

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Tese de Doutorado

“Fixação de arsênio em resíduos da mineração de ouro:
mecanismo e aplicação”

Autor: Fernando Luiz Pantuzzo
Orientadora: Prof^a. Virgínia S. T. Ciminelli

Agosto de 2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Fernando Luiz Pantuzzo

“Fixação de arsênio em resíduos da mineração de ouro: mecanismo e
aplicação”

“Arsenic fixation on residues from gold mining: mechanism and application”

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós -
Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas
da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de Concentração: Tecnologia Mineral

Orientadora: Prof^a. Virgínia S. T. Ciminelli

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2008

A Deus;

Aos meus pais Homero (†) e Dagmar;

À minha namorada e amiga Cláudia Reis;

Aos meus irmãos Marcelo, Henrique e Alexandre;

A professora Virgínia Ciminelli.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Virgínia Ciminelli como orientadora deste trabalho, e na sabedoria determinante diante de situações mais adversas, principalmente quando o tema da tese teve de ser alterado após 15 meses de curso.

A todos aqueles que me estenderam as mãos:

Aos meus colegas do corpo técnico

Nossa querida amiga Ilda, João e Olídio do laboratório de Hidrometalurgia; Judite, Sandro, Ângela, Aline, Ronaldo e Gustavo do laboratório químico; Andréia Bicalho do laboratório DRX; Patrícia do laboratório de Microscopia eletrônica. Para a maioria destes colegas de trabalho explico minha gratidão, ao perceber inabalável receptividade, mesmo diante de grande demanda de ensaios, e interesse em compartilhar soluções técnicas. Sou muito grato por perceber constantemente que estes colegas realizaram todos os trabalhos com extrema dedicação, como fossem para si próprios. Situação semelhante deve ser relatada em relação às estagiárias Érica, Luciana e Marcela, que realizaram com presteza e eficiência todas as atividades solicitadas. A todos vocês meu muito obrigado.

Às doutoras Cláudia Lima e Ângela Melo pelo coleguismo e importante apoio em questões práticas e teóricas. Ao Dr. Júlio César Silva e à profa. Maria Sílvia (Sica).

Aos meus colegas estudantes: às queridas Gra e Michelle, que começamos juntos a mesma jornada, meu grande apreço pelo carinho, amizade, e pelo apoio sempre presente; à Adélia, Gabi e Daniel que, hoje, também compartilharam o mesmo meio para almejar os mesmos objetivos. Portanto, dividimos alegrias, serenidades e também decepções que foram ou vão sendo superadas. Sou grato por todos os momentos que passamos juntos.

Ao Nelson. À Cida pela amizade e profissionalismo. Aos meus familiares e à querida companheira Cláudia, todos pelo apoio incondicional.

Ao DEMET/UFMG pela oportunidade. À CAPES e CNPQ financiadores deste projeto.

BIOGRAFIA

FERNANDO LUIZ PANTUZZO, natural de Belo Horizonte/MG, filho de Dagmar Adriana Pantuzzo e Homero Pantuzzo, nasceu em 26 de abril de 1964.

Concluiu o curso técnico em Química pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET/MG) em dezembro de 1981.

Graduou-se Bacharém em Geologia na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) em dezembro de 1988.

Em novembro de 1995 conclui o curso de Mestrado em Geofísica (área de concentração: Geofísica de Poço) pela Universidade Federal do Pará (UFPA).

Em junho de 2002 concluiu o curso de Licenciatura em Química na UFMG.

Em março de 2004 iniciou o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da UFMG em nível de doutorado (área de concentração: Tecnologia Mineral), submetendo-se à defesa de tese em 29 de agosto de 2008.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Aspectos da toxicidade do arsênio.....	4
1.2. Aspectos regionais da contaminação humana e ambiental por arsênio.....	6
1.3. Aspectos geoquímicos do arsênio	11
1.4. Aspectos gerais da remoção e disposição do arsênio a partir de sistemas aquosos	14
1.5. Aspectos da remoção e disposição do arsênio a partir de sistemas metalúrgicos.....	16
1.5.1. Arsenatos de Cálcio.....	16
1.5.2. Arsenatos de Fe(III): Escorodita e Coprecipitados amorfos Fe(III)-As(V).....	19
1.6. Coprecipitados amorfos Fe(III)-As(V) e a especiação do As em fase sólida	30
2. RELEVÂNCIA E OBJETIVOS DO PROJETO	36
2.1. Estrutura e organização da Tese	38
2.2. Referências Bibliográficas.....	39
3. Arsenic Speciation and Stability in Long-Term Disposed of Arsenic Slimes	52
3.1. Introduction.....	53
3.2. Experimental.....	57
3.2.3. Sampling.....	57
3.2.4. Analyses.....	58
3.3. Results and Discussion.....	60
3.3.1. Mineralogy	61
3.3.2. Chemical Composition.....	65
3.3.3. Development of a Sequential Extraction Protocol (SEP).....	68
3.4. Conclusions	77
3.5. References	78

4. Solubility Constant of an Amorphous Aluminum-Arsenate Phase ($\text{AlAsO}_4 \cdot 3.4\text{H}_2\text{O}$) at 25°C.....	83
4.1. Introduction.....	84
4.2. Experimental.....	85
4.3. Results and discussion	86
4.3.1. Solid characterization.....	86
4.3.2. Solubility of $\text{AlAsO}_4 \cdot 3.4\text{H}_2\text{O}$	90
4.3.3. Estimation of the solubility product for $\text{Al}(\text{AsO}_4) \cdot 3.4\text{H}_2\text{O}_{(s)}$	92
4.4. Conclusions	95
4.5. References	96
5. New Evidences for the Role of Precipitation and Adsorption during Fe(III)-As(V) Coprecipitation	100
5.1. Introduction.....	101
5.2. Experimental.....	102
5.3. Results and discussion	103
5.3.1. Quantification of arsenate adsorption versus precipitation.....	103
5.3.2. Characterization of Fe(III)-As(V) precipitates after thermal treatment..	109
5.4. Conclusions	119
5.5. References	120
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	123
6.1. Conclusões	123
6.2. Contribuições deste trabalho	126
6.3. Sugestões para trabalhos futuros	128
6.4. Publicações geradas a partir deste trabalho de tese.....	129
7. ANEXOS	130

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1: Estrutura química de compostos de arsênio toxicologicamente relevantes: (a) ácido arsênico; (b) ácido arsenioso; (c) ácido monometilarsonico; (d) ácido monometilarsenioso; (e) ácido dimetilarsínico; (f) ácido dimetilarsenioso. Hughes (2002)..... 5
- Figura 1.2: Diagrama Eh-pH para o sistema As-H₂O, a 25 °C, 1 atm e [As_{TOTAL}] = 1,0 mol.L⁻¹. (construído através do programa computacional HSC 4.0)..... 13
- Figura 1.3: (a) Imagem de aglomerados de escorodita, sintetizada em laboratório à pressão atmosférica (fonte: Caetano *et al.*, 2008). (b) Estrutura da escorodita, destacando octaedros Fe-O e tetraedros As-O. (fonte: <http://www.mindat.org/min-3595.html>)..... 20
- Figura 1.4: Solubilidades comparativas: Arsenato de Ferro amorfo x Escorodita (a); Arsenatos De Ferro x Coprecipitados Fe-As (b). Nota: (a) modificado de Krause e Ettl (1989); (b) modificado de Virčiková *et al.* (1995)..... 27
- Figura 1.5: (a) Modelos 2-D de coordenação de ligantes (L) na superfície de Fe-óxidos: 1. monodentado-mononuclear; 2. bidentado-mononuclear; 3. bidentado-binuclear. (b) Complexação de arsenato (AsO₄) em goethita, conforme esses modelos (respectivamente representados por ¹v, ²e E ²c. (c) Complexo bidentado binuclear de arsenato em gibssita. (fontes: (a) Cornel e Schwertmann (1996); (b) Sherman e Randall (2003); (c) Ladeira *et al.* (2001)..... 32
- Figure 3.1: Map of Queiroz plant highlighting the pits containing arsenic residues..... 55
- Figure 3.2: (Top) Optical image of a disaggregated aliquote of the sample C3 with gypsum crystals (shining spots); (down) X-ray Diffraction pattern (G = gypsum)..... 62
- Figure 3.3: Optical image of an aliquote of the sample C3 after gypsum removal with water (top) and the corresponding XRD pattern (down). 63

- Figure 3.4: SEM images: (a) As-residues (R)/gypsum (G) aggregates in the sample C6; (b) As-residue morphology (sample B1); (c) Identified elements by EDS analysis in an bulk As-residue/gypsum aggregate (sample C12). magnifications: 400x, 10000x and 1000x, respectively. 64
- Figure 3.5: XANES spectra for the As(V) standard ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); As(III) standard (NaAsO_2) and selected samples from Queiroz plant pits. 67
- Figure 3.6: Electrolytic conductivity (K) at 25 °C in function of time for the water solutions in contact with gypsum-reach arsenic-residues (bulk samples). (liquid/solid) ratio= 600:1. 69
- Figure 3.7: XRD patterns of the samples (a) A2 and (b) C6 during the SEP treatment. (1) bulk samples. (1)-(6) scans after 1, 3, 4, 5 and 6 steps of the sep. g: gypsum; h: hematite; q: quartz; m: muscovite; k: kaolinite; f: feldspar. 71
- Figure 3.8: Arsenic distribution in the SEP fractions for several samples of As-residues. 72
- Figure 3.9: SEP fractionation of As, Fe, Al and Ca from individual samples of arsenical residues. 74
- Figure 3.10: Correlation of arsenic (extracted from steps 1 to 6 of the SEP) and iron or by the combination of iron and aluminum (extracted also from steps 1 to 6) for samples from pit C. 76
- Figure 4.1: SEM images of the amorphous aluminum-arsenate synthesized at 25° C. magnification of 3000x (left) and 10000x (right). 88
- Figure 4.2: XRD spectra of the amorphous aluminum-arsenate synthesized at 25°C. 88
- Figure 4.3: TG analysis of the amorphous aluminum-arsenate synthesized at 25 °C. 89

Figure 4.4: Determination of the equilibrium pH of an aluminum-arsenate suspension (designed as pH6-control); initial pH of 6.0.....	91
Figure 4.5: Aluminum and arsenic equilibrium concentrations measured by dissolution of amorphous aluminum-arsenate at 25°C.	91
Figure 5.1: (a) Extracted As (%) by phosphate solution from coprecipitates obtained under different experimental conditions as compared to (b) remaining arsenic in solution from Fe(III)-As(V) coprecipitation.....	106
Figure 5.2: DRIFT spectra performed on the nominal 1:1 (Fe/As) molar species of coprecipitates, before (dot-line) and after (continuous-line) phosphate leaching.....	108
Figure 5.3: DRX spectra of the Fe(III)-As(V) materials formed from different pH and Fe/As molar ratio at room temperature. DRX pattern of a synthetic ferrihydrite (FH) is also presented.	110
Figure 5.4: D/TG curves of amorphous iron-arsenate. regions: a-dehydration of structural water; b and c-iron arsenate restructuring.	111
Figure 5.5: XRD spectra of the sample precipitated at pH 1.5 (25°C), Fe/As=1, and the products of its thermal decomposition. Legend: ϕ , FeHASO ₄ (ICDD 22-0340); G, α -FeOOH, Goethite; ∇ , FeAsO ₄ (ICDD 21-0909); Y, FeOOH.....	113
Figure 5.6: XRD patterns of the Fe(III)-As(V) coprecipitates (nominal Fe/As molar ratio = 4:1), after heating at 450°C (and 550°C), during 15h. The peaks of hematite (H) are highlighted.	114
Figure 5.7: XRD spectra from Fe(III)-As(V) co-precipitates (nominal Fe/As molar ratio=2:1 and 4:1), after heating at 550 °C, during 15h. Hematite peaks are highlighted. α , Fe ₃ AsO ₇ ; β , Fe ₄ O ₃ (AsO ₄) ₂ ; ∇ , FeAsO ₄ ; A, As ₂ O ₃	117

Figure 5.8: XRD patterns of the Fe(III)-As(V) co-precipitates (nominal Fe/As molar ratio = 1:1), after heating during 15h. λ , As_2O_3 (ICDD 73-1718); υ , FeAsO_4 (ICDD 82-0011); ∇ , FeAsO_4 (ICDD 21-0909); X, Fe_2O_3 (ICDD 16-0653); τ , As_2O_3 (ICDD 71-0400); λ , As_2O_3 (ICDD 71-0400); H, Hematite (ICDD 89-0598), ϕ FeHAsO_4 (ICDD 22-0340); γ , As_2O_3 (ICDD 71-0563); ρ , As_2O_3 (ICDD 36-1490)..... 118

LISTA DE TABELAS

Tabela I.1:	Tecnologias para o tratamento de águas contaminadas com arsênio (modificado de EPA, 2002).	15
Tabela I.2:	Solubilidade de diferentes arsenatos de cálcio	18
Tabela I.3:	Sumário das metodologias industriais utilizadas para a remoção/disposição de arsênio, em levantamentos nos anos 2000/2001 (modificado de Harris, 2003).	24
Tabela I.4:	Estabilidade TCLP de diversos sólidos Fe(III)-As(V). Modificado de Swash e Monhemius (1995).	25
Table III.1:	Samples of arsenical residues from selected pits of Queiroz plant.....	57
Table III.2:	Summary of the adopted SEP	60
Table III.3:	Chemical composition of Queiroz plant arsenic residues.....	65
Table IV.1:	Chemical composition of the aluminum-arsenate samples.....	89
Table IV.2:	Solubility of amorphous aluminum-arsenate at 25 °C (equilibrium time = 72 days).	92
Table IV.3:	Equilibrium reactions and constants of the As(V) and Al(III) species.....	93
Table V.1:	Extracted As(%) and Fe(%) related to total arsenic in the solid.	104

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo investigar a associação do arsênio (As) em fase sólida, sua mineralogia e seu potencial de mobilidade a partir de resíduos sólidos e de arsenatos metálicos sintéticos. Inicialmente foram utilizadas amostras de resíduos industriais coletados em uma usina de extração de ouro, onde se encontravam dispostos em valas durante um período entre uma e duas décadas. Os materiais foram gerados a partir de efluentes de processo, através da coprecipitação do As com ferro e cal. Os resultados demonstraram a ocorrência da espécie As(V), predominantemente como arsenato de ferro amorfo (53-75 %As_{total}) e adsorvido em oxí-hidróxidos amorfos de ferro (20-37 %As_{total}). Evidências sugerem a ocorrência de arsenatos de cálcio (composição indefinida) e de coprecipitação Al(III)-As(V). O gesso (CaSO₄.2H₂O) é a fase predominante na massa bruta de resíduos, e sua solubilização controlada (via condutividade) com água resultou na redução de até 70% da massa total de resíduo, com um potencial de liberação de As de até 3,5%As_{total}. Este montante corresponde a um teor máximo da ordem de 0,7 g.kg⁻¹ de arsênio potencialmente móvel. Foi verificado um enriquecimento passivo de ferro nos resíduos mais antigos (14-21 anos) bem como um menor teor relativo de Ca, S e As em relação aos resíduos mais recentes (7-14 anos). Estes resultados sugerem processos de remobilização ocorridos ao longo do tempo, atribuídos como dissolução de uma fase Ca-arsenato (e.g. CaHAsO₄.H₂O) e parte do gesso originalmente formado. A atual maior quantidade relativa de ferro (Fe/As= 6,0 atual vs. 0,4 de processo) também sugere uma maior estabilidade em tempo futuro dos resíduos mais antigos, se comparados àqueles com idade entre 7 e 14 anos. Não foram observadas transformações estruturais em fases mais ordenadas, mesmo nos resíduos amorfos envelhecidos há cerca de 20 anos. A existência da associação Al(III)-As(V) nos coprecipitados de origem industrial motivou as investigações sobre a solubilidade do arsenato de alumínio amorfo a partir da síntese do material em laboratório. Em condição de dissolução congruente (pH = 2,7) identificou-se a fase AlAsO₄.3,4H₂O e determinou-se a constante de solubilidade (K_{sp}) igual a 10^{-17,9 ± 0,07} em 25°C. De forma a aprofundar o entendimento sobre os mecanismos de imobilização, coprecipitados amorfos Fe(III)-As(V) foram sintetizados em laboratório, em diferentes condições de pH (1,5, 4, 6 e 8) e de relações molares Fe/As (1:1, 2:1 e 4:1). A amostra precipitada em pH 1,5 (Fe/As=1:1) foi caracterizada como FeAsO₄.1,8H₂O. Nas amostras geradas nas demais condições, o As foi co-precipitado com ferrihidrita e, no caso do sistema contendo Fe/As=4:1, também com schwertmannita (pH 4, meio sulfato). A quantidade de arsênio especificamente adsorvido foi avaliada através de lixiviação seletiva com solução de fosfato. A quantidade de As adsorvido aumentou com o incremento do pH (de 6% As_{total}, em pH 1,5, a 85% As_{total} em pH 8), mas não foi afetada pelo aumento da relação molar Fe/As (de 1:1 para 4:1), permanecendo entre 20% e 25% As_{total}. A análise dos produtos resultantes da decomposição térmica parcial dos materiais amorfos permitiu comprovar o aumento do teor relativo de ferrihidrita com o incremento do pH. Com o aumento da relação molar Fe/As (de 1:1 para 4:1), essa análise permitiu também inferir a presença de fases amorfas hidratadas contendo relação molar Fe/As=2 e 3, além da presença de FeAsO₄.xH₂O amorfo, ferrihidrita ou schwertmannita. Os resultados globais alcançados permitiram concluir que a menor ou a maior remoção de arsênio não pode ser relacionada com a predominância dos mecanismos de adsorção ou coprecipitação, mas sim com a natureza dos precipitados formados durante o processo de remoção. Por outro lado, o comportamento de longo prazo das amostras das valas comprova a participação de ambos os mecanismos, adsorção e coprecipitação, bem como o papel preponderante do ferro na imobilização do arsênio nos resíduos industriais.

ABSTRACT

The aim of the present work was to investigate arsenic association, mineralogy and potential mobility from industrial residues and synthetic metallic arsenates. Samples of industrial residues collected in a gold extraction plant have been initially used. They were disposed during a period between one and two decades. Arsenic was shown to occur as As(V) species, predominantly in the form of amorphous iron arsenate (55 - 75 %As_{total}) and sorbed onto amorphous iron oxi-hydroxides (20 - 37 %As_{total}). Evidences of the presence of Ca-arsenate phases (indefinite composition) and Al-arsenate coprecipitation are provided. Gypsum (CaSO₄.2H₂O) was the predominant phase in the bulk residues, and its controlled leaching (via conductivity) with water resulted in a reduction of bulk mass as high as 70%, with potential arsenic release up to 3.5% As_{total}. This amount corresponds to a maximum of 0.7g.kg⁻¹ of potentially mobile arsenic. It was also observed a passive enrichment of iron in the oldest residues (14-21 years), as well as a relative low concentration of Ca, S and As if compared to the more recent residues (7-14 years). These findings suggest that a process of remobilization, attributed to the dissolution of a Ca-arsenate phase (e.g. CaHAsO₄.H₂O) and a fraction of gypsum (formed during As precipitation from the process effluent process), took place along the two decades. The present enriched iron concentration (Fe/As= 6.0 currently vs. 0.4 in the effluent treatment) also suggest an increased arsenic stability for the oldest residues, if compared with the most recent ones (7 to 14 years old). Structural transformations of the amorphous co-precipitates into more ordered phases were not identified, even after 21 years of disposal. The Al-arsenate association in the industrial coprecipitates motivated the investigation of solubility of an amorphous aluminum arsenate phase synthesized in laboratory. Under conditions of congruent dissolution (pH = 2.7), a K_{sp} value of $10^{-17.9} \pm 0.07$ at 25°C was determined for the compound with the chemical formula AlAsO₄.3.4H₂O. In order to better understand the mechanism of arsenic immobilization, Fe(III)-As(V) materials were also synthesized at different pH conditions (1.5, 4, 6 and 8) and Fe/As molar ratios (1:1, 2:1 and 4:1). The sample formed at pH 1.5 (Fe/As=1:1) was characterized as FeAsO₄.1.8H₂O. In the samples produced from Fe/As=4 solutions, arsenic was found to coprecipitate with ferrihydrite or schwertmannite, the latter in the presence of sulfate. The specifically sorbed arsenic was evaluated through selective leaching with phosphate solution. The sorbed arsenic increased with the pH increase (changing from 6% As_{total} at pH 6 to 85% As_{total} at pH 8) and was little affected by the increase of Fe/As molar ratio (from 1:1 to 4:1) staying between 20% and 25% As_{total}. The analyses of the products formed during the partial thermal decomposition of the amorphous materials, allowed to infer the increase of amount of ferrihydrite with the increase of pH. The increase of the Fe/As molar ratio led to the presence of amorphous hydrated phases with Fe/As=2 and 3, in addition to the presence of amorphous FeAsO₄.xH₂O, ferrihydrite and schwertmannite (in sulfate media, pH4). The overall results allow us to conclude that the highest and lowest arsenic removal can not be correlated to the predominance of adsorption or precipitation mechanisms. It is rather correlated with the nature of the precipitate formed during the removal process. Furthermore, the long-term behavior of the slimes confirms the participation of mechanisms, adsorption and coprecipitation, as well as the prevailing role of iron in the immobilization of arsenic in mining sites.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, tem sido grande o interesse em pesquisas envolvendo o elemento químico arsênio (As) e os compostos arseno-derivados (Smedley e Kinniburgh, 2002). Esse interesse tem se manifestado acentuadamente, mais em consequência dos intensos efeitos nocivos resultantes dos compostos de arsênio, atuando sobre o organismo humano e sobre o meio biótico como um todo, do que por suas possíveis aplicações industriais, outrora direcionadas principalmente ao fabrico de inseticidas, preservantes, produtos corantes e pirotécnicos (Dana, 1978). Atualmente, as aplicações industriais do arsênio são bastante restritas, em consequência da comprovada toxicidade desse elemento, sendo que o senso comum nele reconhece a categoria de “veneno” desde o chamado “mundo antigo”.

Contemporaneamente, a literatura científica e as pesquisas sobre o arsênio e seus compostos têm focalizado diversos temas com caráter ambiental, como aqueles relacionados aos estudos de:

- i. Contaminação humana, e suas consequências ao organismo, a partir do consumo de água proveniente de aquíferos apresentando ocorrência natural de arsênio (WHO, 2001; Smedley e Kinniburgh, 2002).
- ii. Contaminação ambiental (incluindo aquíferos) induzida antropicamente, principalmente através de atividades relacionadas à mineração, que resultaram em pilhas de rejeitos e emissões de efluentes e gases contendo arsênio, estando este originalmente associado ao elemento ou composto foco da prospecção mineral ou da atividade minerária (Williams, 2001; Smedley e Kinniburgh, 2002; Deschamps *et al.*, 2002).
- iii. Tecnologias para a remoção e imobilização de arsênio a partir de efluentes industriais e águas contaminadas. As tecnologias já consolidadas envolvem, principalmente, duas categorias de remoção baseadas nos respectivos mecanismos de co-precipitação ou adsorção específica em materiais sintéticos

ou naturais, como a co-precipitação Fe(III)-As(V), ou processos de adsorção de As(V) em oxí-hidróxidos metálicos, destacando-se aqueles de Fe(III) (Richmond *et al.*, 2004).

Além desses, temas convergentes para o estudo do arsênio, como a aplicação de métodos analíticos instrumentais para as determinações quantitativas e da especiação (em fase sólida e líquida) não só desse metalóide, mas também multi-elementar, têm sido muito explorados na literatura voltada para o contexto ambiental. Para exemplificar, diversos trabalhos abordaram a adsorção específica do arsênio em substratos minerais (como oxí-hidróxidos de ferro), e se apoiaram na espectroscopia de EXAFS (*Extended X-rays Absorption Fine Structure*) para elucidar a estrutura molecular dos complexos de adsorção (Waychunas *et al.*, 1993; Manceau, 1995; Manning e Goldberg, 1997; Ladeira *et al.*, 2001). Esta definição, por conseguinte, pode concorrer para a previsão da estabilidade química dos materiais de arsênio e assumir relevância em relação ao impacto ambiental, considerando-se o destino de rejeitos industriais contendo arsênio (Ladeira e Ciminelli, 2004).

A industrialização do arsênio e de seus compostos, voltada para aquelas aplicações descritas por Dana (1978), não constituiu foco exclusivo para pesquisas do elemento, anteriores ao recente paradigma ambiental. Há muito, é reconhecida a associação natural de minerais de arsênio com vários elementos de grande interesse, como ocorre em mineralizações de ouro, prata e metais de base. O arsênio encontra-se amplamente distribuído em muitos tipos de depósitos minerais e, principalmente, em mineralizações sulfetadas, sendo a arsenopirita (FeAsS) o mineral mais abundante desse elemento (Smedley e Kiniburg, 2002). O ouro encontra-se frequentemente associado a esse mineral, que ocorre também em depósitos de estanho, tungstênio, prata, cobre, chumbo e zinco (Dana, 1978). Assim, é histórica e bem estabelecida a utilização das anomalias de arsênio em rochas, solos e sedimentos, como um indicador em prospecção geoquímica de vários tipos de depósitos minerais (Boyle e Jonasson, 1973; Boyle, 1979). Por outro lado, a exploração e beneficiamento de minérios contendo arseno-minerais são potenciais causadores de contaminação ambiental, como acontece em drenagens superficiais e águas subterrâneas em sítios de mineração em diferentes países (Williams, 2001). Entretanto, como será enfatizado adiante, grandes desastres de contaminação por arsênio, relatados na literatura, são de origem geogênica e não relacionados a atividades minero-metalúrgicas.

Portanto, das origens geogênicas do arsênio, ou a partir das atividades antropogênicas que explicitaram suas fontes naturais, surgiram inúmeros trabalhos na literatura científica das últimas décadas envolvendo o elemento, grande parte dos quais se situando dentro do contexto ambiental. Destacam-se aqui temas relacionados à mobilização do arsênio a partir de antigas áreas de mineração, contendo pilhas de rejeitos originalmente enriquecidos com sulfetos primários arsenicais, ou temas relacionados a usinas metalúrgicas atuais, que procuram tornar seus resíduos quimicamente mais estáveis e direcioná-los para sítios de disposição final específicos, sob a tutela de normativas e rigorosa legislação ambiental vigentes.

Isto implica que as propriedades físicas, químicas e a composição mineralógica de resíduos tóxicos, como os de As, constituem variáveis fundamentais. Elas incidirão sobre o projeto que definirá o tipo de arcabouço e o modo de disposição do material, levando-se em conta sua estabilidade de longo tempo frente à mobilidade de componentes tóxicos, como o arsênio e outros elementos-traço. Como observa Ritcey (1989), se os processos de intemperismo e migração nesses sítios forem significativos, então os fatores que afetam as propriedades físicas e químicas do material residual não devem ser negligenciados, ao passo que estarão intrinsecamente relacionados com a composição original do minério-foco e com os processos físicos e químicos envolvidos em seu beneficiamento.

É neste último contexto que se encerra o presente trabalho. Nele serão abordados: (i) a associação em fase sólida e o potencial de mobilidade do arsênio, a partir de resíduos oriundos do tratamento de efluentes de uma usina metalúrgica de ouro localizada em uma área da porção N-NW do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gérias; (ii) A caracterização e a estabilidade do arsênio em materiais sintéticos similares, obtidos em condições de laboratório. Os objetivos detalhados são apresentados no Capítulo 2.

1.1. ASPECTOS DA TOXICIDADE DO ARSÊNIO

A reconhecida toxicidade do arsênio atualmente encontra-se bastante elucidada. Comprova-se que sua intensidade depende basicamente da quantidade, da forma do arsênio (i.e., orgânica ou inorgânica) e de sua especiação, sendo as formas inorgânicas mais tóxicas que as orgânicas, e as espécies de As(III) mais tóxicas que aquelas de As(V) (WHO, 2001). No organismo, o arsênio inorgânico é parcialmente metabolizado através da redução da espécie pentavalente em trivalente, seguido da formação de arsênio orgânico através da metilação oxidativa (Thomas *et al.*, 2001). Os ácidos monometilarsonico (MMA^{V}) e dimetilarsínico (DMA^{V}), indicados na Figura 1.1, constituem metabolitos orgânicos estáveis, excretados pela urina (Huges, 2002), e, portanto utilizados como indicadores de contaminação humana. O mecanismo primário da toxicidade do arsenito, AsO_3^{3-} , seria resultante de sua ligação a grupos sulfidrila (-SH) em amino-ácidos protéicos, inibindo o metabolismo enzimático. Já a espécie arsenato, AsO_4^{3-} , é conhecida por afetar a fosforilação oxidativa ao competir com o íon fosfato, PO_4^{3-} , com o qual é quimicamente similar (Fendorf *et al.*, 1997; WHO, 2001). A toxicidade do arsênio no organismo humano inativa até 200 enzimas, notadamente aquelas relacionadas aos caminhos da energia celular e replicação/reparação de DNA (Ratnaike, 2005).

Conforme Basu *et al.* (2001) a exposição humana ao arsênio ocorre principalmente através da ingestão de alimentos e água contaminados, e em alguma extensão devido à inalação aérea. A absorção desse elemento pelo organismo é efetivada predominantemente a partir do intestino delgado, através de um processo pH-dependente (Gonzalez *et al.*, 1997). Um pH correspondente a 5.0 foi descrito para essa absorção do arsênio (Silver e Misra, 1984).

As manifestações clínicas estabelecidas em consequência do envenenamento agudo pelo arsênio incluem queimação e secura bucais e da garganta, cólica abdominal, vômito, diarreia profusa, hematuria e disfasia (Jain e Ali, 2000). Efeitos tóxicos crônicos associados à exposição prolongada ao arsênio referem-se principalmente a carcinomas, em especial câncer de pele, pulmão, bexiga e rins. Outras manifestações não-malignas de pele podem ocorrer, como hiperqueratoses e variações de pigmentação (WHO, 2001).

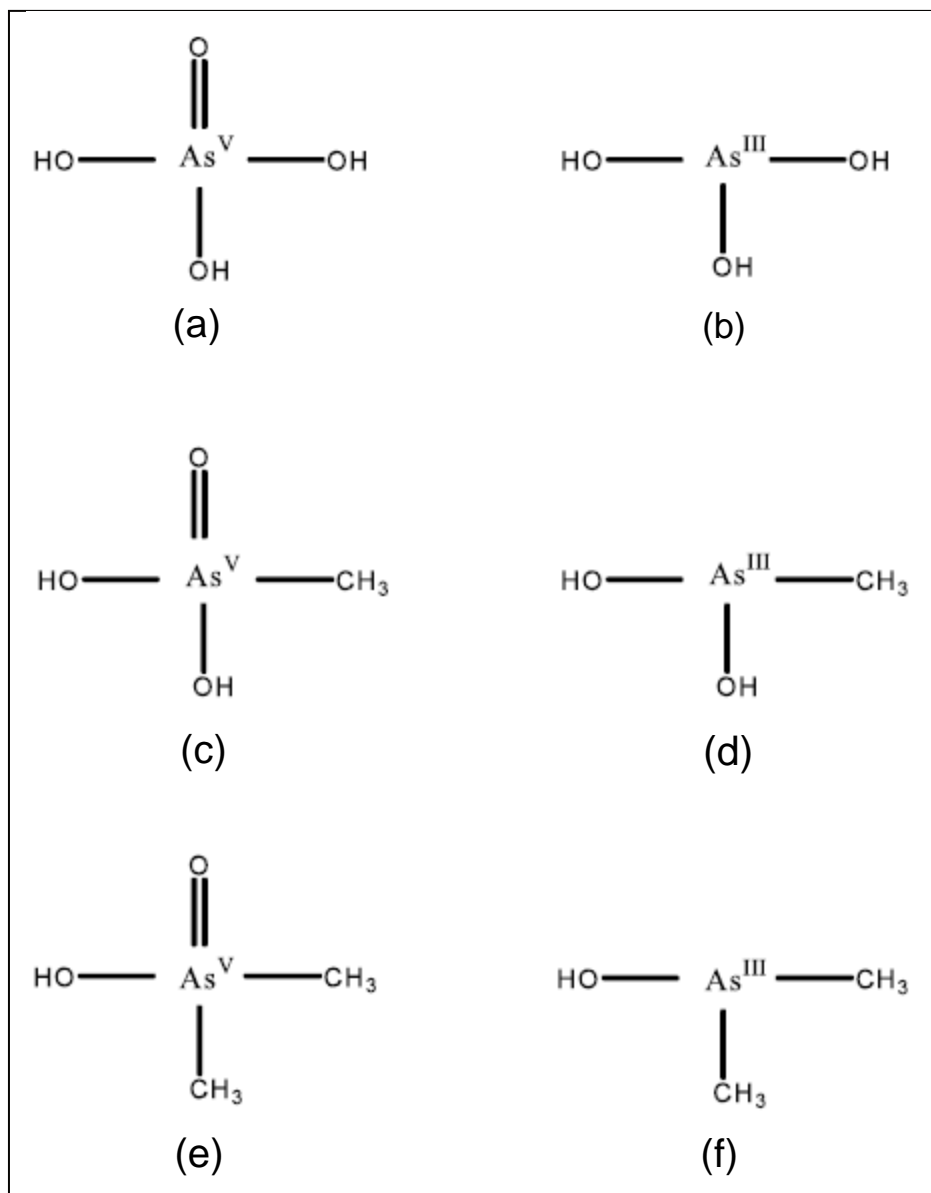


Figura 1.1: Estrutura química de compostos de arsênio toxicologicamente relevantes. (a) ácido arsênico; (b) ácido arsenioso; (c) ácido monometilarsônico; (d) ácido monometilarsenioso; (e) ácido dimetilarsínico; (f) ácido dimetilarsenioso. Hughes (2002).

1.2. ASPECTOS REGIONAIS DA CONTAMINAÇÃO HUMANA E AMBIENTAL POR ARSÊNIO

A contaminação de águas destinadas ao consumo humano é apontada como a principal causa de intoxicação humana por arsênio. Ela pode se manifestar a partir de fontes naturais como solo, minerais e erupções vulcânicas contendo o elemento, bem como em consequência da ação antrópica, a partir de atividades minerárias, industriais ou mesmo agrícolas (pesticidas e fertilizantes), das quais o As pode ser lixiviado ou escoado superficialmente para as águas naturais (<http://kgsweb.uky.edu/download/es610/paper02/arsenicotoxicity.pdf>; www.postgradmed.com).

A contaminação por arsênio em águas naturais constitui um problema mundial (Jain e Ali, 2000), sendo considerada uma questão ambiental prioritária da atualidade (Smedley e Kinniburgh, 2002). Os riscos de câncer em humanos têm sido associados à ingestão de água com concentrações de arsênio total da ordem de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$. Entretanto, mesmo em concentração total equivalente a $10 \mu\text{g.L}^{-1}$, conforme estabelecido pela Organização Mundial de Saúde, em 1993, como limite máximo para o teor de arsênio total em água potável destinada ao consumo humano, “o *risco potencial de câncer permanece elevado*” (Smith e Smith, 2004). O limite de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ estabelecido pela OMS vem sendo adotado mundialmente, inclusive pela legislação ambiental brasileira, através da Portaria Nº 1469/2000 do Ministério da Saúde.

Importantes exposições humanas ao arsênio através do consumo de água contaminada são relatadas em diversas partes do globo tais como Taiwan, México, Chile, Argentina, Tailândia, Bangladesh e Índia, além de casos menores de toxicidade crônica no Canadá, EUA, Hungria e Japão (Basu *et al.*, 2001). As regiões reconhecidamente mais afetadas concentram-se no sudeste de Bangladesh e oeste de Bengala, onde um total acima de 120 milhões de pessoas foram expostas a concentrações de As acima de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$, através do consumo de água subterrânea (Ratnaike, 2005). Foram identificados pacientes afetados com doenças de pele tais como melanose, leuco-melanose, queratose, hiperqueratose, e também gangrena e câncer de pele, além de outras, em consequência desse tipo de exposição ao arsênio (Alam *et al.*, 2002).

Os problemas de contaminação ambiental por arsênio relacionado à mineração, diversificadamente registrados na literatura, originaram-se da exploração e beneficiamento de minérios contendo arseno-minerais associados, sendo que tais operações liberaram arsênio para o ambiente, quando esses minerais foram oxidados. Dentro desse contexto, Williams (2001) apresentou um levantamento de dados sobre teores de arsênio em drenagens superficiais de sítios de mineração para diversos cenários geológicos e climáticos em diferentes regiões do globo. De acordo com esse autor, as anomalias de $As_{(aq)}$ encontradas em um amplo regime de Eh-pH, conforme os diferentes sítios de mineração avaliados, concordam em boa parte com as previsões termodinâmicas, mas também indicam que os parâmetros termodinâmicos não exercem um controle universal sobre a mobilidade do arsênio. Fatores determinantes, em cada caso, incluiriam a hidroquímica do ferro (devido à forte afinidade Fe-As), as características geológicas locais (mineralogia dos depósitos e litologia das rochas hospedeiras), a sequência paragenética que se segue à oxidação de sulfetos (principais fontes originais de As), o clima local (por sua influência na taxa de oxidação) e o próprio gerenciamento da mina (beneficiamento do minério e tratamento/disposição de resíduos).

No Brasil, problemas relatados em consequência das anomalias de arsênio estão principalmente relacionados ao contexto do Quadrilátero Ferrífero, geo-província aurífero localizada na porção centro-sul do estado de Minas Gerais. Existem evidências que as anomalias naturais do elemento nessa região foram antropicamente incrementadas em áreas de mineralizações sulfetadas. Nestes setores, a atividade minerária (principalmente aquelas mais antigas e relacionadas à prospecção de ouro) resultou na oxidação de sulfetos contendo arsênio, liberando-o conseqüentemente para o ambiente nas vizinhanças dos sítios de mineração. Este fato é constatado em trabalhos recentes envolvendo a geoquímica do elemento nos ambientes locais, e o estudo de sua contaminação em seres humanos de comunidades vizinhas.

Matschullat *et al.* (2000) avaliaram o potencial de contaminação humana por arsênio em comunidades dos distritos auríferos de Nova Lima e Santa Bárbara, localizados respectivamente nas porções N-NW e N-NE do Quadrilátero Ferrífero. Foram encontrados teores relativamente elevados de arsênio total (As_{total}) em urina de crianças, com uma média de $25,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ correspondente à totalização de amostras das duas regiões. No ambiente, as concentrações mais elevadas desse elemento

corresponderam a águas superficiais ($350 \mu\text{g.L}^{-1}$), e sedimentos de corrente (3200mg.kg^{-1}) e solos (860mg.kg^{-1}) em áreas de mineração do distrito de Nova Lima, onde antigos rejeitos de mineração de ouro, nas adjacências do Ribeirão Cardoso, apresentaram teores de As_{total} até 21.000mg.kg^{-1} . Ainda, conforme esses autores, a ingestão de águas e partículas de solos seriam as fontes diretas para a contaminação humana por arsênio nas regiões estudadas. Posteriormente, entretanto, esse mesmo grupo de pesquisadores (Matschullat *et al.*, 2007) relatou que a concentração de arsênio em urina de crianças decaiu sistematicamente nos anos subsequentes, no contexto da região estudada.

Borba *et al.* (2000) apresentaram um estudo preliminar sobre as prováveis fontes de As e sua distribuição em sedimentos e águas superficiais nas bacias dos rios Velhas (região de Nova Lima), Conceição (Santa Bárbara) e Carmo (Ouro-Preto). Novamente foi observado que os teores mais elevados de As_{total} ocorriam nas proximidades das grandes minerações de ouro dessas localidades, especialmente nos antigos rejeitos de mineração localizados em Nova Lima, e nas águas do Ribeirão Cardoso, adjacentes a esses rejeitos. Entretanto, foi constatada a anomalia natural do elemento no ambiente do Quadrilátero Ferrífero, através de concentrações superiores a 8mg.kg^{-1} , em sedimentos de corrente afastados de áreas de prospecção mineral.

Posteriormente, Borba *et al.* (2003) rastrearam a mobilidade do arsênio a partir do intemperismo de depósitos de minério em algumas minas de ouro inativas do Quadrilátero Ferrífero (minas de Passagem e Chico Rei). O intemperismo da arsenopirita (FeAsS) e pirita (FeS_2) foi apontado como fonte primária para a liberação de As para o ambiente, seguido de sua imobilização parcial através da formação secundária de escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e processos de adsorção/co-precipitação com goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$). Esses autores sugeriram que um processo de intemperismo mais avançado teria levado à solubilização incongruente da escorodita, resultando em uma assembléia de oxi-hidróxidos de ferro. Esta, por sua vez, agiria como substrato para teores elevados de As adsorvido (acima de 10.000mg.kg^{-1}). Finalmente, o tamponamento natural do sistema de águas dessas minas ($\text{pH} > 7,5$) teria favorecido a dessorção de arsênio, conseqüentemente elevando sua fração solúvel neste sistema. Ainda conforme aqueles autores, processos semelhantes poderiam estar ocorrendo em pilhas de rejeitos de mineração do Quadrilátero Ferrífero que, combinado a

processos erosivos, constituiriam as mais importantes fontes para a ocorrência de As em águas e sedimentos da Bacia do Rio das Velhas.

Contemporaneamente, Deschamps *et al.* (2002) também levantaram a distribuição do arsênio em compartimentos geoquímicos do Quadrilátero Ferrífero. Os resultados evidenciaram maiores teores de As_{total} ocorrendo em solos e sedimentos de sítios de mineração, com uma média ultrapassando 100 mg.kg^{-1} . Para os solos, foi encontrada uma concentração mínima da ordem de 20 mg.kg^{-1} , considerada por esses autores como *background* geoquímico local, enquanto concentrações da ordem de 60 mg.kg^{-1} ocorreram a mais de um quilômetro das áreas de mineração e de antigas usinas de ustulação (*smelting-sites*). Portanto, estariam confirmadas as fontes naturais e antropogênicas do elemento no âmbito do Quadrilátero Ferrífero, relacionadas à geologia das mineralizações de ouro e de suas prospecções e beneficiamento ao longo do tempo. Deschamps *et al.* (2002), entretanto, observaram também que os problemas relacionados às anomalias do As no Quadrilátero ferrífero são “*tipicamente localizados e raramente dispersos*” o que concorda com a afirmação de Smedley e Kinniburgh (2002), segundo os quais o problema ocasionado pelo arsênio em sítios de mineração em todo o mundo é “*tipicamente localizado, apesar das concentrações em águas subterrâneas alcançarem o patamar de $10^3 \mu\text{g.L}^{-1}$, nestes casos*”.

Essa limitação espacial da distribuição do arsênio está diretamente relacionada a uma importante atenuação natural de sua mobilidade no âmbito do Quadrilátero Ferrífero. Existem levantamentos de dados indicando que esse fenômeno ocorre através da interação do As (especialmente As(V)) com fases adsorvedoras (oxi-hidróxidos de ferro) da região, nas vizinhanças dos sítios de mineração. Vasconcelos *et al.* (2004) observaram concentrações de arsênio em águas superficiais no entorno das antigas pilhas de rejeitos de mineração, ao longo do Ribeirão Cardoso (em Nova Lima), três ordens de grandeza menores que aquelas verificadas em águas coletadas em um poço locado sobre estes materiais, adjacentes ao referido corpo de água. Foi também observado que amostras do manto intemperizado desses rejeitos, rico em hematita (Fe_2O_3) e goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), apresentavam elevada capacidade adsorvente para as espécies As(III) e As(V), em $\text{pH} = 6.5$, típico do sistema local de águas naturais. Daus *et al.* (2005) investigaram a bio-acumulação de As em plantas (uma espécie de samambaia, e uma espécie de planta medicinal) coletadas ao longo de cursos d'água em áreas impactadas pela atividade mineraria, na região S-SE do Quadrilátero

Ferrífero. Nestes locais, onde a concentração de As_{total} em solos apresentou grande variabilidade (6-900 $mg.kg^{-1}$), esses autores concluíram que os fatores de bioacumulação encontrados foram baixos, quando comparados com dados da literatura, o que foi atribuído à uma pequena fração de As solúvel nos solos. O As(III) foi a principal espécie do elemento encontrada nas plantas investigadas. Portanto, “a ocorrência de importantes anomalias de arsênio em uma região rica em óxidos de ferro favorece uma mitigação natural que contribui para a redução do potencial impacto ambiental no QF” (Ciminelli *et al.*, 2005).

O controle geoquímico da mobilidade do arsênio, a partir de sítios de mineração, foi recentemente sugerido em um contexto mais amplo, dentro do Estado de Minas. Mello *et al.* (2006) investigaram os fatores controlando essa mobilidade em solos e sedimentos coletados nas proximidades de outras áreas mineradoras de ouro do Estado. Além de amostras da região de Nova Lima, no Quadrilátero Ferrífero, as amostragens foram realizadas também na região de Paracatu e Riacho dos Machados, respectivamente nas regiões noroeste e norte do Estado. Em todos os casos, foram constatadas elevadas concentrações do elemento, da ordem de dezenas a centenas de $mg_{As}.Kg^{-1}$. Através de ensaios de lixiviação associados a ensaios mineralógicos, os autores sugeriram que, a despeito de tais concentrações, em geral, as baixas solubilidades do elemento em solos e sedimentos de Minas Gerais é atribuída à presença de gibbissita e de uma grande quantidade de oxi-hidróxidos de ferro, além da ausência de carbono orgânico em fase sólida.

Finalmente, Figueiredo *et al.* (2007) atualizaram as informações relativamente escassas sobre a ocorrência do arsênio e a exposição humana a este elemento, em nível nacional. A atualização dos dados foi realizada através de uma revisão da literatura integrando estudos geoquímicos e toxicológicos em três distintas regiões do país: Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais; Vale do Ribeira em São Paulo e região amazônica, no Estado do Amapá. Novamente, foi constatado (i) que a atividade minerária acarretou, ao longo do tempo, elevadas contaminações de arsênio nos sedimentos de corrente das regiões; e (ii) que solos e sedimentos ricos em Fe e Al funcionam como barreira natural nesses ambientes, controlando a mobilidade desse elemento. Conseqüentemente, concentrações muito baixas de As foram encontradas em águas superficiais, geralmente direcionadas ao consumo humano, bem como não foram diagnosticados níveis elevados de exposição humana a esse elemento.

1.3. ASPECTOS GEOQUÍMICOS DO ARSÊNIO

O metalóide arsênio (As) possui 5 elétrons de valência, conforme sua configuração eletrônica $[\text{Ar}]^{18} 4s^2 3d^{10} 4p^3$. Encontra-se amplamente distribuído na crosta terrestre, onde ocorre com uma concentração média estimada em 1,5 mg/kg (Vaughan, 2006) e um *background* geoquímico em solos variando entre 5 e 10 mg/Kg (Smedley e Kinniburgh, 2002). Ocorre principalmente associado a diversos minerais sulfetados, sendo que aqueles mais importantes constituem uma mistura de sulfetos tipo M(II)AsS , em que M(II) representa os elementos ferro (Fe), níquel (Ni) ou cobalto (Co), bem como outros íons metálicos divalentes (Matschullat *et al.*, 2000). A arsenopirita (FeAsS) é apontada como o mais abundante mineral de arsênio (Smedley e Kinniburgh, 2002).

No ambiente, o comportamento geoquímico do As é bastante complexo, podendo apresentar-se nos estados de oxidação -3, 0, +3 e +5, estes últimos nas formas derivadas dos ácidos arsenioso (H_3AsO_3) e arsênico (H_3AsO_4) (Fetter, 1993). O arsênio é um elemento redox-sensitivo e suas mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade são funções do seu estado de oxidação (La Force *et al.*, 2000; Kim *et al.*, 2003). Em águas naturais esse elemento apresenta-se principalmente como compostos inorgânicos em suas formas trivalentes, As(III) , e pentavalente, As(V) . O potencial de oxidação (Eh) e a atividade do íon hidrogênio (pH) do meio, são os parâmetros físico-químicos mais importantes no controle da especiação desse metalóide (Bowell, 1994; Smedley e Kinniburgh, 2002). Sob condições oxidantes, como no caso de águas superficiais, a forma pentavalente (arsenato) é predominante, ocorrendo como oxianions desprotonados do ácido arsênico (H_3AsO_4): H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} e AsO_4^{3-} (Figura 1.2).

