

# UMA NOVA ABORDAGEM PARA O PROCESSO DE REMOÇÃO DE ARSÊNIO DE EFLUENTES METALÚRGICOS VIA PRECIPITAÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE <sup>1</sup>

Maycon Athayde<sup>2</sup>

Matheus Calonge Spitale<sup>2</sup>

Virginia Sampaio Teixeira Ciminelli<sup>3</sup>

Anderson Dias<sup>4</sup>

## Resumo

A remoção de arsênio de efluentes metalúrgicos é de grande interesse devido à grande toxicidade desse metalóide para o meio biótico. Neste trabalho, foram estudadas as variáveis para a remoção de arsênio de efluentes industriais provenientes da mineração do ouro, através de precipitação, estabelecendo uma nova rota processual à temperatura ambiente. Inicialmente, foi realizada uma análise termodinâmica do processo de precipitação através de diagramas Eh-pH para o sistema Fe-As-S. A precipitação ocorreu à temperatura ambiente em diferentes concentrações e pHs. Os produtos obtidos foram caracterizados por difração de raios-X, MEV/EDS, análise térmica e espectroscopia Raman. A concentração de arsênio em solução foi monitorada ao longo do processo de precipitação por espectroscopia de absorção atômica e ICP-MS. Foi realizada, ainda, a avaliação da estabilidade do composto a partir de ensaios TCLP e sob calcinação. O pH do sistema foi estudado para a otimização do nível de remoção do metalóide, sendo obtidos valores de 99,99% de remoção, em única etapa. Foram obtidas soluções com teor residual de cerca de 0,050 mg/L de As. Os resultados mostraram a precipitação de arsenato férrico amorfo de alto conteúdo em arsênio (cerca de 39%) em comparação a compostos como a Escorodita (32%). Os ensaios de calcinação confirmaram a estabilidade da fase em temperaturas de até 700°C, com perda de arsênio acima dessa temperatura e formação de óxidos de ferro.

**Palavras-chave:** Arsênio; Hidrometalurgia; Precipitação.

## A NEW APPROACH OF ARSENIC REMOTION PROCESS AT METALLURGICAL WASTE AT PRECIPITATION IN ENVIRONMENTAL CONDITIONS

### Abstract

The remotion process of arsenic in metallurgical waste is an important issue due to the high toxicity of this element to environmental. In this work was studied some important variables regarding the remotion process of the arsenic originated in gold mining operations, describing an alternative process at environmental temperature. Previously, was realized a thermodynamic analysis of the precipitation process using an Eh-pH diagrams of Fe-As-S system. The precipitation occurred at environmental temperature, at different concentrations and pH's. The products were characterized by X-rays diffraction, SEM/EDS, thermo-analysis and Raman spectroscopy. The level of arsenic on the precipitation process was measured by atomic absorption spectroscopy and ICP-MS. After the characterization process, the compounds had their stability evaluated by TCLP and calcinations treatment. The pH system was studied in order to increase the removed level of this element; however the returned values obtained 99.99% of remotion in a single step. The residual arsenic levels in the tested solutions were 0,050 mg/L of As in average. This result has shown that the precipitated amorphous ferric-arsenate has more Arsenic strength (above 39%) than Scorodite (32%). The assays of calcination confirmed the stability of these ceramics phases at temperatures below 700°C, indicating arsenic loss above this temperature and a formation of iron oxides.

**Key words:** Arsenic; Hydrometallurgy; Precipitation.

<sup>(1)</sup> Trabalho apresentado no 61º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, Brasil

<sup>(2)</sup> Graduando em Engenharia Metalúrgica, UFMG

<sup>(3)</sup> Dr<sup>a</sup>, Professora Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFMG.

<sup>(4)</sup> Dr, Pesquisador do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFMG.

## INTRODUÇÃO

A remoção de arsênio de efluentes hidrometalúrgicos é de grande interesse devido à intensa toxicidade deste metalóide para o organismo humano e o meio biótico como um todo. Devido à sua alta toxicidade é de grande interesse sua remoção na forma de um sólido estável, cuja disposição futura não represente um risco de contaminação de águas superficiais e lençóis freáticos.<sup>(1)</sup> Os níveis de concentração permitidos para o arsênio em sistemas aquáticos vêm caindo com o tempo. Para água potável no Brasil, é de 10 mg/L segundo resolução do CONAMA e 50ppb nos EUA por resolução do EPA. Dessa forma, os esforços estão direcionados para a busca e validação de um método de remoção do arsênio, deixando o efluente com uma concentração próxima ao valor permitido. A precipitação do arsênio na forma de arsenatos férricos é tida como um método ideal para efluentes de altas concentrações (> 50 mg/L).

