordagem experimental. A discrepância entre o tipo de aparato, o elemento analisado e o tempo total do experimento podem influenciar os resultados e conclusões.

A oxidação da arsenopirita em meio ácido (pH 2-4,5, 10-40°C) foi realizada em reator batelada, em circuito fechado, imerso em banho termostático, por McKIBBEN *et al.* (2008). O artigo não deixa muito claro as características do reator. A amostra é confinada e estacionária, o que pretende evitar a abrasão das partículas e o arraste pela solução, enquanto o fluido, é mantido em condições de pH e de oxigênio dissolvido controladas. A principal vantagem do reator em batelada com o sólido estacionário, segundo o autor, é a condição de alto fluxo pela amostra, o que assegura que a taxa do fluxo seja maior que a taxa de reação na superfície do mineral, de modo que o transporte dos íons não se torne a etapa limitante. A desvantagem da montagem, é que pode ocorrer o acúmulo de produtos. O parâmetro considerado para o cálculo da taxa de dissolução oxidativa do mineral foi a concentração de íons de ferro em solução, uma vez que os autores observaram que as liberações de As e S são subestequiométricas em relação ao Fe.

Diferentemente dos experimentos em batelada de McKIBBEN *et al.* (2008), ASTA *et al.* (2010) estudaram a dissolução oxidativa da fase mineral arsenopirita em fluxo contí-

nuo (“*flow-through*”). A amostra é confinada entre duas malhas de nylon e o sistema imerso em banho termostático. Os experimentos foram conduzidos ora com agitação magnética dos sólidos, ora sem. A solução de alimentação, com condições de pH e oxigênio dissolvido controladas, foi bombeada pelo sistema. A amostragem ocorreu em determinado espaço de tempo e o regime permanente da reação considerado a partir de 200h do início do ensaio. A taxa de dissolução em $\text{pH} > 6$ foi calculada a partir do modelo do núcleo não reagido.

O sistema “*internally stirred reactor mixed flow*” foi utilizado por WALKER *et al.* (2006). Sua vantagem em relação aos ensaios de reatores em batelada consiste em medir a taxa diretamente, eliminando a necessidade do cálculo de concentração *vs* tempo. Nestes experimentos a amostra é confinada entre duas malhas de nylon e o fluido, em condições de pH e oxigênio dissolvido controladas, é recirculado. As alíquotas foram amostradas no intervalo de 30min durante 24h. O parâmetro utilizado para o cálculo da taxa de dissolução foi a concentração de As na condição de regime permanente, considerando que o As não havia precipitado e a liberação estequiométrica dos elementos.

“*Pneumatically mixed flow reactor*” foi o sistema utilizado por YU *et al.* (2007). Semelhante ao anterior a taxa também pode ser medida diretamente, devido a concentração de saída ser da solução recirculada e de íons liberados naquele intervalo de tempo. A diferença deste aparato se dá na condição das partículas em suspensão, o que é criticado por alguns autores, devido à possibilidade de quebra das mesmas. O parâmetro utilizado para o cálculo da taxa de dissolução foi a concentração de arsênio total (soma de As(III) de As(V)).

Os experimentos de KOSLIDES e CIMINELLI (1992) diferem dos anteriores devido à sua condução em reator pressurizado. Devido à possível presença de espécies de enxofre e arsênio nos produtos sólidos, a reação não foi monitorada pela análise da fase aquosa. Em vez disso, as frações reagidas (ou conversões) foram calculadas por determinação do arsênio nos resíduos sólidos após a lixiviação dos produtos formados que foi conduzida com $\text{HCl } 3\text{mol.L}^{-1}$.

Observa-se que as condições experimentais utilizadas podem afetar a determinação da taxa de dissolução do mineral. Nenhum dos estudos demonstra de forma inequívoca a melhor forma de mensurar a taxa de dissolução oxidativa da arsenopirita, apresentando cada um, suas limitações.

2.3.4. Caracterização dos produtos da oxidação da arsenopirita

Para compreender o mecanismo de oxidação da arsenopirita é necessário entender um conjunto de fatores, tais como os produtos sólidos formados, a estequiometria de dissolução dos elementos e a cinética de oxidação em relação ao pH e ao agente oxidante. Uma das lacunas observadas na literatura se deve à natureza dos produtos formados durante a oxidação dos sulfetos.

A partir da liberação de espécies de As, Fe e S da oxidação da arsenopirita pode-se inferir se os elementos são preferencialmente enriquecidos na superfície da amostra, resultando em diferentes taxas de oxidação da arsenopirita. Contudo, ainda não foi alcançado um consenso e alguns autores indicam a liberação de $As > Fe > S$, outros que $Fe > As$ e S (McKIBBEN *et al.*, 2008).

O arsênio em solução pode formar espécies de arsenato e arsenito, e ainda ser adsorvido com íons de ferro. O ferro dissolvido, como observado nos estudos anteriores, pode resultar em produtos sólidos de óxidos e/ou hidróxidos de ferro. Estudos de oxidação eletroquímica da arsenopirita em soluções alcalinas demonstraram que a oxidação inicial do mineral forma oxihidróxidos de ferro e compostos como realgar (AsS) (identificados por voltametria cíclica). Em altos potenciais de oxidação, se produz enxofre elementar e arsenato (WANG *et al.*, 1992) e, de acordo com CORKHILL e VAUGHAN (2009), camadas de arsenito, e sulfato férrico. Por outro lado, SANCHEZ E HISKEY (1988) sugeriram que na primeira etapa de oxidação, enxofre e arsenito são produzidos, e posteriormente formados sulfatos e arsenatos.

Segundo CORKHILL e VAUGHAN (2009) a literatura diverge em relação ao destino das espécies de enxofre após a oxidação da arsenopirita. São encontrados produtos como enxofre elementar, sulfato, ou uma camada enriquecida com este elemento. O papel desta camada não é compreendido e ainda não foi alcançado consenso quanto à sua pre-

sença como uma barreira passivadora à oxidação da superfície. Por outro lado, a maioria dos estudos não reconhece o enxofre como uma camada passivadora sobre a superfície mineral. Conforme destacado por CORKHILL e VAUGHAN (2009) métodos eletroquímicos podem favorecer o acúmulo de enxofre elementar, o que poderia ser um artefato relacionado ao potencial aplicado. Ainda segundo os autores “não há consenso sobre a química da superfície da arsenopirita oxidada, e isso pode ser atribuído à falta de concordância sobre a composição das camadas próximas da superfície”.

A caracterização superficial da arsenopirita sujeita à oxidação é relevante nos processos ambientais visando o controle da mobilização de arsênio no meio ambiente (VASCONCELOS *et al.*, 2004). Esta caracterização é também importante em processos industriais que envolvem concentração de sulfetos através de flotação seletiva, de forma a favorecer as interações de superfície-reagentes de flotação. A superfície das piritas tem sido analisada por diversas técnicas tais como XPS (espectroscopia de fotoelétrons de raios-X), espectroscopia ao infravermelho, espectroscopia Raman e MEV (RICHARDSON e VAUGHAN, 1989; NESBITT *et al.*, 1995; KOSLIDES e CIMINELLI, 1992; CALDEIRA *et al.*, 2010; ASTA *et al.*, 2013).

Recentemente, a espectroscopia Raman tem sido também citada para análise e monitoramento ambiental dos metais de forma qualitativa. A espectroscopia Raman é usada na identificação de fases cristalinas e amorfas. Quando o laser incide sobre um mineral e a frequência da radiação espalhada é analisada, observam-se frequências adicionais aos incidentes. A luz espalhada sem alteração da frequência é chamada espalhamento *Rayleigh*, e aquela com mudança na frequência é chamada de espalhamento Raman (espalhamento inelástico da luz resultante da colisão de fótons com a molécula). A diferença de energia entre luz incidente e luz espalhada estão relacionadas aos modos vibracionais de cada material. O resultado para as amostras cristalinas é um espectro com múltiplas bandas estreitas e bem definidas, associadas a vibrações locais ou de rede. Contudo, o Raman pode ser utilizado para identificação de fases amorfas, porém suas bandas serão mais largas e pouco definidas (CALDEIRA *et al.*, 2003).

A vantagem da análise Raman é a possibilidade de selecionar áreas específicas para a análise, assim até fases minoritárias podem ser identificadas. Essa técnica também per-

mite identificar oxianions (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-}), devido seu espalhamento de luz. O Raman não exige uma preparação especial da amostra, o material pulverizado ou peças inteiras podem ser utilizadas. Autores utilizaram a espectroscopia Raman para estudos de oxidação de pirita e arsenopirita e identificaram fases formadas em superfície como óxidos e hidróxidos de ferro, escorodita, jarosita, goethita, enxofre elementar e polissulfetos (FILIPPI *et al.*, 2009; COURTIN *et al.*, 2010; LARA *et al.*, 2016).

MA *et al.* (2014) destacam entre as técnicas de detecção de arsênio em sistemas aquosos, aprovadas pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA), Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* - ICP-MS) e Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (*Atomic Emission Spectrometry* - ICP-AES), Absorção Atômica em Forno de Grafite (*Graphite Furnace Atomic Absorption* - GFAAS) e Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Gás Hidreto (*Gaseous Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry* - HGAAS). Os limites de detecção variam de 0,50 a 50,00 $\mu\text{g.L}^{-1}$. A análise por ICP-OES continua sendo a mais usada, pois fornece dados quantitativos confiáveis para espécies de arsênio em níveis ambientalmente relevantes em matrizes diversas. A Tabela II.2 descreve o fundamento das técnicas.

Tabela II.2: Técnicas de análises químicas para detecção de arsênio em solução aquosa.

Técnica	Fundamentos	Limite de detecção
ICP-OES	Seu princípio fundamental consiste na ionização dos elementos a serem analisados, pelo plasma de argônio à alta temperatura, resultando em átomos excitados que emitem radiação em comprimentos de onda na faixa de 125 a 950nm, característicos dos elementos presentes.	O limite de detecção da técnica é da ordem de mg.kg^{-1} , contudo é importante destacar que este pode ser diminuído com uso da geração de gás hidreto, analisando quantidades na ordem de $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de arsênio, o qual também permite a especificação de As(III) e As(V).
ICP-MS	Os íons gasosos gerados no plasma indutivo são introduzidos no espectrômetro de massas e separados em função da razão massa/carga através do transporte sob ação de campos elétricos e magnéticos que modificam as suas trajetórias.	AN <i>et al.</i> (2015) destacam como dificuldades no caso de concentrações muito baixas ($10 \mu\text{g.kg}^{-1}$ As) as interferências dos íons poliatômicos (e.g. ${}_{40}\text{Ar}_{35}\text{Cl}^+$) provenientes dos elementos da matriz e argônio nos gases de plasma (afetam significativamente a intensidade do sinal).
GFASS	A amostra é atomizada em condições de temperatura e pressão controladas através de um tubo de grafite aquecido. A maior densidade dos átomos e maior tempo de permanência no tubo melhora os limites de detecção em relação à técnica que atomiza a amostra por chama.	WALKER <i>et al.</i> (2006) utilizaram este método para detecção de As, com limite inferior de $2\mu\text{g.L}^{-1}$.
HG	Consiste em converter o analito em compostos voláteis por meio de uma reação com um agente redutor (NaBH_4) em meio ácido (HCl), formando AsH_3 (SANTOS <i>et al.</i> , 2017b). A diferença do As total com As(III) fornece a concentração de As(V).	ASTA <i>et al.</i> (2010) utilizaram a técnica para detecção de As, Fe e S total com limites de detecção de 97, 20 e $99\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente. WANG <i>et al.</i> (2018) usaram HG-espectrometria de fluorescência atômica e registraram um limite de detecção de $0,1\mu\text{g.L}^{-1}$, enquanto YU <i>et al.</i> (2007) de $0,01\mu\text{g.L}^{-1}$.

3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Foram estudadas cinco diferentes amostras contendo arsenopirita, descritas na Tabela III.1. As amostras foram preparadas e caracterizadas de acordo com o protocolo descrito a seguir.

Tabela III.1: Origem das amostras contendo arsenopirita estudadas.

Amostra	Origem
AM-01	Barroca Grande (Aldeia de São Francisco de Assis, Portugal)*
AM-02	Paracatu (Minas Gerais, Brasil)
AM-03	Yi Zhang (Hunan Province, China)
AM-04	Gold Hill (Utah, Estados Unidos da América)
AM-05	Barroca Grande (Aldeia de São Francisco de Assis, Portugal)

*Previamente preparada pelo Laboratório de Geologia em Portugal

3.1. Preparação e caracterização de amostras

O procedimento geral de preparação das amostras é ilustrado na Figura 3.1. A fragmentação foi realizada em pistilo de ferro ou moinho de panelas (moagem por 10s) do Laboratório de Tratamento de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG (DEMIN/EEUFMG).

Para remoção de partículas muito finas, que podem se aglomerar nas partículas maiores e levar a se superestimar a oxidação do mineral, foi realizada a dispersão a úmido do material em álcool (álcool etílico absoluto 99,8° GL P. A., Sciavicco Comércio e Indústria Ltda, Sabará-MG, Brasil; 75% v/v) em um béquer de vidro no ultrassom (Nova *instruments*, Piracicaba-SP, Brasil), seguido da decantação por 3min. Após o sólido decantar, o sobrenadante, contendo as partículas finas, foi devidamente descartado. O sólido foi filtrado a vácuo (sistema Millipore) em membrana (nylon 0,45µm, Cobetter Filtration Group, China), lavado com água deionizada (18MΩ.cm, Milli-Q water purification system, Millipore Corporation, Bedford, USA) e álcool.

Para remoção dos contaminantes na forma de óxidos e fases solúveis, em especial de ferro, os sólidos foram lavados com uma solução de ácido clorídrico (ácido clorídrico 37% P. A., Química Moderna Indústria e Comércio Ltda, São Paulo-SP, Brasil) de concentração 3mol.L^{-1} . O procedimento foi realizado em chapa aquecedora (IKA C-MAG HS 7, Staufen, Alemanha) por 60min ($50\text{-}60^{\circ}\text{C}$), em etapas, e até que o licor se apresentasse de cor amarela clara. Após o resfriamento do sistema, foi realizada filtração a vácuo, e o sólido retido na membrana foi lavado com 4L de água deionizada seguido de 250mL de álcool. Mediu-se o pH na solução de lavagem a fim de se garantir a remoção completa da solução ácida. O material foi homogeneizado e quarteado, para garantir a representatividade das amostras para os ensaios, e armazenado, por até 1 mês, em frasco vedado dentro de dessecador com vácuo.

Alíquotas das diferentes amostras (antes e após o tratamento ácido) foram submetidas à caracterização físico-química.

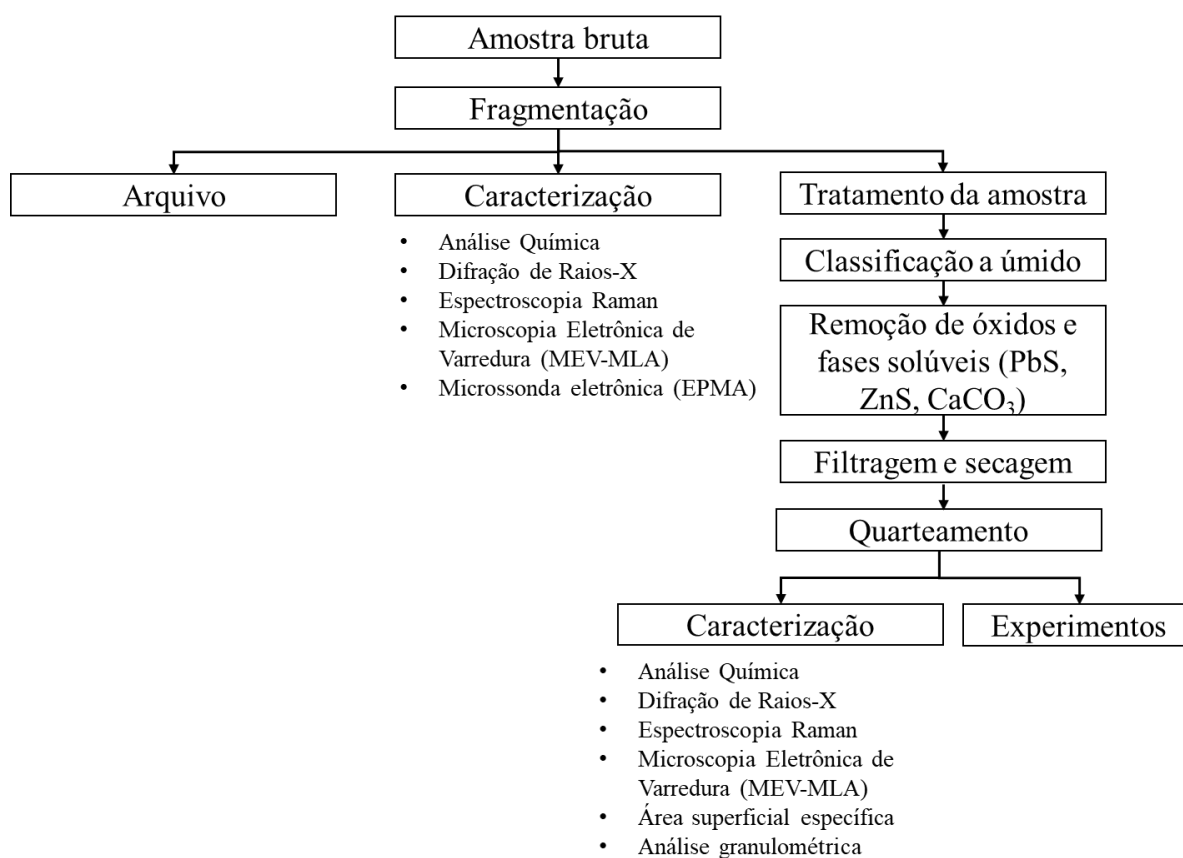


Figura 3.1: Fluxograma de preparação das amostras contendo arsenopirita.

3.1.1. Análise química

O procedimento de digestão das amostras adotado para a análise via ICP-OES envolveu o ataque com água régia ($\text{HNO}_3:\text{HCl} = 3:1$) em bloco digestor ou em banho-maria a 80°C (CORREA *et al.*, 2002). A fusão com metaborato de lítio foi empregada para quantificação dos elementos Si e outros metais associados, visto que os silicatos solubilizam parcialmente em água régia (BARTENFELDER e KARATHANASIS, 1988).

Ambas as amostras digeridas foram analisadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (Perkin Elmer, Optima 7300DV, Shelton, CT EUA). Todos os reagentes foram preparados utilizando água Milli-Q (sistema de purificação $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, Millipore Corporation, Bedford, EUA). Os materiais de referência certificados incluem o Montana I Soil SRM NIST 2710a, o TILL3 Soil CCRMP TILL3 (CANMET), os Metais de Base CCRMP MP-1b e CCRMP KZK-1 (CANMET). Estas foram analisadas da mesma maneira que as amostras com um peso de amostra ótimo de 0,1 a 0,2g. Duplicatas e replicatas foram realizadas em cada lote. Os brancos representativos do procedimento foram preparados com materiais de referência padrão (SPEX CertiPrep $1000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NJ, EUA) e incluídos em cada lote de 10 amostras. Todas as extrações em branco retornaram valores abaixo dos limites de detecção do método ($\text{DL} < 0.2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Esses padrões permitem a avaliação do desempenho do instrumento e precisão do ensaio. Recuperações variaram de 90 a 110%.

As amostras brutas e após tratamento foram submetidas à análise de enxofre e carbono total (LECO, modelo SC632, St. Joseph, MI USA), através da combustão em atmosfera de oxigênio, gerando SO_2 e CO_2 , que são quantificados por detectores de infravermelho específicos para cada composto. Quatro materiais de referência ((i) minério Zn-Sn-Cu-Pb MP-1b e (ii) ácido base KZK-1, Natural Resources Canada; (iii) padrão de minério carbono e enxofre AR 4006, Alpha, USA; foram analisados para garantia e controle de qualidade.

3.1.2. Microsonda eletrônica

As amostras brutas, preparadas em sessão polida embutida em resina, foram submetidas à análise em microsonda eletrônica (Jeol modelo JXA-8900RL) do Centro de Micros-

copia da UFMG, para determinação da estequiometria da fase arsenopirita nas diferentes amostras. A calibração do equipamento é realizada com fases conhecidas dos elementos que se deseja quantificar, como pirita (FeS_2) para elementos Fe e S, e lollingita (FeAs_2) para As.

3.1.3. Análise por DRX

Empregou-se para esta análise o difratômetro de raios-X para amostras em pó (Philips modelo PW1710, Holanda) do Laboratório de Raios-X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG (DEMET/EEUFMG). O emprego desta técnica possibilita a identificação das fases minerais presentes nas amostras em conjunto com os demais resultados. A varredura do ângulo 2Θ é realizada usando radiação $\text{Cu}(K\alpha)$ entre $3,03$ e $89,94^\circ$, com incrementos de $0,04^\circ$ e tempo de $2,5$ segundos, com o feixe colimador ajustado em 1mm , tempo de análise de $1,5\text{h}$, tensão do tubo de 50kV e a corrente aplicada de 35mA . Os dados gerados foram interpretados empregando-se o *software* Origin 2017 (Original Lab Corporation, Northampton, MA USA) com base nos padrões de referência do banco de dados ICDD (*International Center of Diffraction Data*®).

3.1.4. Microscopia eletrônica de varredura com sistema de análise de imagem

As amostras brutas e após tratamento, embutidas em resina e preparadas em seção polida, foram submetidas à identificação e quantificação mineralógica usando um microscópio eletrônico de varredura de campo (Quanta 650F FEI) do Centro de Microscopia da UFMG, equipado com espectrômetro por dispersão de energia (EDX) (Bruker Quantax XFlash 5010) para microanálises químicas. Neste estudo, o modo de medição do mapeamento de raios-X baseado em grãos foi aplicado às análises de seções polidas. Neste modo, uma série de imagens de elétrons retroespalhados (BSE) é coletada. A identificação de grãos, realizada pelo *software Mineral Liberation Analyser* (MLA-suite 3.1.1.283) é baseada na segmentação de imagens de BSE e na coleta de espectros EDX das partículas/grãos. Os espectros coletados de EDX são então classificados usando uma lista pré-definida de espectros minerais coletados pelo usuário.

3.1.5. Espectroscopia Raman

As amostras foram analisadas por espectroscopia Raman para identificação pontual de compostos/fases mineralógicas. Para isso, foi utilizado o equipamento da Horiba Jobin Yvon, modelo LabRam–HR 800, USA, equipado com laser de hélio-neônio ($\lambda=632,8\text{nm}$) pertencente ao DEMET/EEUFMG. O sinal Raman é captado por um microscópio óptico (Olympus BX-41, objetivas 100x). A detecção é feita por CCD 3000 - *Spectrum One*, resfriado em nitrogênio líquido. Para a calibração foi usada uma amostra de silício, que apresenta linha intensa no Raman em $520,5\text{cm}^{-1}$. De modo a reduzir a relação sinal/ruído, um mínimo de 30 varreduras de 30s foi registrado. As amostras foram distribuídas uniformemente e ligeiramente prensadas com uma espátula sob uma lâmina de vidro. Para evitar aquecimento local da amostra, que pode resultar em transformação de fases, a potência do laser foi atenuada com o uso de filtros. Os espectros gerados foram analisados e tratados no *software* Origin 2017 (Original Lab Corporation, Northampton, MA USA).

3.1.6. Distribuição de tamanho de partículas

Análise realizada no Laboratório de Caracterização de Sólidos Particulados do DEMET/EEUFMG. Utilizou-se o equipamento de difração a laser (CILAS, modelo 1064L, Austrália) para determinação da distribuição granulométrica das amostras, após tratamento, a serem submetidas aos ensaios de oxidação. Em seguida, a amostra foi dispersa em água na cuba do ultrassom, respeitando a concentração máxima do equipamento, e realizada a leitura em triplicata no equipamento.

3.1.7. Área superficial específica por adsorção de nitrogênio

Análise realizada no Laboratório de Caracterização de Sólidos Particulados/DEMET/UFMG, utilizando-se o equipamento para determinação da área superficial específica através adsorção de nitrogênio modelo Brunnauer, Emmett, Teller-BET multipontos (7) (Quantachrome, modelo Nova-1200e, Boynton Beach, FL USA). As condições de degaseificação da amostra foram temperatura de 40°C , sob vácuo, durante 72 horas, ou até se atingir pressão constante na célula.

3.2. Ensaios em coluna de fluxo contínuo

Os experimentos visaram à obtenção de dados cinéticos da oxidação da arsenopirita em coluna com fluxo contínuo, em método adaptado de ASTA *et al.* (2010). Os ensaios foram realizados com aproximadamente 1g de amostra do mineral em temperatura controlada ($25\pm 2^\circ\text{C}$), sob fluxo contínuo ($1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) de uma solução em meio circumneutro a alcalino ($\text{pH} = 5, 7$ ou 11), potencial (E_h) estabelecido a partir da saturação da fase aquosa com O_2 ou N_2 (99,99% O_2 e 99,999% N_2 , Air Products, São Paulo-SP, Brasil).

A primeira parte dos experimentos foi realizada com quatro amostras com diferentes composições mineralógicas, contendo arsenopirita e outros minerais de arsênio, na faixa granulométrica de $<100\mu\text{m}$ para avaliar a cinética de liberação de arsênio na presença (aqui entendido como solução saturada com O_2) e ausência (saturada com N_2) de oxigênio, em solução com pH inicial igual a 7. A segunda parte dos experimentos foi conduzida com as amostras em granulometria mais fina ($<40\mu\text{m}$) para promover uma maior taxa de reação e avaliar os efeitos do pH e do oxigênio dissolvido do meio. O planejamento dos ensaios é apresentado na Tabela III.2.

Tabela III.2: Planejamento dos ensaios de oxidação em coluna.

Amostra	d_{50} (μm)	pH	% O_2
AM-01	42	7	0 e 100
AM-03	38	7	0 e 100
AM-04	55	7	0 e 100
AM-05	50	7	0 e 100
AM-01	11	5, 7, 11	0 e 100
AM-02	7	5, 7, 11	0 e 100
AM-03	4	5, 7, 11	0 e 100

A montagem do sistema (Figura 3.2 (a)) teve como componentes: cilindros de gases; medidores de vazão; os gases passam previamente nas colunas de *Drierite/Ascarite* (Fluka Chemika, Suíça) para remoção da umidade e CO₂, respectivamente, e borbulhador em solução aquosa idêntica da alimentação, para saturação de gás e segue para o frasco contendo a solução de alimentação; bomba peristáltica (Cole-Parmer Model 7553-70); coluna de vidro encamisada (25mm de diâmetro e 150mm de altura) com porta amostra de poliacetato (fluxo ascendente); banho termostático para controle da temperatura; amostrador automático; e mangueiras de silicone (conexões solução alimentação/bomba peristáltica, bomba peristáltica/coluna, banho termostático/coluna) e rígidas (conexões cilindro de gás/medidor de fluxo, medidor de fluxo/frasco borbulhador, frasco borbulhador/solução alimentação, coluna/solução produto).

A montagem da coluna foi preparada com os seguintes componentes, Figura 3.2 (b), em ordem, da zona inferior para a superior: tela industrial para suporte do conteúdo, mangueira de cristal em pedaços pequenos – recheio para homogeneizar o fluxo de entrada; porta amostra de poliacetato de dimensões 23mm de diâmetro e 27mm de comprimento (camadas: malha de aço; membrana de celulose com abertura de 0,45µm (Millipore HAWP04700, São Paulo-SP, Brasil) de; 1g amostra arsenopirita confinada; membrana de celulose; malha de aço), envolvido por dois *o-rings* para evitar o movimento da peça na coluna e o fluxo ascendente lateral. O reator é fechado na parte superior e inferior, com um pequeno fluxo de solução de alimentação aberta para entrada e saída.

A concentração de gás na solução de alimentação foi avaliada pelo medidor de oxigênio dissolvido (HACH, Hq40d). O pH foi ajustado com NaOH (Vetec Química Fina, Rio de Janeiro-RJ, Brasil) ou HCl (ácido clorídrico 37% P. A., Química Moderna Indústria e Comércio Ltda, São Paulo-SP, Brasil), e medido com peagâmetro (Digimed, modelo DM-23, São Paulo-SP, Brasil) utilizando-se eletrodo de vidro combinado com eletrodo de referência de Ag/AgCl (marca Digimed). O Eh foi medido com medidor de potencial redox utilizando-se eletrodo combinado de anel de platina com eletrodo de referência de Ag/AgCl (Marca Digimed). A vazão do fluxo de solução foi controlada em 1,0mL.min⁻¹. As condições iniciais de pH, potencial redox, concentração de oxigênio foram medidas e anotadas. As alíquotas coletadas pelo amostrador (Fraction Collector SuperFrac, Amersham Pharmacia Biotech Inc, Suécia) ao longo de cada ensaio (24h) foram pesa-

das e em seguida submetidas à determinação de pH e Eh. O procedimento para calibração de pH e Eh consistiu na leitura de padrões anteriormente a cada lote de leituras.

A solução percolada na coluna durante os ensaios de oxidação foi recolhida de acordo com o protocolo descrito acima, e os elementos Fe e S foram determinados por ICP-OES (limites de quantificação de 0,1 e 0,5mg.L⁻¹ respectivamente), cujas características foram descritas no ANEXO A (p. 141). O As foi determinado por ICP-OES porém, quando necessário, a este foi acoplado o gerador de hidretos HG-ICPOES, que permite um limite de quantificação 1,0µg.L⁻¹. Amostras selecionadas foram submetidas a especificação (As(III) e As(V)) por AFS – Espectrometria de Fluorescência Atômica (condições em ANEXO A (p. 143)). Transcorrido o experimento a amostra de arsenopirita foi retirada da coluna, filtrada a vácuo e lavada com 150mL de álcool etílico (98°) a fim de não remover os sais formados pela reação, deixada em chapa aquecedora por 30min (40-50°C) e armazenada em frasco vedado no dessecador com vácuo para posterior caracterização. Os produtos sólidos da oxidação do mineral na coluna de fluxo contínuo foram destinados à análise de Espectroscopia Raman e, eventualmente, à lixiviação com HCl 3mol.L⁻¹ para remoção dos óxidos formados, a fim de se estimar a conversão total da arsenopirita.

Tendo em vista a formação de camada de produtos oxidados contendo Fe, As e S durante os ensaios de oxidação da arsenopirita, a conversão total da arsenopirita se determinada apenas pela concentração de As liberada nos ensaios pode estar subestimada. Por isso, procedeu-se à dissolução da camada de produto, seguida da determinação da concentração de Fe, S e As em solução, além de pesagem do resíduo após a remoção da camada de produto e secagem do resíduo. O procedimento para lixiviação dos óxidos em superfície consistiu em lavar a amostra (~1g) com solução de HCl (3mol.L⁻¹) em aquecimento (50°C) por 30min e quantificar, por análise química em ICP-OES a concentração de As, Fe e S na fase aquosa. Assim, a soma do arsênio liberado na solução aquosa durante os ensaios e do arsênio retido na camada de produtos representa o total de arsênio oxidado a partir do mineral arsenopirita. A vidraria, frascos de amostras e materiais utilizados na montagem foram lavados (lavagem com água da torneira, imersão em detergente diluído por 5h, seguido de imersão em HCl (1%) e em água destilada por 24h cada e, finalmente, enxágue com água deionizada).

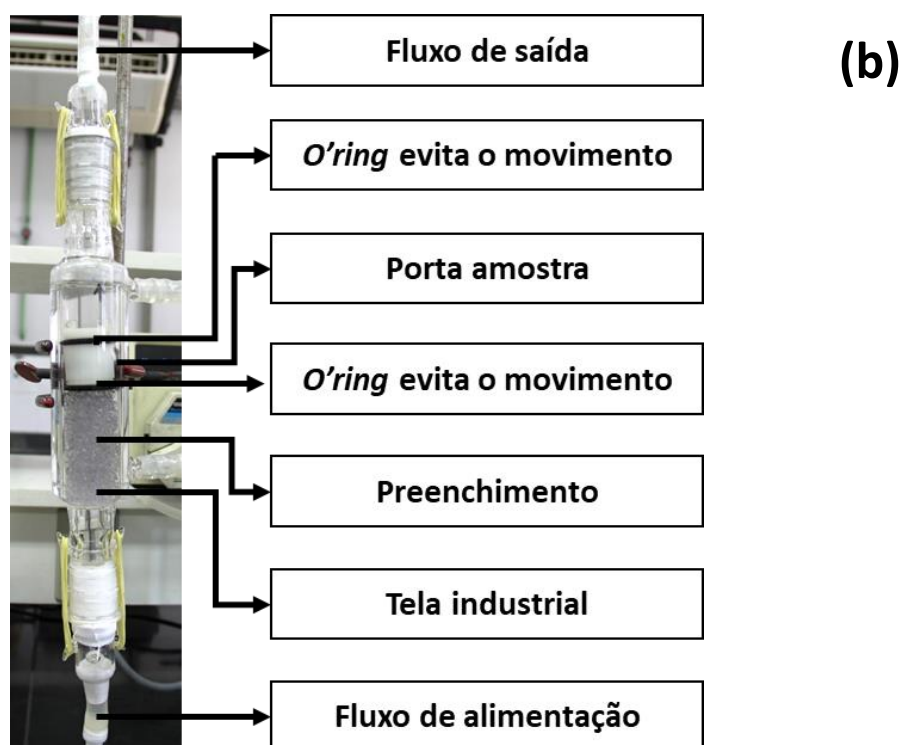
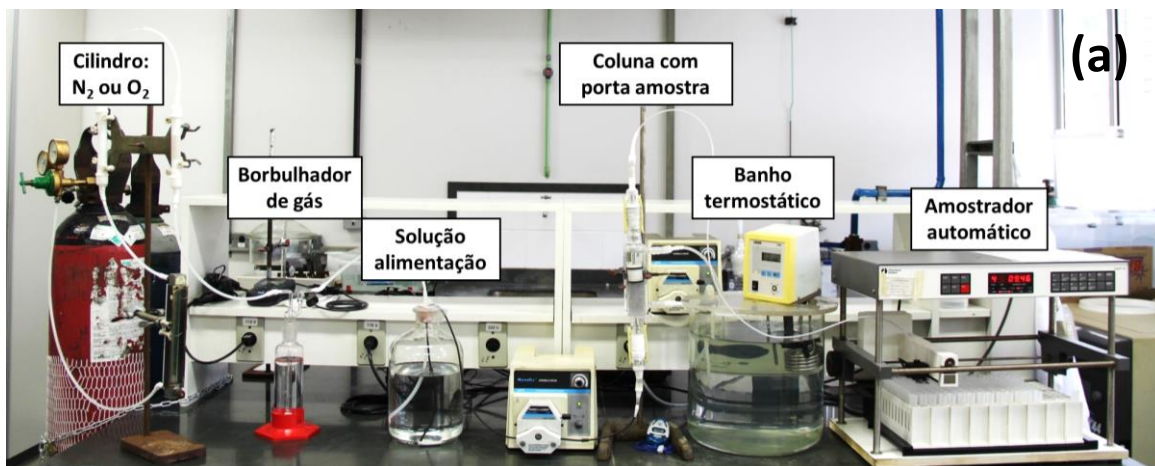


Figura 3.2: (a) Montagem do sistema para ensaios de oxidação das amostras contendo arsenopirita em coluna; (b) Detalhe da montagem da coluna.

3.3. Taxa de liberação de arsênio

A taxa de liberação de arsênio (mol.s^{-1}) e ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) no regime permanente foi calculada de acordo com as equações sugeridas (Eq. (3.1) e (3.2)):

$$\text{Rate} = C_f * Q \quad (3.1)$$

$$\text{Rate} = \frac{C_f * Q}{A * M_i} \quad (3.2)$$

Onde C_f é a concentração de arsênio no efluente da coluna (mol.kg^{-1}), Q é a vazão do fluxo da solução (kg.s^{-1}), A é área superficial específica da amostra tratada ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) e M_i é a massa inicial de sólido (g).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das amostras

4.1.1. Composição química das diferentes amostras contendo arsenopirita

Na Tabela IV.1 é apresentada a composição química das amostras brutas de arsenopirita. Nota-se As, Fe e S como elementos majoritários compondo as amostras. Observa-se ainda elementos minoritários principais sendo Zn (2,82%) em AM-01, Si (2,98%) em AM-02, Pb (2,12%) em AM-03, e Pb (1,10%) e Si (4,17%) em AM-04.

Tabela IV.1: Composição química das amostras brutas contendo arsenopirita (% e mg.kg⁻¹).

Elemento	AM-01	AM-02	AM-03	AM-04	AM-05
As ^{1,4}	37,7	38,4	42,9	24,5	42,7
Fe ^{2,4}	30,1	34,4	33,5	28,3	30,6
S ^{3,4}	16,9	20,0	19,7	23,3	14,5
Al ^{2,5}	6.897	3.386	1.057	3.000	800
Cu ^{1,5}	2.354	90	190	408	2.635
K ^{2,5}	3.374	1.371	377	600	400
Mg ^{2,5}	407	77	214	<LD ⁶	2.800
Mn ^{2,5}	586	<LD	244	100	600
P ^{2,5}	<LD	95	<LD	500	<LD
Pb ^{1,5}	134	426	21.241	10.917	330
Si ^{2,5}	7.105	29.775	2.407	41.676	3.972
Ti ^{2,5}	<LD	609	<LD	200	<LD
Zn ^{1,5}	28.260	157	5.135	3082	110

¹ Digestão da amostra em água régia e sistema fechado em bloco digestor

² Digestão da amostra por fusão metaborato de lítio.

³ Análise da amostra sólida em LECO.

⁴ Unidade em %.

⁵ Unidade em mg.kg⁻¹.

⁶LD = 0,1mg.kg⁻¹.

4.1.2. Composição atômica da arsenopirita nas diferentes amostras

Para a definição da composição atômica das fases de arsenopirita foi realizada a análise em microsonda eletrônica das diferentes amostras brutas preparadas em seção polida. Os resultados detalhados desta análise são dispostos no APÊNDICE B (p. 89). Observa-se uma variação da estequiometria (Tabela IV.2), que pode implicar nas diferenças observadas nos espectros Raman obtidos para as partículas de arsenopirita presentes nas distintas amostras investigadas, bem como para a mesma amostra (Figura 4.6). As composições implicam em razões As/Fe de 1.06; 0.92; 0.89; 1.02; 1.06 para as amostras 01 a 05, respectivamente e de As/S de 1.07; 0.87; 0.81; 0.92; 1.06, para as amostras 01 a 05, respectivamente. A amostra AM-03 distingue-se das demais pelas menores relações As/Fe e As/S, de 0,89 e 0.81, respectivamente. A amostra ($\text{Fe}_{1,02}\text{As}_{0,95}\text{S}_{1,03}$) de arsenopirita de Zacatecas, México (WALKER et al., 2006) e a amostra ($\text{Fe}_{1,00}\text{As}_{0,94}\text{S}_{1,05}$) de Martinet, Leste Pirineus, França (ASTA *et al.*, 2010) mostram relações As/Fe de 0,93 e 0.94, e de As/S 0,92; 0.89, respectivamente.

Tabela IV.2: Estequiometria da fase de arsenopirita nas diferentes amostras.

Estequiometria das fases de arsenopirita	
AM-01	$\text{Fe}_{0,98}\text{As}_{1,04}\text{S}_{0,97}$
AM-02	$\text{Fe}_{1,03}\text{As}_{0,95}\text{S}_{1,09}$
AM-03	$\text{Fe}_{1,03}\text{As}_{0,92}\text{S}_{1,14}$
AM-04	$\text{Fe}_{0,95}\text{As}_{0,97}\text{S}_{1,05}$
AM-05	$\text{Fe}_{0,98}\text{As}_{1,04}\text{S}_{0,98}$

4.1.3. Composição mineralógica das amostras de arsenopirita por DRX

As fases predominantes identificadas por DRX nas amostras de arsenopirita bruta são listadas na Tabela IV.3. Os difratogramas podem ser visualizados no APÊNDICE B (p. 89). A arsenopirita é a fase majoritária nas amostras, contudo, como observado na análise química, outros elementos estão presentes. A análise por DRX identificou os demais constituintes de cada amostra, em teores superiores a cerca de 1-3% em massa.

Tabela IV.3: Composição mineralógica das amostras brutas por DRX.

AM-01	AM-02	AM-03	AM-04	AM-05
Arsenopirita	Arsenopirita	Arsenopirita	Arsenopirita	Arsenopirita
Esfalerita	Quartzo	Galena	Pirita	Lollingita
Muscovita			Escorodita	Pirita
			Quartzo	Quartzo
				Calcopirita

De acordo com a Tabela IV.1 a amostra AM-01 apresentou 2,83%Zn e AM-03, 2,12%Pb na sua composição bruta, o que caracteriza as fases de esfalerita (ZnS) e galena (PbS), confirmadas por DRX. Com os resultados de DRX pode-se observar ainda as fases de pirita (FeS₂) e escorodita (FeAsO₄.2H₂O) em AM-04; lollingita (FeAs₂), pirita (FeS₂) e calcopirita (CuFeS₂) em AM-05. É comum a ocorrência concomitante de sulfetos, porém outras fases sulfetadas envolvidas podem interferir com os resultados de oxidação da arsenopirita, devido ao gasto do oxigênio dissolvido na solução. Assim na etapa de preparação da amostra, a fase PbS (AM-03) foi removida e não consta das fases observadas na amostra usada nos ensaios de oxidação. Contudo, ainda se observa em AM-01 a presença de ZnS; em AM-04 a presença de FeS₂; em AM-05, as fases FeAs₂, FeS₂ e CuFeS₂, que não puderam ser removidas com a lavagem ácida. A composição mineralógica das amostras tratadas será discutida a seguir.

4.1.4. Composição mineralógica das amostras tratadas através do sistema MLA-*Mineral Liberation Analyzer*

A identificação dos grãos minerais pelo *software* MLA baseia-se inicialmente na análise em imagens de elétrons retroespalhados (BSE), que é posteriormente refinada através da coleta de espectros de EDX das imagens segmentadas em tons de cinza das partículas/grãos. Os espectros coletados são então classificados usando-se uma lista mineral pré-definida pelo usuário, que é preparada com base na identificação preliminar das fases presentes na amostra.

As Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 mostram as imagens obtidas nesta caracterização. As seções polidas apresentadas nas imagens foram preparadas com as amostras na granulometria 200-300µm brutas para melhor visualização das partículas.