O ácido arsênico apresenta constantes de dissociação (pKa) de 2,20, 6,97 e 11,53 (O'Day, 2006). Na faixa de pH de 2 a 9, portanto, de grande interesse ambiental e hidrometalúrgico, predominam as formas aniônicas de As(V) : H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-} . No intervalo de pH entre 2,20 e 11,53, o arsenato poderá tanto receber íons H^+ (agindo como um ácido de Brønsted) como doar prótons (H^+) a ele associados (agindo como uma base de Brønsted), de acordo com as variações apropriadas de pH. O arsenato também pode agir como ácido de Lewis ou base de Lewis, pois, respectivamente, o íon H^+ é considerado um receptor de par de elétrons, enquanto sua base conjugada,

AsO_4^{3-} , é considerada uma doadora de par de elétrons. Dada sua similaridade química com o fosfato (N=3, base dura), o arsenato (N=4) é considerado como uma base dura limítrofe. Como tal, o As(V) reagirá preferencialmente com ácidos duros limítrofes, tais como Fe^{3+} , Al^{3+} ou Mn^{3+} e Mn^{4+} (Grafe, 2004). Em condições medianamente redutoras (Eh ~100 mV) o arsênio trivalente é termodinamicamente estável e existe como ácido arsenioso, H_3AsO_3 , e os correspondentes oxiânions desprotonados: H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} e AsO_3^{3-} (Figura 1.2). O arsenito é um ácido fraco apresentando constantes de dissociação (pKa) de 9,23, 12,13 e 13,40 (O'Day, 2006). Na faixa de pH de 2 a 9, predomina, portanto, a espécie neutra de As(III): H_3AsO_3 . Em pH acima de 9,23, o arsenito age com uma base de Lewis, capaz de doar um par de elétrons localizado sobre o átomo de As, podendo ser oxidado a As(V). O As(III) é considerado uma base macia (Grafe, 2004). Formas orgânicas naturais de arsênio, como ácido metilarsênico (MMA) e ácido dimetil-arsínico (DMA) também podem ocorrer dissolvidos em água (WHO, 2001) como resultado da atividade biológica, principalmente em águas superficiais, mas raramente têm importância quantitativa (Smedley e Kinniburgh, 2002). Os principais modos de bio-transformação do As no ambiente, envolvem a transformação entre arsenito e arsenato, a redução e a metilação de arsênio, e a biosíntese de compostos organo-arsênicos (WHO, 2001).

A mobilidade do arsênio em ambientes naturais é controlada principalmente por sua adsorção sobre a superfície de óxidos de ferro, alumínio e manganês (Waychunas *et al.*, 1993; Ladeira *et al.*, 2001; Smedley e Kinniburgh, 2002; Deschamps *et al.*, 2003) e, por sua vez, relaciona-se ao estado de oxidação do elemento. Diversos estudos realizados em materiais naturais e sintéticos têm demonstrado a elevada afinidade ferro-arsênio, através da extensa adsorção específica, principalmente dos oxi-ânions de As(V), formando complexos de adsorção em oxi-hidróxidos de ferro (Foster *et al.*, 1998; Ladeira *et al.*, 2004; Waychunas *et al.*, 1993; Manceau, 1995; Fendorf *et al.*, 1997). Entretanto, o As(III) apresenta maior mobilidade frente à faixa de pH da maioria das águas naturais, uma vez que a espécie neutra H_3AsO_3^0 , ácido arsenioso, é mais fracamente adsorvida na maioria das superfícies minerais. A redução do óxido sorvente (i.e., de Fe(III) para Fe(II), tornando-se solúvel), seguida da redução do íon As(V) para As(III), são apontadas como uma das possíveis causas de remobilização do arsênio em solos e sedimentos, concorrendo para a maior mobilidade das espécies de As(III) (Smedley e Kinniburgh, 2002).

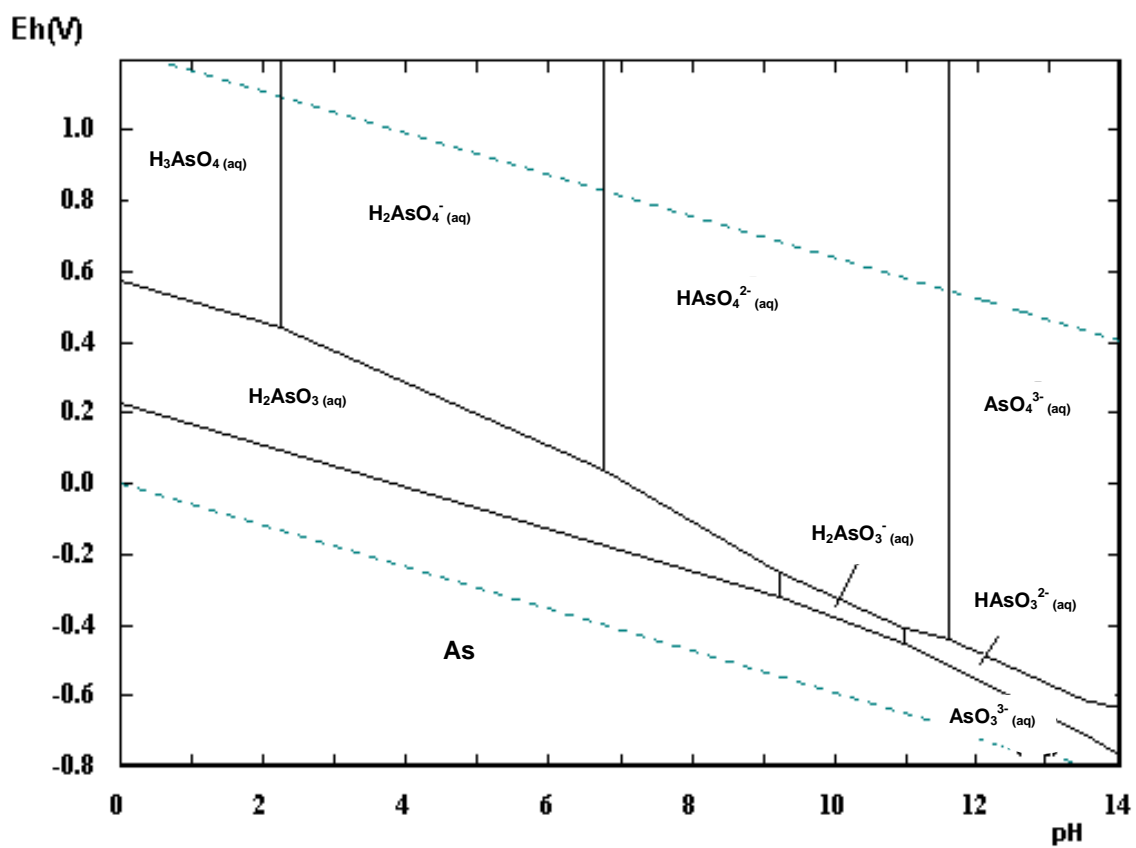


Figura 1.2 – Diagrama Eh-pH para o sistema As-H₂O, a 25 °C, 1 atm e [As_{total}] = 1,0 mol.L⁻¹. (construído através do programa computacional HSC 4.0).

1.4. ASPECTOS GERAIS DA REMOÇÃO E DISPOSIÇÃO DO ARSÊNIO A PARTIR DE SISTEMAS AQUOSOS

A comprovada toxicidade do arsênio se revela, atualmente, na necessidade de adequação das concentrações do elemento ao nível máximo recomendado pela OMS em águas destinadas ao consumo humano ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$); revela-se também na imposição de gerar resíduos industriais de arsênio quimicamente estáveis, e depositá-los de forma ambientalmente segura. As tecnologias em voga para o tratamento de águas contaminadas com arsênio envolvem, principalmente, processos de precipitação/coprecipitação, o uso de membranas filtrantes, processos de adsorção e de troca iônica, e utilização de barreiras permeáveis reativas (EPA, 2002), sumariamente descritos na Tabela I.1. A partir de águas residuárias, o arsênio é comumente extraído através da utilização de sorventes como alumina ativada e da precipitação ou adsorção com metais, principalmente íons Fe(III), (Leist *et al.*, 2000; Choong *et al.*, 2007). Estas tecnologias são mais adequadas para tratar sistemas aquosos contendo arsênio dissolvido em níveis de $\mu\text{g.L}^{-1}$, mas o procedimento de precipitação utilizando íons Fe(III) ou cal (CaO ou Ca(OH)₂) é viável pra concentrações da ordem de mg/L do elemento (Choong *et al.*, 2007).

Na precipitação química com sais de ferro, bem como nos processos utilizando sorventes, existe consenso em que as espécies de As(V) são mais eficientemente removidas em relação àquelas de As(III). Portanto, uma vez em solução, o arsênio trivalente é previamente transformado em pentavalente, através do emprego de um agente oxidante, como peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2_{(aq)}$) no caso de efluentes industriais, ou óxido de Mn(IV), $\text{MnO}_{2(s)}$, no caso de águas destinadas ao consumo humano. Procedimentos alternativos de baixos custos e potencialmente promissores para a remoção e estabilização do arsênio em forma sólida têm sido investigados. Tal é o caso da utilização de biosorventes destinados ao sequestro direto das espécies de As(III), através da adsorção específica em grupamentos SH de cisteínas proteicas, como exemplificado de forma original por Teixeira *et al.* (2003). A fixação de As(III) em uma argila sintética (laponita) funcionalizada com grupos sulfidrilas foi recentemente realizada (Guimarães, 2007).

Tabela I.1: Tecnologias para o tratamento de águas contaminadas com arsênio
(modificado de EPA, 2002).

Tecnologia	Princípio do método
Precipitação/Coprecipitação	Utiliza reagentes químicos para transformar contaminantes dissolvidos em um sólido insolúvel, ou formar outro sólido insolúvel sobre o qual os contaminantes solúveis são adsorvidos. Os materiais posteriormente são removidos através de filtração ou clarificação.
Filtração por Membrana	Separa os contaminantes através de uma barreira semi-permeável, ou membrana, que permite a passagem de certos contaminantes, bloqueando a de outros.
Adsorção	Concentra solutos na superfície de um adsorvente reduzindo sua concentração em fase líquida. O substrato é usualmente empacotado em uma coluna e retém o contaminante quando de sua passagem.
Troca Iônica	Íons trocáveis fixam-se eletrostaticamente sobre a superfície de um sólido com íons de carga similar em solução. O meio de troca iônica é usualmente empacotado em coluna, removendo o contaminante quando de sua passagem.
Barreiras Reativas Permeáveis	Paredes contendo um meio reativo são instaladas em meio à trajetória de uma pluma de contaminação de água subterrânea. A barreira permite que a água a atravesse, enquanto o meio reativo remove os contaminantes através dos mecanismos de precipitação, degradação, adsorção, ou troca iônica.

1.5. ASPECTOS DA REMOÇÃO E DISPOSIÇÃO DO ARSÊNIO A PARTIR DE SISTEMAS METALÚRGICOS

Em todo o mundo, a íntima associação do arsênio com elementos-foco demanda grandes esforços da indústria minero-metalúrgica em removê-lo do processo de beneficiamento mineral, e depositá-lo conforme a legislação ambiental vigente em cada região. O arsênio é tido como um importante contaminante da indústria extrativa de elementos não-ferrosos (Wang *et al.*, 2000), sendo que o processamento de minérios sulfetados, apresentando baixos teores do elemento-foco (como Au, Cu e Ni), tem incrementado a geração de rejeitos de mineração ricos em As (Leist *et al.*, 2000). Rejeitos oriundos da flotação de minérios, usualmente apresentam sulfetos residuais contendo arsênio, que o liberam para o ambiente quando esses minerais são naturalmente oxidados. Processos pirometalúrgicos (como ustulação de minérios sulfetados), ou hidrometalúrgicos (como a oxidação sob pressão ou biológica de minérios refratários de ouro) constituem outras fontes industriais de arsênio solúvel enriquecendo efluentes que, portanto, necessitam ser tratados.

Magalhães (2002) reforça a idéia segundo a qual as tecnologias desenvolvidas para o tratamento de sistemas aquosos contendo arsênio devem considerar a solubilidade de suas fases sólidas. Entretanto, após o trabalho pioneiro de Chuklantsev (1956 e 1957), que pesquisou a solubilidade de diversos arsenatos e arsenitos metálicos, esse parâmetro foi extensivamente investigado nos últimos 20 anos em relação a diversas fases metálicas de As(V), com foco voltado para eficientes remoção e disposição do arsênio a partir de efluentes industriais. Dentre essas fases destacam-se os materiais sólidos compostos por Fe(III)-arsenatos e os minerais da classe dos arsenatos de cálcio.

1.5.1. Arsenatos de Cálcio

Efluentes industriais são comumente submetidos ao tratamento com cal para elevar o pH final do meio e, conseqüentemente, reduzir o teor de sólidos dissolvidos a serem lançados nos sistemas aquáticos naturais (Magalhães, 2002). Foi observado que a neutralização do As(V) aquoso com suspensão de cal em temperaturas (T) próximas à ambiente, leva à formação de diferentes Ca-arsenatos cristalinos, em função do pH e das relações molares Ca/As iniciais do meio (Swash e Monhemius, 1995; Bothe e

Brown, 1999, Zhu et al., 2005). Swash e Monhemius (1995) observaram que as fases sólidas formadas com razão molar Ca/As=1:1 apresentaram elevada solubilidade relativa quando submetidas ao ensaio TCLP (EPA, 1992), resultando em teores de As em solução variando entre $9 \times 10^2 \text{ mg.L}^{-1}$ e $4,4 \times 10^2 \text{ mg.L}^{-1}$. O ensaio TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) constitui um procedimento usualmente utilizado para a classificação de resíduos, em resíduos tóxicos ou não. Através da dissolução em meio acético tamponado (pH 5), esse ensaio permite acessar a estabilidade de curto prazo (20 horas) do material em estudo, frente ao teor dos elementos de interesse, lixiviados. O limite máximo de As em solução estabelecida por este ensaio é de 1 mg.L^{-1} (EPA, 1994; EPA, 2001). A partir dos dados fornecidos por esse procedimento, Swash e Monhemius (1995) sugeriram uma solubilidade (em pH 5) variando entre $2,9 \times 10^{-2}$ e $4,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ para a fase anidra CaHAsO_4 e variando entre $4,1 \times 10^{-2}$ e $5,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ para as fases hidratadas $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Entretanto, Bothe e Brown (1999) e Zhu *et al.* (2005) investigaram a estabilidade termodinâmica de diversos arsenatos de cálcio com relações Ca/As > 1, e encontraram valores relativamente muito baixos de solubilidade para essas fases (Tabela I.2). Observa-se, portanto, que uma série de Ca-arsenatos podem ser formados durante a precipitação de arsenato dissolvido na presença de íons Ca^{2+} . Deduz-se daí que, em termos práticos, o papel dessas fases no controle da mobilidade do arsênio não são bem estabelecidos, uma vez que fases com solubilidades amplamente distintas podem coexistir em resíduos industriais, durante o processo de neutralização através do uso de cal. Apesar das diversas solubilidades encontradas para a classe dos arsenatos de cálcio, Robins (1983) e Nishimura *et al.* (1988) concluíram que a estabilidade de longo prazo destes materiais seria reduzida na presença de dióxido de carbono (CO_2) atmosférico, através de um processo de carbonatação que levaria à liberação de As(V):



Quaisquer fases de Ca-arsenatos são propensas a sofrer carbonatação atmosférica (Harris, 2003). Portanto, essa tecnologia de remoção do arsênio, usualmente empregada na indústria minero/metalúrgica até o início da década de 1980 (Riveros *et al.*, 2001), vêm sendo sistematicamente substituída, principalmente pelas tecnologias envolvendo a associação Fe(III)-As(V).

Tabela I. 2: Solubilidade de diferentes arsenatos de cálcio

Fase mineral ⁽¹⁾		
Fórmula Química	pKps (25°C)	Obs
Ca ₄ (OH) ₂ (AsO ₄) ₂ .4H ₂ O	29,20	Formada com Ca/As _(molar) inicial de 2,0 e 2,5; pH _(equilíbrio) = 12,18.
Ca ₅ (AsO ₄) ₃ .OH	38,04	Formada com Ca/As _(molar) inicial de 1,67 e 1,90; pH _(equilíbrio) = 9,73.
Ca ₃ (AsO ₄) ₂ . 3,67 H ₂ O	21,00	Formada com Ca/As _(molar) inicial de 1,50 e 1,80; pH _(equilíbrio) = 11,18.
Ca ₃ (AsO ₄) ₂ . 4,25 H ₂ O	21,00	Formada com Ca/As _(molar) inicial de 1,50; pH _(equilíbrio) = 7,34.
CaHAsO ₄ .H ₂ O	4,79	Formada com Ca/As _(molar) inicial de 0,80 e 1,00; pH _(equilíbrio) = 6,22.
Ca ₅ H ₂ (AsO ₄) ₄ .9H ₂ O (Ferrarisita)	31,49	Polimorfo encontrado com Ca ₃ (AsO ₄) ₂ . 4,25 H ₂ O.
Ca ₅ H ₂ (AsO ₄) ₄ .9H ₂ O (Guerinita)	30,69	Polimorfo encontrado com CaHAsO ₄ .H ₂ O

Fase Mineral ⁽²⁾		
Fórmula Química	pKps (23°C)	Obs
Ca ₃ (AsO ₄) ₂ .3H ₂ O	21,14	Fases essenciais formadas com Ca/As _(molar) inicial =1,5 e pH _(precipitação, após 24h.) entre 3 e 7.
Ca ₃ (AsO ₄) ₂ .2,25 H ₂ O	21,40	
Ca ₅ (AsO ₄) ₃ .OH	40,12	Fase predominante formada com Ca/As _(molar) inicial = 1,67 e 4,0; pH _(precipitação, após 24h.) entre 7,14 e 7,50.
Ca ₄ (OH) ₂ (AsO ₄) ₂ .4H ₂ O	27,49	Fase predominante formada com Ca/As _(molar) inicial = 2,0 com pH _(precipitação, após 24h.) entre 7,14 e 7,50.

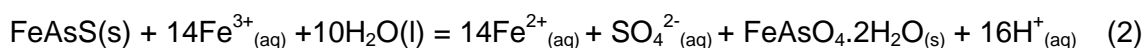
Notas: (1) Fonte: Bothe e Brown (1999); (2) Fonte: Zhu et al. (2005).

1.5.2. Arsenatos de Fe(III): Escorodita e Coprecipitados Amorfos Fe(III)-As(V)

Ao longo das últimas décadas, foi estabelecido que alguns arsenatos férricos cristalinos, juntamente com os materiais amorfos Fe(III)-As(V), apresentando ferro em excesso, constituem os melhores e mais viáveis meios para o controle e disposição industrial do arsênio. Os materiais cristalinos envolvem principalmente a precipitação da escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), através da reação entre íons Fe(III) e As(V), geralmente em condições hidrotermais, como aquelas encontradas na lixiviação sob pressão (180-225°C) de minérios refratários de ouro. Já os materiais amorfos em que o As(V) é co-precipitado com Fe(III) em excesso, são formados em condições de temperaturas mais amenas (25-90°C) à pressão atmosférica (Harris, 2000), e têm sido referidos na literatura como *ferrihidrita arsenical* (Swash e Monhenius, 1995).

1.5.2.1. Escorodita

A escorodita (Figura 1.3) constitui essencialmente o arsenato-mineral mais comum, ocorrendo em ambientes naturais como produto da rápida oxidação da arsenopirita (FeAsS) (Dove e Rimstidt, 1985):



Conforme Dove e Rimstidt (1985), a precipitação natural da escorodita é catalisada pela atividade das bactérias *ferrooxidans*, oxidando íons Fe^{2+} a Fe^{3+} , e a solubilidade desse mineral pode controlar a concentração de íons arsenato em águas naturais. Em consequência da pequena solubilidade em água e teor de As relativamente elevado, a escorodita tem sido utilizada como meio para a disposição do arsênio, a partir de efluentes industriais. Embora a precipitação industrial da escorodita usualmente seja realizada através de operações envolvendo autoclave (em $\text{pH} \leq 2$), Riveros *et al.* (2001) observam a possibilidade de sua formação em condições atmosféricas, através do controle da supersaturação durante a precipitação, e salientam que esta via industrial, se implantada, poderia tornar-se economicamente muito atrativa. Demopoulos (2005) discute os princípios desse procedimento, realizado entre 90 e 95°C, ao passo que Caetano *et al.* (2008) apresenta um detalhado estudo da precipitação da escorodita, a partir de soluções industriais diluídas, à pressão ambiente e em sistema contínuo, realizado em escala de laboratório.

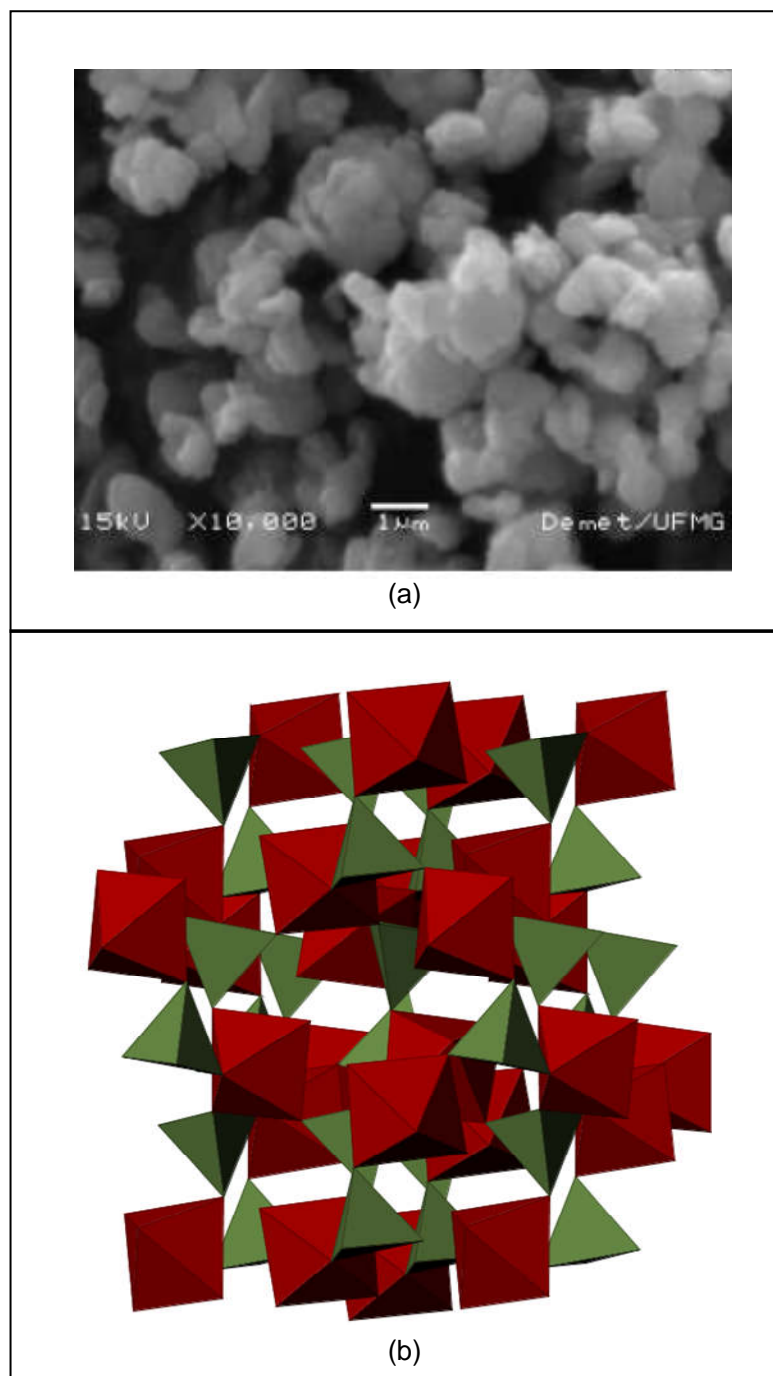


Figura 1.3: (a) Imagem de aglomerados de escorodita, sintetizada em laboratório à pressão atmosférica (Fonte: Caetano *et al.*, 2008). (b) Estrutura da escorodita, destacando octaedros Fe-O e tetraedros As-O. (Fonte: <http://www.mindat.org/min-3595.html>).

Sob pressão e temperatura ambientais, os íons Fe(III) e As(V), em proporções estequiométricas e $\text{pH} \leq 2$, precipitam como uma fase amorfa também descrita como $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Robins *et al.*, 1992). Esta fase tem sido designada como *escorodita amorfa* (Jia *et al.*, 2003), *arsenato de ferro pobremente cristalino* (Jia *et al.*, 2003) ou mesmo *arsenato(V) de Fe(III) hidratado* (Welham *et al.*, 2000).

A solubilidade da escorodita foi extensivamente estudada, tendo sido alvo de intenso debate (Dove e Rimstidt, 1985 e 1987; Robins, 1987; Nordstrom e Parks, 1987; Krause e Ettel, 1988; Welham *et al.*, 2000; Zhu e Merkel, 2001). Os valores do produto de solubilidade (K_{sp}) para o mineral, resultante desses trabalhos, apresentam significativas divergências em decorrência de variações experimentais como o grau de cristalinidade e pH dos ensaios de solubilização, além da consideração ou não de complexos solúveis no cálculo das atividades de ferro e arsênio. Nos últimos anos foram realizadas revisões da literatura envolvendo a solubilidade da escorodita (Welham *et al.*, 2000; Harris 2003; Demopoulos, 2005) e, conforme Demopoulos (2005), o valor mais provável de sua K_{sp} deve situar-se entre $10^{-24.17}$ e $10^{-25.87}$. Como resultado desses trabalhos, comprovou-se também que a escorodita é cerca de duas ordens de grandeza menos solúvel que a fase amorfa correspondente (Harris, 2000; Welham *et al.*, 2000) que, por sua vez, não é adequada como meio de imobilização industrial para o arsênio. Do ponto de vista da estabilidade de longo prazo, é amplamente conhecido que a escorodita é metaestável em solução, uma vez que pode se dissolver incongruentemente e formar oxi-hidróxidos de ferro, como ferrihidrita $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), (Zhu e Merkel, 2001). Conforme Dove e Rimstidt (1985) a escorodita é estável durante o processo de oxidação da arsenopirita, quando a atividade do arsenato permanece elevada e o pH é baixo. Ao fim desse processo, entretanto, a situação se inverte causando a dissolução incongruente do mineral conforme a reação (Dove e Rimstidt, 1985):



Welham *et al.* (2000) concluíram que a instabilidade da escorodita se manifesta em $\text{pH} > 4$, mas que sua presença após o processo de oxidação da arsenopirita poderia sugerir uma taxa de decomposição “*geologicamente lenta*” para o mineral. Certamente, as condições ambientais devem ser consideradas nessa questão. Conforme Demopoulos (2005), ensaios de solubilidade e cálculos termodinâmicos

indicam que, se os nanocristais de ferrihidrita derivados da dissolução incongruente da escorodita não evoluem para fases mais ordenadas (como goethita), esse arsenato de ferro cristalino permanece estável em meio oxidante até pH 6,5 e temperatura correspondente a 22°C.

Como se verá adiante, a possibilidade de conversão da ferrihidrita em óxidos de ferro mais cristalinos também é tida como questão singular para a estabilidade de longo prazo dos resíduos amorfos gerados como *ferrihidrita arsenical*. Portanto, a utilização de uma ou outra tecnologia como meio para remoção e disposição do As é uma questão atual, e o estudo de resíduos de arsênio depositados há vários anos assume importância neste sentido.

1.5.2.2. Coprecipitados amorfos Fe(III)-As(V) – *ferrihidrita arsenical*

Vimos que a reação entre íons Fe(III) e As(V) em pH ácido e em proporções estequiométricas resulta na precipitação da fase amorfa descrita como $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, quando realizada em temperatura ambiente (Robins *et al.*, 1992). Entretanto, em concentrações molares de ferro relativamente mais elevadas, $\text{Fe/As} > 1$, o arsênio é coprecipitado com ferrihidrita (Robins *et al.*, 1992), resultante da rápida hidrólise dos íons Fe(III) em excesso (Swash e Monhemius, 1995; Jia *et al.*, 2006).

Ao contrário do que ocorre para o arsenato de ferro amorfo ($\text{Fe/As} = 1:1$), desde o trabalho pioneiro de (Krause e Etell, 1989) é amplamente estabelecido que a coprecipitação Fe(III)-As(V) com razões molares $\text{Fe(III)/As(V)} > 3:1$ ou $4:1$, constitui um método efetivo para a remoção do arsênio (Robins *et al.*, 1992; Wang *et al.*, 2000; Harris, 2000; Richmond *et al.*, 2004). Um incremento da estabilidade de longo prazo desses resíduos também é atribuído às elevadas razões molares Fe/As (Krause e Etell, 1989; Harris e Monette, 1989; Papassiopi *et al.*, 1996), e os mesmos são considerados satisfatórios como meio para uma disposição ambientalmente segura do arsênio (Papassiopi *et al.*, 1996).

Harris (2003) publicou os resultados de um levantamento pioneiro sobre as práticas industriais utilizadas para a remoção do arsênio dissolvido em diversas regiões do mundo, e constatou que a coprecipitação Fe(III)-As(V) (ou seja, a geração de *ferrihidrita arsenical*) constituía o processo amplamente mais utilizado (Tabela I.3).

Esse processo foi considerado pela agência ambiental americana (EPA, 2000) como a melhor tecnologia (então) disponível para a remoção e disposição industrial do arsênio.

Assim como no caso da escorodita, elevadas concentrações de arsênio pentavalente (frequentemente da ordem de 10^2 mg.L⁻¹) podem ser removidas em fase aquosa através do processo *ferrihidrita*, até uma magnitude de 10^{-2} mg.L⁻¹. Swash e Monhemius (1995) compararam a solubilidade de curto prazo de diferentes fases Fe(III)-As(V) formadas em condições de baixa e elevada temperaturas. Os resultados levantados por esses autores mostraram que os co-precipitados amorfos produzidos a 20°C com razões molares Fe/As > 2,3:1, apresentaram solubilidade em pH 5 inferior à da escorodita na mesma condição, enquanto a ferrihidrita arsenical com uma razão Fe/As = 1,5:1 mostrou uma solubilidade cerca de 150x superior em relação àquela fase cristalina. (Tabela I.4).

Contemporaneamente, Virčiková et al. (1995) investigaram a solubilidade de diversos Fe(III)-arsenatos formados em temperatura ambiente. A partir dos resultados obtidos de sólidos com diferentes razões Fe/As (6:1 a 10:1), esses autores encontraram um K_{sp} médio equivalente a $10^{-24,45}$ a 23°C, comparável, portanto, ao K_{sp} da escorodita. A Figura 1.4 permite visualizar a solubilidade relativa entre arsenato de ferro amorfo, escorodita e coprecipitados Fe(III)-As(V) em diferentes valores de pH, obtidas por diversos pesquisadores.

De acordo com Riveros *et al.* (2001) uma revisão da literatura revela existir uma controvérsia relativa à estabilidade de longo prazo dos co-precipitados Fe(III)-As(V), devido à discrepâncias entre dados calculados termodinamicamente e resultados obtidos de observações práticas. Os cálculos termodinâmicos indicariam que o envelhecimento em longo prazo levaria à decomposição da *ferrihidrita arsenical* em goethita (α -FeOOH) ou hematita (α -Fe₂O₃). Conforme Krause e Ettel (1989) essa decomposição resulta da perda de água estrutural por parte da ferrihidrita, e pode ser aproximadamente representada como (Sedova e Vichnyakova, 1983):

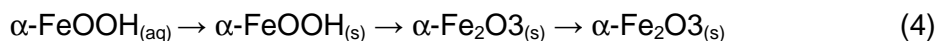


Tabela 1.3: Sumário das metodologias industriais utilizadas para a remoção/disposição de arsênio, em levantamentos nos anos 2000/2001 (modificado de Harris, 2003).

Operação	Comentários
Ferrihidrita arsenical	
Agua Rica, Argentina	Planejamento de processos amorfos.
Barrick Goldstrike	Utilizada para águas subterrâneas.
Billiton Fairview	Fe a partir de BIOX®, suficiente para fixar As durante a neutralização.
Codelco – Chuquicamata	Investigando processo BioCOP® juntamente com Billiton, onde o As será fixado durante neutralização de licores BioCOP®.
Deloro, Ontário	Pobremamente controlado. Usina fechada; passivo ambiental.
Falconbridge, Kristiansand	Operando por muitos anos. Lama disposta em área segura.
Giant Yellowknife	Tratamento de efluentes – altamente efetivo por muitos anos, permanece operando. Maior parte do As, entretanto, armazenada como As ₂ O ₃ e necessita re-tratamento.
Goldcorp, Red Lake	Tratamento férrico de rejeitos, atualmente sem oxidação de arsênio, como lamas consideradas predominantemente na forma reduzida.
Hudson's Bay	Particulados da ustulação fixados durante neutralização (sob pressão) do resíduo lixiviado.
Inco CRED	Bem correto – Descargas de As consistentemente muito baixas. Elevada razão molar Fe/As.
Morro Velho	Oxidação in-situ de sulfato ferroso. Processo não foi bem controlado, resultando em contaminação de água subterrânea. Tratamento ecológico sendo investigado.
Noranda Horne	Bem correto – inclui metais de base para suprir a carência de Fe.
Outokumpu, Kokkola	Incluída em processo jarosita.
Pasminco	Incluída em processo paragoethita.
Placer Dome Getchell	Tanques de lama.
São Bento	Resíduo BIOX® utiliza Fe da lixiviação sob pressão, e ambos são misturados antes da disposição.
Union Minière	Lamas dispostas em áreas seguras. Poucos detalhes.
Western Minin COporationg	Razão Fe/As muito elevada, mas a partir de meio alcalino.
Minerais de alta temperatura	
Arcata, Peru	Autoclave sob consideração.
Codelco – Chuquicamata	Autoclave sob consideração, juntamente com outras operações, como meio primário para fixar As.
General Gold, Maurítânia	Opção por autoclave. Projeto em busca de financiamento.
Giant Mine	Autoclave foi uma opção considerada. Ainda sem seleção definitiva.
Goldcorp, Red Lake	Autoclave em construção para concentrados.
Hudson's Bay	As lixiviado durante lixiviação sob pressão do concentrado de Zn.
Miramar Con Mine	Recentemente desativada para a geração de As ₂ O ₃ .
Placer Dome Campbell	Mineral tipo II – Operação têm sido bem sucedida por mais de 10 anos. Autoclave substituiu ustulador por razões ambientais.
São Bento	Maior parte do As fixada como mineral Tipo II. Fe a partir de BIOX®, suficiente para fixar material como ferrihidrita arsenical. Resíduos são combinados.
TVX Hellas, Grécia	Autoclave foi planejada em conjunção com BIOX®

Continuação da Tabela I.3

Neutralização com cal – arsenato/arsenito de cálcio	
Anglo Platinum, África do Sul	Uso de cal, mas sob consideração.
Codelco – Chuquicamata	Processo corrente. Muito pouco Fe e resíduo depositado em área segura. Condições são, entretanto, áridas. Alternativas sendo seriamente investigadas.
Codelco – El Teniente	Arsenato de cálcio é calcinado para promover cristalinidade. Material passa constantemente por testes TCLP. Entretanto, Órgãos governamentais têm exigido a troca do processo.
Codelco – Potrerillos	Processo corrente.
MDK, Bulgária	Não aceitável por muito tempo. Processo ferrihidrita planejado.
Noranda Altonorte	Processo corrente. Muito pouco Fe e resíduo depositado em área segura. Condições, entretanto, áridas.
Arsenato de cobre	
Cominco, Trail	Processo em operação por muitos anos. Produto vendido nos Estados Unidos.
Inco, Thompson	Processo desenvolvido mas não implementado.
Mount Isa	Processo em operação por muitos anos, combinado com extração por solvente. Produto vendido como preservante de madeira.
Outokumpu, Pori	Produto vendido como preservante de madeira.
San Luis Potosí, México	Processo desenvolvido, mas produto não comercializado.
Sulfeto de arsênio (V)	
Rio Tinto Kennecott	Processo operado com êxito durante vários anos.
Trióxido de arsênio	
ASARCO	Não praticado por muito tempo.
Barrick El Indio	Produto vendido. Pilhas em estoque sendo retratadas.
Boliden	Não praticado por muito tempo.
Giant Mine	Avaliação de métodos para pilhas em estoque.
Miramar Con Mine	Pilhas em estoque reprocessadas, inicialmente para a venda de As ₂ O ₃ mas, agora, como mineral de As estável.
Placer Dome Campbell	Substituída por Autoclave para formar mineral estável.
La Oroya	Maioria do produto comercializado. Restante necessita retratamento.
San Luis Potosí, México	Produto comercializado nos Estados Unidos.

Tabela I.4: Estabilidade TCLP de diversos sólidos Fe(III)-As(V). Modificado de Swash e Monhemius (1995).

	Tipo de Composto⁽¹⁾	Ensaio TCLP (As mg/L)
pH natural (<1)	Escorodita	< 0,80
Alta temperatura (>150°C)	(Fe/As = 2,3:1,0 150°C)	
pH 5 Baixa temperatura (20°C)	Ferrihidrita (Fe/As = 9,0:1,0)	0,40
	Ferrihidrita (Fe/As = 2,3:1,0)	1,20
	Ferrihidrita (Fe/As = 1,5:1,0)	50,20

Nota: (1) Entre parênteses: Condições de síntese para soluções iniciais de Fe(III) e As(V).

Por outro lado Riveros *et al.* (2001) aponta para diversos estudos experimentais realizados nas décadas de 1980 e 1990 mostrando que, sob condições de armazenagem adequadas, os coprecipitados Fe(III)-As(V) apresentando Fe(III) em excesso podem ser estáveis por vários anos, e que a decomposição dessa *ferrihidrita arsenical*, obtida a partir de processos industriais, não tem sido observada em tais condições. Krause e Etell (1989) e Harris e Monette (1989) realizaram de forma independente extensos ensaios de estabilidade em coprecipitados Fe(III)-As(V) gerados a partir de efluentes de processo. Os primeiros pesquisadores observaram que a solubilidade do As em pH~5 permaneceu abaixo de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ para resíduos com relação molar Fe/As variando entre 4:1 e 17:1, mesmo após um período superior a 3,5 anos de observação. Ainda conforme esses autores, a concentração do arsênio em solução aumentou com o incremento do pH e com o decréscimo da relação molar Fe/As. Harris e Monette (1989) obtiveram resultados semelhantes e concluíram que coprecipitados com relação molar Fe/As<3:1 não seriam suficientemente estáveis durante um longo período de armazenamento. As conclusões gerais destes trabalhos, segundo Riveiros *et al.* (2001) são que os coprecipitados apresentando relação molar Fe/As>3:1 são estáveis em pH 4-7, e que em condições alcalinas a maioria deles tende a se dissolver incongruentemente, re-mobilizando o arsênio em solução.

Não apenas o excesso de ferro, entretanto, é capaz de potencializar a estabilidade de longa data dos co-precipitados Fe(III)-As(V). Conforme uma ampla revisão realizada por Jambor e Dutrizac (1998), focando as propriedades físico-químicas e as metodologias de caracterização da ferrihidrita, é bem conhecido que a incorporação, mesmo em pequenas quantidades, de cátions e anions na matriz desta fase mineral amorfa pode inibir de maneira significativa o processo de reorganização estrutural em fases mais ordenadas. No caso do As(V), foi sugerido que a polimerização estrutural Fe-O-Fe que ocorre durante o envelhecimento é retardada quando ocorre a adsorção do arsenato na superfície da ferrihidrita, inibindo a subsequente transformação em goethita ou hematita. Waychunas *et al.* (1993) concluíram que as elevadas densidades de coberturas resultantes da co-precipitação Fe(III)-As(V), podendo atingir $\approx 0,7 \text{ mol As/mol Fe}$, retardam ainda mais esse processo de polimerização da ferrihidrita, incrementando sua estabilidade.

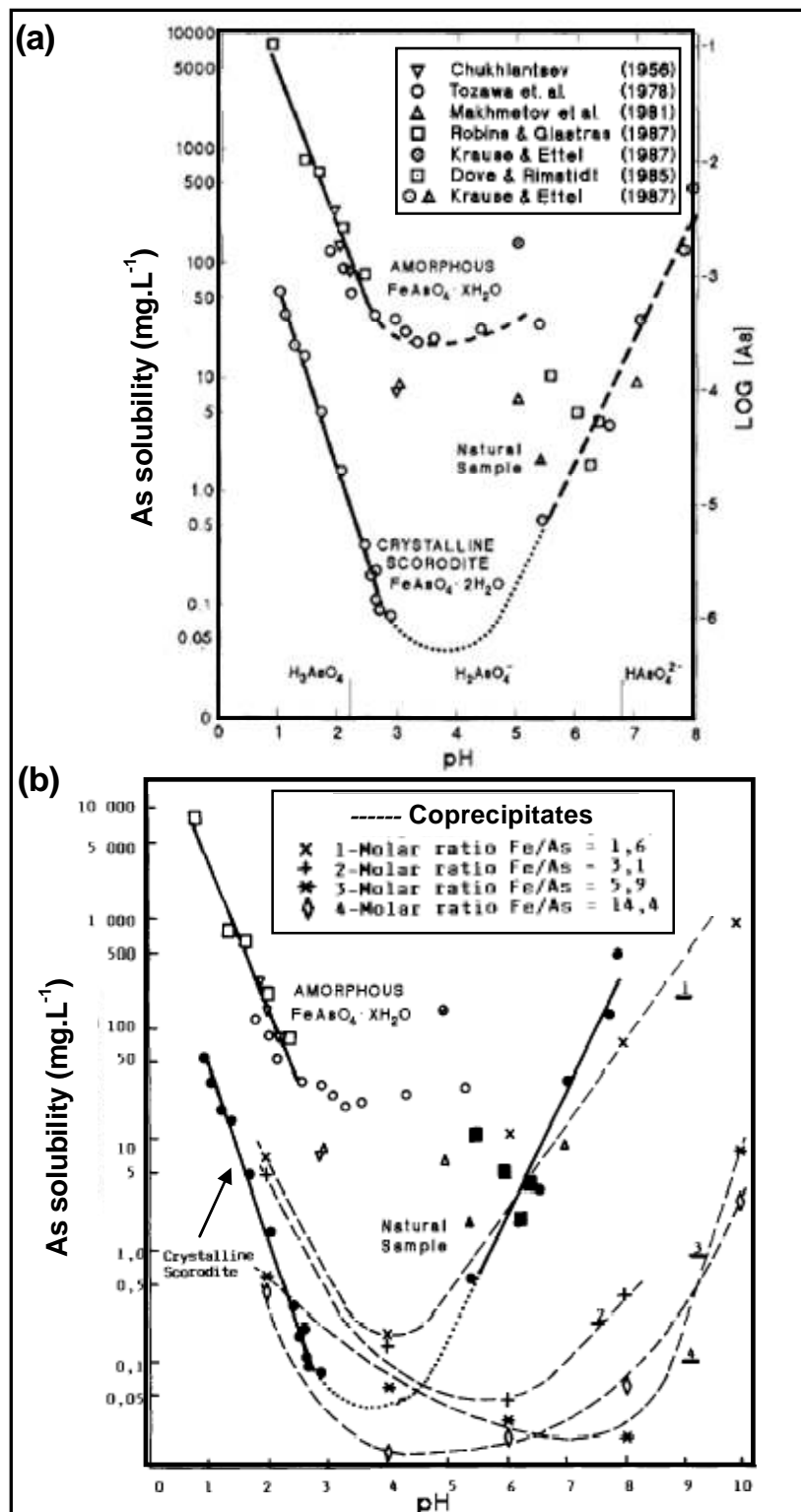
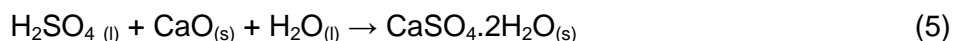


Figura 1.4: Solubilidades comparativas: arsenato de ferro amorfo x escorodita (a); arsenatos de ferro x coprecipitados Fe-As (b). Nota: (a) modificado de Krause e Ettel (1989); (b) modificado de Virčiková *et al.* (1995).

Alguns trabalhos têm evidenciado o *status* da estabilidade de *ferrihidritas arsenicais* em sítios de disposição industriais. Na revisão elaborada por Harris (2003), foi relatado que os resíduos de uma planta de beneficiamento mineral, apresentando elevada relação molar Fe/As e disposto há cerca de 3 décadas, não apresentava sinais de decomposição ou remobilização de As. Não foram apresentados, entretanto, dados numéricos relativos à estabilidade desse material. Moldovan *et al.* (2003) caracterizaram o conteúdo mineralógico de resíduos de mineração obtidos a partir de efluentes com uma relação molar Fe/As>4, e dispostos desde 1985. Não foram observados processos de cristalização da *ferrihidrita arsenical*, o que foi atribuído a um incremento da estabilidade de longo prazo, conferida pela adsorção do arsenato sobre essa fase amorfa.

Além da estabilidade conferida pelo arsenato, Harris e Monete (1989) observaram que a co-adsorção de Cu, Zn e Cd (da ordem de 1% em massa) diminuiu substancialmente a solubilidade do As em pH 10, após um período de observação em torno de 54 meses. Khoe *et al.* (1994) também observam que a co-adsorção de *metais pesados* incrementa a estabilidade da *ferrihidrita arsenical* em condições alcalinas. Em adição a esses fatores, a presença de outras fases como o gesso (CaSO₄.2H₂O) tem sido discutida em relação à estabilidade de curto e longo prazo dos coprecipitados Fe(III)-As(V). A adição de cal (CaO) como agente neutralizante é comum no processo de formação industrial desses coprecipitados. Durante a neutralização do efluente arsenical em baixas temperaturas, íons sulfato presente no sistema serão preferencialmente removidos com íons cálcio (Riveros *et al.*, 2001), através da precipitação de gesso conforme a reação (Jia e Demopoulos, 2005):



Neste caso, apenas se a relação molar Fe/As no sistema for baixa, o arsênio remanescente em solução irá combinar com o cálcio (proveniente da cal) para formar arsenatos de cálcio (Swash e Monhemius, 1995). Harris e Monette (1989) concluíram, após um período de observação em torno de 2 anos, que a presença de gesso elevou a estabilidade da *ferrihidrita arsenical* em pH 4, 7 e 10. Papassiopi *et al.* (1996) observaram que a remoção do As co-precipitado com Fe, a partir de um sistema Fe/As=2:1 aumentou em até 500x, a medida em que o sulfato foi precipitado como gesso através da neutralização do pH com cal. Não foi discutido o mecanismo pelo

qual a presença do gesso auxiliou a remoção do As. Entretanto, a competição entre íons sulfato e arsenato foi demonstrada em diversos estudos envolvendo adsorção (Wilkie e Hering, 1996), dessorção (Ladeira e Ciminelli, 2004) e co-precipitação (Krause e Ettl, 1989; Carlson *et al.*, 2002).

Recentemente, foi relatado um incremento da remoção e estabilização do arsênio em testes de adsorção de As(V) sobre ferrihidrita, quando frações de gesso foram adicionadas ao sistema (Jia e Demopoulos, 2005). Entretanto, tais efeitos foram atribuídos não à ação do gesso em si, mas sim a apreciável adsorção de íons Ca^{2+} (provenientes dessa fase) na superfície da ferrihidrita, conforme já descrito na literatura, segundo esses mesmos autores. De fato, Wilkie e Hering (1996) e Massue *et al.* (2007) propõem modelos segundo os quais o aumento relativo da retenção do As adsorvido na presença de cálcio, observado quando o pH atingiu níveis alcalinos, deveu-se a uma densidade de carga superficial (positiva) favorecendo a “*contribuição coulombica*” para a adsorção específica do íon arsenato (Wilkie e Hering, 1996). O papel dos íons Ca^{2+} foi também defendido por Jia e Demopoulos (2008), ao concluírem que a neutralização com cal (pH 8) de sistemas de coprecipitação As(V)-sulfato de Fe(III), elevou em até 25 vezes a retenção do As durante um ensaio de 8 meses, quando comparada à neutralização com hidróxido de sódio (NaOH).