Os processos de precipitação gerando Arsenato Férrico ( $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ) e a Escorodita ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) são os mais comuns na prática industrial pois esses compostos contêm grande quantidade de arsênio e possuem alta estabilidade, resultando, caso ocorresse, em um desprendimento muito lento de arsênio para o meio ambiente.<sup>(2)</sup> O processo de precipitação é talvez o mais usual e prático para a indústria hidrometalúrgica, no entanto, a disposição do composto formado em “valas”, exige uma baixa solubilidade para este. Está estabelecido na literatura que a solubilidade depende da cristalinidade do composto formado,<sup>(3)</sup> e que fases amorfas e metaestáveis apresentam menor estabilidade comparado as termodinamicamente estáveis. O presente estudo avalia a possibilidade da remoção de arsênio de licores industriais através de precipitação homogênea sob temperatura e pressão ambiente, de uma fase de baixa solubilidade com grande interesse industrial, devido às facilidades operacionais de obtenção.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Análises Instrumentais

Os espectros Raman foram realizados no equipamento Jobin-Yvon/Horiba modelo LABRAM-HR, de resolução experimental de  $2\text{cm}^{-1}$ . Utilizou-se um laser He-Ne, 20 mW de potência (632,8nm). Provido de microscópio Olympus acoplado a uma câmera digital e CCD (charge couple device) resfriada a nitrogênio líquido. Para determinação da fase obtida, foi feita uma série de difratogramas conduzidas no equipamento Phillips PW1830  $\text{CuK}\alpha$  e step de  $0,02^\circ$  ( $\lambda=0,15418\text{ nm}$ ). As imagens obtidas por elétrons secundários foram obtidas no microscópio de varredura Jeol JSM – 6360LV com corrente de 0,75 A e 15kV, foram feitas simultaneamente análises químicas *in situ* das amostras por *Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X* (EDS) no equipamento da thermo Noran modelo Quest. Os dados foram utilizados para levantar a relação ferro e arsênio nos precipitados. As análises químicas foram conduzidas em um Espectroscopia de Absorção Atômica – Analyst 300 – Perkin Elmer, modo forno e por ICP-MS, Élan 9000 – Perkin Elmer. Medidas de Superfície específica foram conduzidas no equipamento NOVA-1000 da Quantachrome. A técnica permite uma medida da quantidade de nitrogênio adsorvido na formação de uma monocamada no material. As amostras foram preparadas através do seu aquecimento em uma manta a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora, para que a água presente possa ser retirada.

## Diagramas Eh-pH

Utilizou-se como fonte de dados termodinâmicos e para obtenção de diagramas Eh-pH em condições ideais, o software HSC Chemistry 4. Foi adicionado ao banco de dados a energia livre de formação da Escorodita a 25°C, -302.618Kcal/mol.<sup>(3)</sup>

**Tabela 1.** Caracterização do efluente da Mineração Morro Velho

Parâmetros					
As <sub>total</sub>	As (III)	Fe <sub>total</sub>	Fe (II)	pH	Eh
1.59 g/L	1.13 g/L	242 mg/L	242 mg/L	1.36	467.5mV