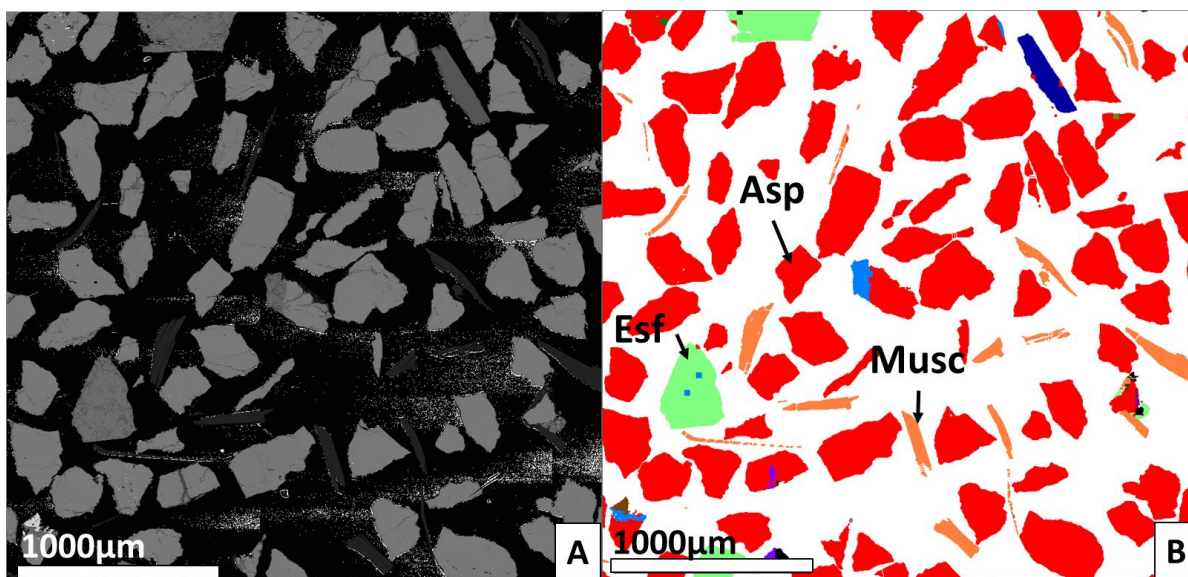


Figura 4.1: (A) imagem de BSE da AM-01 bruta obtida em MEV-FEG, escala 1000µm; (B) mapeamento mineralógico obtido pelo *software* MLA: (vermelho-Asp) 82,9% arsenopirita, (laranja-Musc) 6,3% muscovita, (verde-Esf) 6,6% esfalerita, (azul claro) <1% calcopirita, (roxo) <1% fase (Pb, As, Fe, S, Sb, O).

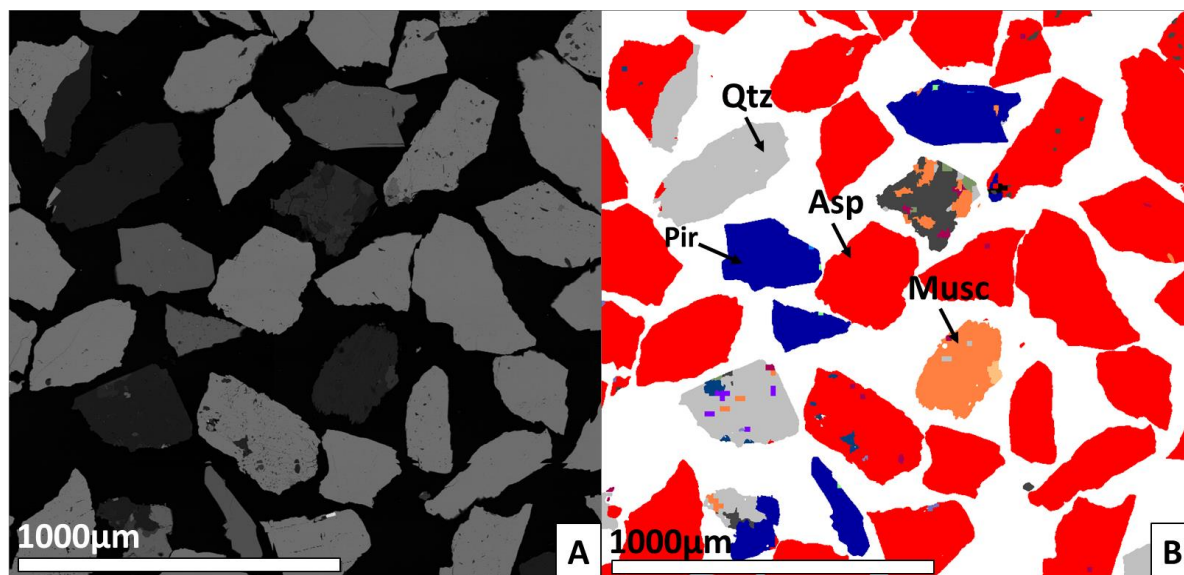


Figura 4.2: (A) imagem de BSE da AM-02 bruta obtida em MEV-FEG, escala 1000µm; (B) mapeamento mineralógico obtido pelo *software* MLA; (vermelho-Asp) 85,7% arsenopirita, (cinza claro-Qtz) 9,5% quartzo, (azul-Pir) 2,7% pirita, (laranja-Musc) 1% muscovita, e (cinza escuro) <1% siderita.

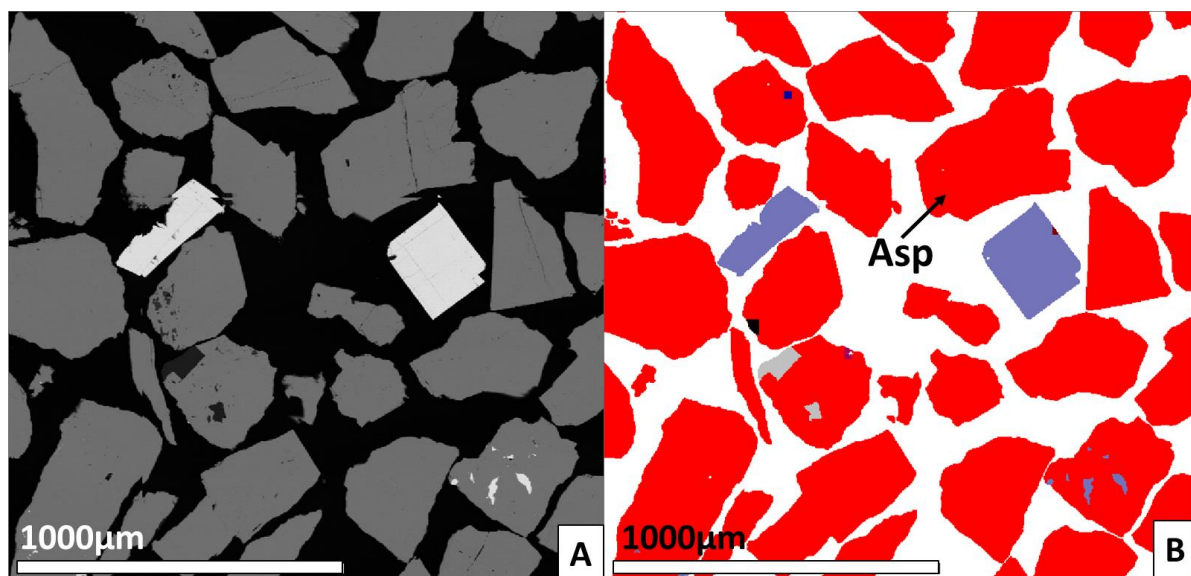


Figura 4.3: (A) imagem de BSE da AM-03 bruta obtida em MEV-FEG, escala 1000µm; (B) mapeamento mineralógico obtido pelo software MLA; (vermelho-Asp) 98,5% arsenopirita, (lilás) rutilo e (azul claro) calcita, ambos <1%.

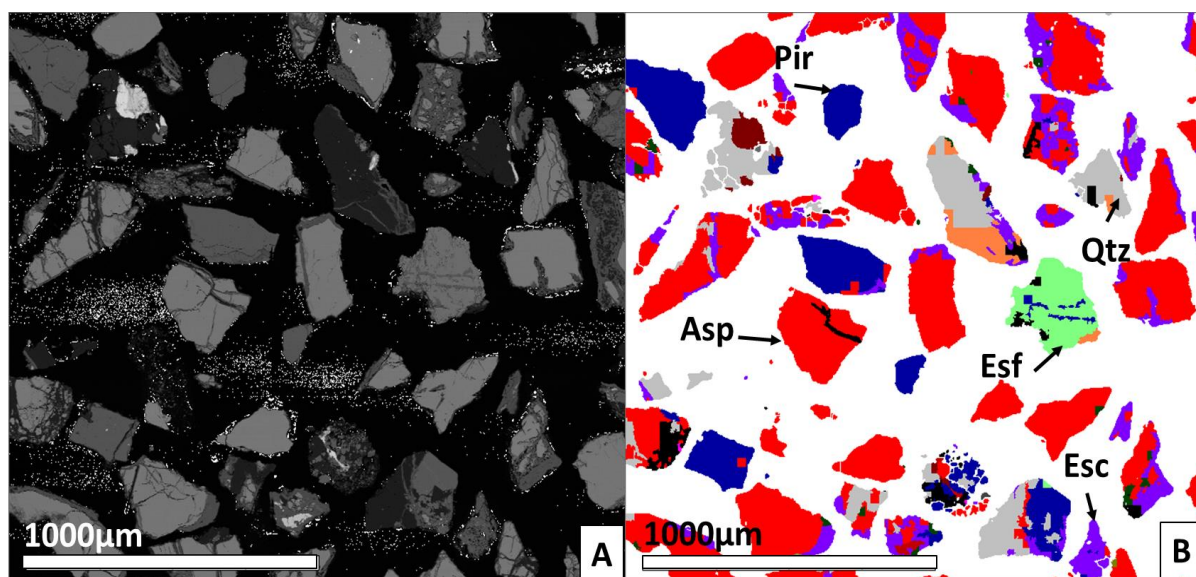


Figura 4.4: (A) imagem de BSE da AM-04 bruta obtida em MEV-FEG, escala 1000µm; (B) mapeamento mineralógico obtido pelo *software* MLA; (vermelho-Asp) 50,7% arsenopirita, (azul-Pir) 19,6% pirita, (cinza-Qtz) 11,8% quartzo, (roxo-Esc) 9,9% escorodita, (verde-Esf) <1% esfalerita.

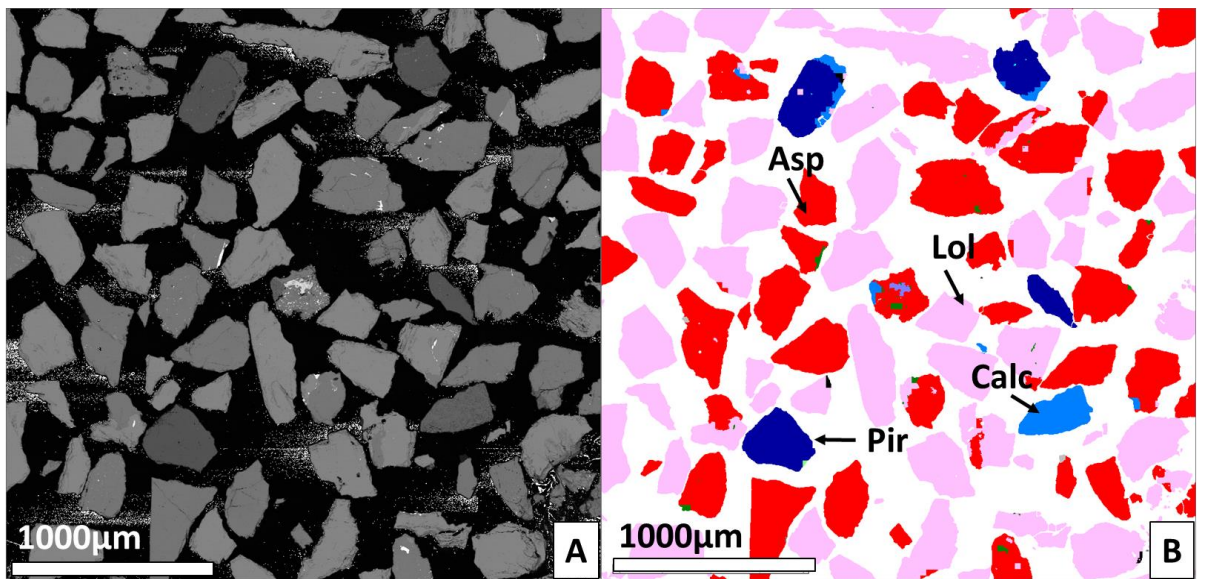


Figura 4.5: (A) imagem de BSE da AM-05 bruta obtida em MEV-FEG, escala 1000µm; (B) mapeamento mineralógico obtido pelo *software* MLA; (vermelho-Asp) 34,4% arsenopirita, (rosa-Lol) 35,9% lollingita, (azul escuro-Pir) 9,9% pirita, (azul claro-Calc) 7,2% calcopirita, (cinza) 4% quartzo, (laranja) <1% muscovita.

A Tabela IV.4 ilustra a composição após o tratamento. As amostras AM-01, AM-02 e AM-03 são constituídas por 82,9%, 85,7% e 98,5% de FeAsS, respectivamente. Nas demais, a arsenopirita apresenta teores menores que 51% e outros minerais estão presentes: sulfetos como pirita, lollingita, calcopirita e esfalerita; óxidos contendo arsênio, quartzo e aluminossilicatos.

Tabela IV.4: Composição mineralógica das amostras tratadas e analisadas pelo sistema MLA.

	AM-01	AM-02	AM-03	AM-04	AM-05
Fases minerais	Composição por área (%)				
Arsenopirita	82,9	85,7	98,5	50,7	34,4
Pirita	--	2,7	--	19,6	9,9
Lollingita	--	--	--	--	35,9
Quartzo	--	9,5	--	11,8	4,0
Escorodita	--	--	--	9,9	--
Calcopirita	--	--	--	--	7,2
Muscovita	6,3	1,0	--	--	5,1
Esfalerita	6,6	--	--	--	--
Fe-alumino silicatos	--	--	--	--	2,1
Outros (área <1%)	4,2	1,1	1,5	8,0	1,4
<i>Total</i>	<i>100,0</i>	<i>100,0</i>	<i>100,0</i>	<i>100,0</i>	<i>100,0</i>

4.1.5. Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva utilizada para identificar compostos químicos e fases mineralógicas (cristalinas ou amorfas) em amostras sólidas. Os espectros Raman completos das amostras após tratamento podem ser visualizados no APÊNDICE B (p. 89). Na Figura 4.6 comparou-se os espectros de arsenopirita das diferentes amostras. As diferentes bandas do espectro referem-se aos modos vibracionais da arsenopirita, Tabela IV.5. Os espectros de forma geral são similares. Entretanto observam-se variações de intensidade e da relação largura/intensidade das bandas. Observam-se ainda pequenos desvios na posição de algumas bandas. Essas variações ocorrem em diferentes regiões de uma mesma amostra.

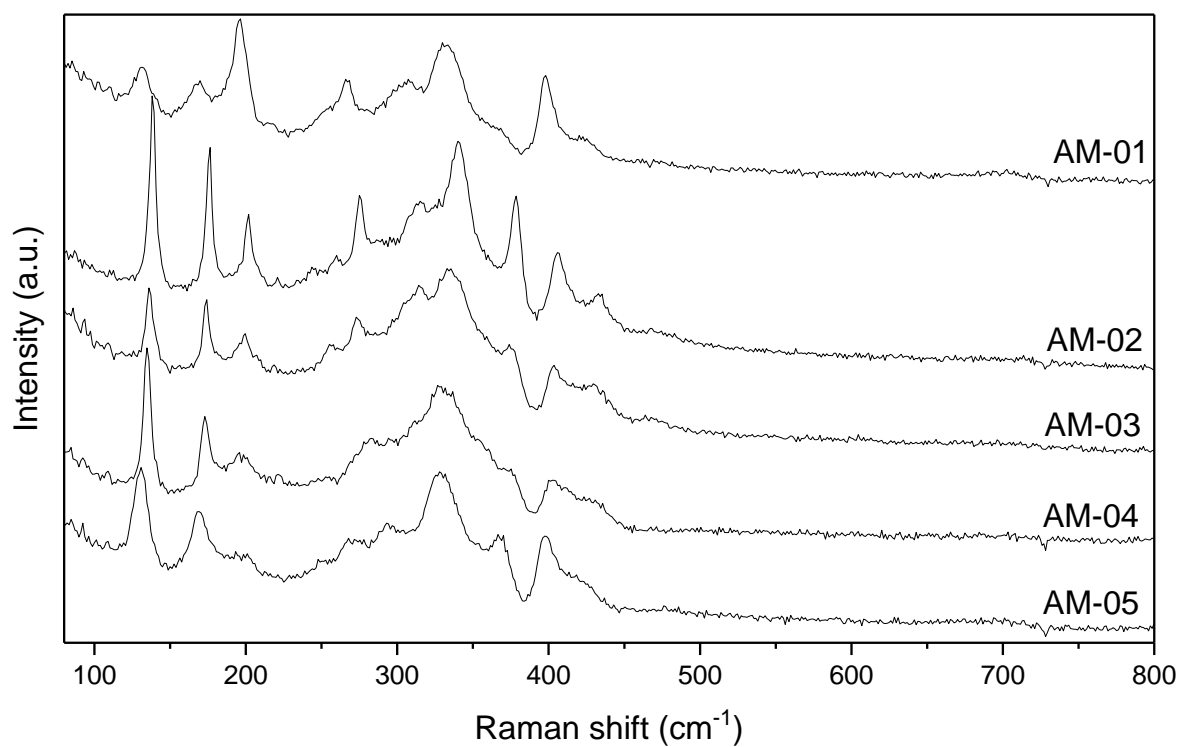


Figura 4.6: Espectros Raman da fase arsenopirita em regiões selecionadas das cinco diferentes amostras minerais.

Tabela IV.5: Principais números de onda das fases arsenopirita nas cinco diferentes amostras minerais.

Amostra	Números de onda (cm⁻¹)									
AM-01	131	169	195	267	307	331	370	398	422	
AM-02	138	175	201	275	315	340	378	405	431	
AM-03	135	174	198	274	314	335	375	404	429	
AM-04	134	174	195	281	294	310	326	375	401	434
AM-05	134	169	195	267	294	327	367	397	427	

A Tabela IV.5 apresenta as bandas Raman encontradas em todas as amostras. Os espectros seguem o mesmo padrão geral, mas diferenças são observadas em intensidades de bandas. KHARBISH e ANDRAS (2018) também relataram espectros Raman similares (127, 170, 200, 280, 303, 330, 362, 392, 427 cm^{-1}). No entanto, os autores relataram bandas adicionais encontradas pela deconvolução do espectro total. A ausência de bandas bem definidas na arsenopirita (diferente das bandas bem definidas, típicas dos espectros de pirita (CALDEIRA, *et al.* 2003)) pode estar relacionada à orientação dos cristais e às variações da composição atômica de Fe, As e S, mesmo dentro do mesmo grão de sulfeto, como observado por KERESTEDJIAN (1997) e também observado no presente estudo (Tab. IV.5).

4.1.6. Análise granulométrica e área superficial específica (BET)

As curvas de distribuição granulométrica das amostras preparadas para os ensaios de oxidação podem ser visualizadas no APÊNDICE B (p. 89). Na Tabela IV.6 observa-se o parâmetro comparativo d_{50} (diâmetro mediano das partículas) das diferentes amostras. As amostras foram fragmentadas e tratadas igualmente para que se obtivesse uma base comparativa para os ensaios de oxidação.

Tabela IV.6: Distribuição granulométrica e área superficial específica (ASE) das diferentes amostras preparadas para os ensaios de oxidação.

Distribuição granulométrica (μm) e área superficial específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)				
Amostra	d_{10}	d_{50}	d_{90}	ASE
Faixa granulométrica <100 micrometros				
AM-01	10	42	82	0,290
AM-03	6	38	72	0,363
AM-04	3	35	65	1,084
AM-05	11	50	100	0,581
Faixa granulométrica <40 micrometros				
AM-01	2	11	25	0,432
AM-02	2	7	19	0,430
AM-03	1	4	13	0,533

*Condições de preparação da amostra: desgaseificação a 40°C durante 72 horas.

Embora os d_{50} das amostras sejam semelhantes, as ASE aferidas divergem na faixa grosseira, sendo de $0,363\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (AM-03) a $1,084\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (AM-04). Os valores são similares às faixas reportadas por ASTA *et al.* (2010) ($0.3\text{-}0.7\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ para $<100\mu\text{m}$). Deve-se observar que a ASE das amostras AM-04 e AM-05 referem-se a uma mistura mineral onde o teor de arsenopirita contido é $< 51\%$. A área é 49% maior para a fração mais fina da amostra AM-01 ($d_{50}\sim 11\mu\text{m}$). Após a moagem das amostras a ASE não se alterou significativamente, o que pode confirmar uma característica de materiais não porosos.

4.2.Oxidação da arsenopirita em coluna

4.2.1. Análise do erro experimental

O erro experimental, uma medida da variação entre unidades tratadas igualmente, expressa o grau de confiança que se obtém do resultado. Espera-se uma discrepância entre os valores obtidos, portanto há a necessidade de repetições dos ensaios, representando adequadamente o espaço amostral para que se possa estimar o erro experimental. Porém, no caso do trabalho com amostras minerais e um sistema complexo de oxidação em coluna, há a variabilidade inerente ao material. Todas as tentativas de amenizar os erros experimentais foram realizadas, tornando a condução dos experimentos e análise química uniformes, a fim de diminuir o intervalo de confiança e alcançar os objetivos propostos.

Os experimentos tiveram uma boa repetibilidade e a Figura 4.7 apresenta as replicatas de cada experimento em relação à massa liberada de arsênio da amostra AM-01 durante os ensaios em coluna, pH_i 5, 7 e 11, presença e ausência de O_2 , temperatura constante $25\pm 2^\circ\text{C}$. Nota-se que a maior diferença entre as replicatas foi em pH_i 7, variando 10% da média. Uma maior variação em pH_i 7 já era esperado devido à instabilidade desta condição de pH, sempre retornando ao pH da água na saída da coluna. Em pH_i 5 e 11 o erro relativo não ultrapassa 3%. Os experimentos na ausência de O_2 apresentaram menor erro associado (inferior à 2%). O erro máximo aceitável para as replicatas foi de 10% em torno da média, com base na liberação de arsênio. O erro aceitável associado à liberação de ferro e enxofre foi de 20%, diante das baixas concentrações, em alguns casos, e da maior variabilidade inerente à análise de enxofre.

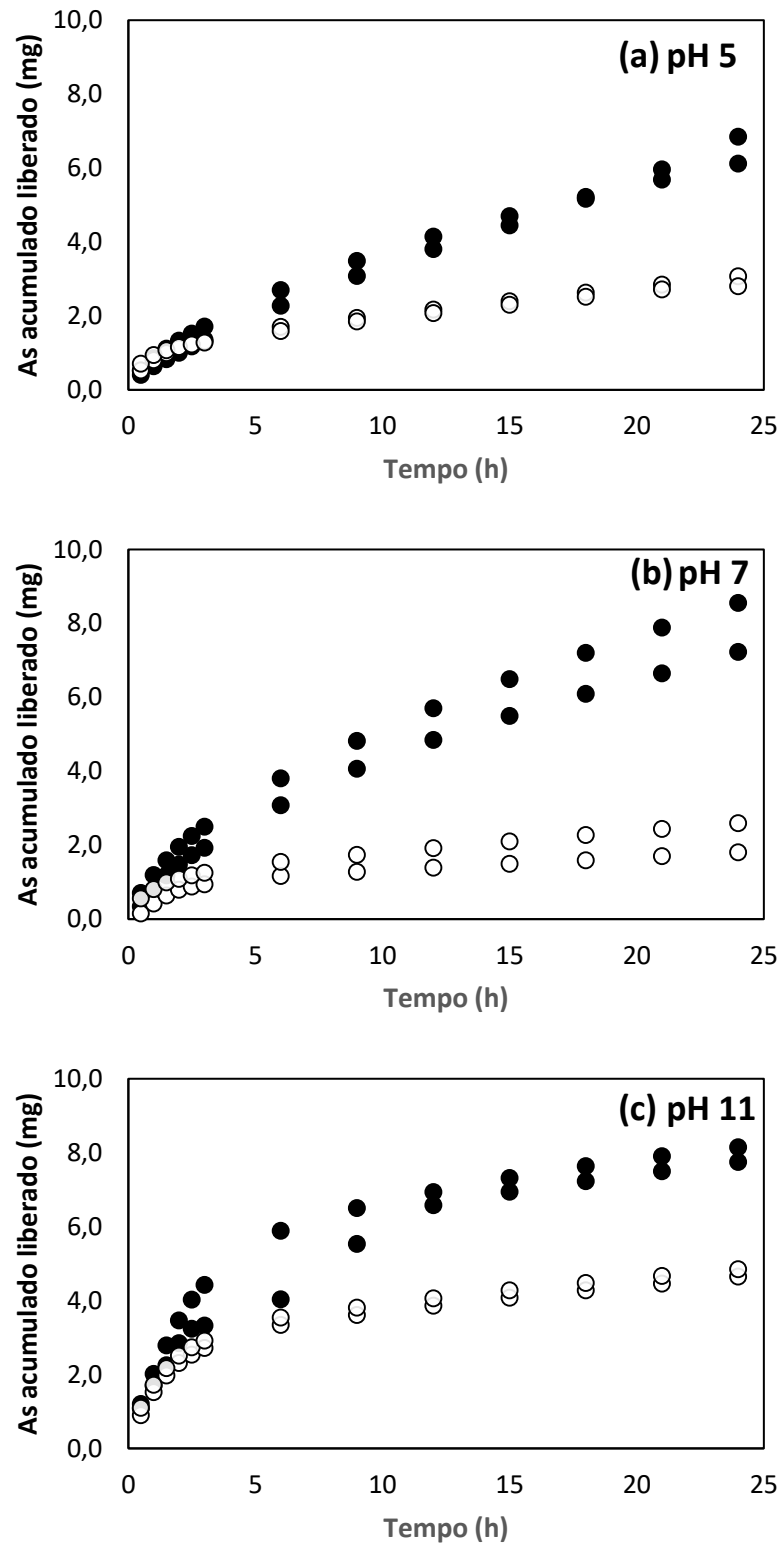


Figura 4.7: Representação da repetibilidade dos experimentos com a liberação da massa de arsênio da amostra AM-01 ($d_{50}=11\mu\text{m}$ e $ASE=0,432\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) a partir dos ensaios em coluna em pH inicial (a) 5, (b) 7 e (c) 11; duplicata A e B; presença e ausência de O₂, $T=25\pm 2^\circ\text{C}$. Símbolos fechados 100% O₂; símbolos abertos 100% N₂.

4.2.2. Liberação de arsênio de amostras com diferentes composições mineralógicas

A primeira etapa dos ensaios teve como objetivo a comparação entre amostras com diferentes composições mineralógicas e fases contendo arsênio, em uma granulometria <100 μ m. As amostras estudadas foram AM-01 (82,9% arsenopirita, 6,6% esfalerita e 6,3% muscovita como constituintes principais; 37,7%As), AM-03 (98,5% arsenopirita como constituinte principal; 42,9%As), AM-04 (50,8% arsenopirita, 19,6% pirita, 11,8% quartzo e 9,9% escorodita como constituintes principais; 24,5%As), e AM-05 (34,4% arsenopirita, 35,9% lollingita, 9,9% pirita, 7,2% calcopirita, 5,1% muscovita e 4,0% quartzo como constituintes principais; 42,7%As), em pH_i 7 e presença (100% O₂) ou ausência de oxigênio dissolvido (100% N₂), temperatura constante 25 \pm 2°C. A média (dois ensaios) da liberação acumulada de arsênio ao longo dos ensaios desta primeira etapa é apresentada na Figura 4.8 (a) e mostra uma diferença significativa do arsênio liberado das diferentes amostras. O pH_f indicado para cada amostra foi o valor estabilizado após 3 horas de ensaio.

A AM-04 apresenta a maior % de liberação de arsênio com a saturação de O₂, com pH_i 7 em 24h. Ressalta-se que essa amostra contém outras fases (escorodita e pirita) que podem contribuir para a maior liberação do As nas condições do experimento. A solubilidade da escorodita em função do pH é mostrada na Figura 4.9. Os autores (LANGMUIR *et al.*, 2006) indicam a faixa de estabilidade da escorodita cristalina e amorfa. Nas condições dos nossos experimentos (pH=7, e concentração de As dissolvido 7mg.L⁻¹), a escorodita se decompõe em oxihidróxidos de ferro e libera arsênio. A amostra também é composta pela fase de pirita, o que pode potencializar a liberação de arsênio pela formação do par galvânico entre arsenopirita e pirita (SANTOS *et al.*, 2017a).

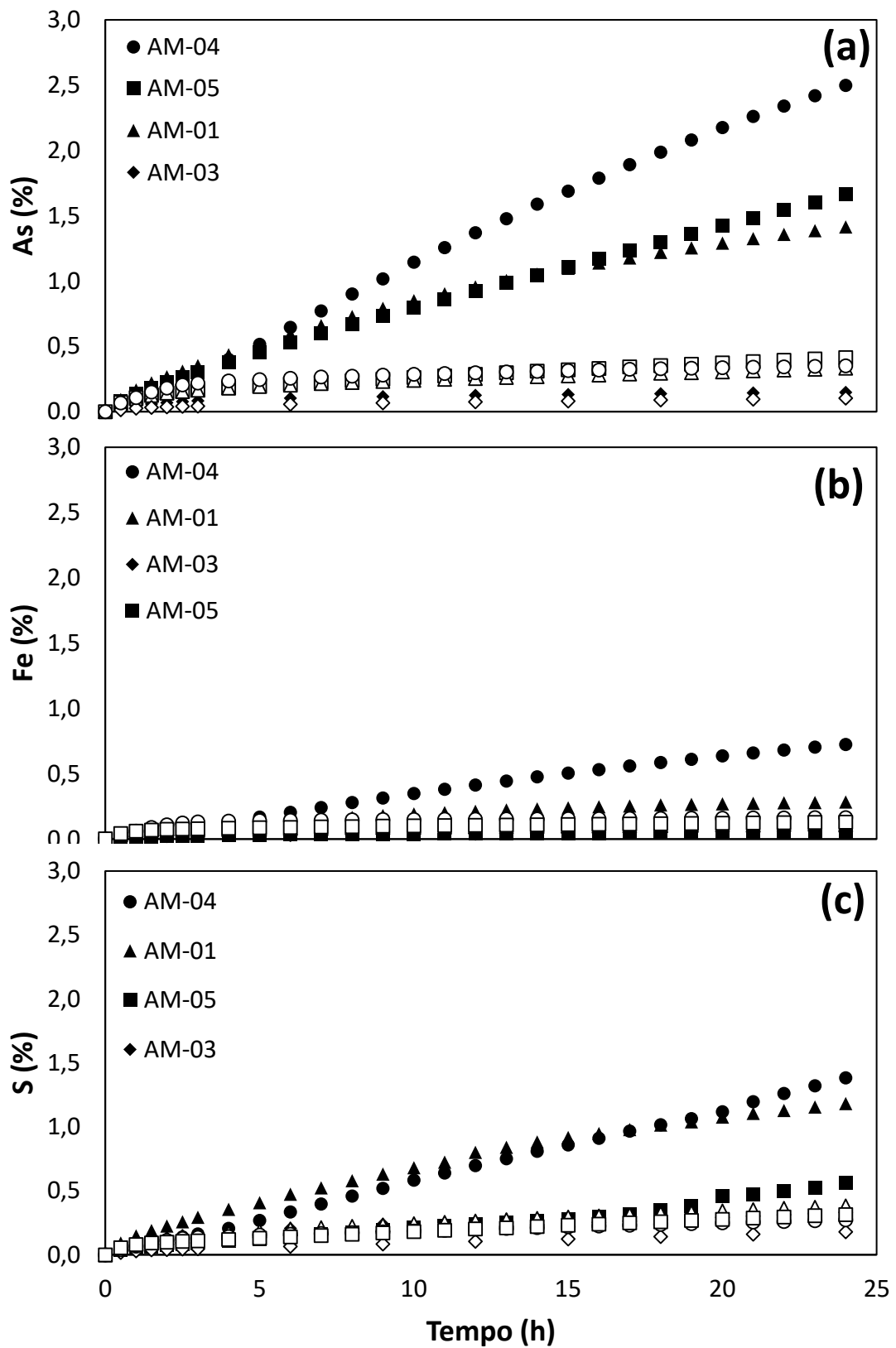


Figura 4.8: AM-01 pH_f: (5-6), AM-03 (pH_f: 6,2), AM-04 (pH_f: 5-6), e AM-05 (pH_f: 5-5,5), (d₅₀~40μm) em ensaios em coluna, pH_i 7 e T=25±2°C. Símbolo fechado 100% O₂; símbolo aberto 100% N₂.

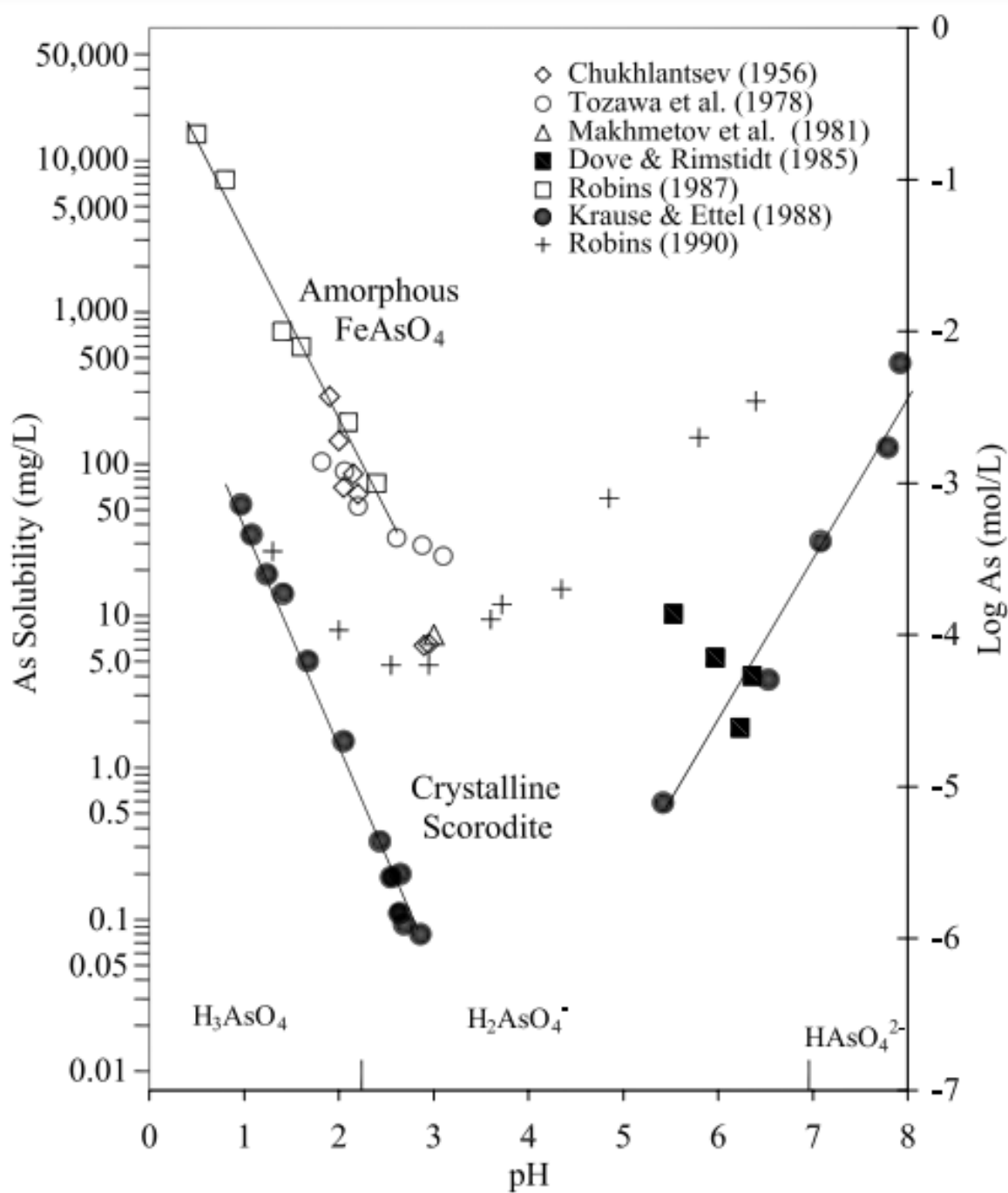


Figura 4.9: Solubilidade da escorodita e arsenato de ferro amorfo reportado por autores. (LANGMUIR *et al.*, 2006).

A AM-05 se apresentou como a amostra com a segunda maior liberação de arsênio em meio com a saturação de O₂, no pH_i 7 em 24h. A fase lollingita (FeAs₂) que compõe 35,9% dessa amostra mostra-se instável nas condições experimentais de pH (5,5-5,0) e Eh (entre 0,6-0,7V), podendo assim liberar Fe e As. Considerando-se que todo o S liberado (1,08mg) é proveniente da arsenopirita e assumindo dissolução congruente (As/S=1), a massa de As esperada em solução seria igual a 2,5mg. Sendo assim, a diferença de 5mg entre esse valor e o total liberado (7,5mg) poderia ser atribuído à oxidação da lollingita (1,9% m/m). Os espectros Raman (Figuras D.2 e D.3) e as imagens da Figura 4.10 confirmam a oxidação incipiente das fases arsenopirita e lollingita. Na superfície da arsenopirita foram detectadas pequenas bandas de oxihidróxidos (FeO_x) (~687cm⁻¹) e arsenato/arsenito (~855cm⁻¹) (MULLER *et al.*, 2010). Para a lollingita, a detecção de bandas incipientes e largas em torno de 485cm⁻¹ (O-As-O) e 860cm⁻¹ (espécies de arsênio) pode sugerir a presença de coprecipitados, como arsenatos/arsenito férrico amorfo (FeAsO_x).

As amostras AM-01 e AM-03, mais ricas em arsenopirita (>80%) mostraram as menores liberações de arsênio. A Figura 4.11 mostra imagens obtidas por microscopia ótica da superfície dos minerais, e indica a formação incipiente de óxidos de ferro e arsenatos após a oxidação da amostra AM-01 observada pela presença de áreas esverdeadas e escuras, que indicam diferentes níveis de processos de oxidação na superfície do mineral (Figura D.1). A liberação de ferro nos experimentos com saturação de O₂ (Figura 4.8 (b)) foi baixa em todas as amostras, inferior à 10⁻⁵mol.L⁻¹, o que é coerente devido à esperada precipitação do ferro. A liberação de enxofre (Figura 4.8 (c)) foi maior em AM-01 e AM-04, indicando uma maior liberação deste elemento na amostra pura, seguido na amostra com a fase escorodita (AM-04). Na ausência de oxigênio (100% N₂) observa-se a pouca liberação de As para estas amostras (Figura 4.8 (a)), sugerindo a dependência da reação em relação ao O₂ em meio circumneutro (pH 7).

A proporção relativa de As(III) e As(V) contidos no produto de oxidação foram avaliadas pela especiação química (AFS). A Tabela C.1 (APÊNDICE C – p. 103) evidencia que durante o ensaio das amostras AM-01, AM-03, AM-04 e AM-05 (<100µm) 80% do As liberado está na forma de As(III) a partir da oxidação em pH 7 com 100% O₂ e 100% N₂.

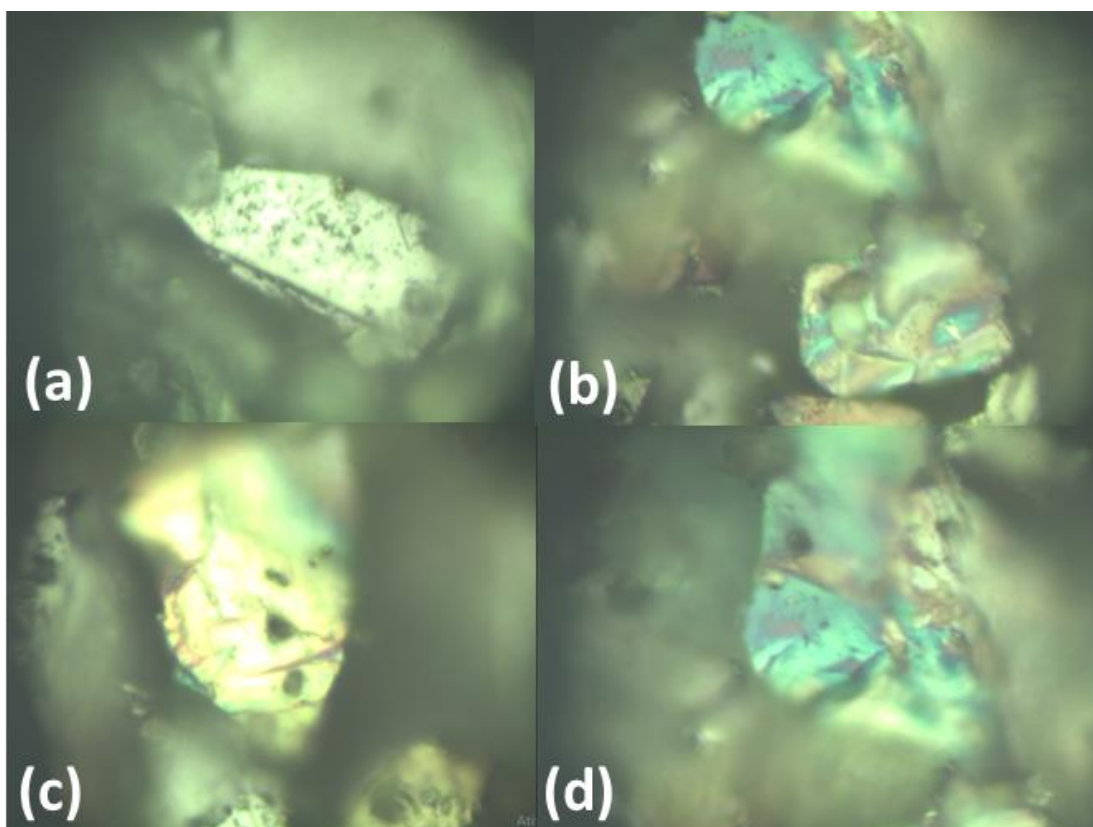


Figura 4.10: Imagens microscópio óptico obtidas durante a espectroscopia Raman em AM-05: (a) arsenopirita (FeAsS) anteriormente à oxidação em coluna (pH_i 7 e 100% O_2) e (b) após oxidação; e (c) lollingita (FeAs_2) anteriormente à oxidação em coluna e (d) após oxidação. As cores esverdeadas correspondem à presença de arsenatos.

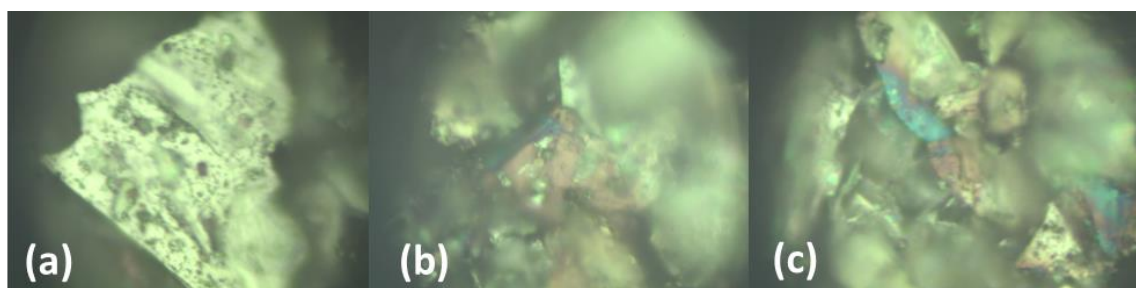


Figura 4.11: Imagens microscópio óptico obtidas durante a espectroscopia Raman da fase de arsenopirita em AM-01. (a) anterior à oxidação em coluna; (b) após oxidação em coluna (pH 7 e 100% O_2). A cor escura com alguns pontos azulados indica o início de uma camada de óxidos e arsenatos; (c) após a oxidação, as cores azuladas e esverdeadas indicam a presença de óxidos de ferro e arsenatos.

