



EFEITO DA INTERAÇÃO GALVÂNICA ENTRE ARSENOPIRITA E PIRITA NA TAXA DE LIBERAÇÃO DE ARSÊNIO NO CONTEXTO DA DISPOSIÇÃO DE REJEITOS SULFETADOS DA INDÚSTRIA DO OURO EM BARRAGENS

FERREIRA, P.M.¹, FREITAS, E.T.F.², CIMINELLI, V.S.T.^{1,3} MAJUSTE, D.^{1,3}

¹ Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Processamento Aquoso. E-mail: polianamferreira@hotmail.com; ciminelli@demet.ufmg.br; daniel.majuste@demet.ufmg.br.

² Centro de Microscopia, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). E-mail: freitas.eric@gmail.com.

³ INCT-Acqua (Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade), Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

RESUMO

A arsenopirita é o mineral mais comum contendo arsênio, cujo processamento é responsável pela mobilização desse elemento tóxico no meio ambiente. Por serem minerais hospedeiros de ouro, a arsenopirita e pirita estão presentes em rejeitos sulfetados dispostos em barragens da indústria do ouro. Este trabalho avaliou o efeito galvânico da pirita na remoção de arsênio a partir da oxidação de arsenopirita em meio neutro ($\text{pH}_{\text{inicial}} 7$), usando um reator de fluxo (leito fixo). Diversas técnicas analíticas, espectroscópicas e microscópicas foram utilizadas para analisar as amostras minerais, a solução de saída do reator e os produtos da oxidação. Os ensaios indicaram que a oxidação da arsenopirita foi favorecida pela presença de pirita (15% m/m) no reator, efeito comparável ao aumento da temperatura da solução de 25 °C para 40 °C em ensaios de oxidação de arsenopirita pura. Até o presente momento, óxidos de ferro e arsenatos foram identificados como produtos de oxidação. A realização de novos ensaios e análises pode permitir uma maior compreensão acerca da taxa de oxidação de arsenopirita, nas condições em que os rejeitos são dispostos em barragens, visando a definição e desenvolvimento de alternativas para imobilização de arsênio.

PALAVRAS-CHAVE: Arsênio, Arsenopirita, Pirita, Oxidação, Interação galvânica.

ABSTRACT

Arsenopyrite is the most common As-bearing mineral, which accounts for the mobilization of this toxic element into the environment. Arsenopyrite and pyrite are present in tailings of gold industry, because they are gold host minerals. This study evaluated the galvanic effect of pyrite on arsenic removal from arsenopyrite oxidation at neutral conditions ($\text{pH}_{\text{initial}} 7$) by using a flow reactor (fixed bed). Many analytical, spectroscopic and microscopic techniques were applied to analyze the mineral samples, the percolation solution and the oxidation products. The tests indicated that in presence of pyrite (15% w/w), arsenopyrite oxidation was enhanced, which was found to be comparable to increase in temperature from 25 °C to 40 °C when pure arsenopyrite was oxidized. Initial analysis identified iron oxides and arsenates as oxidation products on arsenopyrite surface. New tests and analyzes may lead to better understanding of the arsenopyrite oxidation rate under tailings dams conditions, thus contributing to define and develop alternatives for arsenic immobilization.

KEYWORDS: Arsenic, Gold, Arsenopyrite, Pyrite, Oxidation, Galvanic interaction.

1. INTRODUÇÃO

A mineração do ouro, responsável pela produção de cerca de 3000 t/ano deste metal (USGS, 2019), está relacionada à formação de drenagem ácida de mina e à possível liberação de arsênio para o meio ambiente (Yu *et al.*, 2007). Nos depósitos, o ouro tipicamente encontra-se associado à minerais sulfetados (Deng *et al.*, 2018), como arsenopirita (FeAsS) e pirita (FeS₂), cujas oxidações geram H₂SO₄ e espécies solúveis de As³⁺ e As⁵⁺. Este processo oxidativo também ocorre em barragens utilizadas para a disposição de rejeitos sulfetados gerados na mineração e metalurgia do metal precioso. A contaminação de águas subterrâneas e superficiais pelo arsênio, decorrente de uma disposição inadequada de tais rejeitos sulfetados, é uma preocupação mundial. A concentração máxima permitida para o arsênio em águas destinadas ao consumo humano é de 10 µg/L (WHO, 2018). Esse baixo nível é justificado pelo caráter carcinogênico do elemento e relação com o desenvolvimento de doenças pulmonares, cardiovasculares, renais e neurológicas (Mandal e Suzuki, 2002).

