

DESCARTE DE REJEITOS CONTENDO ARSÊNIO: UM RESUMO

Audrey Vaz de Souza

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UERJ

Themis Carageorgos

Orientadora, Eng^a. Química, PhD.

Plínio Eduardo Praes

Co-orientador, Eng^o. de Materiais, M. Sc.

RESUMO

Esse estudo teve por objetivo revisar a literatura sobre as principais técnicas de determinação da solubilidade/estabilização dos compostos de arsênio e os principais métodos de descarte de rejeitos contendo arsênio.

Entre as várias técnicas usadas para a determinação da solubilidade/estabilidade de arsênio, a USEPA, a MIRO e uma modificação da USEPA, parecem ser as mais recomendadas e aceitas em todo o mundo.

Já para a disposição de arsênio na indústria metalúrgica, técnicas como: precipitação na forma de arseniotos e arsenietos de cálcio, arseniotos de ferro

cristalinos ou ferridritas (Fe:As: 3:1), escórias arsênicas e cimentos arsênicos, são as mais estudadas e algumas já foram colocadas em prática em muitas indústrias metalúrgicas. As pesquisas indicam que os compostos menos adequados para o descarte são os arseniotos e arsenietos de cálcio, e conseqüentemente os cimentos arsênicos. Os sólidos cristalinos com alto teor em arsênio, provenientes da precipitação em alta temperatura, parecem ser os mais promissores, por incorporarem cerca de 80% do arsênio em solução e apresentarem boa estabilidade a longo prazo

1. INTRODUÇÃO

Estudos mostraram [1] que os compostos de arsênio causam problemas neurológicos naqueles que ingerem água contaminada com quantidades maiores que 0,1mg/L de arsênio. Devidos aos seus efeitos prejudiciais a saúde humana, as normas ambientais tem se tornado cada dia menos tolerantes em relação ao descarte desse elemento para o meio ambiente. Um

exemplo disso são as normas brasileiras de 1986, que estabeleceram que a concentração máxima de arsênio em efluentes líquidos a serem lançados ao ambiente não deve ultrapassar 0,05- 0,1mg/L, na maioria dos casos, e em casos especiais, pode-se tolerar no máximo 0,5mg/L de arsênio.

O arsênio é um componente significativo em muitos minérios e concentrados processados pela indústria mineral. Especificamente na indústria do ouro, o mesmo pode estar freqüentemente associado a minérios contendo arsênio, ou mesmo dentro da própria estrutura de sulfetos de arsênio, como é o caso da arsenopirita, nos chamados minérios refratários [2]. Nos minérios onde o ouro ocorre livre e pode ser recuperado por métodos gravimétricos, flotação e/ou cianetação, os rejeitos se constituem dos próprios minérios naturais de arsênio, que podem, pelo efeito das intempéries e ação de bactérias, se decompor liberando arsênio para os rios ou cursos d'água. Nos minérios refratários, o problema é ainda maior, visto que, para a recuperação do ouro, é necessário quebrar a estrutura do sulfeto por processo pirometalúrgico ou hidrometalúrgico. O processo pirometalúrgico emite arsênio na forma de trióxido [3], que não pode ser lançado na atmosfera. Já o processo hidrometalúrgico, produz efluentes com elevado conteúdo de arsênio e devem ser tratados antes de reciclados para o processo ou liberados para o meio ambiente [4][5].

As fontes antropogênicas de arsênio são pesticidas, fertilizantes, rejeito de minas, resíduos de fusão de minérios e águas usadas na agricultura, que podem elevar os níveis de arsênio no solo e rios [6]. As espécies solúveis de arsênio que tem recebido atenção considerável são ácido arsenioso [As(III) ou H_3AsO_3], ácido arsênico [As(V)], ácido monometilarsenioso [MMAA(III) ou $CH_3AsO(OH)_2$] e dimetilarsenioso [DMMA(III)]. Os outros compostos orgânicos de arsênio têm sido detectados em frutos do mar e urina humana, como arsenobetaina [$(CH_3)_3As^+CH_2COO^-$], arsenocolina [$(CH_3)_3As^+CH_2CH_2OH$], óxido tetraetilarsina [$(CH_3)_3AsO$ ou TMAO], entre outros [7].

A relevância do presente trabalho está no fato de haver poucos estudos no Brasil sobre a problemática de descarte do arsênio. Para efeito de comparação, a disposição segura de arsênio vem sendo estudada de forma sistemática, em muitos países da Europa e Estados Unidos, há mais de 15 anos.

2. OBJETIVO

O objetivo foi apresentar um resumo do estado da arte dos principais métodos de avaliação da solubilidade/estabilidade dos compostos de arsênio e dos métodos de descarte de rejeitos contendo arsênio, visando alertar os profissionais da área ambiental sobre a importância do tratamento desses rejeitos antes da disposição.

3. MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE/ESTABILIDADE DO ARSÊNIO

As metodologias para determinar a solubilidade de arsênio mais aplicadas recentemente, podem ser resumidas como: USEPA [8, 9, 10, 11, 12] ('United States Environmental Protection Agency') aceita como padrão no mundo inteiro, a 'MARG Static Bottle Test', que foi desenvolvida pelo 'MIRO- Arsenic Research Group' e, segundo os autores [8, 9], fornece resultados com as mesmas tendências dos obtidos com o USEPA, e a USEPA modificada [4][13], que consiste de adaptações dessa metodologia, de acordo com a quantidade de amostra e do meio requerido. Detalhes dessas metodologias estão descritos abaixo:

3.1 Método USEPA

Consiste em agitar-se por aproximadamente 20 horas, em 30rpm, uma polpa com razão sólido/líquido de 1/20, numa solução tamponada de ácido acético em pH 4,93 e temperatura ambiente. Ao final do teste, a polpa é filtrada e a solução analisada para determinação da concentração de arsênio.

3.2 Método MARG

Consiste em contatar 0,1g do sólido com 50mL de solução, por determinado intervalo de tempo e em temperatura ambiente, sem agitação e com ajustes do pH da polpa para 3, 5, 7 e 11, respectivamente. O pH deve ser ajustado com H_2SO_4 ou NaOH. As soluções são amostradas com 1, 2, 4 e 7 dias, e mensalmente daí por diante, até atingirem o equilíbrio. São retiradas amostras de 5mL de solução de cada experimento, o pH é medido e reajustado, e o volume completado para o valor inicial com solução de mesmo valor de pH. As alíquotas retiradas são analisadas para verificar o

conteúdo de arsênio. Convém fazer, paralelamente, a medida de solubilidade de compostos de arsênio natural (escorodita, arsenopirita) para ter informações comparativas entre compostos naturais e os formados/precipitados em laboratório ou nos rejeitos sólidos.

3.3- Método baseado no USEPA

Consiste na preparação de uma polpa com concentração de 10g/L, que é condicionada por 16 dias num agitador à temperatura ambiente. O pH é reajustado a cada 24 horas para valores de 3, 5 e 7, respectivamente, com ácido clorídrico, ao invés do ácido acético. São retiradas amostras a cada 4 dias e a concentração de arsênio é medida.

4. TRATAMENTO DE REJEITOS INDUSTRIAIS CONTENDO ARSÊNIO

Várias tecnologias têm sido propostas [3, 4, 5] [8, 9, 10, 11, 12] [14] para o tratamento de rejeitos contendo arsênio, mas nem todas têm sido aplicadas industrialmente e nem sempre geram compostos estáveis a longo prazo. A USEPA no seu documento final para BDAT ('Best Demonstrated Available Technology') considera que a precipitação química, e em particular a precipitação de arseniato férrico, só ou em combinação com outros métodos de precipitação, é a melhor tecnologia para o tratamento de efluentes contendo arsênio [4].

Os estudos sobre as tecnologias de disposição de arsênio [6], apontam 5 técnicas como as mais estudadas/ recomendadas:

4.1- Cimentos Arseniosos

Os compostos de arsênio são geralmente incorporados aos cimentos na forma de arseniados de cálcio. O procedimento consiste em misturar-se lamas, rejeitos sólidos e um aglomerante, num total de 70% de sólidos. Baseia-se no princípio que, depois da cura do cimento, o transporte iônico é baixo e assim decrescem a porosidade e a permeabilidade do mesmo. Os cimentos devem ser mantidos em lugar seco, em atmosfera livre de CO₂ e temperatura constante, pois as intempéries podem causar deterioração, principalmente se os componentes da mistura não foram devidamente

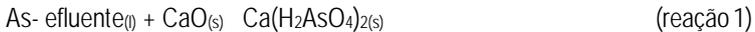
equilibrados ou se os constituintes do cimento reagirem com os compostos do rejeito.

4.2- Escórias Arseniosas

Esse método tem sido usado principalmente nas operações pirometalúrgicas [15, 16, 17]. As cinzas volatantes contendo arsênio são peletizadas com cal e ustuladas por uma noite no ar em temperaturas entre 200-400°C. Essa etapa converte os óxidos em arseniats de cálcio, antes de serem dissolvidos na escória fervente. A estabilidade dos sólidos formados depende das características desse sólido que pode sofrer devitrificação e liberar o arsênio.

4.3- Arseniats e Arsenietos de Cálcio

É o método correntemente usado para precipitar o arsênio proveniente de efluentes da fabricação de ácido sulfúrico. A precipitação é feita pela neutralização com cal (reação 1). Esses compostos de arsênio têm uma certa susceptibilidade à carbonatação mas são considerados estáveis a curto prazo. A reação com CO₂ produz CaCO₃ (reação 2), o arseniato de cálcio fica apreciavelmente mais solúvel, devido a conseqüente queda no pH e libera novamente o arsênio.