Dentre as amostras destes experimentos, os produtos da oxidação em coluna de AM-01, na saturação de oxigênio e pH_i 7, foram submetidos à lixiviação ácida para remoção/dissolução dos produtos oxidados da superfície da arsenopirita, e posteriormente quantificados a partir da concentração de As e Fe solubilizados. Estes valores somados à massa liberada em solução durante o experimento levaram a um aumento da liberação de arsênio de 1,40% (a partir da análise da solução) para 2,00% (arsênio em solução somado ao arsênio associado aos produtos) com oxigênio, e de 0,34% para 0,55%, na ausência de oxigênio. No caso do ferro, o aumento foi de 0,26% para 1,88% com oxigênio e sem oxigênio 0,11% para 0,50%. Estes dados mostram que a concentração de arsênio em solução não pode ser diretamente utilizada para o cálculo da oxidação do sulfeto, uma vez que cerca de 29% do arsênio solubilizado ficou adsorvido nos óxidos de ferro. Por isso, adota-se o conceito de taxa de liberação de arsênio, que será a resultante de todas as reações (oxidação, precipitação, dissolução) envolvidas nas condições experimentais.

A Figura 4.12 mostra as taxas de liberação de As ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$) ao longo de 24h de ensaio. As áreas superficiais específicas não foram consideradas no cálculo das taxas uma vez que para duas das amostras, a área superficial específica medida representa outros constituintes e não predominantemente o mineral arsenopirita. Para efeito de comparação, as taxas de liberação de arsênio das diferentes amostras foram normalizadas ao considerar a razão molar: As na amostra mais pura (AM-03)/As na amostra de interesse. Observa-se que as taxas de liberação de As são em geral maiores no início dos experimentos, diminuindo com o tempo e se estabilizando a partir de 10-15h de reação. As maiores taxas iniciais são geralmente associadas à dissolução de regiões mais reativas dos sólidos, como defeitos, arestas, e partículas mais finas que não tenham sido devidamente removidas na etapa de preparação ou, ainda, devido à solubilização de produtos de oxidação contendo arsênio presentes na amostra o que pode explicar algumas diferenças mostradas na literatura, que serão discutidas posteriormente (Figura 2.3).

No início dos experimentos a diferença das taxas na presença e ausência de O_2 são menores. No entanto, os ensaios na ausência de O_2 mostram uma queda mais acentuada, de forma que as taxas após 10h são consistentemente inferiores àquelas observadas na presença do oxidante para as amostras 01, 04 e 05. Para a AM-03 a diferença diminui com

o tempo, tornando-se pouco perceptível após 15h. Ou seja, o efeito do oxigênio mostrou-se bastante distinto em amostras com diferentes composições mineralógicas, sendo esta diferença menor para a amostra mais pura (AM-03). A amostra AM-01, com o segundo maior teor em arsenopirita, mostrou uma redução significativa da taxa de reação na ausência de oxigênio e esse comportamento não pode ser explicado.

Os resultados chamam ainda atenção para as diferenças marcantes da taxa de liberação de arsênio em função da composição mineralógica. A influência positiva da presença de pirita na porcentagem de arsênio liberada (Figura 4.8) da amostra AM-04 torna-se menos evidente quando se comparam as taxas de liberação após estabilização (Figura 4.12), mas ainda assim é a maior taxa observada. Nos ensaios com saturação com O₂ a taxa de liberação de arsênio atinge níveis de 10^{-8,9}mol.s⁻¹ em AM-04 (fase secundária FeAsO₄), 10^{-9,0}mol.s⁻¹ (fase secundária FeAs₂) em AM-05, 10^{-9,3}mol.s⁻¹ em AM-01, e 10^{-10,7}mol.s⁻¹ em AM-03. As amostras mais ricas em FeAsS foram selecionadas para uma avaliação mais detalhada do efeito do oxigênio e pH da solução. Ajustou-se também a granulometria, através de moagem, visando favorecer a cinética das reações de oxidação. As amostras AM-01, AM-02 e AM-03 foram submetidas a ensaios de oxidação em pH_i 5, 7 e 11, temperatura 25°C e presença ou ausência de oxigênio.

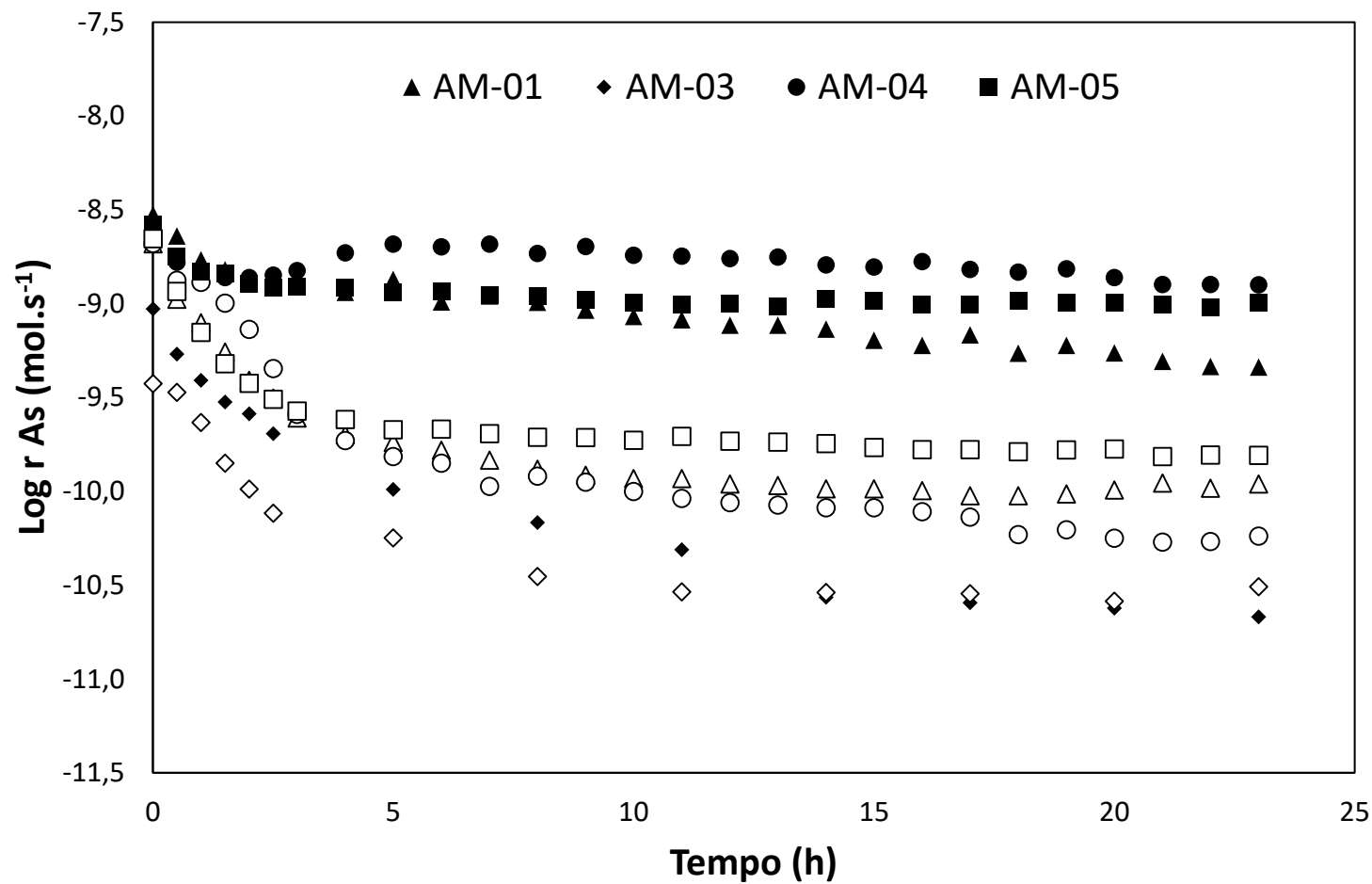


Figura 4.12: Log taxa de liberação de arsênio (mol.s⁻¹) de AM-01, AM-03, AM-04 e AM-05 (d₅₀~40μm) em ensaios em coluna, pH_i 7 e T=25±2°C. Símbolo fechado 100% O₂; símbolo aberto 100% N₂.

4.2.3. Efeito do oxigênio e pH na oxidação da amostra AM-03

A amostra de arsenopirita referida AM-03 é a amostra mais pura do grupo, com 98,5% de arsenopirita. A liberação de arsênio na presença e ausência de oxigênio e variação de pH; 5, 7 e 11 é apresentada na Figura 4.13 (a). Em todos os casos, observou-se (Figura C-7) uma queda acentuada de pH nas primeiras horas (de 5,0 para 3,8; 7,0 para 4,3 e 11,0 para 4,0). Na ausência de oxigênio, observou-se uma queda de pH nas primeiras horas, porém menor em relação aos ensaios com saturação de O₂ (de 5,0 para 4,7; de 7,0 para 4,7; de 11,0 para 5,5). A descrição completa dos experimentos está apresentada no APÊNDICE C. (p. 103) Os resultados mostrados na Figura 4.13 (a) indicam que a liberação de As não foi afetada pela ausência de oxigênio em pH 7 e 11, sendo neste último pH superior ao ensaio com oxigênio. Esses resultados mostram-se diferentes da literatura ou dos resultados obtidos com outras amostras no presente trabalho.

Novos ensaios foram realizados para avaliar o comportamento da amostra. Os resultados obtidos mostraram uma grande diferença na reatividade da amostra nos diferentes ensaios, como ilustrado na Figura 4.14 nas duas séries de ensaios (símbolos vazados e cheios), com possível efeito de envelhecimento da amostra. Diante desses resultados, outras investigações estão sendo realizadas, mas sem ainda uma conclusão definitiva.

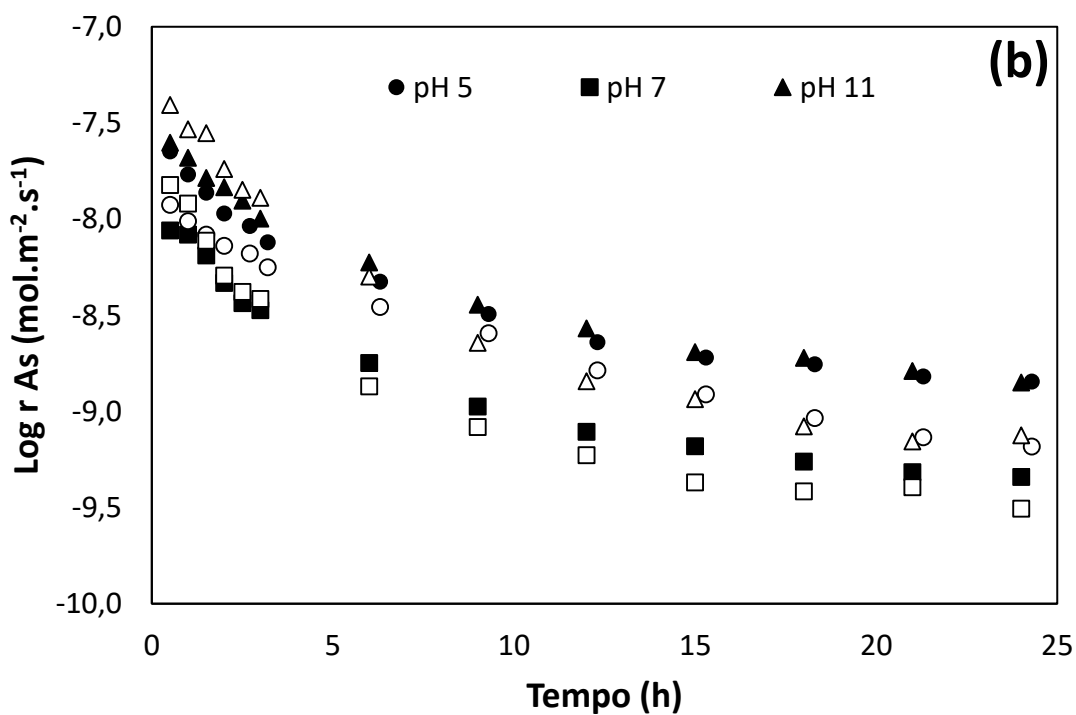
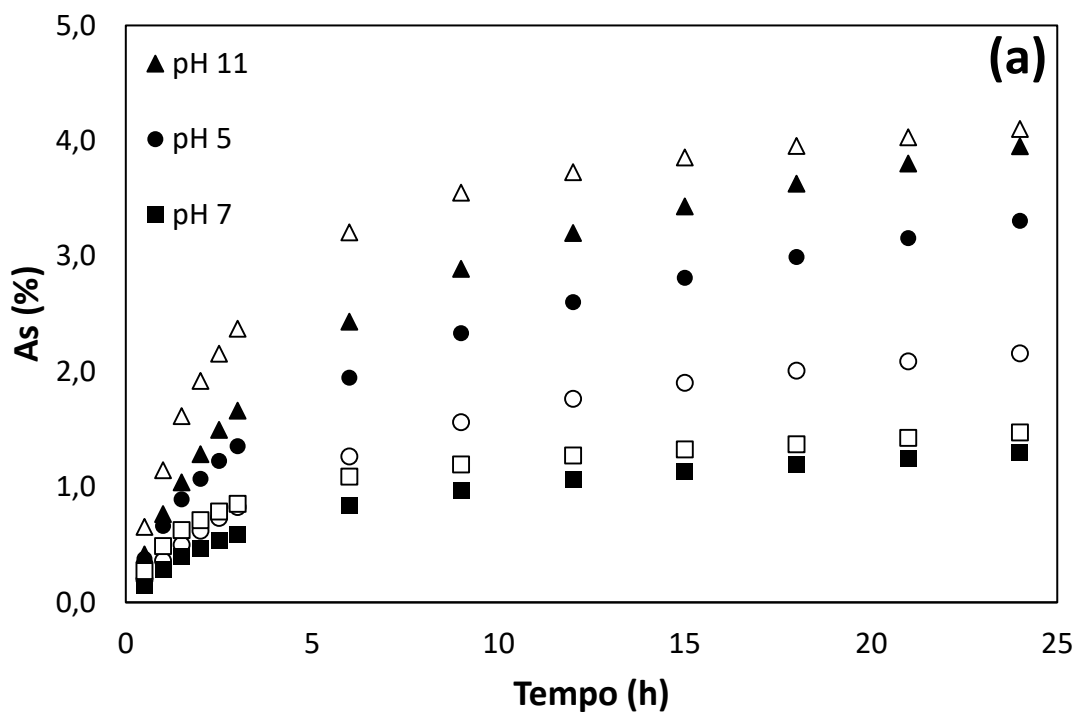


Figura 4.13: (a) Liberação de arsênio; (b) Taxa de liberação de arsênio ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) de AM-03 na presença e ausência de O₂ em pH_i 5, 7 e 11 em ensaios em coluna e T=25±2°C. Símbolo fechado 100% O₂; símbolo aberto 100% N₂.

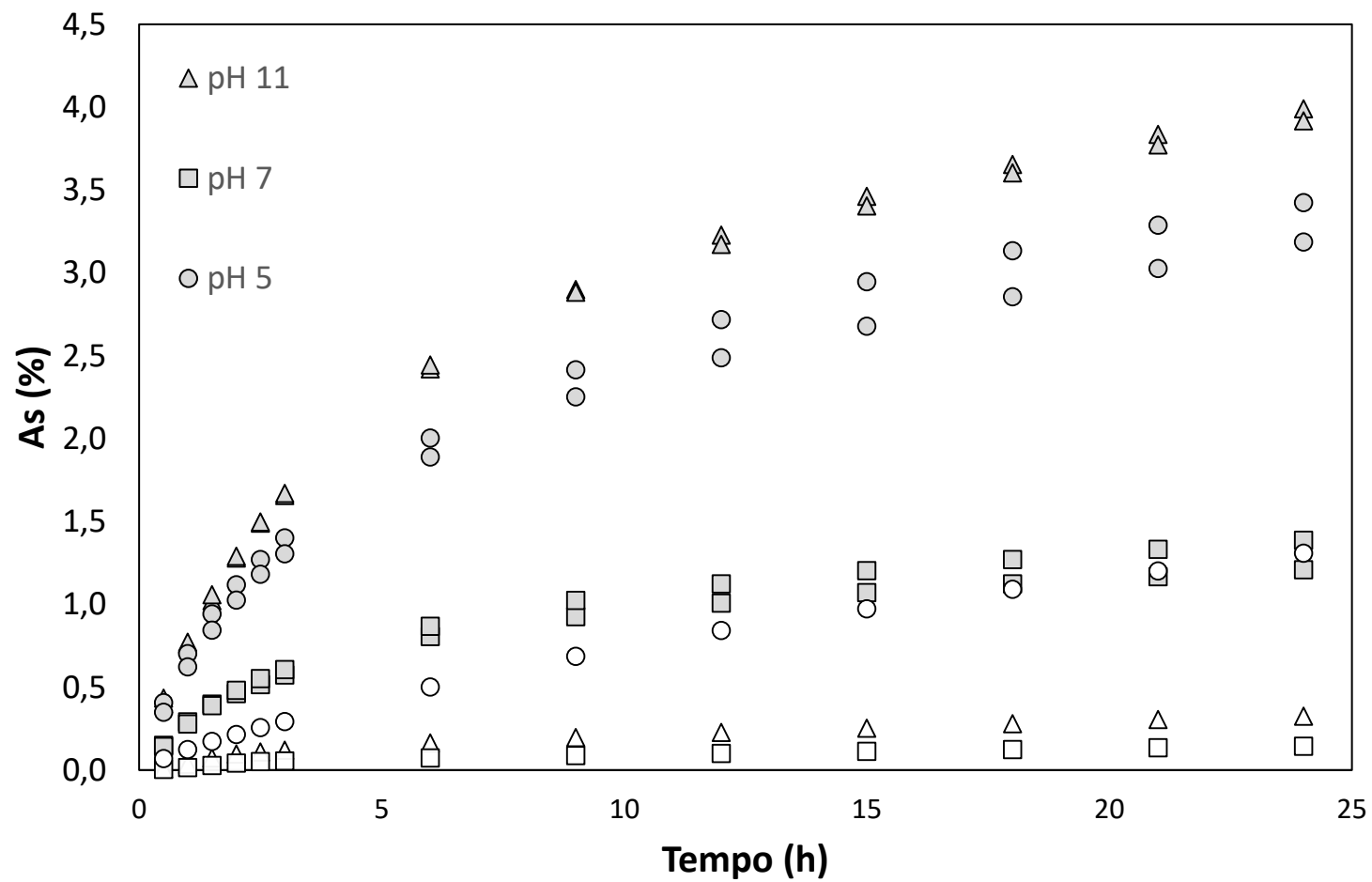


Figura 4.14: Liberação de arsênio de AM-03 na presença de O₂ em pH_i 5, 7 e 11 em duas séries distintas de ensaios (símbolos cheios e vazados) em coluna, T=25±2°C.

4.2.4. Efeito do oxigênio e pH na oxidação da amostra AM-01

A amostra de arsenopirita referida AM-01 teve sua composição determinada por DRX e MEV-MLA. Além da arsenopirita (82,9%), as principais fases minerais encontradas foram esfalerita (6,6%) e muscovita (6,3%). A amostra preparada para os ensaios apresentou diâmetro médio das partículas 11 μ m, área superficial específica 0,432m².g⁻¹ e estequiometria Fe_{0,98}As_{1,04}S_{0,97}.

A Figura 4.15 (a) evidencia a liberação de As da amostra nas condições de presença e ausência de O₂ e em pH inicial de 5, 7 e 11. Em todos os casos, observa-se uma queda acentuada de pH nas primeiras horas (de 5,0 para 4,5; 7,0 para 5,0 e 11,0 para 6,5) (APÊNDICE C - p. 103). Após cerca de 5h de ensaio, o pH se estabiliza em 5,0; 5,0 \pm 0,5 e 10,5 \pm 0,5, respectivamente, o que indica uma similaridade das condições dos ensaios em pH inicial 5 e 7. Observa-se uma ordem de maior liberação de arsênio na presença de oxigênio, sendo pH 11 > pH 5~7. Alguns autores indicam um aumento da liberação de arsênio com o aumento de pH (KOSLIDES e CIMINELLI, 1992; ASTA *et al.*, 2010), corroborando o que foi evidenciado. A Figura 4.15 (a) mostra que o efeito do pH é mais marcante no início da reação; o arsênio liberado ao final dos experimentos variou na faixa de 1,5 – 1,7% na faixa de pH estudada. O Eh dos experimentos se estabilizou em 0,45V (pH_i 5), 0,40V (pH_i 7) e 0,30V (pH_i 11).

Na ausência de oxigênio, observa-se também uma queda de pH nas primeiras horas, que é menos acentuada em pH_i 5 e 7 em relação aos ensaios com saturação de O₂ (de 5,0 para 4,7; de 7,0 para 5,5). Em pH 11, a queda do pH é similar para os ensaios na presença e ausência de oxigênio (11,0 para 6,5). Após cerca de 5h de ensaio, o pH se estabiliza em 5,0; 6,5 \pm 0,5 e 10,5 \pm 0,5, respectivamente para os ensaios em pH_i 5, 7 e 11. A liberação de arsênio foi maior em pH_i 11, e em meio circumneutro observa-se a semelhança da %As liberada. O Eh dos experimentos se estabilizou em 0,45V (pH_i 5), 0,40V (pH_i 7) e 0,25V (pH_i 11).

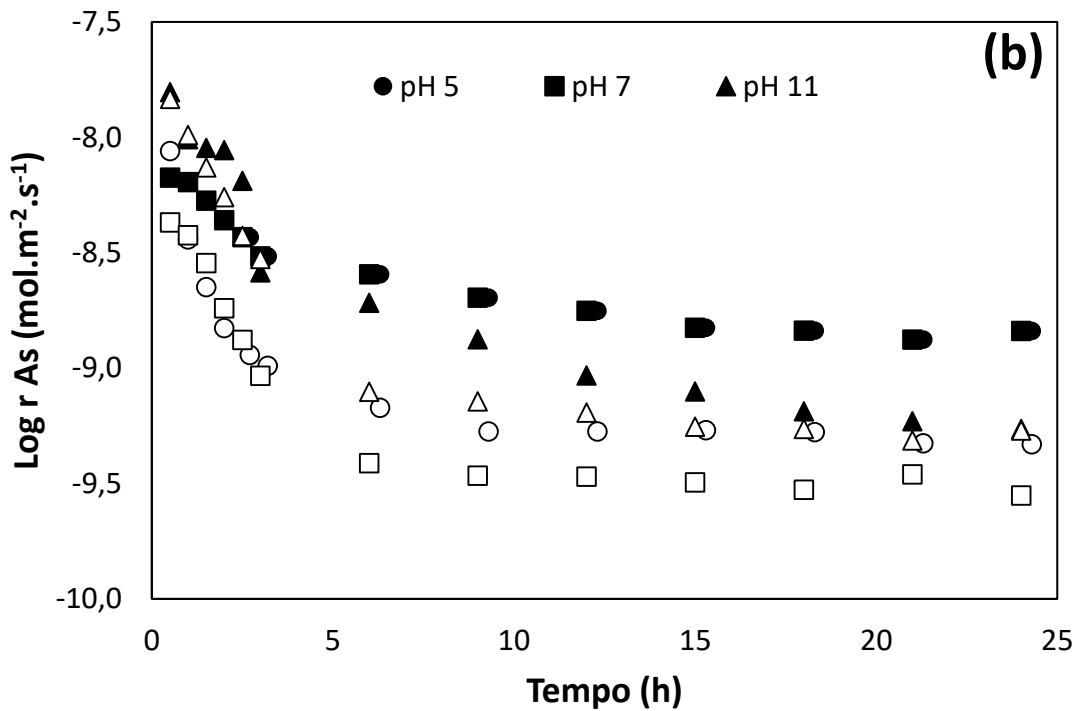
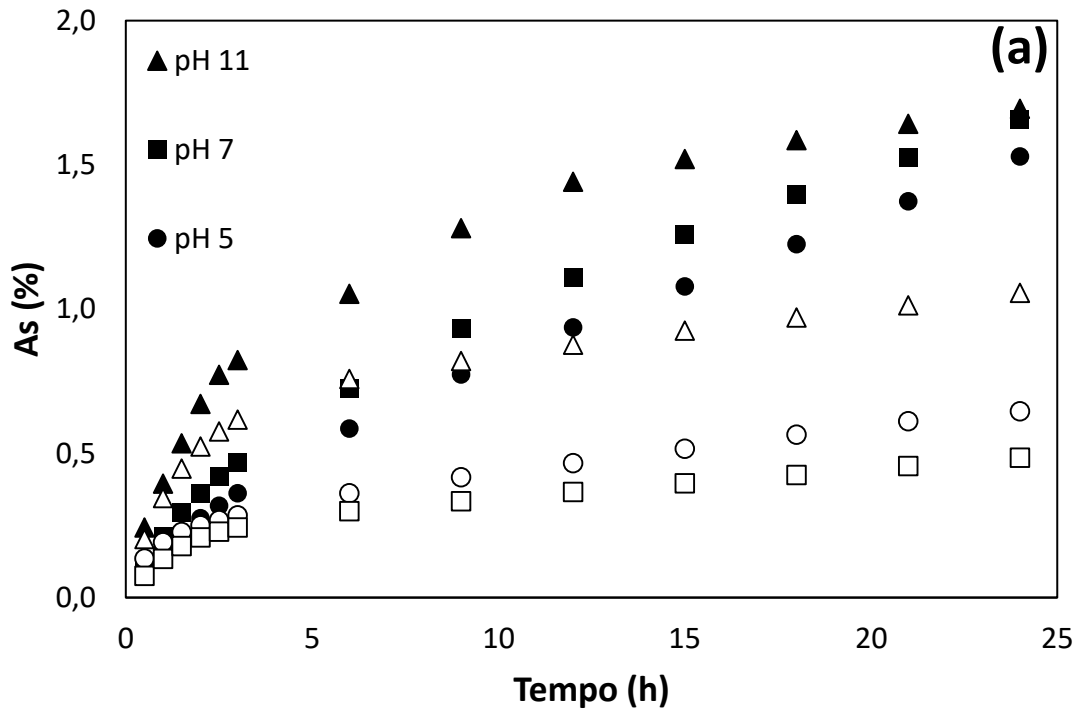


Figura 4.15: (a) Liberação de arsênio; (b) Taxa de liberação de arsênio (mol.m⁻².s⁻¹) nas condições de pH_i de 5, 7 e 11, presença e ausência de oxigênio da amostra AM-01 (d₅₀~11μm) em ensaios em coluna e T=25±2°C. Símbolo fechado 100% O₂; símbolo aberto 100% N₂.

A liberação de ferro durante a oxidação em coluna da amostra AM-01 (Figura C.8) é inferior àquela esperada pela razão estequiométrica Fe/As de 0,7 em massa, de acordo com a composição da amostra (Tabela IV.2), o que se mostra coerente com a esperada precipitação do oxihidróxidos de ferro na faixa de pH estudada.

Com os dados de vazão da solução percolada, da ASE e análise química do licor de lixiviação foi possível o cálculo da taxa de liberação de arsênio (r) em pH_i 5, 7 e 11 na presença e ausência de O_2 , Figura 4.15 (b). Na condição de saturação da solução com O_2 a taxa de liberação de arsênio se estabiliza em valores de $10^{-8,8}\text{mol.m}^{-2}.\text{g}^{-1}$ em pH_i 5 e 7 e $10^{-9,3}\text{mol.m}^{-2}.\text{g}^{-1}$ em pH_i 11. Relativamente aos resultados obtidos em pH_i 5 e 7, observa-se uma maior taxa inicial de liberação de As em pH_i 11, que diminui mais rapidamente e se estabiliza em valor inferior àqueles observados em meio menos alcalino. Ou seja, a liberação de As é maior em pH 11, mas a taxa de liberação em tempos mais longos, em condição de regime permanente, é menor. Nesta condição, a menor taxa observada pode estar relacionada à formação de camada de produto (Figura D.4), consistente com o patamar observado na curva de liberação de As em pH_i 11. Na ausência de oxigênio, a taxa de liberação de As mostra valores inferiores ($10^{-9,5}\text{mol.m}^{-2}.\text{g}^{-1}$ em pH_i 7 e $10^{-9,3}\text{mol.m}^{-2}.\text{g}^{-1}$ em pH_i 5 e 11) àqueles obtidos na presença de oxigênio. Para avaliar a significância estatística dos dados foi utilizado o teste de hipótese. Foi realizado o teste F a fim de avaliar se os dados de cada amostra possuíam variância igual ou diferente. Em seguida as taxas médias foram comparadas pelo teste de hipótese t para amostras independentes, considerando os resultados do teste F. Ambos foram feitos com intervalo de confiança de 95%. Os resultados indicaram que as taxas (pH_i 5 e 11 com 100% O_2) são significativamente diferentes (p-valor 0,004) mostrando assim que a taxa de liberação de As em pH_i 11 é menor que pH_i 5. E ainda as taxas de liberação na solução com 0% O_2 em pH_i 5 e 11, são significativamente diferentes em *steady state* em relação à solução saturada com oxigênio (p-valor 0,008).

Para a amostra AM-01 e na presença de oxigênio, a razão molar As/S foi igual a 1, e Fe/As<1. Em pH_i 11 possivelmente ocorreu a adsorção de arsênio e enxofre nos óxidos de ferro, As/S<1. De forma a quantificar a quantidade de As adsorvida, os resíduos sólidos foram submetidos à lixiviação ácida ao final dos experimentos. Os resultados mos-

traram que a quantidade de arsênio liberada aumentou de 1,5 para 2,7% (pH_i 5), de 1,6 para 2,8% (pH_i 7) e 1,7 para 2,5% (pH_i 11) nos ensaios com O₂.

4.2.5. Efeito do oxigênio e pH na oxidação da amostra AM-02

A amostra de arsenopirita referida AM-02 teve sua composição determinada por DRX e MEV-MLA. Além da arsenopirita (85,7%) as fases minerais encontradas contaminantes foram quartzo (9,5%) e pirita (2,7%). A amostra preparada para os ensaios teve como diâmetro médio das partículas 7µm, área superficial específica 0,430m².g⁻¹ e estequiometria Fe_{1,03}As_{0,95}S_{1,09}.

A Figura 4.16 (a) evidencia a liberação de arsênio da amostra nas condições de presença e ausência de oxigênio e pH_i 5, 7 e 11. Em todos os casos, observa-se uma queda acentuada de pH nas primeiras horas (de 5,0 para 4,3; 7,0 para 4,0 e 11,0 para 3,9). Após cerca de 5h de ensaio o pH se estabiliza em 4,8±0,2, 4,5±0,5, para os ensaios com pH_i de 5 e 7 e, após cerca de 20h, em 8±1, para o ensaio iniciado em pH 11. Neste último, observou-se uma variação muito grande do pH nos primeiros minutos, já que o pH diminui até a faixa de 4, e o Eh para uma faixa de 0,15 a 0,30 V (Eh_i 0,50 V). Assim para as análises posteriores foram considerados dois pontos, pH 5 e 11. Na ausência de oxigênio, também se observa uma queda de pH nas primeiras horas, porém menor em relação aos ensaios com saturação de O₂ (de 5,0 para 4,7; de 7,0 para 4,7; de 11,0 para 5,5). Após cerca de 5h de ensaio o pH se estabiliza em 5,4; 5,8 e 10,5±0,5, respectivamente. A liberação de arsênio foi maior em pH_i 11, e em meio circumneutro observa-se a semelhança dos ensaios. O Eh dos experimentos se estabilizou em 0,40V (pH_i 5), 0,39V (pH_i 7) e 0,18V (pH_i 11).

Observa-se uma ordem de maior liberação de arsênio na presença de oxigênio sendo em pH 5~7 > pH 11. A %As liberado ao final dos experimentos variou entre 1,8 – 3,0% na faixa de pH estudada. O Eh dos experimentos estabilizou-se em 0,45 (pH_i 5), 0,40 (pH_i 7) e 0,20 V (pH_i 11).

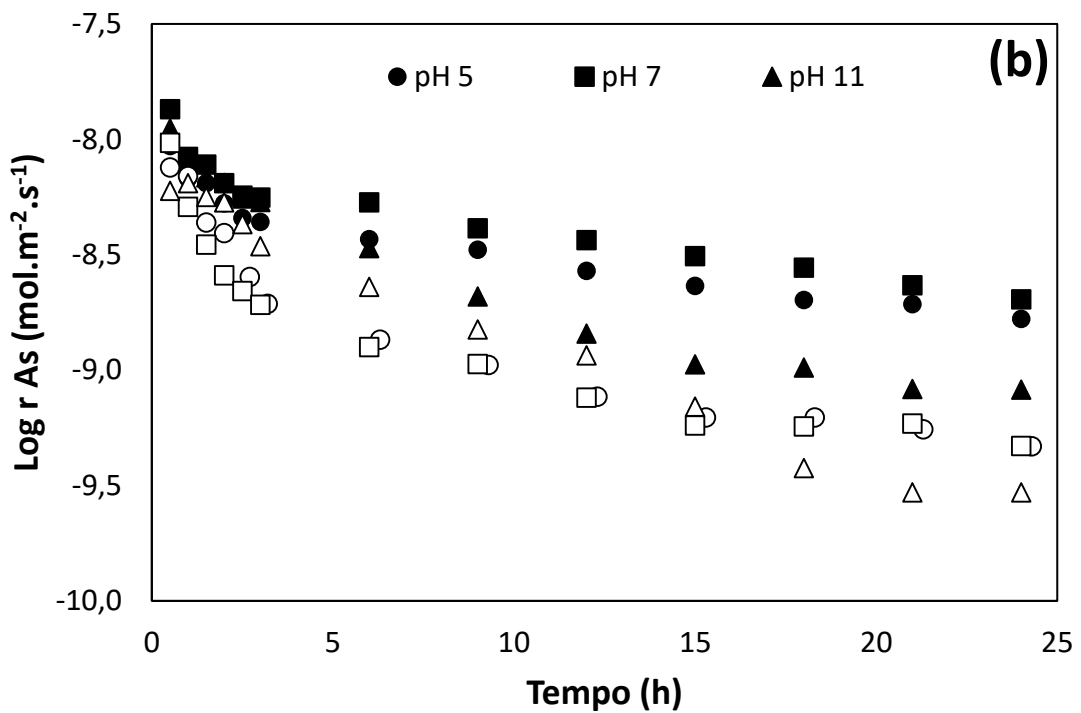
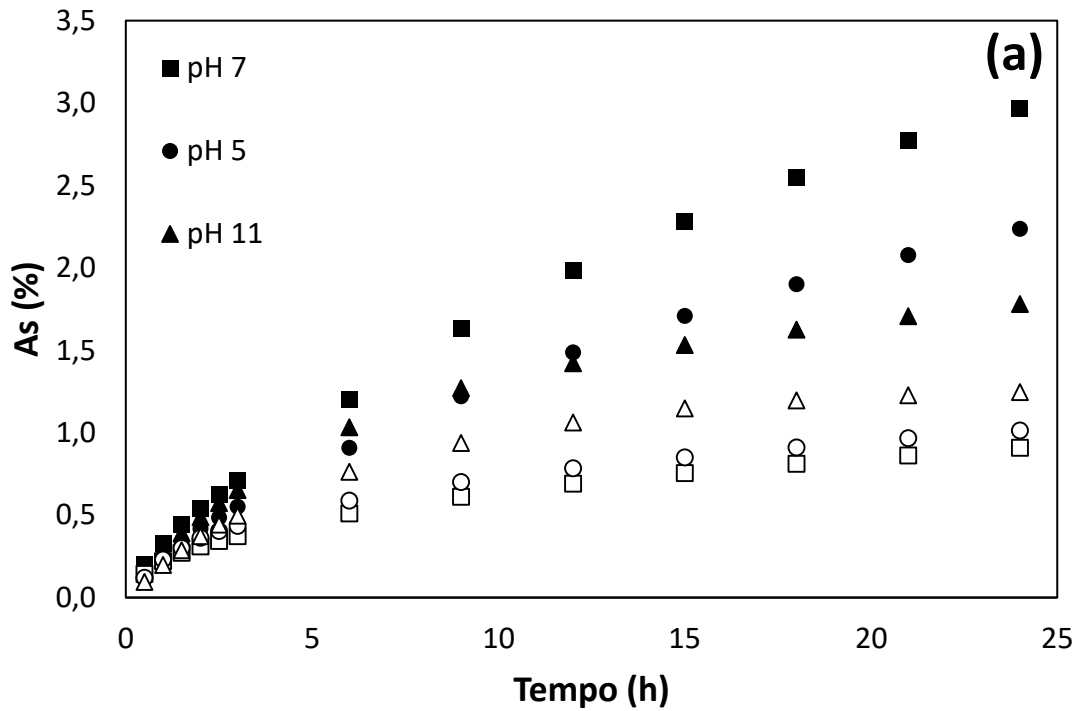


Figura 4.16: (a) Liberação de arsênio; (b) Taxa de liberação de arsênio (mol.m⁻².s⁻¹) de AM-02 na presença e ausência de O₂ em pH_i 5, 7 e 11, (d₅₀~7μm) em ensaios em coluna e T=25±2°C. Símbolo fechado 100% O₂; símbolo aberto 100% N₂.

A liberação de ferro durante a oxidação em coluna da amostra AM-02 (Figura C.8) foi maior em pH_i 7, porém os valores estão na faixa de 10^{-4}mol.L^{-1} , próximos ao limite de detecção do método utilizado. As baixas concentrações mostram-se coerentes com a esperada precipitação do oxihidróxidos de ferro na faixa de pH estudada.

Na saturação da solução com O_2 a taxa de liberação de arsênio atinge $10^{-8,8}\text{mol.m}^{-2}.\text{g}^{-1}$ em pH_i 5, $10^{-8,7}\text{mol.m}^{-2}.\text{g}^{-1}$ em pH_i 7 e $10^{-9,1}\text{mol.m}^{-2}.\text{g}^{-1}$ em pH_i 11. Enquanto que na ausência de oxigênio a taxa tem valores como $10^{-9,3}\text{mol.m}^{-2}.\text{g}^{-1}$ em 5 e 7 e $10^{-9,5}\text{mol.m}^{-2}.\text{g}^{-1}$ em pH_i 11 (Figura 4.16 (b)).

Assim como em AM-01, os dados foram avaliados estatisticamente. Os resultados indicaram que as taxas (pH_i 5 e 11 com 100% O_2) são significativamente diferentes (p-valor 0,0005) mostrando assim que a taxa de liberação de As em pH_i 5 é maior que em pH_i 11.

Para a amostra AM-02 e na presença de oxigênio pH_i 5~7 e 11, a razão molar As/S foi <1 , bem como Fe/As. Na quantificação de As adsorvido, os resultados mostraram que a quantidade de arsênio liberada aumentou de 2,3 para 3,8% (pH_i 5), de 2,9 para 6,0% (pH_i 7) e 1,8 para 2,8% (pH_i 11) nos ensaios com O_2 . A amostra AM-02 mostra uma redução do arsênio total liberado com o aumento do pH_i 7 para 11. A taxa de liberação é também menor no pH 11, o que condiz com o comportamento observado para a amostra AM-01.

4.2.6. Produtos formados durante a oxidação da arsenopirita

As análises dos produtos de oxidação, obtidos em pH_i 5 e 7 e saturação de O_2 , mostram a presença de oxihidróxidos de ferro ($\sim 684\text{cm}^{-1}$) e as fases associadas de arsenato/arsenito ($\sim 860\text{cm}^{-1}$) (MULLER *et al.*, 2010). Em pH_i 11, bandas múltiplas na região de 150 e 400-650 cm^{-1} podem indicar a presença de uma mistura de polissulfeto (S_n^{2-}) e enxofre elementar (S_8) na superfície da arsenopirita (TONIAZZO *et al.*, 1999). As fases dos oxihidróxidos de ferro foram observadas em torno de 680-700 cm^{-1} . Outros deslocamentos (198, 227, 301 cm^{-1} em pH 11) podem indicar modos de rede de ferro, comuns nas fases Fe-Ox e Fe-S (polissulfetos). Na região de 980-1200 cm^{-1} , as bandas são características das espécies sulfatadas. No início da oxidação, as superfícies reagidas apre-

sentam uma cor amarelada, modificada para uma coloração marrom-avermelhada mais intensa, característica das regiões onde ocorre a formação de óxidos de ferro amorfos (Figuras 4.17 e 4.18). As regiões esverdeadas/azuladas são características de arsenatos/arsenitos. Uma banda larga na região de $650-700\text{cm}^{-1}$, típica dos oxihidróxidos de ferro, como ferridrita, é observada em todas as condições estudadas, mesmo na ausência de O_2 , a formação incipiente de óxidos de ferro na superfície da arsenopirita é observado. Nos produtos de oxidação em pH_i 5 e 7 e saturação de O_2 , observam-se as fases de óxidos de ferro e arsenatos mais frequentes. Em contrapartida nos produtos dos ensaios de oxidação em pH_i 11 a ocorrência de arsenatos não é evidente, com predominância dos óxidos de ferro. Em todos os produtos também é possível encontrar fases óxidos de ferro amorfos, que quando submetidos ao feixe de laser apresentam uma hematita (ou ferridrita) em formação. Uma ressalva é a oxidação de AM-01 em pH_i 7 com 100% O_2 , onde o óxido de ferro encontrado na superfície simula a incipiente formação de escorodita quando submetido ao laser, e também é visualizado enxofre elementar (bandas 150 , 220 e 470cm^{-1}) na superfície. Para todas as amostras analisadas, na ausência de O_2 observa-se no microscópio e nos espectros Raman um início de formação de óxidos de ferro (Figuras APÊNDICE D – p. 113), porém em menor quantidade sobre as partículas, e a superfície tem aparência menos atacada.

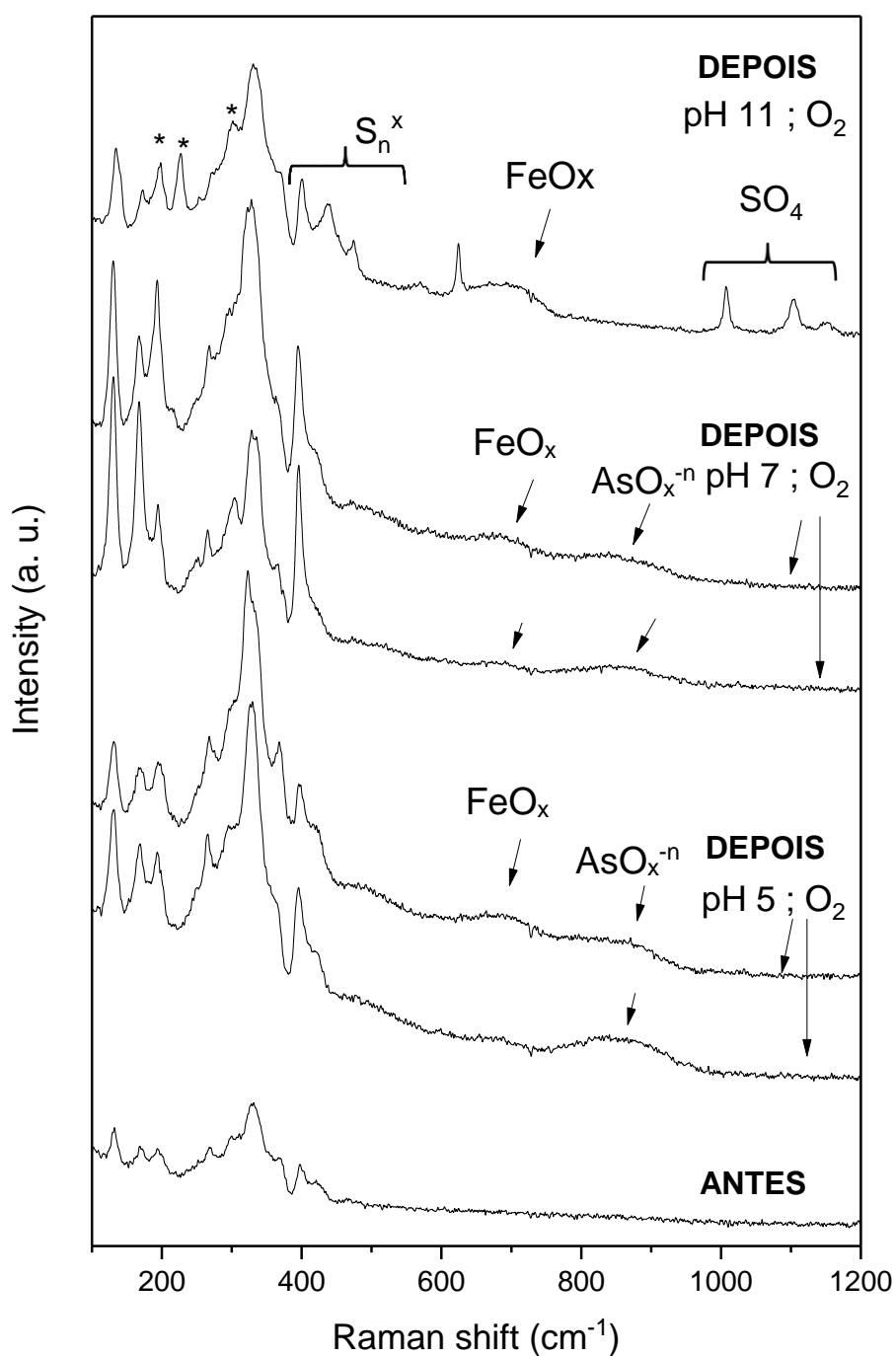


Figura 4.17: Espectros Raman dos resíduos sólidos de AM-01 ($d_{50} \sim 11 \mu\text{m}$) submetida a oxidação em pH 5, 7 e 11 com 100% O₂, $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$. FeO_x: Fe-oxihidróxidos 680-700cm⁻¹; AsO_x⁻ⁿ: e AsOx: arsenato/arsenito em 860cm⁻¹; S_n^x (441, 474, 623cm⁻¹); SO₄²⁻ espécies de sulfato (1008, 1130 e 1150cm⁻¹).