Os riscos de contaminação ambiental pelos elementos constituintes dos rejeitos são acentuados quando os minerais pirita e arsenopirita estão presentes e associados, devido a formação de uma pilha galvânica (Dos Santos *et al.*, 2017). De acordo com Gu *et al.* (2004), a pirita apresenta um potencial misto superior ao da arsenopirita e, portanto, quando esses minerais encontram-se associados em meio condutor, a pirita atuará como cátodo da micro-pilha formada, enquanto a arsenopirita atuará como anodo e, assim, será preferencialmente oxidada. Deng *et al.* (2018) usaram métodos eletroquímicos para avaliar a interação galvânica estabelecida entre esses minerais. Os resultados confirmaram um aumento da densidade de corrente anódica medida para eletrodo misto (FeAsS:FeS₂), em comparação ao valor medido para eletrodo de FeAsS, e um deslocamento negativo do potencial de oxidação. Ambos os comportamentos foram explicados pelo favorecimento da oxidação de FeAsS. Urbano *et al.* (2008) também usaram métodos eletroquímicos para avaliar a interação galvânica estabelecida entre FeAsS e FeS₂. Os resultados demonstraram que a oxidação do eletrodo de FeS₂ ocorre em maiores valores de potencial quando o mineral está associado à FeAsS (eletrodo misto), o que foi justificado pelo efeito galvânico.

Neste contexto, uma maior compreensão acerca da taxa de oxidação de arsenopirita, nas condições em que os rejeitos são dispostos em barragens, é essencial para a definição e desenvolvimento de alternativas para imobilização de arsênio. Assim, o presente estudo visa avaliar a influência da pirita na dissolução da arsenopirita, além do efeito da temperatura e da concentração de oxigênio dissolvido na liberação de arsênio.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação e caracterização das amostras minerais

Amostras minerais (Research Grade), adquiridas na Ward's Science, foram usadas no presente estudo. A amostra de arsenopirita é proveniente de Yi Zhang, Hunan (China) e a de pirita de Zacatecas (México). Um moinho de panelas foi inicialmente utilizado para ajuste da granulometria das amostras. Análise da distribuição do tamanho de partículas foi realizada via difração a laser (CILAS 1064). Para arsenopirita, o d₅₀ foi de 3,59 µm e o diâmetro médio de 5,34 µm, enquanto para pirita de 9,77 µm e 10,70 µm, respectivamente. Com relação à área superficial, determinada por BET (Quantachrome NovaWin), o valor medido para FeAsS foi de 0,497 m²/g e para FeS₂ de 0,250 m²/g. As amostras minerais foram homogeneizadas e quarteadas (Quarteador automático Quantachrome).

Para análise da composição foi realizada lavagem das partículas em solução 3 mol/L de HCl 37% P.A. (Química Moderna Gold) a fim de remover óxidos formados na moagem. Posteriormente, os sólidos foram lavados com água deionizada, até que o pH da solução de lavagem não fosse mais alterado. Por fim, as amostras foram lavadas com álcool etílico absoluto P.A. (Synth) e secadas em chapa (IKA RET Basic) a 40°C, por 1h, para evaporar o álcool remanescente, sem alterar as características do material. Ambas as amostras foram analisadas quanto à composição mineralógica e química utilizando um conjunto de técnicas: difração de raios-X, espectroscopia micro Raman, microscopia eletrônica de transmissão e espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente.

2.2. Ensaio em reator de fluxo

A liberação de arsênio a partir da amostra de FeAsS foi realizada mediante ensaios em coluna de leito fixo, sob fluxo contínuo de solução. A duração dos ensaios foi de 24 h em meio circumneutro ($\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$), sob condições variadas de oxigênio dissolvido (1 mg/L e 20 mg/L), temperatura (25°C e 40°C) e proporção de pirita (0% e 15% m/m). O sistema adotado garante o contato permanente entre as partículas dos minerais. Além disso, o aparato usado permite que o par esteja sempre em contato com uma solução de alimentação nova.