## Procedimentos

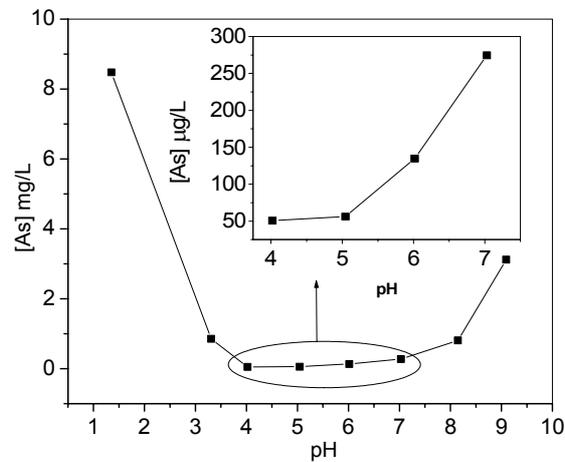
Efluentes oriundos da hidrometalurgia do ouro apresentam quantidades significativas de ferro solúvel, oriundo de minerais de ferro associados ao valioso metal, o que levanta a possibilidade de precipitação do licor *in natura*. No entanto, termodinamicamente a precipitação é fortemente relacionada com valores de pH. Com vista ao contexto industrial apresentado, foram realizados ensaios em diferentes valores de pH mantendo a relação molar Fe/As igual a 1. Foram utilizados 100mL do efluente e adicionados 0,5561g de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O. Após a oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi adicionado NaOH afim de regular o pH para os 8 valores, visto que o mais ácido é próprio do licor. O sólido formado foi filtrado a vácuo utilizando membrana de 45µm. Foram geradas, portanto, nove amostras obtidas em soluções de valores de pH 1.4, 3.3, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.1 e 9.1. Os precipitados foram caracterizados através de DRX, MEV/EDS e Espectroscopia Raman e a solução filtrada analisada quanto ao teor de Fe<sub>total</sub> e As<sub>total</sub> através de absorção atômica. A seqüência de ensaios de precipitação apresentada é o grupo de ensaios preliminares a definição das condições ótimas de síntese. Também foram obtidas independentemente Escoroditas em autoclave a 150°C, com objetivo de comparar o efeito de estabilidade no teste TCLP, que traduz a qualidade da retenção do arsênio no produto.

Na avaliação da Estabilidade Térmica, quantidades semelhantes do composto formado em solução de pH=4 foram colocadas em navículas de alumina e submetidas a temperaturas entre 400-1000°C em mufla, durante o tempo de 1 hora. Os precipitados das sete temperaturas foram caracterizados utilizando DRX e MEV/EDS e Espectroscopia Raman. A decomposição térmica do composto, foi acompanhada por TG/DTA. Os Ensaio de Estabilidade foram de TCLP-*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*. O ensaio padronizado pelo EPA (*US Environmental protection agency*), USEPA1311, consiste em lixiviar 5g de um material com 100mL de uma solução extratora (ácido acético) objetivando após 24h determinar o teor do metal pesado. O estudo foi feito ampliando esta faixa de tempo até 4 semanas.

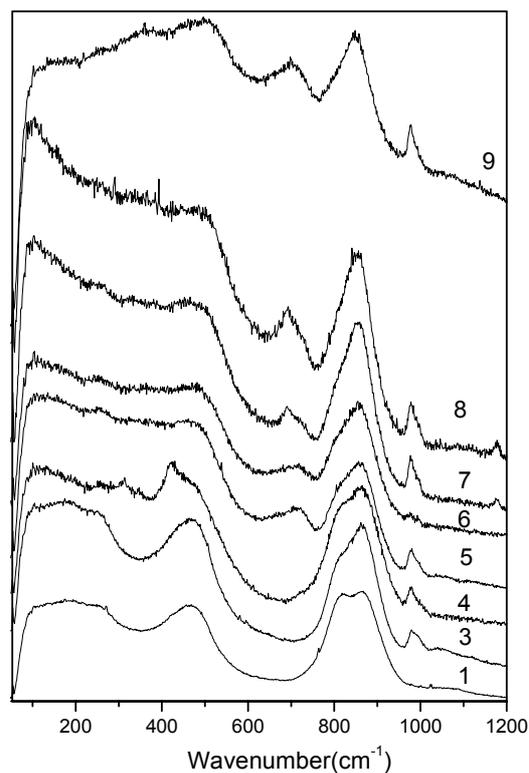
## DISCUSSÃO E RESULTADOS

Os nove pós-cerâmicos foram caracterizados para compreensão do efeito do pH na estrutura destes compostos. A avaliação da remoção do arsênio foi feita pela análise química da solução-mãe após síntese (Figura 1). Estma expostos na Figura 2 os

espectros dos materiais sintetizados em diferentes condições, com uso da Espectroscopia Raman, uma técnica muito sensível a variações estruturais mesmo em compostos de grande amorfismo. A difração de raios-x não obteve resultados que se levantam diferenças estruturais entre estes compostos.