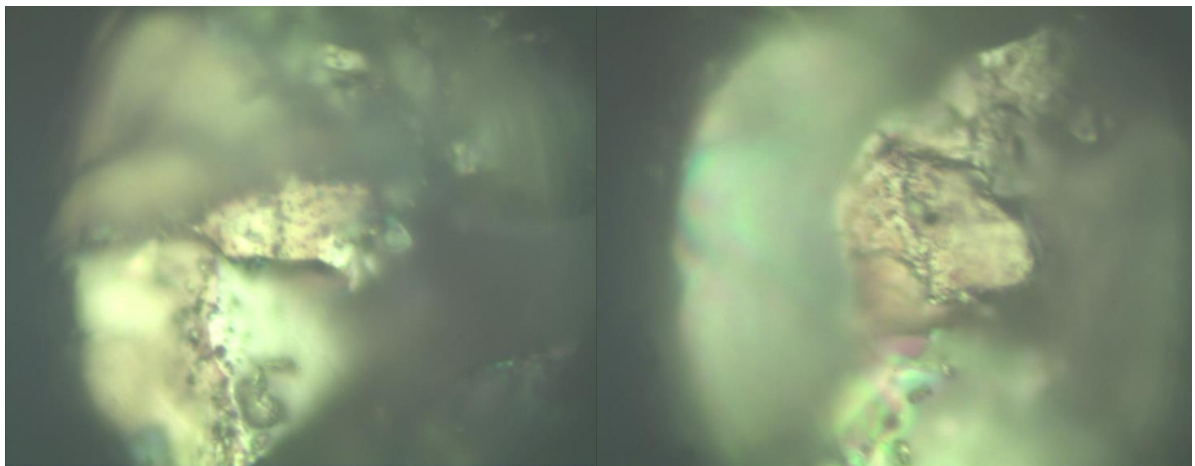


Figura 4.18: Imagem obtida por microscópio ótico acoplado ao espectrômetro Raman de uma partícula da amostra AM-01 após 24h de reação - 100% O₂, pH 7 e 25°C – partícula pouco oxidada, à esquerda, e outra partícula mais oxidada, onde observa-se a formação de uma camada marrom característica de oxihidróxidos de ferro, à direita.

4.2.7. Efeito do oxigênio e do pH na oxidação das diferentes amostras

Para melhor compreensão da avaliação da influência do pH e do oxigênio na oxidação da arsenopirita foram calculadas as quantidades totais de As (considerou-se o arsênio dissolvido e o adsorvido/precipitado nos produtos) liberadas de cada amostra nas condições de saturação com oxigênio e nitrogênio, e em pH 5 e 11 (Figura 4.19). Observa-se também os valores da taxa de liberação de arsênio em eixo secundário. Os dados experimentais obtidos em pH_i 7 não são mostrados devido à semelhança com os dados em pH_i 5.

Como observado no gráfico, na presença de oxigênio, a quantidade de arsênio total liberada não sofreu influência significativa do aumento do pH_i (de 5 para 11) para a amostra AM-01 e diminuiu para a amostra AM-02.

Do ponto de vista do efeito do oxigênio existe um pequeno efeito, que parece ser maior em pH_i 5 e menor em pH_i 11. A liberação de arsênio com a variação de 100% N_2 para 100% O_2 é de +1,5% (pH_i 5) +0,5% (pH_i 11) em AM-01, e de +2,3% (pH_i 5) e 1,2% (pH_i 11) para AM-02.

De forma geral as mesmas tendências são também observadas quando se analisam as taxas de reação. A literatura é divergente em relação ao efeito do O_2 na oxidação da arsenopirita. A Tabela II.1 mostra, em meio ácido, ordem maior que zero em relação ao oxigênio dissolvido. Em condições de pH circumneutro alguns autores indicam a não dependência deste oxidante (WALKER *et al.*, 2006, YU *et al.*, 2007), o mesmo ocorrendo em meio alcalino (KOSLIDES e CIMINELLI, 1992). Os resultados obtidos no presente trabalho sugerem um efeito pouco significativo do oxigênio.

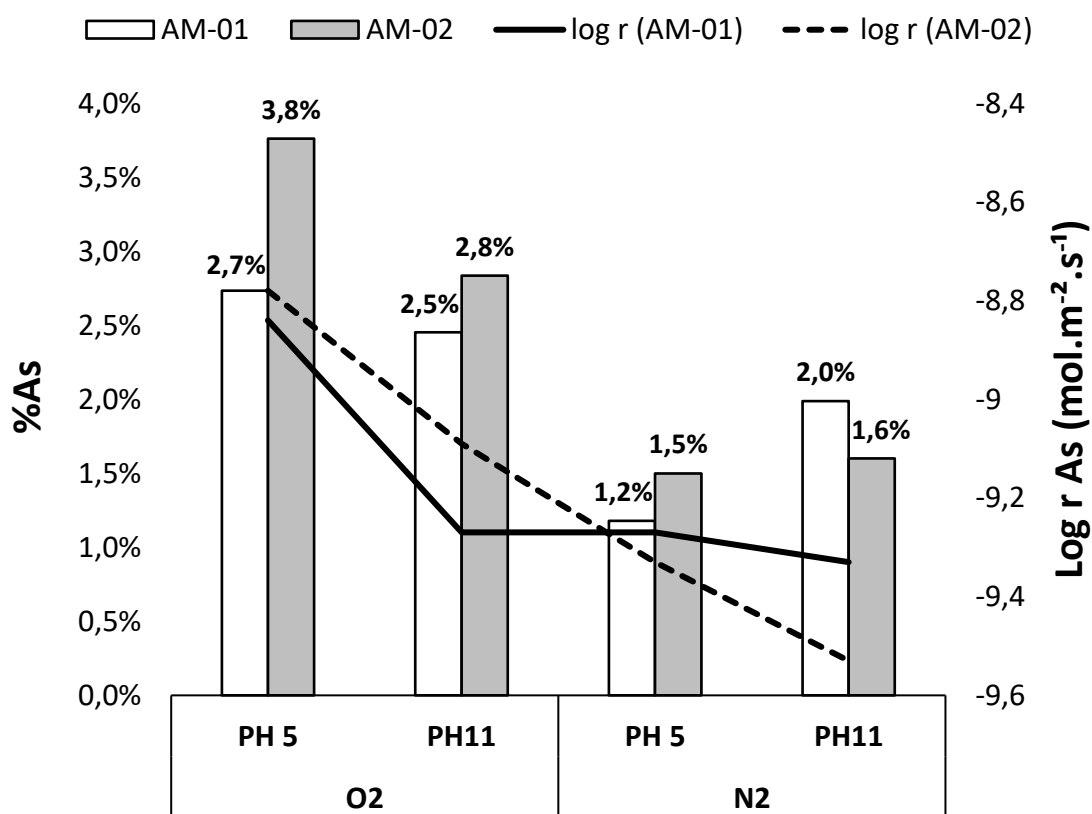


Figura 4.19: Liberação de arsênio total de AM-01 e AM-02 na presença e ausência de O₂ com foco em pH_i 5 e 11, T=25±2°C.

Os resultados de diversos estudos que avaliaram o efeito do pH nas taxas de liberação de arsênio em meio aquoso, juntamente com os dados das amostras estudadas no presente trabalho são ilustrados na Figura 4.20. As menores taxas obtidas por WALKER *et al.* (2006) e ASTA *et al.* (2010) foram relacionadas aos tempos mais longos de reação (30 e 4500h, respectivamente) adotados nestes trabalhos, o que, segundo os autores, sugere que tempos menores podem não refletir uma condição verdadeira de regime permanente. Os valores superiores registrados por McKIBBEN *et al.* (2008) devem estar relacionados aos menores tempos de reação (aproximadamente 4h) adotados no trabalho, já que o autor calculou as taxas com base no método da velocidade inicial. Observa-se uma maior concentração de dados na faixa central do diagrama (taxas de $10^{-8,5}$ a $10^{-9,5}$ mol.m⁻².s⁻¹). Os nossos dados mostram-se coerentes com esses resultados. As conclusões sobre o efeito do aumento do pH na faixa de 4 a 11 podem ser bastante contraditórias. Enquanto alguns autores observaram uma redução das taxas com o aumento do pH (WANG *et al.*, 2018), outros observaram um aumento (ASTA *et al.*, 2010), e ainda outros observaram mínimo em torno de pH 8 (YU *et al.*, 2007). Os nossos resultados mostram uma pequena redução das taxas com o aumento do pH para duas das amostras estudadas (AM-01 e AM-02).

O mecanismo de oxidação da arsenopirita ainda não é totalmente elucidado. Em um trabalho recente, SILVA *et al.* (2017) propõem um mecanismo para a oxidação da arsenopirita na presença de água através de química computacional (modelagem aplicando a teoria de densidade funcional/ondas planas. Os autores comparam o modelo proposto com o mecanismo de oxidação da pirita, mineral bastante estudado. De acordo com os autores, o oxigênio é adsorvido preferencialmente de forma dissociativa na superfície da arsenopirita formando uma ponte que une os sítios de Fe e As (Fig. 4.21). O Fe e As são prontamente oxidados para Fe³⁺ e As⁰. E, assim, se evita as múltiplas, complexas etapas observadas no mecanismo de oxidação da pirita. A coadsorção da água é necessária para as próximas etapas de oxidação que irão levar à formação de arsenito e liberação de Fe(II). Durante a adsorção da água, o hidrogênio é transferido da molécula de água adsorvida para os sítios Fe(III)-OH, reduzindo o sítio de Fe para +2. Similarmente como ocorre com a pirita, o hidrogênio da água é transferido, e o OH oxida o As e o S, sendo que os sítios de As são preferencialmente oxidados àqueles de enxofre. No mecanismo de oxidação da pirita, o oxigênio é adsorvido molecularmente e a água tem um papel

importante nos primeiros estágios da oxidação. Os autores ressaltam ainda que a presença dos sítios mais reativos de As na superfície da arsenopirita em relação à pirita.

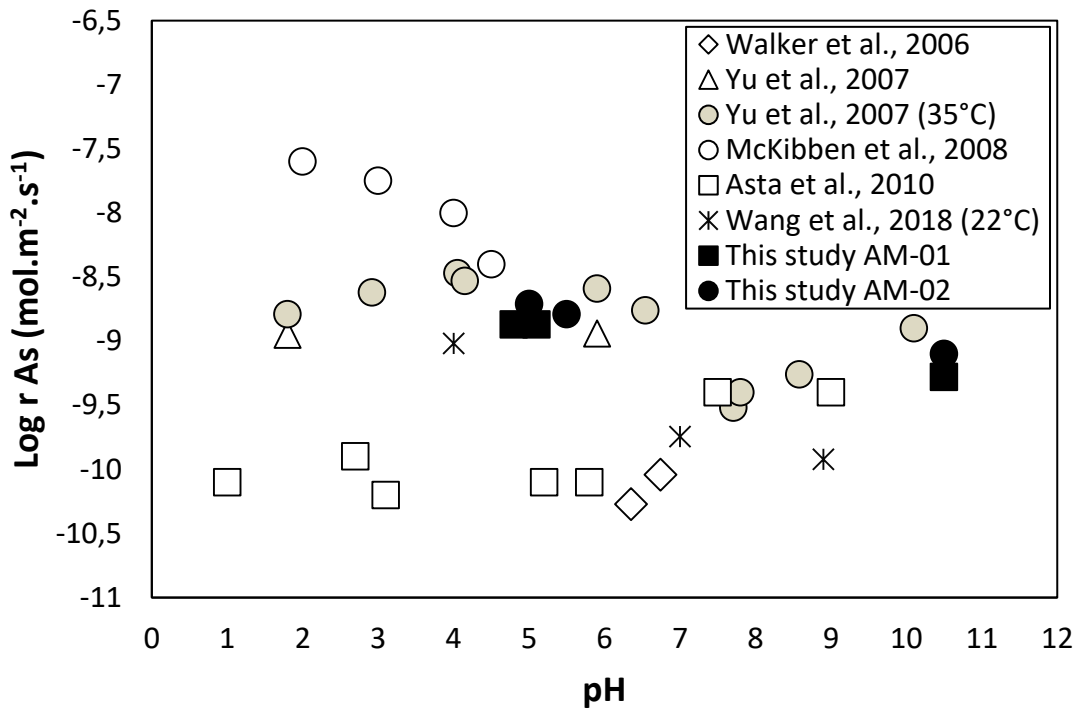


Figura 4.20: Comparação das taxas de liberação de arsênio da arsenopirita vs pH, obtidas por diferentes autores e àquelas obtidas no presente trabalho, concentração de O_2 entre 6-8 $mg.L^{-1}$. Todos os experimentos foram conduzidos em 25°C exceto os indicados na figura (modificado de ASTA *et al.*, 2010).

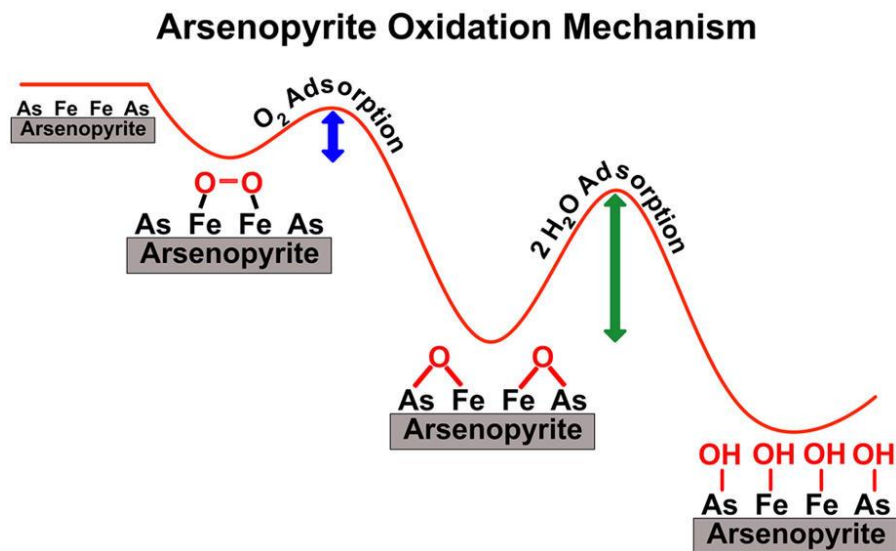


Figura 4.21: Reação de oxidação da superfície da arsenopirita proposta por SILVA *et al.* (2017).

5. CONCLUSÕES

A liberação de arsênio em meio aquoso de cinco amostras contendo arsenopirita, na presença e ausência de oxigênio, foi investigada.

A composição mineralógica das amostras foi determinada pela técnica *MLA-Mineral Liberation Analyzer*, conjugada com análises por difração de raios-X, espectroscopia Raman e análises químicas. Em três amostras (AM-01 a AM-03), a arsenopirita foi identificada como única fase contendo arsênio, em teores que variaram de 82,9 a 98,5%. A amostra AM-04 continha 50,7% de arsenopirita e 9,9% de escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), além da presença 19,7% de pirita (FeS_2). A amostra AM-05 continha 34,4% de arsenopirita, 35,9% de lollingita (FeAs_2), 9,9% de pirita, 4% de quartzo (SiO_2) e 7,2% de calcopirita (CuFeS_2).

A composição atômica da arsenopirita nas diferentes amostras, determinada por microsonda eletrônica, mostrou a seguinte variação: $\text{Fe}_{0,98}\text{As}_{1,04}\text{S}_{0,97}$ (AM-01), $\text{Fe}_{1,03}\text{As}_{0,95}\text{S}_{1,09}$ (AM-02), $\text{Fe}_{1,03}\text{As}_{0,92}\text{S}_{1,14}$ (AM-03), $\text{Fe}_{0,95}\text{As}_{0,97}\text{S}_{1,05}$ (AM-04), $\text{Fe}_{0,98}\text{As}_{1,04}\text{S}_{0,98}$ (AM-05). As composições implicam em razões As/Fe de 1.06, 0.92, 0.89; 1.02; 1.06 e de As/S de 1.07; 0.87; 0.81; 0.92; 1.06, nas amostras AM-01 a AM-05, respectivamente. A amostra AM-03 distingue-se das demais pela menor razão As/Fe e As/S.

A liberação de arsênio variou significativamente com a natureza das amostras. A maior liberação de arsênio na presença de oxigênio foi observada para as amostras AM-04 e AM-05, que apresentam pirita e escorodita (AM-04) ou lollingita, pirita e calcopirita (AM-05) na sua composição. Para as amostras mais puras, observou-se uma diferença de 10 vezes na quantidade de arsênio liberada pelas amostras AM-01 e AM-02, se comparada com aquela liberada pela amostra AM-03.

A taxa de liberação de arsênio é reduzida na ausência de O_2 (100% N_2) exceto para a amostra mais pura (AM-03) em pH 7, para a qual tanto a liberação como as taxas não foram afetadas pela presença e ausência do oxidante.

O efeito do pH foi avaliado com as amostras AM-01 e AM-02. Na presença de O_2 , a elevação do pH (5 para 11) correspondeu às menores taxas de liberação de arsênio, sen-

do de $10^{-8,8}$ para $10^{-9,3}$ mol.m⁻².s⁻¹ para a amostra AM-01 e de $10^{-8,8}$ e $10^{-9,1}$ mol.m⁻².s⁻¹ para amostra AM-02. Ressalta-se ainda a diminuição das taxas com o tempo, em todas as condições de pH. Esses resultados demonstram como conclusões baseadas em taxas iniciais de reação podem diferir daquelas obtidas em tempos mais longos (em condição de regime permanente), o que pode estar relacionado, em parte, às características da camada de produto.

Produtos da reação, como óxidos de ferro em formação, espécies como arsenatos/arsenitos, compostos de enxofre (não identificados) e formas oxidadas, como sulfatos, foram identificados através da espectroscopia Raman.

As diferenças observadas na reatividade das amostras mais puras podem estar associadas às características mineralógicas intrínsecas ao mineral (como composição atômica e impurezas), não ainda totalmente compreendidas. Por outro lado, a presença de outros minerais de arsênio ou de sulfetos, como a pirita, podem contribuir para elevar a quantidade de arsênio liberado. Esses resultados corroboram a necessidade de se aprofundar o entendimento das características mineralógicas de rejeitos contendo arsênio e do mineral arsenopirita, uma vez que estas características podem implicar em diferenças significativas na liberação de arsênio para o meio ambiente.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- i. Aprofundar os estudos com vistas a identificar as causas das diferentes reatividades apresentadas pelas diferentes amostras de arsenopirita;
- ii. Caracterizar a superfície das amostras em condições de armazenamento e recém preparada de forma a investigar os resultados obtidos no presente trabalho;
- ii. Determinar as causas para as diferentes ordens de reação com relação ao oxigênio observadas neste e em outros trabalhos. Ajustar as condições experimentais que possibilitem estudar a oxidação da arsenopirita em coluna em diferentes proporções de O₂ na fase gasosa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological Profile for Arsenic. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA, USA. 2007. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/>>, acessado em Agosto de 2017.
- AKTER K. F. Arsenic speciation and toxicity in biological systems. Thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy. Centre for Environmental Risk Assessment and Remediation. University of South Australia. 2006: p. 291.
- AN, J.; LEE, J.; LEE, G.; NAM, K.; YOON, Hye-On. Combined use of collision cell technique and methanol addition for the analysis of arsenic in a high-chloride-containing sample by ICP-MS. *Microchemical Journal*, vol. 120, p. 77–81, 2015.
- ASTA, M. P.; CAMA, J.; AYORA, C.; ACERO, P.; GIUDICI, G. Arsenopyrite dissolution rates in O₂-bearing solutions. *Chemical Geology*, vol. 273, p. 272–285, 2010.
- ASTA, M. P.; PÉREZ-LÓPEZ, R.; ROMÁN-ROSS, G.; ILLERA, V.; CAMA, J.; COTTE, M.; TUCOULOU, R. Analysis of the iron coatings formed during marcasite and arsenopyrite oxidation at neutral-alkaline conditions. *Geologica Acta*, vol. 11, n° 4, p. 465–481, 2013.
- AYATI, M.; MADSEN, H. E. L. Crystallization of some heavy-metal phosphates alone and in the presence of calcium ion. *Journal of Crystal Growth*, vol. 208, p. 579–591, 2000.
- BARTENFELDER, D.C. and A.D. KARATHANASIS. 1988. A comparison between x-ray fluorescence and dissolution methods employing lithium metaborate fusion for elemental analysis of soil clays. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 19(4):471-492.
- BASU, A.; MAHATA, J.; GUPTA, S.; GIRI, A. K. Genetic toxicology of a paradoxical human carcinogen, arsenic: a review. *Mutation Research*, vol. 488, p. 171–194, 2001.
- BEATTIE, M. J. V.; POLING, G. W. A study of the surface oxidation of arsenopyrite using cyclic voltammetry. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 20, p. 87–108, 1987.
- BELZILE, N.; MAKI, S.; CHEN, Y.; GOLDSACK, D. Inhibition of pyrite oxidation by surface treatment. *The Science of the Total Environment*, vol. 196, p. 177–186, 1997.

- BHATTACHARYA, P.; WELCH, A. H.; STOLLENWERK, K. G.; MCLAUGHLIN, M. J.; BUNDSCHUH, J.; PANAUULLAH, G. Arsenic in the environment: Biology and Chemistry. *Science of the Total Environment*, vol. 379, p. 109–120, 2007.
- BRUCKLEY, A. N.; WALKER, G. W. The surface composition of arsenopyrite exposed to oxidizing environments. *Applied Surface Science*, vol. 35, p. 227-240, 1988.
- BUNDSCHUH, J.; LITTER, M., CIMINELLI, V. S. T.; MORGADA, M. E.; CORNEJO, L.; HOYOS, S. G.; HOINKIS, J.; ALARCÓN-HERRERA, M. T.; ARMIENTA, M. A.; BHATTACHARYA, P. Emerging mitigation needs and sustainable options for solving the arsenic problems of rural and isolated urban areas in Latin America - A critical analysis. *Water Research*, vol. 44, p. 5828-5845, 2010.
- CALDEIRA, C. L.; CIMINELLI, V. S. T.; DIASA, A.; OSSEO-ASARE, K. Pyrite oxidation in alkaline solutions: nature of the product layer. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 72, p. 373-386, 2003.
- 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*, vol. 74, p. 1777–1789, 2010.
- CHEN, Y.; LI, Y.; CAI, M.; BELZILE, N.; DANG, Z. Preventing oxidation of iron sulfide minerals by polyethylene polyamines. *Minerals Engineering*, vol. 19, p. 19-27, 2006.
- CIMINELLI, V. S. T. Arsenic in mining: Sources and stability. In: One century of the discovery of Arsenicosis in Latin America (1914-2014). London: CRC Press, p. 3-7, 2014.
- CIMINELLI, V. S. T.; ANTÔNIO, D. C.; CALDEIRA, C. L.; FREITAS, E. T. F.; DELBEM, I. D.; FERNANDES, M. M.; GASPARON, M.; NG, J. C. Low Arsenic bioaccessibility by fixation in nanostructured iron (Hydr)oxides: Quantitative identification of As-bearing phases. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 353, p. 261-270, 2018.
- CIMINELLI, V. S. T.; GASPARON, M.; NG, J. C.; SILVA, G. C.; CALDEIRA, C. L. Dietary arsenic exposure in Brazil: The contribution of rice and beans. *Chemosphere*, vol. 168, p. 996-1003, 2017.
- CORKHILL, C. L.; VAUGHAN, D. J. Arsenopyrite oxidation – A review. *Applied Geochemistry*, vol. 24, p. 2342-2361, 2009.

- CORRÊA, M L T; MELLO, J W V; RIBEIRO, A C; COSTA L M. Métodos de análises de sulfetos em amostras de rochas e sedimentos. *Ver Brasil Ci. Solo*, 26:103-115, 2002.
- COURTIN, A.; BRIL, H.; BÉNY, J. M.; KUNZ, M.; TAMURA, N. Sulfide oxidation observed using micro-Raman spectroscopy and micro-X-ray diffraction: The importance of water/rock ratios and pH conditions. *American Mineralogist*, vol. 95, p. 582-591, 2010.
- CRAW, D.; FALCONER, D.; YOUNGSON, J. H. Environmental arsenopyrite stability and dissolution: theory, experiment, and field observations. *Chemical Geology*, vol. 199, p. 71-82, 2003.
- DRAHOTA, P.; FILIPPI, M. Secondary arsenic minerals in the environment: A review. *Environment International*, vol. 35, p. 1243–1255, 2009.
- EVANGELOU, V. P. e Huang, X. H₂O₂ induced oxidation proof phosphate surface coating on iron sulfides. United States Patent. US005286522A. 1994.
- EVANGELOU, V. P. Oxidation proof silicate surface coating on iron sulfides. United States Patent. US005494703A. 1996.
- EVANGELOU, V. P. Potential microencapsulation of pyrite by artificial inducement of FePO₄ coatings. *Journal of Environmental Quality Abstract*, vol. 24, p.535-542, 1995a.
- EVANGELOU, V. P. Pyrite microencapsulation technologies: principles and potential field application. *Ecological Engineering*, vol. 17, p. 165-178, 2001.
- EVANGELOU, V. P. Pyrite oxidation and its control: solution chemistry, surface chemistry, acid mine drainage (AMD), molecular oxidation mechanisms, microbial role, kinetics, control, ameliorates and limitations, microencapsulation. 1^a Ed. USA: CRC Press, 1995b: 295p.
- FILIPPI, M.; MACHOVIC, V.; DRAHOTA, P.; BOHMOVA, V. Raman Microspectroscopy as a Valuable Additional Method to X-ray Diffraction and Electron Microscope/Microprobe Analysis in the Study of Iron Arsenates in Environmental Samples. *Applied spectroscopy*, vol 63, n° 6, 2009.
- FREITAS, E. T. F.; MONTORO, L. A.; GASPARON, M.; CIMINELLI, V. S. T. Natural attenuation of arsenic in the environment by immobilization in nanostructured hematite. *Chemosphere*, vol. 138, p. 340-347, 2015.
- HAFSTEINSDÓTTIR, E. G.; CAMENZULI, D.; ROCAVERT, A. L.; WALWORTH, J.; GORE, D. B. Chemical immobilization of metals and metalloids by phosphates. *Applied Geochemistry*, vol. 59, p. 47–62, 2015.

- HUGHES, M. F. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology Letters*, vol. 133, p. 1–16, 2002.
- JI, Min-kyu; GEE, Eun-Do; YUN, Hyun-Shik; LEE, Woo-Ram; PARK, Young-Tae; KHANC, Moonis Ali; JEON, Byong-Hun; CHOI, Jaeyoung. Inhibition of sulfide mineral oxidation by surface coating agents: Batch and field studies. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 229-230, p. 298–306, 2012.
- JOHNSON, D. B.; HALLBERG, K. B. Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*, vol. 338, p. 3–14, 2005.
- JONES, R. A.; KOVAL, S. F.; NESBITT, H. W. Surface alteration of arsenopyrite (FeAsS) by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 67, n°5, p. 955-965, 2003.
- KARGBO, D. M.; ATALLAH, G.; CHATTERJEE, S. Inhibition of pyrite oxidation by a phospholipid in the presence of silicate. *Environmental Science and Technology* vol. 38, p. 3432-3441, 2004.
- KERESTEDJIAN. Chemical and morphological features of arsenopyrite, concerning its use as a geothermometer. *Mineralogy and Petrology*, vol. 60, p.231-243, 1997.
- KHARBISH, S.; ANDRAS, P. Investigations of the Fe sulfosalts berthierite, garavellite, arsenopyrite and gudmundite by Raman spectroscopy. *Mineralogical Magazine*, vol. 78(5), p. 1287-1299, 2018.
- KOSLIDES, T.; CIMINELLI, V. S. T. Pressure oxidation of arsenopyrite and pyrite in alkaline solutions. *Hydrometallurgy*, vol. 30, p.87-106, 1992.
- LADEIRA, A. C. Q.; PANIAGO, E. B.; DUARTE, H. A.; CALDEIRA, C. L. Especificação Química e sua Importância nos Processos de Extração Mineral e de Remediação Ambiental. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, n° 8, p. 18-23, 2014.
- LADEIRA, E. A. Metallogenesis of Gold at the Morro Velho Mine, and in the Nova Lima District, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. Tese de Doutorado, University of Western Ontário, Canada: 1980.
- LAN, Y.; HUANG, X. e DENG, B. Suppression of pyrite oxidation by iron 8-hydroxyquinoline. *Environmental Contamination Toxicology*, vol. 43, p. 168-174, 2002.
- LANGMUIR, D.; MAHONEY, J.; ROWSON, J. Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite (FeAsO₄·2H₂O) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 70, p.2942–2956, 2006.

- LARA, R. H.; VELÁZQUEZ, L. J.; ARENAS, J. V., MALLET, M.; DOSSOT, M.; LABASTIDA, I.; RODRÍGUEZ, F. S. S.; CRISTÓBAL, L. F. E.; BRETADO, M. A. E.; CRUZ, R. Arsenopyrite weathering under conditions of simulated calcareous soil. *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 23, p. 3681-3706, 2016.
- LENOBLE, V.; LACLAUTRE, C.; DELUCHAT, V.; SERPAUD, B.; BOLLINGER, Jean-Claude. Arsenic removal by adsorption on iron(III) phosphate. *Journal of Hazardous Materials B123*, p. 262–268, 2005.
- LIU, R.; ZHAO, D. In situ immobilization of Cu(II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles. *Chemosphere*, vol. 68, p. 1867–1876, 2007.
- MA, J.; SENGUPTA, M. K.; YUAN, D.; DASGUPTA, P. K. Speciation and detection of arsenic in aqueous samples: A review of recent progress in non-atomic spectrometric methods. *Analytica Chimica Acta*, vol. 831, p. 1–23, 2014.
- MA, Q. Y.; TRAINA, S. J.; LOGAN, T. J.; RYAN, J. A. In-situ lead immobilization by apatite. *Environmental Science & Technology*, vol. 27, p. 1803–1810, 1993.
- MANDAL, B. K.; SUZUKI, K. T. Arsenic round the world: a review. *Talanta*, vol. 58, p. 201–235, 2002.
- MATSCHULLAT, J. Arsenic in the geosphere - a review. *The Science of the Total Environment*, vol. 249, p. 297-312, 2000.
- MCKIBBEN, M. A.; TALLANT, B. A.; DEL ANGEL, J. K. Kinetics of inorganic arsenopyrite in acid aqueous solutions. *Applied Geochemistry*, vol. 23, p. 121-135, 2008.
- MIDDELBURG, J. J.; COMANS, R. N. J. Sorption of cadmium on hydroxyapatite. *Chemical Geology*, vol. 90, p. 45-53, 1991.
- MULLER, K. CIMINELLI, V. S. T., DANTAS, M. S. S., WILLSSHER, S. A comparative study of As(III) and As(V) in aqueous solutions and adsorbed on iron oxyhydroxides by Raman spectroscopy. *Water Research*, vol. 44, p. 5660-5672, 2010.
- NAZARI, A. M.; RADZINSKI, R.; GHAREMAN, A. Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic. *Hydrometallurgy*, vol. 174, p. 258-281, 2016.
- NESBITT, H. W., MUIR, I. J., PRATT, A. R. Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water and implications for mechanisms of oxidation. *Geochimica Cosmochimica Acta*, vol. 59, p. 1773–1786, 1995.

- NYAVOR, K.; EGIEBOR, N. O. Control of pyrite oxidation by phosphate coating. *The Science of the Total Environment*, vol. 162, p. 225-237, 1995.
- OLIVEIRA, D. M. Investigação do potencial de mobilização de arsênio no cenário de inibição de drenagem ácida de minas. Belo Horizonte-MG: Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, 2012: 126p.
- PATEL, K. S.; SHRIVAS, K.; BRANDT, R.; JAKUBOWSKI, N.; CORNS, W.; HOFFMANN, P. Arsenic contamination in water, soil, sediment and rice of central India. *Environmental Geochemistry and Health*, p. 131–145, 2005.
- PETRICK, J. S.; JAGADISH, B.; MASH, E. A.; APOSHIAN, H. V. Monomethylarsonous acid (MMA(III)) and arsenite: LD(50) in hamsters and in vitro inhibition of pyruvate dehydrogenase. *Chemical Research Toxicology*, vol. 14, p. 651–656, 2001.
- PORTER, S. K.; SCHECKEL, K. G.; IMPELLITTERI, C. A.; RYAN, J. A. Toxic metals in the environment: thermodynamic considerations for possible immobilization strategies for Pb, Cd, As, and Hg. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 34, p. 495–604, 2004.
- RICHARDSON, S.; VAUGHAN, D. J. Arsenopyrite: a spectroscopic investigation of altered surfaces. *Mineralogical Magazine*, vol. 53, p. 223-9, 1989.
- SANCHEZ, V. M.; HISKEY, B. J. Electrochemical behaviour of arsenopyrite in alkaline media. *Mineral & Metallurgical Processing*, p. 1–6, 1991.
- SANTOS, E. C.; LOURENÇO, M. P.; PETTERSON, L. G. M.; DUARTE H. A. Stability, Structure, and Electronic Properties of the Pyrite/Arsenopyrite Solid–Solid Interface – A DFT Study. *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 121(14), p. 8042-8051, 2017a.
- SANTOS, G. M.; POZEBON, D.; CERVEIRA, C.; MORAES, D. P. Inorganic arsenic speciation in rice products using selective hydride generation and atomic absorption spectrometry (AAS). *Microchemical Journal*, vol. 133, p. 265-271, 2017b.
- SESHADRI, B.; BOLAN, N. S.; CHOPPALA, G.; KUNHIKRISHNAN, A.; SANDERSON, P.; WANG, H.; CURRIE, L. D.; TSANG, D. C. W.; OK, Y. S.; KIM, G. Potential value of phosphate compounds in enhancing immobilization and reducing bioavailability of mixed heavy metal contaminants in shooting range soil. *Chemosphere*, vol. 184, p. 197-206, 2017.
- SILVA, J. C. M.; ABREU, H. A.; DUARTE, H. A. Electronic and structural properties of bulk arsenopyrite and its cleavage surfaces – a DFT study. *Royal Society of Chemistry*, vol. 5, p. 2013-2023, 2015.

- SILVA, J. C. M.; SANTOS, E. C. dos; HEINE, T.; ABREU, H. A. de; DUARTE, H. A. Oxidation mechanism of arsenopyrite in the presence of water. *The journal of Physical Chemistry*, vol. 121(48), p. 26887-26894, 2017.
- SMEDLEY, P. L.; KINNIBURGH, D. G. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, vol. 17, p. 517-568, 2002.
- STYBLO M.; DEL RAZO L. M.; VEGA L.; GERMOLEC D. R.; LECLUYSE E. L.; HAMILTON G. A.; REED W.; WANG C.; CULLEN W. R.; THOMAS D. J. Comparative toxicity of trivalent and pentavalent inorganic and methylated arsenicals in rat and human cells. *Archives Toxicology*, vol. 74, p. 289–299, 2000.
- TONIAZZO, V.; MUSTIN, C.; PORTAL, J. M.; HUMBERT, B.; BENOIT, R.; ERRE, R. Elemental sulfur at the pyrite surfaces: speciation and quantification. *Applied Surface Science*, vol. 43, p. 229-237, 1999.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S. EPA). Monitoring arsenic in the environment: a review of science and technologies for field measurements and sensors. Disponível em: http://www.epa.gov/tio/download/char/arsenic_paper.pdf, acessado em agosto de 2017.
- VASCONCELOS, F. M.; CIMINELLI, V. S. T.; OLIVEIRA, R. P.; SILVA, R. J. Determinação da especiação química e potencial de mobilidade do arsênio em sítios de mineração. *Geochimica Brasil*, vol. 18(2), p.115-120, 2004.
- WALKER, F. P.; SCHREIBER, M. E.; RIMSTIDT, J. D. Kinetics of arsenopyrite oxidative dissolution by oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 70, p. 1668–1676, 2006.
- WANG S.; MULLIGAN C. N. Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: a review. *Environmental International*, vol. 4, p. 867–79, 2008.
- WANG, S.; JIAO, B.; ZHANG, M.; ZHANG, G.; WANG, X; JIA, Y. Arsenic release and speciation during the oxidative dissolution of arsenopyrite by O₂ in the absence and presence of EDTA. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 346, p. 184-190, 2018.
- WANG, X. H.; AHLBERG, E.; FORSSBERG, K. S. E. Electrochemical study of surface oxidation and collectorless flotation of arsenopyrite. *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 22, p. 1095–1103, 1992.
- WEISSBART, E. J.; RIMSTIDT, J. D. Wollastonite: Incongruent dissolution and leached layer formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 64, nº 23, p. 4007-4016, 2000.

- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO), 2016. Disponível em:
<<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/en/>>, acessado em agosto de 2017.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO), 2016. Disponível em:
<<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/en/>>, acessado em agosto de 2017.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO), 2018. Disponível em: <
https://www.who.int/water_sanitation_health/>, acessado em fevereiro de 2019.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Environmental health criteria 224, arsenic and arsenic compounds. Inter-organization programme for the sound management of chemicals. Geneva; 2001.
- YU, Y.; ZHU, Y.; GAO, Z.; GAMMONS.; LI, D. Rates of Arsenopyrite Oxidation by Oxygen and Fe(III) at pH 1.8-12.6 and 15-45 °C. *Environmental Science & Technology*, vol. 41, p. 6460-6464, 2007.
- YU, Y.; ZHU, Y.; WILLIAMS-JONES, A. E.; GAO, Z.; Li, D. A kinetic study of the oxidation of arsenopyrite in acidic solutions: implications for the environment. *Applied Geochemistry*, vol. 19, p. 435-444, 2004.
- ZHANG, X.; BORDA, M. J.; SCHONEN, M. A. A.; STRONGIN, D. R. Pyrite oxidation inhibition by a cross-linked lipid coating. *Geochemical Transactions*, vol. 4(2), p. 8-11, 2003.
- ZINGARO, R. A. Arsenic: inorganic chemistry, in: R.B. King, Encyclopedia of Inorganic Chemistry, 1ªEd. John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, p. 192, 1994.

APÊNDICE A – Imobilização do arsênio e inibição da oxidação da arsenopirita

Conforme ASTA *et al.* (2013), um método de tratamento muito comum nos rejeitos contendo sulfetos que podem gerar acidez nas águas circundantes é aumentar o pH com um reagente alcalino (cal hidratada) precipitando uma lama composta por hidróxidos/oxi-hidróxissulfatos de Fe-Al cristalizados com concentrações significativas de metais pesados e metalóides (por exemplo, Cu, Zn, As). Este processo apresenta efeitos positivos como neutralização da acidez, remoção de Fe e outros íons da solução, e precipitação das fases de Fe nos sulfetos que evita o contato do grão com ag. oxidantes.

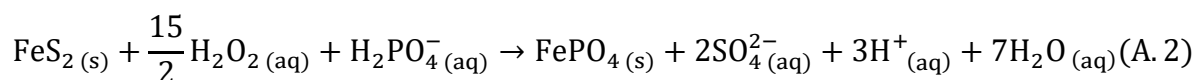
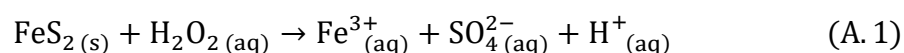
Para tratamento do solo contaminado SESHADRI *et al.* (2017) utilizaram rocha fosfática para imobilizar os metais Cd, Pb e Zn, reduzindo sua biodisponibilidade. A adição da rocha resultou na imobilização em 1,56-76,2%, 3,21-83,56% e 2,31-74,6%, respectivamente. Os autores enfatizam que o tratamento com rocha fosfática é “uma estratégia efetiva de remediação a longo prazo para solos contaminados com metais pesados”.

Outra área estudada acerca da fixação do elemento indica a adição de íons para formar compostos inertes ou sais, que podem recobrir os sulfetos. Os compostos formadores de minerais inertes incluem óxidos, hidróxidos, cloretos, sulfatos, sulfetos, fosfatos, molibdatos e carbonatos. O critério de escolha baseia-se em quais sólidos podem imobilizar o elemento alvo quando precipitar, e quais serão bastante insolúveis (função de pH e atividade de elétrons). Na revisão da literatura não foram encontrados resultados específicos voltados ao recobrimento do mineral arsenopirita.

Precursor dos estudos de imobilização e fixação de elementos tóxicos, em particular decorrentes da oxidação dos minerais pirita e arsenopirita, EVANGELOU (2001) propõe a formação de uma camada insolúvel que recobre as partículas minerais, e possa assim inibir a continuidade da oxidação (patentes depositadas em *United States Patent* sobre os números US 5.286.522 (1994) e US 5.494.703 (1996)). Em seus estudos, os resíduos sulfetados foram lixiviados na presença de um oxidante e na presença de um agente de cobertura. A partir deste tratamento o intuito é estabelecer uma camada insolúvel sobre os grãos sulfetados, o que asseguraria uma estabilidade em longo prazo por inibição do acesso de O₂ ou Fe³⁺ e, conseqüentemente, preveniria a oxidação do mineral.

Em seus experimentos iniciais EVANGELOU (2001) utilizou uma solução de revestimento composta de H_2O_2 (0,018-0,16M), KH_2PO_4 ou H_4SiO_4 (10^{-3} – 10^{-2} M) e acetato de sódio (NaAC) (<0,01 M) e observou a formação de uma camada de Fe-fosfato ou Si-fosfato insolúvel. A manutenção do pH entre 5-6 é fundamental para o sucesso do recobrimento, já que tal condição favorece a hidrólise do Fe^{3+} , o qual irá precipitar como oxi-hidróxido sobre o grão.

EVANGELOU (1995a) descreve a reação de oxidação da pirita causada por peróxido de hidrogênio formando Fe^{3+} , SO_4^{2-} e H^+ (Eq. (3.9)). Em seguida a reação na presença de fosfato visando o recobrimento da partícula (Eq. (3.10)) A camada pode ser formada em pH 4, onde o meio ácido não solubiliza o composto férrico.