A Figura 1 apresenta diagrama esquemático da montagem utilizada, sendo o primeiro componente (da esquerda para a direita) um cilindro de gás, que pode ser oxigênio (O_2) (99,999%, White Martins) ou nitrogênio (N_2) (99,99%, Air Products). Na sequência, medidor de fluxo de gás (Dwyer Instruments, RMA 151 SSV), cuja saída foi conectada a uma tubulação contendo *Drierite* (Fluka 85110, 1-3 mm) e *Ascarite* (Fluka 11133, 8-20 mesh) para remover eventual contaminação dos gases com, respectivamente, dióxido de carbono (CO_2) e água. O gás segue para o frasco borbulhador (500 mL) contendo a solução de ensaio, onde ocorre a umidificação do mesmo. Em seguida, o gás é constantemente borbulhado na solução de alimentação, armazenada em frasco Pyrex (4 L), a qual é bombeada (MasterFlex L/S 7521-50) para a coluna encamisada, em fluxo ascendente, com uma vazão controlada de 1,0 mL/min. Na coluna, os sólidos estão confinados em porta amostra (reator de fluxo), que consiste em cilindro usinado de polipropileno, com compartimento para a adição de 1 g de material sólido, o qual é prensado e exposto ao fluxo de solução usando membranas e malhas de aço inoxidável. Diferentes proporções FeAsS:FeS₂ foram adicionadas ao reator. A solução de saída da coluna é coletada por amostrador automático (SuperFrac) e enviada para análise por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente. Ao final do ensaio, o sólido presente no porta amostra também é coletado para caracterização dos produtos da oxidação por diferentes técnicas, tais como espectroscopia micro Raman, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão e espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização das amostras minerais

Amostras de FeAsS e FeS₂ foram caracterizadas quanto a composição química antes e após a realização do procedimento de lavagem. Nesta etapa, a remoção de fases contendo chumbo, cálcio e zinco, presentes na amostra de FeAsS, foi obtida. A Tabela 1 e Figura 2 apresentam, respectivamente, a composição química e mineralógica das amostras de FeAsS e FeS₂. Observa-se a ausência de outras fases minerais nas amostras e a alta pureza destas.

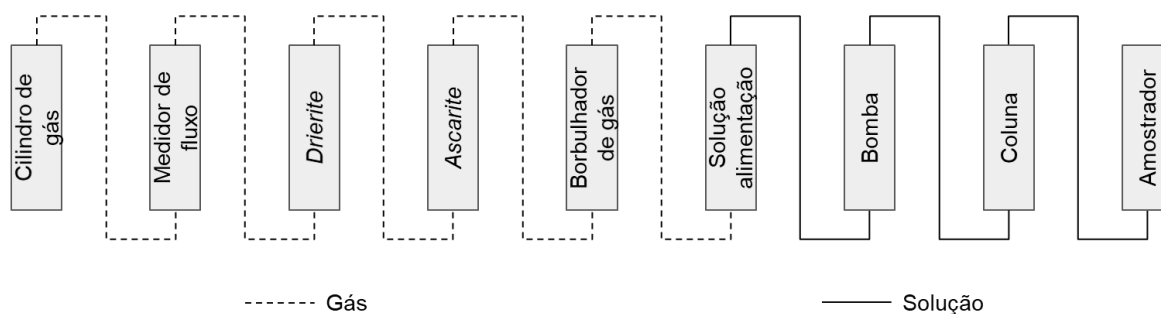


Figura 1: Representação esquemática do aparato experimental utilizado nos ensaios em coluna.

Tabela 1: Composição química (%) das amostras de arsenopirita e pirita após lavagem ácida.

Amostra	As ¹	Fe ¹	S ²	Pb ¹	Si ³	Ca ³	Zn ¹	K ³	Mg ³	Na ³	Cu ¹
FeAsS	42,90	33,49	19,67	0,03	0,30	< LD	0,00	0,02	< LD	< LD	0,02
FeS ₂	0,08	42,94	41,25	< LD	0,04	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,02

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

² Análise da amostra sólida em LECO.