A revisão da literatura permite deduzir, portanto, mecanismos antagônicos de ação do gesso em relação à coprecipitação/estabilização dos resíduos amorfos Fe-As. A precipitação daquela fase inibiria a competição entre íons sulfato e arsenato por sítios de adsorção, ao passo que sua dissolução forneceria íons cálcio que concorreriam para uma maior estabilidade dos co-precipitados. Apesar de tais controvérsias, o papel do gesso quanto ao potencial de remobilização do arsênio e ao gerenciamento de longo prazo dos resíduos não tem sido muito explorado na literatura, em âmbito industrial. A *ferrihidrita arsenical*, por si só, é relativamente volumosa (Riveros *et al.*, 2001) e, no ambiente da indústria, comumente contém grandes porções de gesso associadas. Pichler *et al.* (2001) e Donahue *et al.* (2003) investigaram a remobilização de As em resíduos de mineração, através de extrações seletivas que envolveram a solubilização do gesso. Conforme esses grupos de autores, o As lixiviado nas frações que dissolveram o gesso, em cada caso, deveria estar associado à arsenatos de cálcio também dissolvido nessas frações. No trabalho de Donahue *et al.* (2003), o gesso foi incluído no modelamento geoquímico realizado para investigar as

concentrações de longo prazo do As, nos fluidos interporo do sistema de rejeitos. Em ambos os estudos, entretanto, não foram enfatizados aspectos relacionados ao montante de gesso e suas relações com a formação e gerenciamento dos resíduos industriais de arsênio. Estes aspectos são contemplados no Capítulo 3 do presente trabalho.

1.6. COPRECIPITADOS AMORFOS FE(III)-AS(V) E A ESPECIAÇÃO DO AS EM FASE SÓLIDA

O conhecimento das fases constituintes de resíduos perigosos representa um importante fator em termos da previsão de sua estabilidade de longo prazo, frente às condições ambientais do sítio de disposição. Considerando os coprecipitados Fe(III)-As(V) contendo ferro em excesso, o mecanismo de fixação do arsênio e, portanto, sua especiação em fase sólida, tem sido alvo de discussão ao longo dos últimos 20 anos. Uma precisa caracterização mineralógica desses produtos, através do emprego de técnicas analíticas usuais atuando diretamente sobre a amostra original, é dificultada pela natureza intrinsecamente amorfa da *ferridrita arsenical*.

Conforme Jia *et al.* (2003), a idéia da fixação do As nesses materiais exclusivamente através do mecanismo de adsorção superficial foi amplamente aceita entre os pesquisadores. Os co-precipitados Fe(III)-As(V) apresentando Fe(III) em excesso, foram cognominados "*ferridrita arsenical*" - em inglês, *arsenical ferrihydrite* (Swash e Monhemius, 1995) ou "*ferridrita portadora de arsênio*" - em inglês, *arsenic-bearing ferrihydrite* (Robins *et al.*, 1992). Estas denominações são alusões ao mecanismo de fixação do As(V) através da adsorção específica sobre a superfície da ferridrita, em princípio um componente essencial nesses materiais. De acordo com Jambor e Dutrizac (1998) a ferridrita é um óxi-hidróxido de ferro pobremente ordenado e apresenta elevada área superficial específica (ASE), tipicamente variando entre 200 e 300 m².g⁻¹. Ainda, conforme esses autores, essa propriedade associada à elevada reatividade superficial, faz dessa fase mineral um importante adsorvente em sistemas aquosos. Assim como ocorre para outros óxidos, a adsorção das espécies de As(V) sobre a superfície da ferridrita envolve a troca de ligante com H₂O ou grupos OH⁻ (Jain *et al.*, 1999), sendo que a presença e densidade desses grupos funcionais na superfície mineral são fortemente dependentes do pH (Jia *et al.*, 2007).

Anteriormente ao paradigma da adsorção As-ferrihidrita, entretanto, Krause e Ettel (1989) referiram aos coprecipitados Fe(III)-As(V), como *basic ferric arsenate* (“arsenato básico de ferro”) e propuseram a fórmula química genérica $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{Fe(OH)}_3$ para representá-los como uma série de compostos nos quais, portanto, o arsênio estaria estequiometricamente definido. O termo *basic ferric arsenate* foi empregado em analogia à série dos sulfatos básicos de Fe(III) (Krause e Ettel 1989). Posteriormente, Robins *et al.* (1992) investigaram a natureza da associação Fe/As para coprecipitados formados em pH 4, a partir de um sistema com uma ampla faixa de razões molares Fe/As (2:1 a 10:1). Nesse trabalho foram utilizados diferentes métodos macroscópicos ou indiretos (como medidas de potencial zeta e de solubilidade), além de ensaios espectroscópicos, que levaram a concluir que a fixação do As(V) ocorre exclusivamente através da formação de complexos de superfície sobre a ferrihidrita, e comprovarem a inexistência do *arsenato básico de ferro* anteriormente proposto por Krause e Ettel (1989). Entretanto, Robins *et al.* (1992) não demonstraram os resultados obtidos através das metodologias empregadas no referido trabalho.

O processo de adsorção do As na superfície de óxidos e hidróxidos de Fe e Al foi amplamente estudado e, em décadas passadas, os modelos da complexação do As(V) em superfície foram baseados em dados macroscópicos da reação de adsorção na interface sólido-líquido (Ladeira *et al.*, 2001). Na última década, e na atualidade, uma série de estudos foi realizada utilizando técnicas espectroscópicas avançadas visando elucidar o ambiente da ligação Fe-As (ou Al-As) naqueles sistemas. De acordo com Ladeira *et al.* (2001), o uso de tais metodologias são atualmente essenciais para interpretar o ambiente das reações de adsorção. Técnicas potentes de análise direta como EXAFS - Extended X-ray Absorption Fine Structure – (Waychunas *et al.*, 1993; Manceau, 1995; Fendorf *et al.*, 1997; Ladeira *et al.*, 2001; Farquar *et al.*, 2002; Sherman e Randall, 2003) e WAXS - Wide Angle X-ray Scattering (Waychunas *et al.*, 1996) levaram aos investigadores concluírem, de uma maneira geral, que o arsenato é fixado na superfície dos substratos óxidos predominantemente através da complexação *inner-sphere* em uma configuração bidentada-binuclear (Figura 1.5).

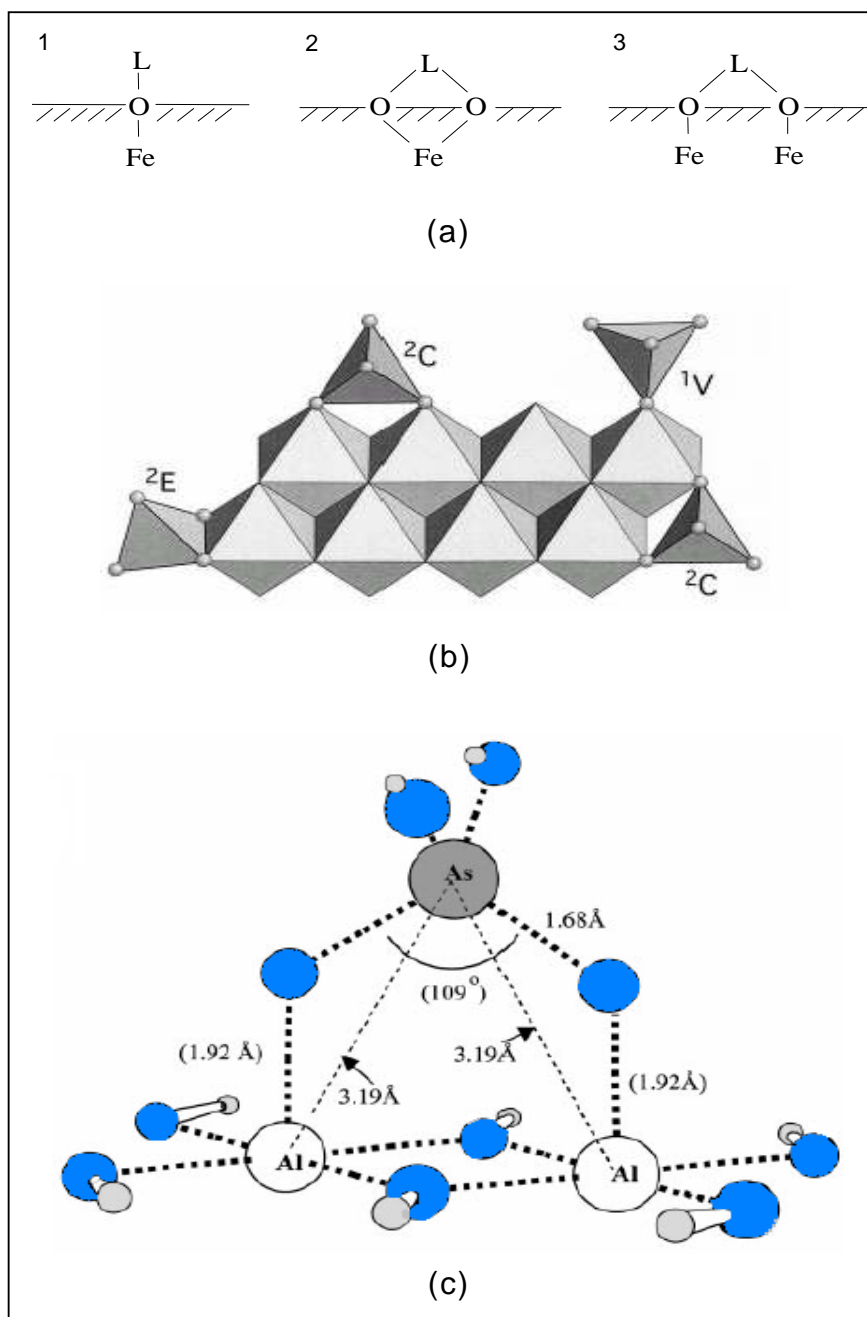


Figura 1.5: (a) Modelos 2-D de coordenação de ligantes (L) na superfície de Fe-óxidos: 1. Monodentado-mononuclear; 2. Bidentado-mononuclear; 3. Bidentado-binuclear. (b) Complexação de arsenato (AsO_4) em goethita, conforme esses modelos (respectivamente representados por ^1V , ^2E e ^2C). (c) Complexo bidentado binuclear de arsenato em Gibssita. (Fontes: (a) Cornel e Schwertmann (1996); (b) Sherman e Randall (2003); (c) Ladeira *et al.* (2001).

Combinado com ensaios EXAFS, ferramentas teóricas como DFT (*Density Functional Theory*) foram também utilizadas para prever a estrutura dos complexos de adsorção do arsenato em gibbsita, $\text{Al}(\text{OH})_3$, (Ladeira *et al.*, 2001) e goethita, (α - FeOOH), (Sherman e Randall, 2003). A complexação superficial do As(V) de óxidos de Fe e Al foi verificada adicionalmente através de espectroscopia vibracional (Goldberg e Johnston, 2001). Na maioria desses trabalhos, os resultados foram obtidos exclusivamente a partir de sistemas de adsorção propriamente ditos, em que a solução contendo As dissolvido foi equilibrada com o sólido adsorvente (natural ou sintético). Nos trabalhos de Waychunas *et al.* (1993 e 1996) as análises espectroscópicas envolveram também amostras de coprecipitados Fe(III)-As(V), dos quais as conclusões em relação ao mecanismo de fixação do As foram as mesmas, ou seja, complexação em superfície tipo *inner-sphere* (Waychunas *et al.*, 1993 e 1996).

Langmuir *et al.* (1999) trouxeram uma nova perspectiva ao modo de fixação do As(V) nos co-precipitados apresentando ferro em excesso. Conforme esses autores, testes em laboratório e modelamento geoquímico realizados em sistemas onde Fe(III) foi adicionado a efluentes ácidos industriais contendo arsênio (Fe/As = 3:1 a 5:1) indicaram a precipitação de arsenato de ferro amorfo (*amorphous scorodite*) como fase predominante nos sistemas onde o pH foi neutralizado com cal (pH 7 a 9) após o processo da interação Fe-As. Apenas menores quantidades de arsênio teriam sido removidas pelo mecanismo de adsorção nesses sistemas.

Posteriormente, Nishimura e Umetsu (2000) sugeriram que uma brusca redução do arsênio residual, verificada em $\text{pH} > 3.2$, quando a relação molar Fe/As no sistema de coprecipitação foi incrementada de 1:1 para $> 2:1$, deveu-se à adsorção do arsênio combinada com a precipitação da fase amorfa $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A partir de ensaios de EXAFS e DRX aliados a ensaios de solubilidade, Jia *et al.* (2003) concordaram com esta nova proposta, ao concluírem que os sólidos formados a partir de um sistema com relações molares Fe/As variando entre 1:1 e 4:1, em pH 4, representavam uma mistura de fases predominantemente constituída por arsenato de ferro amorfo e arsênio remanescente, adsorvido em ferrihidrita. Neste mesmo trabalho, foi observado que o processo de coprecipitação (realizado em pH 4 e 8 com relações molares Fe/As = 2:1 e 4:1) removeu, nas mesmas condições, quantidades muito superiores de As em

relação ao simples procedimento de adsorção de arsenato em ferrihidrita previamente preparada. Este fato, segundo aqueles autores, suportaria os resultados levantados através dos ensaios instrumentais. Jia e Demopoulos (2005) confirmaram, através de ensaios de solubilidade semelhante aos anteriores (Jia *et al.*, 2003) que o arsênio foi bem mais eficientemente removido através do processo de coprecipitação Fe-As.

Entretanto, contrariando a idéia da precipitação do arsenato de ferro amorfo, desta feita os autores atribuíram a maior remoção do As a uma maximização dos sítios de adsorção da ferrihidrita ocorrendo durante o processo de coprecipitação, como anteriormente sugerido por Fuller *et al.* (1993). Apesar de não lançarem mão de técnicas espectroscópicas, Jia e Demopoulos (2005) voltaram a suportar, portanto, o conceito sedimentado na década de 1990, em que a adsorção específica de As(V) sobre a ferrihidrita controlaria a fixação do arsênio naqueles materiais. Uma nova abordagem foi adotada no presente trabalho, para enriquecer o entendimento sobre a constituição e estabilidade dos coprecipitados Fe(III)-As(V) apresentando ferro em excesso. Os resultados obtidos são apresentados no Capítulo 5.

Ainda em relação ao trabalho de Jia e Demopoulos (2005), uma questão permaneceu sem resposta, conforme os próprios autores, e correlaciona-se diretamente ao mecanismo assumido para a retenção do arsênio: O maior conteúdo do As nos coprecipitados, em relação à ferrihidrita proveniente do ensaio de adsorção, deveria resultar de um incremento da área superficial específica (ASE) nos primeiros materiais, como já sugerido na literatura. Entretanto, foram encontrados valores de ASE ligeiramente superiores para o segundo tipo de sólido contendo arsênio. O comportamento da área superficial de coprecipitados Fe(III)-As(V), frente às condições de síntese e tratamento pós-síntese é apresentado no Anexo IV do presente trabalho.

O mecanismo de fixação do arsênio nos coprecipitados amorfos Fe(III)-As(V) apresentando ferro em excesso, permanece, portanto, como alvo de discussão, ainda que técnicas espectroscópicas avançadas têm sido utilizadas para investigar o ambiente da ligação Fe-As nesses materiais. O estudo de propriedades intrínsecas a estes materiais, como área superficial específica (ASE) em *ferrihidrita arsenical* recém-preparada, e que relacionam com o potencial de remobilização/re-imobilização do As, também merecem maior atenção por parte dos pesquisadores.

Ainda que potentes, técnicas espectroscópicas como EXAFS não são amplamente disponíveis e, dependendo da natureza da amostra, podem fornecer um limite de detecção analítico inapropriado (Bacon e Davidson, 2008). Do ponto de vista prático, outros procedimentos indiretos, como o uso de extrações seqüenciais (também conhecido como extrações seletivas) têm sido úteis para investigar elementos tóxicos em fase sólida. O emprego da extração seqüencial apresenta a vantagem de demandar instrumentação analítica pouco especializada (Keon *et al.*, 2001) sendo, portanto, facilmente acessível. Essa metodologia pode proporcionar informações sobre a distribuição do elemento investigado dentre as diferentes fases sólidas do meio (Matera *et al.*, 2003) e, desde sua introdução ao final da década de 1970, tem sido cada vez mais utilizada como uma abordagem indireta na determinação de elementos-traço em amostras ambientais.

No caso específico do arsênio, a maioria dos estudos baseados em extrações seqüenciais focalizou o acesso de sua mobilidade e disponibilidade em resíduos de mineração, solos e sedimentos contaminados (Bacon e Davidson, 2008). A utilização dessa ferramenta para acessar a especiação do As em rejeitos de mineração foi bastante explorada na década atual, conforme demonstrado em diversos trabalhos recentes (La force *et al.* 2000; Pichler *et al.* 2001; Donahue e Hendry, 2003; Patinha *et al.* 2004; Ahn *et al.*, 2005; Van elteren *et al.* 2006). Não há muitos registros, entretanto, do uso de um protocolo de extração seqüencial detalhadamente adaptado para resíduos constituídos essencialmente por arsênio precipitado a partir de efluentes industriais. O emprego de extrações seqüenciais apresenta limitações que incluem sua natureza operacionalmente definida e a escassez de protocolos testados para elementos específicos (Keon *et al.*, 2001). Portanto sua elaboração e utilização devem ser criticamente avaliadas em termos da natureza de uma amostra específica, como é o caso dos coprecipitados Fe(III)-As(V) formados em ambientes industriais a partir de efluentes ácidos ricos em arsênio. No presente trabalho, um protocolo de extração seqüencial foi elaborado para a investigação do arsênio a partir de resíduos sólidos industriais envelhecidos entre 7 e 21 anos (Capítulo 3). Para este fim, foi levada em conta a gênese (natureza) dos resíduos. As limitações inerentes a aplicabilidade da extração seqüencial neste caso. foram minimizadas através de ensaios cinéticos, utilização de amostra sintética (“componente-modelo”) e balizamento através de técnicas analíticas instrumentais (microscopia eletrônica e difratometria de raios X).

Capítulo 2

2. RELEVÂNCIA E OBJETIVOS DO PROJETO

Grandes empresas de prospecção e beneficiamento mineral têm dividido seu foco principal de negócio com a tarefa de minimizar uma série de passivos ambientais, inevitavelmente desencadeados através de suas atividades-fim. No caso da obtenção de metais nobres, como o ouro, que ocorrem essencialmente em quantidades-traço nas matrizes de seus minérios, essa tarefa torna-se ainda mais complexa, diante da significativa massa de rejeitos sólidos industriais gerados. Esses resíduos incluem aqueles resultantes das estações de tratamento dos efluentes (ETE), originados durante o beneficiamento do minério, que podem conter concentrações muito elevadas de elementos tóxicos (da ordem de dezenas a centenas de mg.L^{-1}) como é o caso do arsênio.

Têm sido grandes os esforços em otimizar as usinas de beneficiamento, e os próprios arcabouços de disposição dos rejeitos sólidos resultantes. Essa otimização visa depreciar os custos operacionais e incrementar a eficiência e a vida útil das áreas de disposição, o que contribui para minimizar os impactos ambientais nos sítios de mineração. Nesse contexto, torna-se imperativo um conhecimento aprofundado sobre as propriedades físicas, químicas e mineralógicas dos resíduos disponibilizados nas áreas apropriadas, de forma a permitir uma quantificação do risco ambiental associado ao material (balizada em legislações ambientais vigentes) em longo prazo, ou mesmo para fornecer subsídios para eventuais intervenções no processo de tratamento de efluentes.

O método mais utilizado na remoção de arsênio de efluentes da indústria metalúrgica, incluindo-se a de ouro, é a coprecipitação de arsenato de Fe(III) na presença de excesso de ferro ($\text{Fe/As} > 3 \text{ mol/mol}$). Através desse método, elevadas concentrações de arsênio pentavalente, freqüentemente da ordem de 10^2 mg.L^{-1} , são removidos da fase aquosa. O processo, conhecido como “*processo ferridrita*”, é considerado como a melhor tecnologia disponível pela agência ambiental americana (EPA, 2000). Os precipitados obtidos constituem uma lama arsenical e devem ser dispostos, como resíduos tóxicos, em valas com controle e monitoramento de drenagem.

O presente trabalho tem como objeto de estudo amostras de resíduos industriais de arsênio, com teores da ordem de 10^4 mg As.kg⁻¹, resultantes da estação de tratamento de efluentes (ETE) em uma usina de beneficiamento de minério de ouro do Quadrilátero ferrífero. O trabalho é complementado através de resultados obtidos com materiais sintéticos de arsênio, obtidos em condições de laboratório.

Os objetivos gerais aqui propostos são três. O primeiro é investigar a distribuição e quantificação do arsênio na matriz dos resíduos industriais, envelhecidos entre 7 e 21 anos no sítio de disposição, e seu potencial de mobilidade a partir desse material. Este estudo se justifica pelo caráter cada vez mais restritivo das legislações ambientais. O segundo objetivo é investigar a mineralogia e estabilidade do As nos materiais sintéticos. Finalmente, propõe-se confrontar os resultados alcançados com dados termodinâmicos e experimentais da literatura.

As principais contribuições que se espera alcançar com o desenvolvimento deste trabalho de Tese são:

- (i) a realização de um estudo pioneiro, sobre o comportamento químico do arsênio em resíduos industriais disponibilizados em valas impermeáveis, durante um período de uma a duas décadas;
- (ii) a apresentação de um diagnóstico do potencial de mobilidade do elemento, a partir desse sistema. Ritcey (2005) destaca que existem poucas referências na literatura sobre a estabilidade deste tipo de material, obtido a partir dos sistemas complexos da indústria e submetidos às condições de intemperismo do ambiente de disposição. O presente trabalho visa minimizar esta lacuna de conhecimento, e se releva também pelo longo tempo de disposição dos materiais a serem investigados, uma vez que a estabilidade de longo prazo dos resíduos de As constitui um tema atual, e debatido na literatura;
- (iii) o desenvolvimento de um protocolo de ensaios de lixiviação de arsênio, específico para a natureza química dos resíduos sólidos investigados (iv) apresentação de uma nova perspectiva quanto ao mecanismo de fixação do As em co-precipitados amorfos Fe(III)-As(V) apresentando ferro em excesso, bem como para propriedades intrínsecas destes materiais que se relacionam à fixação do As, como é o caso da área superficial específica.

2.1. ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DA TESE

Para harmonizar a apresentação e discussão dos resultados, esta Tese foi subdividida em 7 capítulos. No capítulo 1, o tema é contextualizado com o auxílio de uma breve revisão da literatura, na qual buscou-se apresentar o estado da arte. No presente capítulo (Capítulo 2) são propostas a relevância e os objetivos do projeto. Os capítulos 3 a 5, apresentam os seguintes conteúdos de resultados e discussões:

No Capítulo 3 a mobilidade do arsênio, a partir de resíduos industriais envelhecidos, foi acessada através do desenvolvimento e aplicação de um protocolo de extração seqüencial específico para a natureza das amostras. Métodos instrumentais de análise mineralógica (difração de raios-X e microscopia eletrônica) foram utilizados pra caracterizar os resíduos e balizar o desenvolvimento do protocolo analítico.

O Capítulo 4 mostra o procedimento de síntese e a caracterização de uma fase amorfa de arsenato de alumínio, produzida em laboratório sob condições ambientais, e a estimativa de sua constante de estabilidade (K_{ps}) a 25°C.

O Capítulo 5 mostra o procedimento de síntese e a caracterização de coprecipitados Fe(III)-As(V) sintetizados (à T ambiente) em diferentes condições de pH e relação molar Fe/As. Uma nova estratégia, baseada em métodos analíticos usuais (difração de raios-X e análise termogravimétrica, associados com ensaios de lixiviação) foi utilizada para definir a composição de fases desses materiais amorfos.

Finalmente, o Capítulo 6 contempla as conclusões e considerações finais do projeto, destacando as contribuições proporcionadas e as sugestões para trabalhos futuros, que poderão vir a ser referenciados neste trabalho de Tese.

São ainda apresentados como anexos: comparação entre procedimentos analíticos de digestão ácida aplicados para a abertura de resíduos industriais de arsênio (Anexo I); resultados do ensaio de reprodutibilidade do protocolo de extração seqüencial utilizado no Capítulo 3 (Anexo II) e modelo de cálculo do balanço de massa para o As deste mesmo capítulo (Anexo III); No Anexo IV, alíquotas dos coprecipitados sintetizados no Capítulo 5, foram investigadas quanto aos efeitos que as variações de pH, meio de síntese e tratamento pós-síntese exercem sobre sua área superficial específica (ASE).

2.2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahn, J.S.; Park, Y.S.; Kim, K.W. (2005). Mineralogical and geochemical characterization of arsenic in an abandoned mine mailing of Korea. *Environmental Geochemistry and Health*, 27, 147-157.
- Alam, M.G.M.; Allinson, G.; Stagnitti, F.; Tanaka, A.; Westbrooke, M. (2002). Arsenic contamination in Bangladesh groundwater: a major environmental and social disaster. *International Journal of Environmental Health Research*, 12, (3), 235-253.
- Bacon, J. R.; Davidson, C.M. (2008). Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst*, 133, 25-46.
- Basu, A.; Mahata, J.; Gupta, S.; Giri, A.K. (2001). Genetic toxicology of a paradoxical human carcinogen, arsenic: a review. *Mutation Research*, 488, 171-194.
- Borba, R.P.; Figueiredo, B.R.; Rawlins, B.; Matschullat, J. (2000). Arsenic in water and sediment in the Iron Quadrangle, state of Minas Gerais, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 30, (3), 558-561.
- Borba, R.P.; Figueiredo, B.R.; Rawlins, B.; Matschullat, J. (2003). Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from Iron Quadrangle, Brazil. *Environmental Geology*, 44, (1), 39-52.
- Bothe Jr., J.V.; Brown, P.W. (1999). The stabilities of calcium arsenates at 23±1°C. *Journal of Hazardous Materials*, 69, 197-207.
- Bowell, R.J. (1994). Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry*, 9, 279-286.
- Boyle, R.W.; Jonasson, I.R. (1973). The geochemmistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *Journal of Geochemical Exploration*, 2, (3), 251-296.

- Boyle, R.W. (1979). The geochemistry of gold and its deposits (together with a chapter on geochemical prospecting for the element). *Geological Survey of Canada – Bulletin 280*. Ottawa, Canada; 247p.
- Caetano, L.M.; Ciminelli, V.S.T.; Rocha, S.D.F.; Spitale, M.C.; Caldeira, C.L. (2008). Batch and continuous precipitation of scorodite from dilute industrial conditions. *Hydrometallurgy*, doi: 10.1016/j.hydromet.2008.04.010.
- Ciminelli, V.S.T.; Salum, M.J.G.; Rúbio, J.; Peres, A.E.C. (2005). Água: uma visão mineral. *Em: Tundisi, J.G. et al. Águas Doces do Brasil, 3ed., 48p.*
- Carlson L.; Bigham, J.M.; Schwertmann, U.; Kyek, A.; Wagner F. (2002). Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: A comparison with synthetic analogues. *Environment Science and Technology*, 36, 1712-1719.
- Choong T.S.Y.; Chuah, T.G.; Robiah, Y.; Koay, F.L. G.; Azni, I. (2007). Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*, 217, 139-166.
- Chukhlantsev, V.G. (1956). The solubility products of a number of arsenates. *Apud: Welham, N.J.; Malatt, K.A.; Vukcevic, S. (2000).*
- Chukhlantsev, V.G. (1957). The solubility of arsenous acid salts. *Apud: Welham, N.J.; Malatt, K.A.; Vukcevic, S. (2000).*
- Cornell, R.M.; Schwertmann, U. (1996). The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses. VHC Ed., New York, EUA. 573p.
- Dana, J.D. (1978). Manual de mineralogia. Rio de Janeiro/RJ, 642p.
- Daus, B.; Wennrich, R.; Morgenstern, P.; Weib, H; Palmieri, H.E.L.; Nalini, H. A.; Leonel, L.V.; Monteiro, R.P.G.; Moreira, R.M. (2005). Arsenic speciation in plant samples from the Iron Quadrangle, Minas Gerais, Brazil. *Microchimica Acta*, 151, 175-180.

- Demopoulos, G.P. (2005). On the preparation and stability of scorodite. *In: Arsenic metallurgy. Eds.: Reddy, R.G. e Ramachandran, V., TMS, Warrendale, PA, 137-145.*
- Deschamps, E.; Ciminelli, V.S.T.; Lange, F.T.; Matschullat, J.; Raue, B.; Schmidt, H. (2002). Soil and sediment geochemistry of the Iron Quadrangle, Brazil. The case of arsenic. *Journal of Soils & Sediments, 2,(4), 216-222.*
- Deschamps, E.; Ciminelli, V.S.T.; Weidler, P.G.; Ramos, A.Y. (2003). Arsenic sorption onto soils enriched in Mn and Fe minerals. *Clays and Clay minerals, 51 (2), 197-204.*
- Donahue, R.; Hendry, M.J. (2003). Geochemistry of arsenic in uranium mine mill tailings, Saskatchewan, Canada. *Applied Geochemistry, 18, 1733-1750.*
- Dove, P.M.; Rimstidt, J.D. (1985). The solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *American Mineralogist, 70, 838-844.*
- Dove, P.M.; Rimstidt, J.D. (1987). Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Reply. *American Mineralogist, 72, 845-848.*
- EPA SW-846. (1992). Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. *US Environmental Protection Agency, Method 1311.*
- EPA (1994). Technical assistance document for complying with the TC rule and implementing the Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) (EPA-902-B-94-001).
- EPA (2000). Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water. *US Environmental Protection Agency, EPA/815/R-00/028.*
- EPA, 2001. Arsenic and clarifications to compliance and new source monitoring rule (66 FR 6976).
- EPA (2002). Arsenic treatment technologies for, soil, waste, and water. *US Environmental Protection Agency, EPA/542/R-02/004.*

- Farquhar, M.L.; Charnock, J.M.; Livens, F.R.; Vaughan, D. J. (2002). Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite: an X-ray absorption spectroscopy study. *Environmental Science and Technology*, 36, 1757 – 1762.
- Fendorf, S.; Eick, M.J.; Grossl, P.; Sparks, D.L. (1997). Arsenate and chromate retention mechanisms on gothite. 1. surface structure. *Environmental Science and Technology*, 31, (2), 320.
- Fetter, C.W. (1993). Contaminant Hidrogeology. Prentice Hall, 458 p.
- Figueiredo, B.R.; Borba, R.P.; Angélica, R.S. (2007). Aresinc occurrence in Brazil and human exposure. *Environmental Geochemic Health*, 29, 109-118.
- Foster, A.L.; Brown Jr, G.E.; Parks, G.A. (1998). X-ray absorption fine-structure study of photocatalyzed, heterogeneous As(III) oxidation on kaolin and anatase. *Environmental Science and Technology*, 32, 1444-1452.
- Fuller, C. C.; Davis, J.A.; Waychunas, G.A. (1993). Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption envelopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2271-2282.
- Goldberg, S.; Johnston C.T. (2001). Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 243, 204-216.
- Gonzalez, M.J.; Aguilar, M.V.; Martinez, M.C. (1997). Mechanisms of absorption of As₂O₅ from rat small intestine: the effect of different parameters. *Apud: Ratnaike, R.N. (2005)*.
- Grafe, M. (2004). Formation and occurrence of metal-arsenate precipitates in the environment. Dissertação apresentada como pre-requisito para o grau de PHD em *Environmental Soil Science*. University of Delaware, 212p.

- Guimarães, A.M.F. (2007). Materiais híbridos nanoestruturados a partir da funcionalização de esmectitas para imobilização de espécies inorgânicas e orgânicas. Tese de Doutorado. UFMG, 102p.
- Harris, G.B.; Monette, S. (1989). The disposal of arsenic solid residues. *Apud: Riveros, P.A.; Dutrizac, J.E.; Spencer, P. (2001). Arsenic disposal practices in the metallurgical industry. Canadian Metallurgical Quarterly, 40, (4), 395-420.*
- Harris, G.B. (2000). The removal and stabilization of arsenic from aqueous process solutions: past, present, and future. *Em: Minor Elements 2000. Processing and Environmental Aspects of As, Sb, Se, Te and Bi. Ed. Courtney Young; Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.; Littleton, CO; U.S.A, 3-19.*
- Harris, G.B. (2003). The removal of arsenic from process solutions: theory and industrial practice. *Em: Hydrometallurgy 2003 – Fifth International Conference in Honor of Professor Ian Ritchie, Volume 2: Electrometallurgy and Environmental hydrometallurgy. Ed. Harris; B., Young, C.A.; Alfantazi, A.M.; Anderson, C.G.; Dreisinger, D.B. e James, A. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), Vancouver, Canada.*
- Huges, M.F. (2002). Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology Letters, 133, 1-16.*
- HSC Chemistry[®] (1999). HSc Chemistry software database. Version 4.0
- Jain, A.; Raven K.P.; Loepert, R.H. (1999). Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry. *Environmental Science and Technology, 33, 1179-1184.*
- Jain, C. K.; Ali, I. (2000). Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research, 34 (17), 4304-4312.*
- Jambor, J.J.; Dutrizac, J.E. (1998). Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chemical Rev., 98, 2549-2585.*

- Jia, Y.; Demopoulos, G.P.; Chen, N.; Cutler, J.N.; Jiang, D.T. (2003). Preparation, Characterization and solubilities of adsorbed and co-precipitated iron(III)-arsenate solids. *Em: Hydrometallurgy 2003 – 50th International Conference in Honor of Professor Ian Ritchie. Volume 2: Electrometallurgy and Environmental Hydrometallurgy.* Ed.: Young C.A., Alfatanzi A.M., Anderson, C.G., Dreisinger, D.B. Harris B., James, Vancouver, Canada, 923-1925.
- Jia, Y.; Demopoulos G.P. (2005). Adsorption of arsenate onto ferrihydrite from aqueous solution: Influence of media (sulfate vs nitrate), added gypsum, and pH alteration. *Environmental Science and Technology*, 39, 9523-9527.
- Jia Y., Xu L., Fang Z., Demopoulos G.P. 2006. Observation of surface precipitation of arsenate on ferrihydrite. *Environmental Science and Technology*, 40, 3248-3253.
- Jia, Y.; Xu, L.; Wang, X.; Demopoulos, G.P. (2007). Infrared spectroscopic and X-Ray diffraction characterization of the nature of adsorbed arsenate on ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 1643-1654.
- Jia, Y.; Demopoulos, G.P. (2008). Coprecipitation of arsenate with iron(III) in aqueous sulfate media: effect of time, lime as base and co-ions on arsenic retention. *Water Research*, 42, 661-668.
- Keon, N.E.; Sawartz, C.H.; Brabander, D.J.; Harvey, C.; Hemond, H.F. (2001). Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environmental Science & Technology*, 35, 2778-2874.
- Khoe, G.H.; Carter, M.; Emmett, M.T.; Vance, E.R.; Zaw, M. (1994) The stability and immobilisation of iron arsenate compounds. *In: Proc. of 6th AusIMM Extractive Metallurgy Conference; The Australian Institute of Mining and Metallurgy, Carlton, Victoria, Australia*, 281-286.
- Kim, J.Y.; Davis, A.P.; Kim, K.W. (2003). Stabilization of available arsenic in highly contaminated mine tailings using iron. *Environment Science Technology*, 37, 189-195.

- Krause, E.; Ettel, V.A. (1988). Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: New data and further discussion. *American Mineralogist*, 73, 850-854.
- Krause E.; Ettel V.A. 1989. Solubilities and stabilities of ferric arsenate compounds. *Hydrometallurgy*, 22, 311-337.
- Ladeira, A.C.Q.; Ciminelli, V.S.T.; Duarte, H.A.; Alves, M.C.M.; Ramos A.Y. (2001). Mechanisms of anion retention from EXAFS and density functional calculations: Arsenic (V) adsorbed on gibbsite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 1211-1217.
- Ladeira, A.C.Q.; Ciminelli, V.S.T. (2004). Adsorption and Desorption of Arsenic on an Oxisol and its Constituents. *Water Research*, 38, 2087-2094.
- La Force, M. J.; Hansel, C.M.; Fendorf, S. (2000). Arsenic speciation, seasonal transformations, and co-distribution with Iron in a mine waste-influenced palustrine emergent wetland. *Environmental Science and Technology*, 34, 3937 – 3943.
- Langmuir, D.; Mahoney J., MacDonald A., Rowson J. (1999). Predicting arsenic concentrations in the porewaters of buried uranium mill tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3379-3394.
- Leist, M.; Casey, R.J; Caridi, D. (2000). The management of arsenic wastes: problems and prospects. *Journal of Hazardous Materials*, 76 (1), 125-138.
- Magalhães, M.C.F. (2002). Arsenic. An environmental problem limited by solubility. *Pure Appl. Chem.*, 74 (10), 1843-1850.
- Manceau, A. (1995). The mechanism of anion adsorption on iron oxides: evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free $(\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ edges. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 3647-3653.
- Manning, B.A.; Goldberg, S. (1997). Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface. *Environmental Science and Technology*, 31, 2001-2005.

- Masue, Y.; Loeppert, R.; Kramer T.A. (2007). Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminium:iron hydroxides. *Environmental Science and Technology*, 41, 837-842.
- Matera, V.; Le Hecho, I.; Laboudigue, A.; Thomas, P, Tellier, S.; Astruc, M. (2003). A methodological approach for the identification of arsenic bearing phases in polluted Soils. *Environmental Pollution*, 126, 51-64.
- Matschullat, J.; Birman, K.; Borba, R. P.; Ciminelli, V.; Deschamps, M. E.; Figueiredo, B. R.; Gabrio, T.; Hassler, S.; Hilscher, A.; Junghanel, I.; Oliveira, N.; Rassbach, K.; Schmidt, H.; Schwenk, M.; Villena, M. J. O.; Weidner, U. (2007). Long-term environmental impact of As-dispersion in Minas Gerais, Brazil. *Arsenic in Soil and Groundwater Environment*. P. Bhattacharya, A.B. Mukherjee, J. Bundschuh, R. Zevenhoven, R. H. Loeppert (eds.), Elsevier series "Trace metals and other contaminants in the environment", Volume 9, 365-382.
- Matschullat, J.; Borba, R.P.; Deschamps, E.; Figueiredo, B.F.; Gabrio, T.; Scwenk, M. (2000). Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. *Applied Geochemistry*, 15, 181-190.
- Mello, J.W.V.; Roy, W.R.; Talbott, J.L.; Stucki, J.W. (2006). Mineralogy and Arsenic Mobility in Arsenic-rich Brazilian Soil and Sediments. *J. Soils & Sediments*, 6 (1), 9-19.
- Ministério da Saúde, PORTARIA 1469/2000: Norma de qualidade da água para consumo humano. Brasil, 2000.
- Moldovan, B.J.; Jiang, D.T.; Hendry, J. (2003). Mineralogical characterization of arsenic in uranium mine tailings precipitated from iron-rich hydrometallurgical solutions. *Environmental Science and Technology*, 37, 873-879.
- Nishimura, T.; Itoh, C.T.; Tozawa, K. (1988). Stabilities and solubilities of metal arsenites and arsenates in water and the effect of sulfate and carbonate ions on their solubilities. *Em: Arsenic Metallurgy Fundamentals and Applications*. Eds: Ramana, R.G.; Hendrix, J.L.; Queneau, P.B. TMS; Warrendale. 77-98.

- Nishmura, T.; Umetsu, Y.; (2000). Chemistry on elimination of arsenic, antimony and selenium. *Em: Minor Elements 2000. Processing and Environmental Aspects of As, Sb, Se, Te and Bi*. Ed. Courtney Young; Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.; Littleton, CO; U.S.A., 105-112.
- Nordstrom, D.K. (1987). Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Discussion. *American Mineralogist*, 72, 849-851.
- O'Day, P.A. (2006). Chemistry and mineralogy of arsenic. *Elements*, 2, 77-83.
- Papassiopi, N.; Virčíková, E.; Nenov, V.; Kontopoulus, A.; Monár, L. (1996). Removal and fixation of arsenic in the form of ferric arsenates. Three parallel experimental studies. *Hydrometallurgy*, 41, 243-253.
- Patinha, C.; Silva, E.F.; Fonseca, E.C. (2004). Mobilisation of arsenic at the Talhadas old mining area—Central Portugal. *Journal of Geochemical Exploration*, 84, 167–180.
- Pichler, T.; Hendry, M.J.; Hall, G.E.M. (2001). The Mineralogy of arsenic uranium mine tailings at the Rabbit Lake in-pit Facility, Northern Saskatchewan, Canada. *Environmental Geology*, 40 (4-5), 495-506.
- Ratnaike, R. N. (2005). Acute and chronic arsenic toxicity. *Postgrad Med. J.*, 79, 391-396.
- Richmond, W. R.; Loan, M.; Morton, J.; Parkinson, G.M. (2004). Arsenic removal from aqueous solution via ferrihydrite crystallization control. *Environmental Science and Technology*, 38, 2368-2372.
- Ritcey, G.M. (1989). Tailings management. Problems and solutions in the mining industry. Elsevier Science Publishers B.V.; Amsterdam – Holanda; 970 p.
- Ritcey, G.M.; (2005). Tailings management in gold plants. *Hydrometallurgy*, 78, 3-20.

- Riveros, P.A.; Dutrizac, J.E.; Spencer, P. (2001). Arsenic disposal practices in the metallurgical industry. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 40, (4), 395-420.
- Robins, R.G. (1983). The stabilities of arsenic(V) and arsenic(III) compounds in aqueous metal extraction systems. *Em: Hydrometallurgy: research, development and plant practice. Em.: Osseo-Asare, K. and Miller, J.D. (eds) TMS. Warrendale, PA. 291-310.*
- Robins, R.G. (1987). Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Discussion. *American Mineralogist*; 72, 842-847.
- Robins R.G., Wong P.L.M., Nishimura T., Khoe G.H., Huang, J.C.Y. (1992). Basic ferric arsenates – non existent. *Em: EPD Congress. Hager, J.P. (ed). The Minerals, Metals & Materials Society ; 31-39.*
- Sedova, V.A.; Vichnyakova (1983). *Apud: Krause, E.; Ettl, V.A. (1989).*
- Sherman, D.M. and Randall, S.R. (2003). Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmo. Acta*, 67, (22), 4223-4230.
- Silver, S.; Misra, T. K. (1984). Bacterial transformations of and resistances to heavy metals. *Apud: Ratnaike, R.N. (2005). Acute and chronic arsenic toxicity. Postgrad Med., 79.*
- Smedley, P.L.; Kinniburgh, D.G. (2002). A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, (5), 517–568.
- Smith, A.H.; Smith, M.M. (2004). Arsenic drinking water regulations in developing countries with extensive exposure. *Toxicology*, 198, 39–44.
- Swash, P.M.; Monhemius, A.J. (1995a). The disposal of arsenical wastes: technologies and environmental considerations. *Em: International Minerals & Metals Technology. Ed.: Roberts, N.J.; Sterling. Pubs. Ltd., London, Sabrecrown Publishing, p.121.*

- Swash, P.M.; Monhemius, A.J. (1995b). Synthesis, characterization and solubility testing of solids in the Ca-Fe-AsO₄ system. *Apud: Riveros, P.A.; Dutrizac, J.E.; Spencer, P. (2001).*
- Teixeira, M. C.; Duarte, G; Ciminelli, V.S.T. (2003). Structural modelling of arsenic biosorption using X-ray spectroscopy (XAS). *Em: International Biohydrometallurgy Symposium, 15; Atenas, Grécia, 106-115.*
- Thomas, D.J.; Styblo, M.; Lin, S. (2001). The cellular metabolism and systemic toxicity of arsenic. *Toxicol. Appl. Pharmacol., 176, 127-144.*
- Van Elteren, J.T.; Slejkovec Z.; Arcon, I.; Glass, H-J. (2006). An interdisciplinary physical-chemical approach for characterization of arsenic in a calciner residue dump in Cornwall (UK). *Environmental Pollution, 139, 477-488.*
- Vasconcelos, F.M.; Ciminelli, V.S.T; Oliveira, R. P. (2004). Determinação da especiação química e potencial de mobilidade de arsênio em sítios de mineração. *Geochimica Brasiliensis, 18, (2), 115-120*
- Vaughan, J. (2006). Arsenic. *In: Elements, 2, 71-75.*
- Virciková, E; Molnár, L.; Lech, P.; Reitznerová, E. (1995). Solubilities of amorphous Fe-As precipitates. *Hydrometallurgy, 38, 11-123.*
- Wang, Q.; Demopoulos, G.P.; Harris, G.B. (2000). Arsenic fixation in metallurgical plant effluents in the form of crystalline scorodite via non-autoclave oxidation-precipitation process. *Em: Minor Elements 2000. Processing and Environmental Aspects of As, Sb, Se, Te and Bi. Ed. Courtney Young; Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.; Littleton, CO; U.S.A.*
- Waychunas, G.A.; Rea, B.A; Fuller, C.C.; Davis, J.A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite: Part I. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta, 57, 2251-2269.*

- Waychunas, G.A.; Fuller, C.C.; Rea, B.A.; Davis, J.A. (1996). Wide angle X-ray scattering (WAXS) study of “two-line” ferrihydrite structure: effect of arsenate sorption and counterion variation and comparison with EXAFS results. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 1765-1781.
- Welham, N.J.; Malatt, K.A.; Vukcevic, S. (2000). The stability of iron phases presently used for disposal from metallurgical systems – a review. *Minerals Engineering*; 13, 911-931.
- Wilkie, J. and Hering, J.G. (1996). Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 107, 97-110.
- Williams, M. (2001). Arsenic in mine waters: an international study. *Environmental Geology*, 40, (3), 267-278.
- World Health Organization (WHO). (1993). Guidelines for drinking water quality. Geneva, Switzerland.
- World Health Organization (WHO); (2001). Arsenic and arsenic compounds. 2nd ed. Geneva, Switzerland, 521 p.
- Zhu, Y.N.; Zhang, X.H.; Xie, Q.L.; Wang, D.Q.; Cheng, G.W. (2005). Solubility and stability of calcium arsenates at 25°C. *Water, Air, and Soil Pollution* 169, 221-238.
- Zhu, Y.N.; Merkel, B.J. (2001). The dissolution and solubility of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Evaluation and simulation with PHREEQC2. *Em: 1. GK-Kolloquium fur Geomweitforschung – Freiberg, Germany.* (<http://www.geo.tu-freiberg.de/~merkel/Zhu-Merkel-2001.pdf>.)