A Figura A.1 evidencia os resultados de EVANGELOU (1995b). No gráfico A, a concentração dos íons de Fe^{3+} no licor indica que parte deste metal precipitou. No gráfico B, onde utilizou-se EDTA juntamente com H_2O_2 observa-se as concentrações semelhantes, indicando que EDTA impediu a precipitação do Fe. No gráfico C, onde adicionou-se KH_2PO_4 à solução, a concentração de íons de Fe liberados foi menor e a concentração no licor foi mínima, indicando que todo o Fe liberado precipitou juntamente com o fosfato.

LENOBLE *et al.* (2005) investigaram a remoção de As(III) e As(V) a partir da cristalização em compostos com fosfato, amorfo e cristalino (Fe^{2+} como $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ e com Fe^{3+} como $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$) e a liberação em solução de Fe^{3+} e PO_4^{3-} . Soluções com FePO_4 foram usadas nas espécies de As separadamente. A competição iônica é entre PO_4^{3-} e AsO_4^{3-} . A capacidade de remoção foi de 16mg As(III) e 9mg As(V) para 1g FePO_4 (cristalino). Os autores explicam que quanto mais o sólido é cristalizado, menor a área específica da superfície e menor adsorção de arsênio. A Figura A.2 construída pelos autores ilustra o mecanismo de retenção do As na troca com o sólido.

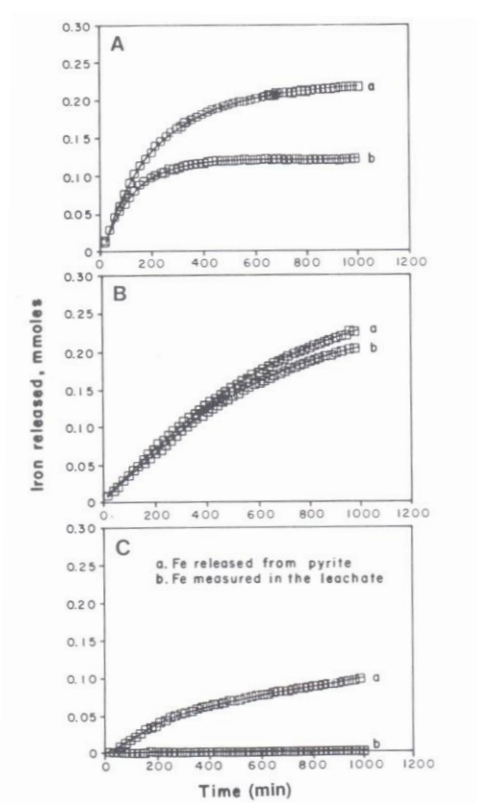


Figura A.1: Quantidade de íons de ferro liberados durante a oxidação de 50mg de pirita com as seguintes soluções (a: ferro lançado da pirita e b: ferro mensurado no licor): A) $0,147\text{mol.L}^{-1}$ H_2O_2 ; B) $0,147\text{mol.L}^{-1}$ H_2O_2 e $0,013\text{mol.L}^{-1}$ de EDTA; C) $0,147\text{mol.L}^{-1}$ H_2O_2 e $0,01\text{mol.L}^{-1}$ de KH_2PO_4 (EVANGELOU, 1995b).

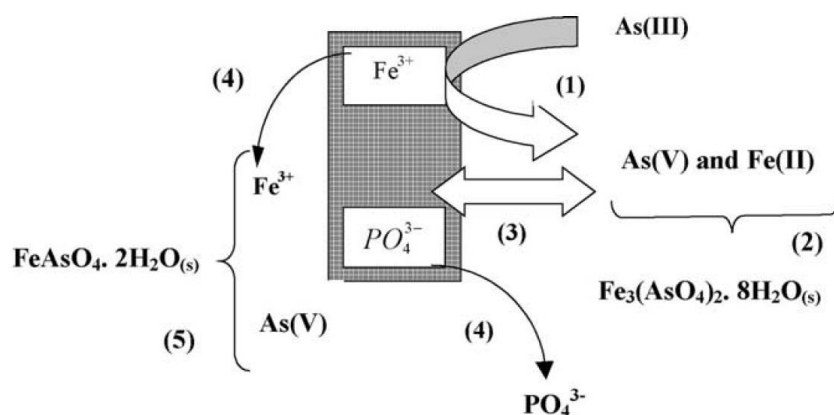


Figura A.2: Processos envolvidos na retenção de As por FePO_4 (LENOBLE *et al.*, 2005).

Em resumo o sólido FePO_4 colocado em solução forma Fe^{3+} e PO_4^{3-} . O íon de Fe^{3+} pode (i) oxidar o As(III) para As(V) enquanto reduz a Fe^{2+} e (ii) precipitar o As(V) formando $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O Fe^{2+} reduzido também pode precipitar com o As(V), formando compostos insolúveis.

O ortofosfato (PO_4^{3-}) foi um composto bastante testado para a fixação de metais no solo e na água (MIDDELBURG e COMANS, 1991; MA *et al.*, 1993; AYATI e MADSEN, 2000; LIU e ZHAO, 2007; HAFSTEINSDÓTTIR *et al.*, 2015). JI *et al.* (2012) estudaram a aplicação de fosfato monopotássico para revestimento na superfície da pirita em minas de carvão e redução da drenagem ácida. O sulfeto foi misturado com o agente de revestimento (KH_2PO_4) e agentes oxidantes (H_2O_2 e NaClO). Os resultados indicaram que a extensão da reação de oxidação da pirita foi diminuída significativamente na presença do agente de recobrimento. A camada de produto sólido de Fe-fosfato formada na superfície das partículas foi caracterizada com técnicas de microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva. O sólido formado tem baixa solubilidade e inibiu a produção de sulfato por mais de 90 dias, o que sugere uma possível solução a longo prazo para inibição da oxidação de sulfetos.

De acordo com PORTER *et al.* (2004), a situação de fixação dos metais é complexa visto que envolve as reações de oxidação e redução. No caso da arsenopirita os três elementos que devem ser alvos de imobilização são As, Fe e S. A condição dos íons de ferro é mais importante porque são frequentemente usados para imobilização do arsênio. Eles formam óxidos de Fe^{2+} , Fe^{3+} , um misto destes e ainda FeCO_3 . A solubilidade e estabilidade variam de acordo com as condições aplicadas. Os autores citam, como melhor escolha, a fixação do arsênio a formação de $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, com a região de menor solubilidade em torno de $\text{pH} \sim 6,2$. Sob condições mais redutoras também é possível a produção de $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$, sendo que sua solubilidade também é baixa.

A Tabela A.1 é adaptada de OLIVEIRA (2012), incluindo-se referências recentes para inibir a oxidação de sulfetos e controlar problemas correlacionados, como drenagem ácida e mobilização de poluentes.

A partir dos trabalhos científicos observa-se uma lacuna a ser explorada a respeito dos agentes de recobrimento para o mineral arsenopirita, que visa inibir a liberação de um elemento tóxico. Alguns autores citam a formação de uma camada de óxidos e hidróxidos de ferro na superfície de arsenopiritas (RICHARDSON e VAUGHAN, 1989; ASTA *et al.*, 2013); formação do composto $Mn_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (para $pH \sim 6,2$), produção de $Fe_3(AsO_4)_2$ que apresenta solubilidade baixa (PORTER *et al.*, 2004); remoção de As(III) e As(V) a partir da cristalização em compostos com fosfato (LENOBLE *et al.*, 2005); entre outros. Dentre os ensaios com piritas, destaca-se o uso de agentes oxidantes como H_2O_2 e $KMnO_4$ e compostos de Mn e P para recobrimento da partícula. Se a camada de produto formada é estável, aderente e uniforme, será capaz de impedir a oxidação da pirita, conseqüentemente impedirá a liberação de acidez. Em paralelo, supõe-se que o mesmo pode ocorrer com arsenopirita.

Tabela A.1: Técnicas utilizadas para evitar a oxidação de minerais sulfetados. Adaptada de OLIVEIRA (2012).

Referência	Princípio da técnica	Fundamentação
RICHARDSON e VAUGHAN (1989)	Arsenopirita oxidada com ar (150°C), vapor, hidróxido de amônio (10M), peróxido de hidrogênio (25%) e ácido sulfúrico (3M).	A caracterização indicou óxidos e hidróxidos de Fe, óxidos de As e S e sulfatos de Fe. Fe ³⁺ é hidratado e precipita como Fe(OH) ₃ e FeOOH. É provável que nas superfícies oxidadas predominem Fe ₃ O ₄ e espécies de As(III).
EVANGELOU e HUANG (1994)	Pirita e marcassita tratados em reator/coluna: H ₂ O, agente oxidante 0,1% m/m (H ₂ O ₂ , NaClO e/ou KClO); ag. recobrimento dihidrogenofosfato de K e/ou de Na (10 ⁻⁴ M); pH 5-7, 25-40°C.	O Fe ²⁺ é, primeiramente, oxidado a Fe ³⁺ , reage com o fosfato em solução, para precipitar como FePO ₄ sobre os grãos do sulfeto. Esta cobertura previne a futura oxidação do mineral.
NYAVOR e EGIEBOR (1995)	A pirita foi colocada em um reator cilíndrico de vidro, adicionado H ₂ O ₂ (1 ou 2%) e a solução de fosfato (0,1M). Foi aquecida, adicionado ar comprimido e agitada por 60min.	O tratamento com PO ₄ demonstrou formar um revestimento de FePO ₄ em partículas de pirita, evitando a entrada de oxidantes na matriz do mineral (reduz a taxa de oxidação). Os revestimentos mais espessos (altas temperaturas) melhoram a proteção da pirita sobre revestimentos mais finos (condições ambientais).
EVANGELOU (1996)	Semelhante à técnica de EVANGELOU (1994), o agente promotor da cobertura é o metassilicato de sódio. Condições de aplicação: pH de 4-6, temp. 20-25°C, concentração do oxidante igual a 0,6% em massa e a do silicato, 1,8.10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , 30-60min.	O Fe ²⁺ é oxidado a Fe ³⁺ e reage com ânion SiO ₃ ²⁻ , para criar um revestimento, que se adsorve sobre os oxi-hidróxidos férrico, gerados na oxidação do mineral. Similarmente, esta cobertura inibe a oxidação futura do sulfeto.
BELZILE <i>et al.</i> (1997)	A pirita fresca ou pré-oxidada é tratada com passivadores: acetilacetona; ácido húmico; lignina; ácido oxálico; silicato de sódio.	Quando aplicado a amostras pré-oxidadas com H ₂ O ₂ , o ácido oxálico inibe mais eficientemente a oxidação futura do mineral. Entretanto, devido a sua natureza tóxica e a alta temperatura requerida para a sua aplicação, a sua utilização é proibitiva. Sem a pré-oxidação, a acetilacetona apresenta um desempenho melhor.
LAN <i>et al.</i> (2002)	A pirita é lixiviada com solução contendo 0,10M de H ₂ O ₂ e 0,0034M de 8-hidroxiquinolina, em pH=5.	A proposta é gerar Fe ³⁺ sobre a superfície da pirita, o qual será precipitado pela 8-hidroxiquinolina, de maneira a promover o recobrimento do material. Esta cobertura suprime a futura oxidação biológica do sulfeto, além da química.

Referência	Princípio da técnica	Fundamentação
ZHANG <i>et al.</i> (2003)	Amostra de pirita é adicionada a uma suspensão de lipídio 1,2-bis (10,12-tricosadinoil)-sn-glicero-3-fosfocolina em sistema livre de O ₂ . Após a separação sólido/líquido, é adicionada água deionizada e a polpa é exposta a radiação UV.	Moléculas de lipídio se adsorvem sobre os grãos do sulfeto e a absorção de fótons da radiação UV leva à polimerização dos grupos diacetileno na parte apolar dessas moléculas. Esta estrutura promove uma barreira relativamente impermeável, que separa o mineral da fase aquosa, o que implica na inibição da oxidação da pirita.
KARGBO <i>et al.</i> (2004)	Similar a EVANGELOU (1996) e a Zhang <i>et al.</i> (2003), porém sem a prévia oxidação do sulfeto.	Em pH=6, o lipídio e silicato se ligam fortemente a superfície do mineral, promovendo uma barreira que inibe a geração e subsequente liberação dos produtos de oxidação. O lipídio é superior na supressão da oxidação do sulfeto em ambos os pH 2 e 6.
CHEN <i>et al.</i> (2006)	Etilenoaminas (trietilenotetramina e dietilenotriamina), na presença ou não de amilxantato de potássio, são usadas para tratar pirita e pirrotita. A concentração das aminas está em 1,0% (p/v); a do xantato não ultrapassa 0,5%.	O efeito de proteção da superfície dos sulfetos, está no fato de que essas aminas são agentes redutores, devido aos seus grupos funcionais nucleofílicos. Além disso, apresentam boa capacidade de tamponamento. Estas substâncias podem ainda inibir a proliferação das bactérias <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> .
Ji <i>et al.</i> (2012)	A pirita foi misturada com agentes de revestimento (KH ₂ PO ₄ , MgO e KMnO ₄ como agentes químicos e apatita, cimento e manganita como agentes minerais) e agentes oxidantes (H ₂ O ₂ e NaClO). Condições: realizados em incubadora (25±2°C) com agitação contínua a 150rpm, pH=6, e 30mL de cada agente em concentrações iniciais variáveis (10 ⁻¹ -10 ⁻³ M).	O potencial de oxidação de NaClO foi superior ao de H ₂ O ₂ e a extensão da reação diminui quando utilizados os ag. de revestimento. 10 ⁻² M KH ₂ PO ₄ (69%) foi selecionado como a concentração ideal. Os metais, Mg e Mn, também podem aumentar a inibição da oxidação mineral de sulfetos. O Mg ²⁺ pode ser precipitado com Fe ³⁺ (pH 3-6) e Mn co-precipitado com Fe ³⁺ ao pH circumneutral. O tratamento com fosfato resultou em um recobrimento de Fe-fosfato e o cimento precipitado como sulfato de cálcio.
ASTA <i>et al.</i> (2013)	Arsenopirita e marcasita foram dissolvidas em reatores de fluxo, mantidas em temperatura constante (25°C) e pH de 7 a 12. A solução foi uma mistura dos reagentes (KH ₂ PO ₄ -NaOH pH 7,5; Na ₂ B ₄ O ₇ ·H ₂ O pH 9; Na ₂ B ₄ O ₇ ·H ₂ O-NaOH pH 10, e NaOH-KCl pH 12) e água.	Análise em microescala da especiação de S e Fe sugeriu que devido a oxidação do sulfeto, um aumento das espécies, como sulfato, na superfície é observado com o aumento do pH. Também observado uma diminuição de Fe em solução. Em pH 12 a fase cristalina formada é a goethita (FeOOH), e conclui-se a formação de precipitados de óxido de Fe(II)/hidróxido e sulfatos.

APÊNDICE B – Resultados gráficos da caracterização das amostras

1. Resultados da difração de raios-X das diferentes amostras de arsenopirita

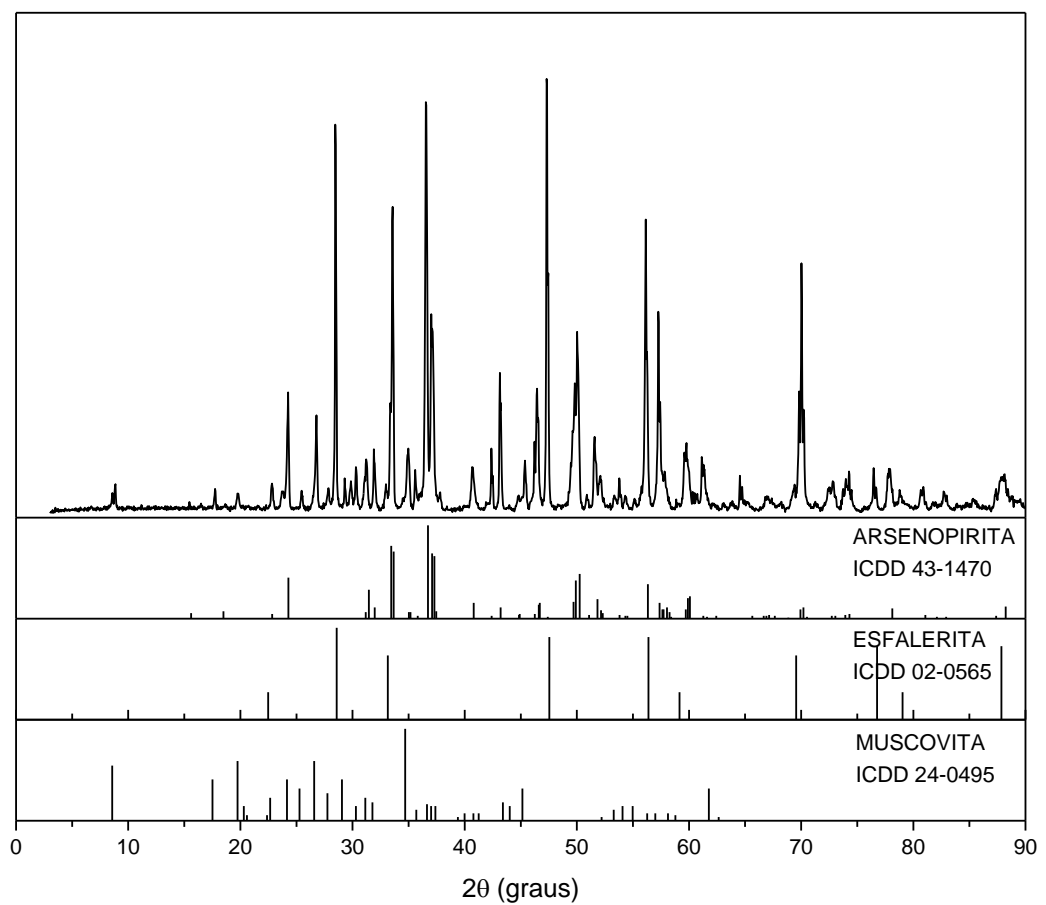


Figura B.1: Difratoograma da amostra AM-01 preparada, com os padrões ICDD das fases arsenopirita, esfalerita e muscovita.

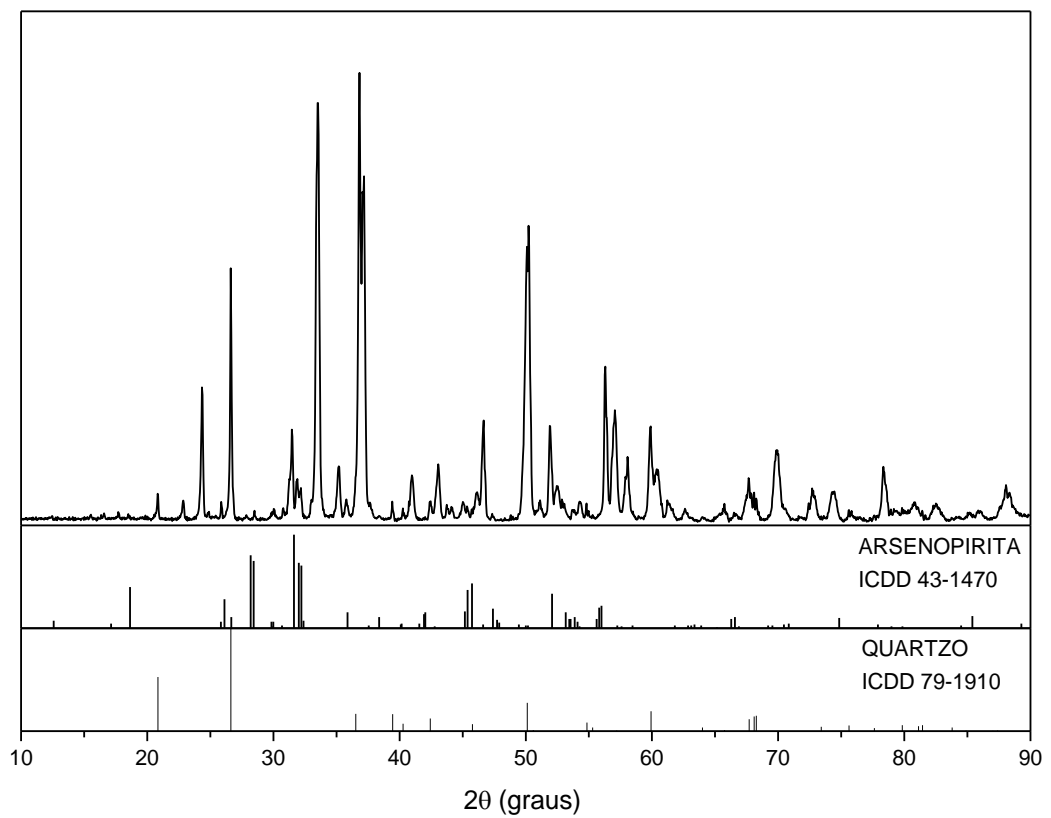


Figura B.2: Difratoograma da amostra AM-02 preparada, com os padrões ICDD das fases arsenopirita e quartzo.

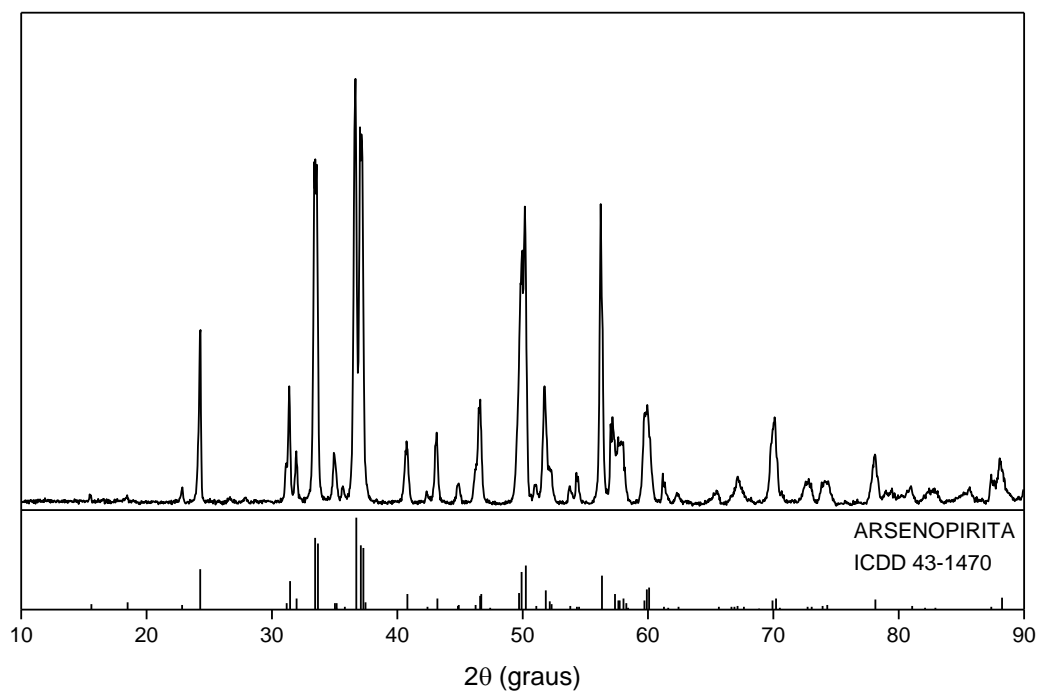


Figura B.3: Difratoograma da amostra AM-03 preparada, com o padrão ICDD da fase arsenopirita.

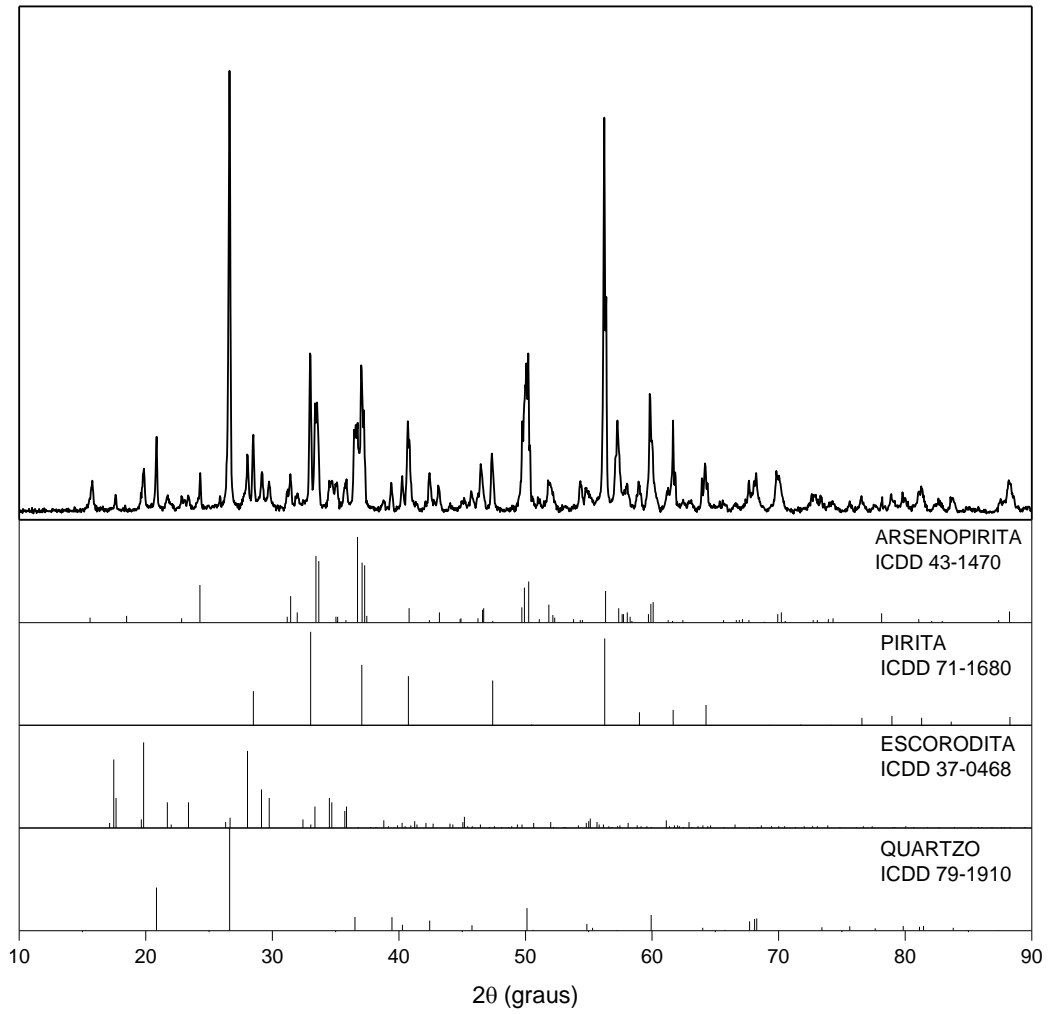


Figura B.4: Difratoograma da amostra AM-04 preparada, com os padrões ICDD das fases arsenopirita, pirita, escorodita e quartzo.

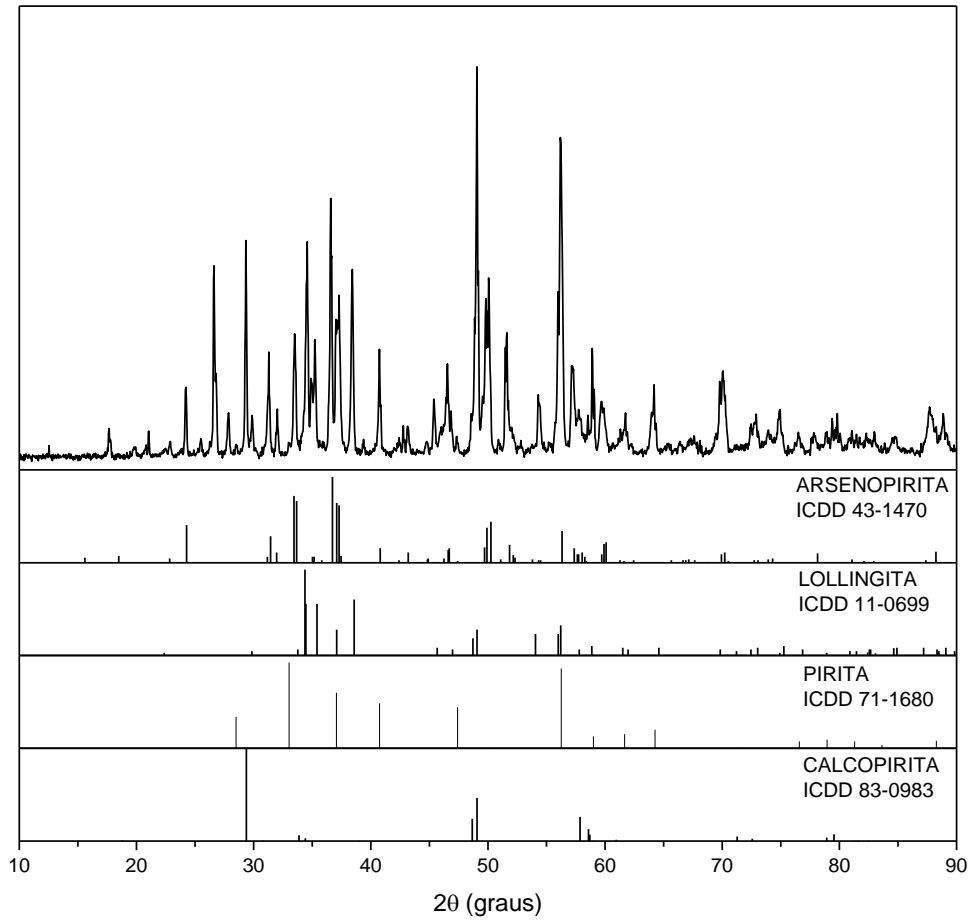


Figura B.5: Difratoograma da amostra AM-05 preparada, com os padrões ICDD das fases arsenopirita, lollingita, pirita e calcopirita.

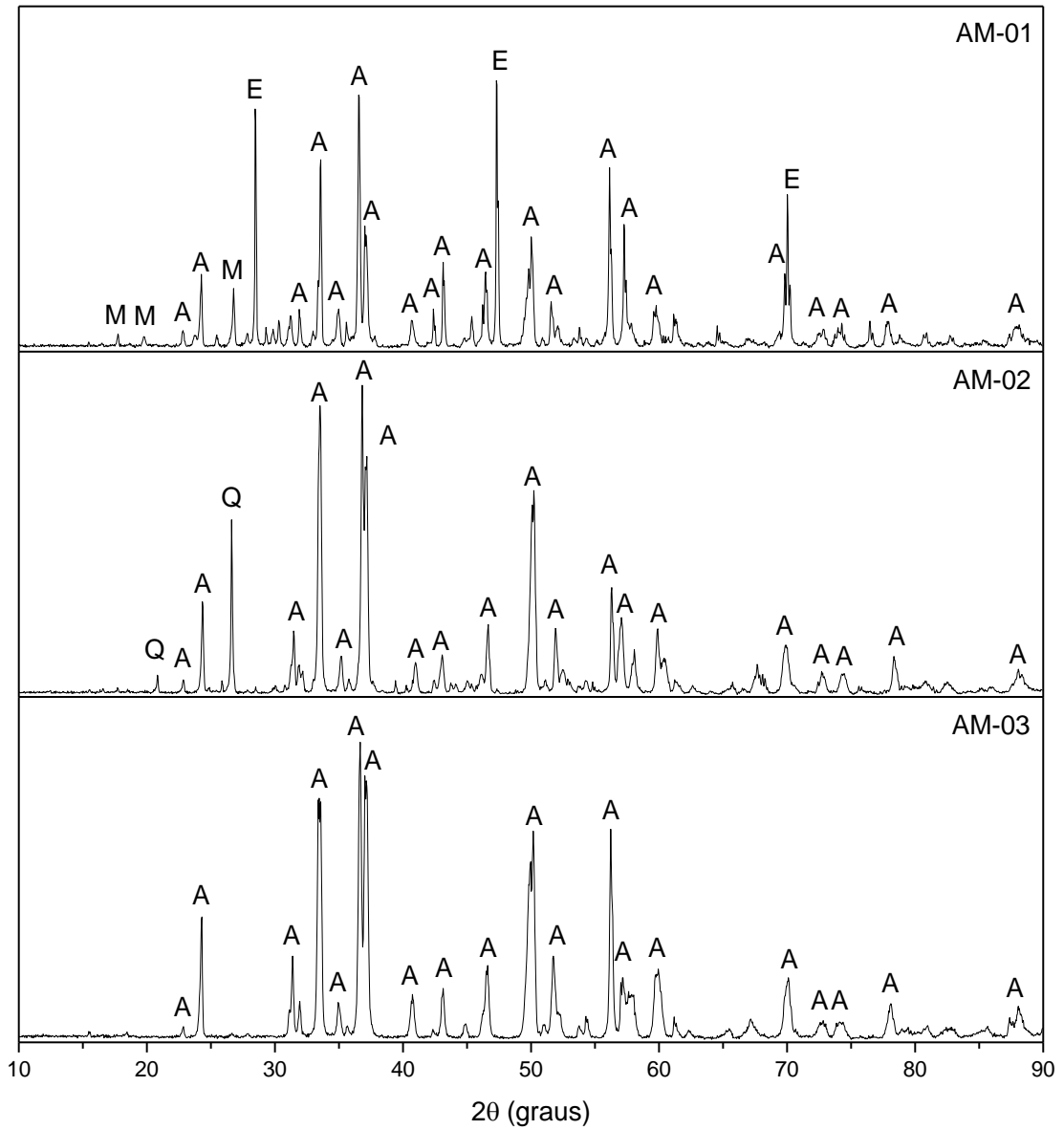


Figura B.6: Comparação dos difratogramas das amostras mais puras de arsenopirita. A=arsenopirita; M=muscovita; E=esfalerita; Q=quartzo.

2. Resultados da espectroscopia Raman das diferentes amostras de arsenopirita

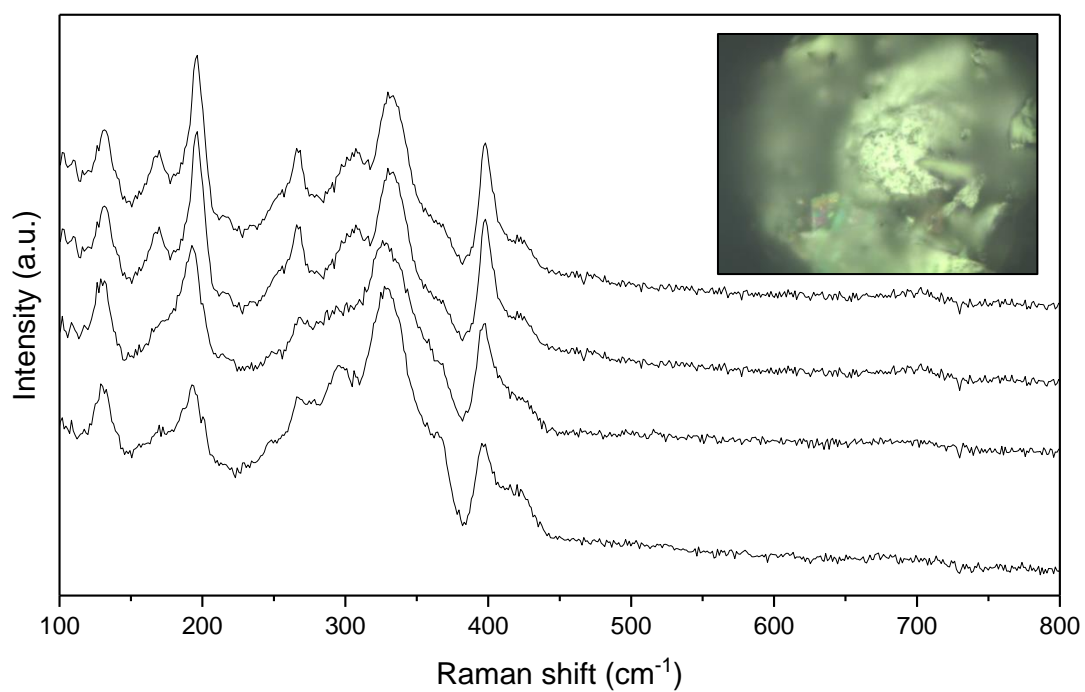


Figura B.7: Espectro Raman da amostra AM-01 preparada.

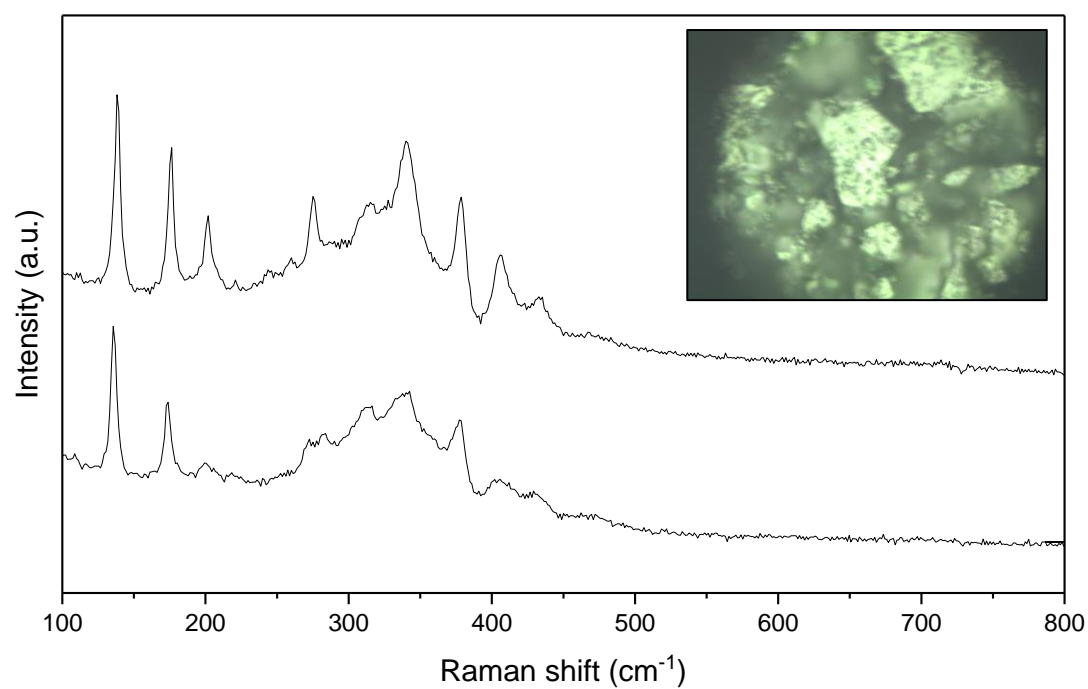


Figura B.8: Espectro Raman da amostra AM-02 preparada.

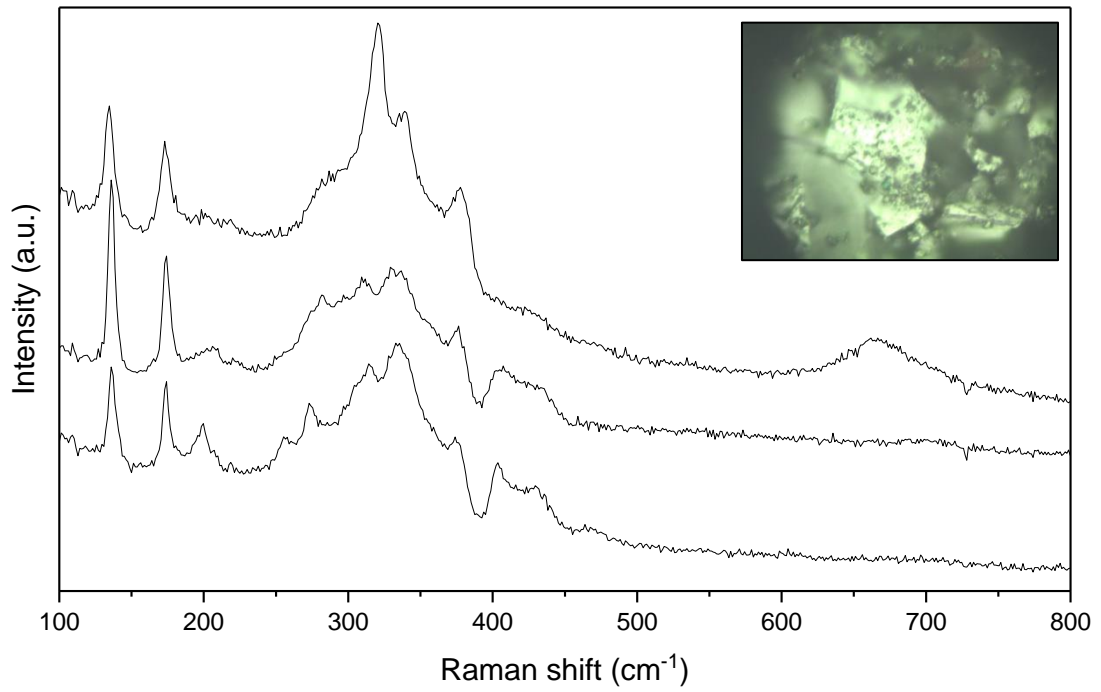


Figura B.9: Espectro Raman da amostra AM-03 preparada.

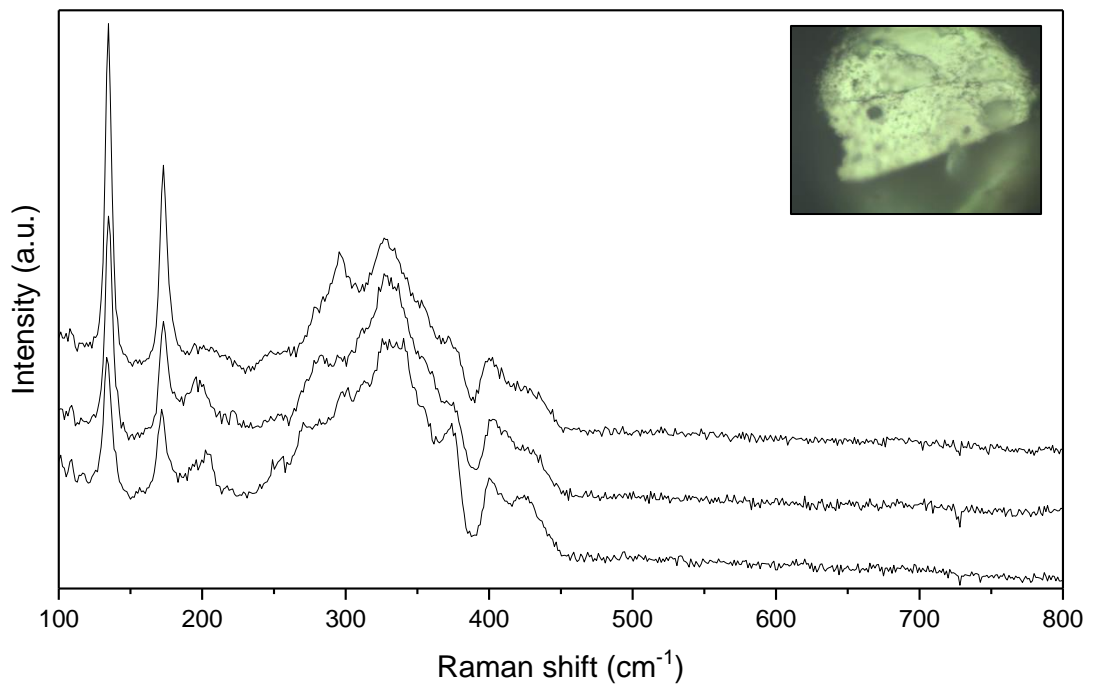


Figura B.10: Espectro Raman da amostra AM-04 preparada.