³ Digestão da amostra por fusão metaborato de lítio.

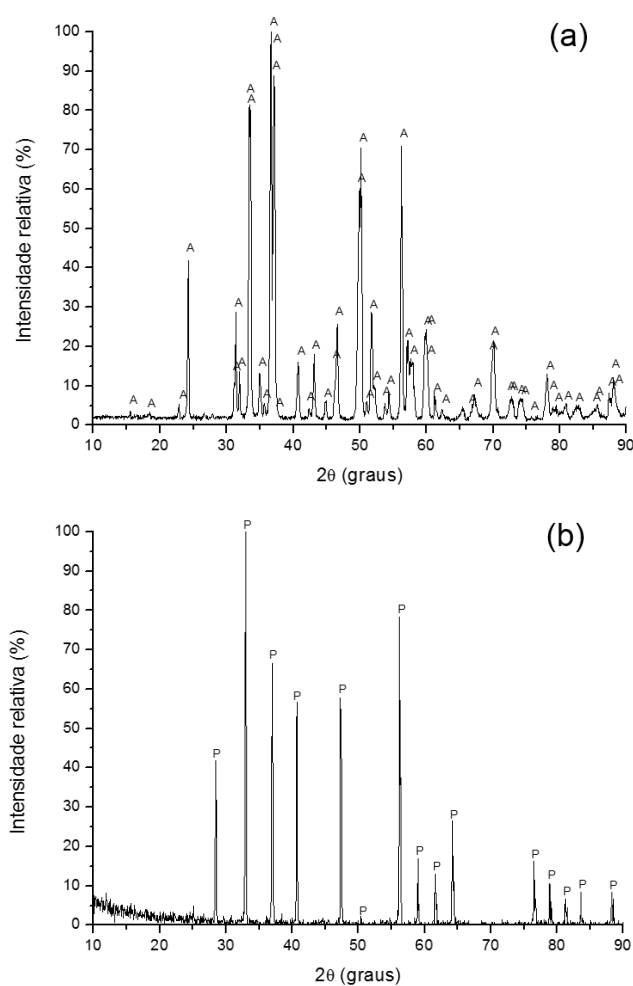


Figura 2: Difratogramas obtidos na análise das amostras minerais. (a) Arsenopirita. (b) Pirita.

3.2. Ensaios em reator de fluxo

Somente alguns resultados experimentais são apresentados no presente trabalho. O efeito da concentração de oxigênio dissolvido (OD) (1 e 20 mg/L) e temperatura da solução (25 e 40 °C) na extração de arsênio a partir da oxidação de FeAsS é apresentado na Figura 3, para amostra de arsenopirita pura (98,5% pureza). De maneira geral, observa-se que a extração de As foi muito pequena para todas as condições avaliadas (cerca de 1,25-2,50 % em 24 h de ensaio). Os resultados indicam ainda que a extração de As não depende da concentração de oxigênio dissolvido, nas duas temperaturas avaliadas, visto que os valores médios obtidos a 1 mg/L e 20 mg/L de OD são estatisticamente semelhantes. No entanto, o aumento da temperatura da solução afetou positivamente a taxa de extração e a extração final de As. No início da reação a taxa de extração calculada para 25 °C e 40 °C foi da ordem de 10^{-9} mol/m².s e 10^{-8} mol/m².s, respectivamente. Enquanto no final da reação uma taxa semelhante, da ordem de 10^{-10} mol/m².s, foi encontrada.