4.4- Ferridritas Arseniosas

Usado principalmente para soluções que contém ferro além do arsênio e pobres em sulfatos. Ferro e arsênio são precipitados na forma de compostos do tipo: Fe₂O₃.nH₂O + (AsO₄)_x. As ferridritas com razões molares Fe:As maiores que 3:1, produzidas a temperaturas maiores que 100°C, são bastante insolúveis. As produzidas em temperatura ambiente são pouco cristalinas e ainda mais insolúveis que as produzidas em altas temperaturas, mas contém menos arsênio em suas estruturas. As ferridritas quando sofrem desidratação pelas mudanças climáticas, ficam com área superficial menor e assim não são mais capazes de acomodar o arsênio em suas estruturas [18].

4.5- Compostos de Arseniato Férrico

Esses compostos são formados por precipitação hidrotermal de soluções contendo ferro, arsênio e sulfato. Os compostos precipitados a altas temperaturas (200°C), em razões molares Fe:As > 2,3:1 e pH<1, são os mais estáveis e tem como composição aproximada $Fe(AsO_4)_x(SO_4)_y(OH)_z$, onde $x=0,8$; $y=0,04-0,06$ e $z=0,3-1,3$. Em baixas temperaturas (150-175°C) escorodita cristalina é o principal composto formado e também é bastante estável. Os sólidos cristalinos formados por precipitação hidrotermal incorporam muito mais arsênio que os outros métodos e são facilmente filtráveis [8][19].

A tabela 1, apresenta um resumo das principais características dos compostos usados para retenção e disposição de arsênio.

Tabela 1 – Resumo dos principais métodos para descarte de arsênio. Fonte: Swash e Monhemius [6]

Disposição de Arsênio	Características
Arseniato e Arsenietos de Cálcio	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Altas solubilidade intrínsecas ◆ O alto nível de cal na precipitação de sólidos resulta em altos pH(11-12), mas a cal é lentamente convertida em CaCO₃, levando a redução de pH e aumento da solubilidade dos compostos Ca-As
Escórias Arsênicas	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Incorporam até 10% de arsênio ◆ Estabilidade a longo prazo desconhecida, por ser dependente das características dos sólidos formados ◆ Mostram baixa solubilidade quando resfriadas bruscamente ◆ Possibilidade de recristalização - devitrificação com o tempo, liberando o arsênio ◆ Requer condições altamente específicas para a incorporação de arsênio na escória
Cimentos Arsênicos	<ul style="list-style-type: none"> ◆ São principalmente dependentes da encapsulação para estabilização do arsênio ◆ O arsênio pode ser ligado quimicamente como arseniato de cálcio, que é solúvel ◆ Se os compostos de cálcio forem completamente carbonatados, o pH cai, levando a degradação do agregado e aumentando a solubilidade de arsênio.
Arseniato de Ferro Cristalinos, precipitados T > 200°C	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Baixa solubilidade ◆ Poucas mudanças físicas e químicas com o tempo ◆ Boa estabilidade a longo prazo
Ferridritas (Fe:As.3:1) precipitadas em temperatura ambiente	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Altamente insolúveis enquanto úmidos ◆ Se desidratadas, a solubilidade aumenta consideravelmente, pois é levado à um composto menos estável ◆ Podem se reordenar estruturalmente a longo prazo, formando compostos mais estáveis, por exemplo goetita (FeOOH)

5. CONCLUSÕES

As várias opções para descarte do arsênio foram descritas com ênfase na estabilidade a longo prazo dos compostos formados. Porém, um fator que também deve ser levado em consideração na escolha do melhor método é o custo. O rejeito produzido pode se tornar instável no futuro, e perigoso para o meio ambiente, sendo necessário um reprocessamento que envolverá gastos maiores do que os necessários para uma estabilização mais eficiente e provavelmente mais cara, num primeiro estágio. Os métodos mais baratos e de tecnologias mais simples de disposição são: cimentos arsênicos, e de formação de ferridritas, arseniatos e arsenietos de cálcio. Os arseniatos e arsenietos de cálcio por terem alta solubilidade e serem suscetíveis a carbonatação são os materiais menos adequados para a disposição. Sólidos cristalinos com alto teor em arsênio e baixa solubilidade, como os arseniatos férricos formados em $T > 200^{\circ}\text{C}$, parecem ser os materiais mais vantajosos para a disposição do arsênio no meio ambiente, desde que não sofram grandes transformações mineralógicas com o decorrer do tempo, embora sejam produzidas a um custo maior.