CAPITULO 3

Especação e estabilidade de Arsênio em resíduos após longo período de disposição

RESUMO

Um protocolo de extração seqüencial (PES) foi desenvolvido para avaliar a associação de arsênio em fase sólida e seu potencial de mobilidade atual de resíduos industriais. O protocolo foi combinado com outras técnicas analíticas (microscopia eletrônica – MEV/EDS, Difração de raios-X - DRX e absorção de raios-X - espectroscopia XANES) visando a identificar os constituintes das amostras e a avaliar a seletividade em cada etapa de extração. Os resíduos foram gerados a partir de efluentes de processo de extração de ouro através da coprecipitação/adsorção com ferro e cal, e foram dispostos durante 7-14 anos (vala C) e 14-21anos (valas A e B). Os processos de remobilização que ocorreram ao longo desse período foram também inferidos. O arsênio ocorre nos resíduos como As(V), predominantemente na forma de arsenato de ferro amorfo (57-75 %As_{total}, valas A/B; 53-69 %As_{total}, vala C) e adsorvido em oxihidróxidos amorfos de ferro (20-33 %As_{total}, valas A/B; 22–37 %As_{total}, vala C). Evidências sugerem também a ocorrência de Ca-arsenatos (composição indefinida) e alguma coprecipitação de Al-arsenato. O gesso (CaSO₄.2H₂O) é a fase predominante na massa bruta de resíduos, formando uma *mélange* agregada com as fases de As. A lixiviação controlada (via condutividade) do gesso com água resultou na redução de até 70% da massa total de resíduo, com um potencial de liberação de As de até 3,5%As_{total}. Esta quantia corresponde a um teor da ordem de 0,7g.kg⁻¹ de arsênico potencialmente móvel exigindo um gerenciamento contínuo dos resíduos dentro de uma perspectiva ambiental. O enriquecimento passivo de ferro nas valas A e B, e a menor quantidade relativa de Ca, S e As em relação à vala C, sugerem que uma fase Ca-arsenato solúvel (e.g. CaHAsO₄.H₂O) e parte do gesso formado originalmente foram dissolvidos ao longo dos 14-21 anos de disposição. A atual maior quantidade de ferro também sugere uma maior estabilidade em tempo futuro desses resíduos, comparados com os resíduos dispostos na vala C. Não foram observadas transformações estruturais em fases mais ordenadas, mesmo nos coprecipitados amorfos envelhecidos há 21 anos. Os resultados globais mostram a complexidade envolvendo a remoção, disposição e estabilidade de longo tempo do As no ambiente da indústria, e apontam para uma oportunidade de redução de volume e de custos de disposição através da redução de volume de gesso.

Palavras-chave: Arsênio; Extração-sequencial; Resíduos de mineração.

3. ARSENIC SPECIATION AND STABILITY IN LONG-TERM DISPOSED OF ARSENIC SLIMES

ABSTRACT

A sequential extraction protocol (SEP) was developed to evaluate arsenic association and its current potential mobility from mining residues. The protocol was combined with other analytical techniques (electronic microscopy – SEM/EDS, X-ray diffraction - XRD and X-ray absorption-XANES spectroscopy) with the aim of identifying the constituents of the samples and of evaluating the selectivity of each stage of extraction. The residues were generated through arsenic coprecipitation/ adsorption with iron and lime from process effluents of gold extraction and were disposed of in lined sites for 7-14 years (pit C) and 14-21 years (pits A and B). The arsenic remobilization process that took place along this period was also inferred. Arsenic is present in the residues as As(V) species, predominantly in the form of amorphous iron arsenate (55 - 75 %As_{total}, pits A and B; 55 - 70 %As_{total}, pit C) and sorbed onto amorphous iron oxo-hydroxides (20 - 33 %As_{total}, pits A and B; 22 - 37 %As_{total}, pit C). Evidences of the presence of Ca-arsenate phases (indefinite composition) and Al-arsenate coprecipitation are provided. Gypsum (CaSO₄·2H₂O) is the predominant phase in the bulk of residues, forming a *mélange* aggregate with the As phases. The controlled leaching (via conductivity) of gypsum with water resulted in a reduction of the bulk mass as high as 70%, with potential arsenic release up to 3.5% As_{total}. This amount corresponds to a level of 0.7g.kg⁻¹ of potentially mobile arsenic. The passive enrichment of iron in the pits A and B, and the relative low concentration of Ca, S and As if compared to those of pit C, suggest that a soluble Ca-arsenate phase (e.g. CaHAsO₄·H₂O) and a fraction of gypsum (formed during As precipitation from effluent process) were dissolved along 14-21 years of residue disposal. The current higher Fe/As ratios also suggest an increased arsenic stability in the future compared with the samples disposed of in the pit C. Structural transformations of the amorphous co-precipitates into more ordered phases were not identified, even in the 21 years old residues. The overall results show the complexity involving arsenic removal, disposal and ageing in industrial environment, and reinforce the need of specific management of arsenic residues in mining areas. Finally, the composition of the residues points to an opportunity of the reduction of disposed volumes and costs through the reduction of the amount of gypsum.

Keywords: Arsenic; Sequential-extraction; Mine-tailings.

3.1. INTRODUCTION

Precipitation with Fe(III) salts and lime followed by impoundment of the residues are largely employed for arsenic removal from mining effluents. Arsenic stability is a matter of debate, and various works have focused on the potential As release from these residues, using different extractors agents. In a pioneering work, Krause and Ettel (1989) found a solubility below $1\text{ mg As}\cdot\text{L}^{-1}$ (from pH 3 to pH 8 in NaOH/H₂SO₄ aqueous solutions) for Fe(III)-arsenate coprecipitates with Fe/As molar ratio ≥ 8 . Through EPA-TCLP leaching procedure, Swash and Monhemius (1995a) observed that Fe(III)-arsenate coprecipitates with Fe/As ratios $>2.3:1$ resulted in an arsenic solubility of $\sim 1\text{ mg As}\cdot\text{L}^{-1}$ at pH 5 (acetic-buffered media), which lies in the same order of magnitude of that of scorodite (crystalline FeAsO₄·2H₂O). The high solubility of the Ca-arsenate phases (Ca/As molar ratio of 1:1), which varied from 9.2×10^2 to $4.4 \times 10^2\text{ mg As}\cdot\text{L}^{-1}$ was also indicated (Swash and Monhemius, 1995b). Violante *et al.* (2007) reported that less than 20% of the total As was removed by phosphate solutions from various samples of Fe(III)-As(V) coprecipitates, previously aged during 30 and 210 days. Multiple leaching agents have been used by Daus *et al.* (1998) to investigate both arsenic release from Fe(III)-As(V) coprecipitates. The authors performed a 2-step sequential extraction of Fe(III)-arsenate co-precipitates prepared at pH ~ 7 . From 60 to 82% of the total arsenic were extracted with $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH solution from the “iron-hydroxides” present in the samples, whereas the remaining As amount was dissolved with $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH₂OH.HCl solution (hydroxylamine).

However, the reported studies have been mostly carried out with fresh materials obtained from pure solutions under laboratory conditions. Therefore, they do not reflect both (i) the actual effect of the As sources (i.e., the composition of As-effluents) and reagents (e.g. commercial iron salts/lime) on the nature of the industrial residue and (ii) the effect of disposal site conditions in the ageing processes. Moreover, though the As-residues ageing in laboratory as performed by Violante *et al.* (2007) is a valid approximation, it does not reproduce the actual long-term behavior in disposal sites.

Riveros *et al.* (2001) point out that the long-term stability of arsenic compounds is a function of a series of parameters, including site characteristics, solid's particle size and crystallinity, presence of oxygen and complexing agents (chloride, organic acids) among others. In a comprehensive overview focusing on As removal as Fe-As

coprecipitates with excess Fe and residues' stability under industrial conditions, Harris (2000) states that "... the situation regarding the long-term stability is perhaps not as clear as it appeared to be previously...". Ritcey (2005) observes the existence of few works focusing on the stability of arsenical residues produced under industrial conditions and submitted to the conditions found in a disposal environment. Therefore, the investigation of arsenic association and its potential mobility from old industrial residues is relevant and contributes to a better understanding of the reported issues.

The Iron-Quadrangle is a historically important and globally known iron-gold geoprovince located in the south-center part of the Minas Gerais state, in Brazil. From middle 1980's, gold ores from Cuiabá and Raposos mines are processed in the Queiroz Plant (currently owned by AngloGold Ashanti), in the Nova Lima district. Gold is found along shear zones, hosted in oxide-facies and carbonate-facies of banded iron formations-BIFs (Lobato *et al.*, 2001) and associated mainly with pyrrhotite (Raposos mine) and with pyrite or arsenopyrite (Cuiabá mine) – (Vieira *et al.*, 1991). In the Cuiabá plant, gold is recovered through roasting/CIP/Zn cementation; the current installed capacity is approximately 10⁶T/year ROM. Minor arsenopyrite (FeAsS) present in the sulfide concentrate is volatilized in the form of arsenic trioxide (As₂O₃) during roasting, absorbed in water in the gas washing-towers and, finally, removed through co-precipitation/adsorption with iron and lime. The resulting residues (*arsenical slimes*) are disposed of in lined pits located in the area under influence of the metallurgical plant.

The present work investigated 7-21 years old arsenical residues from three disposal pits in order to evaluate As association with the solid phase's constituents and potential mobility. Samples of arsenic residues were collected from pits designated as A, B and C (Figure 3.1). Pits A and B (both with 13.500 m³ capacity) were filled from 1987 to 1994, while the pit C received residues from 1994 to 2001.

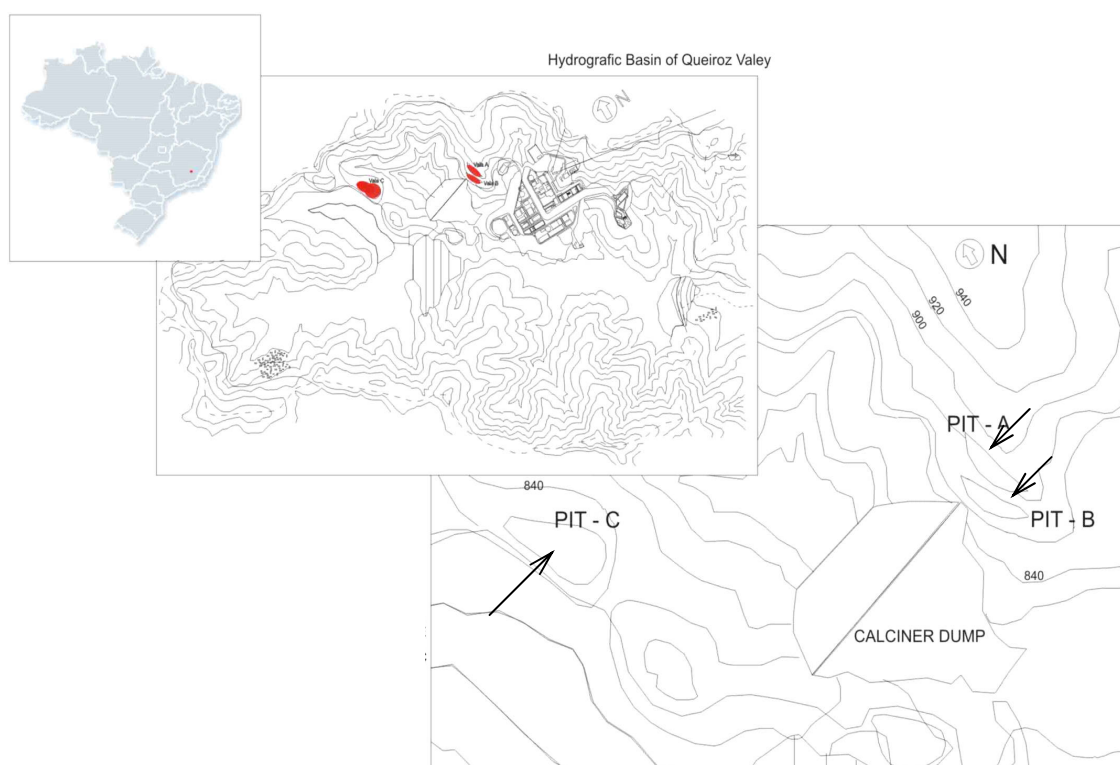


Figure 3.1: Map of Queiroz Plant highlighting the pits containing arsenic residues.

The As-residues from pits *A* and *B* were generated through the *high-lime process*. In this process, the sulfate rich arsenical effluent (pH ~5, 200-300 mg/L As) was neutralized with lime suspension in the two consecutive *pachuca* tanks (pH ~10, and pH ~13, respectively). Iron solution was simultaneously added ($(\text{Fe}/\text{As})_{\text{molar}} \sim 0.4$) in the first Pachuca. After thickening, the resultant precipitate was directed to the pits. A portion of the suspension was recirculated as seed. In the case of pit *C*, the residues were generated through the *ferryhidrite process* in which arsenic was co-precipitated with Fe ($(\text{Fe}/\text{As})_{\text{molar}} \approx 1.3$, pH ≈ 5) in the first Pachuca and afterward lime-neutralized until pH of approximately 8 (Pachuca-2). The reactions were performed at room temperature.

A sequential extraction protocol (SEP) specific for application to these residues was developed and optimized. Instrumental methods of mineralogical analysis were used to assist the SEP development and also to evaluate arsenic distribution and current potential mobility from those residues. The As oxidation state in the solid phase was determined by XANES spectroscopy.

3.2. EXPERIMENTAL

3.2.3. Sampling

A total of 29 samples of As-residues were collected from their respective pits (5, pit A; 3, pit B; and 21, pit C) through 11 drilled boreholes (details in Table III.1). The samples were placed in plastic bags and later dried in at 40 °C, homogenized and comminuted to 180µm (< 80 Mesh Tyler) for chemical analysis.

Table III.1: Samples of arsenical residues from selected pits of Queiroz Plant

Pit	Sample ID	Hole	Depth (m)	Pit	Sample ID	Hole	Depth (m)
A	A1	1	1.0-2.0	C	C8	3	1.0-2.5
	A2	2	1.0-2.0		C9	3	2.5-3.0
	A3	2	2.0-2.5		C10	3	3.0-4.0
	A4	3	1.0-2.0		C11	3	4.0-5.0
	A5	3	2.0-3.0		C12	4	0.3-1.0
B	B1	1	1.0-2.0		C13	4	1.0-2.0
	B2	2	1.0-2.0		C14	4	2.0-3.0
	B3	3	1.0-2.0		C15	4	3.0-4.0
C	C1	1	0.3-1.0		C16	4	4.0-5.0
	C2	1	1.0-2.0		C17	5	0.3-1.0
	C3	1	2.0-3.0		C18	5	1.0-2.0
	C4	2	0.5-1.0	C19	5	2.0-3.0	
	C5	2	1.0-2.0	C20	5	3.0-4.0	
	C6	2	2.0-3.0	C21	5	4.0-5.0	
	C7	2	3.5-4.0	-	-	-	

3.2.4. Analyses

Bulk samples of the residues were analyzed after microwave digestion in closed vessels, according to a analytical procedure specifically developed for these solids (Appendix II). An amount of 100 mg (0.1 mg precision) of each sample was heated in an acid mixture of HNO₃, H₂O₂ and HF (4:2:2 mL). After cooling in a water-bath, 500 mg of H₃BO₃ were added to the vessel and the heating program was run again. The resultant solutions were diluted to a final volume of 50 mL. Ca, Fe, Al, K, Na, Ti, Zn, Mn, As, Cu and Pb were analyzed by a Perkin Elmer (Norwalk, Connecticut, USA model AAnalyst 300) flame atomic absorption spectrometer (FAAS). Total C and S were determined using a LECO HF-100 Inductor Furnace/CS 244 Carbon/Sulfur – Determinator System. Ca, Fe, Al and As in the leachates from sequential extraction were analyzed through FAAS as above, or through an ICP-MS (PERKIN ELMER model ELAN 9000) if the concentrations were below 1 mg.L⁻¹.

X-ray diffraction (XRD) analyses were performed through a Philips PW 1710 diffractometer, using a copper anode (Cu K α_1 radiation) and graphite crystal monochromator. Analyses were run by step-scanning from 3° to 80° 2 θ , increments of 0.06 2 θ and count time of 1s and 3s. Mineralogy was also examined with a JEOL JSM-6360LV scanning electron microscopy (SEM) coupled with a THERMONORAN *Quest* model X-ray energy dispersive spectrometer (EDS).

The X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) spectra were collected in the *Laboratório Nacional de Luz Synchrotron* (LNLS), Campinas, Brazil. XANES from the arsenic K edge (11868 eV) were obtained from a XAS workstation, at 1.37 GeV and 250 mA. The spectra were recorded at room temperature using a Si (111) double crystal monochromator with an upstream vertical aperture of 0.3 mm and calibrated with Au L1-edge (11918 eV). The solid samples were fixed onto acrylic holders, sealed with Kapton tape film, and the arsenic K-edge X-ray absorption spectra were measured in the fluorescence mode. The samples were placed at an angle of 40° to the incident beam and the signal was monitored using a 15-element Ge detector (Canberra Industries). The energy resolutions were 2 eV between 11760 and 11835 eV, 0.5 eV between 11835 and 11878 eV (XANES region), and 2eV in the 11878 – 12170 eV region.

Synthetic coprecipitates were prepared by mixing 100 mL of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.76% with 100 mL of $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fe/As molar ratio = 1:1), under continuous stirring at room temperature. The pH was increased and maintained at 5 with $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH. The resulting slurry stood still for 24h and then was vacuum-filtrated, washed with de-ionized water and then, dried at 40° during 3 days. The sequential extraction protocol (SEP) followed 7 steps in 2 blocks, as shown in Table III.2. For each sample, the step 1 (block I) was performed in an open vessel, whereas the 2-6 steps (block II) were performed in a centrifuge tube. The residual fraction was submitted to microwave digestion in closed vessel. As, Ca, Fe and Al were quantified in each fraction obtained after selective dissolution.

The need of a selective step for MnO_x extraction was evaluated by the Chao's method (Chao, 1972). A total of 13 samples from pits A, B and C were leached with $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}/0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 solution, at 25°C during 60min. The procedure was efficient for Mn removal (upper 80% Mn_{total}) but the low As ($< 2\%$ As_{total}) extraction indicated no need for a MnO_x selective stage.

The conditions of the extraction procedure for the SEP (Table III.2) were established through kinetic tests (steps 1-6). For the first step (soluble fraction), 1.0 g of sample was shaken in an open-vessel with de-ionized water (600 mL) and the electrolytic conductivity (k) was monitored over time. Gypsum solubility in water ($2.23\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ at 25°C , from Perry and Green (1998)) was taken into account to establish the solid/liquid ratio. For the steps 2-6, samples of residues were previously leached with water (as above) and dried at 40°C . Aliquots of 0.5g (dry basis) were placed in centrifuge tubes. The kinetic tests were then performed consecutively, by applying the respective conditions (reagents volumes and temperature) as presented in Table III.2.

Table III.2: Summary of the adopted SEP

Bl.	Step	Fraction	Reagent	Procedure	Reference
I	1	Soluble (<i>gypsum; soluble sulfates</i>)	600 mL deionized water	1h shaker; T ₂₅	(this work)
	2	Exchangeable (<i>ionically bound As</i>)	25 mL 1.0M NaNO ₃	1h shaker; T ₂₅	Cai <i>et al.</i> (2002)
	3	pH 5 acetate-soluble (<i>Ca-oxides; possible Ca-arsenates</i>)	25 mL NaOAc/HOAc (pH 5)	1h shaker; T ₂₅	Cappuyns <i>et al.</i> (2002)
	4	Strongly adsorbed (<i>specifically-sorb. As</i>)	25 mL 0.1M Na ₂ HPO ₄ /HCl(pH 5)	1h shaker; T ₇₀	Egreja (2000) (modified)
II	5	Associated to amorphous phases containing Fe (and Al) (<i>iron-oxyhydroxides.; Fe(Al)-As cop.</i>)	25 mL 0.4M NH ₂ OH.HCl/0.25M HCl	1h shaker; T ₅₀	Egreja (2000)
	6	Associated to crystalline iron oxides (<i>goethite, hematite</i>)	25 mL 4.2 M HCl/Asc. Ac. 0,66% / Na-citrate 0.88%	2h shaker; T ₈₀	Egreja(2000) (modified)
	7	Residual(<i>silicates</i>)	HCl/HNO ₃ /HF = (4:2:2)mL	MW digestion	Cappuyns <i>et al.</i> (2002)

Bl = Block; T₂₅ = 25 °C , T₅₀ = 50 °C , T₇₀ = 70 °C , T₈₀ = 80 °C ; Asc. Ac. = Ascorbic acid ; Mw = Microwave oven; M = mol.L⁻¹

3.3. RESULTS AND DISCUSSION

The residues showed variable moisture of 0.5% to 41.2%. The 40°C-dried samples presented shades of brown and beige colors (brownish-red to brown for samples from pits A-B, and brown to pale-beige for samples from pit C). Gypsum crystals were visible under naked eye in the bulk samples (Figure 3.2). In several samples, the isolated presence of remaining fragments of rocks (micaceous-quartz-schist) could reach about 10mm of diameter. Those fragments appeared to be quite brittle, resulting in finer particles that were incorporated to the sample's matrix.

3.3.1. Mineralogy

X-ray diffraction analyses (XRD) performed on the bulk samples of the three studied pits identified essentially gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) as crystalline mineral phase (Figure 3.2). A water extraction procedure was applied to the bulk samples. The extent of dissolution was assessed by means of conductivity measurements of the leachate. After gypsum removal, XRD analyses of the remaining solids revealed the presence of an amorphous material, characterized by a larger broad band centered around $30\text{-}35^\circ$ 2θ CuK_α and another broad band centered at $59\text{-}62^\circ$ 2θ CuK_α (Figure 3.3). This XRD feature is typical of Fe-As co-precipitates (Carlson *et al.*, 2002). In the present work, the broad bands of the As-2-line ferrihydrite are shifted to higher angle values (close to 35° and 62° 2θ CuK_α) and a larger intensity is observed for the band located at 62° 2θ CuK_α . The position, relative intensity and shape of the smaller band suggest the presence of both As-2-line ferrihydrite and amorphous $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ phase as reported by Jia *et al.* (2003) for synthetic Fe(III)-As(V) materials. Minor hematite, quartz, muscovite and kaolinite (from rock fragments) were also identified in the some leached samples (further demonstrated in the section 3.3.3). No As-crystalline mineral was identified by XRD analysis.

SEM analysis performed on the bulk samples of the pits A, B and C showed the prominent gypsum crystals with larger amounts in the samples from pit C. The arsenic amorphous material appears in a close association with gypsum, forming a *melange* aggregate (of different grain-sizes) with gypsum or other particles such as small rock fragments (Figure 3.4a). Water-leached samples showed As-precipitate forming discrete aggregates, up to $100\ \mu\text{m}$ diameter, with a *framboidal* aspect (Figure 3.4b). EDS analyses from bulk samples revealed the presence of As, Ca, Al, Si and rare Mn in the fine As-precipitate. Peaks of As, Ca, Fe and Al always occurred with large relative intensity. Iron EDS peaks were more intensive for samples from pits A and B, whereas the intensity of the calcium peaks were higher for samples from pit C (not shown). These trends agree with the elemental analyses of bulk samples (shown further). Figure 3.4(c) lists the elements of a corresponding area indicated in an order of decreasing EDS intensity.

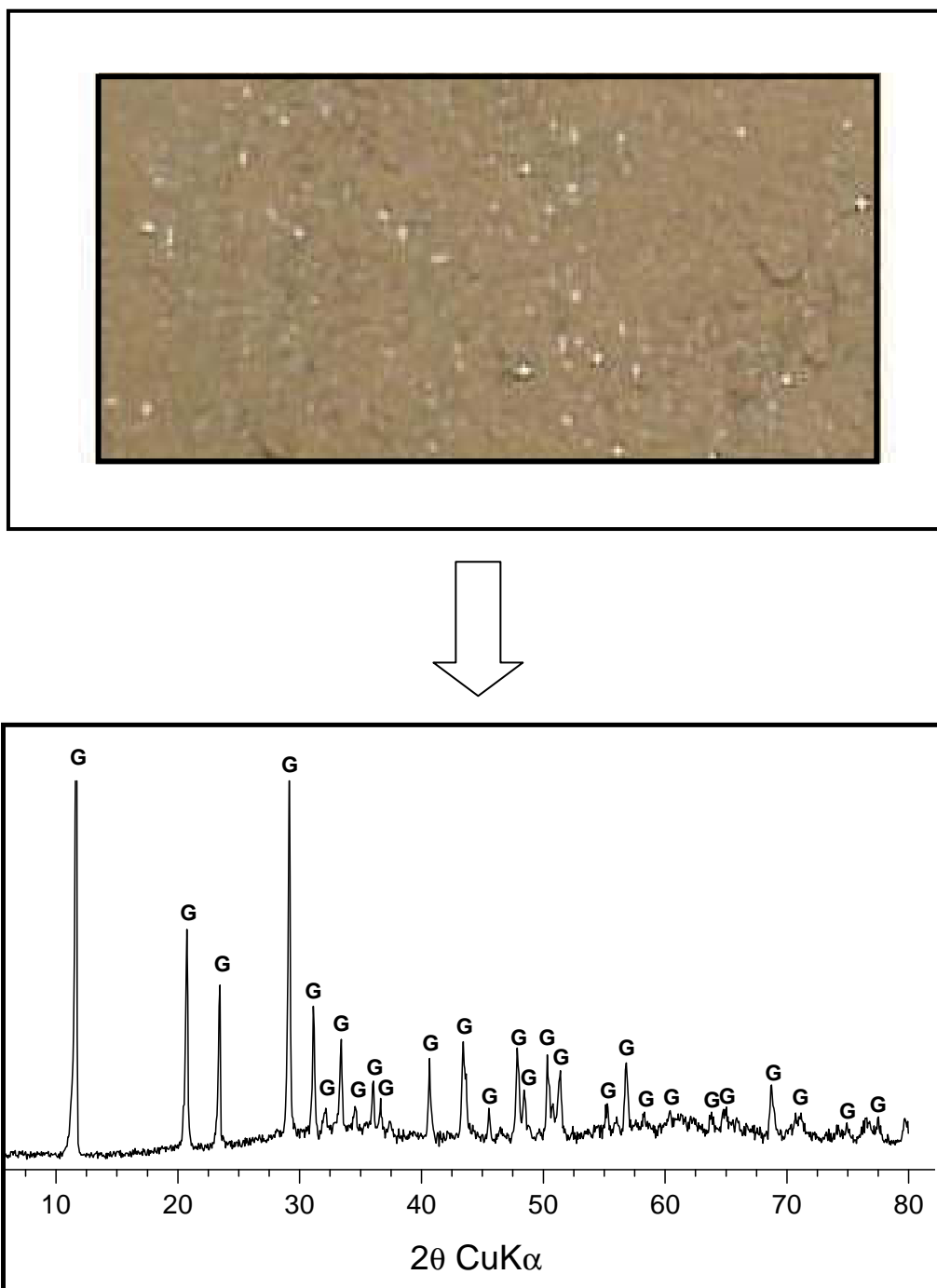


Figure 3.2: (Top) Optical image of a disaggregated aliquote of the sample C3 with gypsum crystals (shining spots); (down) X-ray diffraction pattern (G = gypsum).

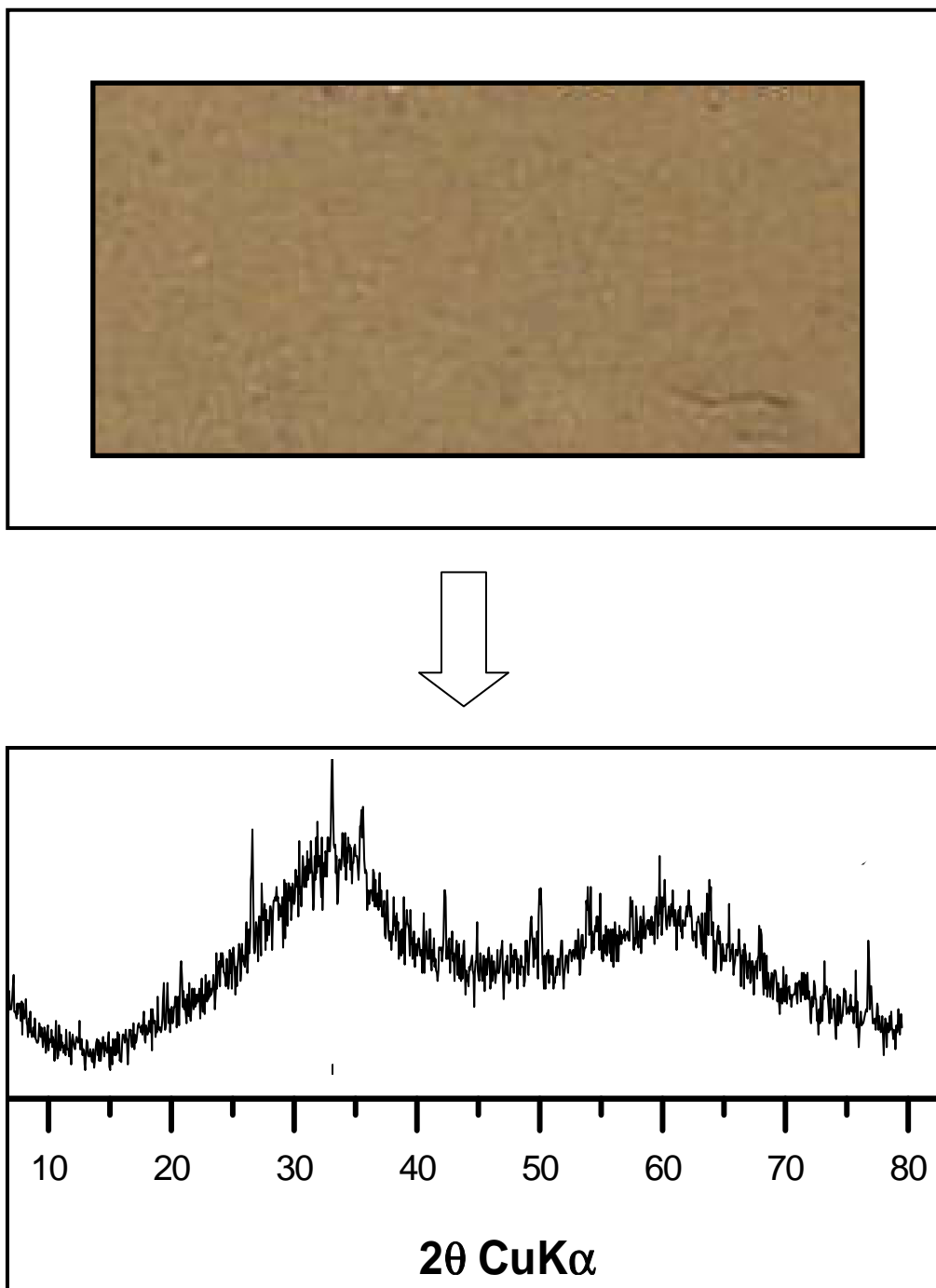


Figure 3.3: Optical image of an aliquote of the sample C3 after gypsum removal with water (top) and the corresponding XRD pattern (down).

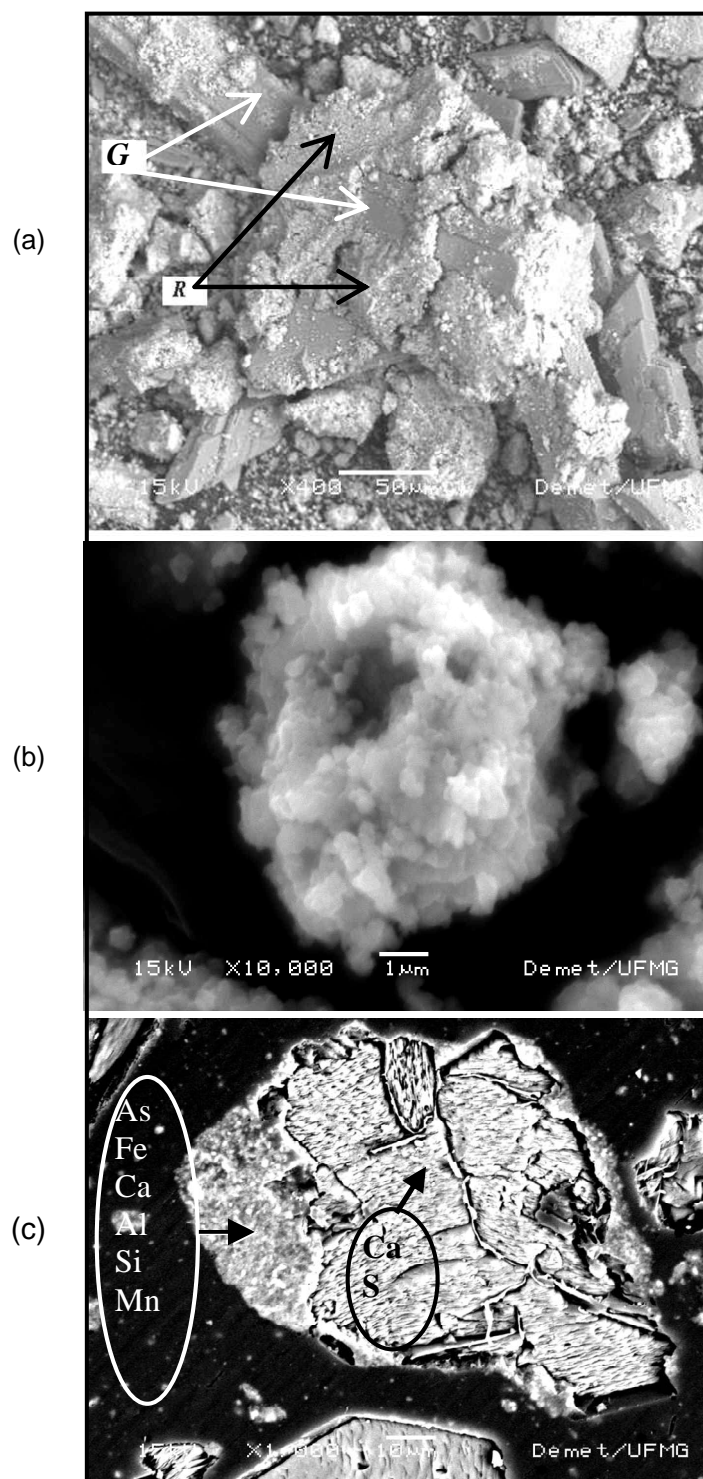


Figure 3.4: SEM Images: (a) As-residues (R)/gypsum (G) aggregates in the sample C6; (b) As-residue morphology (sample B1); (c) Identified elements by EDS analysis in an bulk As-residue/gypsum aggregate (sample C12). Magnifications: 400x, 10000x and 1000x, respectively.

3.3.2. Chemical Composition

The sample's elemental composition is shown in Table III.3. Because of their similar nature, the samples from pits A and B were jointly evaluated and designed as "A+B". In this case, the results correspond to the groups of samples from A1 to A5 and from B1 to B3 (Table III.1). For the pit C, the results correspond to the group of the samples from C1 to C21 (Table III.1). Average and standard deviation for Ca, Fe, Al, As and Mn were obtained from samples digestions performed in duplicate. There were no significant variations in the composition of the samples as a function of the depth. For example, the samples from the hole 4 (samples C12-C16 in the Table III.1) presented As concentration of $4.00 \pm 0.74\%$ ($n=5$) with no significant correlation between As concentration and depth (m). The presence of small rock fragments, as described previously, explains the presence of Si, approximately 0.4%, for the samples of pit C, and 0.6% for the samples of pits A+B. The larger amount of those rock particles justifies the relatively high concentrations of Si, Al, K and Ti in the A/B pits if compared to those of pit C.

Table III. 3: Chemical composition of Queiroz Plant Arsenic residues.

Pit	St ¹	Ca	Fe	As	Al	Mn	Mg	Na	K	Zn	Ti	Si	S	C	Cu	Pb
		(Mass %)													(mg.kg ⁻¹)	
A+B	μ	13.47	10.11	2.27	1.09	0.48	0.59	0.02	0.33	0.75	0.09	0.56	10.34	0.09	566	348
	σ	2.25	2.05	0.59	0.86	0.08	0.18	0.01	0.26	0.24	0.021	0.18	1.82	0.03	43.7	7.50
C	μ	16.37	4.90	3.88	0.91	0.64	0.53	0.05	0.05	1.13	0.04	0.34	12.14	0.07	1120	526
	σ	1.62	1.28	0.83	0.34	0.14	0.19	0.07	0.06	0.29	0.02	0.12	1.93	0.02	300	117

¹St.: Statistic parameters; μ = average; σ = standard deviation.

The residues from the three pits consisted mainly of Ca, S, Fe and As. Ca, As and S present average concentrations relatively higher for the samples for the pit C, while Fe is higher for the group from the pits A and B. The ratio calculated from the average iron and arsenic concentrations (Fe/As, molar) was 6.0 for the samples from the pits A/B and 1.7 for the samples from the pit C. Similarly, the respective Ca/As molar ratios are 11.2 and 7.9, and Ca/Fe ratios are 1.9 and 4.6. The total carbon concentration is

very low, indicating to be rare the presence of organic matter and of carbonate minerals in the pits.

There are strong evidences pointing to a passive accumulation of iron in the pits *A* and *B* through redissolution of gypsum and Ca-arsenates. The elemental analyses indicated $\text{Fe/As} = 6.0$ for the aged residues from pits *A* and *B*, which can be compared to the original Fe/As ratio of approximately 0.4 molar expected from the precipitation process. These samples also show lower Ca, S and As concentrations than those found in pit *C*, which is unexpected considering that the pits *A/B* contains residues produced by the high lime process (e.g. high Ca and low Fe) whereas the pit *C* contains precipitates from the ferrhydrite process (high Fe). The neutralization of an acid sulfate solution with excess lime at room temperature leads to the formation of gypsum (Swash and Monhemius, 1995b). In the presence of low Fe/As ratios, the dissolved As may combine with Ca^{2+} to form a Ca-arsenate phase. It is reasonable to expect that a solid such as $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was originally formed at a process pH of approximately 6. The pK_{sp} of this phase is 4.79 at 25°C (Bothe and Brown, 1999). The results suggest dissolution of Ca-arsenates as well as gypsum along the 14 to 21 years following the residues disposal.

The oxidation state of the arsenic species in the studied residues were obtained through X-ray absorption near edge structure (XANES) analyses. XANES spectra were collected for the As(III) and As(V) standards (NaAsO_2 and Na_2HAsO_4 , respectively), and for five distinct samples. The results are shown in Figure 3.5. The feature of XANES spectra indicated that samples A2, A4, B1, C17 and C18 contain primarily As(V). The E_0 values, calculated through the second derivative of the curves in the Figure 3.5, were 11868.03 eV for the As(III) standard and 11871.64 eV for the As(V) standard.

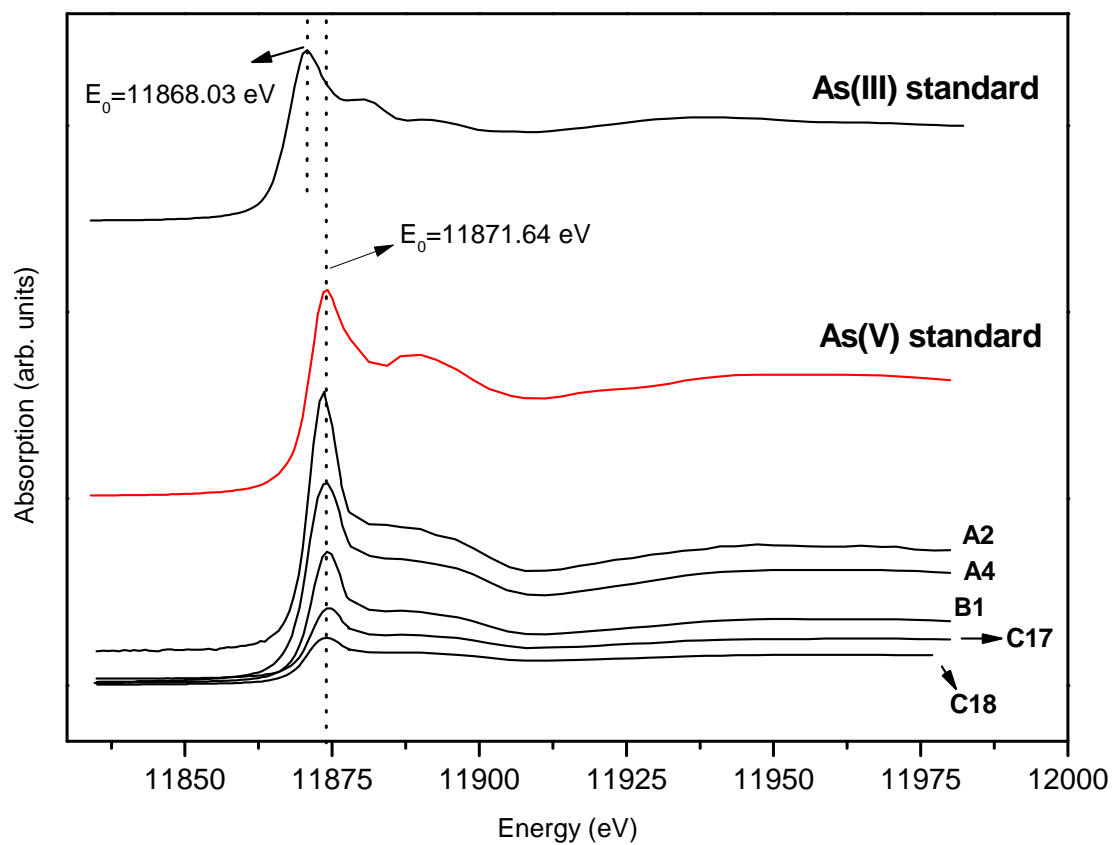


Figure 3.5: XANES spectra for the As(V) standard ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); As(III) standard (NaAsO_2) and selected samples from Queiroz Plant pits.

3.3.3. Development of a Sequential Extraction Protocol (SEP)

A specific SEP was designed in order to determine arsenic associations and potential mobility from the As-residues. The conditions for the extraction procedures described in Table III.2 were established through kinetic tests (steps 1-6), with emphasis in developments for the steps 1, 4 and 5. The kinetic tests corresponded to the evaluation of the As removal capacity as a function of the extraction time performed by a specific agent extractor. The predominance of a gypsum phase hindered the identification of arsenic association in the As-residues samples and required an extensive leaching of this calcium sulfate phase. In order to establish the adequate time for gypsum removal with water at 25°C, the electrical conductivity (k) of the leachate was monitored. Figure 3.6 shows that the constant conductivity is reached in approximately 1h, which was then the time selected for the step-1 (*soluble fraction*) of the SEP.

The reaction time reported for the extraction of specifically adsorbed arsenic, by exchange with phosphate ions, varies from 16h (Wenzel, 2001; Van Elteren *et al.*, 2006) to 24h (Lombi *et al.*, 1999; Keon *et al.*, 2001) at room temperature. In the present work, similar conditions were also efficient for As extraction with the 0.1 mol.L⁻¹ HPO₄²⁻/HNO₃ (pH 5) solution at 25°C. A reduction of the extraction time to 1h was obtained by increasing the temperature to 70°C, as suggested by Egreja (2000). Those conditions were adopted for the step 4 (*strongly adsorbed fraction - SAds*). Reducing agents (i.e., hydroxylamine hydrochloride/HCl; ammonium oxalate in dark) are commonly applied to the selective dissolution of amorphous Fe-oxides (Hall, 1998). A model experiment was carried out in order to evaluate the performance of these reagents on the dissolution of amorphous Fe(III)-As(V) co-precipitates, the predominant arsenic phases found in the residues. A sample of synthetic Fe(III)-As(V) co-precipitate, obtained from (Fe/As)_{molar} =1:1 solutions at pH 5 (%As_{ads}=29%As_{total} from extraction with phosphate), was submitted to the dissolution procedure established for the *step 5*. The results (duplicate) showed complete dissolution of the solids after 1h. This time was, therefore, selected for the SEP. Amorphous iron oxi-hydroxides can not be distinguished from As-Fe co-precipitates as both phases are dissolved. The crystalline iron oxides (FeO_c) were removed in step 6 by solution with HCl/Ascorbic acid/Na-citrate mixture.

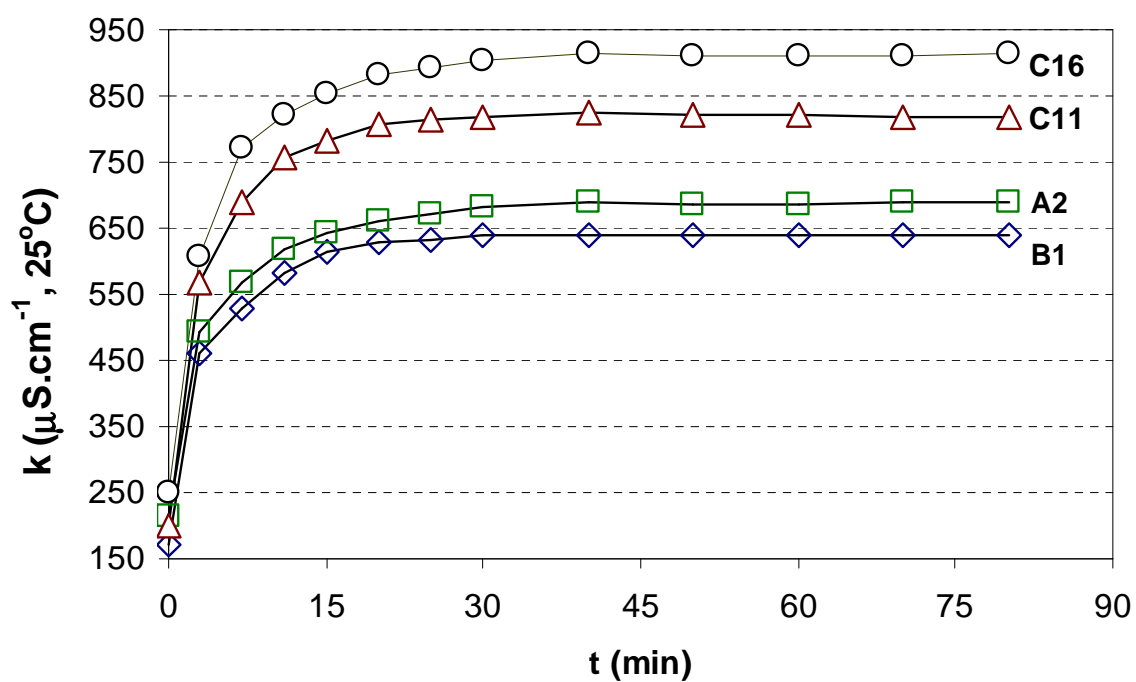


Figure 3.6: Electrolytic conductivity (k) at 25°C in function of time for the water solutions in contact with gypsum-reach arsenic-residues (bulk samples).
(Liquid/solid)_{ratio}= 600:1

After establishing the optimum SEP conditions, the optimized protocol was applied to the residues from pits A, B and C. To validate the SEP, XRD analyses before and after each leach step were performed on two bulk samples (Figure 3.7). Step-2 was excluded due to the negligible As leached by nitrate solutions. Figure 3.8 shows arsenic distribution in the pits. Figure 3.9 shows the amounts of As, Fe, Ca, and Al leached by each extraction step for selected samples.

As Extractions. The data of Figures 3.7 and 3.8 showed that arsenic distribution in the residues was quite similar for samples from all sources (i.e. pits A-B or pit C). There were no noticeable changes in As spatial distribution as well in depth for a specific pit. For all studied samples, As was mainly extracted in the *step 5* (57-75% As for pits A-B; 53-69% As for pit C), here indicating the predominance of amorphous Fe-As co-precipitates. It will be further demonstrated that this fraction also includes Al-As association as well. The As association with the amorphous Fe (and Al) phases was followed in relative importance by the strongly adsorbed arsenic (19-33% As, pit A-B; 22-37% As, pit C) removed in the *step 4*. In average, As recovered with the phosphate solution in this stage was larger for the samples from pits A-B ($\mu_{A-B}=28.3\%$ versus $\mu_C=24.5\%$).

In the pH 5-*acetate buffered* solution (step 3), the As recovery was 1.7-4.7% (pits A/B) and 3.6-6.8% As (pit C), suggesting an arsenic association with calcium, as it will be further detailed. The soluble *fraction* (step1) contained only 1.5-3.5% As for samples from pits A-B and 1.0-2.0% As for samples from pit C. The exchangeable As (step 2) was significantly low: 0.2-0.4% As (pits A-B) and 0.1-0.9% As (pit C). A small arsenic amount was also reported to the crystalline iron oxide dissolution: 0.6-1.2% As for pit C and 1.7-6.2% As for pits A/B (Figure 3.8). The highest figure (6.2%) was attributed to incomplete dissolution of As-bearing amorphous Fe phases in the previous step. The negligible As reported to the residual fraction indicates that the optimized SEP was adequate for determining the As distribution in the residues. Mass balance was within 15%.