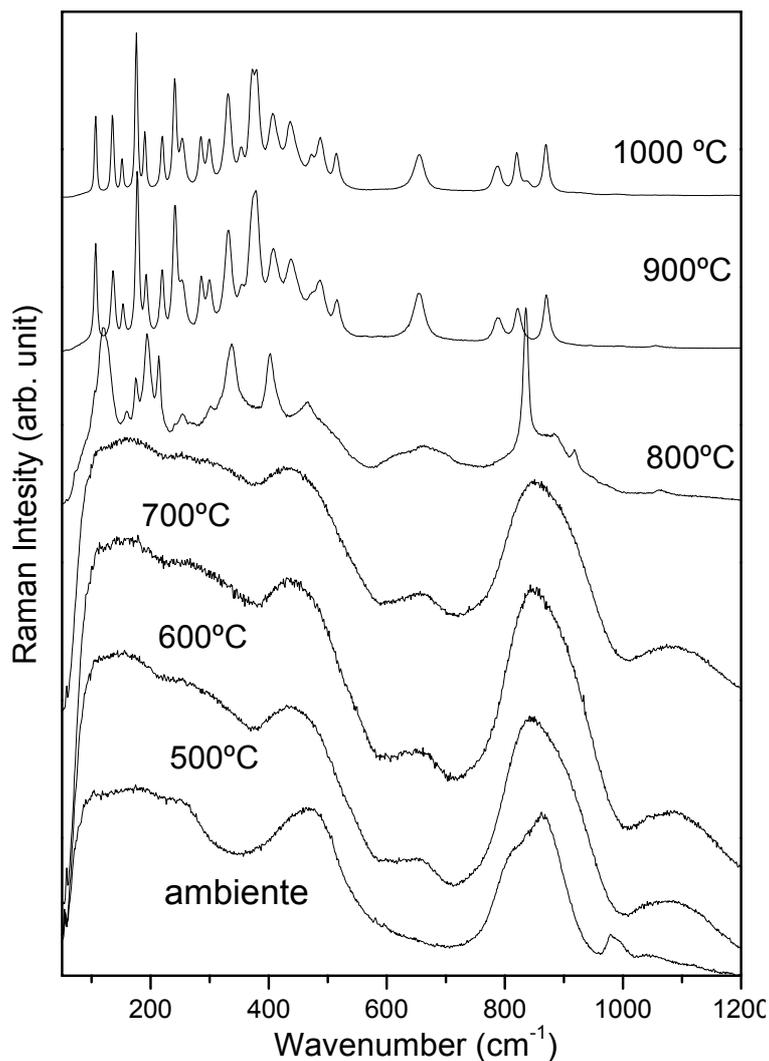


**Figura 1.** Arsênio em equilíbrio na solução.



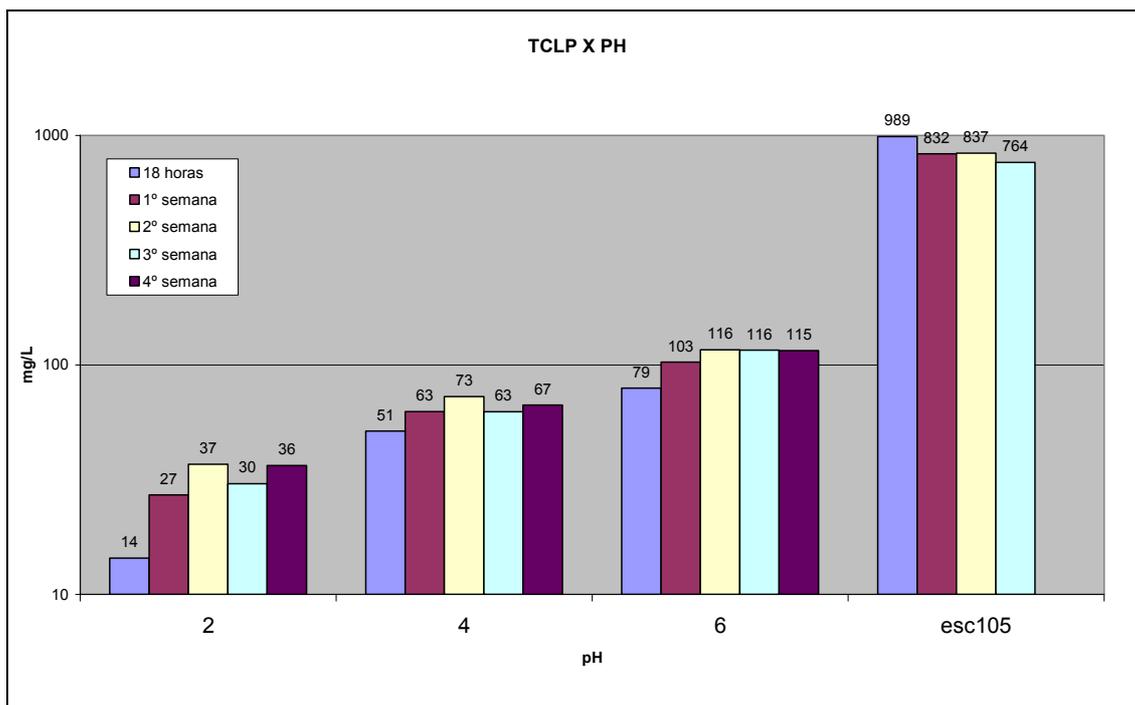
**Figura 2.** Influência do pH na síntese mostrado através do espectro Raman do precipitado.