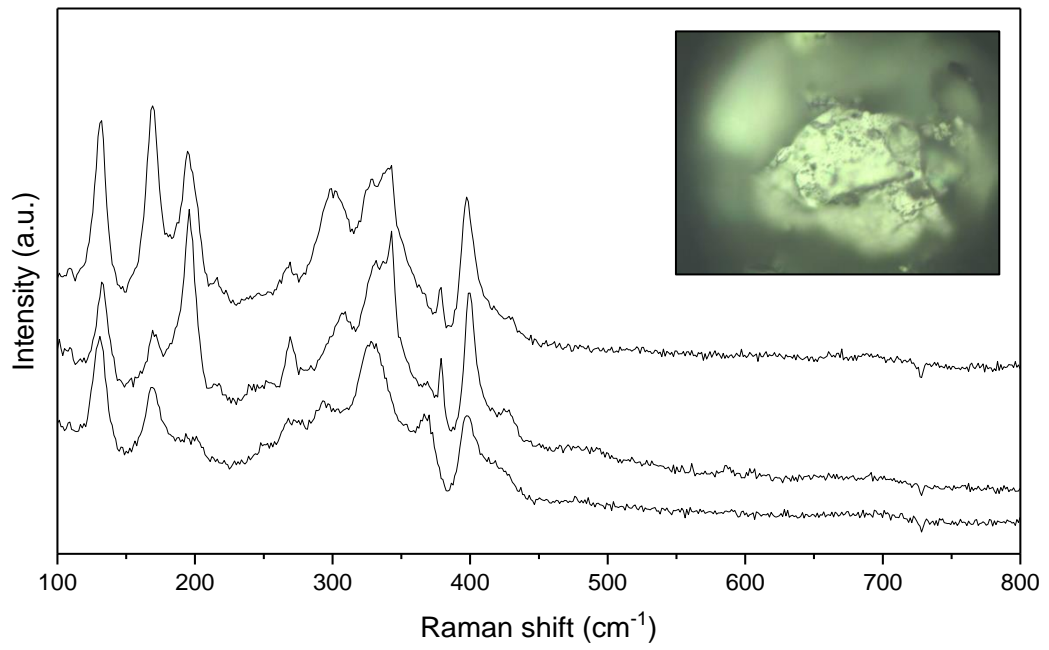


Figura B.11: Espectro Raman da amostra AM-05 preparada.

3. Resultados da microsonda eletrônica

Tabela B.1: Resultados das médias dos elementos As, Fe e S (wt.%) na fase de arsenopirita obtidas pela análise de microsonda eletrônica (60 pontos para cada amostra).

	Fases de arsenopirita nas amostras														
	AM-01			AM-02			AM-03			AM-04			AM-05		
	As	Fe	S	As	Fe	S	As	Fe	S	As	Fe	S	As	Fe	S
Média	47,78	33,55	19,11	43,84	35,24	21,48	42,18	35,28	22,36	44,81	32,48	20,68	47,63	33,45	19,24
Desvio	0,57	0,31	0,46	0,79	0,45	0,64	0,52	0,33	0,45	1,11	0,96	0,70	1,35	0,39	0,95
Mínimo	46,35	33,01	18,41	42,00	34,41	20,34	40,82	34,61	21,57	42,40	30,77	18,61	44,49	32,70	17,89
Máximo	48,62	34,16	20,31	44,78	35,74	22,81	42,94	35,86	23,43	46,93	34,12	21,51	49,58	34,11	21,20
Estequiometria	Fe _{0,98} As _{1,04} S _{0,97}			Fe _{1,03} As _{0,95} S _{1,09}			Fe _{1,03} As _{0,92} S _{1,14}			Fe _{0,95} As _{0,97} S _{1,05}			Fe _{0,98} As _{1,04} S _{0,98}		

4. Resultados da análise granulométrica das amostras

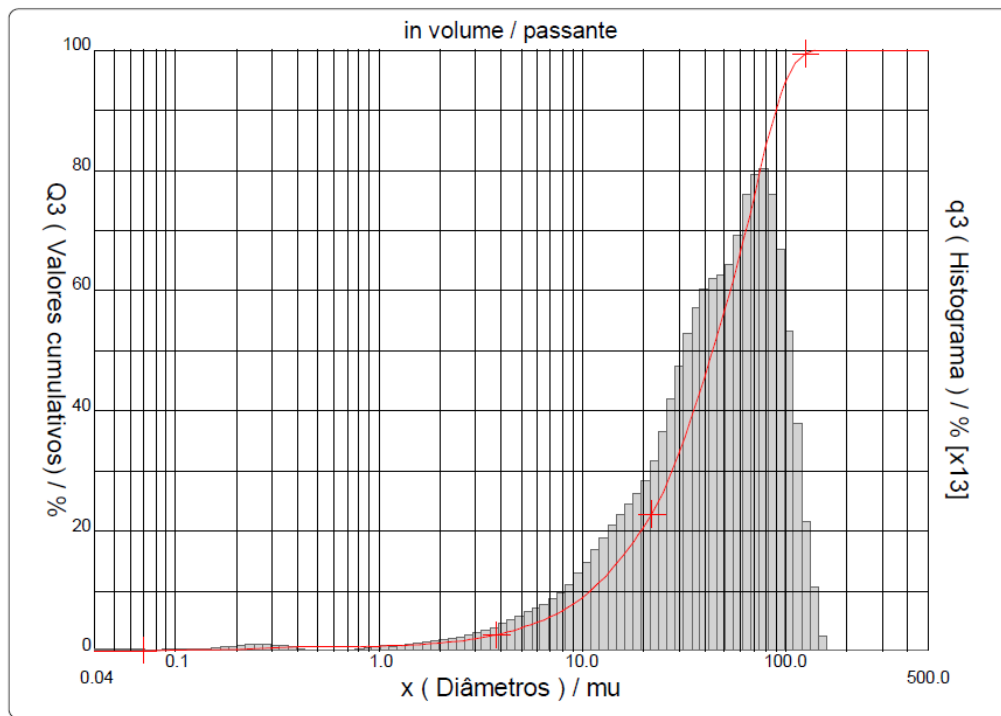


Figura B.12: Distribuição granulométrica da amostra preparada AM-01 obtida por CI-LAS, na granulometria -100 μm .

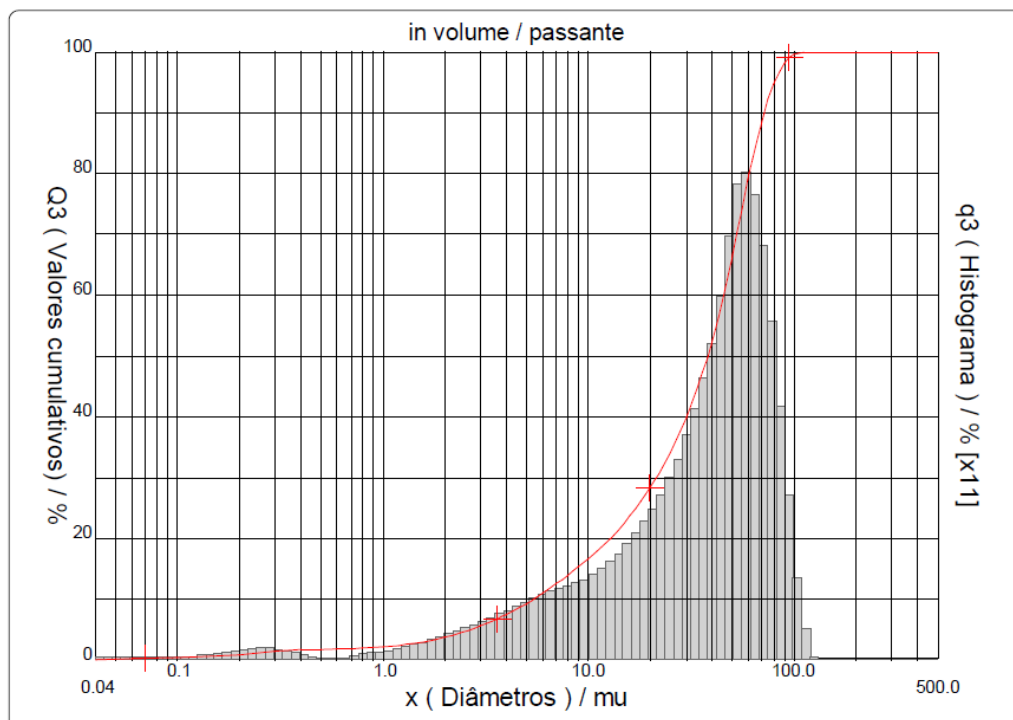


Figura B.13: Distribuição granulométrica da amostra preparada AM-03 obtida por CI-LAS, na granulometria -100 μm .

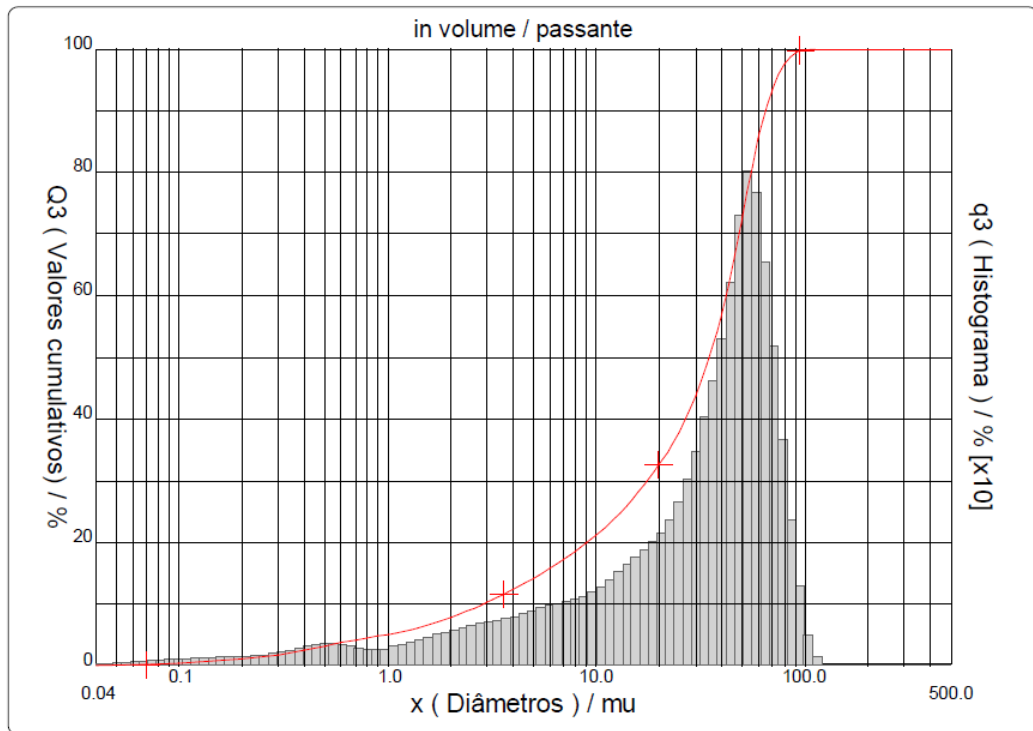


Figura B.14: Distribuição granulométrica da amostra preparada AM-04 obtida por CI-LAS, na granulometria -100 μ m.

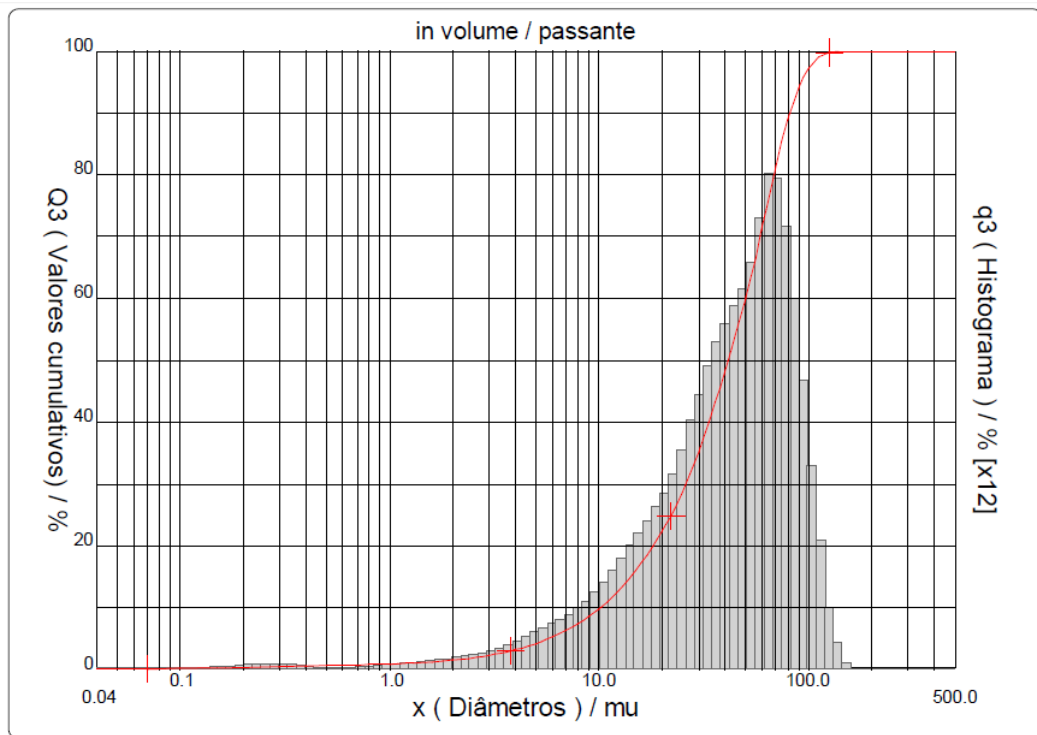


Figura B.15: Distribuição granulométrica da amostra preparada AM-05 obtida por CI-LAS, na granulometria -100 μ m.

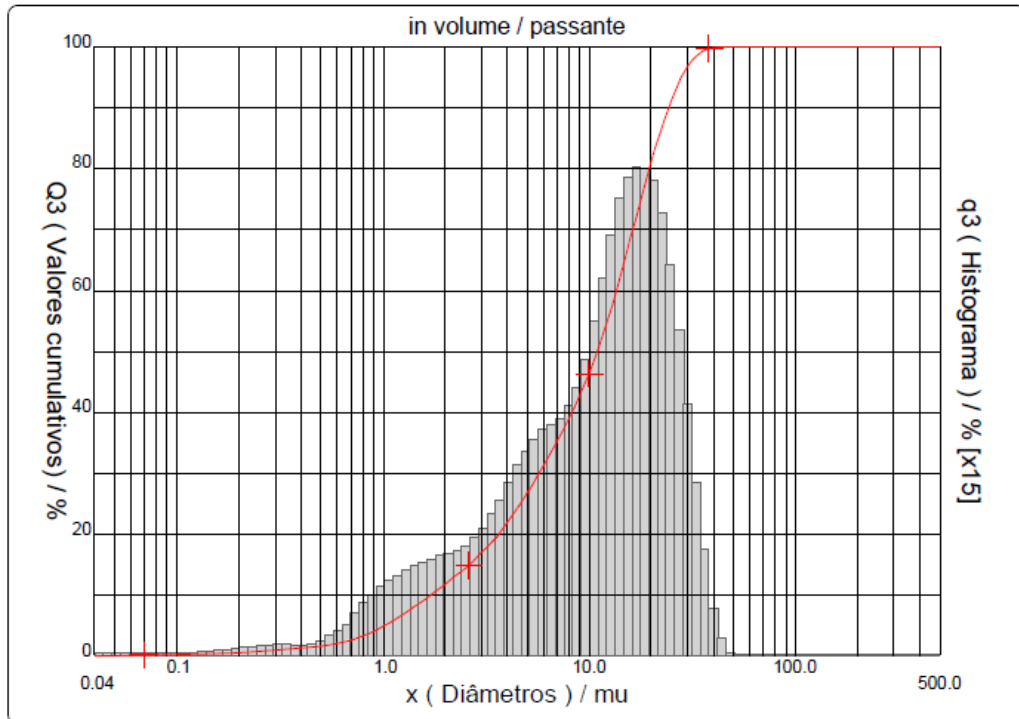


Figura B.16: Distribuição granulométrica da amostra preparada AM-01 obtida por CI-LAS, na granulometria $-40\mu\text{m}$.

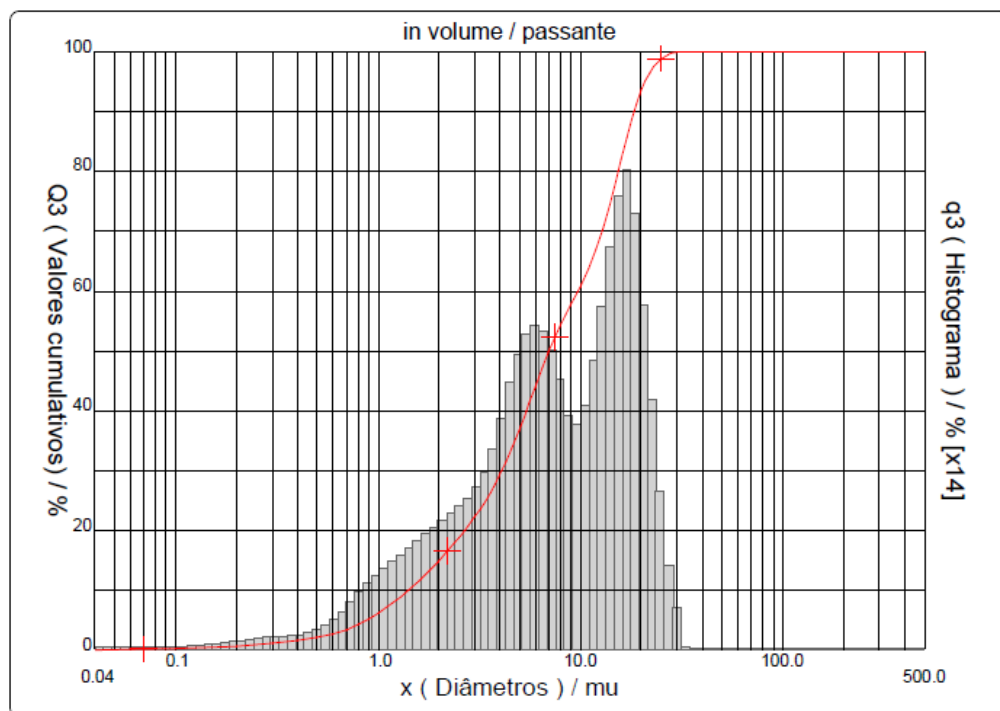


Figura B.17: Distribuição granulométrica da amostra preparada AM-02 obtida por CI-LAS, na granulometria $-40\mu\text{m}$.

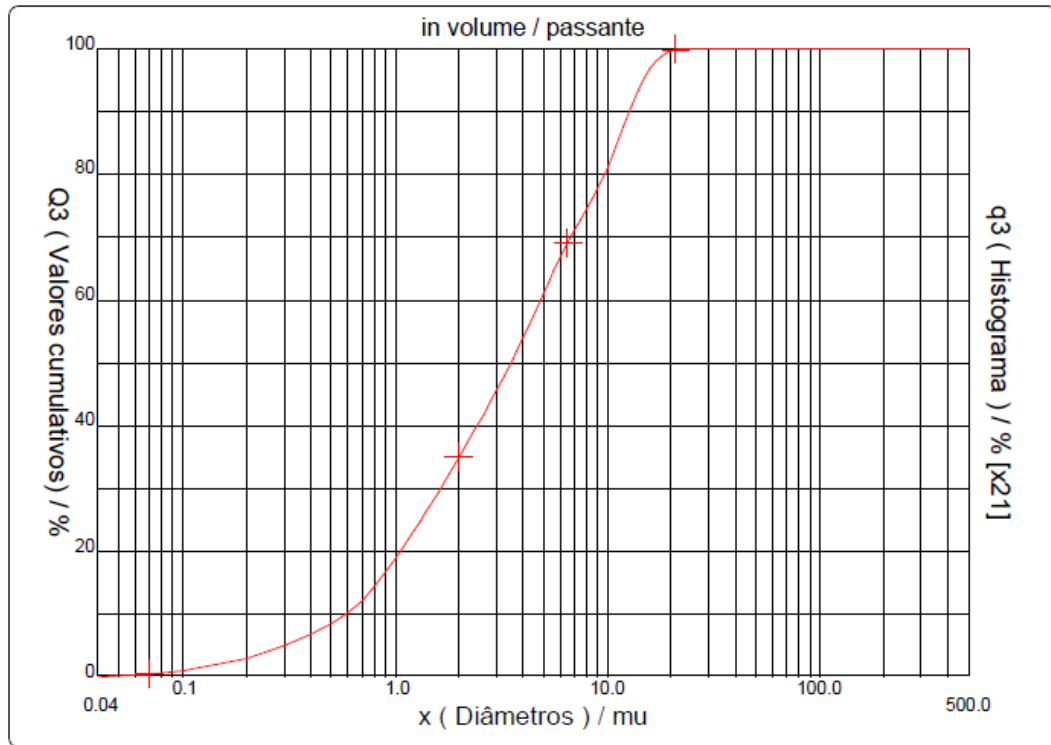


Figura B.18: Distribuição granulométrica da amostra preparada AM-03 obtida por CI-LAS, na granulometria -40μm.

APÊNDICE C – Resultados gráficos da oxidação em coluna

1. Liberação dos elementos Fe, As e S durante os ensaios de oxidação em coluna das amostras na faixa granulométrica -100 μm

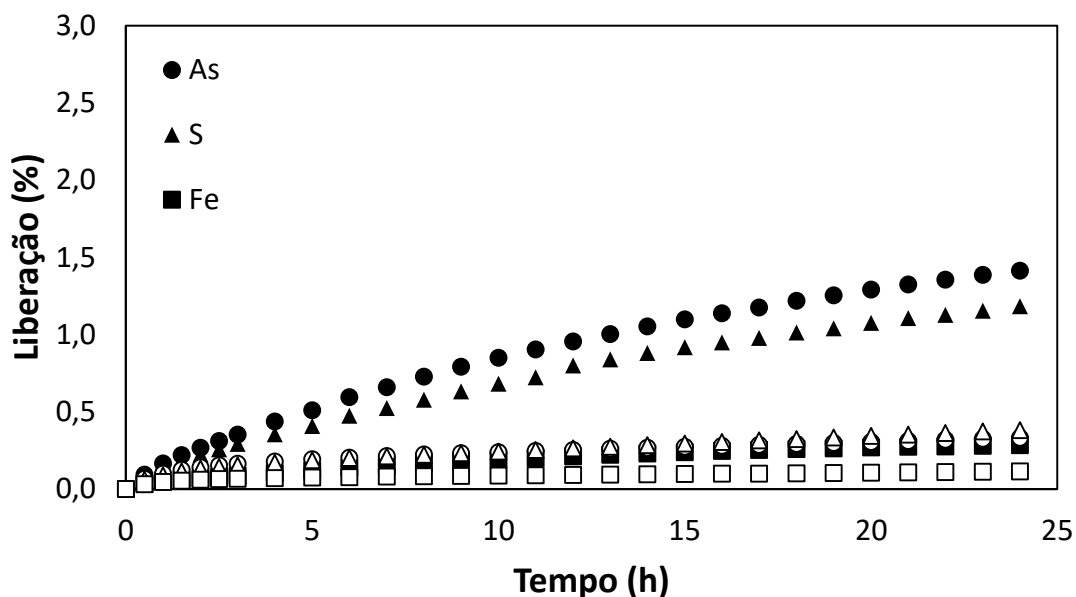


Figura C.1: % liberação dos elementos durante o ensaio de oxidação de AM-01 ($d_{50}\sim 42\mu\text{m}$) em ensaios em coluna, pH_i 7 e $T=25\pm 2^\circ\text{C}$. Símbolo fechado 100% O₂; símbolo aberto 100% N₂.

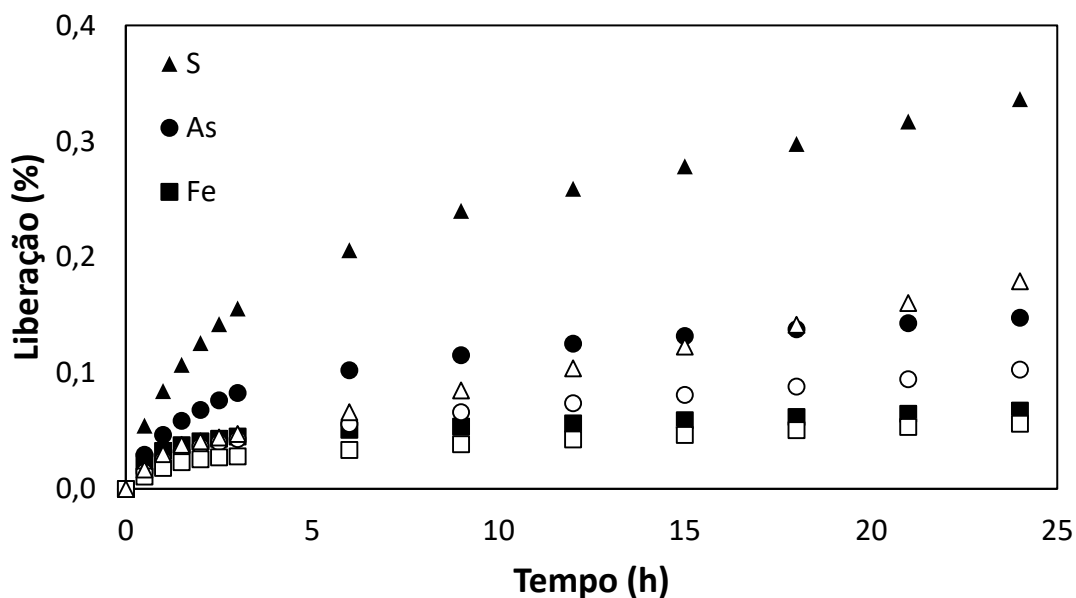


Figura C.2: % liberação dos elementos durante o ensaio de oxidação de AM-03 ($d_{50}\sim 38\mu\text{m}$) em ensaios em coluna, pH_i 7 e $T=25\pm 2^\circ\text{C}$. Símbolo fechado 100% O₂; símbolo aberto 100% N₂.

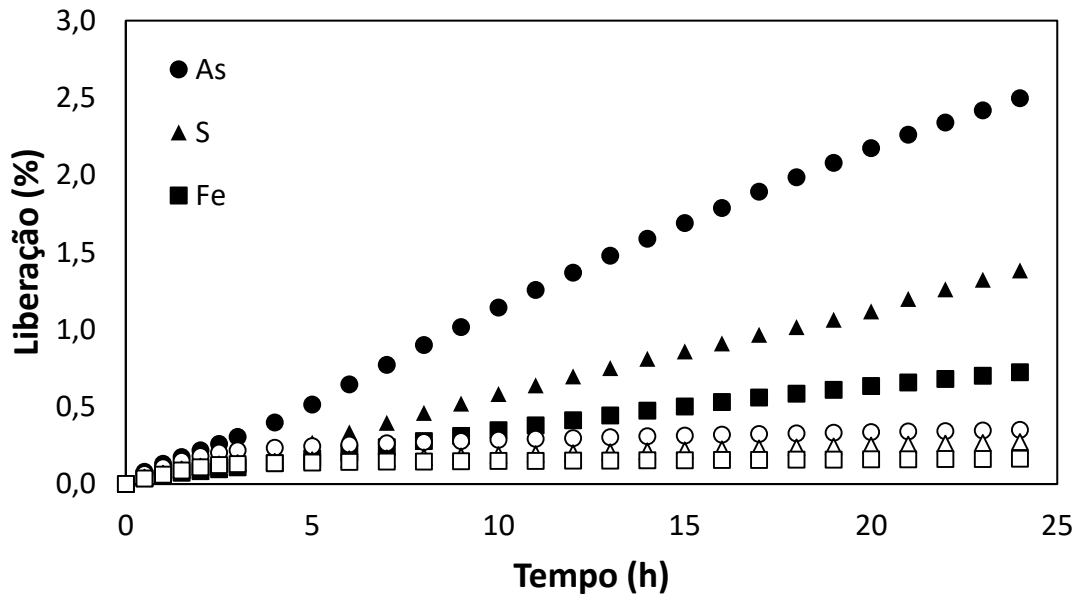


Figura C.3: % liberação dos elementos durante o ensaio de oxidação de AM-04 ($d_{50} \sim 35 \mu\text{m}$) em ensaios em coluna, pH_i 7 e $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$. Símbolo fechado 100% O₂; símbolo aberto 100% N₂.

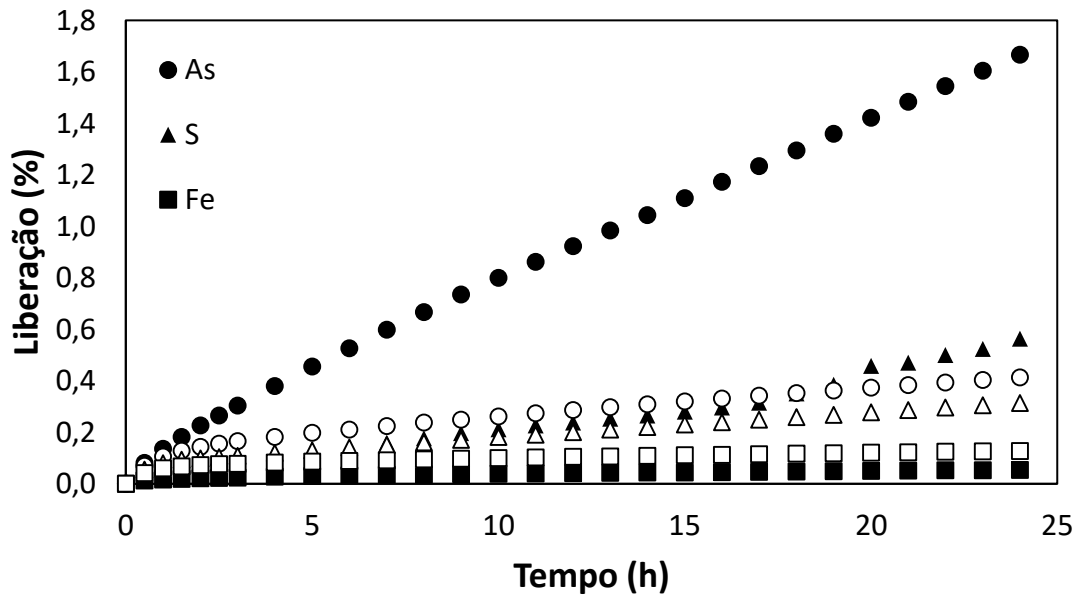


Figura C.4: % liberação dos elementos durante o ensaio de oxidação de AM-05 ($d_{50} \sim 50 \mu\text{m}$) em ensaios em coluna, pH_i 7 e $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$. Símbolo fechado 100% O₂; símbolo aberto 100% N₂.

Tabela C.1: Especificação química dos produtos de oxidação dos experimentos com amostras (<100µm) AM-01, AM-03, AM-04 e AM-05.

AMOSTRA	CONDIÇÃO	TEMPO (h)	As(III) (µg/kg)	As(V) (µg/kg)	As _{total} AFS (µg/kg)	As _{total} ICP-OES (µg/kg)	%As(III)
AM-01	pH 7 - 100% O ₂	0,5	5995,50	1317,86	7313,36	10381,55	82,0%
		8,0	3536,82	790,93	4327,75	6853,99	81,7%
		16,0	2617,94	362,59	2980,53	4662,61	87,8%
		24,0	1066,32	298,37	1364,69	2005,77	78,1%
AM-01*	pH 7 - 100% O ₂	0,5	10114,84	780,61	10895,45	10201,19	92,8%
		8,0	3573,06	445,11	4018,16	4352,50	88,9%
		16,0	2328,86	434,56	2763,43	2933,55	84,3%
		24,0	1863,21	291,09	2154,29	2429,04	86,5%
AM-01	pH 7 - 100% N ₂	0,5	7224,20	1044,48	8268,68	8638,01	87,4%
		8,0	570,13	89,25	659,38	654,27	86,5%
		16,0	441,51	62,18	503,69	468,05	87,7%
		24,0	601,19	85,30	686,49	620,53	87,6%
AM-01*	pH 7 - 100% N ₂	0,5	6322,34	1242,70	7565,03	7546,50	83,6%
		8,0	295,94	103,18	399,12	360,86	74,1%
		16,0	208,08	81,33	289,41	215,88	71,9%
		24,0	150,70	56,97	207,67	164,01	72,6%
AM-03	pH 7 - 100% O ₂	0,5	18010,75	2945,76	20956,51	18504,98	85,9%
		6,0	3368,72	497,00	3865,71	8769,57	87,1%
		12,0	1642,12	307,76	1949,88	3918,93	84,2%
		24,0	1882,27	334,77	2217,04	2012,26	84,9%
AM-03*	pH 7 - 100% O ₂	0,5	18523,47	13145,54	31669,01	-	58,5%
		6,0	3969,48	1024,19	4993,67	-	79,5%
		12,0	1946,16	561,49	2507,65	-	77,6%
		24,0	4428,91	1304,62	5733,52	-	77,2%
AM-03	pH 7 - 100% N ₂	0,5	38866,78	7992,94	46859,72	41408,10	82,9%
		2,3	6753,21	0,00	6753,21	8439,50	100,0%
		5,1	2719,42	539,65	3259,07	3114,95	83,4%
		9,5	1472,95	343,43	1816,38	1718,42	81,1%
		23,2	776,27	40,18	816,45	664,7	95,1%

AM-03*	pH 7 - 100% N ₂	0,5	35733,00	15271,57	51004,57	66530,35	70,1%
		2,0	17496,95	4167,52	21664,47	25914,86	80,8%
		6,0	4947,75	748,68	5696,43	6669,12	86,9%
		12,0	2842,98	751,74	3594,72	4492,58	79,1%
		24,0	628,39	170,02	798,41	1095,06	78,7%
AM-04	pH 7 - 100% O ₂	0,5	2593,13	297,74	2890,87	4963,47	89,7%
		8,0	3934,53	587,15	4521,68	6244,69	87,0%
		16,0	3839,85	608,18	4448,03	5489,99	86,3%
		24,0	2924,43	516,99	3441,42	4254,09	85,0%
AM-04*	pH 7 - 100% O ₂	0,5	1770,46	432,90	2203,36	2574,53	80,4%
		8,0	101,78	13,14	114,92	129,94	88,6%
		16,0	229,17	55,02	284,20	282,24	80,6%
		24,0	241,27	98,69	339,96	356,14	71,0%
AM-04	pH 7 - 100% N ₂	0,5	448,72	60,12	508,84	666,91	88,3%
		8,0	92,66	3,76	96,42	122,32	96,1%
		16,0	54,05	24,63	78,67	109,11	68,7%
		24,0	13,52	-0,86	12,65	0,00	-
AM-04*	pH 7 - 100% N ₂	0,5	6214,97	3175,09	9390,06	11054,47	66,1%
		8,0	156,81	77,18	233,99	419,28	67,0%
		16,0	144,13	46,80	190,93	293,88	75,5%
		24,0	147,85	54,26	202,11	286,32	73,2%
AM-05	pH 7 - 100% O ₂	0,5	12801,06	1060,47	13861,53	16985,76	92,3%
		8,0	4958,62	825,34	5783,96	7341,86	85,7%
		16,0	3994,63	473,45	4468,08	5776,57	89,4%
		24,0	7157,11	790,81	7947,92	11238,72	90,1%
AM-05	pH 7 - 100% N ₂	0,5	11272,06	1162,36	12434,42	10334,6	90,7%
		8,0	1155,13	102,05	1257,18	931,8	91,9%
		16,0	1030,08	115,39	1145,47	874,8	89,9%
		24,0	882,69	0,00	882,69	913,3	100,0%
AM-05*	pH 7 - 100% N ₂	0,5	8132,97	1961,67	10094,64	9413,3	80,6%
		8,0	885,52	64,50	950,02	915,2	93,2%
		16,0	748,25	77,74	825,99	740,2	90,6%
		24,0	697,14	108,39	805,53	722,3	86,5%

*Replicatas

2. Variação de pH e Eh durante os ensaios de oxidação em coluna das amostras ricas em arsenopirita

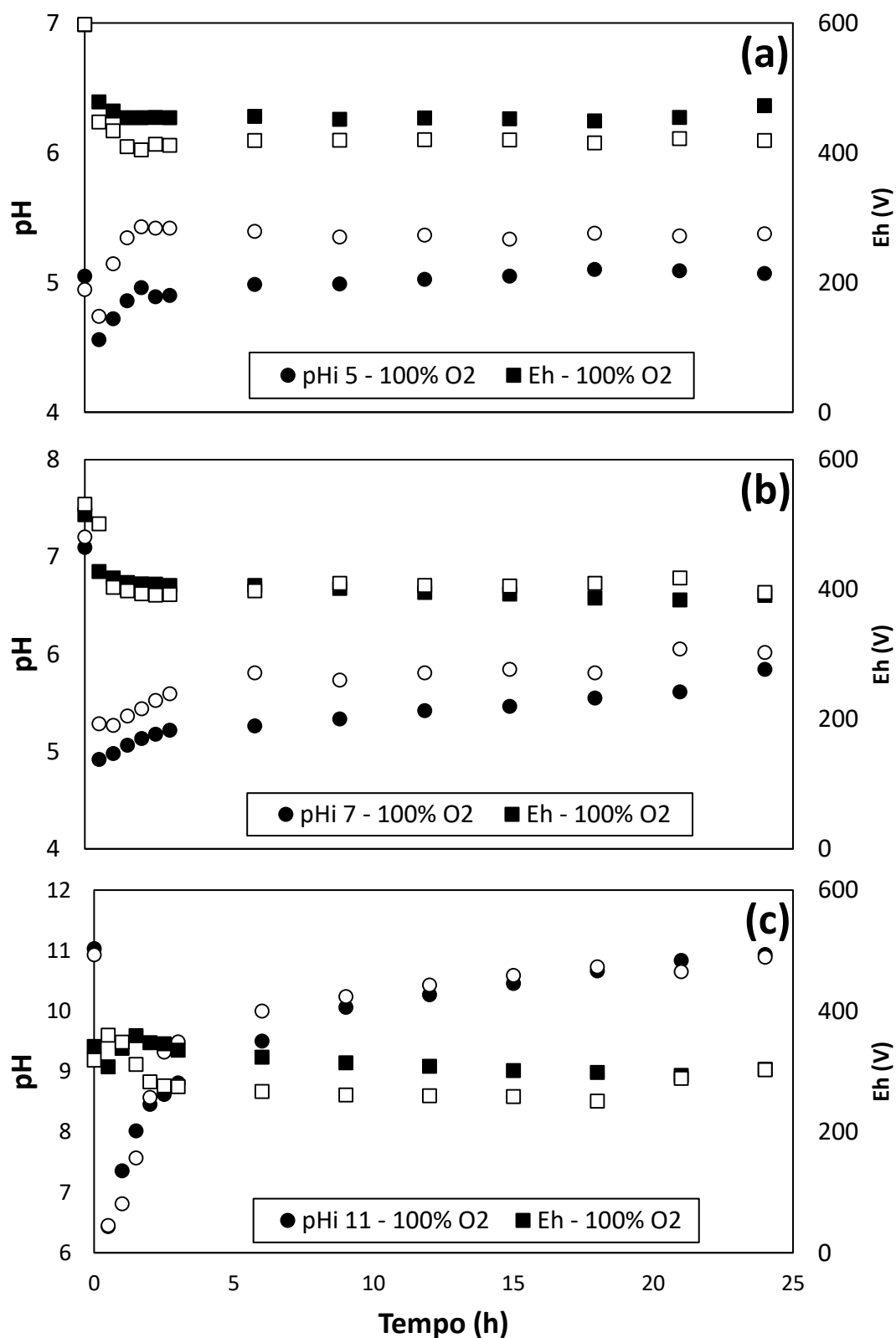


Figura C.5: Variação de pH e Eh da AM-01 ($d_{50}=11\mu\text{m}$) no ensaio de pH_i (a) 5, (b) 7 e (c) 11 e 100% de oxigênio, $25\pm 2^\circ\text{C}$. Símbolo fechado 100% O₂; símbolo aberto 100% N₂.

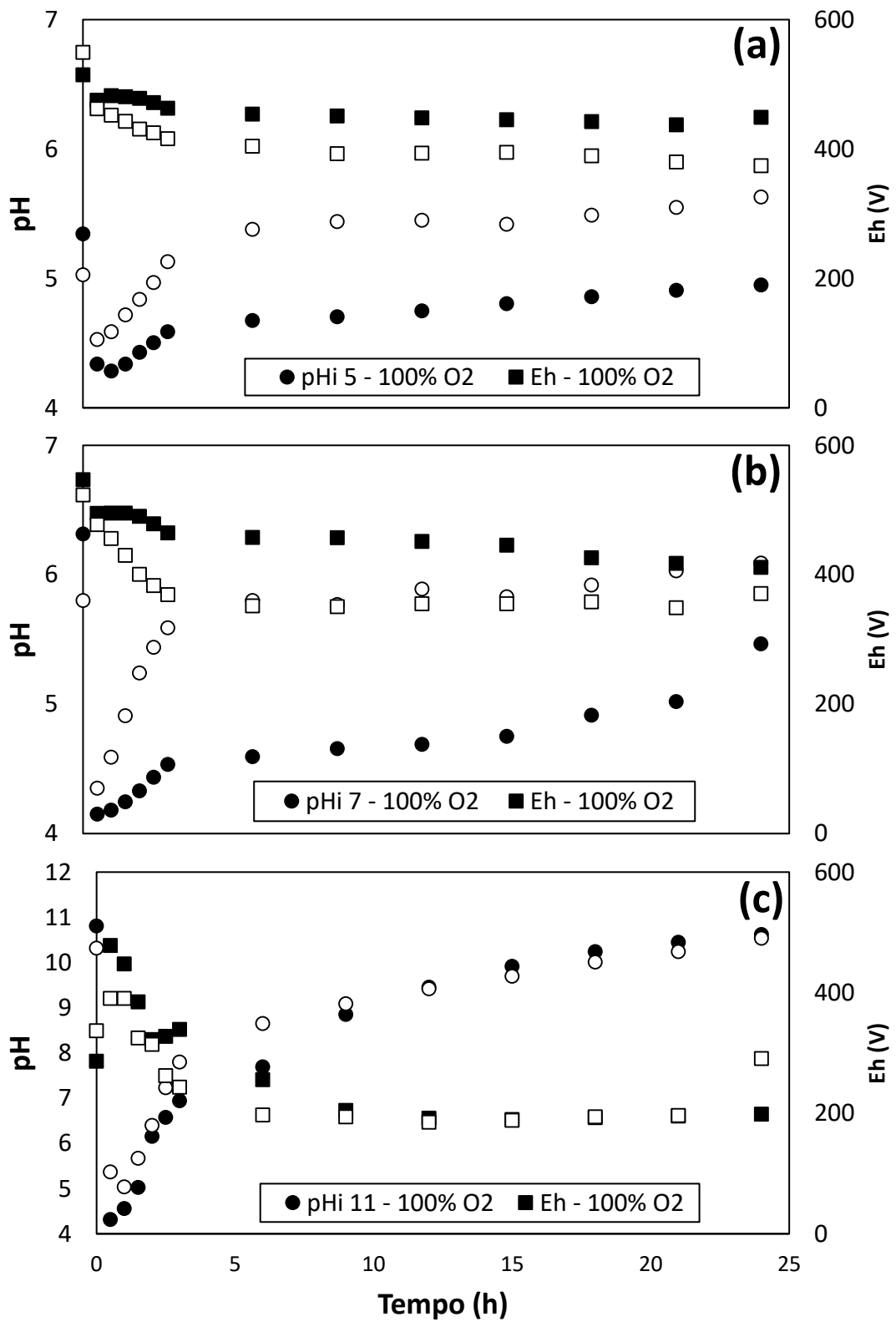


Figura C.6: Variação de pH e Eh da AM-02 ($d_{50}=7\mu\text{m}$) no ensaio de pHi (a) 5, (b) 7 e (c) 11 e 100% de oxigênio, $25\pm 2^\circ\text{C}$. Símbolo fechado 100% O₂; símbolo aberto 100% N₂.