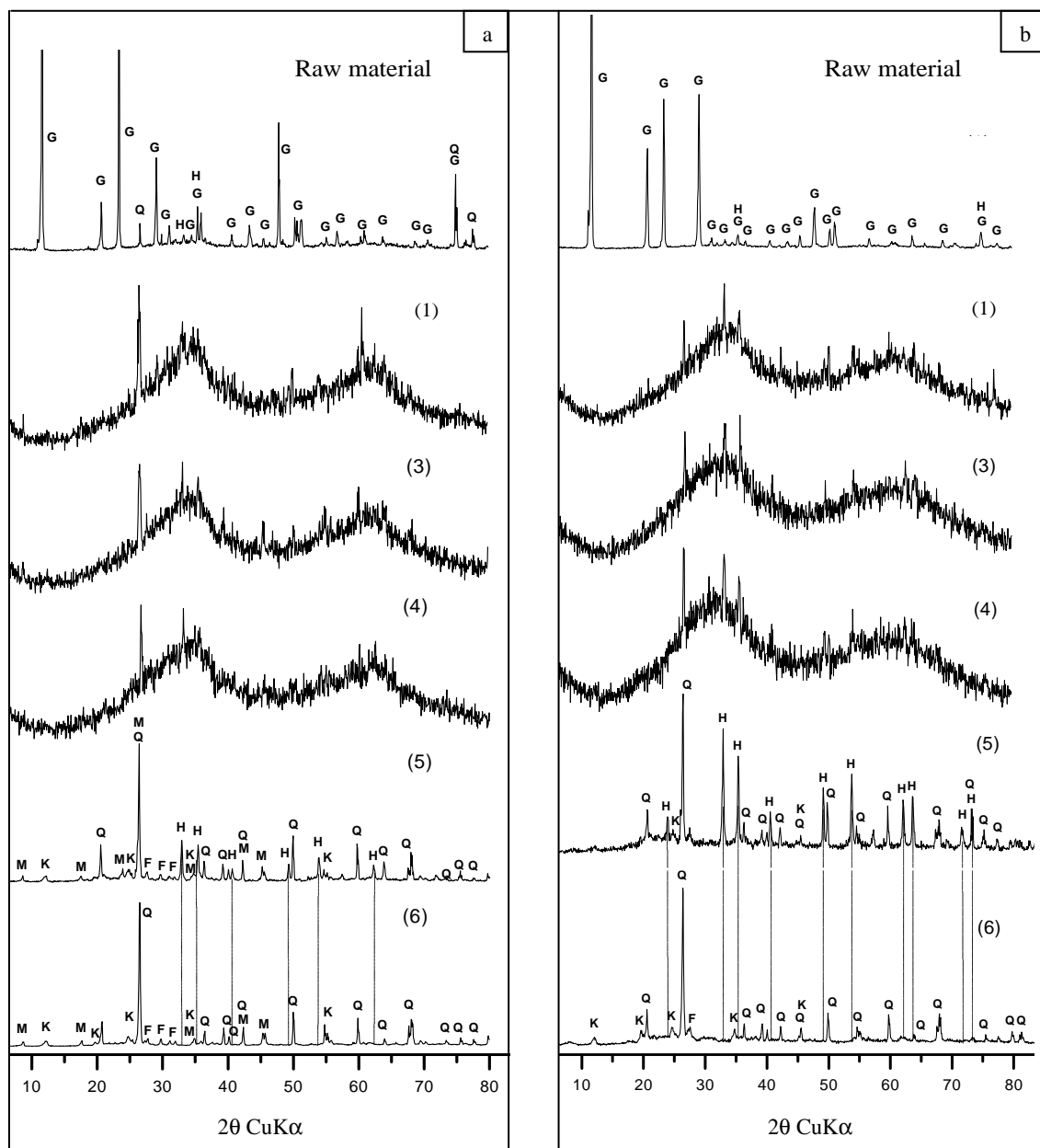
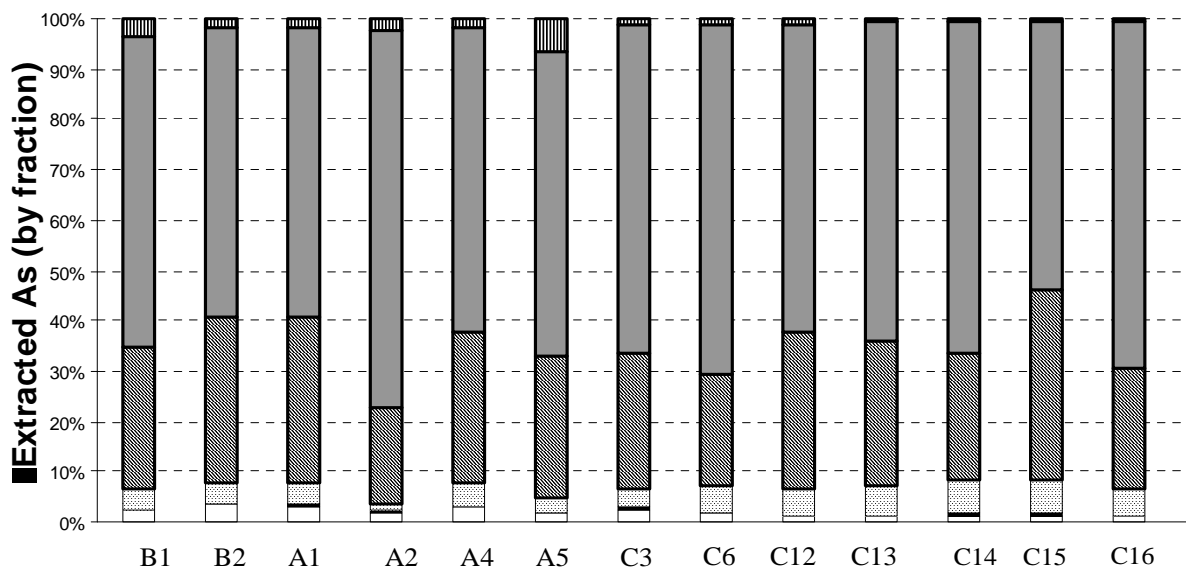


Figure 3.7: XRD patterns of the samples (a) A2 and (b) C6 during the SEP treatment. (1) bulk samples. (1)-(6) scans after 1, 3, 4, 5 and 6 steps of the SEP. G: gypsum; H: hematite; Q: quartz; M: muscovite; K: kaolinite; F: feldspar.



Legend

Step	Fraction
7	Residual
6	Associated with crystalline iron oxides
5	Associated to amorphous phases containing Fe (or Al)
4	Strongly adsorbed
3	pH5 acetate-soluble
2	Exchangeable
1	Soluble

Figure 3.8: Arsenic distribution in the SEP fractions for several samples of As-residues.

Ca, Fe and Al extractions. Similar iron and calcium distributions were found in all samples (Figure 3.9). In the case of the iron, the highest recovery occurred with the hydroxylamine/HCl solution (*Step 5*): 76-90% Fe (pits A-B) and 88-94% Fe (pit C). Only 1-2% Fe (pits A-B) and 2-3% Fe (pit C) were recovered from *step 1* (water leaching) to *step 4* (phosphate leaching). The remaining iron was reported to the hematite dissolution with HCl leach (*step 6*). XRD patterns of amorphous Fe-As co-precipitates and hematite were shown in Figure 3.7.

The Fe/As molar ratio calculated from the phosphate+hydroxylamine/HCl group leachates (*step 4 + step 5*) changed between 3.9 and 7.0 for the samples from the pits A-B, and 1.4 and 1.8 for the samples in the pit C. Data on arsenic removal together with SEM/EDS analyses (Figure 3.4) and XANES spectroscopy (Figure 3.5) confirm that arsenic occurs mainly as amorphous As(V)-Fe phases in the samples of pits A-B and pit C. The larger Fe/As molar ratios suggest a current higher arsenic stability for the samples disposed of in the pits A and B, compared with the samples in the pit C. The negligible Fe (and also Al or Ca) released in the *step 4* (compared with 27-28% As release) confirms the selectivity of phosphate solutions for extraction of the strongly adsorbed arsenic.

Calcium was essentially recovered in the *step 1* (92 – 94% Ca, pits A-B; 91 – 95% Ca, pit C) by dissolution of gypsum, which in turn led to a mass reduction of 50% to 70%. The pH 5 acetic-buffered solution (*step 3*) recovered additionally 5–8% Ca (pits A-B) and 4–9% Ca (pit C). Small amounts of Ca were reported to the exchangeable fraction (0.5-1.1% Ca) and negligible amounts to the remaining steps. Considering the first three stages of the SEP, the largest As extractions were found in the pH 5-buffered fraction (*step3*) (up to 4.7% As for the pits A/B). The high Ca-As linear correlations ($r^2 = 0.77$ for pits A/B and $r^2 = 0.93$ for samples from pit C) are consistent with the expected presence of Ca-arsenate phases.

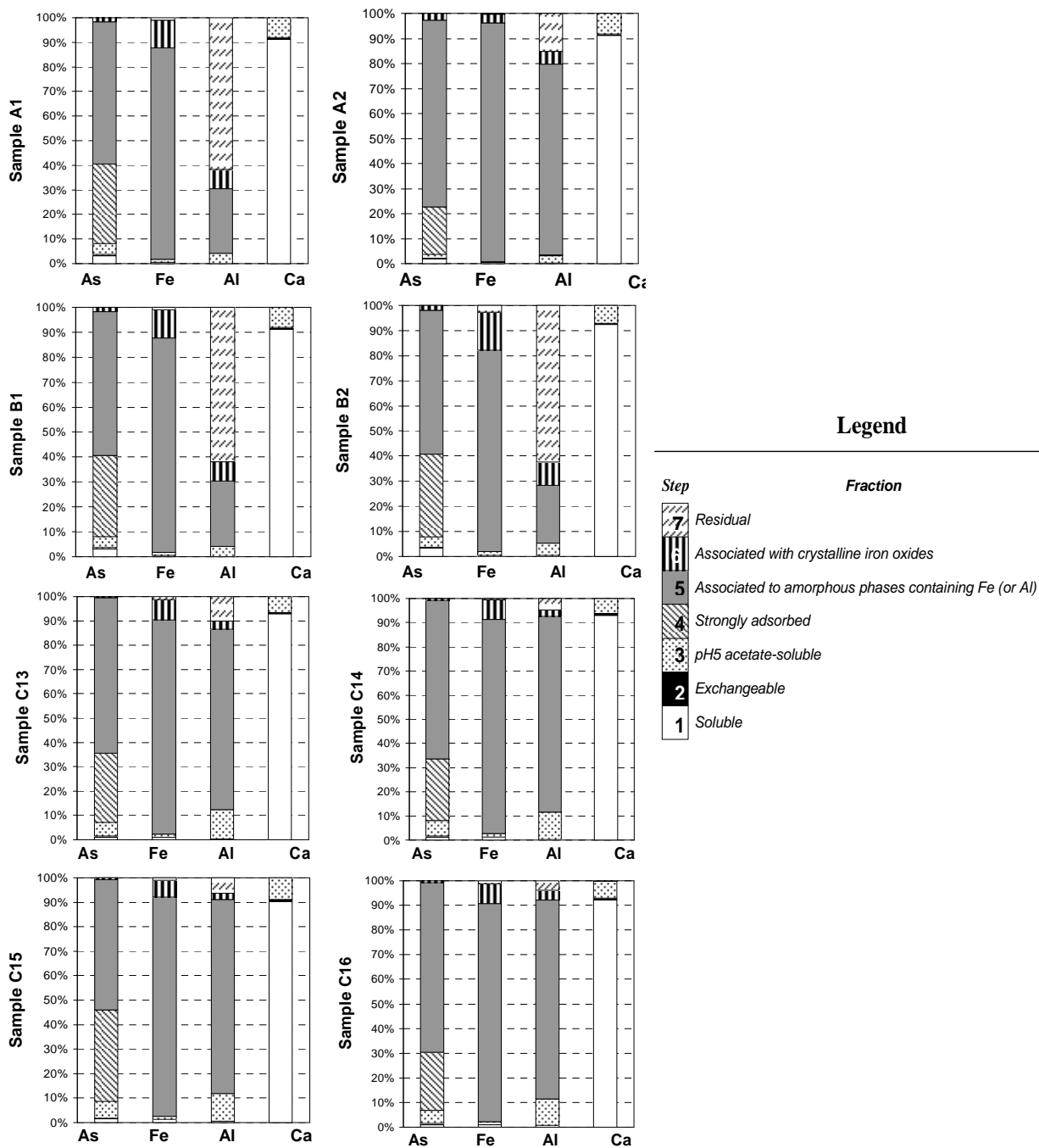


Figure 3.9: SEP fractionation of As, Fe, Al and Ca from individual samples of arsenical residues.

The SEM/EDS analyses (Figure 3.4) indicated the As-Al association in the aggregate materials. The presence of Si was initially ascribed to the presence of aluminosilicates as remaining rock fragments; very small particles of these fragments could have been encapsulated by the As-residues during the precipitation process. Further distinction between Al associated with the aluminium-silicates and with additional Al-As coprecipitates was indicated by the results of SEP. Al-bearing minerals (i.e., muscovite kaolinite and feldspar) from rock fragments were dissolved mainly in the residual fraction of the SEP. Aluminium extraction from the residual fraction was highly significant for the samples of pits A/B (3–77% Al). Arsenic was not associated with these phases. The Al leaching with hydroxylamine/HCl solution (FeO_{am}) was also significant in the samples of pits A/B (11 – 66 %Al), followed by HCl fraction (7 – 17% Al) and pH5 acetate-buffered (2 – 8 %Al). For the pit C, the aluminum was mainly recovered during the hydroxylamine/HCl leaching (74 – 87% Al), followed by pH5-buffered solution (3 – 12% Al), residual (2.5 – 12.0 % Al) and HCl (0.2 – 4.1% Al) steps. A negligible amount was dissolved in the 2 first steps (Figure 3.9). Considering the samples from the pit C, the extracted arsenic from the steps of 1 up to 6 presented a linear correlation of 0.69 with the extracted iron. When aluminum is taken into account the correlation reaches 0.79 (Figure 3.10). There are strong indications of As scavenging by Al-secondary phases through sorption/co-precipitation mechanisms.

The As-Al association in the residues seems to be similar to the Fe-As association. Several studies show that, as well as Fe-oxides and Mn-oxides, Al-oxides (i.e., gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$) are important substrates for As sorption, specially As(V) (Xu *et al.*, 1991; Manning and Goldberg, 1997; Goldberg and Johnson, 2001; Ladeira *et al.*, 2001). In the present work it was not possible to identify secondary Al-oxides by mineralogical analysis. Violante *et al.* (2006) observed As(V) co-precipitation with Al forming amorphous products at pH 4, 7 and 10, with Al/As ratios of 1000:1, 100:1 and 10:1. The amorphous boehmite was the only Al-oxide identified in the all investigated conditions; the formation of Al-arsenate was favored at pH 4. The aforementioned results corroborate our findings that indicated As co-precipitation with Al, forming both amorphous Al arsenates and As adsorbed to amorphous Al hydroxides.

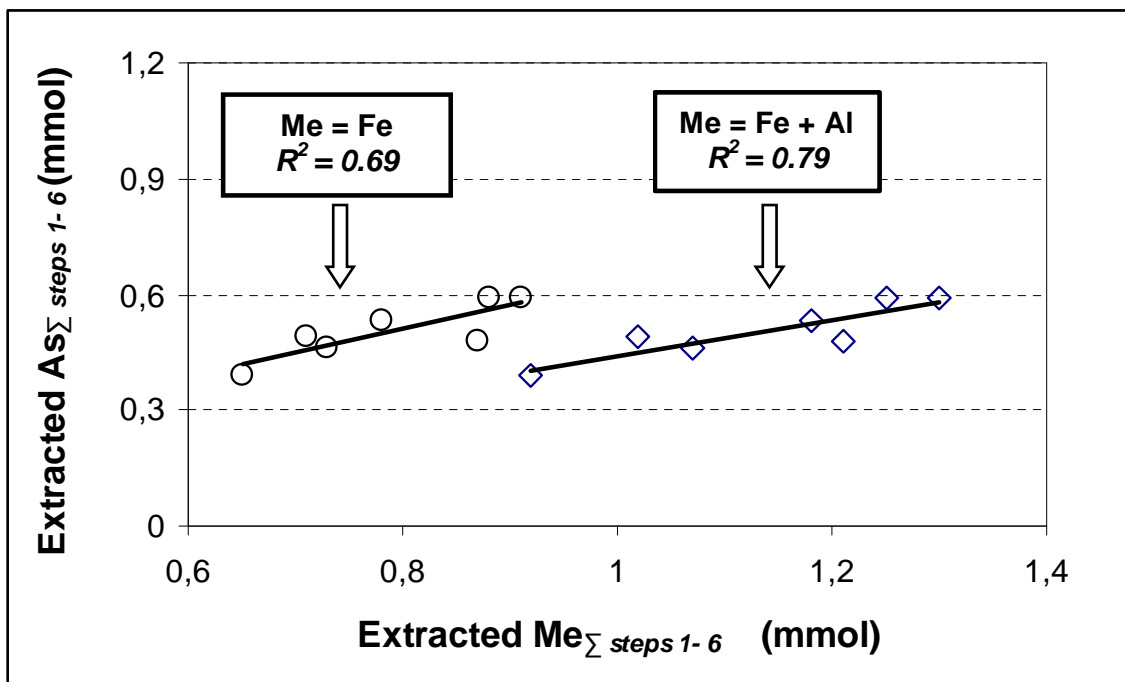


Figure 3.10: Correlation of arsenic (extracted from steps 1 to 6 of the SEP) and iron or by the combination of iron and aluminum (extracted also from steps 1 to 6) for samples from pit C.

3.4. CONCLUSIONS

Arsenic association and potential mobility from gold mining residues have been accessed through an optimized sequential extraction protocol (SEP) combined with instrumental (SEM-EDS, XRD and XANES spectroscopy) and chemical analyses. It was found that arsenic is present as As(V) species, predominantly in the form of amorphous iron arsenate (57 - 75 %As_{total}, pits A and B; 53 - 69 %As_{total}, pit C) and sorbed onto amorphous iron oxi-hydroxides (20 - 33 %As_{total}, pits A and B; 22 - 37 %As_{total}, pit C). The results also indicated minor association with Ca or Al in the form of Ca-arsenate phases (indefinite composition) and Al-arsenate coprecipitates. Arsenic primary minerals were not found even as impurity in the bulk samples.

Gypsum (CaSO₄·2H₂O) was the predominant phase (> 50%) in all the samples. SEM analyses showed arsenic amorphous phases in a matrix of gypsum (with larger amounts in the samples from pit C). The leaching of gypsum with water resulted in a reduction of the bulk mass as high as 70%, with potential arsenic release up to 3.5%As_{total}. This amount corresponds to a level of potentially mobile arsenic of approximately 0.7g.kg⁻¹, thus requiring a continuous residues management. The ratio calculated from the average iron and arsenic concentrations (Fe/As, molar) was 6.0 for the samples from the pits A/B and 1.7 for the samples from the pit C. Similarly, the respective Ca/As molar ratios are 11.2 and 7.9. The total carbon concentration is very low, indicating to be rare the presence of organic matter and of carbonate phases in the pits. Impurities such as small rock fragments (aluminum-silicates) were also found. Arsenic remobilization process that took place along the time was also inferred. The passive enrichment of iron in the pits A and B (disposed of in lined sites for 14-21 years) and its relative low concentration of Ca, S and As amount in relation to the pit C (disposed of in lined sites for 7-14 years), suggest that a soluble Ca-arsenate phase (e.g. CaHAsO₄·H₂O) and a fraction of gypsum were dissolved along the time of residue disposal. On the other hand, the current average of the Fe/As molar ratio (corresponding to 6.0 for the samples from pits A and B) also suggests an increased arsenic stability in the future compared with the samples disposed of in the pit C (average Fe/As_{molar} = 1.7). It has not been found evidences of phase restructuring that could be associated with arsenic release even in the old residues (pits A and B).

3.5. REFERENCES

- Bothe Jr., J.V.; Brown, P.W. (1999). The stabilities of calcium arsenates at $23\pm 1^\circ\text{C}$. *Journal of Hazardous Materials*, 69, 197-207.
- Cai, Y.; Cabrera, J.C.; Georgiadis, M.; Jayachandran, K. (2002). Assessment of Arsenic Mobility in the Solis of Some Golf Courses in South Florida. *The Science of the Total Environment*, 291, 123-134.
- Cappuyns, V.; Van Herreweghe, S.; Swennen, R.; Ottenburgs, R.; Deckers, J. (2002). Arsenic Pollution at the Industrial Site of Reppel-Bocholt (North Belgium). *The Science of the Total Environment*, 295, 217-240.
- Carlson, L.; Bigham, J.M.; Schwertmann, U.; Kyek, A.; Wagner, F. (2002). Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: A comparison with synthetic analogues. *Environmental Science and Technology*, 36, 1712-1719.
- Chao, T.T. (1972). Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36, 764-768.
- Daus, B.; Weiß, H.; Wennrich, R. (1998). Arsenic speciation in iron hydroxide precipitates. *Talanta*, 46, 867-873.
- Egreja, F.B.F. (2000). Extração Seqüencial de Metais Pesados em Solos Altamente Intemperizados: Utilização de Componentes-modelo e Planejamentos com Misturas Ternárias na Otimização do Método. Tese de Doutorado, UFV, Viçosa, MG, Brazil.
- Goldberg, S.; Johnston C.T. (2001). Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 243, 204-216.

- Hall, G.E.M. (1998). Analytical Perspective on Trace Element Species of Interest in Exploration. *Journal of the Geochemical Exploration*, 61, 1-19.
- Harris, G.B. (2000). The removal of arsenic from aqueous process solutions: past, present and future. In: *Minor Elements 2000. Processing and Environmental Aspects of As, Sb, Se, Te and Bi*. Young, C. (ed.) SME. Littleton, Co, USA.
- Jia, Y.F.; Demopoulos, G.P.; Chen, N.; Cutler, J.N.; Jiang, D.T. (2003). Preparation, Characterization and Solubilities of Adsorbed and Co-precipitated Iron(III)-arsenate Solids. In: *Hydrometallurgy 2003 – International Conference in Honor of Prof. Ian Ritchie; TMS, Warrendale, PA, USA; 2, 1923-1935*.
- Keon, N.E.; Sawartz, C.H.; Brabander, D.J.; Harvey, C.; Hemond, H.F. (2001). Validation of an Arsenic Sequential Extraction Method for Evaluating Mobility in Sediments. *Environmental Science and Technology*, 35, 2778-2874.
- Krause E.; Ettl V.A. (1989). Solubilities and stabilities of ferric arsenate compounds. *Hydrometallurgy*, 22, 311-337.
- Ladeira, A.C.Q.; Ciminelli, V.S.T.; Duarte, H.A.; Alves, M.C.M.; Ramos A.Y. (2001). Mechanisms of anion retention from EXAFS and density functional calculations: Arsenic (V) adsorbed on gibbsite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 1211-1217.
- Lobato, L.; Rodrigues, I.R.; Vieira, F. (2001). Brazil's premier gold province. Part II: geology and genesis of gold deposits in the Archean Rio das Velhas greenstone belt, Quadrilátero Ferrífero. *Mineralium deposita*, 36, 249-277.
- Lombi, E.; Sletten, R.S.; Wenzel, W.W. (1999). Sequential Extracted Arsenic From Different Size Fractions of Contaminated Soils. *Water, Air and Soil Pollution*, 124, 319-332.
- Manning, B.A.; Goldberg, S. (1997). Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface. *Environmental Science and Technology*, 31, 2001-2005.

- Perry, R.H.; Green, D.W. (1998). Perry's Chemical Engineers' Handbook. McGraw- Hill International Edition; 7th ed., Australia.
- Pichler, T.; Hendry, M.J.; Hall, G.E.M. (2001). The Mineralogy of Arsenic Uranium Mine Tailings at the Rabbit Lake In-pit Facility, Northern Saskatchewan, Canada. *Environmental Geology*, 40 (4-5), 495-506.
- Ritcey, G.M. (2005). Tailings Management in gold plants. *Hydrometallurgy*, 78, 3-20.
- Riveros, P.A.; Dutrizac, J.E.; Spencer, P. (2001). Arsenic disposal practices in the metallurgical industry. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 40 (4), 395-420.
- Swash, P.M.; Monhemius, A.J. (1995a). The disposal of arsenical wastes: technologies and environmental considerations. In: *International Minerals & Metals Technology*. Ed.: Roberts, N.J.; Sterling. Pubs. Ltd.
- Swash, P.M.; Monhemius, A.J. (1995b). Synthesis, characterization and solubility testing of solids in the Ca-Fe-AsO₄ system. *Apud: Riveros, P.A.; Dutrizac, J.E.; Spencer, P. (2001)*.
- Van Elteren, J.T.; Slejkovec Z.; Arcon, I.; Glass, H-J. (2006). An Interdisciplinary Physical-Chemical Approach for Characterization of Arsenic in a Calciner Residue Dump in Cornwall (UK). *Environmental Pollution*, 139, 477-488.
- Vieira, F,W.R. (1991). Textures and Processes of Hydrothermal Alteration and Mineralization in the Nova Lima Group, Minas Gerais, Brazil. In: *Ladeira, E.A. (editor) Brazil Gold '91, The Economics, Geology, Geochemistry and Genesis of Gold Deposits. Balkema, Rotterdam, 319-325*.
- Violante, A.; Ricciardela, M.; Del Gaudio, S.; Pigna, M. (2006). Coprecipitation of arsenate with metal oxides: nature, mineralogy, and reactivity of aluminium precipitates. *Environmental Science and Technology*, 40, 4961-4967.

- Violante, A.; Del Gaudio, S.; Pigna, M.; Ricciardella M., Banerjee D. (2007). Coprecipitation of arsenate with metal oxides. 2: Nature, mineralogy and reactivity of iron(III) precipitates. *Environmental Science and Technology*, 41, 8275-8280.
- Wenzel, W.W.; Kirchbaumer, N.; Prohaska, T.; Stingeder, G.; Lombi, E.; Adriano, D.C. (2001). Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 436, 309-323.
- Xu, H.; Allard, B.; Grimvall, A. (1991). Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment. *Water Air soil Pollution*, 57 (8), 269-278.

CAPITULO 4

Constante de solubilidade de uma fase de alumino-arsenato amorfo ($\text{AlAsO}_4 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$) em 25°C

RESUMO

Uma fase amorfa Al(III)-As(V) foi sintetizada com o objetivo de se determinar sua solubilidade a 25°C. Análises de difração de raios-X confirmaram a natureza amorfa do material sintetizado em condições ambientais. Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram partículas formando aglomerados em forma de flocos. A análise química do sólido associada ao ensaio termogravimétrico (TG) resultou na fórmula química $\text{AlAsO}_4 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$ para o composto sintetizado. Os resultados dos ensaios de solubilidade demonstraram que a fase em estudo apresenta dissolução congruente em pH 2,7, e dissolução incongruente acima deste valor de pH. A constante do produto de solubilidade (K_{sp}) do arsenato de alumínio amorfo, com as devidas correções de atividade, foi determinada como $10^{-17,19 \pm 0,07}$ a 25 °C. Este valor é uma ordem de magnitude menor do que o valor indicado na literatura para a fase amorfa $\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A solubilidade do arsenato amorfo de alumínio tem aplicação nos estudos de imobilização de As, considerando as associações Al-As em sítios de mineração e no tratamento de água, e vem enriquecer o escasso banco de dados disponível na literatura em relação a esses compostos.

Palavras-chave: *Mansfieldita, arsenato de alumínio, solubilidade, resíduos de mineração.*

4. SOLUBILITY CONSTANT OF AN AMORPHOUS ALUMINUM-ARSENATE PHASE (ALASO₄.3.2H₂O) AT 25°C.

ABSTRACT

An Al(III)-As(V) amorphous phase was synthesized to determine its solubility at 25°C, and to improve the scarce available database of a like metal-arsenate. The XRD analysis confirmed the amorphous nature of this material formed at room temperature. From SEM analysis, this solid displayed the particles forming agglomerates resulting in flocks with roughened surfaces. The chemical analysis of the solid associated with thermogravimetric study resulted in the chemical formula AlAsO₄.3.2H₂O. From solubility experiments, the aluminum-arsenate presented congruent dissolution at equilibrium pH of 2.7, and incongruent dissolution above this pH value. From congruent dissolution data, the solubility product (K_{sp}) of this amorphous phase was determined as $10^{-17.19 \pm 0.07}$ at 25 °C. The activities correction to standard state has been employed in this case, and the resulting solubility was found to be about one magnitude order lower than K_{sp} value earlier reported to the similar amorphous aluminum-arsenate phase, AlAsO₄.2H₂O (K_{sp}= $10^{-15.8}$). The present thermodynamic data update may be useful for investigation of arsenic immobilization considering As-Al associations in both, mining sites and water treatment.

Keywords: Mansfieldite, aluminum-arsenate, solubility, mine tailings.

4.1. INTRODUCTION

It is well established that Fe and Al (hydr)oxides play an important role to control arsenic mobility in the natural environments (Smedley and Kinniburgh, 2002) as well as in water treatment (Violante *et al.*, 2006). Strong interactions existing between As (mainly As(V)) and Fe or Al oxides leads to inner-sphere complexation with predominant binuclear-bidentate configurations (Waychunas *et al.*, 1993; Arai *et al.*; 2001; Goldberg and Johnston, 2001; Ladeira *et al.*, 2001; Sherman and Randall, 2003).

The coprecipitation with iron or aluminum salts, and the adsorption onto activated alumina are practiced as effective purification media for drinking water (Viraghavan *et al.*, 1999). A natural gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$, and a goethite-gibbsite oxisol are applied selected as chemical liners in tailings dams, due to their significant arsenic adsorption capacity (Ladeira and Ciminelli, 2004). The precipitation of an amorphous aluminum iron arsenate ($\text{Al, Fe})\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) was observed in mine tailings in the region of Saskatchewan, Canada (Mahonety *et al.*, 2005). The presence of Al-As coprecipitates have been observed in arsenical slimes from high-lime and ferrihydrite processing of a gold mine effluent (Pantuzzo & Ciminelli, 2007). The precipitation of crystalline phases, such as mansfieldite, $\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, was reported by Langmuir *et al.* (1999) under hydrothermal conditions. Over the last decades, various investigations have been focusing on the solubility of iron-arsenic phases mainly with regard to industrial or environmental applications. However, the aforementioned reports indicate that emphasis should also be given to the stability of other arsenate phases such as the amorphous aluminum arsenates.

Le Berre *et al.*, (2007) compared the stabilities of synthetic crystalline mansfieldite and scorodite. Under an investigation of 42 days, mansfieldite was found to be at least 100 times more soluble than scorodite, hence not suitable for arsenic disposal. The relative low stability of the aluminum arsenates may explain the lack of studies focusing on the solubility of these phases. However, this relatively high solubility does not prevent the formation of aluminum arsenates under industrial or natural environmental conditions, as indicated previously.

A K_{sp} of 1.6×10^{-16} at 25°C for the $\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is provided from Naumov *et al.* (1974) thermodynamic database but a characterization of the corresponding material is not supplied. The particle size is well established as an important factor controlling the solid-phase solubility. Dove and Rimstidt (1985) showed that grain size $< 2\mu\text{m}$ would affect the solubility of the synthetic scorodite. In fact, the fine particles typical of the amorphous iron arsenates were found to be two orders of magnitude more soluble than the corresponding crystalline phase (Welham *et al.* (2000).

The reported evidences of the role of amorphous aluminum arsenate in the immobilization of arsenic support the need of an update in the available thermodynamic data. The aim of the present study is to contribute for filling this gap. The solubility of an amorphous aluminum-arsenate phase was investigated in a pH range of 2.5 to 9, at 25°C .

4.2. EXPERIMENTAL

Aluminum-arsenate samples were synthesized under batch conditions through titration of $0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (250 mL) with $0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (250 mL) at room temperature. The pH was controlled using $1.0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaOH}$. Arsenic and aluminum salts, and NaOH were supplied by MERCK®. All solutions were prepared with ultra-pure water from a Millipore Milli-Q_{PLUS} system and chemicals of analytical reagent grade. The suspensions were carefully stirred during titration as well as during the subsequent hour; pH was measured throughout the experiment. The slurries were left still for 24h, centrifuged at 8000 rpm and vacuum-filtered ($0.20 \mu\text{m}$ nylon membrane). The solids were washed several times until a constant electrolytic conductivity was achieved. The solid/liquid separation after each wash step was performed as described above. The resultant solids were first vacuum-dried at room temperature followed by lyophilization for 72 hours.

Chemical analyses of the aluminum-arsenate samples were performed after *aqua-regia* digestion with assistance from micro-wave radiation supplied by a Milestone device model MLS 1200 MEGA equipped with a HPR1000 rotor for six closed-vessels. Al and As were analyzed by a Perkin Elmer, Norwalk, Connecticut, USA model AAnalyst 300 flame atomic absorption spectrometer (FAAS). Aluminum and arsenic

measurements were performed respectively at 309 nm and 193.7 nm. X-ray diffraction (DRX) analyses have been performed using a Philips PW 1710 diffractometer, with copper anode ($\text{CuK}\alpha_1$ radiation) and crystal graphite monochromator. The analyses were carried out by step-scanning from 10° to 80° 2θ , at increments of 0.06 2θ and a count time of 3s.

SEM analysis has been performed through a JEOL model JSM-6360LV electronic microscopic. Thermo-gravimetric (TG) curves were obtained in a TGA model TGA50 Shimadzu under a N_2 environment (20 mL/min) at a temperature ramp of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ between 30°C and 600°C . Particle size analysis was carried out with a CILAS model 1064 laser scattering instrument.

Solubility experiments – Aliquots of 3.0g of the Al(III)-As(V) solids were mixed with 10.0 mL of ultra-pure water in 125mL Erlenmeyer. The slurries were bubbled with $\text{N}_{2(g)}$ and the pH were adjusted to the desired initial values (i.e., nominal pH values of 2.5, 4, 6, 7, and 9) using known volumes of nitric acid or sodium hydroxide. The vessels were then sealed and placed in a temperature-controlled water bath ($25 \pm 1^\circ\text{C}$). The systems have been equilibrated in this temperature under continuous shaking for a period of 72 days. At the end of the equilibrium period, the pH values were determined using a Methrom model 712 pH Meter. The slurries were then centrifuged at 8000 rpm and filtered through a $0.2\mu\text{m}$ membrane filter in a Millipore filter-holder (swinnex) device. The liquid fractions were acidified, diluted and send for the Al and As determination through FAAS as previously described.

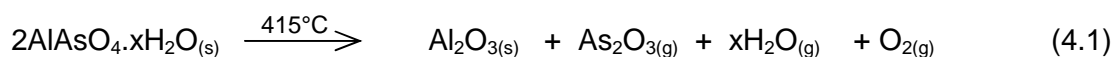
4.3. RESULTS AND DISCUSSION

4.3.1. Solid Characterization

The Al(III)-arsenate produced in the present work consisted of a pure white powdery material. The grain-size analyses (triplicate) by laser scattering provided a d_{50} of 0.91 ± 0.01 μm . However, when dispersed in water, this solid formed a stable suspension that did not respond to solid/liquid separation even by vacuum-filtration. SEM images of the precipitate showed particles forming agglomerates (Figure 4.1). The XRD analysis (Figure 4.2) confirmed the amorphous nature of the solid. The XRD profile shows a

most intensive broad band centered at 0.31 nm, a small broad band located at 0.51 nm and a diffuse/very broad band at approximately 0.12 nm (Figure 4.2).

The determination of the total As and Al by FAAS is shown in Table IV.1. The results from chemical analysis (quadruplicates) indicated an As/Al ratio of 1.03 ± 0.06 , which is within the expected stoichiometry for aluminum-arsenate (i.e. molar ratio As/Al = 1:1). The TG analysis of the synthetic solid is shown in Figure 4.3. The total mass loss determined by TG curve (D) corresponded to 28%. The derivative (curve D1) at point a' defines the inflection point a on curve D and corresponded to 1% of mass loss due adsorbed water, at temperatures up to 54 °C. The remaining mass loss (27%) in the a - b interval (from 54°C to 415°C) was associated with the dehydration of structural water. A reduction of 4% As in the molar ratio As/Al was verified as a result of arsenic evolution in this interval of temperature. Arsenic evolution was described by the following equation:



Considering this equation and a total mass loss of 27%, 3.2 water molecules for one atom of Al and one atom of As may be determined according to the mass balance, which corresponds to the formula $\text{AlAsO}_4 \cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$.

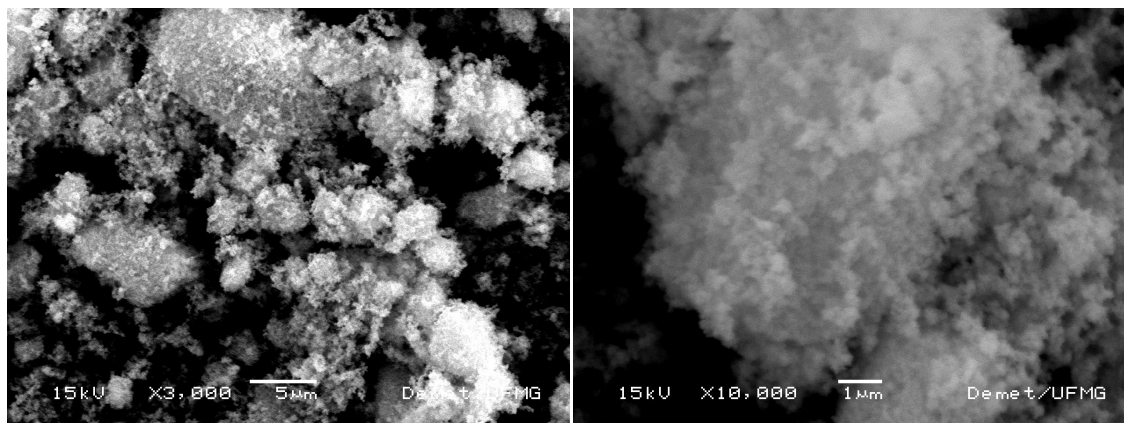


Figure 4.1: SEM images of the amorphous aluminum-arsenate synthesized at 25°C. Magnification of 3000X (left) and 10000X (right).

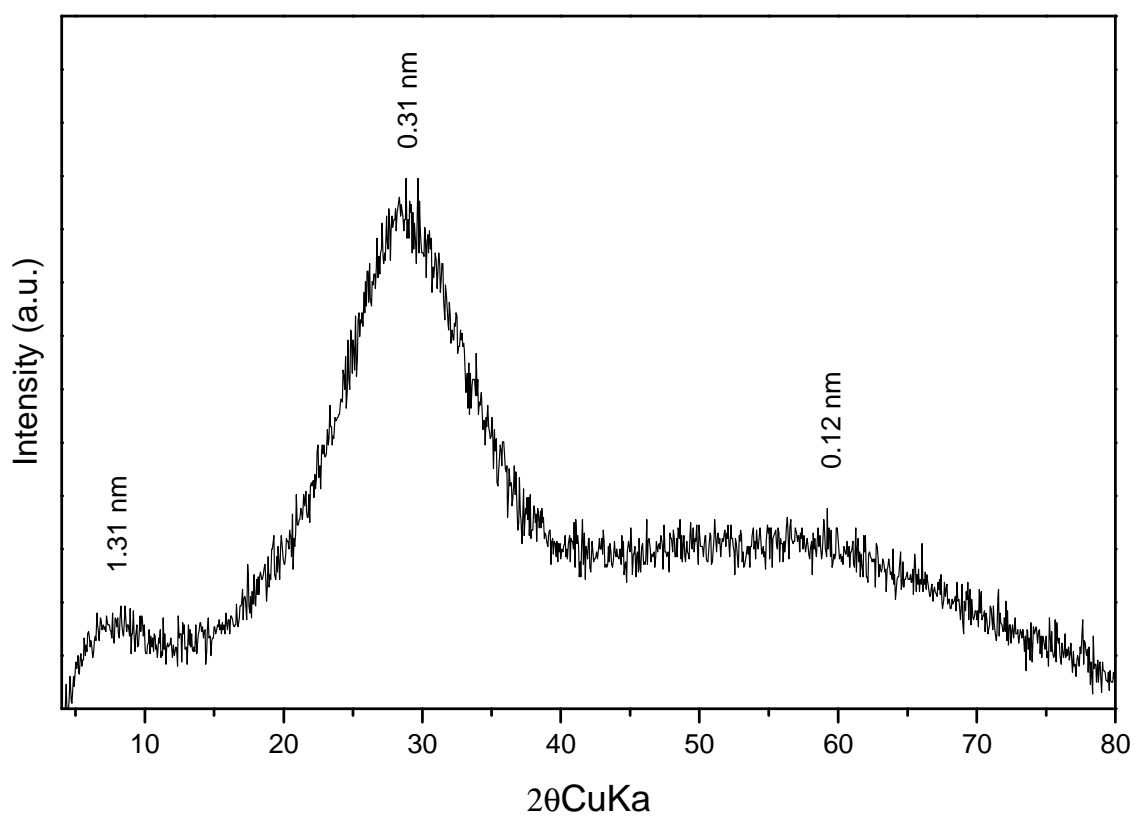


Figure 4.2: XRD spectra of the amorphous aluminum-arsenate synthesized at 25°C.

Table IV.1: Chemical composition of the aluminum-arsenate samples.

Sample	As	As	Al	Al	As/Al	As/Al
	g.kg^{-1}	mmol.kg^{-1}	g.kg^{-1}	mmol.kg^{-1}	Ratio	$(\mu \pm \sigma)$
1	288.9	3.86	101.00	3.74	1.03	1.03 ± 0.06
2	285.0	3.80	92.94	3.45	1.10	
3	271.4	3.62	96.19	3.57	1.02	
4	279.7	3.73	105.72	3.93	0.95	

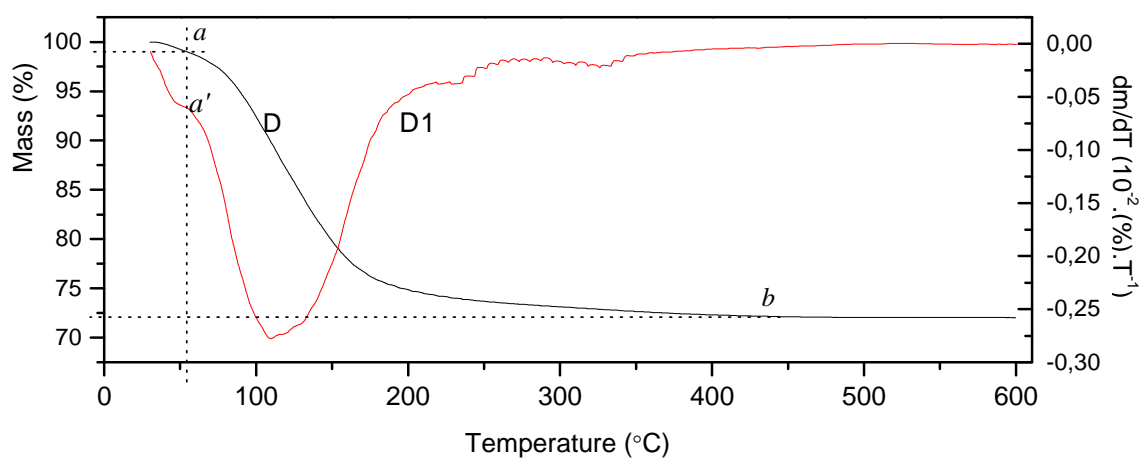
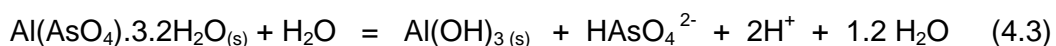
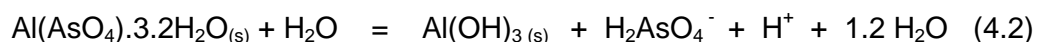


Figure 4.3: TG analysis of the amorphous aluminum-arsenate synthesized at 25 °C.

4.3.2. Solubility of $\text{AlAsO}_4 \cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$

The rate of dissolution at $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ of the amorphous aluminum arsenate was investigated with an initial pH randomly chosen ($\text{pH}=6.0$). This system was designed as “*pH6=control*”. As shown in Figure 4.4, the equilibrium pH was reached after 57 days and corresponded to $\text{pH}=4.88$. For all the investigated pH values, the systems have been also assumed to achieve equilibrium after a period of 72 days. Table IV.2 presents the measured Al and As concentrations as a function of pH (nominal, initial and equilibrium pH). For nominal pH values above 2.5 (i.e., 4.0, 6.0, 7.5 and 9.0) the dissolution of the aluminum-arsenate was incongruent. The concentration of Al in these cases decreased abruptly when compared to As concentration. The latter was 10^1 higher than the Al concentration at nominal pH of 4.0 and 9.0, and 10^2 higher at nominal pH of 6.0 and 7.5. These results are summarized in Figure IV.5. The incongruent dissolution of aluminum-arsenate is characterized by the formation of aluminum hydroxide precipitates and may be described by Eq. (4.2), for the systems with an equilibrium pH in the $\text{pK}_{\text{a}1} - \text{pK}_{\text{a}2}$ range of H_3AsO_4 (i.e. $2.24 > \text{pH} > 6.76$), and by Eq. (4.3), for the systems with equilibrium pH in the $\text{pK}_{\text{a}2} - \text{pK}_{\text{a}3}$ interval (i.e. $6.76 > \text{pH} > 11.60$) (Table IV.3):



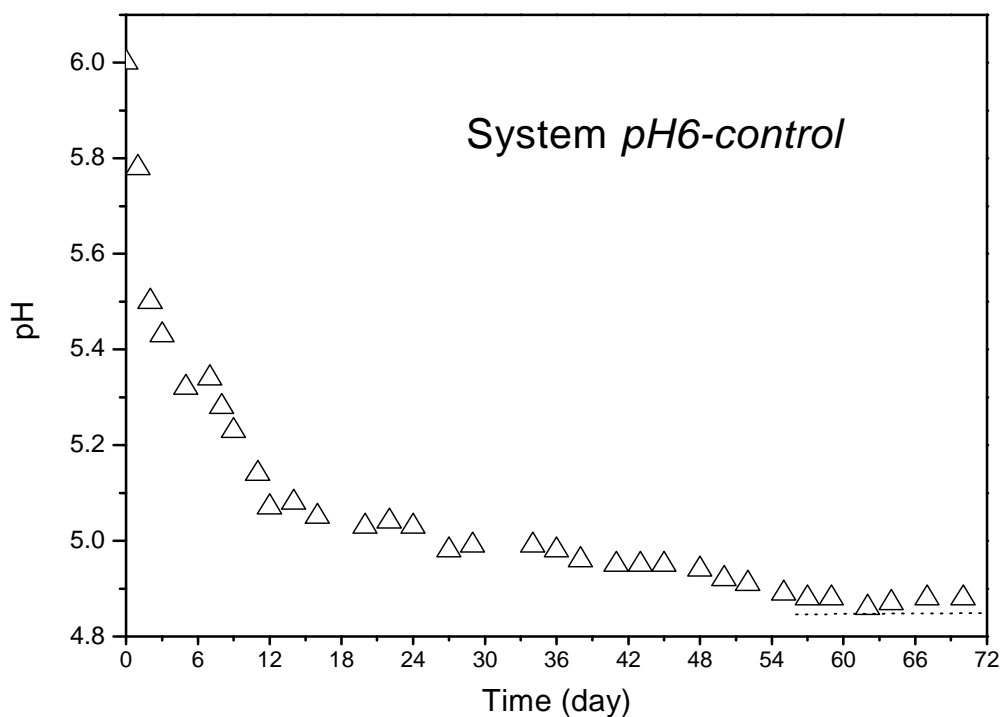


Figure 4.4: Determination of the equilibrium pH of an aluminum-arsenate suspension (designed as pH6-control); initial pH of 6.0.