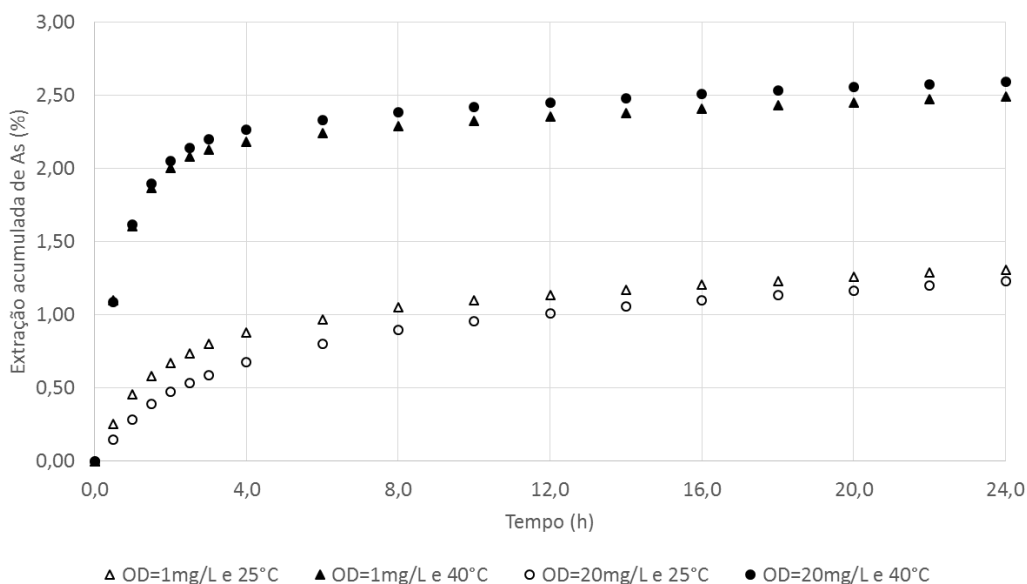


Figura 3: Efeito da concentração de oxigênio dissolvido (1 e 20 mg/L) e da temperatura (25 e 40 °C) na extração de As a partir de amostra de FeAsS pura.

A Figura 4 apresenta o efeito da interação galvânica na extração de As para as duas condições de concentração de oxigênio dissolvido (1 e 20 mg/L) e de temperatura da solução (25 e 40 °C). Neste ensaio, a proporção mássica de minerais presentes no reator de fluxo foi de 85% FeAsS e 15 % FeS₂. É possível perceber que para os ensaios realizados a 25 °C houve um aumento no percentual de extração de As quando a pirita foi adicionada no reator de fluxo. Extrações médias da ordem de 2,0-2,5 % em 24 h de ensaio foram determinadas, o que corresponde a aumento de aproximadamente 2x no percentual de extração, em relação aos percentuais médios obtidos a partir da amostra pura. A Figura 4 também indica que o efeito galvânico na extração de As a 40 °C parece ser insignificante, visto que os percentuais médios de extração obtidos na ausência e presença de FeS₂ no reator são estatisticamente semelhantes. Por outro lado, o aumento de temperatura favorece a taxa de extração de As (no início do processo) quando solução contendo 20 mg/L de OD foi testada.

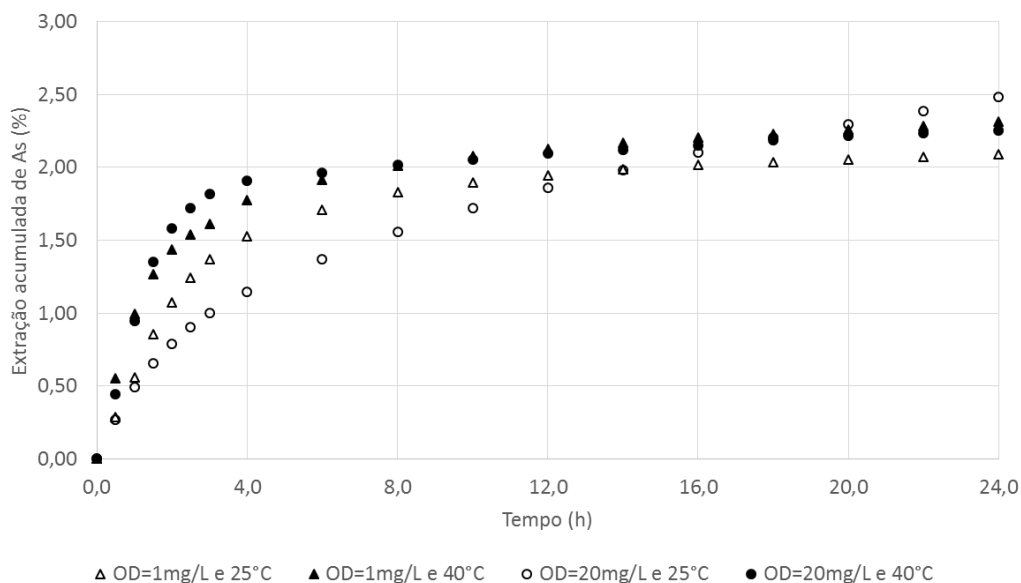
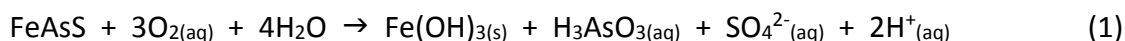