Na avaliação da estabilidade a calcinação do pó de pH=4, que apresentou melhor resultado quanto à remoção, mostra que este material consegue resistir com a estrutura estável até cerca de 700°C, novamente o resultado só podem ser bem visualizado quando analisando os espectros Raman dos materiais (Figura 3).



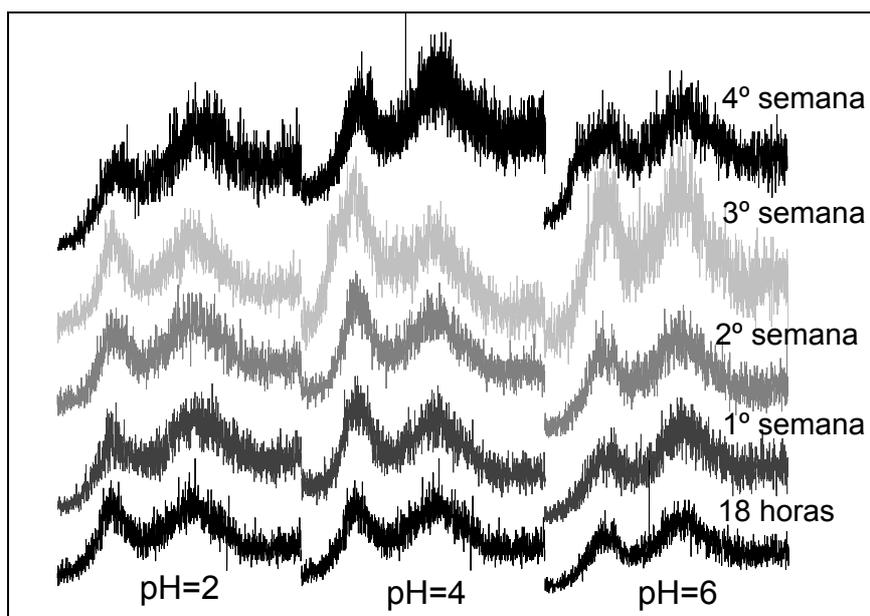
**Figura 3.** Influência da calcinação sob várias temperaturas, no espectro Raman da amostra sintetizada em pH 4.

A qualidade do processo de remoção de metais pesados contidos em efluentes passa por dois principais estágios: avaliação do potencial de remoção do ensaio que é então seguido pela avaliação da estabilidade da remoção. Como já verificado o pH ideal para remoção do arsênio encontra-se em 4, no entanto para avaliação da estabilidade do precipitado. Os ensaios de TCLP foram realizados nos precipitados com valores de pH= 2, 4, 6. Para todos os precipitados os valores de  $As_{total}$  na solução extratora apresentaram teores maiores que 5% nos ensaios realizados em função do tempo (18 horas, 1, 2, 3, 4 semanas) (Figura 4). A Escorodita sintetizada em autoclave, para comparação, apresentou valores destoantes do corrente na literatura sendo muito superiores, devido a sua cristalinidade.