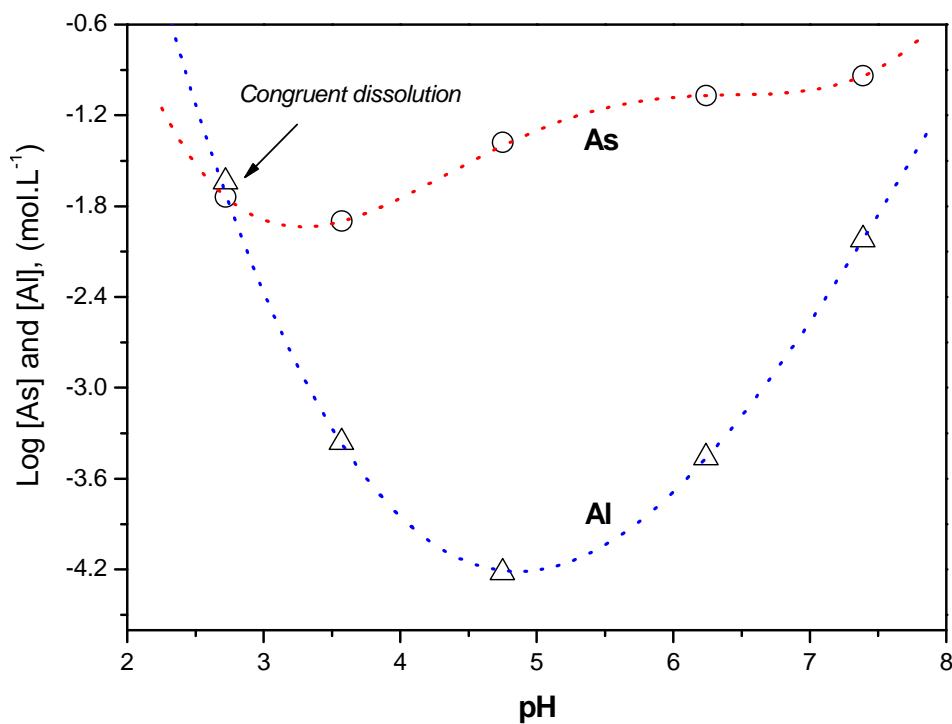


Figure 4.5: Aluminum and arsenic equilibrium concentrations measured by dissolution of amorphous aluminum-arsenate at 25°C.

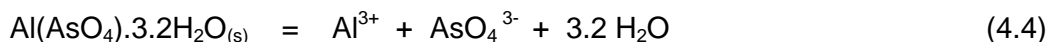
Table IV.2: Solubility of amorphous aluminum-arsenate at 25 °C (equilibrium time = 72 days).

Nominal ¹ pH	Initial ² pH	Equilibrium pH ³	As		Al		Dissolution
			(mg.L ⁻¹)	(mol.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mol.L ⁻¹)	
2.5	2.6	2.7	1479	0.0197	577.5	0.0214	Congruent
2.5	2.6	2.7	1301	0.0174	493.0	0.0183	
2.5	2.7	2.7	1278	0.0170	475.0	0.0176	
4.0	4.2	3.6	956.1	0.0128	10.4	0.0004	Incongruent
4.0	4.0	3.5	925.2	0.0123	13.2	0.0005	
4.0	4.1	3.6	931.3	0.0124	11.0	0.0004	
6.0	6.0	4.9	3043	0.0406	1.3	0.00005	
6.0	5.9	4.6	3150	0.0420	1.9	0.00007	
7.5	7.6	6.3	6464	0.0863	8.6	0.0003	
7.5	7.5	6.2	6179	0.0825	8.0	0.0003	
9.0	9.1	7.3	8595	0.1147	256.1	0.0095	
9.0	9.1	7.4	8732	0.1165	260.5	0.0097	

Note: ¹Desired pH at the beginning of the experiment. ²Measured pH at the beginning of the experiment. ³pH ± 0.1.

4.3.3. Estimation of the solubility product for Al(AsO₄).3.2H₂O_(s)

Congruent dissolution of the amorphous aluminum-arsenate has been verified only for the experiments performed at nominal pH 2.5 and equilibrium pH of 2.72-2.74 (Table IV.2, Figure 4.5). This equilibrium may be represented by the reaction:



The solubility product describing this congruent dissolution is given by:

$$K_{sp} = (a\text{Al}^{3+}) \cdot (a\text{AsO}_4^{3-}) \quad (4.5)$$

The mass balance of aluminum and arsenate ions take into account the different dissolved species of Al(III) and As(V):

$$[\text{As(V)}] = [\text{AsO}_4^{3-}] + [\text{HASO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + [\text{H}_3\text{AsO}_4] \quad (4.6)$$

$$[\text{Al(III)}] = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al(OH)}_2^+] + [\text{Al(OH)}_3] + [\text{Al(OH)}_4^-] \quad (4.7)$$

Langmuir *et al.* (1999) emphasized the importance of considering species of metal-arsenate complexes for the solubility calculations. Whiting (1992) estimated the stability of different metal-arsenate complexes, including Al(III)-As(V) species such as AlHAsO_4^{2+} and $\text{AlH}_2\text{AsO}_4^+$. These species have not been considered in the present work, since reliable data are unavailable. The hydrolysis constants for the soluble species in equations (4.6) and (4.7) are shown in Table IV.3.

Table IV. 3: Equilibrium reactions and constants of the As(V) and Al(III) species.

As(V) species	Log K	Reference
$\text{H}_3\text{AsO}_4 \stackrel{\text{Ka}_1}{=} \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+$	2.24	Ball and Nordstrom (1991)
$\text{H}_2\text{AsO}_4^- \stackrel{\text{Ka}_2}{=} \text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}^+$	6.76	Calculated from Ball and Nordstrom (1991)
$\text{HAsO}_4^{2-} \stackrel{\text{Ka}_3}{=} \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+$	11.60	Calculated from Ball and Nordstrom (1991)
Al(III) species	Log K	Reference
$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \stackrel{\text{Ka}_1}{=} \text{Al(OH)}^{2+} + \text{H}^+$	-4.91	Calculated from species ΔG_f° supplied by HSC® program
$\text{Al(OH)}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \stackrel{\text{Ka}_2}{=} \text{Al(OH)}_2^+ + \text{H}^+$	-4.28	Calculated from species ΔG_f° supplied by HSC® program
$\text{Al(OH)}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \stackrel{\text{Ka}_3}{=} \text{Al(OH)}_3 + \text{H}^+$	-6.64	Calculated from species ΔG_f° supplied by HSC® program
$\text{Al(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O} \stackrel{\text{Ka}_4}{=} \text{Al(OH)}_4^- + \text{H}^+$	-6.34	Calculated from species ΔG_f° supplied by HSC® program

The activity of the AsO_4^{3-} at the Eq. (4.6) has been determined by the following equation:

$$a_{\text{AsO}_4^{3-}} = \frac{[\text{As}_T]}{\frac{1}{\gamma_1} + \frac{a_{\text{H}^+}}{\gamma_2 \cdot K_{a3}} + \frac{(a_{\text{H}^+})^2}{\gamma_3 \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{(a_{\text{H}^+})^3}{\gamma_4 \cdot K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}}} \quad (4.8)$$

where $[\text{As}_T]$ = concentration (M) of arsenate in solution; $a_{\text{H}^+} = \text{H}^+$ activity, i.e., $10^{-(\text{pH} - \gamma_{\text{H}^+})}$, γ_{H^+} is the activity coefficient of the H^+ ion; K_{a1} , K_{a2} and K_{a3} = hydrolysis constants of As(V) species, in Table IV.3. γ_1 , γ_2 , γ_3 and γ_4 are the activity coefficients of the corresponding arsenate species AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^- and H_3AsO_4 .

Correspondingly, the activity of the Al^{3+} ion has been determined as:

$$a_{\text{Al}^{3+}} = \frac{[\text{Al}_T]}{\frac{1}{\gamma_1} + \frac{K_1}{\gamma_2 \cdot a_{\text{H}^+}} + \frac{K_1 \cdot K_2}{\gamma_3 \cdot (a_{\text{H}^+})^2} + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{\gamma_4 \cdot (a_{\text{H}^+})^3} + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{\gamma_5 \cdot (a_{\text{H}^+})^4}} \quad (4.9)$$

where $[\text{Al}_T]$ = concentration (M) of aluminum in solution; $a_{\text{H}^+} = \text{H}^+$ activity as above described; K_1 , K_2 , K_3 and K_4 = hydrolysis constants of Al (III) species, in the Table IV.3; γ_1 , γ_2 , γ_3 , γ_4 and γ_5 are the activity coefficients of the corresponding Al (III) species: Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, and $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

The activities coefficients (γ_i) were calculated according to the Davies equation (Stumm and Morgan, 1996):

$$\log \gamma_i = -Az^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{(1 + \sqrt{I})} - 0.3I \right] \quad (4.10)$$

where, $A = 0.5$ for water at 25°C ; z = charge of the ion i ,

I = ionic strength calculated by applying the equation:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i . Z_i^2 \quad (4.11)$$

where C_i is the concentration of the ion i with charge Z_i .

The solubility product (K_{sp}) for the amorphous aluminum-arsenate ($\text{Al}(\text{AsO}_4).3.2\text{H}_2\text{O}$) synthesized in the present work was found as $10^{-17.19 \pm 0.07}$ at 25 °C. This value is one magnitude order lower than that reported by Naumov (1974) for the $\text{Al}(\text{AsO}_4).2\text{H}_2\text{O}$ phase ($K_{sp} = 10^{-15.8}$). This data has been determined by Chukhlantsev (1956) in one of the pioneering studies of metal-arsenate stability. In the case of iron(III)-arsenate, $\text{FeAsO}_4.2\text{H}_2\text{O}$, Krause and Ettel (1988) reported that the corresponding solubility product established by Chukhlantsev (1956) was approximately 10 times higher than that found by Tozawa *et al.* (1978). The difference was attributed to the simplification adopted by Chukhlantsev (1956), who measured only Fe concentrations, assuming ideal solutions ($C_{\text{Fe(III)}} = a_{\text{Fe(III)}}$) and disregarded the incongruent dissolution of iron arsenate by adopting $a_{\text{As(V)}} = a_{\text{Fe(III)}}$. A similar explanation may be applied here to justify the lower K_{sp} value found in our investigation.

For comparison, the K_{sp} of $10^{-17.19 \pm 0.07}$ found for the amorphous aluminum arsenate is six order of magnitud larger than the K_{sp} of amorphous ferric arsenate, K_{sp} of $10^{-23 \pm 0.3}$, (Langmuir *et al.*, 2006) and twelve order of magnitud lower than K_{sp} of the 1:1 calcium arsenate $\text{CaHASO}_4.2\text{H}_2\text{O}$, K_{sp} of $10^{-4.79}$ (Bothe and Brown, 1999).

4.4. CONCLUSIONS

An aluminum-arsenate phase was synthesized at room temperature. The determination of the formula $\text{Al}(\text{AsO}_4).3.2\text{H}_2\text{O}$ was based on chemical analysis combined with thermogravimetric analyses. The XRD analyses confirmed the amorphous nature of this phase. From the solubility experiments, the solid presented congruent dissolution at equilibrium pH of 2.7, and incongruent dissolution above this pH value (i.e. pH of 3.4, 4.8, 6.2 and 7.3). From the data from congruent dissolution, the solubility product of the amorphous $\text{Al}(\text{AsO}_4).3.2\text{H}_2\text{O}$ was determined as $10^{-17.19 \pm 0.07}$, at 25°C.

4.5. REFERENCES

- Arai, Y.; Elzinga, E.J.; Sparks, D.L. (2001). X-ray absorption spectroscopic investigation of arsenite and arsenate adsorption at the aluminum oxide-water interface. *J. Colloid Interface Science*, 235, 80-88.
- Ball, J.W.; Nordstrom, D.K. (1991). WATEQ4F – User's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. *Apud: Johnston R. B. and Singer, Ph. C. (2007). Solubility of symplectite (Ferrous arsenate): Implications for reduced groundwaters and other geochemical environments. Soil. Sci. Soc. Am. J., 71, 101- 107.*
- Bothe Jr., J.V.; Brown, P.W. (1999). The stabilities of calcium arsenates at $23\pm 1^\circ\text{C}$. *Journal of Hazardous Materials*, 69, 197-207.
- Chukhlantsev, V.G. (1956). The solubility products of a number of arsenates. *Apud: Krause E.; Ettel V.A. 1989.*
- Dove, P.M.; Rimstidt, J.D. (1985). The solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *American Mineralogist*, 70, 838-844.
- Goldberg, S.; Johnston C.T. (2001). Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 243, 204-216.
- Krause, E.; Ettel, V.A. (1988). Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: New data and further discussion. *American Mineralogist*, 73, 850-854.
- Ladeira, A.C.Q.; Ciminelli, V.S.T.; Duarte, H.A.; Alves, M.C.M.; Ramos A.Y. (2001). Mechanisms of anion retention from EXAFS and density functional calculations: Arsenic (V) adsorbed on gibbsite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 1211-1217.

- Ladeira A.C.Q.; Ciminelli V.S.T. (2004). Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. *Water Research*, 38, 2087-2094.
- Langmuir D., Mahoney J., MacDonald A., Rowson J. (1999). Predicting arsenic concentrations in the porewaters of buried uranium mill tailings. *Apud: Le Berre J.F., Cheng T.C. Gauvin R., Demopoulos G.P. (2007).*
- Langmuir D., Mahoney J., Rowson J. (2006). Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 2942-2956.
- Le Berre J.F., Cheng T.C. Gauvin R., Demopoulos G.P. (2007). Hydrothermal synthesis and stability evaluation of mansfieldite in comparison to scorodite. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 46, (1), 01-10.
- Mahoney J., Langmuir D., Gosselin N., Rowson J. (2005). Arsenic readily released to pore waters from buried mill tailings. *Applied Geochemistry*, 20, 947-959.
- Masue, Y.; Loeppert, R.H.; Kramer, T.A. (2007). Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum: iron hydroxides. *Environmental Science and Technology*, 41, 837-842.
- Naumov G.B., Ryzhenko, B.N., Kodakovosky I.L. (1974). Handbook of Thermodynamic Data. *U.S. Geol. Surv. Report WRD-74-001.*
- Pantuzzo, F.L.; Ciminelli, V.S.T.; Braga, I. (2007). Especificação do arsênio em lamas arsenicais. *In: VII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology. XXII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Editores: Lima, R. M. F.; Ladeira, A.C.Q.; Silva, C.A.; Caldeira, C.L.; Gameiro, D.H.; Drumond, E.; Luz, J. A. M.; Teixeira, M.C.; Galery, R.; Leão, V. A. Ouro Preto – Brazil. Vol. II, 107- 114.*

- Sherman, D.M.; Randall, S.R. (2003). Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmo. Acta*, 67, (22), 4223-4230.
- Singh, T.S., Pant, K.K., 2004. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina. *Separation and Purification Technology* 36, 139-147.
- Smedley, P.L.; Kinniburgh, D.G. (2002). A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, (5), 517–568.
- Stumm, W.; Morgan, J.J. (1996). Aquatic Chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters. 3rd. ed. J. Wiley and Sons, New York. 1022p.
- Tozawa, K., Umetsu, Y. Nishimura, T. (1978). Hydrometallurgical recovery or removal of arsenic from copper smelter by products. *Apud: Krause, E.; Ettel, V.A.* (1989).
- Violante, A.; Ricciardella, M.; Del Gaudio, S.; Pigna, M. (2006). Coprecipitation of arsenate with metal oxides: nature, mineralogy, and reactivity of aluminum precipitates. *Environmental Science and Technology*, 40, 4961-4967.
- Viraraghavan, T.; Subramanian, K.S.; Aruldoss, J.A. (1999). Arsenic in drinking water - Problems and solutions. *Water Science and Technology*, 40, (2), 69-76.
- Waychunas, G.A.; Rea, B.A; Fuller, C.C.; Davis, J.A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite: Part I. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 2251-2269.
- Welham, N.J., Malatt, K.A., Vukcevic, S. (2000). The stability of iron phases presently used for disposal from metallurgical systems – a review. *Minerals Engineering*, 13, (8-9), 911-931.
- Whiting, K.S. (1992). The Thermodynamics and geochemistry of arsenic with application to subsurface waters at the Sharon Steel Superfund site at Midvale, Utah. *Apud: Langmuir et al.* (2006).

CAPÍTULO 5

Novas evidências para o papel da precipitação e adsorção durante a co-precipitação Fe(III)-As(V)

RESUMO

Um protocolo de lixiviação utilizando solução de fosfato foi aplicado para quantificar a relativa contribuição da adsorção na fixação do As em co-precipitados amorfos Fe-As, sintetizados em diferentes valores de pH (1,5, 4, 6 e 8) e relações molares Fe/As (1, 2 e 4). Ensaios termogravimétricos (DTA/TG) combinados com ensaios DRX foram também utilizados para caracterizar os sólidos cristalinos formados durante a decomposição térmica parcial dos co-precipitados. A identificação das fases cristalinas foi então utilizada para inferir a composição do material amorfo. A quantidade de As adsorvido incrementou de 6% em pH 1,5 a 84% em pH 8. Conforme a relação molar Fe/As aumentou de 1:1 para 4:1 (pH 4), o As residual em solução decresceu 3 ordens de magnitude (de 10^1 a 10^{-2}), enquanto a quantidade de As adsorvido permaneceu dentro de um intervalo entre 15 e 20% da quantidade total de arsênio imobilizado. Os resultados obtidos em vários valores de pH e razões Fe/As claramente indicaram que a menor e a maior remoção de arsênio não pode ser relacionada com a predominância dos mecanismos de adsorção ou precipitação. As análises das fases cristalinas formadas pelo aquecimento do precipitado formado com a razão Fe/As = 1:1, pH 1,5, indicaram FeAsO_4 como o único arsenato de ferro presente. O arsenato de ferro anidro é também a fase predominante em pH 4 e decresce em quantidade com o incremento do pH, até pH 8. Por outro lado, conforme o pH é elevado, a relativa quantidade de óxidos de ferro (principalmente hematita) e óxidos de arsênio (predominantemente As_2O_3) incrementa. A presença dessas fases foi atribuída à ocorrência de ferrihidrita e arsênio adsorvido nos co-precipitados originais, e correlaciona com os resultados obtidos através do ensaio de lixiviação com fosfato. Conforme a relação molar Fe/As incrementa de 1:1 a 4:1 (pH 4), fases cristalinas com razões Fe/As maiores que 1:1, tais como $\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{AsO}_4)_2$ e Fe_3AsO_7 , puderam ser identificadas, juntamente com FeAsO_4 . Estes resultados indicam que, em adição ao arsenato de ferro hidratado $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, reportado na literatura, outras fases amorfas Fe-As hidratadas, apresentando $\text{Fe/As} > 1:1$, podem estar presentes no co-precipitados obtidos em condições de $\text{Fe/As} > 1:1$. Esses arsenatos enriquecidos em ferro podem desempenhar um importante papel no incremento da remoção e fixação do arsênio em condições de pH intermediário e ferro em excesso. Portanto, foi assumido que o incremento de ambos, remoção de As e estabilidade, são relacionados com a natureza dos precipitados ao invés do mecanismo de fixação do As, como amplamente discutido na literatura.

Palavras-chave: *co-precipitados, arsenato de ferro, solubilidade, resíduos de mineração.*

5. NEW EVIDENCES FOR THE ROLE OF PRECIPITATION AND ADSORPTION DURING FE(III)-AS(V) COPRECIPITATION

ABSTRACT

A phosphate leaching protocol was applied to quantify the relative contribution of adsorption in As fixation by coprecipitation under different pH conditions (1.5, 4, 6, and 8) and Fe/As molar ratios (1:1, 2:1 and 4:1). Thermal gravimetric analyses, (DTA/TG) combined with X-ray diffraction (XRD) analyses, were also performed to characterize the crystalline solids formed during partial thermal decomposition of the coprecipitates. The identification of the crystalline phases was then used to infer the composition of the amorphous phases. The amount of adsorbed As was shown to increase from approximately 6% at pH 1.5 to 84% at pH 8. As the Fe/As ratio increased from 1:1 to 4:1 (pH 4), the residual As in the solution decreased by three orders of magnitude (from 10^1 to 10^{-2}), whereas the As adsorbed remained within a range of 20-25% of the total immobilized arsenic. The results obtained at various pH values and Fe/As ratios clearly indicated that the highest and lowest arsenic removal can not be correlated to the predominance of adsorption or precipitation mechanisms. The analyses of the crystalline phases formed by heating the precipitate obtained at 1:1 Fe/As ratio, pH 1.5, indicated FeAsO_4 as the only iron-arsenate phase. The anhydrous iron arsenate is also the predominant phase at pH 4 and decreases with the increase of pH up to 8. Conversely, as pH increases, the relative amounts of iron oxides (mainly hematite) and arsenic oxides (predominantly As_2O_3), increase. The presence of these phases was ascribed to the occurrence of ferrihydrite and adsorbed arsenic in the original coprecipitate and correlates well with the results obtained through phosphate leaching. As the Fe/As ratio increases from 1:1 to 4:1 (pH 4), crystalline phases with Fe/As ratios of higher than 1, such as $\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{AsO}_4)_2$ and Fe_3AsO_7 , could be identified, as could the Fe/As 1:1 phase (FeAsO_4). These findings show that, in addition to the reported ferric arsenate phase ($\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), other amorphous hydrated Fe-As phases with Fe/As > 1:1 may be present in coprecipitates obtained under conditions of Fe/As > 1:1. These iron-enriched arsenate phases may play a relevant role in enhancing the As removal and fixation in the presence of circum-neutral pH and excess iron. Therefore, we claim that the improvement of both arsenic removal and stability are related to the nature of the precipitates rather than to the As fixation mechanism.

Keywords: *co-precipitates, iron arsenate, solubility, mine tailings.*

5.1. INTRODUCTION

The arsenic removal from industrial effluents as Fe(III)-arsenate solids has been a common practice in mineral beneficiation plants. It has also been well-established that an effective arsenic removal from dilute solutions ($\sim 10^{-1}$ mol.L⁻¹) is favored when an excess Fe(III) is employed (Robins *et al.*, 1992; Wang *et al.*, 2000). Large Fe/As molar ratios are claimed to increase the stability of these residues (Krause and Ettel, 1989); coprecipitates from systems with a Fe/As ratio of higher than 3 or 4 are considered suitable for safe disposal (Papassiopi *et al.*, 1996). The As uptake is also a pH-dependent process. The best pH-range for arsenic removal has been found to occur at between pH 3 and pH 6 (Nishimura and Umetsu, 2000). The optimum pH value in this range was found to be a function of the initial Fe/As molar ratio. Papassiopi *et al.* (1996) observed that the maximum As removal at pH values of 3, 5 and 6 corresponded to the Fe/As molar ratios of 2, 4, and 6, respectively. Similar results were also provided by Nishimura and Umetsu (2000). The mechanism of arsenic fixation by Fe(III)-As(V) precipitation has been a matter of controversy over the past two decades. A precise definition of the sample's mineralogy by direct analyses of these precipitates through the usual characterization techniques is hindered by the amorphous nature of the solids. The term "*basic ferric arsenate*" was coined in the mid-1980s to define these solids. Krause and Ettel (1989) proposed the formula $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{Fe}(\text{OH})_3$ to represent the precipitates as a series of chemical compounds. Robins *et al.* (1992) suggested that arsenic is fixed exclusively by means of adsorption mechanism onto ferrihydrite in the Fe(III)-As(V) solids formed in the presence of iron excess. This idea was then accepted for many years. During this period a series of independent studies has been performed to investigate the Fe-As bond environment in the arsenate-Fe(III)-oxides-hydroxides sorption systems. Many of those works used EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure) (Waychunas *et al.*, 1993; Manceau, 1995; Sherman and Randall, 2003), and the general conclusion was that arsenate is predominantly fixed through inner-sphere complexation in a bidentate configuration. The As(V) surface complexation onto amorphous Fe (and Al) oxides was also determined through other spectroscopic techniques, such as FTIR (Fourier Transform Infrared) spectroscopy and Raman spectroscopy (Goldberg and Johnston 2001). Nishimura and Umetsu (2000) brought new perspective to the issue of arsenic immobilization by suggesting that the abrupt reduction of residual As concentration, verified at pH > 3.2, when the Fe/As ratio increases from 1 to 2 or higher, was due to

arsenic sorption combined with the precipitation of $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Jia *et al.* (2003) concluded, in a qualitative way, that the precipitates formed with Fe/As ratios varying from 1 to 4, at pH 4, constitute a mixture of amorphous phases, $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (predominantly) and arsenic sorbed on ferrihydrite. In this case, therefore, the precipitation mechanism for arsenic immobilization would be essential. Arsenate surface precipitation at acid pH was first claimed by Carlson *et al.* (2002). More recently, the occurrence of a surface precipitation process during sorption of arsenate on ferrihydrite has been also verified by XRD/RAMAN analyses (Jia *et al.*, 2006) and FTIR spectroscopy analyses (Jia *et al.*, 2007).

The precipitation/sorption issue regarding poorly crystalline materials obtained during arsenic removal from Fe/As > 1:1 solutions is, therefore, still a matter of debate. In the present study, a leaching procedure, using a phosphate solution to quantify the specifically sorbed arsenic, was applied. Based on the results, the relative role of adsorption *versus* precipitation mechanisms for the arsenic fixation was investigated. The precipitation was carried out under different pH conditions (1.5, 4, 6 and 8) and Fe/As molar ratios (1:1, 2:1, and 4:1). The solids were further submitted to a thermal decomposition procedure. The identification of the resultant crystalline phases by X-ray diffraction analyses (XRD) was then used to infer the composition of the amorphous phases present in the original ferric-arsenate materials.

5.2. EXPERIMENTAL

Coprecipitates were synthesized through titration of $0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (250 mL) with different concentrations of Fe(III) solutions to maintain the intended Fe/As molar ratios (1:1, 2:1 and 4:1). Fe(III) solutions were previously obtained through the oxidation of $0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ using H_2O_2 30% under Eh control (up to 650mV). The pH was controlled using $1.0 \text{ mol.L}^{-1} \text{NaOH}$ at the desired values (pH 1.5, 4, 6, and 8). Coprecipitates formed at pH 4 and 6 from chloride media using a Fe/As ratio of 4:1, were obtained directly from $0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution. The suspensions were carefully stirred during titration as well as during the subsequent 30 minutes under pH control. The resulting slurries were left still for 1h. After, the materials were vacuum-filtered (0.45 mm nylon membrane), washed with de-ionized water, and dried at 40°C for 3 days. All reagents used in this study were of analytical reagent grade. Arsenic

salt, H₂O₂, and NaOH reagents were supplied by MERCK®; Ferrous sulfate was supplied by J.T.BAKER®; Iron(III)-Chloride were supplied by FLUKA®. All solutions were prepared with ultra-pure water from a Milipore Milli-Q_{PLUS} system. Chemical analyses of the co-precipitates were performed after *aqua-regia* digestion with assistance from micro-wave radiation supplied by a Milestone device model MLS 1200 MEGA equipped with a HPR1000 rotor for six closed-vessels. Fe and As were analyzed by a Perkin Elmer flame-atomic absorption spectrometer (FAAS). Iron and arsenic measurements were performed respectively at 248.3 nm and 193.7 nm. Phosphate extraction was performed using a 0.1 mol.L⁻¹ Na₂HPO₄ /HNO₃ (pH 5) solution through three consecutive steps in centrifuge tubes under shaking at 70°C for 1h. After each step, the suspension was centrifuged and filtered to determine the total As and Fe in the supernatant. X-ray diffraction (DRX) analyses have been performed using a Philips PW 1710 diffractometer, with copper anode (CuK_{α1} radiation) and crystal graphite monochromator. The analyses were carried out by step-scanning from 10° to 80° 2θ, at increments of 0.06 2θ and a count time of 3s. Thermogravimetric curves were obtained in a TGA model TGA50 Shimadzu under an N₂ environment (20 mL/min) at a temperature ramp of 10°C/min between 30°C and 1000°C. Diffuse reflectance infrared spectroscopy (DRIFT) spectra were obtained by a powered homogenization of the sample (5% mass) using KBr. DRIFT spectra were collected at room temperature with a range of 400-4000 cm⁻¹, using a Perkin-Elmer FTIR spectrophotometer (model SPECTRUM -1000) under a 64 scans accumulation and a 4 cm⁻¹ resolution.

5.3. RESULTS AND DISCUSSION

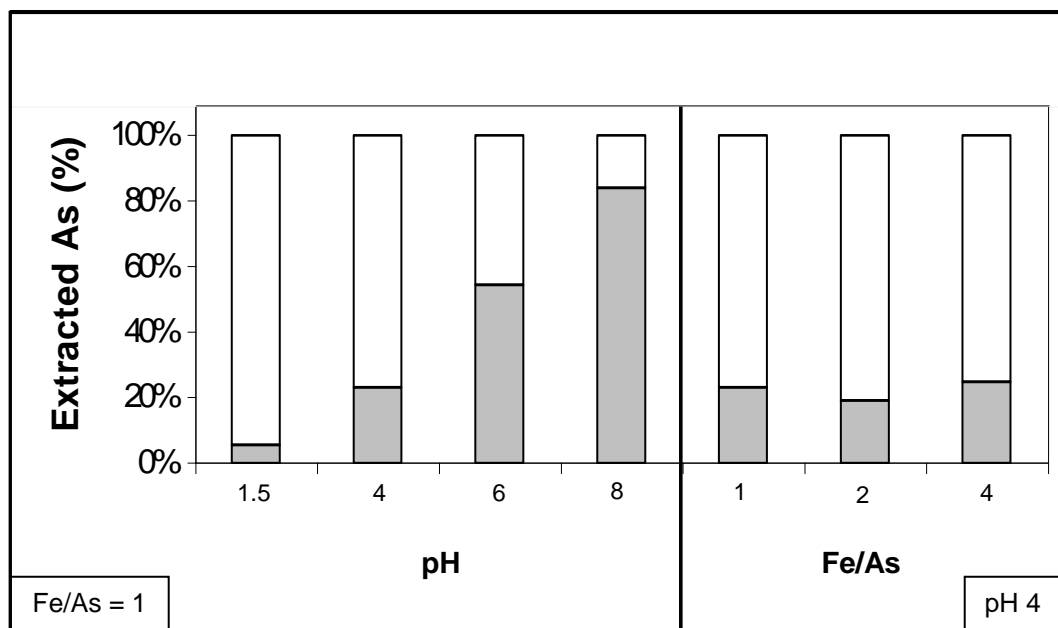
5.3.1. Quantification of Arsenate Adsorption versus Precipitation

Through the anion exchange mechanism (Keon *et al.* 2001), phosphate solutions have frequently been used to quantify specifically sorbed arsenic in selective extraction protocols (Lombi *et al.*, 1999; Wenzel *et al.*, 2001; Cai *et al.*, 2002; Goh and Lim, 2005; Van Elteren *et al.*, 2006). Despite its broad application in geochemistry, this tool has not been fully explored by hydrometallurgists. In the present work, phosphate solutions have been applied to quantify the specifically sorbed arsenate in synthetic Fe(III)-arsenate co-precipitates, thus determining the partition between inner sphere complexation and precipitated arsenic.

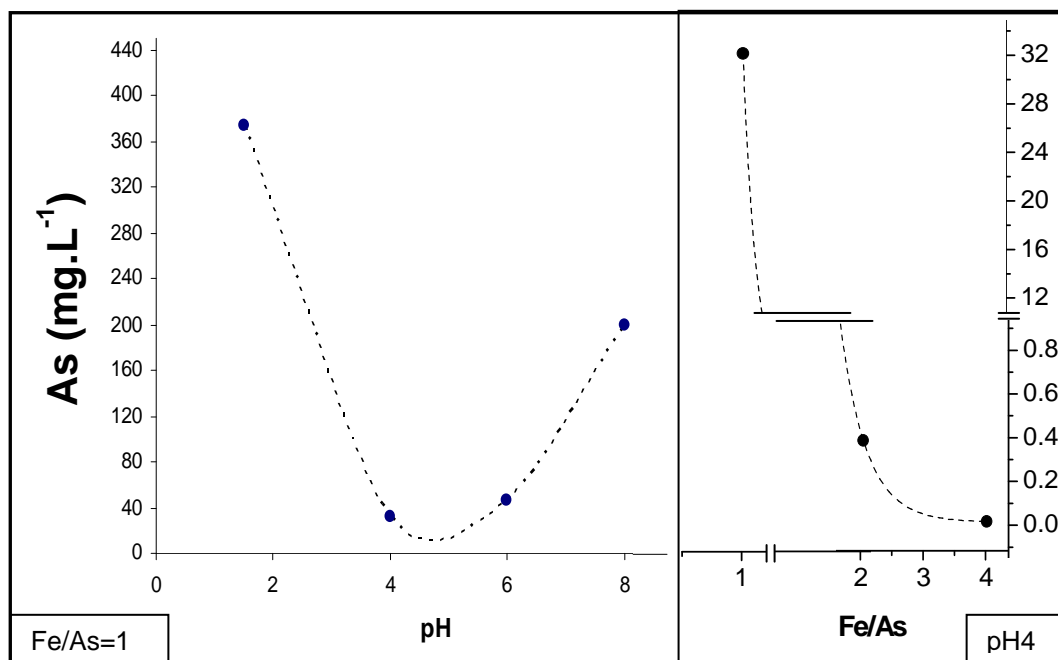
The residual arsenic concentration in the solution after Fe(III)-As(V) co-precipitation is shown in the Figure 5.1 (b). For the initial molar ratio of Fe/As = 1:1, the most efficient pH for As(V) removal was found to occur in a pH range of 4-6 with a residual concentration of 30-40 mg As.L⁻¹. As the Fe/As molar ratio increases from 1 to 4, the remaining As in the solution strongly decreases until it reaches approximately 10⁻¹ mg As.L⁻¹ (pH 4). These results are in agreement with the general trend found in the literature (Pappassiopi *et al.*, 1996; Nishimura and Umetsu, 2000).

A comparison of the residual As concentrations in the solution after co-precipitation (Figure 5.1(b)) with arsenic extractions performed by phosphate solutions onto dried samples of those coprecipitates (Figure 5.1(a)) provides strong evidence regarding the relative importance of adsorption and precipitation in arsenic removal. The solid prepared from Fe/As=1:1 solutions at pH 1.5 is described as an amorphous ferric-arsenate phase, FeAsO₄.2H₂O (Robins *et al.*, 1992). The predominance of an Fe(III)-As(V) precipitate is supported by our own results shown in the following section. According to Figure 5.1 (a), this solid showed little arsenic exchange by PO₄ (5.6%), and the residual arsenic concentration in solution was relatively high (300 mg.L⁻¹). At pH 4, a predominant iron arsenate phase co-exists with minor arsenate adsorption (26.5%). The significant reduction of residual arsenic concentration (to ~ 30 mg.L⁻¹) coincides with a significant increase of arsenic adsorption from pH 1.5 to 4 (Figure 5.1(b)). As the pH continually increases from pH 4 to pH 8, the amount of adsorbed arsenate increased conversely to that of iron arsenate precipitation. At pH 8, arsenic adsorption reached its highest value (84.4%); the residual arsenic concentration (~ 200 mg.L⁻¹) is of the same magnitude order of that measured at pH 1.5 (300 mg/L).

The extreme levels of As precipitation and adsorption (i.e. 94% precipitation at pH 1.5 and 84% adsorption at pH 8) resulted in similar levels of residual arsenic concentration, one order of magnitude higher than those obtained at pH 4 and pH 6. From pH 4 to pH 6, the residual As concentrations remain at the same order of magnitude despite the substantial increase of arsenic adsorption in this pH interval (from 26.5% to 54.3%). Therefore, it is clear that the highest or lowest arsenic removal cannot be correlated to the predominance of adsorption or precipitation mechanisms.



(a)



(b)

Figure 5.1: (a) Extracted As (%) by phosphate solution from coprecipitates obtained under different experimental conditions and (b) remaining arsenic in solution from Fe(III)-As(V) coprecipitation.

Similarly, for the samples prepared with different Fe/As molar ratios (i.e., 1:1, 2:1, and 4:1) at pH 4, the exponential reduction of the residual arsenic concentration (Figure 5.1(b)) was not followed by a significant variation of arsenic adsorption/precipitation mechanisms. As Fe/As ratio increased from 1:1 to 4:1, the residual arsenic concentration decreased by two orders of magnitude, whereas the adsorbed As varied from 19.4% to 26.5% (Figure 5.1(a)), reaching an average of $23.7\% \pm 3.8\%$ in the interval. Therefore, these findings indicate that it is not the predominance of arsenic adsorption or precipitation mechanisms that explain the enhanced arsenic removal and the reported stability of precipitates obtained with high Fe/As ratios. The enhanced arsenic removal and stabilization may rather be related to the nature of the precipitates. This hypothesis will be investigated in the following section.

Figure 5.2 shows the results obtained with DRIFT spectroscopy, for aliquots of the solids from Fe/As = 1:1 molar ratio systems, performed before and after the first step of the As-extraction using phosphate solutions. This is a surface-sensitive analytical technique used to investigate the phosphate-arsenate anion exchange reaction. For each pair of unleached-leached spectra, the decreasing intensity of the peak at the AsO_4 stretching region ($\approx 836 \text{ cm}^{-1}$) supports the increase of the arsenate desorption with the pH enhancing from 1.5 to 8.0. Conversely, the relative intensity of the bands corresponding to PO_4 stretching ($\approx 1038 \text{ cm}^{-1}$) has increased with the pH, thus reflecting the phosphate retention in detriment of arsenate release. This is consistent with the increasing participation of arsenic adsorption at pH 6 and 8.

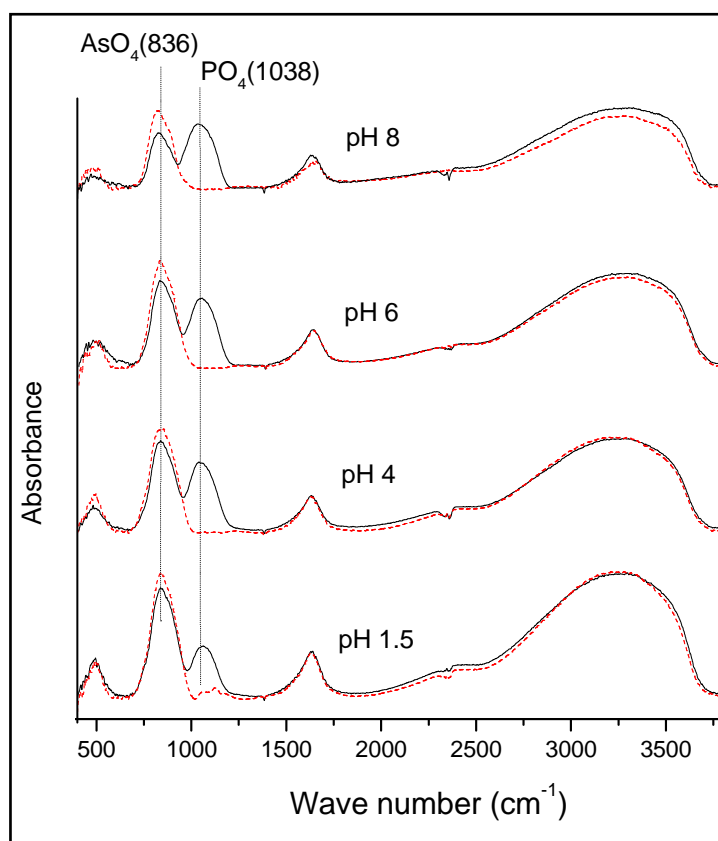


Figure 5.2: DRIFT spectra performed on the nominal 1:1 (Fe/As) molar species of coprecipitates, before (dot-line) and after (continuous-line) phosphate leaching.

5.3.2. Characterization of Fe(III)-As(V) precipitates after thermal treatment

All Fe(III)-As(V) samples prepared at 25 °C were amorphous to XRD. The spectra show the typical two broad bands at around 29-33 and 59-62 $2\theta_{\text{CuK}\alpha}$ (Figure 5.3) degrees. The XRD pattern of the ferric arsenate phase ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), precipitated at pH 1.5 (Figure 5.3), is similar to the XRD pattern of the synthetic ferrihydrite, thus hindering the identification of the isolated phases in the bulk samples. Arsenic speciation in the residues was further investigated by using the different features in the thermal decomposition of ferrihydrite and the amorphous ferric arsenate.

By means of DTA/TGA analysis associated with XRD spectra and other instrumental techniques, it has been well-established that ferrihydrite is converted to hematite when heated above 400°C. Under gradual heating, ferrihydrite goes through an endothermic transformation associated with the evolution of sorbed (100-200°C) and structural (200-400°C) water. The structural rearrangement to well-ordered hematite is marked by an exothermic effect (Cornell and Schwertman, 1996), which has been found to occur at approximately 400°C (Towe and Bradley, 1967) to 500°C (Mitov et al., 2002) for non-substituted ferrihydrite. From the DTA/TGA spectra of the ferric arsenate precipitated at pH 1.5 (Figure 5.4), the dehydration of structural water was ascribed to an endothermic effect at 57-240°C. A diffuse endothermic effect at 260-510°C was interpreted as the restructuring of the amorphous material to a more ordered iron-arsenate phase. Another pronounced effect at temperatures above 560°C was attributed to a new iron arsenate restructuring. The TGA curve indicated that the mass loss accompanying these processes corresponded to 12.5% and 1.4% in the two first cases (57-240°C and 260-510°C) and was negligible at above 560°C (Figure 5.4). Based on these results, a thermal treatment (in a non-inert environment) followed by XRD characterization was applied to ferric arsenate samples obtained at pH 1.5. The XRD spectra are shown in Figure 5.5. As the temperature was increased up to 400°C, the solid remained as an amorphous phase, but the characteristic broad bands (centered at 29 2θ and 58 2θ for a Cu anode) shifted to different values (25 and 61 2θ). This shift was interpreted as displacements around Fe and As centers due to a partial loss of structural water. At 500°C, the amorphous material is barely detected and completely disappears at 550°C. Crystalline iron arsenates, FeHAsO_4 (ICDD 22-0340) and FeAsO_4 (ICDD 21-0909), in addition to minor amounts of goethite (α - FeOOH), were identified within this range of temperature.

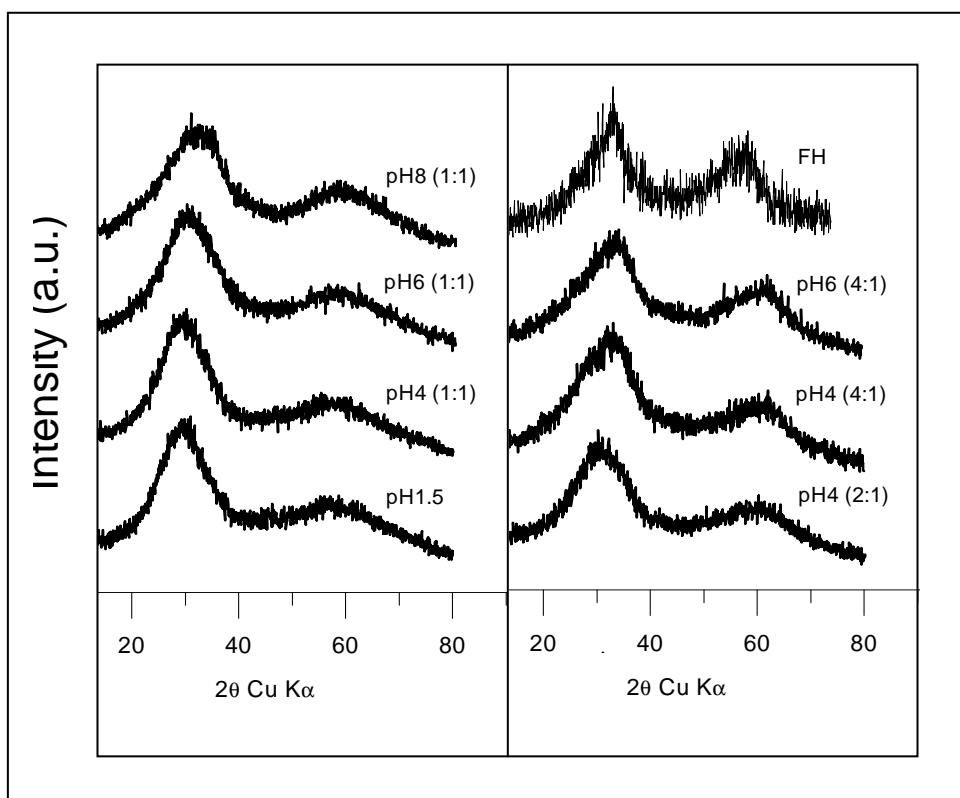


Figure 5.3: DRX spectra of the Fe(III)-As(V) materials formed from different pH and Fe/As molar ratio at room temperature. DRX pattern of a synthetic ferrihydrite (FH) is also presented.

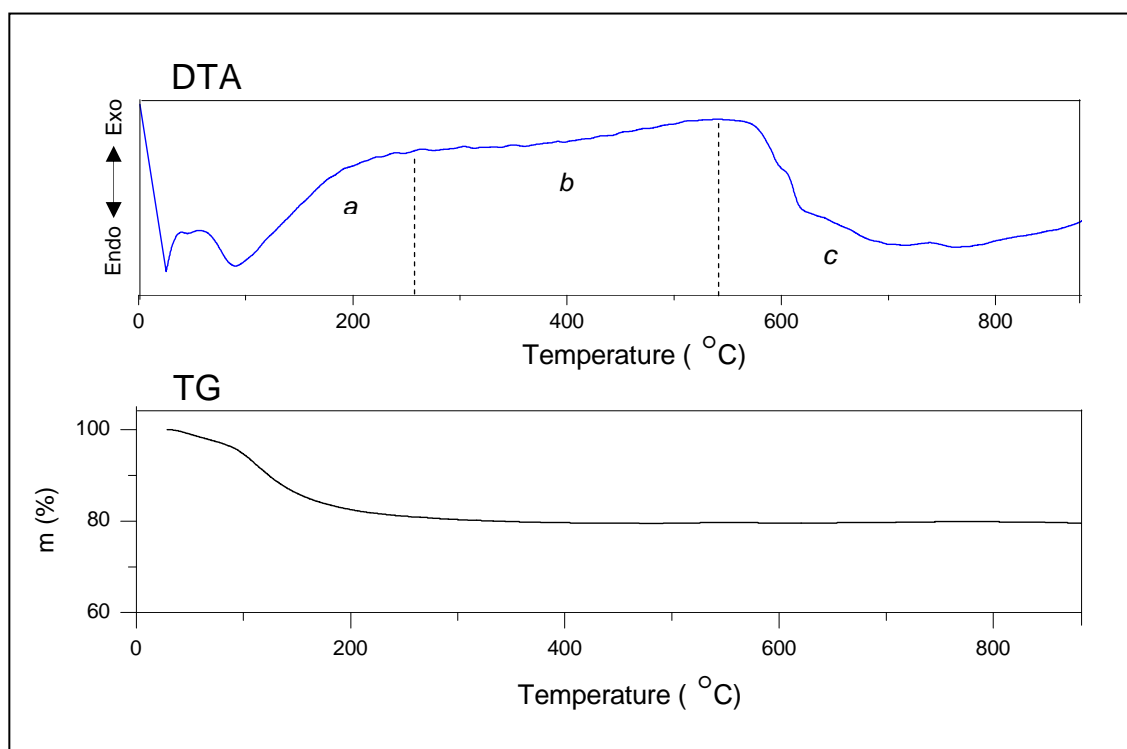


Figure 5.4: DTA/TG curves of amorphous iron-arsenate. Regions: a-dehydration of structural water; b and c-iron arsenate restructuring.

At 650°C the FeHAsO_4 phase disappeared and the polymorphous FeAsO_4 (ICDD 82-0011) became the predominant phase. The remaining peaks were ascribed to $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ produced mainly by dehydration of goethite. No hematite was identified.