Figura 4: Efeito da concentração de oxigênio dissolvido (OD) e da temperatura na extração de As a partir de amostra contendo 85% m/m de FeAsS e 15% m/m de FeS₂.

Todas as soluções de saída da coluna foram analisadas quanto à especiação de As por espectrometria de fluorescência atômica. Nas condições avaliadas e discutidas no presente trabalho, a predominância de As(III), em relação ao As(V), foi verificada. A variação do pH da solução também foi monitorada nos ensaios. Os valores obtidos nas condições discutidas neste trabalho são apresentados nas Figuras 5 e 6. Em todas as condições, observa-se um comportamento semelhante, isto é, queda brusca do pH no início da reação e estabilização a partir de cerca de 5 h. A diminuição do pH da solução pode ser explicada pela liberação de íons hidrogênio durante a oxidação de FeAsS. Tal liberação é bem estabelecida na literatura. Em estudo sobre a dissolução de partículas de FeAsS em meio circumneutro (pH 5,5-7,7) na presença de OD, Walker *et al.* (2006) descreveram esse processo de acordo com a equação:



Os resultados obtidos por Walker *et al.* (2006) indicaram uma liberação congruente de As e S a partir da oxidação de FeAsS, cuja taxa não depende da concentração de oxigênio dissolvido na solução em pH na faixa 6,3-6,7. A lenta redução de moléculas de água em sítios anódicos disponíveis na superfície de FeAsS foi sugerida como etapa determinante.

3.3. Caracterização dos produtos de oxidação

A caracterização dos produtos de oxidação, realizada após coleta dos sólidos contidos no porta amostra ao final dos ensaios, está em andamento. De uma maneira geral, foram identificados até o presente momento arsenatos e óxidos de ferro na superfície de partículas de FeAsS. Apenas como exemplo de caracterização, a Figura 7 apresenta espectros Raman de produtos sólidos observados na superfície de FeAsS após ensaios a 25 °C, 1 mg/L e 20 mg/L de OD e presença de 15 % m/m de FeS₂ no reator (Fig. 7a). A análise dos espectros permitiu a identificação da fase ferridrita (banda em torno de 700 cm⁻¹) nas duas condições de OD avaliadas. Bandas características da fase hematita (220-224 e 283-290 cm⁻¹) também foram detectadas, mas a formação desta fase pode estar associada ao aquecimento pontual da superfície da amostra causado pela incidência do feixe de laser durante a análise.