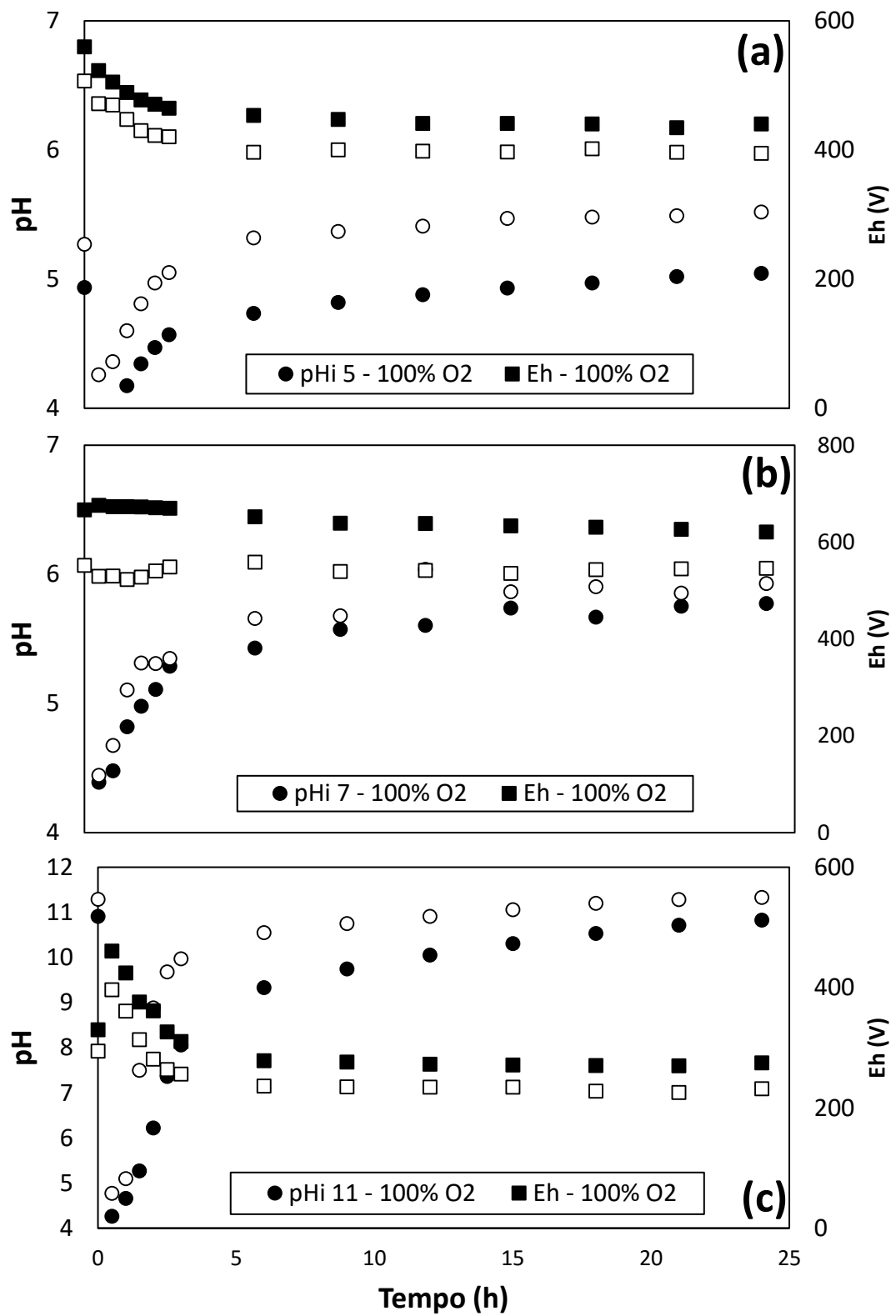


Figura C.7: Variação de pH e Eh da AM-03 ($d_{50}=4\mu\text{m}$) no ensaio de pH_i (a) 5, (b) 7 e (c) 11 e 100% de oxigênio, $25\pm 2^\circ\text{C}$. Símbolo fechado 100% O_2 ; símbolo aberto 100% N_2 .

3. % liberação de Fe durante os ensaios de oxidação das amostras AM-01, AM-02 e AM-03

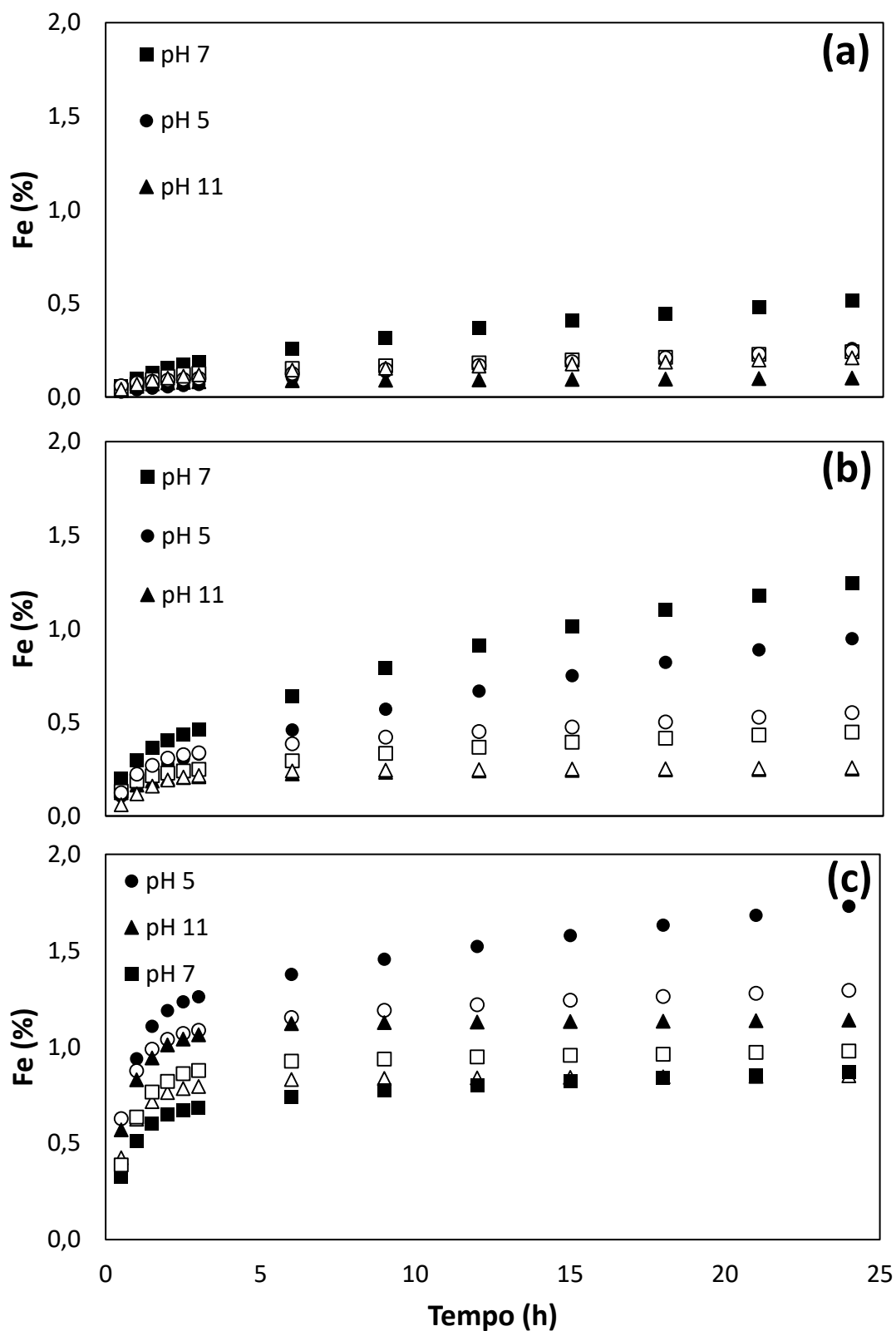


Figura C.8: Liberação de ferro nas condições de pH_i 5, 7 e 11, presença e ausência de oxigênio da amostra (a) AM-01 (d₅₀~11μm), (b) AM-02 (d₅₀~7μm) e (c) AM-03 (d₅₀~4μm) em ensaios em coluna e T=25±2°C. Símbolo fechado 100% O₂; símbolo aberto 100% N₂.

4. Resultados da oxidação da amostra AM-03

A amostra de arsenopirita referida AM-03 teve sua composição determinada por DRX e MEV-MLA, de 98,5% de arsenopirita. A amostra preparada para os ensaios teve como diâmetro médio das partículas 4 μ m, área superficial específica 0,533m².g⁻¹ e estequiometria Fe_{1,03}As_{0,92}S_{1,14}.

Em todos os casos, observa-se uma queda acentuada de pH nas primeiras horas como indicado no texto. A %As liberado ao final dos experimentos variou na faixa de 1,8 – 3,8% As na faixa de pH estudada. O Eh dos experimentos estabilizou-se em 0,44 (pH_i 5), 0,63 (pH_i 7) e 0,28 (pH_i 11). Na ausência de oxigênio, observa-se uma queda de pH nas primeiras horas e o Eh dos experimentos estabilizou-se em 0,40 (pH_i 5), 0,60 (pH_i 7) e 0,23 (pH_i 11). A liberação de arsênio foi maior em pH_i 11, e em meio circumneuro observa-se a semelhança dos ensaios.

A liberação de ferro durante a oxidação em coluna da amostra AM-03 foi maior em pH_i 5, porém os valores estão próximos ao erro experimental e na faixa de 10⁻³mol.L⁻¹; o que se mostra coerente com a esperada precipitação do oxihidróxidos de ferro na faixa de pH estudada.

Na saturação da solução com O₂ a taxa de liberação de arsênio atinge 10^{-8,8}mol.m⁻².g⁻¹ em pH_i 5 e 11 e 10^{-9,3}mol.m⁻².g⁻¹ em pH_i 7. Enquanto que na ausência de O₂ a taxa tem valores baixos como 10^{-9,1}mol.m⁻².g⁻¹ em pH_i 5 e 11 e 10^{-9,5}mol.m⁻².g⁻¹ em pH_i 7. No tratamento estatísticos destes dados, os testes de hipótese F e t foram feitos com intervalo de confiança de 95%. Os resultados indicaram que as taxas (pH_i 5 e 11 com 100% O₂) são significativamente iguais (p-valor 0,977) mostrando assim que as taxas de liberação de As foram iguais em pH_i 5 e 11. Concluindo assim a ausência da influência do pH na dissolução da fase mineral. A taxa obtida em pH 7 é inferior às demais. Após a quantificação do As adsorvido, os resultados mostraram que a quantidade de arsênio total liberada aumentou de 3,3 para 6,1% (pH_i 5), de 1,3 para 3,3% (pH_i 7) e 4,1 para 6,2% (pH_i 11) nos ensaios com O₂.

APÊNDICE D – Resultados gráficos da caracterização dos produtos da oxidação

1. Resultados da caracterização dos produtos por espectroscopia Raman

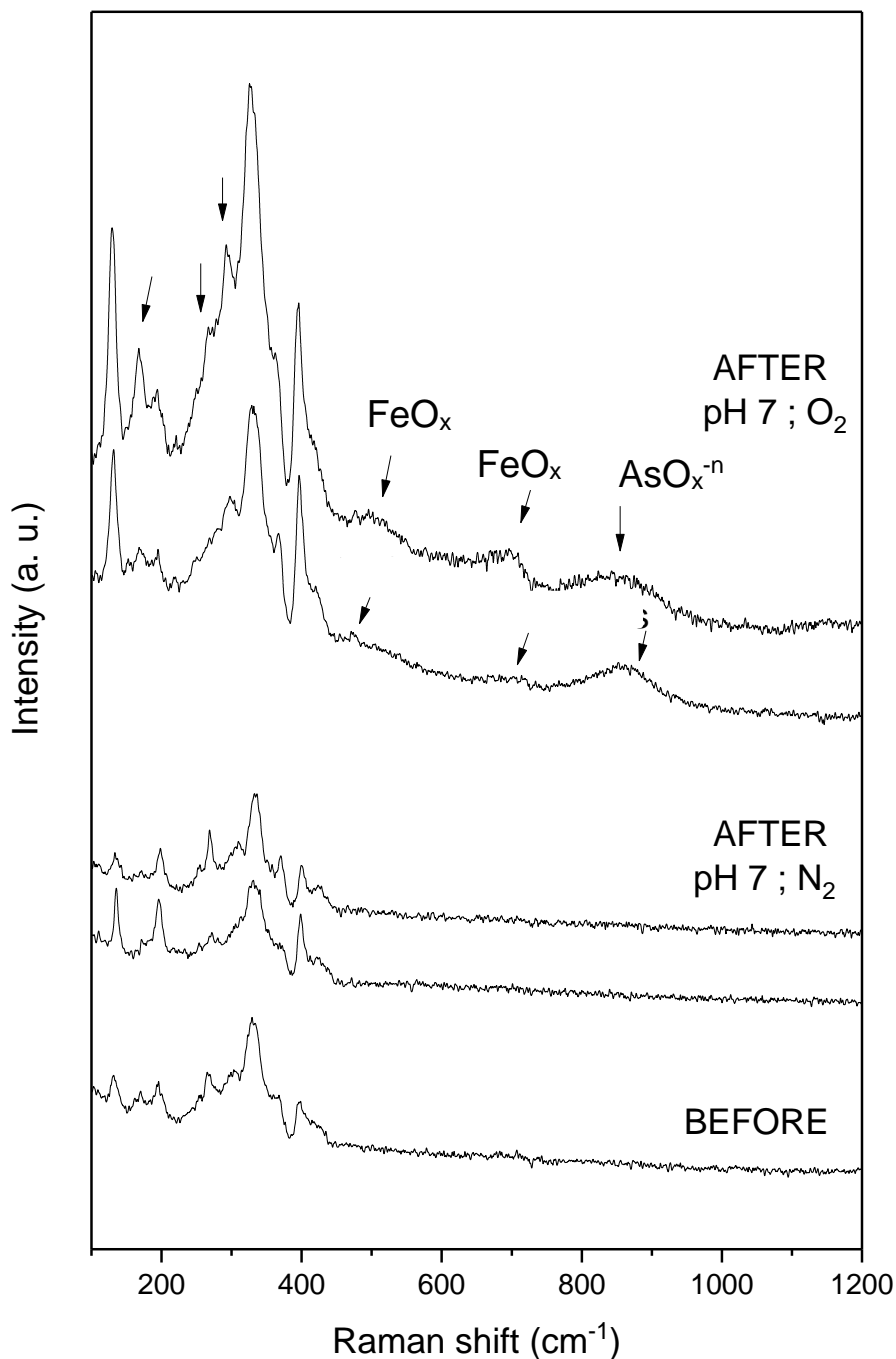


Figura D.1: Espectros Raman dos resíduos sólidos de AM-01 ($d_{50} \sim 42 \mu\text{m}$) submetida a oxidação em pH 7 com 0 e 100% O₂, $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$. O espectro inferior representa a fase de arsenopirita anteriormente à oxidação. Os espectros superiores apresentam os produtos após a reação de oxidação. FeO_x: Fe-oxihidróxidos 490 e 690 cm⁻¹ e AsO_x⁻ⁿ e AsO_x: arsenatos/arsenitos 860 cm⁻¹.

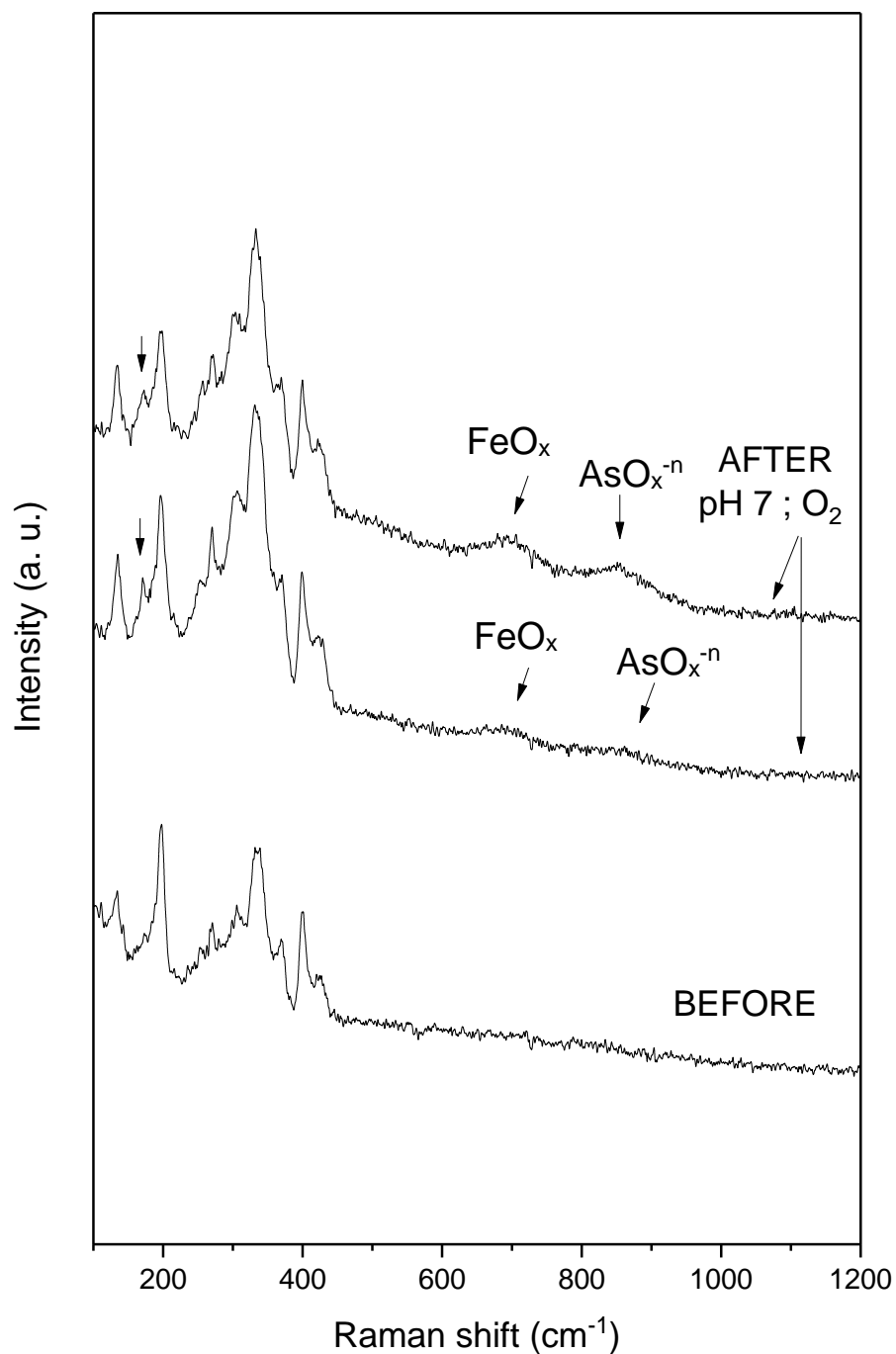


Figura D.2: Espectros Raman dos resíduos sólidos de AM-05 ($d_{50} \sim 50 \mu\text{m}$) submetida a oxidação em pH 7 com 100% O_2 , $T=25 \pm 2^\circ\text{C}$. O espectro inferior representa a fase de arsenopirita anteriormente à oxidação. Os dois espectros superiores apresentam os produtos após a reação de oxidação. FeO_x : Fe-oxihidróxidos $680\text{-}700\text{cm}^{-1}$ e AsO_x^{-n} e AsO_x : arsenatos/arsenito em 860cm^{-1} .

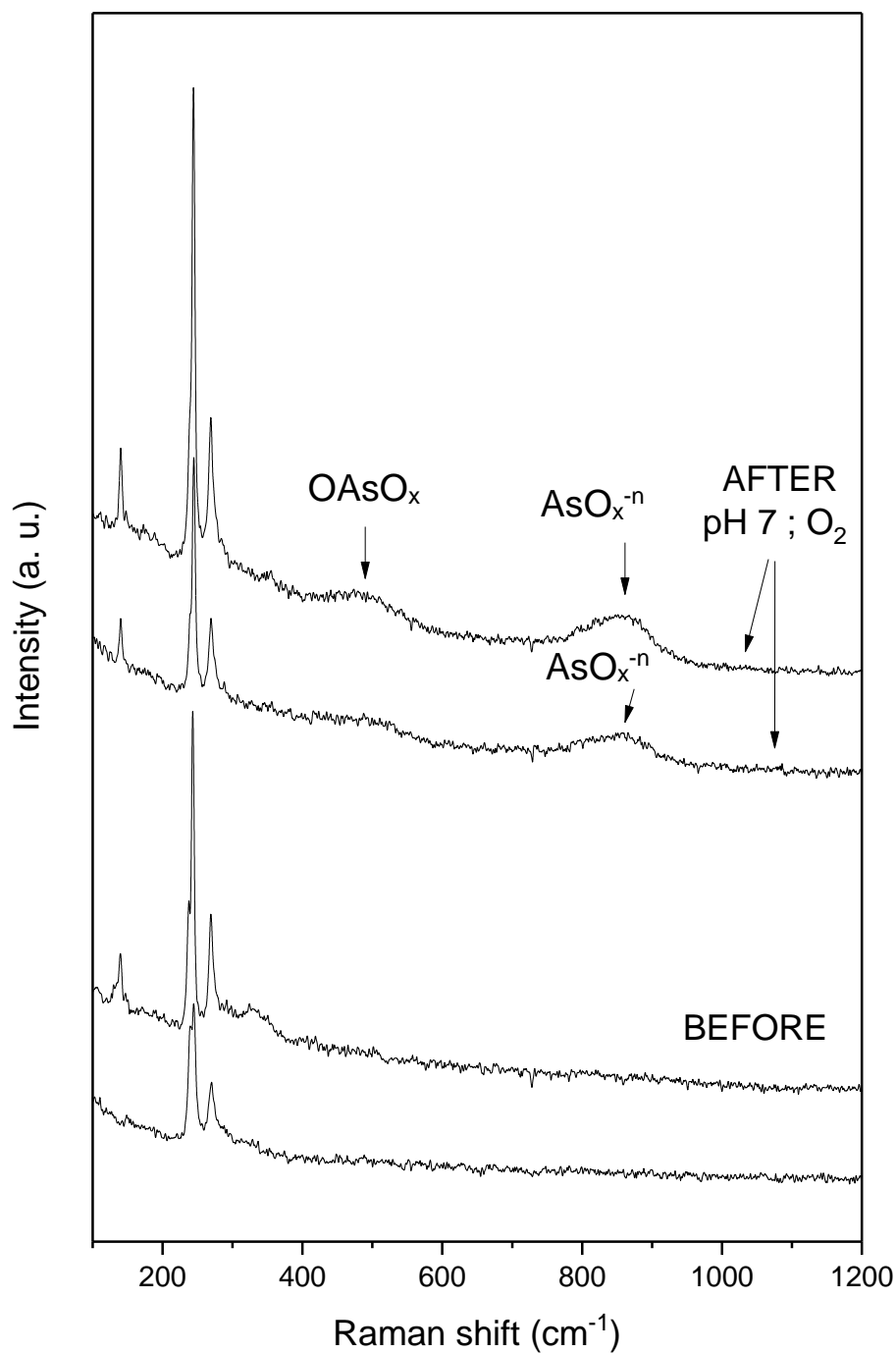


Figura D.3: Espectros Raman dos resíduos sólidos de AM-05 ($d_{50} \sim 50 \mu\text{m}$) submetida a oxidação em pH 7 com 100% O₂, $T=25 \pm 2^\circ\text{C}$. O espectro inferior representa a fase de lollingita anteriormente à oxidação. Os dois espectros superiores apresentam os produtos após a reação de oxidação. OAsO_x: óxidos de O-As-O em 470cm^{-1} e AsO_x⁻ⁿ e AsO_x: arsenatos/arsenito em 860cm^{-1} .

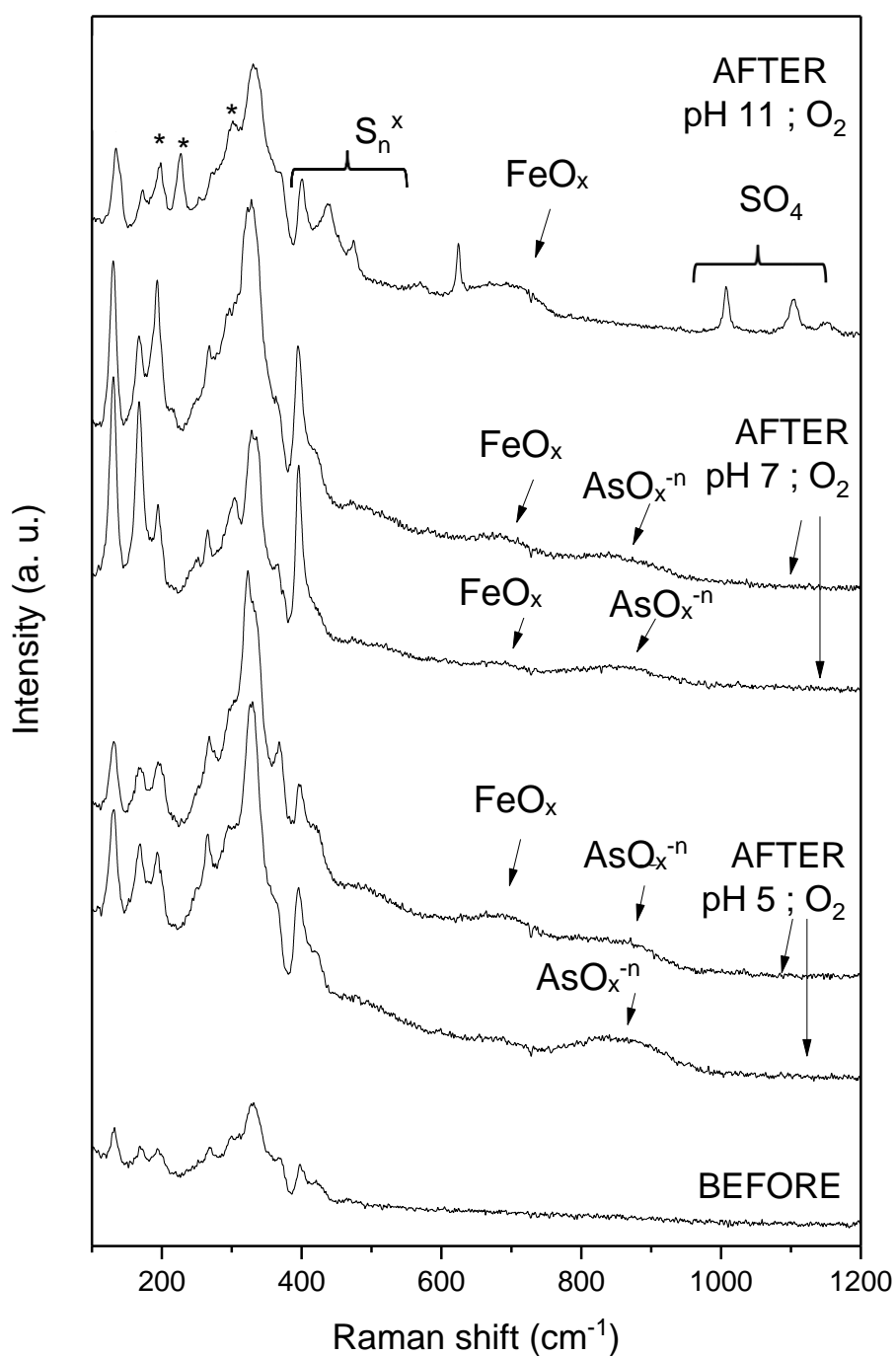


Figura D.4: Espectros Raman dos resíduos sólidos de AM-01 ($d_{50} \sim 11 \mu m$) submetida a oxidação em pH 5, 7 e 11 com 100% O₂, $T = 25 \pm 2^\circ C$. FeO_x : Fe-oxihidróxidos 680-700 cm⁻¹; AsO_x^{-n} e AsO_x : arsenato/arsenito em 860 cm⁻¹; S_n^x (441, 474, 623 cm⁻¹); SO_4^{2-} espécies de sulfato (1008, 1130 e 1150 cm⁻¹).

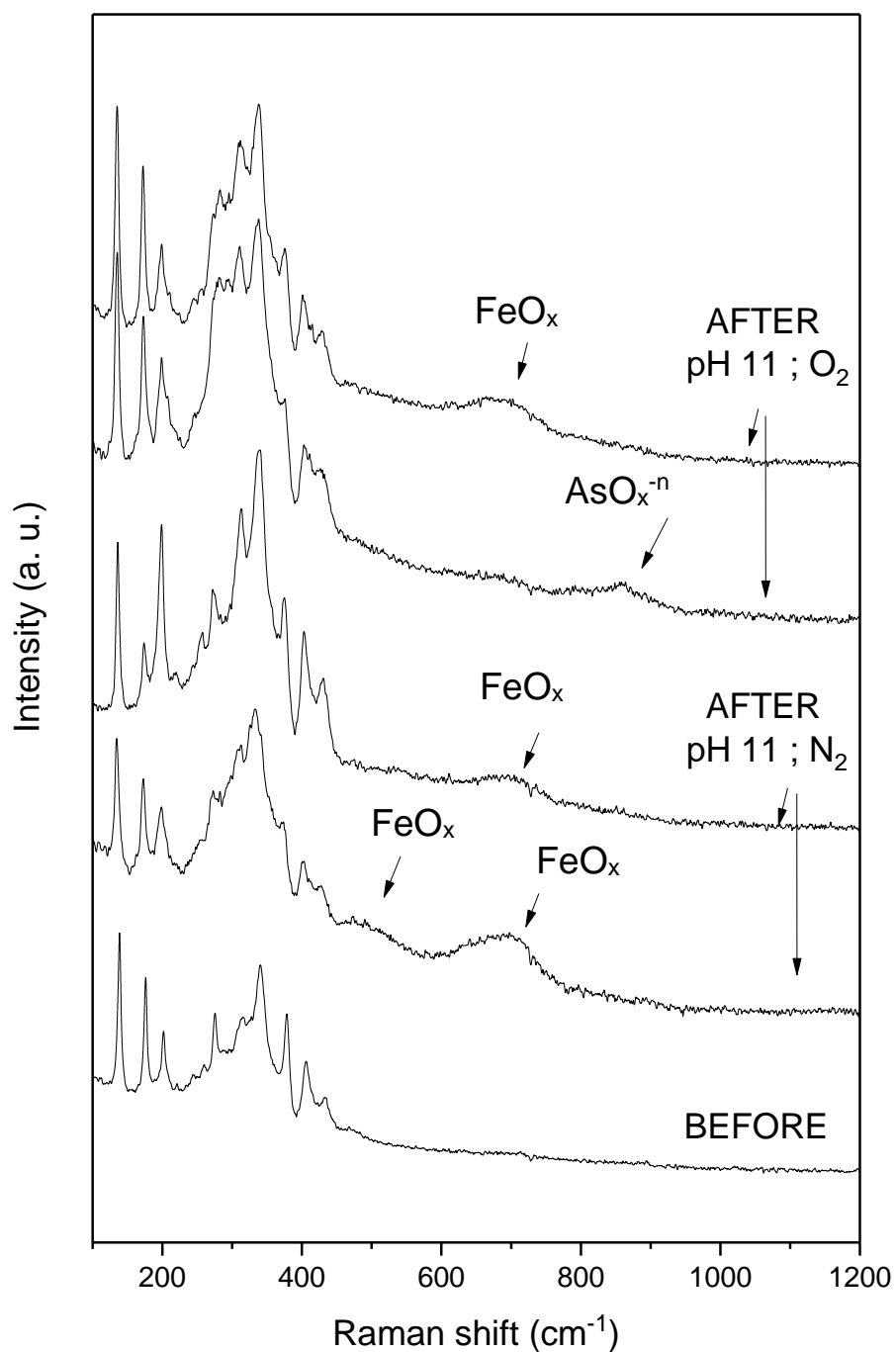


Figura D.5: Espectros Raman dos resíduos sólidos de AM-02 ($d_{50} \sim 7 \mu\text{m}$) submetida a oxidação em pH 11 com 0 e 100% O_2 , $T=25 \pm 2^\circ\text{C}$. FeO_x : Fe-oxihidróxidos 690cm^{-1} e AsO_x^{-n} e AsO_x : arsenatos/arsenito 860cm^{-1} .

APÊNDICE E – Resultados compilados MLA

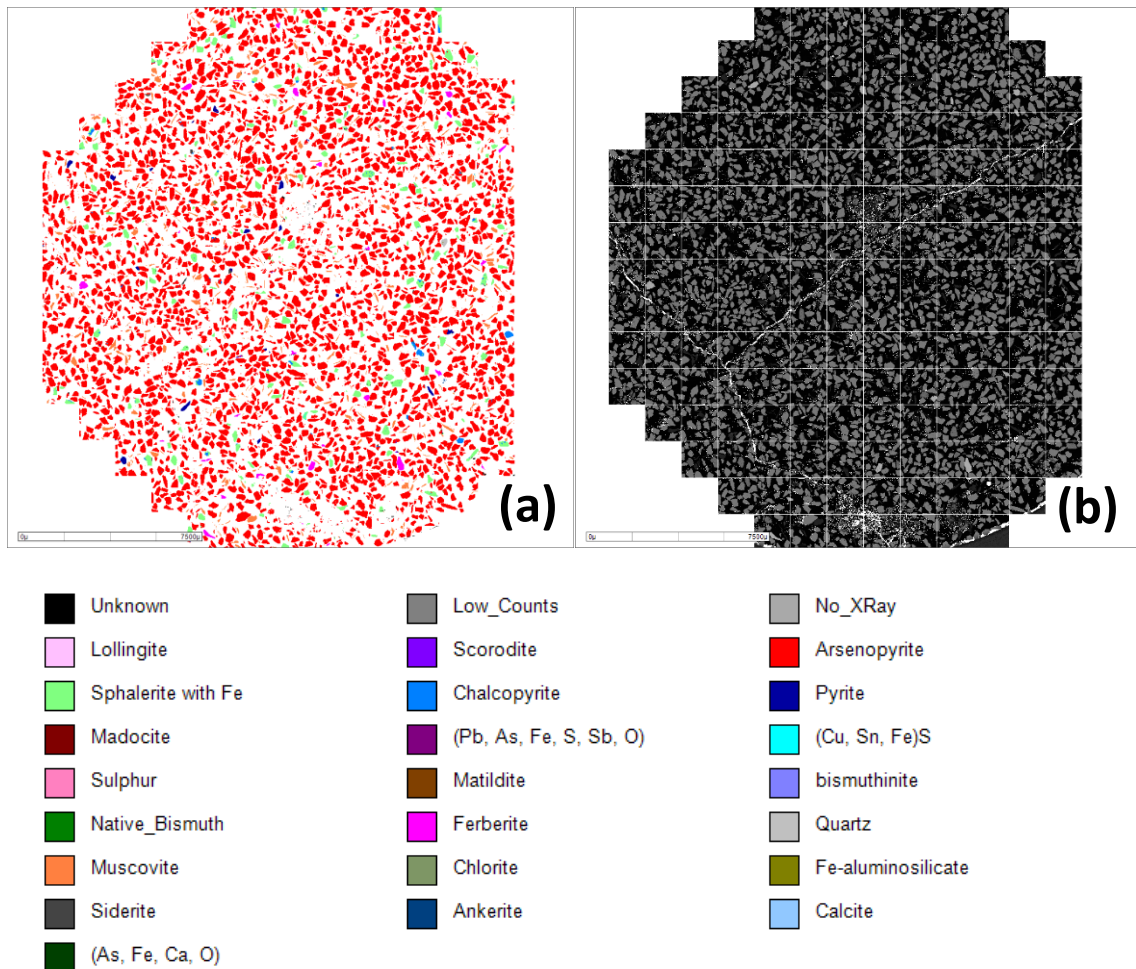
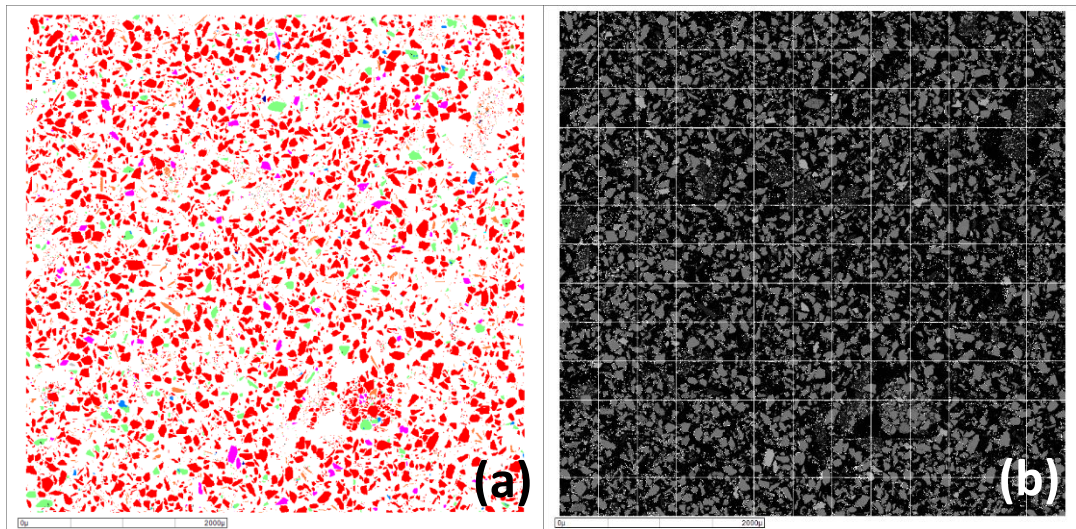


Figura E.1: Amostra AM-01 (bruta 200-300 μ m). Área analisada da seção polida (a) imagem das partículas classificadas pelo software MLA; (b) imagem de elétrons retro-espalhados MEV, mostrando os diferentes tons de cinza das partículas. Legenda: fases identificadas e suas respectivas cores.

Tabela E.1: Análise modal completa obtida por MLA para amostra AM-01 (bruta 200-300µm).

Mineral	Wt%	Area%	Area (micron)	Particle Count	Grain Count
Unknown	0,00	0,14	199829,31	143	150
Low_Counts	0,00	0,15	209971,26	452	462
No_XRay	0,00	0,00	3036,35	128	129
Lollingite	0,05	0,04	59631,80	39	39
Scorodite	0,01	0,02	26071,66	8	10
Arsenopyrite	91,77	87,13	121699577,79	4985	5074
Sphalerite with Fe	3,49	4,97	6935622,95	398	433
Chalcopyrite	0,37	0,51	707078,06	126	178
Pyrite	0,37	0,43	594465,94	29	29
Madocite	0,00	0,00	106,85	1	1
(Pb, As, Fe, S, Sb, O)	0,04	0,03	41591,78	32	37
(Cu, Sn, Fe)S	0,01	0,01	15288,61	4	16
Sulphur	0,00	0,00	676,72	1	1
Matildite	0,01	0,01	8459,04	16	20
bismuthinite	0,00	0,00	0,00	0	0
Native_Bismuth	0,01	0,01	12136,50	42	56
Ferberite	1,01	0,78	1095330,34	51	56
Quartz	0,02	0,05	71447,75	5	5
Muscovite	2,72	5,55	7748768,51	3366	3384
Chlorite	0,02	0,04	54431,72	21	28
Fe-aluminosilicate	0,02	0,03	43702,09	13	14
Siderite	0,06	0,08	113182,00	38	46
Ankerite	0,00	0,01	9705,64	10	13
Calcite	0,00	0,01	11370,73	8	11
(As, Fe, Ca, O)	0,01	0,01	18903,74	34	36
Total	100,00	100,00	139680387,15	9344	10228

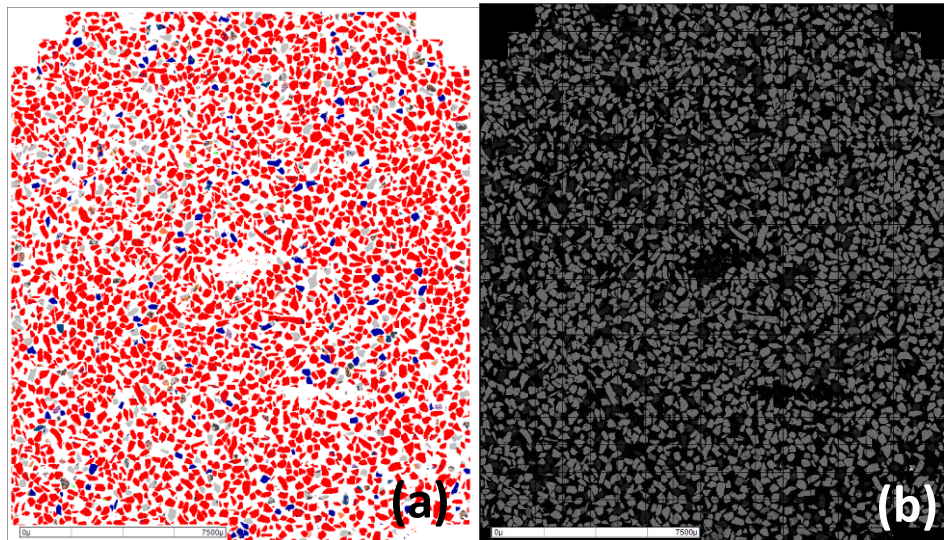


Unknown	Low_Counts	No_XRay
Lollingite	Scorodite	Arsenopyrite
Sphalerite with Fe	Chalcopyrite	Pyrite
Madocite	(Pb, As, Fe, S, Sb, O)	(Cu, Sn, Fe)S
Sulphur	Matildite	bismuthinite
Native_Bismuth	Ferberite	Quartz
Muscovite	Chlorite	Fe-aluminosilicate
Siderite	Ankerite	Calcite
(As, Fe, Ca, O)		

Figura E.2: Amostra AM-01 (preparada). Área analisada da seção polida (a) imagem das partículas classificadas pelo software MLA; (b) imagem de elétrons retroespalhados MEV, mostrando os diferentes tons de cinza das partículas. Legenda: fases identificadas e suas respectivas cores.

Tabela E.2: Análise modal completa obtida por MLA para amostra AM-01 (preparada).