The precipitates obtained from Fe/As=2:1 and 4:1 were also analyzed according to the procedure described above. The previous results showed that the iron arsenate ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) obtained at pH 1.5 and Fe/As=1:1 remains as an amorphous up to 400°C. Anhydrous ferric arsenates are formed at 500-550°C (Figure 5.5). The phosphate leaching performed in the present work indicated that the precipitates generated from Fe/As =1:1 to 4:1 (pH 4) are predominantly ferric arsenate phases with minor (average 24%) adsorbed arsenate on typical ferrihydrite. It is well established that ferrihydrite is restructured to hematite at 400°C (Cornell and Schwertman, 1996) Therefore, it is reasonable to expect that under selected heating temperature these both mechanisms could be discerned by the resultant XRD patterns. Aliquots of co-precipitates with Fe/As 2:1 and 4:1 were first heated up to 450°C and examined by XRD to verify the hypothesis of finding both prominent hematite peaks (from ferrihydrite decomposition) and remaining amorphous material (from the iron arsenate phase). Following that, new aliquots of the samples were heated up to 550 °C to verify the phases accompanying the more crystalline hematite. The results are shown in Figures 5.6 and 5.7. Figure 5.6 shows the results of the samples obtained from Fe/As = 4:1 solutions after heating at 450°C and 550°C. As expected, the presence of hematite in the precipitates heated up to 450°C was verified. In all samples, hematite occurred in association with the remaining amorphous material. At 550°C, the XRD spectra showed typical peaks of well-crystallized hematite (Figure 5.6). This could be attributed to the complete dehydration/dehydroxylation of the ferrihydrite present in the original precipitates prepared in the sulfate media at pH 6.0, and in chloride or sulfate media at pH 4. Ferrihydrite is expected to occur as a consequence of iron excess in these co-precipitates. As pointed out by Carlson et al. (2002) schwertmannite is also formed at pH 4.0 in sulfate solutions and Fe/As = 4:1 molar ratios. Therefore, hematite could have been originated mainly by the thermal decomposition of schwertmannite (Cornell and Schwertmann, 1996) in this case. The presence of ferrihydrite/schwertmannite is in agreement with the presence of adsorbed arsenic extracted by phosphate solution (Figure 5.1a). Other crystalline phases were found with hematite in the precipitates heated above 450°C, as it will be detailed at following.

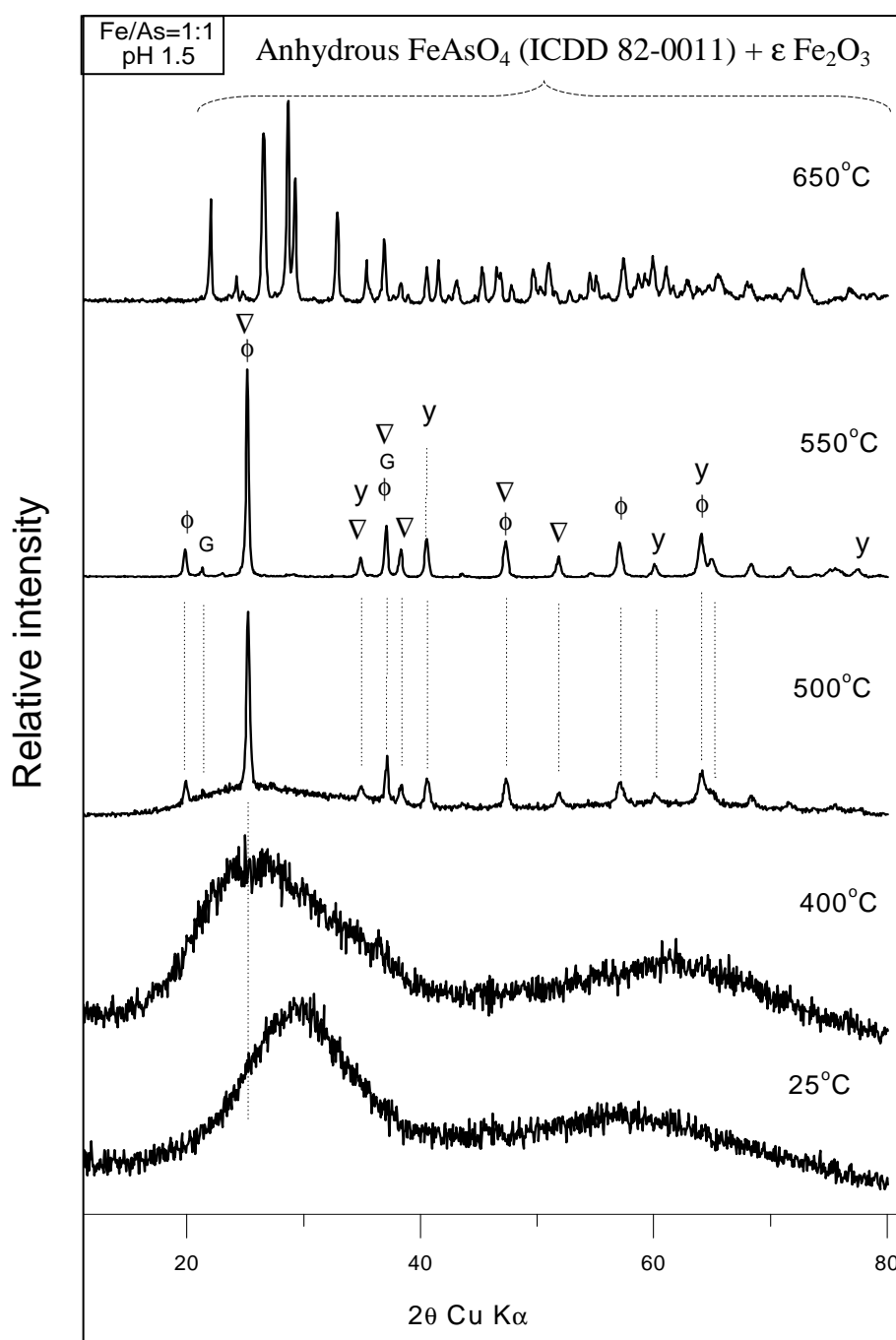


Figure 5.5: XRD spectra of the sample precipitated at pH 1.5 (25°C), Fe/As=1, and the products of its thermal decomposition. Legend: ϕ , FeHAsO_4 (ICDD 22-0340); G, $\alpha\text{-FeOOH}$, goethite; ∇ , FeAsO_4 (ICDD 21-0909); y, FeOOH (ICDD 76-0123).

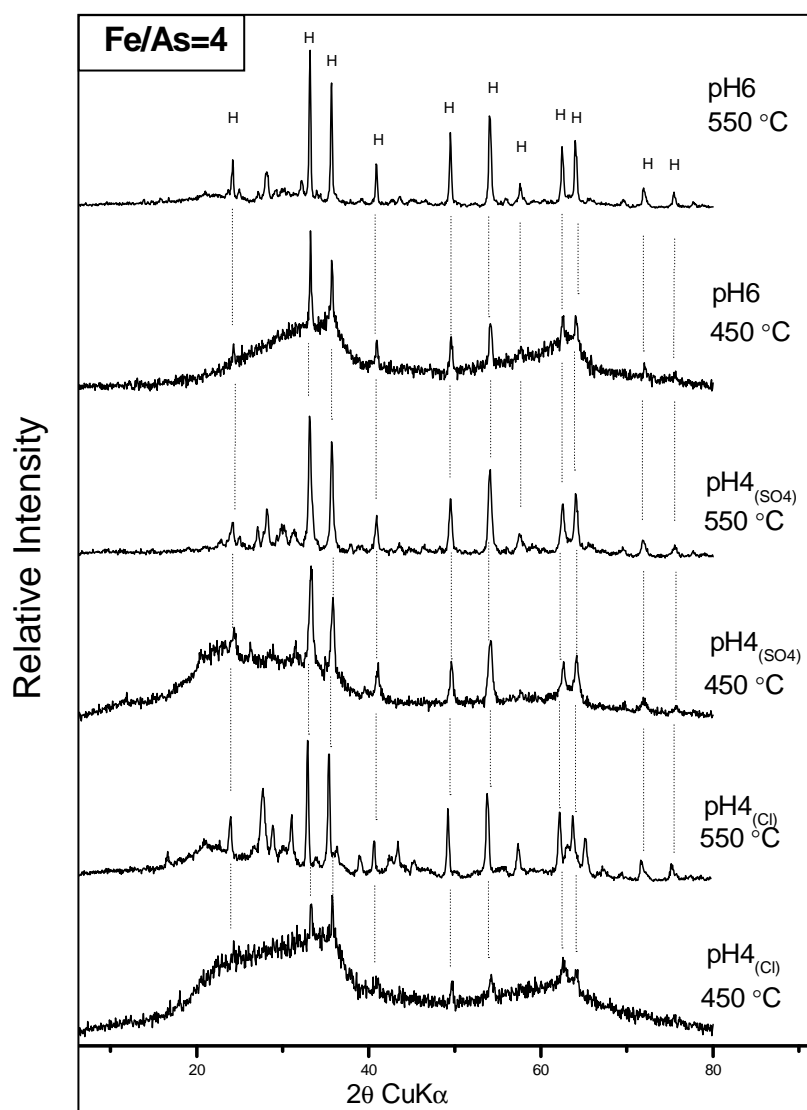


Figure 5.6: XRD patterns of the Fe(III)-As(V) coprecipitates (nominal Fe/As molar ratio = 4:1), after heating at 450°C (and 550°C), during 15h. The peaks of hematite (H) are highlighted.

Figure 5.7 provides details on the crystalline phases occurring in the samples prepared from Fe/As=2:1 and Fe/As=4:1 solutions, after thermal treatment at 550°C. Unexpectedly, hematite was not identified in the first sample, considering the detection level of the XRD technique (~ 5%). This fact suggests that ferrihydrite was not a predominant component in the original precipitate prepared from Fe/As=2:1 solutions. Conversely, angelilite, $\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{AsO}_4)_2$ (i.e., a compound with Fe/As=2:1 molar ratio) was identified as the predominant phase associated with FeAsO_4 . The results from the XRD patterns of the precipitates obtained from Fe/As=4:1 solutions were also unexpected. In addition to hematite, angelilite was a common phase in the samples analyzed. Besides, another crystalline arsenate phase was identified (Fe_3AsO_7 , i.e., a Fe/As= 3 compound) (Figure 5.7). The presence of different ferric-arsenate phases in the precipitates provides hypothesis explanation for the increased arsenic removal of the precipitates when the Fe/As ratio is increased. Our findings indicated that in addition to $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ precipitation, amorphous hydrated phases with Fe/As \geq 2:1 ratios (for example, $\text{Fe}_3\text{AsO}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) may be also present in the original co-precipitates prepared from solution consisting of Fe/As of 2:1 and 4:1 molar ratios.

The nature of Fe(III)-As(V) precipitates prepared under different pH conditions will be discussed following. The increasing in arsenate adsorption during phosphate leaching suggests that the amount of ferrihydrite increased continually as pH increased from 4 to 8 (Fe/As=1:1), while the formation of amorphous $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ decreases. The precipitates were also submitted to a thermal treatment followed by XRD analyses focusing on the phase's identification in the original samples. The materials were then heated up to 550-600°C and the corresponding XRD spectra have been compared with the XRD profile of the heated iron arsenate formed at pH 1.5. As discussed previously (Figure 5.4), anhydrous iron arsenate phases were identified in the sample prepared at this pH, between 550°C and 650°C. Once heated, the samples prepared at pH 1.5 and pH 4 presented very similar compositions, indicating that the original solid precipitated under both conditions is predominantly an amorphous iron arsenate phase ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). The main difference between their XRD patterns was the presence of a new Fe_2O_3 phase (ICDD 84-0311) and As_2O_3 at pH 4 (Figure 5.8). The identification of the iron-oxide was attributed to the presence of ferrihydrite in the original sample, whereas the arsenic oxide was attributed to the adsorbed arsenic. As the pH increased from 4 to 6 and from 6 to 8, the relative amount of crystalline iron arsenate decreased in the corresponding heated co-precipitates. On the other hand,

the relative amount of iron oxides (including hematite) and arsenic oxides (As_2O_3 as well as As_2O_5) increased (Figure 5.8). These findings corroborate the results of phosphate extraction leaching, which indicated the increase of arsenate adsorption in circumneutral and alkaline solutions; the precipitation mechanism is predominant in acidic conditions. According to Nishimura and Robins (2000), the amorphous or crystalline iron-arsenate is unlikely to be formed at pH 8. Our results indicated 15% of FeHAsO_4 in the heated sample prepared at this pH. Unassigned diffraction lines were attributed to a possible thermal reaction of sorbed arsenate and ferrihydrite at 550°C , resulting in phases unrecognized by ICCD data files, thus lowering the expected amount of hematite formed at pH 8. The reaction would have been favored by the high arsenate coverage (0.46 mol As/ mol Fe) on ferrihydrite.

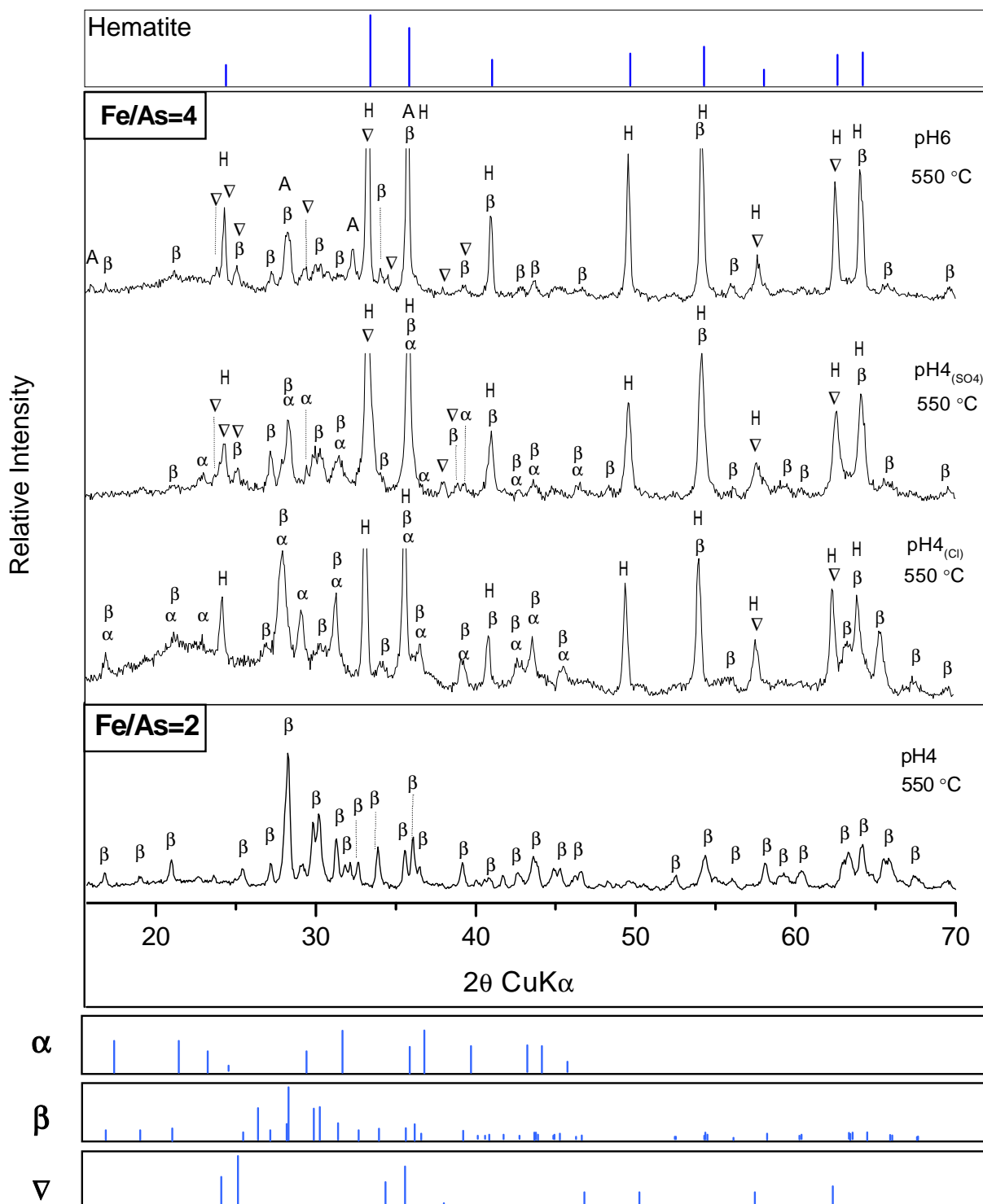


Figure 5.7: XRD spectra from Fe(III)-As(V) co-precipitates (nominal Fe/As molar ratio=2:1 and 4:1), after heating at 550 °C, during 15h. Hematite peaks are highlighted. α , Fe_3AsO_7 ; β , $\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{AsO}_4)_2$; ∇ , FeAsO_4 ; A, As_2O_3 .

5.4. CONCLUSIONS

Extraction using phosphate solutions has shown to be an effective tool to quantify the partition between As-inner sphere complexation and As-precipitation in amorphous solids prepared under different pH and Fe/As conditions. This protocol allowed us to establish the relative contribution of arsenic adsorption and arsenic precipitation in the overall As fixation mechanism. Phosphate-extracted As increased from 5.7% to 84.4% As_{total} as the pH value increased from pH 1.5 to pH 8, which confirms the predominance of the surface complexation mechanism in alkaline conditions as well as the predominance of the precipitation mechanism between pH 1.5 and pH 4. At a fixed pH of 4, the residual As concentration from co-precipitation decreased by two orders of magnitude when the Fe/As ratio increased from 1:1 to 4:1, whereas the adsorbed arsenic with respect to the total arsenic in the solid phase remained within a range of 19.4% to 26.5%. Therefore, the highest and lowest arsenic removal could not be correlated to the predominance of adsorption or precipitation mechanisms.

The hypothesis that the improved arsenic fixation is mainly related to the nature of the amorphous coprecipitates and not to the predominant mechanism of arsenic removal (adsorption vs. precipitation) was investigated by combining the thermal treatment and XRD of the amorphous co-precipitates. The coprecipitate prepared at pH 4 with an Fe/As ratio of 1:1 indicated $FeAsO_4$ as the predominant phase, when the amorphous material is heated (600°C). Crystalline iron-arsenate phases with different Fe/As ratios, such as angelillite (Fe/As=2) or $FeAsO_4$ and Fe_3AsO_7 (at pH 4), together with hematite, were also identified in the heated coprecipitates from Fe/As>1 solutions. The relative amount of iron oxides (including hematite) and arsenic oxides (As_2O_3 as well as As_2O_5) increased from pH 4 to pH 8. The presence of hematite indicates the occurrence of ferrihydrite in the original co-precipitates, whereas the presence of arsenic oxides indicates the presence of adsorbed arsenic. These findings are in agreement with the results from phosphate extractions, which show that the adsorption increased with the increasing of the pH. They also indicate that in addition to the reported $FeAsO_4 \cdot xH_2O$ phase, other amorphous hydrated Fe-As phases, with Fe/As>1:1, may be present in co-precipitates obtained under the conditions of Fe/As>1:1. The presence of these ferric-arsenate phases further explains the improved arsenic removal when the Fe/As ratio is increased.

5.5. REFERENCES

- Cai, Y.; Cabrera, J.C.; Georgiadis, M.; Jayachandran, K. (2002). Assessment of Arsenic Mobility in the Solis of Some Golf Courses in South Florida. *The Science of the Total Environment*, 291, 123-134.
- Carlson, L.; Bigham, J.M.; Schwertmann, U.; Kyek, A.; Wagner, F. (2002). Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: A comparison with synthetic analogues. *Environment Science and Technology*, 36, 1712-1719.
- Cornell, R. M.; Schwertmman U. (1996). The iron oxides: Structure, properties, reactions and uses. *VHC Publishers*. New York. 573p.
- Goh, K-H.; Lim, T-T. (2005). Arsenic Fractionation and Influence of Various Anions on its Mobility in the Subsurface Environment. *Applied Geochemistry*, 20, 229-239.
- Goldberg S.; Johnston C.T., (2001). Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 234, 204-216.
- Jambor, J.L.; Dutrizac, J.E. (1998). Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide. *Chemical Reviews*, 98, (7), 2549-2585.
- Jia, Y.; Xu, L.; Fang, Z., Demopoulos, G.P. (2006). Observation of surface precipitation of arsenate on ferrihydrite. *Environment Science and Technology*, 40, 3248-3253.
- Jia, Y.; Xu, L.; Wang, X.; Demopoulos, G.P. (2007). Infrared spectroscopic and X-Ray diffraction characterization of the nature of adsorbed arsenate on ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 1643-1654.
- Jia, Y.; Demopoulos, G.P.; Chen, N.; Cutler, J.N.; Jiang, D.T. (2003). Preparation, Characterization and solubilities of adsorbed and co-precipitated iron(III)-arsenate solids. *In: Hydrometallurgy 2003 – 50th International Conference in Honor of*

Professor Ian Ritchie. Volume 2: Electrometallurgy and Environmental Hydrometallurgy. Ed.: Young C.A., Alfatanzi A.M., Anderson, C.G., Dreisinger, D.B. Harris B., James A.

Krause E.; Ettl V.A. (1989). Solubilities and stabilities of ferric arsenate compounds. *Hydrometallurgy*, 22, 311-337.

Langmuir, D.; Mahoney, J.; MacDonald, A.; Rowson, J. (1999). Predicting arsenic concentrations in the porewaters of buried uranium mill tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3379-3394.

Lombi, E.; Sletten, R.S.; Wenzel, W.W. (1999). Sequential Extracted Arsenic From Different Size Fractions of Contaminated Soils. *Water, Air and Soil Pollution*, 124, 319-332.

Manceau, A. (1995). The mechanism of anion adsorption on iron oxides: Evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free Fe(O,OH)₆ edges. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, (17), 3647-3653.

Mitov, I.; Paneva, D.; Kunev, B. (2002). Comparative study of the Thermal decomposition of iron oxyhydroxides. *Thermochimica Acta*, 386, 179-188.

Nishimura T.; Robins R.G. (2000). Removal of arsenic in Gold Cyanide Processes. *In: Minor Elements 2000. Processing and Environmental Aspects of As, Sb, Se, Te and Bi.* Courtney Young ed. SMME. Littleton, Co, USA.

Nishimura, T., Umetsu Y. (2000). Chemistry on elimination of arsenic, antimony and selenium from aqueous solution with iron(III) species. *In: Minor Elements 2000. Processing and Environmental Aspects of As, Sb, Se, Te and Bi.* Courtney Young ed. SMME. Littleton, Co, USA.

Papassiopi, N., Vircíková, E.; Nenov, V.; Kontopoulus, A.; Monár, L. (1996). Removal and fixation of arsenic in the form of ferric arsenates. Three parallel experimental studies. *Hydrometallurgy*, 41, 243-253.

- Robins, R.G.; Wong, P.L.M.; Nishimura, T.; Khoe, G.H; Huang, J.C.Y. (1992). Basic ferric arsenates – non existent. *In: EPD Congress. Hager J.P. ed. The Minerals, Metals & Materials Society.*
- Sherman, D.M.; Randall, S. (2003). Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22, 4223-4230.
- Schwertmann, U.; Cornell R.M. (1991). Iron oxides in the laboratory. Preparation and characterization. Weinheim, New York. Ed. VHC. 136p.
- Tahija, D.; Huang, H.H. (2000). Factors influencing arsenic coprecipitation with ferric hydroxide. *In: Minor Elements 2000. Processing and Environmental Aspects of As, Sb, Se, Te and Bi. Courtney Young ed. SMME. Littleton, Co, USA.*
- Towe, K. M.; Bradley, W. F. (1967). *Apud: Jambor, J.L.; Dutrizac, J.E. 1998. Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide. Chemical Reviews*, 98(7), 2549-2585.
- Van Elteren, J.T.; Slejkovec Z.; Arcon, I.; Glass, H-J. (2006). An Interdisciplinary Physical-Chemical Approach for Characterization of Arsenic in a Calciner Residue Dump in Cornwall (UK). *Environmental Pollution*, 139, 477-488.
- Wang, Q.; Nishimura, T.; Umetsu, Y. (2000). Oxidative precipitation for arsenic removal in effluent Treatment. *In: Minor Elements 2000. Processing and Environmental Aspects of As, Sb, Se, Te and Bi. Courtney Young ed. SMME. Littleton, Co, USA.*
- Waychunas, G.A.; Fuller, C.C.; Davis, J.A. (1993). surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. Exafs studies of geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2251-2269.
- Wenzel, W.W.; Kirchbaumer, N.; Prohaska, T.; Stingeder, G.; Lombi, E.; Adriano, D.C. (2001). Arsenic Fractionation in Soils using an Improved Sequential Extraction Procedure, *Analytica Chimica Acta*, 436, 309-323.

CAPÍTULO 6

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1. CONCLUSÕES

Os resultados das extrações seqüenciais (Capítulo 3) conduzidos sobre amostras de resíduos industriais de arsênio (aqui cognominadas *lamas arsenicais* ou, em inglês, *arsenical slimes*), em associação com os dados obtidos de técnicas analíticas instrumentais (DRX, MEV-EDS) e análise química composicional demonstraram: (i) considerando-se o sítio de disposição, um potencial relativo de remobilização intempérica do arsênio da ordem de 2-3.5% As_{total} . Isto foi verificado em condições de laboratório para o caso de uma extensiva exaustão de gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), fase predominante nos resíduos industriais investigados (~50 a ~70% em massa) e intrinsecamente misturada ao material amorfo contendo arsênio. Em relação ao teor total de As nos resíduos, esse potencial de remobilização pode ser considerado baixo. Do ponto de vista ambiental, entretanto, representa uma fração bastante significativa como eventual fonte de contaminação do elemento no sítio de mineração investigado; (ii) uma contribuição significativa (17 a 38% As_{total}) de arsênio especificamente adsorvido; (iii) a predominância da associação Fe-As na forma de arsenatos de ferro amorfos e, secundariamente as associações Ca-As e Al-As; (iv) A ausência de indícios de reestruturação das fases amorfas dos resíduos envelhecidos (7-21 anos) em fases cristalinas mais ordenadas; (v) a ausência de indícios de carbonatação de Ca-arsenatos; (vi) a presença predominante da espécie As(V), definida através de espectroscopia XANES. Os resultados globais desse capítulo sugerem que frações de arsênio possam ter sido lixiviadas ao longo do tempo (juntamente com a dissolução parcial de gesso), principalmente em resíduos mais antigos, e parcialmente re-fixados através de adsorção sobre o material remanescente contendo ferro em excesso.

O capítulos 4 e 5 deste trabalho de Tese envolveram materiais de arsênio sintetizados em laboratório, utilizando-se reagentes químicos puros. No Capítulo 4, foram realizados estudos de síntese, caracterização e determinação da constante de solubilidade (K_{ps}) de uma fase composta por arsenato de alumínio. Foi proposta a

fórmula $\text{AlAsO}_4 \cdot 3,4\text{H}_2\text{O}$ para o material amorfo resultante, que apresentou dissolução congruente em pH 2,7, e dissolução incongruente acima deste valor. Um valor de K_{sp} correspondente a $10^{-17,9 \pm 0,07}$ a 25 °C foi encontrado para esse composto, e equivale a uma ordem de grandeza inferior à solubilidade registrada na literatura para a fase $\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Diversos co-precipitados Fe(III)-As(V) foram sintetizados (Capítulo 5) em diferentes condições de pH e relações molares Fe/As. A quantidade de arsênio especificamente adsorvido foi avaliada através da lixiviação com solução de fosfato, que indicou um incremento relativo da adsorção com o aumento do pH de 1,5 para 8,0 (Fe/As=1:1), e uma alteração pouco significativa desse parâmetro com o incremento da relação Fe/As (de 1:1 para 4:1). Quando os resultados da lixiviação foram comparados com as quantidades de arsênio residual nas soluções de síntese, observou-se que a menor e a maior remoção do As nos sistemas de coprecipitação não poderiam ser relacionadas com a predominância dos mecanismos de adsorção ou precipitação. A análise dos produtos da decomposição térmica parcial dos coprecipitados, permitiram inferir: (i) o incremento das quantidades relativas de ferrihidrita e de arsênio adsorvido, nos sólidos obtidos de soluções iniciais com proporções molares Fe/As=1:1; (ii) a presença de fases Fe(III)-As(V) amorfas e hidratadas (apresentando razão Fe/As = 2:1 ou 3:1 em suas composições), além da espécie $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, a partir de soluções com Fe/As = 2:1 e 4:1 (pH 4). Os resultados alcançados nesse trabalho permitiram assumir que o incremento de ambos, remoção de arsênio e estabilidade, são relacionados com a natureza dos precipitados formados durante o processo de coprecipitação e não com o mecanismo de fixação do arsênio, como amplamente discutido na literatura.

No Anexo I, foi demonstrada a aplicabilidade da radiação microondas para a digestão de amostras ambientais, em sistema fechado, mesmo aquelas amostras contendo elevados teores de elementos tóxicos, como é o caso dos resíduos industriais de arsênio abordados neste trabalho. O tratamento estatístico dos dados levantados através dos testes de (i) adição/recuperação e (ii) adição de padrões, demonstrou as eficiência e acurácia do procedimento escolhido para a abertura das amostras de resíduo, e subsequente determinação de As total através de espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). Este procedimento compôs-se de uma mistura

ácida ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3 + \text{HF}/\text{H}_3\text{BO}_3$), recipientes fechados de alta-pressão e incidência de radiação microondas.

Finalmente, Os coprecipitados amorfos abordados no capítulo 5, foram investigados no Anexo IV quanto ao comportamento da área superficial específica (ASE) dos materiais, frente às condições de síntese (pH, proporção molar Fe/As e meio – sulfato x cloreto) e do tratamento pós-síntese (procedimento de lavagem). A ASE apresentou resultados mais baixos para valores extremos de pH (pH 1,5 e 8,0, Fe/As=1:1), da ordem de $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Os valores de área mais elevados foram verificados em pH 4 e 6 (83 a $85 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) o que pode ser relacionado ao incremento da quantidade de ferrihidrita com o pH, contra a elevada quantidade de As ocupando sítios de adsorção em meio alcalino. A ASE aumentou também com o incremento da relação Fe/As, passando de $83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Fe/As=1:1) para $129 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a 4:1 (Fe/As=1:1), o que pode ser atribuído à formação de schwertmannita em meio sulfato. Em meio cloreto, com o aumento da concentração de ferrihidrita em lugar da presença de schwertmannita, o incremento da ASE foi ainda mais elevado ($259 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Além dessas observações, foi verificado que um procedimento de lavagem mais intensiva (realizado sob controle de condutividade das soluções aquosas) incrementou a área superficial dos coprecipitados Fe(III)-As(V), em até 70%, o que foi correlacionado com processos de dessorção de anions sulfato ou cloreto, sendo que a lixiviação de As foi pouco representativa nesse caso.

6.2. CONTRIBUIÇÕES DESTE TRABALHO

O tema deste trabalho de Tese enquadra-se no contemporâneo paradigma ambiental da atividade mineiro/metalúrgica. Essa atividade tem focalizado esforços para gerenciar resíduos provenientes do beneficiamento mineral, de forma a minimizar os impactos ambientais provocados por elementos tóxicos, como o arsênio. O desenvolvimento do trabalho de Tese foi baseado no estado da arte de avaliação da composição de fases e estabilidade de resíduos de arsênio, que constituem passivos ambientais de grande porte no beneficiamento de minérios sulfetados, como a maioria dos minérios de ouro. O tema adotado apresenta interesse global, uma vez que a coprecipitação de As com Fe(III) em excesso - conhecido como *processo ferrihidrita* – constitui o processo mundialmente mais disseminado para a remoção/disposição do arsênio a partir de efluentes industriais.

Do ponto de vista da inserção local, a distribuição do arsênio em resíduos da mineração de ouro foi abordada de forma original, no âmbito do Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais, onde se concentram importantes anomalias naturais e antrópicas de arsênio na região. Do ponto de vista prático-industrial, foi proposto um protocolo de extração seqüencial elaborado especificamente para a composição de fases dos resíduos industriais de arsênio investigados, levando-se em conta a natureza de sua gênese. Quando comparado ao tradicional ensaio de lixiviação *TCLP*, o protocolo analítico adotado foi capaz de avaliar de forma bastante abrangente o potencial de mobilidade do As a partir de depósitos de resíduos dispostos preteritamente entre 7 e 21 anos.

A presente Tese apresenta um avanço no entendimento da constituição e estabilidade de coprecipitados amorfos Fe(III)-As(V), que têm sido debatidas nos últimos 20 anos. A estratégia utilizada para alcançar tal resultado baseou-se na conjugação de técnicas analíticas usuais (DTA/TG, DRX, MEV/EDS e ensaios de lixiviação) utilizada de forma pioneira para o estudo desse tipo de material. Em adição à fase amorfa $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, os resultados indicaram a presença de outros arsenatos de ferro amorfos (apresentando relação molar Fe/As > 1:1) em coprecipitados obtidos em pH ácido, quando ferro é utilizado em excesso. A presença dessas fases foi relacionada ao incremento da remoção do As em tais sistemas, e representa uma quebra de

paradigma em relação à literatura, essencialmente a favor do mecanismo da adsorção específica do arsênio sobre a superfície da ferrihidrita presente nesses coprecipitados.

A estimativa da K_{sp} de uma fase amorfa de arsenato de alumínio apresentada neste trabalho, pode contribuir para o enriquecimento de bancos de dados de modelos geoquímicos, uma vez que dados termodinâmicos de fases afins são escassos e remontam à década de 1950.

A estratégia utilizada para avaliar o comportamento da área superficial dos coprecipitados Fe(III)-As(V) também foi pioneira, principalmente em relação ao tratamento pós-síntese (procedimentos de lavagem). O incremento da área superficial dos materiais diante de uma lavagem mais eficiente, pode ser importante em termos da retenção do arsênio em resíduos industriais, em caso de eventual remobilização posterior.

Por fim, ressalta-se a aplicação de procedimento analítico (Anexo I) rápido e preciso para a quantificação de As em amostras contendo valor elevado desse elemento e apresentando natureza e concentrações distintas daquelas apresentadas pelos padrões de referência comerciais. O protocolo foi utilizado para a análise dos resíduos foco do presente trabalho de Tese, que apresentou um importante apelo da Química Analítica Quantitativa. Em termos de rotina de laboratório, foram demonstradas as vantagens da radiação microondas para a abertura de amostras ambientais, mesmo aquelas contendo elevadas quantidades de elementos tóxicos (e voláteis) como o arsênio. Comparada ao decantado procedimento de abertura em chapa elétrica, as principais vantagens demonstradas foram a agilidade do procedimento analítico e a exatidão dos resultados. Dentro deste contexto, foi também demonstrado o uso de ferramentas estatísticas para validar um procedimento analítico quando da ausência de padrões de referência.

6.3. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- i. Através do uso de extração sequencial, avaliar o potencial de mobilidade do As em resíduos químicos similares àqueles investigados neste trabalho, porém com idades de geração ou disposição mais recentes.
- ii. Construir isotermas de adsorção de As(V) para as amostras de resíduos industriais investigadas neste trabalho, a fim de avaliar a capacidade extra de fixação do As, por parte desses materiais.
- iii. Construir isotermas de adsorção de As(V) para as amostras de coprecipitados Fe(III)-As(V) sintetizados neste trabalho, antes e após a remoção de gesso, com o mesmo propósito relatado acima
- iv. Investigar a presença de soluções sólidas (como exemplo $(Ca,Fe)AsO_4$, ou $(Al,Fe)AsO_4$) nas amostras de resíduos industriais abordadas neste trabalho.

6.4. PUBLICAÇÕES GERADAS A PARTIR DESTE TRABALHO DE TESE

Trabalhos publicados em Anais de Congresso

- i.* Pantuzzo F.L. & Ciminelli, V.S.T. (2007). Extração Seqüencial para Avaliar o Poencial de Remobilização de Arsênio a Partir de Depósitos Antigos de Rejeito. *Em: XI CBGq – Atibaia - SP, outubro 2007.*
- ii.* Pantuzzo F.L., Ciminelli, V.S.T.; Braga, I. (2007). Especificação do Arsênio em Lamas Arsenicais. *Em: XXII ENTMMME/VII MSHMT – Ouro Preto-MG, novembro 2007.*
- iii.* Pantuzzo F.L., Ciminelli, V.S.T.; De Brito, W. (2008). New Evidences for the Role of Precipitation and Adsorption During Fe(III)-As(V) Coprecipitation. *Em: Hydrometallurgy 2008. Phoenix/Arizona, E.U.A. Agosto de 2008.*

7. ANEXOS

ANEXO I

A fast and accurate microwave-assisted digestion method for arsenic determination by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) in mining residues

ABSTRACT

A fast and accurate method for arsenic determination in complex mining residues by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) has been developed. Three digestion methods were evaluated: an open-vessel digestion using a mixture of HCl:HNO₃:HF acids (Method A) and two microwave digestion methods using the tri-acid mixture under medium and high-pressure conditions (Method B and Method C). The matrix effect was investigated by means of standard addition. Accurate results were obtained with high-pressure microwave digestion, whereas a significant positive matrix effect was observed with the open-vessel method. The compared means obtained from external and from standard addition calibration curves were statistically different (at 95% confidence level) for the open-vessel digestion (p-value=0.007) and statistically equal (p-value = 0.122) for the high-pressure, microwave digestion. The low pressure, microwave digestion (Method B) was discarded due to incomplete dissolution of the samples. The fast and easy execution has been proved to be additional advantages of the selected method in comparison with the conventional open-vessel digestion.

Keywords: Flame atomic absorption spectrometry, Arsenic determination; Arsenic residues.

INTRODUCTION

The mobility of trace elements in soils has been increasingly accessed by selective extraction protocols (Väisänen *et al.*, 2002). An adequate digestion method of the samples is essential to guarantee a reliable assay of the element in the various extraction stages (Loska and Wiechuła, 2006). Wet and dry-ash digestions performed in open vessels are very often employed due to the simplicity of required facilities. However, due to limitations such as long-processing time and risks of contamination of analytes, the digestion procedures using microwave energy have been increasingly being used (Ivanova *et al.*, 2001; Tuzen *et al.*, 2004). In addition to overcome the previous limitations, the microwave-assisted dissolution of the sample in closed vessels prevents losses due to volatilization (Schramel *et al.*, 1997; Jian *et al.*, 2000; Loska and Wiechuła, 2006). Microwave digestion also requires lower amount of samples and reagents, thus preventing the decrease of sensitivity associated with the dilution of analytes (Sandroni *et al.*, 2003).

The efficiency of digestion/extraction methods for total arsenic or arsenic species determinations by spectroscopic techniques has been discussed in various publications (Demesmay and Ollé, 1997; Cai *et al.*, 2000; Väisänen *et al.*, 2002; Tuzen *et al.*, 2004; Niemelä *et al.*, 2005, Loska and Wiechuła, 2006). The main investigated parameters are the origin and nature of the sample, the As content, the digestion/extraction methods and the spectroscopic technique used for As determination. In almost all of the previous works certified Standard Reference Materials (SRM) with matrix composition similar to the corresponding focused samples were used in order to validate the results. In studies involving the efficiency of the samples digestion with the aid of micro-wave radiation for the determination of toxic elements, it is common to comparison among different acid mixtures. However, the effect of the vessel type (i.e. medium pressure x high pressure) used for the sample opening is not emphasized usually. In the present work two microwave-assisted and an open-vessel digestion methods were compared for the determination of arsenic from mining residues by flame atomic absorption spectroscopy (FAAS). In the absence of a similar SRM material with the composition and the high estimated arsenic level (\approx 1.5-5.0% As) of the samples, the selection of the analytical protocol was based on the results from standard addition-recovery tests and the standard-addition calibration method.

EXPERIMENTAL

The samples were produced in an effluent treatment unit of a gold beneficiation plant. A total of nineteen samples of arsenic residues were collected according to a procedure described in Chapter 3. The material was sampled through eleven drilled boreholes. The samples were placed in plastic bags and later dried at 40 °C, homogenized and sieved to 53 μm (< 200 mesh Tyler) prior to chemical analysis.

The open-vessel digestion was performed by contacting 500 mg (0.1 mg precision) of arsenical residues with a mixture of HCl:HNO₃:HF (15:5:10 mL) in a Teflon vessel. This mixture was heated at 120 °C for 4h to dryness. The residue was then re-dissolved with HCl (5 mL) and diluted with water to a final volume of 100 mL. The microwave digestion conditions (Table A.I.1) were obtained from those reported by Ivanova *et al.* (2001) and Vieira *et al.* (2005). Two digestion procedures were run using Teflon closed-vessels (high-pressure closed vessel – method A and medium-pressure closed vessel – method B). A mass of 100 mg (0.1 mg precision) of sample was heated in the acid mixture of HNO₃:H₂O₂: HF (4:2:2 mL). After cooling in a water-bath, 500 mg of H₃BO₃ were added to the vessel and the heating program (Table A.I.1) was runned again. The resultant solutions were diluted to a final volume of 50 mL. The microwave digestions were performed by a Milestone model MLS 1200 MEGA equipped with a HPR1000 and HPR600 rotor for six and ten closed-vessels.

The standard-addition method was selected to evaluate the matrix effect on arsenic quantification due to the difficulties in finding an analogue Standard Reference Material (SRM). Arsenic recovery was also evaluated by standard addition in approximately 10% and 90% of the estimated total arsenic in the sample, as recommended for spike-tests. For performing these procedures, sub-samples (triplicates) of a sample randomly selected were opened by each digestion method and evaluated in detail.

All reagents used in this study were analytical-reagent grade. Arsenic calibration and spike were both performed from a Merck standard stock solution (1000 mg As.L⁻¹). Solutions were prepared with ultra-pure water purified in a Milipore, Bedford, Massachusetts, USA model Milli-Q_{PLUS} system. Hydrochloric acid (37% v/v), HNO₃ (65% v/v) and HF (40% v/v), H₂O₂ and H₃BO₃ were supplied by MERCK.

A Perkin Elmer, Norwalk, Connecticut, USA model AAnalyst 300 flame atomic absorption spectrometer, equipped with a deuterium background correction system was used for arsenic determination. All measurements were performed at 193.7 nm; the monochromator spectral bandpass was set at 0.7nm with specific arsenic electrodeless discharge lamp (EDL) operated at 300 mA. The flame of Air-acetylene was used for atomization as recommended by the manufacture.

Table A.I.1: Microwave oven program applied in the digestion of -residues digestion

Step	Power (W)	Time (min)
1	250	5
2	400	5
3	500	5
4	600	10
5	300	5
Vent	-	10

RESULTS AND DISCUSSION

The studied materials consisted of a complex industrial chemical precipitates, with high arsenic levels (1.5% - 5.0% As_{total}). Gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) was the major constituent (50%-70% w/w) followed by amorphous Fe(III)-arsenate coprecipitate (30%-40% w/w) and smaller concentrations of Ca(II)-arsenates phases and Al(III)-arsenate coprecipitate.

Comparison of the Digestion Methods

Arsenic concentrations were firstly determined by FAAS using an analytical curve prepared with arsenic standard solutions in acid media. The results are presented in Table A.I.2. The total arsenic concentrations obtained from open-vessel digestion (Method-A) and from microwave digestion using medium pressure closed-vessels (Method-B) were identical. These two results were lower than the As concentration obtained from microwave digestion in high pressure closed-vessels (Method-C). The Variance Analysis (ANOVA) rejects the hypothesis of equality of the means from the first two methods and method C (with α -level of 5%, p-value = 0.0208). The Tuckey

test confirms that arsenic concentration from Method C digestion is higher statistically than from the other digestion procedures. A very small amount of solids in suspension indicated an incomplete digestion of the samples using median pressure closed vessels (method B). As the Method A procedure led to a complete digestion, the similar arsenic values obtained by the methods A and B indicates that it might have occurred some arsenic loss by volatilization during open-vessel digestion in hot plate. The results slightly higher from the method-C digestion are explained by the complete dissolution of the samples.

The analytical accuracy of the digestion methods were evaluated by the addition-recovery test and the standard-addition method. The recovery tests (Table A.I.3) showed a negligible matrix effect under 10% arsenic standard additions for all three digestion methods. The arsenic excess recovered changed from 9.4% (open vessel method) to 10.8% (microwave-method C). For the 90% arsenic standard addition, the matrix effect from open-vessel method has been quite significant, reaching a recovery of 130.7 As %. The arsenic amount in excess in this case was attributed to the contamination during digestion in open-vessels and from the high acid volume (total of 35 mL of a not ultra-pure reagent) used in this opening procedure. For the microwave digestions according to the Methods B and C the recovered arsenic at 90% addition was 82.2% and 83.4% respectively, again showing a negligible (<10%) matrix effect.

Table A.I.2: Total As amount (mg.kg^{-1}) of a residue sample determined by FAAS using external calibration curve, after different digestion procedures (mg.kg^{-1}).

Digestion Method	As _{total} Measurements	Statistic of As _{total}
Method-A (Open-vessel in hot plate)	3.57	3.58 ±0.02
	3.60	
Method-B (microwave energy; median pressure closed-vessel)	3.57	3.82±0.14
	3.70	
	3.78	
Method-C (microwave energy; high pressure closed- vessel)	3.97	3.58±0.05
	3.58	
	3.53	
	3.62	

Table A.I.3: Addition-recovery tests (10% and 90%) a sample of arsenical-residue.

Digestion Method	As _{total} (mg.kg ⁻¹) [n=3]	Recovery Test			
		As _(total+10%) (mg.kg ⁻¹) [n=3]	As _(Recovered) (%)	As _(total+90%) (mg.kg ⁻¹) [n=3]	As _(Recovered) (%)
A	3.58 ±0.02	3.92 ±0.06	9.4	8.26 ±0.04	130.7
B	3.70±0.08	4.03±0.10	9.0	6.79±0.21	83.4
C	3.58±0.05	3.96±0.03	10.8	6.52±0.15	82.2

The results for each digestion procedures are listed in Table A.I.4 together the corresponding results from external calibration curves. The parameters have been statistically compared by the *t-student* test using α -level of 0.05. For the open-vessel digestion (Method-A) the means 3.58 and 3.76 were statistically different among themselves (p -value = 0.007). For the Method-B the hypothesis of equality between the means (3.82 x 3.97) was confirmed at α -level of 5% (p -value =0.122). The same conclusion was reached for the Method-C since the external and standards addition curves presented a same means and a p -value of 0.909.

The findings from the addition-recovery tests and from the standard-addition method indicated that the digestion by assisted microwave radiation in closed, high-pressure vessels constituted the best procedure for arsenic determination in the studied As-residues. This method was applied for As determination in 19 selected samples.

The total arsenic concentration in the residues is shown in Table A.I.5. The digestion has been carried out in duplicate. Arsenic concentration varied from 2.75 to 4.74 % with an average of 3.84±0.70 % and a relative standard deviation of 18.1%.

Table A.I.4: Comparison between As results of a As-residue sample obtained from external calibration curves and calibration curves from standards addition-method.

Digestion Method	External Calibration Curve		Spike-Calibration Curve	
	As _{total} Measurements (mg.kg ⁻¹)	Statistic of As _{total} (mg.kg ⁻¹)	As _{total} Measurements (mg.kg ⁻¹)	Statistic of As _{total} (mg.kg ⁻¹)
A	3.57	3.58 ± 0.02	3.77	3.76 ± 0.06
	3.60		3.70	
	3.57		3.82	
B	3.70	3.82 ± 0.14	4.00	3.97 ± 0.02
	3.78		3.96	
	3.97		3.96	
C	3.58	3.58 ± 0.05	3.57	3.58 ± 0.02
	3.53		3.56	
	3.62		3.59	

Table A.I.5: Total As amount obtained for all As-residues by FAAS after digestion with the Microwave as Method-B in this work.

Sample	As_{total} (%)
C-01	3.15 ± 0.01
C-02	4.13 ± 0.09
C-03	4.58 ± 0.04
C-04	3.61 ± 0.11
C-06	4.57 ± 0.05
C-07	4.94 ± 0.08
C-08	3.55 ± 0.13
C-09	4.39 ± 0.07
C-10	2.95 ± 0.05
C-11	3.98 ± 0.06
C-12	4.72 ± 0.08
C-13	3.47 ± 0.06
C-14	4.23 ± 0.06
C-15	4.57 ± 0.23
C-16	3.00 ± 0.04
C-17	2.75 ± 0.03
C-18	3.13 ± 0.04
C-19	3.44 ± 0.16

CONCLUSIONS

The microwave digestion using high pressure, closed vessels was the statistically best procedure for arsenic determination in complex residues from a gold mining plant. The digestion carried out in open-vessels onto hot-plate presented contamination and matrix effect. The faster and easier execution of microwave digestion has been additional advantages in comparison with the traditional open-vessel method.