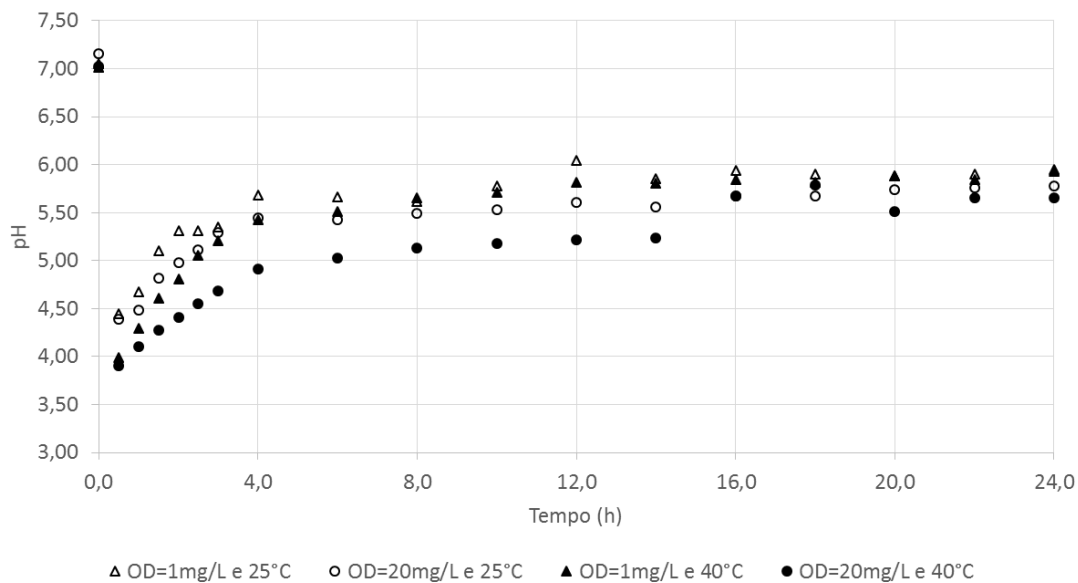


Figura 5: Variação do pH em função do tempo: ensaios com amostra de FeAsS pura.

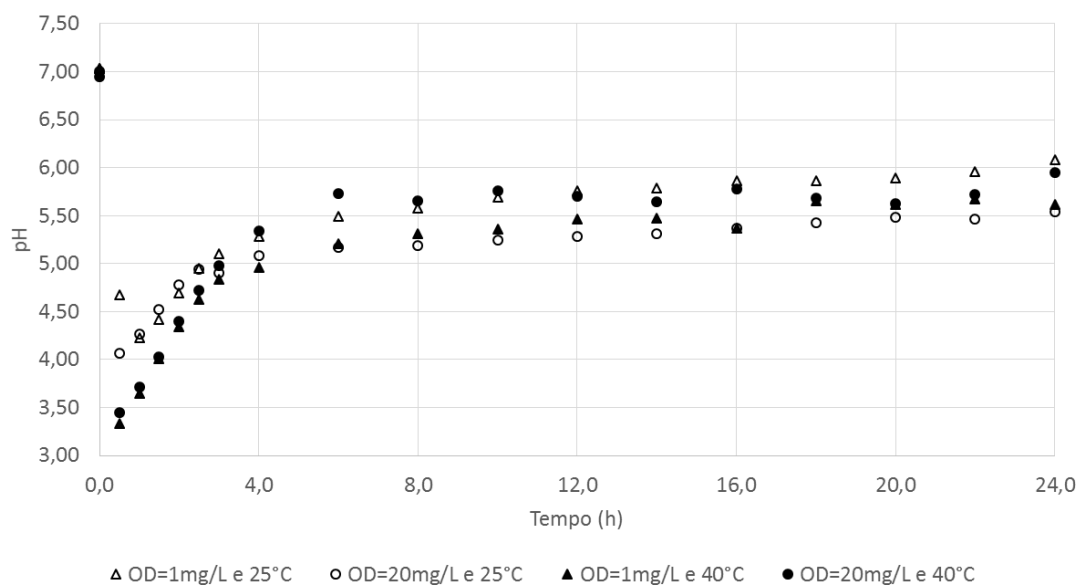


Figura 6: Variação do pH em função do tempo: ensaios com amostra 85% m/m de FeAsS e 15% m/m de FeS₂.

A Figura 7 também apresenta uma imagem de produto sólido presente na superfície de FeAsS após ensaio a 25 °C, 20 mg/L de OD e presença de 15 % m/m de FeS₂ no reator (Fig. 7b), a qual foi obtida por microscopia eletrônica de transmissão. Via análise EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*), a fase ferridrita foi identificada, confirmando resultados obtidos por espectroscopia Raman. As análises dos produtos de oxidação presentes na superfície de partículas de FeAsS por diferentes técnicas têm indicado a variação da natureza destes de acordo com as condições experimentais adotadas. Os resultados dessas análises, bem como dos efeitos de outros níveis experimentais na taxa de extração de As (exemplo: menor, 5 % m/m, e maior, 30 % m/m, proporção de FeS₂ no reator) serão divulgados futuramente.