BIBLIOGRAFIA

- [1] KORTE, N.E., FERNANDO, Q. (1991). "A review of arsenic(III) in groundwater", *Critical Reviews in Environmental Control*, 21(1), p. 1-39.
- [2] CARAGEORGOS, T. (1993), "Acidic pressure oxidation of arsenopyrite", PhD Thesis, Imperial College, London.
- [3] MACHINGAWUTA, N.C., BROADBENT, C.P. (1994). "Incorporation of arsenic in silicate slags as a disposal option", *Trans. Instn. Min. Metall.(sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.)*, vol. 103, C1-C8.
- [4] HARRIS, G.B., KRAUSE, E. (1993). "The disposal of arsenic from metallurgical processes: its status regarding ferric arsenate", to be presented at The Paul E. Queneau Int. Symposium on 'Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Associated Metals', TMS Annual Meeting, Colorado, p. 1-18.
- [5] KRAUSE, E., ETTTEL, V.A. (1985). "Ferric arsenate compounds: are they environmentally safe? Solubilities of basic ferric arsenates", in *Proc. 15th Annual Hydrometallurgical Meeting of CIM, Vancouver Canada*, 5.1-5.20
- [6] MANNING B.A., GOLDBERG S. (1997). "Adsorption and Stability of Arsenic(III) at the Clay Mineral-Water Interface". *Environmental Science and Technology*, vol. 31, p. 2005-2011.

- [7] MANNING, B.A., MARTINS, D.A. (1997). "Speciation of arsenic(III) and arsenic(V) in sediment extracts by high-performance liquid chromatography-hydride generation atomic absorption spectrophotometry, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, p. 2383-2388.
- [8] SWASH, P., MONHEMIUS, A.J. (1994). "Hydrothermal precipitation from aqueous solutions containing iron(III), arsenate and sulphate, *International Symposium Hydrometallurgy'94, IMM-SCI*, p. 178-189.
- [9] SWASH, P., MONHEMIUS, A.J. (1995). "The disposal of arsenical wastes: technologies and environmental considerations", to be published in *International Minerals & Metals Technology*, Ed. N.J. Roberts, Sterling Pubs. Ltd.
- [10] KRAUSE, E., ETTTEL, V.A. (1987). "Solubilities and stabilities of ferric arsenates, in *INSCAP'87, Proceedings of the 17th Annual CIM Hydrometallurgy Meeting*, Saskatoon, Saskatchewan, Canada, paper 3-1.
- [11] KRAUSE, E., ETTTEL, V.A. (1989). "Solubilities and stabilities of ferric arsenate compounds", *Hydrometallurgy*, vol. 22, p. 311-337
- [12] STEFANAKIS, M., KONTOPOULOS, A. (1990), "Arsenic fixation and tailings disposal in METBA's gold project", *Sulphides Deposits- Their origin and Processing, IMM*, p. 289-300.
- [13] CARAGEORGOS, T. *ET AL.* (1996), "Estudo de caracterização mineralógica, estabilidade e retenção de arsênio contido em rejeitos industriais na Rio Paracatu Mineração", relatório técnico, biblioteca do CETEM, como RT 29/96.
- [14] YAZAWA, A., TAKEDA, Y. (1986). "Dissolution of arsenic and antimony in slags", *Metallurgical Review of MMIJ- Symposium Proceedings*, vol. 3, nº 2, p. 117-130.
- [15] ACUNA, C., YAZAWA, A. (1986). "Mutual dissolution between matte and ferrite slag", *Trans. Japan Inst. Metals.*, vol. 27, nº. 11.
- [16] RIVEIROS, G., PARK, Y.J., TAKEDA, Y., YAZAWA, A. (1986). "Distribution equilibria of As and Sb between Na_2CO_3 - Na_2O - SiO_2 melt and metallic copper", *J. Min. Metall. Inst. Japan*, vol. 102, p. 415-422.
- [17] TAKEDA, Y., KANESAKA, S., YAZAWA, A. (1986). "Equilibria between FeO_x - CaO - SiO_2 slag and liquid Cu-Ni-Fe alloy", *Proc. Nickel Metallurgy- CIM*, vol. 1, p. 185-202.
- [18] SWASH, P., MONHEMIUS, A.J. (1995). "Synthesis, characterization and solubility testing of solids in the Ca-Fe- AsO_4 systems", *Sudbury'95, Conference on Mining and the Environment, Sudbury, Ontario*, Ed. Haynes, P.T., Blanchette, M.C., vol. 1.
- [19] CARAGEORGOS, T., MONHEMIUS, A.J. (1994). "Iron arsenic compounds formed during acidic pressure oxidation of arsenopyrite", *Proceedings of the International*

Symposium on Impurity Control and Disposal in Hydrometallurgical Processes,
Toronto, Ontario, Canada, Ed. B. Harris, E. Krause, p. 101-124.