REFERENCES

- Cai.Y.; Georgiadis, M.; Fourtquirean, J. (2000). Determination of arsenic in seagrass using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta (PartB)*, 55, 1411-1422.
- Demesmay, C. and Ollé, M. (1997) Application of microwave digestion to the preparation of sediment samples for arsenic speciation. *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, 357, 1116-1121.
- Francesconi, K.A. and Kuehnelt, D. (2004). Determination of arsenic species: a critical review of methods and applications, 2000-2003. *Analyst*, 129, 373-395.
- Ivanova, J.; Djingova, R.; Korhammer, S.; Markert, B. (2001). On the microwave digestion of soils and sediments for determination of lanthanides and some toxic and essential elements by inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Talanta*, 54, 567-574.
- Jian, L.; Goessler, W.; Irgolic, E. K. J. (2000). Mercury determination with ICP-MS: signal suppression by acids, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 366, 48-53.
- Loska, K.; Wiechuła, D. (2006). Comparison of sample digestion procedures for the determination of arsenic in bottom sediment using hydride generation AAS. *Microchim Acta*, 154, 235-240.
- Niemelä, M.; Kola, H.; Perämäki, P.; Piispanen, J.; Poikolainen, J. (2005). Comparison of microwave-assisted digestion methods and selection of internal standards for the determination of Rh, Pd and Pt in dust samples by ICP-MS. *Microchim Acta*, 150, 211-217.
- Sandroni, V.; Smith, C.M.M.; Donovan, A. (2003). Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis. *Talanta*, 60, 715-723.

- Schramel, P., Wendler, I. Angerer, J. (1997). The determination of metals (antimony, bismuth, lead, cadmium, mercury, palladium, tellurium, tin and tungsten) in urine samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 69, 219-223.
- Tuzen, M.; Sari, H.; Soylak, M. (2004). Microwave and wet digestion procedures for atomic absorption spectrometric determination of trace metals contents of sediment samples. *Analytical letters*, 37, (9), 1925-1936.
- Väisänen, A.; Suontamo, R.(2002a). Comparison of ultrasound-assisted extraction, microwave-assisted acid leaching and reflux for the determination of arsenic, cadmium, and copper in a contaminated soil samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 739-742.
- Van Elteren, J.T.; Slejkovec Z.; Arcon, I.; Glass, H-J. (2006). An interdisciplinary physical-chemical approach for characterization of arsenic in a calciner residue dump in Cornwall (UK). *Environmental Pollution*, 139, 477-488.

Anexo II

Ensaio de Reprodutibilidade para a Extração Seqüencial Utilizada no Capítulo 3

AMOSTRA-TESTE 2										
$n^{(1)}$	$As^{(2)}$ (%)	PASSOS DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL							Σ (%)	Recuperação ⁽³⁾ (%)
		1	2	3	4	5	6	7		
1	3.55	0.56	0.06	0.43	6.48	23.84	0.78	0.02	3.21	90.5
2	3.80	0.49	0.05	0.75	8.75	24.15	0.58	0.02	3.48	91.5
3	3.75	0.68	0.07	0.57	5.70	27.30	0.59	0.01	3.53	94.0
4	3.65	0.70	0.08	0.61	6.86	25.85	0.58	0.02	3.49	95.5
μ	3.69	0.61	0.07	0.59	6.95	25.29	0.63	0.02	3.43	92.9
σ	0.11	0.10	0.01	0.13	1.30	1.61	0.10	0.01	0.14	-
RSD (%)	2.89								4.20	-

Observações

1. Número de replicatas. μ = média aritmética; σ = desvio-padrão; RSD = desvio-padrão relativo.
2. Teor de As total na massa bruta de amostra;
3. Recuperação total de As, em relação ao teor total na amostra de massa bruta.

Anexo III – Balanço de Massa da Extração Seqüencial

AMOSTRA - TESTE														
Massa Amostra	Massa membrana	Massa memb. + am. Sg	Massa final membrana	Estágio da ESEQ	V _{extrator}	V _{aliq. Extr.}	V _{balão}	Resultado - ESEQ -	Resultado MB	Massa As aliq. MB	Massa As extraída	Massa As extraída	Total massa As extraída	Total m _{RS} extr. p1
(g)	(g)	(g)	(g)		(mL)	(mL)	(mL)	(mg As.L ⁻¹)	(mg Askg. ⁻¹)	(mg)	(mg)	(%)	(%)	(%)
1.003	0.0872	0.4403	0.0895	1	1000	1	1	0.485	45720	45.86	0.49	1.06		
1.003	0.0872	0.4403	0.0895	2	25	10	100	0.544	45720	45.86	0.14	0.30		
1.003	0.0872	0.4403	0.0895	3	25	10	100	9.77	45720	45.86	2.44	5.31	98.3 ²	64.8 ³
1.003	0.0872	0.4403	0.0895	4	45 ¹	10	50	47.19	45720	45.86	10.62	23.10		
1.003	0.0872	0.4403	0.0895	5	25	10	100	124.66	45720	45.86	31.17	67.81		
1.003	0.0872	0.4403	0.0895	6	25	10	100	1.18	45720	45.86	0.30	0.64	Massa residual ⁴	
1.003	0.0872	0.4403	0.0895	7	25	10	100	0.20	45720	45.86	0.25	0.11	(g)	%
4.57%													0.0221	2.2

Observações

1. Volume de extrator utilizado no passo 4 (fração de arsênio *fortemente adsorvido*). Considera-se a soma: 25mL (utilizados para a extração em si) + 20 mL (utilizados como lavagem para compensar readsorção do As, previamente ao passo (5) consecutivo).
2. Massa total de arsênio recuperada ao final da extração seqüencial, em relação ao teor encontrado na massa bruta de amostra.
3. Decaimento total da massa original de resíduo, após a solubilização com água no passo 1 da ESEQ.
4. Massa remanescente de resíduo após o passo 6 da ESEQ.

ANEXO IV

The effect of pH, Fe/As ratio, sulfate and chloride media and post SYNTHESIS PROTOCOL on the Specific Surface Area of Synthetic Fe(III)-As(V) Precipitates

ABSTRACT

A study was driven focusing the effect of pH, Fe/As molar ratio/media, and post-synthesis protocol, onto specific surface area (SSA) of amorphous Fe(III)-As(V) coprecipitates. For the solids prepared from solutions poor in iron (i.e. Fe/As=1:1), the surface area was shown to increase quickly, from $16 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ at pH 1.5 to $82 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ at pH 4, and $84 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ at pH 6. This behavior was correlated directly with the increase of ferridyrite amount at $\text{pH} \geq 4$. Surface area values of $35 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ and $15 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ were respectively found at pH 7.5 and pH 8. The fast decrease of SSA from pH 6 to pH 8 was attributed to a saturation of sorption sites due to a high concentration of arsenate ions sorbed onto ferrihydrite surface. As the Fe/As ratio increased from 1:1 to 4:1 (pH 4), the SSA increased respectively from $82 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ to $129 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. This enhance was related with the presence of schwertmannite formed from Fe/As=4:1 solutions in sulfate media. A solid formed from chloride media in the same conditions (pH 4, Fe/As=4:1) showed the largest surface area ($259 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). This larger value was attributed to the presence of ferrihydrite instead of schwertmannite. In order to answer how adsorbed anions from synthesis process affect the surface area of the neo-formed coprecipitates, a post-synthesis treatment (Method B) was applied. The solids were submitted to an intensive washing under electrical conductivity control of the aqueous solutions. The conductivity decreased step by step as sulfate (or chloride) ions were being released, whereas arsenate and Fe(III) leaching have been little significant (<7% of initial concentration). The SSA values increased for all samples, and this behavior was correlated to the desorption of sulfate (or chloride) anions forming outer-sphere surface complexation. The largest SSA enhance (from 25% to 135%) corresponded to the solids with largest initial S (or chloride) amounts (e.g. pH4, Fe/As=4:1, $S_{\text{initial}} = 1.52\%$; $\Delta S = -78\%$; $\Delta \text{SSA} = +135\%$). The findings demonstrated that the removal of adsorbed ions should be carried out before surface area determination of Fe(III)-arsenate coprecipitates.

Key words: Specific surface area, arsenate, sorption, Fe(III)-As(V) coprecipitates.

INTRODUCTION

It is well established that an effective arsenic removal from industrial effluents takes place by coprecipitation with Fe(III) ions in excess ($\text{Fe/As}_{\text{molar ratio}} > 3$ or 4). The resulting arsenic materials are amorphous when generated in non-hydrothermal conditions. The hydrolysis of the iron in excess leads to ferrihydrite (Jia et al., 2006), together with other poorly ordered iron–arsenate phases (Pantuzzo et al., 2008). As a consequence of its fine-grained nature, ferrihydrite (FH) shows a high specific surface area (SSA), typically in a range of 200 to 300 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ from BET (N_2) analysis (Jambor and Dutrizac, 1998).

Over the past two decades, various investigations were carried out aiming to identify the best conditions (i.e., pH and Fe/As molar ratio) for the efficient arsenic removal/stability through iron-arsenate coprecipitation. However, the surface area of the resulting co-precipitates has been little emphasized. (Carlson *et al.*, 2002) prepared a series of coprecipitates mixing arsenate/sulfate solutions with Fe(III) salt (pH~2) to define the boundaries of schwertmannite (SCH) stability in the presence of increasing amounts of arsenic. This phase constitutes an amorphous iron oxy-hydroxy sulfate mineral formed from sulfate-rich solutions in acid pH, from 2.0 to 4.5 (Bigham *et al.*, 1990). The authors observed the decrease of the SSA of the pure schwertmannite ($184 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) with the increase of As/(As+S) molar ratio (e.g. $104 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ for As/(As+S) = 0.8). Violante *et al.*; (2007) observed that Fe(III)-As(V) coprecipitates formed from Fe/As = 100 solutions and aged at 50°C between 30 and 210 days, presented larger hematite and goethite concentration, in detriment of ferrihydrite. The surface area of the samples significantly decreased in this case. For the samples obtained from Fe/As=10) solutions, ferrihydrite remained as the only observed phase after ageing, and the surface area decreased only 20% during the period.

It was also proposed that arsenate adsorption during ferrihydrite crystallization provokes a strong grain-size reduction, which improves arsenic removal due to the increase of available surface area (Waychunas *et al.*, 1993; Fuller *et al.*, 1993; Waychunas *et al.*, 1996). In a recent study, Jia and Demopoulos (2005) focused on the relationship between arsenic removal efficiency with (i) As-ferrihydrite sorption media (sulfate or nitrate) and (ii) removal procedure (As sorption on ferrihydrite or As-Fe(III) coprecipitation). In the both cases the surface areas values could not be correlated to

arsenic removal. The largest arsenic uptake (sulfate media and As-Fe coprecipitation) was not accompanied by the expected increment of the solid's surface area.

The influence of the conditions of arsenic removal on the specific surface areas of the recently-formed Fe-As co-precipitates has not been investigated in detail yet. In addition to the influence of the conditions of synthesis, it is possible that SSA is also affected by the pos-synthesis procedure adopted immediately after precipitation. The objectives of the present work was to evaluate the effect of pH, the Fe/As molar ratio and anions on the SSA of synthetic As(V)-Fe(III) amorphous solids. An experimental protocol was developed to remove adsorbed ions onto the neo-formed solids. The obtained surface areas before and after anions removal was evaluated as well.

EXPERIMENTAL

As(V)-Fe(III) Coprecipitation. Synthetic co-precipitates were prepared through titration of $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.1 mol.L^{-1} (250 mL) with different concentration of Fe(III) solutions to maintain the aimed Fe/As molar ratios (1:1, 2:1 and 4:1). Fe(III) solutions were previously obtained from oxidation of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.1 mol.L^{-1} using H_2O_2 30% under Eh control ($\approx 600\text{mV}$). The pH was controlled with 1.0 mol.L^{-1} NaOH to the desired values (pH 1.5, 4, 6 and 8). The suspensions were carefully stirred during the precipitation process and the resulting slurries were left still for 2h. Similarly a coprecipitate was prepared using FeCl_3 as iron source under initial Fe/As=4; oxidation of ferrous ion was not required in this case. The pH values were measured with a METROHM pH Meter model 713, using a METROHM combined glass electrode model 6.0220.100.

Solids Treatment. After precipitation, the As-Fe coprecipitates were submitted to two different wash procedures. In the conventional procedure (Method A), the slurry was vacuum-filtered (0.20 μm nylon membrane) and washed with deionized water (approximately 500 mL for 25 g of solids) directly on the filtration device. The materials were then dried at $40 \text{ }^\circ\text{C}$ during 3 days. In a modified wash procedure (Method B) the dried solids from the conventional procedure were submitted to further washing under electrical conductivity control. Suspensions containing 0.5g/45 mL (residue/deionized water) were placed in the centrifuge tubes, shaken and centrifuged at 8000 RPM. The conductivity of the supernatant phase was then measured and new

wash steps were performed with new water until constant conductivity. The materials were then dried at 40 °C during 3 days. The effects of pH and Fe/As molar ratio on the coprecipitates' surface area were carried out onto aliquots from this wash-procedure. The conductivity measurements were collected at room temperature with a DIGIMED device model DM-31 using a conductivity cell model DMC010M ($k=1 \text{ cm}^{-1}$).

Chemical Analyses and Instrumental Characterization. Chemical analysis of the coprecipitates was performed after *aqua-regia* digestion in micro-wave device. Fe, and As were analyzed by a Perkin Elmer flame-atomic absorption spectrometer (FAAS). Total S was determined using a LECO HF-100 Inductor Furnace/CS 244 Carbon/Sulfur - Determinator System. Leaching tests were performed with 0.1 mol.L^{-1} $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{HNO}_3$ (pH 5) solution through three consecutive steps in centrifuge tubes under shaking at 70 °C during 1h. After each step, the suspension was centrifuged and filtered to determinate As and Fe in the supernatant. The specific surface area (SSA) was obtained by a multipoint BET method using N_2 as adsorbate through a QUANTA CHROME instrument, model NOVA 1200. Diffuse reflectance infrared spectroscopy (DRIFT) spectra were obtained through a powered homogenization of the sample (5% mass) with KBR. Drift spectra were collected at room temperature with a range of $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, using a Perkin Elmer FT/IR spectrophotometer, model SPECTRUM 1000, under 64 scans accumulation and 4 cm^{-1} resolution. SEM/EDS analyses were performed with a JEOL JSM-6360LV scanning electron microscopy (SEM) coupled with a THERMONORAN Quest model X-ray energy dispersive spectrometer (EDS).

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of pH

Table A.IV.1 shows the BET/N_2 (adsorbent) specific surface area (SSA) and chemical compositions of the samples formed at pH 1.5, 4, 6 and 8 from Fe/As =1 solutions. Small amounts ($\leq 0.003 \text{ mol.kg}^{-1}$) of sulfur (S) were incorporated as sulfate in the solids at $\text{pH} \geq 4$. The sulfur amount in the solid prepared at pH 1.5 was $0.093 \text{ mol.kg}^{-1}$. The Fe/As ratio in the solids increased with the pH, from 1.04 at pH 1.5 to 1.87 at pH 8.0. The SSA value increased significantly from pH 1.5 ($16.2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) to pH 4 (82.1

$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). At pH 6, the surface area was equivalent ($84.1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) to that obtained at pH 4 and decreased abruptly to $15.1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ at pH 8. These results are related to a series of pH-dependent factors, discussed as follows.

Table A.IV.1: BET Specific surface area and chemical composition of synthetic Fe(III)-As(V) materials prepared at different pH.

Synthesis pH	Solids Properties					
	SSA ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Fe (mol. Kg^{-1})	As (mol. Kg^{-1})	S (mol. Kg^{-1})	Fe/As	Color (<i>visual</i>)
1.5	16.2	3.81	3.65	0.093	1.04	Pale-beige
4.0	82.1	4.49	3.64	0.002	1.23	Beige
6.0	84.1	4.44	3.46	0.003	1.28	Beige-brownish
8.0	15.1	4.96	2.65	< 0.002	1.87	Brown

The solids prepared from Fe/As=1 solutions at pH 1.5 were identified as amorphous ferric-arsenate, $\text{FeAsO}_4 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$ (Pantuzzo *et al.*, 2008). At $\text{pH} \geq 4$, arsenic coprecipitation was combined with adsorption on ferrihydrite (HFO) (Pantuzzo *et al.*, 2008). As mentioned previously, pure ferrihydrite shows typically high surface area. The presence of FH is correlated to the increase in surface area observed as pH increases from pH 1.5 ($16.2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) to pH 4 ($82.1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). The increase of SSA was accompanied by a corresponding change in the color of the materials, from pale-beige to beige (Table A.IV.1), which is consistent with the presence of ferrihydrite in the sample prepared at pH 4. As pH was continually increased, a larger amount of ferrihydrite was formed in detriment of amorphous iron arsenate amount. The rapid hydrolysis of Fe(III) solutions at room temperature, as performed in the present work, favors the precipitation of 2-line ferrihydrite as the main iron oxy-hydroxide (HFO) phase present in the Fe-As co-precipitates formed from pH 4 to pH 8. The presence of FH was confirmed combining thermogravimetric and X-ray diffraction analyses (Pantuzzo *et al.*, 2008). Therefore, it was expected a continuous increment of the SSA values for the coprecipitates formed at nearly neutral to alkaline. Nevertheless, the surface area remains nearly constant in the pH range from 4 to 6 and drops abruptly at pH 8 (Table A.IV.1). The decrease in surface area (Figure A.IV.1) was ascribed to the saturation of the sorption sites by arsenate surface complexation. The sorbed arsenate

amount (As_{ads}) has been accessed indirectly through ligand exchange with PO_4 solution. It was shown to increase from 5.7% at pH 1.5 to 85.4% at pH 8. Negligible Fe amount was removed in the leaching test ($< 0.01\%$ Fe_{total}), reflecting the high selectivity of PO_4 solution for the specifically sorbed AsO_4 (Pantuzzo *et al.*, 2008).

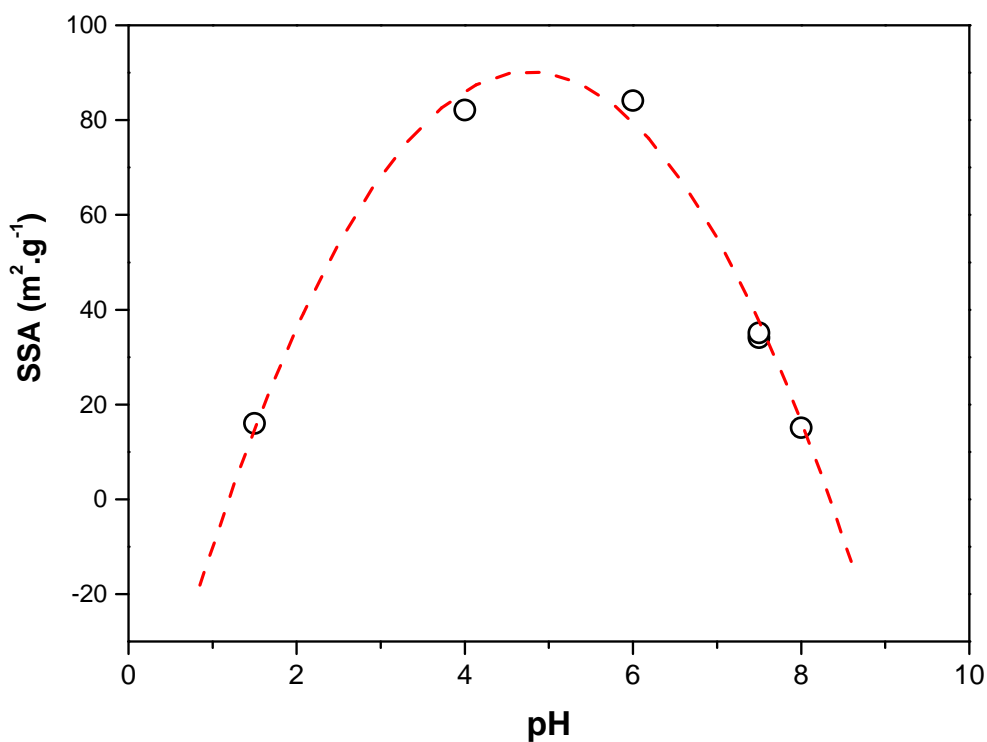


Figure A.IV.7.1: BET specific surface area (SSA) for synthetic Fe(III)-As(V) materials prepared at $T=25$ °C at different pH, from Fe/As=1 solutions.

Effect of Fe/As Molar Ratio and Media

Fe/As Molar Ratio (sulfate Media). The surface area (SSA) and chemical composition of the solids formed at pH 4 from sulfate media with different initial Fe/As molar ratio is shown in Table A.IV.2. As the Fe/As ratio increased from 1:1 to 4:1, the SSA also increased from 82.1 m².g⁻¹ to 129.1 m².g⁻¹. The increase in surface area from Fe/As = 1:1 to 2:1 was attributed to the relative large amount of 2-line ferrihydrite formed from iron(III) hydrolysis. For Fe/As = 4:1, the increase of SSA was attributed mainly to the presence of schwertmannite (SCH). BET surface area values as 180 m².g⁻¹ (Carlson *et al.*, 2002) and 154 m².g⁻¹ (Fukushi *et al.*, 2003) have been found for pure-synthetic SCH prepared at similar conditions. The presence of schwertmannite in the present work has been investigated with FTIR analysis (Figure A.IV.2). The solids showed typical bands of arsenate stretching around 830 cm⁻¹.

Table A.IV.2: BET Specific surface area and chemical composition of synthetic Fe(III)-As(V) materials prepared at pH 4 from sulfate solutions.

Initial Fe/As molar ratio	Fe(III)-As(V) co-precipitates					
	SSA (m ² .g ⁻¹)	Fe (mol. Kg ⁻¹)	As (mol. Kg ⁻¹)	Fe/As	S (mol. Kg ⁻¹)	As/(As+S)
1:1	82.1	4.49	3.66	1.23	< 0.001	1.00
2:1	104.7	5.60	2.63	2.13	0.16	0.94
4:1	129.1	6.19	1.43	4.32	0.33	0.57

The spectra of the sample from Fe/As=4 solutions included absorption bands due to sulfate at 970 cm⁻¹, 610 cm⁻¹, 1040 cm⁻¹, 1130 cm⁻¹ and 1210 cm⁻¹. A group of sulfate bands as those, together with OH stretching bands at 700 cm⁻¹ and 3300 cm⁻¹, typically defines the pure schwertmannite phase (Bigham *et al.*, 1990, Cornell and Schwertmann, 1996). For the Fe/As=4:1 coprecipitate, bands attributed to OH stretching were identified at 700 cm⁻¹ and 3230 cm⁻¹. The shift of the latter (from 3300 cm⁻¹) is attributed to the presence of arsenate. The band scattering and shift to lower values with the increase of AsO₄ content is reported by Carlson *et al.* (2002). As the arsenic concentration increases, the OH stretching band at 700 cm⁻¹ decreases and finally disappears for the sample with As/(As+S)=0.94 and Fe/As=2:2, as expected for a anion exchange mechanism.

The increase of surface area did not show a correlation with increase of arsenic adsorption at Fe/As ratio from 1:1 to 4:1. A value of 20% of a fixed arsenic was shown to be immobilized through adsorption (Pantuzzo *et al.*, 2008), whereas the specific surface area increased from $82.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ to $129.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

When an iron-chloride salt is used as iron source in coprecipitation at pH 4 and Fe/As = 4, ferrihydrite appears as the main iron oxy-hydroxide (HFO) instead of schwertmannite, the dominant HFO found in sulfate solutions. The relatively high surface area value ($259 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) of the coprecipitate prepared in chloride media is explained by the significantly high BET surface area of ferrihydrite (Jambor and Dutrizac, 1998) compared with that of schwertmannite (Carlson *et al.*, 2002; Fukushi *et al.*, 2003).

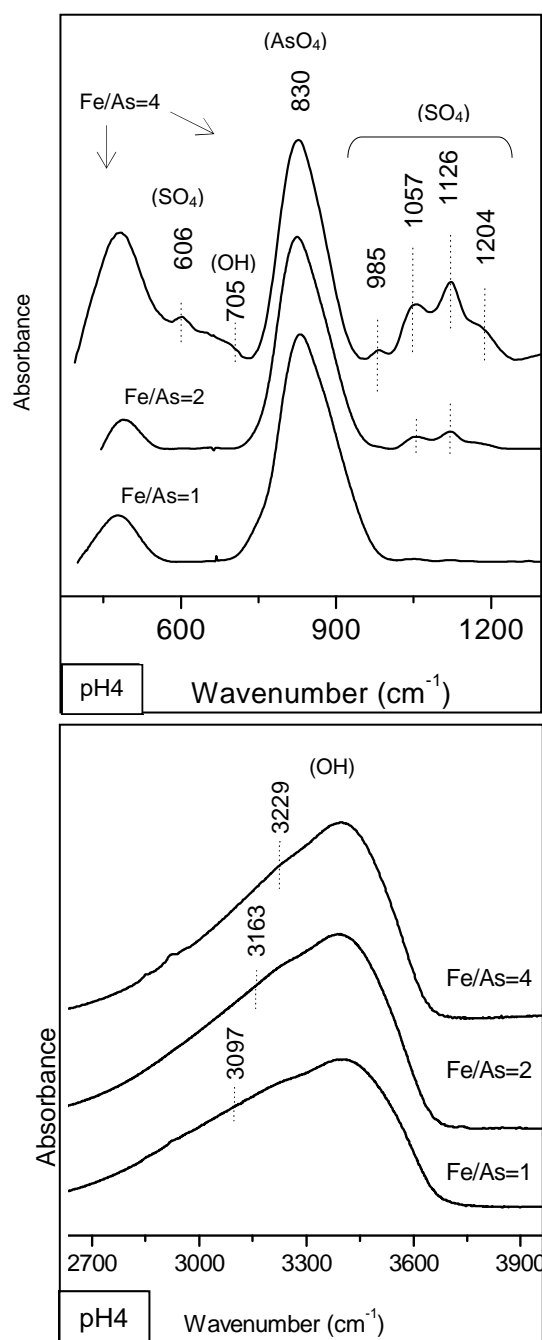


Figure A.IV.7.2: FTIR spectra (a. 400-1300 cm⁻¹; b. ~2700 – 3900 cm⁻¹) of the synthetic co precipitates prepared in sulfate media at pH 4 from different Fe/As molar ratio systems.

Effect of the post-synthesis protocol on Specific surface area of Fe (III) –As (V) coprecipitates

The overall morphology of a neo-formed solid is related to the conditions prevailing during synthesis, which affect supersaturation and in turn, the rates of nucleation and growth. The inverse relationship between surface area and grain-size of a solid material is well established (Cornell and Schwertmman, 1996). It is conceivable that the solid's surface area is also affected by the procedure adopted immediately after precipitation.

In the case of Fe(III)-As(V) coprecipitates, several experimental procedures have been adopted with the aim to study the solubility/stability of the solid phase as well as the efficiency of As removal. Little attention has been paid to the solid's surface area. Table A.IV.3 provides selected examples of the syntheses and post-precipitation treatment procedures reported in the literature. Values of specific surface are provided in some cases; these varied from 54 to 250 m²/g. The largest number was reported by Jia and Demopoulos (2005) for a sample prepared from Fe/As =4, pH 4, in sulfate solutions and contact time up to 12 months. Although the procedure for the separation and characterization of the coprecipitate has not been reported, the long contact time may have contributed to the settling of the very small particles, typical of Fe³⁺ hydrolysis, therefore favoring the final high surface area. Therefore, the significant variations in the reported SSA (Table A.IV.3) may be a result of the effect of both synthesis and the post-treatment conditions on the neo-formed solids.

The Point of Zero Charge (PZC) of ferrihydrite is reported to be within 7.9 (Charlet and Manceau, 1992) and 8.1 (Smith, 1998). The PZC of an Fe(III)-As(V) coprecipitate was measured at pH 6.3 (Violante et al. 2007). Therefore, the solids prepared at pH < 6 are expected to be positively charged, which favors anions adsorption through coulombic attraction (outer-sphere complexation). The coprecipitation is often carried out with excess iron. Nitrate, sulfate or chloride salts are the usual sources of ferric ion and therefore are available to be adsorbed on the coprecipitates-ferrydrite mixture. Chloride ions are adsorbed onto ferrihydrite essentially by electrostatic interaction, thus forming outer-sphere complexes (Baltpurvins *et al.*, 1996). Sulfate adsorption onto iron oxy-hydroxide from acid to alkaline pH is reported to occur through outer-sphere complexation (Persson and Lorgren, 1996;) inner-sphere complexation (Lefèvre and

Fédorof, 2006) and both (Peak *et al.*, 1999). The question is how does the presence of adsorbed anions affect the measured specific surface area of the Fe(III) - As(V) coprecipitates.

Table A.IV.3: Synthesis and post treatment conditions in Fe(III)-As(V) coprecipitation

Reference	Media	pH	(Fe/As) ₀	pH control	After-precipitation Treatment	SSA (m ² .g ⁻¹)	Obs
Krause & Ettel (1989)	SO ₄	5	1, 2, 4, 8,16, > 800	NaOH	Filtration, 2x distilled water, repulption, filtration, wash	-	1
Vircikova <i>et al.</i> (1995)	SO ₄	5	From 1.6 to 14.4 (in the solids)	NaOH	Filtration, wash (distilled water), dry at 110 °C	-	1
Jia <i>et al.</i> (2003)	SO ₄	4 and 8	2 – 8	NaOH	Filtration	-	2
Carlson <i>et al.</i> (2002)	SO ₄ + NO ₃	1.7 – 2.2	0:10 ³ to 10 ³ :0	-	24h in rest at 80°C with occasional shaking, 14d dialysis (deionized water) after cooling, frozen, freeze-dried	54-184	-
Jia <i>et al.</i> (2005)	SO ₄	4, 6, 8	2, 4 and 8	NaOH	6-12 months equilib. until [As] = cte.	250 (sample prepared at pH 4)	2
Violante <i>et al.</i> (2007)	NO ₃	4, 7, 10	10 ³ :0, 100, 10	NaOH (HNO ₃)	Suspension aged at 50 °C for 30d or 210d (pH readjustment every 7-10d),cooling, centrif., 5x wash (deionized water), Dialysis, freeze-drying, grindig to < 0.315mm.	116-154 (samples containing ferrihydrite as HFO phase)	-

Obs.: 1. Wash procedure not provided in detail ; 2. Wash procedure not provided .

In order to answer the previous question an experimental procedure was developed to remove the adsorbed ions. The results are shown in Figure A.IV.3. Method A indicates a conventional washing procedure that consists of percolating a volume of water (here 500mL) through the solids (25 g) retained on the (0.20 μm nylon membrane) filtration device. In Method B, the solids from the previous procedure were submitted to further washing under electrical conductivity control of the aqueous solution. Additional wash steps were performed with new water until constant conductivity was obtained. Figure A.IV.3 shows the drop of conductivity after sequential washing steps. The initial conductivity correlates well with surface charge and the excess iron (Fe/As ratio) using on arsenic precipitation. Figure A.IV.3(a) shows that the washing solution resulting from the conventional washing of solids precipitated at pH 8 have a very low conductivity, which remains unchanged after sequential washing. Being close to the expected PZC the solid does not attract cations or anions added during syntheses. The initial conductivity increases with the decrease of pH, as expected by the increase of the solid's positive surface charge below pH_{pzc} . Figure A.IV.3(b) shows the increase of conductivity with the increase of Fe/As ratio. The excess iron increases the amount of anions (sulfate) available for adsorption on the positively charged particles. The nature of these species, e.g. arsenate or sulfate, are discussed in the next paragraph.

Table A.IV.4 shows the variation of the Fe/As molar ratio, sulfur (S) amount and SSA corresponding to the first and last washing step indicated in Figure A.IV.3. One may observe the small Fe/As ratio variation (from 1.9% to 6.6%), which is a result of the small release of iron and arsenic in the sequential washing procedures. This means that the release of soluble iron and arsenic was negligible and did not contribute for the observed drop in conductivity. Therefore, the decrease of conductivity is due to the release of non-specifically adsorbed chloride and sulfate ions. Conversely, the sulfur amount decreased for all samples, changing from < 10% (sample from pH 8.0 – 1:1_(SO₄) system) to 89.4% (sample from pH 4.0 – 1:1_(SO₄) system). Considering that sulfur was added exclusively as sulfate ions, the release of this species correlates well with the decrease of conductivity shown in Figure A.IV.3 and the increase of SSA (Table A.IV.4). Once negligible iron and arsenate species have been dissolved during sequential steps, the decrease of conductivity can be ascribed to the desorption of sulfate or chloride ions forming non-specific surface complexes are easily exchangeable.

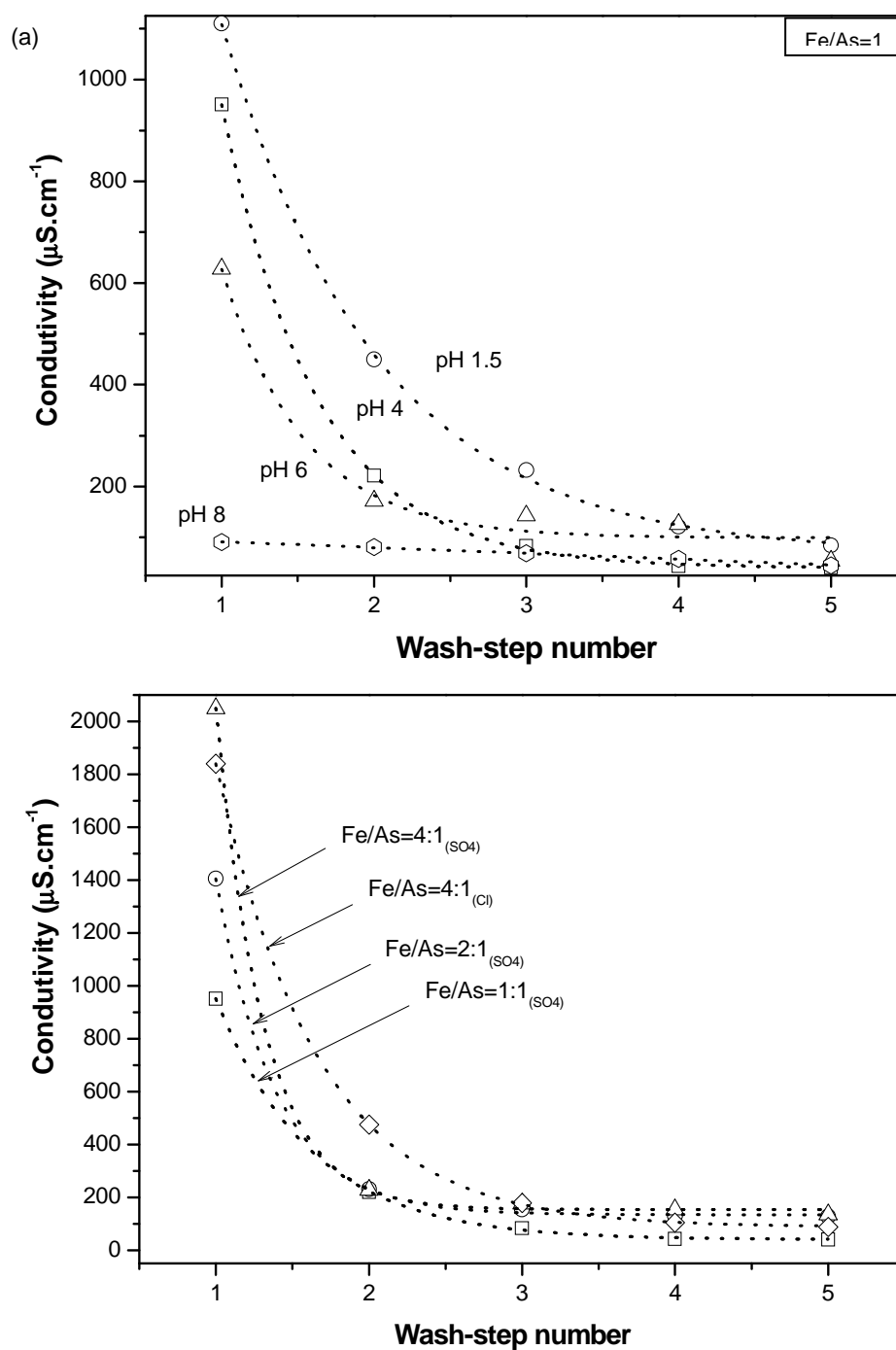


Figure A.IV.7.3: Conductivity lowering with sequential wash steps. (a) Precipitates from different synthesis pH. (b) Precipitates from different synthesis Fe/As ratio. ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

For all group of samples, the variation of the SSA was less significant for coprecipitates with relatively small SSA or very low concentration of sulfate (samples from pH 1.5, 6.0 and 8.0). Conversely, the more significant variations of surface area corresponded to samples prepared at pH 4 were directly related with the initial sulfate amount. In other words, the highest Fe/As ratio, the highest initial S content (Table A.IV.4) and conductivity (Figure A.IV.3), the highest sulfur release and SSA variation (Table A.IV.4).

For comparison, a Fe(III)-As(V) coprecipitate prepared in chloride media at pH 4 from Fe/As=4:1 system was submitted to the sequential wash procedure. Also in this case, the iron and arsenic dissolution has been negligible in contrast to a 52% of SSA variation (from $170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ to $259 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). The chloride amount was not quantified in the aqueous phase but it was accessed qualitatively through MEV/EDS analysis (Figure A.IV.4). EDS spectra showed the presence of Cl only in the coprecipitate washed by Method-A, which shows its efficient removal after conductivity-controlled washing. The sodium concentration (from NaOH and $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) was negligible even during the conventional washing. This result is in agreement with electrostatic repulsion and chloride outer-sphere adsorption.

Table A.IV. 4: Comparative BET surface area, Fe/As molar ratio and S amount for the synthetic coprecipitates under two different washing procedures

Method	Initial pH and Fe/As molar ratio	Fe(III)-As(V) precipitates					
		Fe/As	Variation (%)	S (mol.kg ⁻¹)	Variation (%)	SSA (m ² .g ⁻¹)	Variation (%)
A	pH 1.5 – 1:1 _(SO4)	1.02	1.9	0.306	69.7	11.6	15.0
B	pH 1.5 – 1:1 _(SO4)	1.04		0.093		16.1	
A	pH 4.0 – 1:1 _(SO4)	1.16	5.7	0.021	89.4	65.5	25.3
B	pH 4.0 – 1:1 _(SO4)	1.23		0.002		82.1	
A	pH 4.0 – 2:1 _(SO4)	1.99	6.6	0.975	86.5	77.3	35.4
B	pH 4.0 – 2:1 _(SO4)	2.13		0.161		104.7	
A	pH 4.0 – 4:1 _(SO4)	4.20	2.8	1.519	78.0	55.0	134.7
B	pH 4.0 – 4:1 _(SO4)	4.32		0.334		129.1	
A	pH 6.0 – 1:1 _(SO4)	1.22	4.7	0.008	62.5	71.1	19.5
B	pH 6.0 – 1:1 _(SO4)	1.28		0.003		85.0	
A	pH 8.0 – 1:1 _(SO4)	1.76	5.9	0.002	< 10	14.1	6.3
B	pH 8.0 – 1:1 _(SO4)	1.87		<0.002		15.1	

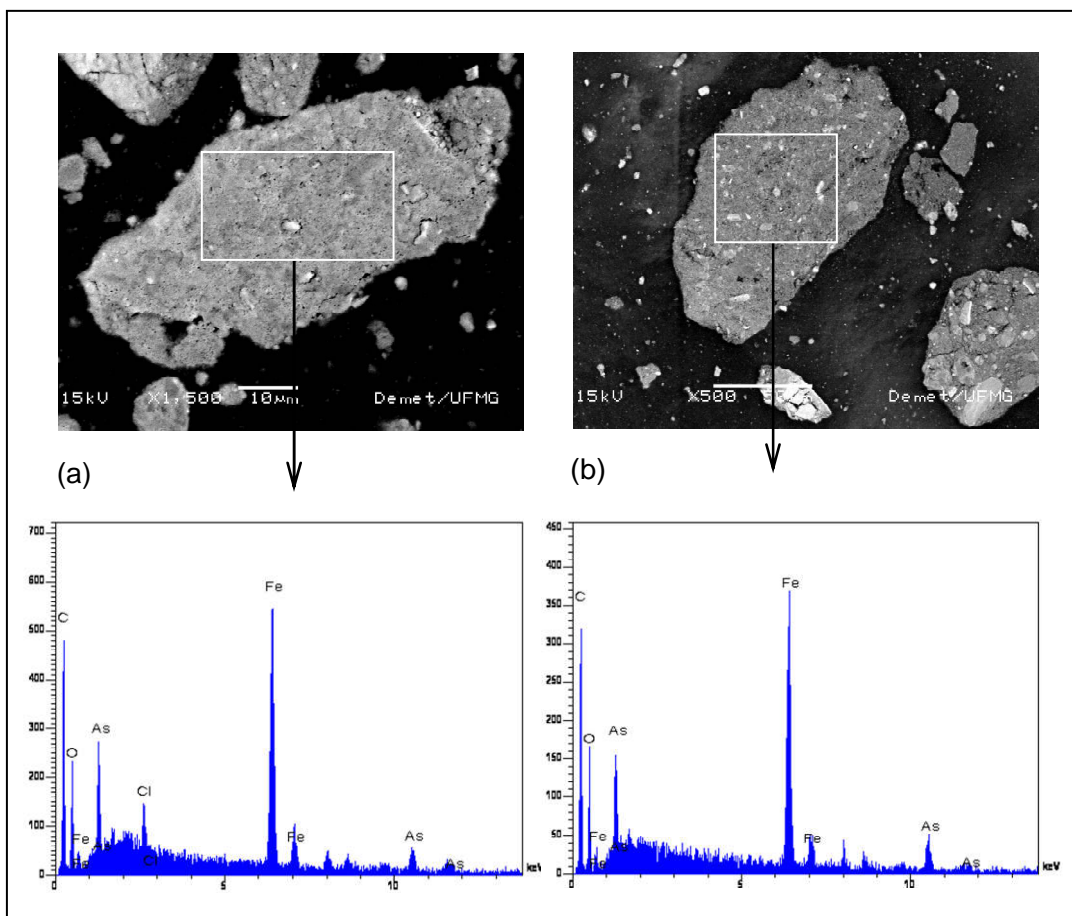


Figure A.IV.7.4: SEM/EDS analysis comparing the effect of different treatment procedures for the sample prepared in chloride media. (a) Method-A wash-procedure; (b) Method-B wash-procedure.

CONCLUSIONS

Surface area is accepted as a key factor affecting heterogeneous reactions in hydrometallurgical systems. Taking Fe-As coprecipitates as a case study, we initially demonstrated that the specific surface area of the solids are determined by the antagonistic effects of relative increase of ferrihydrite concentration with respect to the iron arsenate phase, and the saturation of sorption sites due a high coverage of specifically-sorbed arsenate ions. When iron was used in excess (i.e, Fe/As=4:1), the increase of SSA was ascribed to the formation of schwertmannite (sulfate media) or ferrihydrite (chloride media). It was also demonstrated that in order to determine the actual surface area of the synthesized materials, the adsorbed ions should be released. The adsorbed anions were efficiently removed by means of a conductivity-controlled, repeated washing procedure. This removal led to a significant increase of specific surface area.

REFERENCES

- Baltpurvins, K.A.; Burns, R.C.; Lawrance, G.A. (1996). Effect of pH and anion type on the aging of freshly precipitated iron(III) hydroxide sludges. *Environmental Science and Technology*, 30, 939-944.
- Bigham, J.M.; Schwertmann, U.; Carlson, L.; Murad, E. (1990). A poorly crystallized oxyhydroxysulfate for iron formed by bacterial oxidation of Fe(III) in acid mine waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 2743-2758.
- Boukhalfa, Ch.; Mennour, A.; Reiner, L.; Fuzellier, H. (2007). Sulfate removal from aqueous solutions by hydrous iron oxide macroscopic, thermal and spectroscopic analyses. *Desalination*, 214, 38-48.
- Carlson, L.; Bigham, J.M.; Schwertmann, U.; Kyek, A.; Wagner, F. (2002). Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: A comparison with synthetic analogues. *Environmental Science and Technology*, 36, 1712-1719.
- Charlet, L.; Manceau, A.A. (1992). X-ray absorptionspectroscopy study of the sorption of Cr(III) at the oxide/water interface.II. Adsorption, coprecipitation, and surface precipitation on hydrous ferric oxide. *J. Colloid Interface Sci.*, 148, 443-458.
- Cornell, R.M.; Schwertmann, U. (1996). The iron oxides: Structure, properties, reactions and uses. VHC Publishers. New York. 573p.
- Fukushi, K.; Sato, T.; Yanase, N. (2003). Solid-solution in As(V) sorption by schwertmannite. *Environmental Science and Technology*, 37, 3581-3586.
- Fuller, C.C.; Davis, J.A.; Waychunas, G.A. (1993). Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2271-2282

- Jambor, J.L.; Dutrizac, J.E. (1998). Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide. *Chemical Reviews*, 98, (7), 2549-2585.
- Jia, Y.; Demopoulos, G.P. (2005). Adsorption of arsenate onto ferrihydrite from aqueous solution: Influence of media (sulfate vs nitrate), added gypsum, and pH alteration. *Environmental Science and Technology*, 39, 9523-9527.
- Jia, Y.; Xu, L.; Fang Z.; Demopoulos, G.P. (2006). Observation of surface precipitation of arsenate on ferrihydrite. *Environmental Science and Technology*, 40, 3248-3253.
- Lefèvre, G.; Fédoroff, M. (2006). Sorption of sulfate ions onto hematite studied by attenuated total reflection-infrared spectroscopy: Kinetics and competition with other ions. *Physics and Chemistry of the Earth*, 31, 499-504.
- Pantuzzo F.L., Ciminelli, V.S.T., De Brito W. (2008). New evidences for the role of precipitation and adsorption during Fe(III)-As(V) coprecipitation. In: *Hydrometallurgy 2008 – 6th International Symposium Honoring Robert Shoemaker*. Ed.: Young C.A.; Anderson, C.G; Taylor, P.; Choi, Y. Phoenix, Arizona.
- Pappassiopi, N.; Virčíková, E.; Nenov, V.; Kontopoulos, K.; Molnár, L. (1996). Removal and fixation of arsenic in the form of ferric arsenates. Three parallel experimental studies. *Hydrometallurgy*, 41, 243-253.
- Peak, D.; Sparks, D.L. (1999). An in situ FTIR-ATR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite. *Journal of Colloid Interface Science*, 218, 289-299.
- Persson, P.; Lörgren, L. (1996). Potentiometric and spectroscopic studies of sulfate complexation at the goethite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, (15), 2789-2799.
- Smith, K.S. (1998). Metal sorption on Mineral surfaces: An overview with Examples relating to mineral deposits. In: *Reviews in Economic Geology. Vol. 6A: The*

Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A: Processes, Techniques, and Health Issues. Plumlee, G. S. and Logsdon, M.J. vol. ed. 371p.

Violante, A.; Del Gaudio, S.; Pigna, M.; Ricciardella, M.; Banerjee, D. (2007). Coprecipitation of arsenate with metal oxides. 2: Nature, mineralogy and reactivity of iron(III) precipitates. *Environmental Science and Technology*, 41, 8275-8280.

Waychunas, G.A.; Fuller, C.C.; Davis, J.A. (1993). surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. Exafs studies of geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2251-2269.

Waychunas, G.A.; Fuller, C.C.; Rea, B.A.; Davis, J.A. (1996). Wide angle X-ray Scattering (WAXS) Study of "Two-line" Ferrihydrite Structure: Effect of Arsenate Sorption and Counterion Variation and Comparison with EXAFS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(10), 1765-1781.