**Figura 4.** Efeito do tempo na estabilidade do composto Fe-As.

Ensaio de solubilidade realizados por Demopoulos et al.<sup>(4)</sup> com o composto Escorodita demonstraram solubilidade incongruente acima de  $\text{pH} \sim 1.3$ , ou seja, o ferro muito provavelmente se organiza em um novo composto com a liberação do arsênio para a solução, durante o TCLP. O que foi verificado neste trabalho com teores elevados de sulfato, foram teores de ferro solúvel inferiores a  $0.01 \text{ mg/L}$ . Os sólidos submetidos ao TCLP foram caracterizados por DRX e os difratogramas apresentando a evolução dos materiais com o tempo estão na Figura 5, entretanto como já descrito a técnica não apresenta sensibilidade para os materiais amorfos.

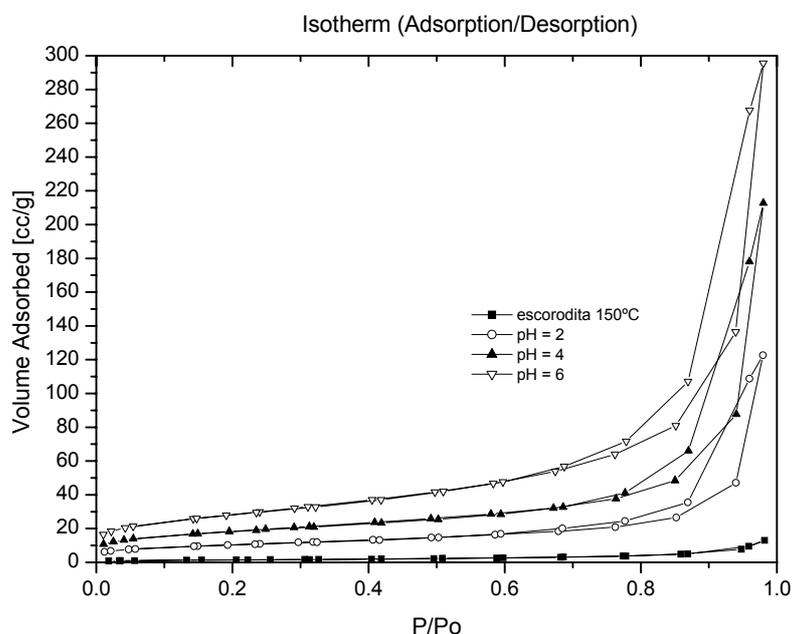


**Figura 5.** Efeito do tempo na estabilidade do composto Fe-As observado através de difração de raios-X.

A superfície específica (Tabela 2) obtidas a partir das curvas de adsorção de nitrogênio por BET (Figura 6) de cada material está relacionada com a reatividade deste. Foram obtidas isotermas de adsorção de nitrogênio para cada precipitado (pH 2, 4 e 6) e ainda para a Escorodita precipitada a 150°C, a partir destas, as respectivas áreas foram calculadas.

**Tabela 2.** Superfície específica obtida através de adsorção de nitrogênio

pH	Superfície específica (m <sup>2</sup> /g)
2	36.41
4	64.74
6	100.61

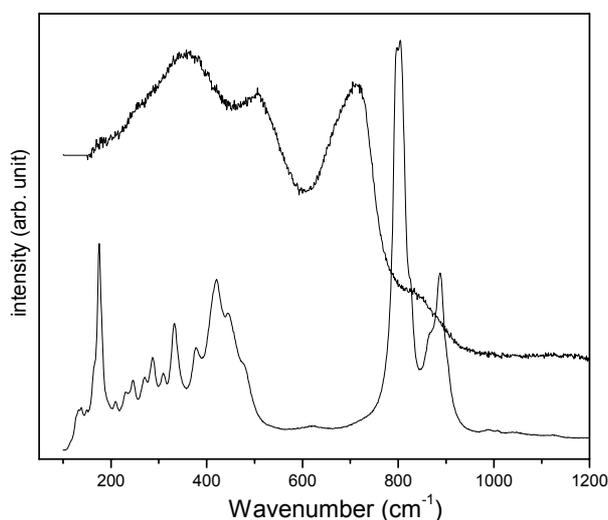


**Figura 6.** Curvas de adsorção de nitrogênio para as amostras submetidas ao TCLP.

## Discussão

O aumento do pH de síntese tem efeito considerável na solubilidade do ferro em meio aquoso, ou seja, em meio básico a formação de oxi-hidróxido é favorecida termodinamicamente, esse fato faz com que a disponibilidade de ferro para a reação com arsênio fique reduzida. A solubilidade, no entanto, do arsenato de ferro é otimizada em valores inferiores de pH. Devido às duas premissas anteriores a remoção de arsênio deve realmente apresentar um valor máximo como o descrito