Mineral	Wt%	Area%	Area (micron)	Particle Count	Grain Count
Unknown	0,00	0,35	27099,55	444	480
Low_Counts	0,00	0,00	212,59	14	14
No_XRay	0,00	0,01	1062,95	677	678
Lollingite	0,05	0,04	3056,39	15	15
Scorodite	0,00	0,00	160,83	2	2
Arsenopyrite	87,64	82,87	6364713,77	16098	16382
Sphalerite with Fe	4,66	6,60	506936,55	2157	2229
Chalcopyrite	0,42	0,58	44422,22	159	171
Pyrite	0,04	0,05	3853,32	14	14
Madocite	0,00	0,00	44,52	1	1
(Pb, As, Fe, S, Sb, O)	0,04	0,03	2289,51	32	34
(Cu, Sn, Fe)S	0,01	0,01	596,59	11	11
Sulphur	0,00	0,01	450,22	3	3
Matildite	0,00	0,00	292,17	12	12
bismuthinite	0,00	0,00	0,00	0	0
Native_Bismuth	0,00	0,00	50,09	10	11
Ferberite	3,98	3,07	235638,89	1087	1098
Quartz	0,02	0,04	3001,29	30	30
Muscovite	3,09	6,27	481628,98	8973	9035
Chlorite	0,01	0,01	993,94	21	21
Fe-aluminosilicate	0,01	0,02	1355,12	8	8
Siderite	0,00	0,00	97,39	3	3
Ankerite	0,00	0,00	23,93	3	3
Calcite	0,00	0,00	83,48	2	2
(As, Fe, Ca, O)	0,02	0,03	2520,46	82	85
Total	100,00	100,00	7680584,72	27582	30342

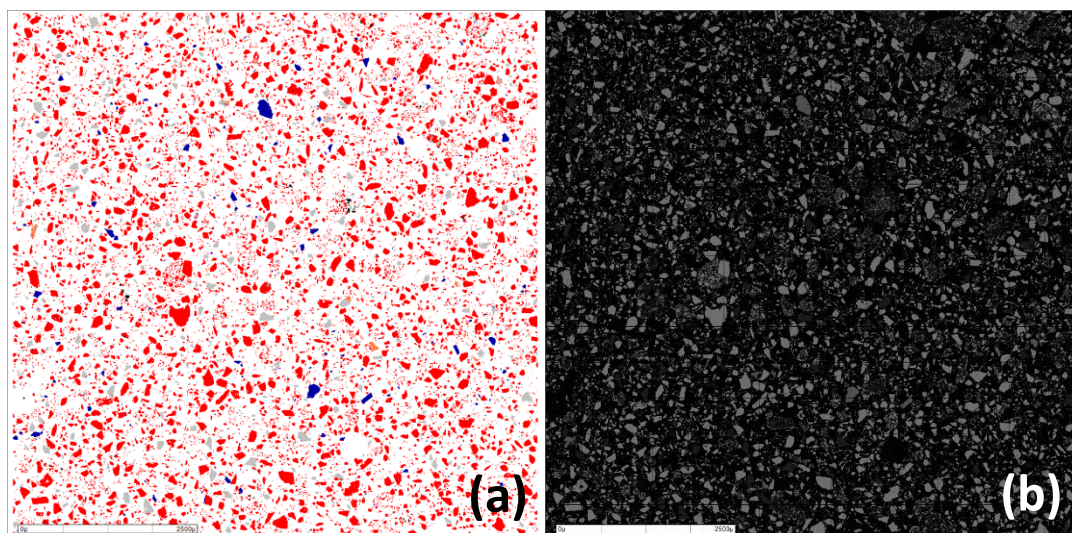


Unknown	Low_Counts	No_XRay
Scorodite	Arsenopyrite	Sphalerite with Fe
Chalcopyrite	Pyrite	Galena
Madocite	Native_Bismuth	Ferberite
Albite	Quartz	Muscovite
Biotite	Chlorite	Siderite
Ankerite	Calcite	Apatite
Rutile/Anatase	Ilmenite	

Figura E.3: Amostra AM-02 (bruta 200-300µm). Área analisada da seção polida (a) imagem das partículas classificadas pelo software MLA; (b) imagem de elétrons retro-espalhados MEV, mostrando os diferentes tons de cinza das partículas. Legenda: fases identificadas e suas respectivas cores.

Tabela E.3: Análise modal completa obtida por MLA para amostra AM-02 (bruta 200-300µm).

Mineral	Wt%	Area%	Area (micron)	Particle Count	Grain Count
Unknown	0,00	0,17	270711,97	250	332
Low_Counts	0,00	0,01	9438,20	35	41
No_XRay	0,00	0,00	399,69	42	42
Scorodite	0,00	0,00	1119,92	9	9
Arsenopyrite	90,51	84,30	131638926,80	3692	4035
Sphalerite with Fe	0,05	0,07	101786,09	68	112
Chalcopyrite	0,01	0,01	19766,79	65	114
Pyrite	3,51	3,96	6178954,80	519	1007
Galena	0,05	0,04	61100,94	150	271
Madocite	0,00	0,00	0,00	0	0
Native_Bismuth	0,00	0,00	0,00	0	0
Ferberite	0,00	0,00	94,98	1	1
Albite	0,08	0,18	274665,33	266	553
Quartz	3,23	6,95	10859508,09	868	1611
Muscovite	0,77	1,53	2395971,89	722	1509
Biotite	0,13	0,23	358560,39	726	1289
Chlorite	0,08	0,15	230711,43	337	586
Siderite	1,18	1,69	2641012,76	848	3566
Ankerite	0,31	0,57	893719,90	305	628
Calcite	0,00	0,01	8678,39	8	15
Apatite	0,03	0,05	80677,77	138	162
Rutile/Anatase	0,03	0,04	67309,96	79	115
Ilmenite	0,03	0,04	64476,52	60	97
Total	100,00	100,00	156157592,60	4760	16095



■ Unknown	■ Low_Counts	■ No_XRay
■ Scorodite	■ Arsenopyrite	■ Sphalerite with Fe
■ Chalcopyrite	■ Pyrite	■ Galena
■ Madocite	■ Native_Bismuth	■ Ferberite
■ Albite	■ Quartz	■ Muscovite
■ Biotite	■ Chlorite	■ Siderite
■ Ankerite	■ Calcite	■ Apatite
■ Rutile/Anatase	■ Ilmenite	

Figura E.4: Amostra AM-02 (preparada). Área analisada da seção polida (a) imagem das partículas classificadas pelo software MLA; (b) imagem de elétrons retroespalhados MEV, mostrando os diferentes tons de cinza das partículas. Legenda: fases identificadas e suas respectivas cores.

Tabela E.4: Análise modal completa obtida por MLA para amostra AM-02 (preparada).

Mineral	Wt%	Area%	Area (micron)	Particle Count	Grain Count
Unknown	0,00	0,44	67233,95	225	255
Low_Counts	0,00	0,14	20880,65	467	476
No_XRay	0,00	0,06	9672,68	3526	3550
Scorodite	0,00	0,00	34,62	2	2
Arsenopyrite	92,37	85,62	13206996,71	53824	54969
Sphalerite with Fe	0,00	0,01	779,51	22	23
Chalcopyrite	0,01	0,02	2561,11	48	53
Pyrite	2,33	2,62	403713,32	1059	1085
Galena	0,00	0,00	143,44	12	14
Madocite	0,00	0,00	0,00	0	0
Native_Bismuth	0,00	0,00	0,00	0	0
Ferberite	0,00	0,00	0,00	0	0
Albite	0,07	0,16	24264,80	313	335
Quartz	4,41	9,44	1456890,21	3353	3424
Muscovite	0,46	0,92	142516,27	1041	1085
Biotite	0,25	0,46	70814,96	1493	1581
Chlorite	0,02	0,04	6204,45	60	61
Siderite	0,03	0,05	7031,44	79	95
Ankerite	0,00	0,00	147,40	4	4
Calcite	0,00	0,00	0,00	0	0
Apatite	0,00	0,00	296,77	2	2
Rutile/Anatase	0,01	0,02	2498,79	29	30
Ilmenite	0,01	0,02	2547,27	28	28
Total	100,00	100,00	15425228,35	62034	67072

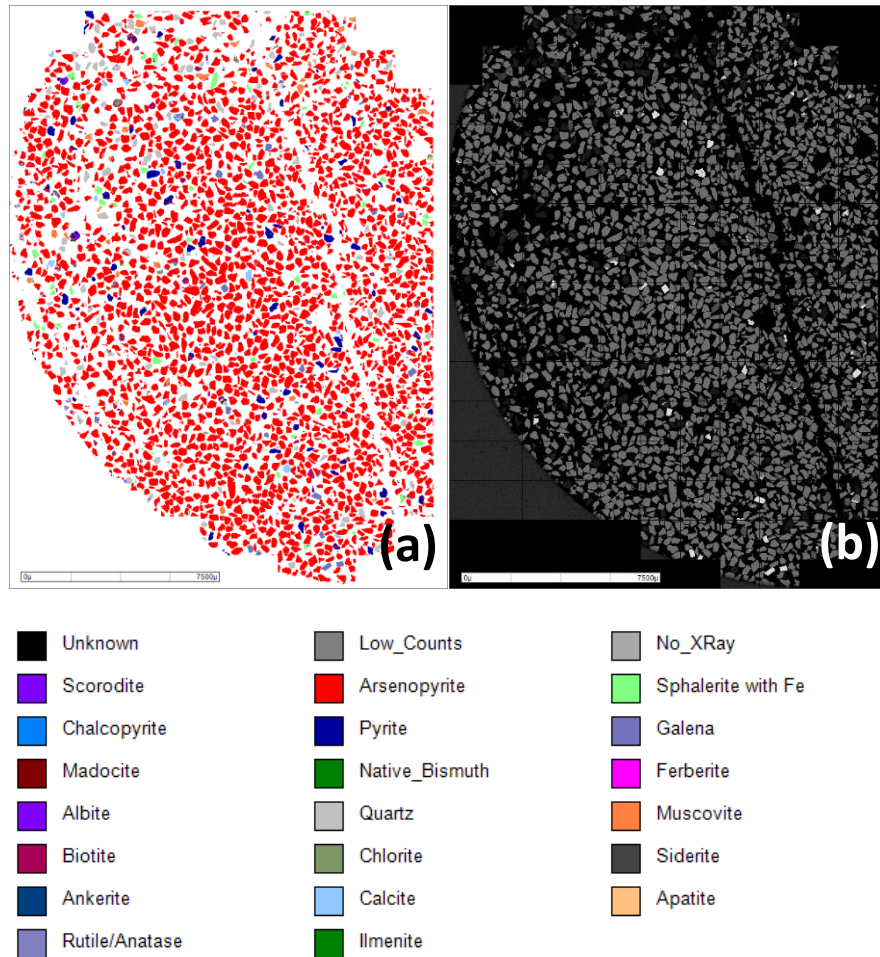
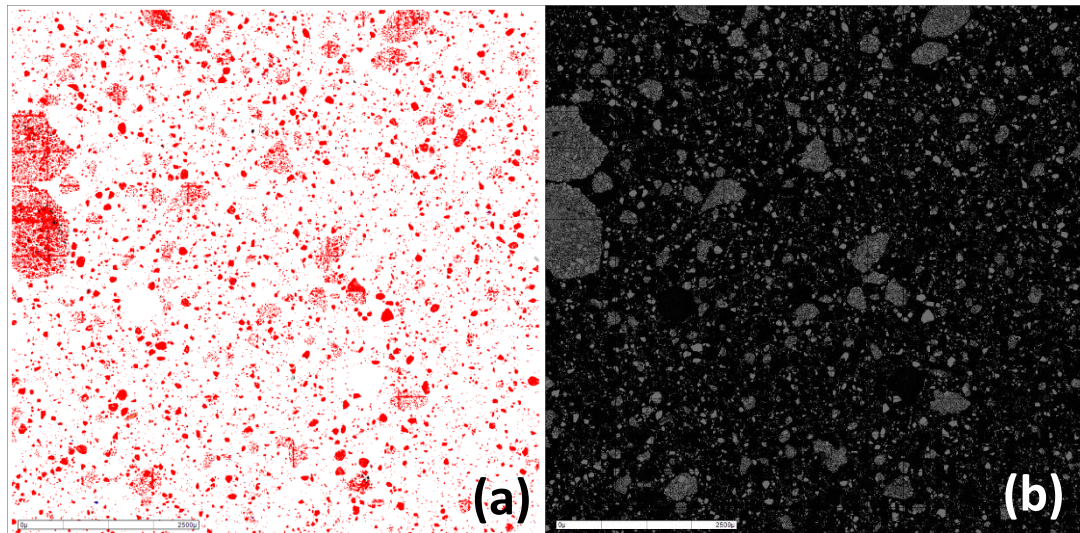


Figura E.5: Amostra AM-03 (bruta 200-300 μ m). Área analisada da seção polida (a) imagem das partículas classificadas pelo software MLA; (b) imagem de elétrons retro-espalhados MEV, mostrando os diferentes tons de cinza das partículas. Legenda: fases identificadas e suas respectivas cores.

Tabela E.5: Análise modal completa obtida por MLA para amostra AM-03 (bruta 200-300µm).

Mineral	Wt%	Area%	Area (micron)	Particle Count	Grain Count
Unknown	0,00	0,20	262773,50	92	122
Low_Counts	0,00	0,02	30977,91	95	103
No_XRay	0,00	0,00	899,33	34	34
Scorodite	0,07	0,13	163437,62	9	33
Arsenopyrite	91,12	86,67	112194658,49	3035	3371
Sphalerite with Fe	1,20	1,71	2212191,17	138	193
Chalcopyrite	0,00	0,01	6829,56	10	12
Pyrite	2,38	2,75	3554970,78	117	167
Galena	1,89	1,48	1909784,83	290	479
Madocite	0,02	0,02	25492,88	45	75
Native_Bismuth	0,00	0,00	151,37	1	2
Ferberite	0,00	0,00	0,00	0	0
Albite	0,02	0,05	62427,74	45	70
Quartz	2,02	4,43	5737662,15	300	346
Muscovite	0,57	1,16	1501453,46	127	172
Biotite	0,33	0,61	792808,24	155	246
Chlorite	0,09	0,18	236131,96	48	85
Siderite	0,00	0,00	5511,73	14	14
Ankerite	0,00	0,01	9153,58	10	19
Calcite	0,25	0,54	698102,57	57	74
Apatite	0,01	0,02	23996,97	42	51
Rutile/Anatase	0,01	0,01	15662,59	30	48
Ilmenite	0,00	0,00	0,00	0	0
Total	100,00	100,00	129445078,44	3732	5716


























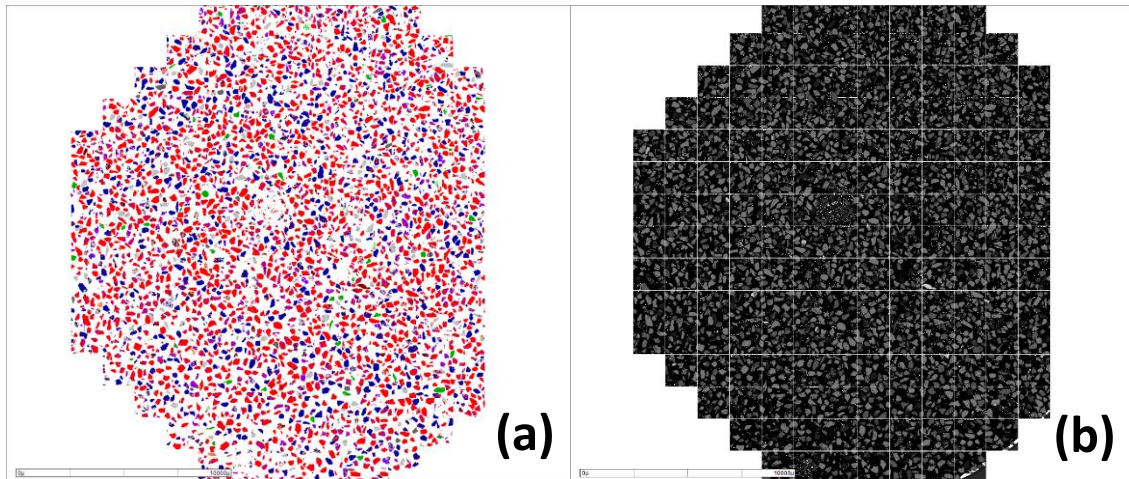
	Unknown		Low_Counts		No_XRay
	Scorodite		Arsenopyrite		Sphalerite with Fe
	Chalcopyrite		Pyrite		Galena
	Madocite		Native_Bismuth		Ferberite
	Albite		Quartz		Muscovite
	Biotite		Chlorite		Siderite
	Ankerite		Calcite		Apatite
	Rutile/Anatase		Ilmenite		

Figura E.6: Amostra AM-03 (preparada). Área analisada da seção polida (a) imagem das partículas classificadas pelo software MLA; (b) imagem de elétrons retroespalhados MEV, mostrando os diferentes tons de cinza das partículas. Legenda: fases identificadas e suas respectivas cores.

Tabela E. 6: Análise modal completa obtida por MLA para amostra AM-03 (preparada).

Mineral	Wt%	Area%	Area (micron)	Particle Count	Grain Count
Unknown	0,00	0,42	46845,94	149	211
Low_Counts	0,00	0,07	7650,70	230	251
No_XRay	0,00	0,10	10779,63	4015	4078
Scorodite	0,00	0,00	0,00	0	0
Arsenopyrite	99,44	98,45	10854774,97	71985	72441
Sphalerite with Fe	0,00	0,01	634,10	11	11
Chalcopyrite	0,01	0,02	2002,20	35	36
Pyrite	0,21	0,25	27117,74	407	436
Galena	0,00	0,00	378,87	9	11
Madocite	0,01	0,01	845,79	66	68
Native_Bismuth	0,00	0,00	16,82	3	3
Ferberite	0,01	0,01	1070,35	25	25
Albite	0,00	0,00	437,24	9	9
Quartz	0,14	0,31	34419,24	128	134
Muscovite	0,04	0,09	10103,99	33	36
Biotite	0,11	0,21	23460,56	173	199
Chlorite	0,01	0,01	1157,40	10	15
Siderite	0,02	0,03	3541,44	47	50
Ankerite	0,00	0,00	71,22	4	4
Calcite	0,00	0,00	41,55	3	3
Apatite	0,00	0,00	0,00	0	0
Rutile/Anatase	0,00	0,00	0,00	0	0
Ilmenite	0,00	0,00	0,00	0	0
Total	100,00	100,00	11025349,73	76362	78021




























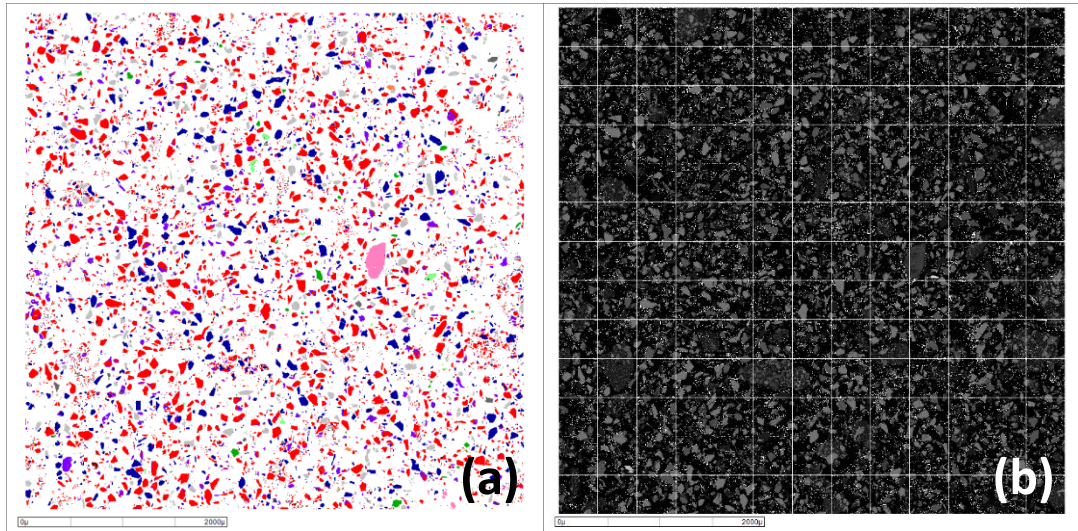
 Unknown	 Low_Counts	 No_XRay
 Lollingite	 Scorodite	 Arsenopyrite
 Sphalerite with Fe	 Chalcopyrite	 Pyrite
 Galena	 Madocite	 (Pb, As, Cu, Sb)S
 Sulphur	 Native_Bismuth	 Ferberite
 Quartz	 Muscovite	 Chlorite
 Fe-aluminosilicate	 Siderite	 (As, Fe, Ca, O)
 Fe Oxide	 Barite	 Monazite-(La)
 Rutile/Anatase		

Figura E.7: Amostra AM-04 (bruta 200-300 μ m). Área analisada da seção polida (a) imagem das partículas classificadas pelo software MLA; (b) imagem de elétrons retro-espalhados MEV, mostrando os diferentes tons de cinza das partículas. Legenda: fases identificadas e suas respectivas cores.

Tabela E.7: Análise modal completa obtida por MLA para amostra AM-04 (bruta 200-300µm).

Mineral	Wt%	Area%	Area (micron)	Particle Count	Grain Count
Unknown	0,00	1,77	2568254,56	1287	1605
Low_Counts	0,00	0,07	107474,37	267	276
No_XRay	0,00	0,01	10426,88	518	520
Lollingite	0,01	0,01	11611,15	18	18
Scorodite	7,15	11,06	16025853,24	3469	5974
Arsenopyrite	64,78	54,14	78469067,65	5706	10491
Sphalerite with Fe	0,19	0,23	338174,74	217	260
Chalcopyrite	0,00	0,00	1086,32	5	5
Pyrite	19,16	19,40	28124813,82	1929	3117
Galena	0,46	0,31	453475,95	510	967
Madocite	0,41	0,35	504791,18	249	486
(Pb, As, Cu, Sb)S	0,08	0,07	98169,42	49	84
Sulphur	0,00	0,00	2849,36	8	8
Native_Bismuth	0,00	0,00	115,76	2	2
Ferberite	0,06	0,04	60379,76	112	144
Quartz	4,47	8,63	12509776,24	1729	2758
Muscovite	0,39	0,71	1022110,64	323	585
Chlorite	0,12	0,20	287028,69	254	405
Fe-aluminosilicate	0,07	0,11	166527,40	119	216
Siderite	0,11	0,14	201138,24	298	354
(As, Fe, Ca, O)	0,67	0,87	1257022,72	1387	2062
Fe Oxide	1,41	1,35	1960672,65	109	122
Barite	0,45	0,51	744858,82	41	42
Monazite-(La)	0,00	0,00	943,85	4	4
Rutile/Anatase	0,01	0,01	20355,13	11	14
Total	100,00	100,00	144946978,54	10212	30519




























 Unknown	 Low_Counts	 No_XRay
 Lollingite	 Scorodite	 Arsenopyrite
 Sphalerite with Fe	 Chalcopyrite	 Pyrite
 Galena	 Madocite	 (Pb, As, Cu, Sb)S
 Sulphur	 Native_Bismuth	 Ferberite
 Quartz	 Muscovite	 Chlorite
 Fe-aluminosilicate	 Siderite	 (As, Fe, Ca, O)
 Fe Oxide	 Barite	 Monazite-(La)
 Rutile/Anatase		

Figura E.8: Amostra AM-04 (preparada). Área analisada da seção polida (a) imagem das partículas classificadas pelo software MLA; (b) imagem de elétrons retroespalhados MEV, mostrando os diferentes tons de cinza das partículas. Legenda: fases identificadas e suas respectivas cores.

Tabela E.8: Análise modal completa obtida por MLA para amostra AM-04 (preparada).

Mineral	Wt%	Area%	Area (micron)	Particle Count	Grain Count
Unknown	0,00	2,66	162778,70	5594	5909
Low_Counts	0,00	0,02	1366,25	75	78
No_XRay	0,00	0,02	929,38	628	631
Lollingite	0,01	0,01	545,94	14	14
Scorodite	6,61	9,87	604034,12	3864	4376
Arsenopyrite	62,79	50,67	3099618,26	15502	17049
Sphalerite with Fe	0,49	0,59	36349,40	322	338
Chalcopyrite	0,00	0,00	35,06	5	5
Pyrite	20,06	19,61	1199463,39	3924	4057
Galena	0,06	0,04	2367,98	27	31
Madocite	0,30	0,25	15079,36	230	244
(Pb, As, Cu, Sb)S	0,05	0,04	2381,33	61	65
Sulphur	0,40	0,95	58155,37	58	60
Native_Bismuth	0,00	0,00	0,00	0	0
Ferberite	0,03	0,02	1283,33	58	65
Quartz	6,33	11,82	722885,35	3971	4096
Muscovite	0,30	0,53	32188,33	437	468
Chlorite	0,05	0,08	4624,09	120	147
Fe-aluminosilicate	0,10	0,17	10325,60	237	264
Siderite	0,10	0,12	7456,76	199	212
(As, Fe, Ca, O)	1,04	1,29	79211,70	1661	2212
Fe Oxide	0,81	0,75	45639,88	80	87
Barite	0,46	0,51	30987,92	183	189
Monazite-(La)	0,00	0,00	5,57	1	1
Rutile/Anatase	0,00	0,00	3,34	1	1
Total	100,00	100,00	6117716,39	31019	40599

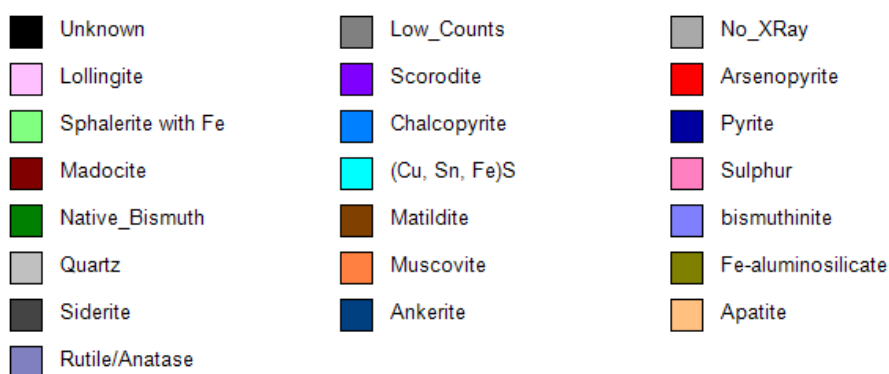
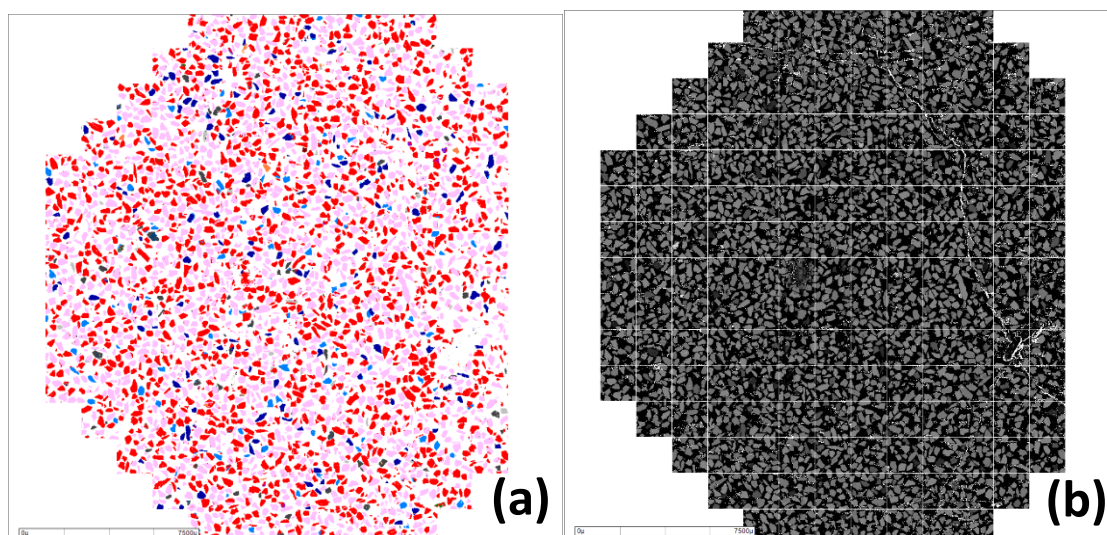
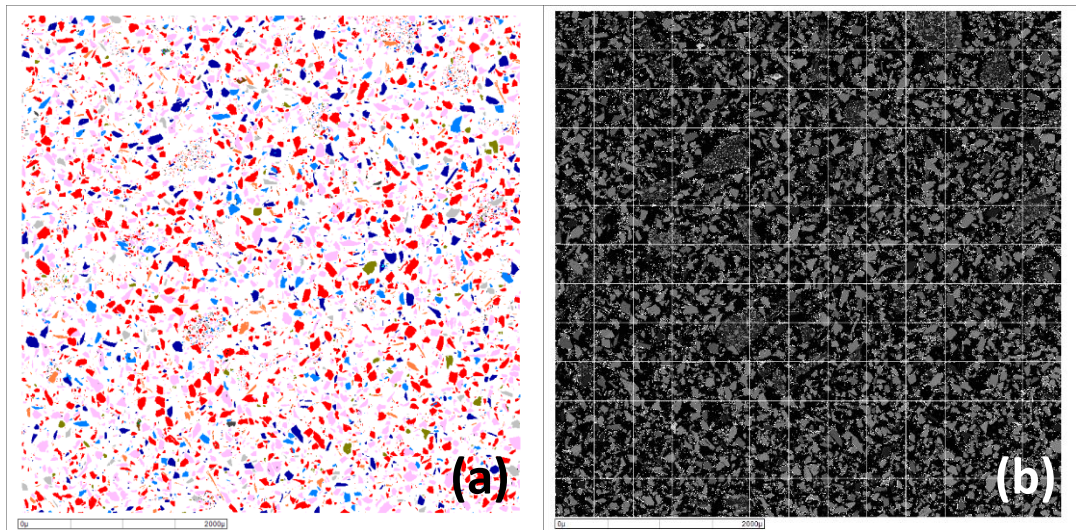


Figura E.9: Amostra AM-05 (bruta 200-300 μ m). Área analisada da seção polida (a) imagem das partículas classificadas pelo software MLA; (b) imagem de elétrons retro-espalhados MEV, mostrando os diferentes tons de cinza das partículas. Legenda: fases identificadas e suas respectivas cores.

Tabela E.9: Análise modal completa obtida por MLA para amostra AM-05 (bruta 200-300µm).

Mineral	Wt%	Area%	Area (micron)	Particle Count	Grain Count
Unknown	0,00	0,13	222401,60	164	180
Low_Counts	0,00	0,05	90921,36	197	208
No_XRay	0,00	0,00	2181,54	97	97
Lollingite	51,87	45,60	76296242,20	3581	4178
Scorodite	0,04	0,08	141835,89	21	37
Arsenopyrite	41,10	44,04	73691702,79	2353	2514
Sphalerite with Fe	0,02	0,03	54832,41	77	100
Chalcopyrite	1,89	2,93	4894972,27	296	352
Pyrite	3,45	4,48	7499609,62	213	216
Madocite	0,03	0,03	48145,31	13	24
(Cu, Sn, Fe)S	0,01	0,02	27727,85	66	132
Sulphur	0,00	0,00	0,00	0	0
Native_Bismuth	0,24	0,16	266442,05	471	736
Matildite	0,04	0,04	67138,09	65	103
bismuthinite	0,02	0,02	32536,15	31	46
Quartz	0,24	0,58	975853,03	101	124
Muscovite	0,09	0,22	361263,47	66	76
Fe-aluminosilicate	0,00	0,00	1175,36	3	3
Siderite	0,92	1,52	2535264,29	203	255
Ankerite	0,02	0,05	88258,99	22	32
Apatite	0,00	0,00	6820,66	1	4
Rutile/Anatase	0,00	0,00	5431,60	3	4
Total	100,00	100,00	167310756,54	5829	9421

























 Unknown	 Low_Counts	 No_XRay
 Lollingite	 Scorodite	 Arsenopyrite
 Sphalerite with Fe	 Chalcopyrite	 Pyrite
 Madocite	 (Cu, Sn, Fe)S	 Sulphur
 Native_Bismuth	 Matildite	 bismuthinite
 Quartz	 Muscovite	 Fe-aluminosilicate
 Siderite	 Ankerite	 Apatite
 Rutile/Anatase		

Figura E.10: Amostra AM-05 (preparada). Área analisada da seção polida (a) imagem das partículas classificadas pelo software MLA; (b) imagem de elétrons retroespalhados MEV, mostrando os diferentes tons de cinza das partículas. Legenda: fases identificadas e suas respectivas cores.

Tabela E.10: Análise modal completa obtida por MLA para amostra AM-05 (preparada).

Mineral	Wt%	Area%	Area (micron)	Particle Count	Grain Count
Unknown	0,00	0,87	64437,32	989	1072
Low_Counts	0,00	0,01	555,40	29	29
No_XRay	0,00	0,02	1256,61	816	819
Lollingite	45,13	35,88	2659931,66	16927	17819
Scorodite	0,00	0,00	0,00	0	0
Arsenopyrite	35,48	34,39	2549122,65	3475	3608
Sphalerite with Fe	0,02	0,03	2147,04	68	71
Chalcopyrite	5,15	7,21	534800,75	1307	1347
Pyrite	8,46	9,94	736725,34	840	868
Madocite	0,00	0,00	286,05	12	12
(Cu, Sn, Fe)S	0,03	0,04	2945,64	61	80
Sulphur	0,00	0,00	0,00	0	0
Native_Bismuth	0,07	0,04	3230,02	57	79
Matildite	0,16	0,14	10193,70	96	113
bismuthinite	0,05	0,04	3150,44	34	48
Quartz	1,78	3,98	295008,58	1168	1183
Muscovite	2,44	5,08	376448,57	4658	4699
Fe-aluminosilicate	1,09	2,13	158054,44	660	668
Siderite	0,13	0,20	14480,55	55	56
Ankerite	0,00	0,00	63,44	4	4
Apatite	0,00	0,00	12,80	1	1
Rutile/Anatase	0,00	0,00	0,00	0	0
Total	100,00	100,00	7412851,00	27715	32576

Tabela E.11: Lista das fases identificadas e sua composição química elementar.

Mineral	Density	Formula	Ag (%)	Al (%)	As (%)	Bi (%)	C (%)	Ca (%)	Cu (%)	F (%)	Fe (%)	H (%)	K (%)	Mg (%)	Mn (%)	O (%)	Pb (%)	S (%)	Sb (%)	Si (%)	Sn (%)	Unkn. (%)	W (%)	Zn (%)
Unknown	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
Low_Counts	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
No_XRay	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
Lollingite	7,40	Fe ²⁺ As ₂	0,00	0,00	72,85	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	27,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Scorodite	3,28		0,00	0,00	41,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	26,00	0,00	0,00	0,00	0,00	33,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Arsenopyrite	6,07	Fe ³⁺ AsS	0,00	0,00	46,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	34,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	19,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sphalerite with Fe	4,05	(Zn,Fe)S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,87	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	33,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	64,06
Chalcopyrite	4,20	CuFe ²⁺ S ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	34,62	0,00	30,43	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	34,94	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pyrite	5,01	Fe ²⁺ S ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	46,54	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	53,46	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Madocite	6,03	Pb ₁₇ (Sb,As) ₁₆ S ₄₁	0,00	0,00	6,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	52,74	13,02	28,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
(Pb, As, Fe, S, Sb, O)	7,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
(Cu, Sn, Fe)S	4,60		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	42,17	0,00	14,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	23,68	0,00	0,00	20,11	0,00	0,00	0,00
Sulphur	2,08	S ₈	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Matildite	6,99	AgBiS ₂	22,64	0,00	0,00	65,84	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
bismuthinite	6,86	Bi ₂ S ₃	0,00	0,00	0,00	86,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,10	0,00	0,00	0,00	0,00
Native_Bismuth	9,78	Bi	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ferberite	7,45	Fe ²⁺ (WO ₄)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	18,38	0,00	0,00	0,00	0,00	21,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	60,54	0,00
Quartz	2,63	(SiO ₂)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	53,26	0,00	0,00	0,00	46,74	0,00	0,00	0,00	0,00
Muscovite	2,83	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) _{1,9} F _{0,1}	0,00	20,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,95	0,00	0,45	9,80	0,00	0,00	47,36	0,00	0,00	0,00	21,13	0,00	0,00	0,00	0,00
Chlorite	2,95	(Mg,Fe) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · (Mg,Fe) ₃ (OH) ₆	0,00	12,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	33,34	0,00	0,00	4,86	0,00	39,67	0,00	0,00	0,00	9,74	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe-aluminosilicate	3,00		0,00	20,45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	19,15	0,00	0,00	0,00	0,00	46,69	0,00	0,00	0,00	13,71	0,00	0,00	0,00	0,00
Siderite	3,96	Fe ²⁺ (CO ₃)	0,00	0,00	0,00	0,00	17,24	0,00	0,00	0,00	32,81	0,00	0,00	6,05	2,59	41,31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ankerite	3,05	Ca(Fe,Mg,Mn)(CO ₃) ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	11,63	19,42	0,00	0,00	16,23	0,00	0,00	3,53	2,66	46,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Calcite	2,71	Ca(CO ₃)	0,00	0,00	0,00	0,00	12,00	40,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	47,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
(As, Fe, Ca, O)	3,92		0,00	0,00	36,32	0,00	0,00	10,91	0,00	0,00	25,25	0,00	0,00	0,00	0,00	27,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela E.12: Composição química elementar determinada por MLA (% massa).

Elemento	AM-01		AM-02		AM-03		AM-04		AM-05	
	Bruta	Prep.	Bruta	Prep.	Bruta	Prep.	Bruta	Prep.	Bruta	Prep.
Ag	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04
Al	0,56	0,63	0,18	0,12	0,15	0,02	0,11	0,09	0,02	0,72
As	42,28	40,38	41,65	42,51	41,96	45,76	33,03	32,02	56,72	49,20
Ba	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27	0,27	0,00	0,00
Bi	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	0,22
C	0,01	0,00	0,24	0,01	0,03	0,00	0,02	0,02	0,16	0,02
Ca	0,00	0,00	0,07	0,00	0,11	0,00	0,07	0,11	0,01	0,00
Cu	0,13	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,66	1,80
F	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
Fe	32,09	31,10	33,16	32,81	32,47	34,22	34,26	33,50	30,68	30,18
H	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,001
K	0,27	0,30	0,09	0,07	0,09	0,01	0,04	0,03	0,01	0,24
Mg	0,00	0,00	0,10	0,04	0,05	0,02	0,01	0,01	0,06	0,01
Mn	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
Na	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O	1,56	2,32	2,87	2,74	1,69	0,16	5,80	6,47	0,58	2,66
P	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	0,00	0,00	0,04	0,00	1,65	0,01	0,65	0,23	0,01	0,00
S	19,56	18,97	19,72	19,44	19,87	19,70	23,25	23,77	10,62	13,34
Sb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,12	0,09	0,01	0,00
Si	0,59	0,66	1,73	2,23	1,14	0,10	2,19	3,04	0,13	1,50
Sn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Ti	0,00	0,00	0,03	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Unknown	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
W	0,61	2,41	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04	0,02	0,58	0,00
Zn	2,24	2,98	0,03	0,00	0,77	0,00	0,12	0,31	0,58	0,01
Total	99,96	99,96	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

ANEXO A

Tabela AA.1: Espécies selecionadas e os respectivos dados termodinâmicos do diagrama Eh-pH das espécies aquosas de arsênio inorgânico a 25°C e arsenopirita, 1atm, para $[\text{As}]_{\text{total}}=10\mu\text{mol.L}^{-1}$ (Figura 2.1) (Fonte: *software HSC Chemistry 9.0*).

Espécies	ΔG_f° (kcal.mol ⁻¹)
FeAsO ₄	-184,607
FeAsS	-11,888
Fe ₂ O ₃	-177,540
Fe ₃ O ₄	-241,956
FeO*OH	-117,237
Fe(OH) ₂	-116,389
Fe(OH) ₃	-168,088
Fe ₂ O ₃ *H ₂ O	-233,230
FeAsO _{4(aq)}	-177,815
HAsO _{2(aq)}	-96,266
H ₃ AsO _{3(aq)}	-152,867
H ₃ AsO _{4(aq)}	-183,226
AsO _{2⁻(aq)}	-83,614
AsO _{3⁻³(aq)}	-106,935
AsO _{4⁻³(aq)}	-154,452
FeAsO _{4⁻(aq)}	-186,630
HAsO _{3⁻²(aq)}	-125,166
HAsO _{4⁻²(aq)}	-170,552
H ₂ AsO _{3⁻(aq)}	-140,425
H ₂ AsO _{4⁻(aq)}	-180,094
SO _{4⁻²(aq)}	-177,907

Digestion procedure:

Acqua regia solutions prepared by mixing analytical grade 37% HCl and 65% HNO₃ (*Química Moderna Indústria and Comércio Ltda*, São Paulo, Brazil) in a v/v ratio of 3:1, according to a procedure following acid digestion based on method 3050b in (CORREA *et al.*, 2002).

An amount of 20mg of sample (in triplicate), 9mL of HNO₃ and 3mL HCl were weighed into Teflon digestion vessels (50mL) and digested. On the following day and after reaching room temperature (~25°C), the extracted solutions were transferred to Falcon™ tubes, and made up to 50mL with deionized 18MΩ.cm water. The vessels were washed at least three times with deionized water to ensure the complete recovery of the extracted solution. The resultant solutions were stored at 4°C until further analysis. Arsenic was analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (Perkin Elmer, modelo Optima 7300DV, Shelton, CT USA) according to the conditions described in Table S2. As quality assurance and quality control, two standard reference materials (NIST SRM 2710a and CANMET/ CCRMPTill3) were analyzed together with each batch of 10 samples. Lutetium (1mg.L⁻¹) was used as an internal standard element to monitor matrix effects and sensitivity drifts of the ICP-OES instrument.

The method FUS is sample digestion by lithium metaborate fusion. A 100mg sample is weighed into a platinum crucible and 600mg LiBO₂ is added and mixed well. Graphite crucibles are heated at 950°C for 50min, removed from the oven, and allowed to cool slightly. The melt is brought into solution with 4% HNO₃ and quantitatively transferred to a 250mL plastic volumetric flask (BARTENFELDER and KARATHANASIS, 1988).

Tabela AA.2: Condições instrumentais (ICP-OES).

Parameter	Condition
Radiofrequency (W)	1300
Internal Spike	Lu 1 mg.kg ⁻¹
Nebulizer	LowFlow*, Burgener Miramist**
Chamber	Scott*, Cyclonic Spray**
Nebulizer Ar flow (mL.min ⁻¹)	0.80
Alumina injector (mm)	2.0
Plasma Ar flow (L.min ⁻¹)	15
Auxiliary Ar gas (L.min ⁻¹)	0.8
Sample flow (mL.min ⁻¹)	1.3
Wash between samples (s)	
λ (nm)	As 193.7, Fe 238.2 and S 181,975

**Analysis from digestion – fusion and aqua regia)*

***Direct analysis to solution from oxidation experiments*

Tabela AA.3: Condições instrumentais (HG-ICP-OES).

Parameter	Condition
Nebulizer argon flow (L.min ⁻¹)	0.5
Alumina injector (mm)	2.0
Plasma flow (L.min ⁻¹)	17
Auxiliary Ar gas (L.min ⁻¹)	0.3
Pump flow (mL.min ⁻¹)	1.0
Wash between samples (s)	60
Reductant (NaBH ₄ /NaOH)	0.65% (w/v)/0.2 mol.L ⁻¹
Reaction time (min)	45 at room temperature
λ (nm)	As 193.7 radial
DL (μg.kg ⁻¹ , n=7)	0.05
QL (μg.kg ⁻¹ , n=7)	0.15

Tabela AA.4: Condições instrumentais (AFS).

Parameter	Condition
Corrente primary	27.5mA
Corrente Boost	35mA
Vazão NaBH ₄	4.5mL.min ⁻¹
Vazão HCl	2.5mL.min ⁻¹
Vazão eluente	0.57mL.min ⁻¹
[NaBH ₄]	0,9% m/v de NaBH ₄ + 0,1mol.L ⁻¹ de NaOH
[HCl]	15% v/v
[Eluente]	20 mM pH 6,006