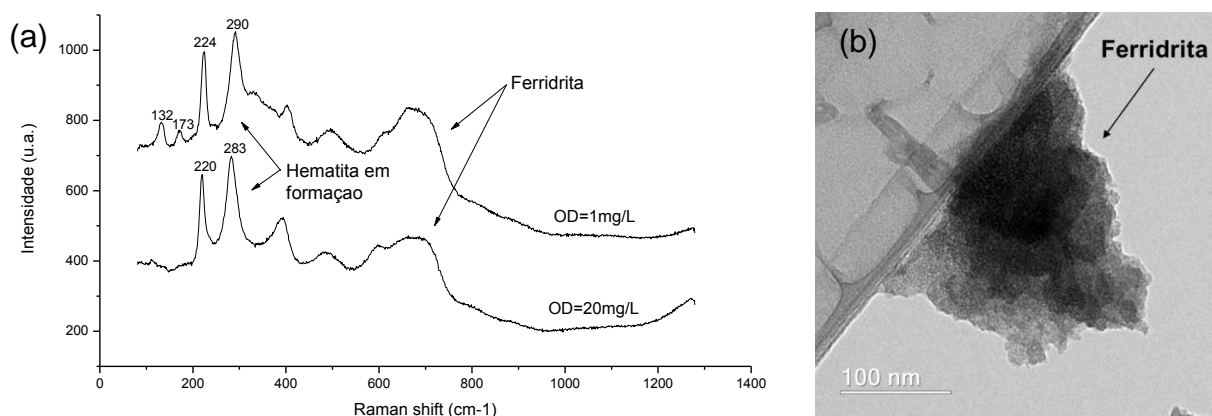


Figura 7: (a) Espectros Raman de produtos identificados na superfície de amostra de FeAsS após ensaio na presença de pirita, pH 7 a 25 °C. (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de produto identificado na superfície de amostra de FeAsS após ensaio em pH 7 a 25 °C, com OD = 20 mg/L.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no estudo confirmam que o par galvânico é um fator relevante na oxidação de FeAsS, comparável ao efeito da temperatura, nos níveis avaliados. Ensaio estão sendo realizados para identificar produtos de oxidação formados em várias condições. Assim, pretende-se compreender melhor o efeito galvânico na reatividade do mineral e na natureza dos produtos formados, a fim de estabelecer condições em que a taxa de liberação de As pode ser minimizada no contexto da disposição de rejeitos sulfetados em barragens.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Análises Químicas (LAQ/DEMET/UFMG) e ao Centro de Microscopia (UFMG) pelas análises realizadas. Os autores também agradecem a CAPES, CNPq e, especialmente, FAPEMIG (Edital PPP 204/01), pelo suporte financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- Deng, S., Gu, G., He, G. Li, L. Catalytic effect of pyrite on the leaching of arsenopyrite in sulfuric acid and acid culture medium. *ElectrochimicaActa* 2018, 263, 8-16.
- Dos Santos, E. G., Lourenço, M. P., Pettersson, L. G., Duarte, H. A. Stability, Structure, and Electronic Properties of the Pyrite/Arsenopyrite Solid-Solid Interface-A DFT Study. *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 8042-8051.
- Gu, G., Dai, J., Wang, H., Qiu, G. Galvanic coupling and its effect on origin potential flotation system of sulfide minerals. *Journal of Central South University of Technology* 2004, 11(3), 275-279.
- Mandal, B. K. E Suzuki, K. T. Arsenic round the world: a review. *Talanta* 2002, 58, 201-235.
- Urbano, G. Reyes, V. E., Veloz, M. A., González, I., Cruz, J. Pyrite-Arsenopyrite Galvanic Interaction and Electrochemical Reactivity. *The Journal of Physical Chemistry C* 2008, 112, 10453-10461.
- US Geological Survey. Mineral Commodity Summaries. Virginia: USGS, 2019. 200 p.
- Walker, F.P., Schreiber, M.E., Rimstidt, J.D. Kinetics of arsenopyrite oxidative dissolution by oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2006, 70, 1668-1676.
- Yu, Y., Zhu, Y., Gao, Z., Gammons, C. H., Li, D. Rates of Arsenopyrite Oxidation by Oxygen and Fe(III) at pH 1.8-12.6 and 15-45°C. *Environmental Science & Technology* 2007, 41, 6460-6464.
- WHO – World Health Organization [internet]. Geneva: WHO, 2018 [acesso em 18 jun 2019]. Disponível em: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>.