pela curva levanta experimentalmente. A formação dos compostos de ferro é evidenciada nos espectros Raman, quando do aparecimento da banda em  $690\text{cm}^{-1}$  relativa a ligação Fe-O deste compostos. O espectro da ferrihidrita sintética (Figura 7), um tipo de oxi-hidroxido, mostra com grande relevância a banda de  $710\text{cm}^{-1}$ , outras bandas não resolvidas aparecem sobrepostas na região de freqüências abaixo de  $500\text{cm}^{-1}$ , região também presente nos espectros obtidos no precipitado. O ensaio de calcinação demonstra a estabilidade deste composto, o que coloca o consenso a respeito da instabilidade deste material com menos respaldo já que a mudança de fase observada é a saída do arsênio a cerca de  $700^\circ\text{C}$ .



**Figura 7.** Espectro Raman de Escorodita (abaixo) e Ferridrita (acima) sintéticas.

Os grupos  $\text{AsO}_4$  possuem simetria de ponto  $T_d$  quando livres; no entanto devido ao caráter iônico a simetria fica reduzida para  $C_{3v}$  sendo possível reduzir mais devido a coordenação com metais. Os espectros obtidos para os compostos sintetizados apresentam baixo sinal e bandas largas, sendo característico de compostos amorfos. O perfil do espectro assemelha-se ao da Escorodita. O conjunto de bandas que formam a banda situada na faixa de  $750 - 950\text{cm}^{-1}$  estão associadas a vibrações do As-O,<sup>(5)</sup> representando modos em relação ao íon arsenato e a interações do cátion férrico que ocasiona redução de simetria do grupo. A presença de uma banda associada ao ânion sulfato por volta de  $978\text{cm}^{-1}$  indica que uma fase contendo o anion esteja possivelmente sendo coprecipitada.

Estudos anteriores de precipitação de Escorodita cristalina em soluções contendo sulfato indicaram este como inibidor do efeito de cristalização,<sup>(4)</sup> e em estudos posteriores mostrou-se que na faixa de pH entre 1 e 3 há a possibilidade de precipitação da fase amorfa conhecida como Jarosita ( $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) que poderia ser substrato para adsorção de oxiânions do arsênio na faixa de pH onde a fase está estabilizado. Na faixa de pH de 2.5 - 4.5 a precipitação da Schwertmannita ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $8-x=y$  e  $1,0 < y < 1,75$ ) é favorecida, especialmente em condições oxidantes e com excesso de ferro.<sup>(6)</sup> No entanto a presença da fase sulfato de sódio é também é plausível devido a adição de hidróxido de sódio como regulador do pH sendo que em  $\text{pH}=1$  não foi adicionado esse reagente. Industrialmente essa regulagem é feita com cal, mas o licor apresenta naturalmente o teor de sulfato devido a oxidação de pirita e calcopirita.

## CONCLUSÃO

O pH do sistema foi estudado para a otimização do nível de remoção do metalóide, sendo obtidos valores de 99,99% de remoção, em única etapa. Foram obtidas soluções com teor residual de cerca de 0,050 mg/L de As. A ocorrência de coprecipitados, durante a precipitação do arsenato com ferro foi identificada com auxílio de espectroscopia Raman. Foram obtidas diferentes capacidades de remoção de As. A maior remoção do As ocorreu em pH 4, onde coexistem a arsenato férrico e uma outra fase amorfa de ferro (como a ferridrita). Foi possível desenvolver um precipitado com grande potencial de remoção, no qual a estabilidade é considerável em meio aquoso.

## Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Instituto do milênio: Água – Uma Visão Mineral, pelo apoio financeiro. E as pessoas do Laboratório de Hidrometalurgia da UFMG, pelo apoio e ajuda durante a realização deste trabalho. A Prof<sup>a</sup>. Maria Silvia pelas análises de espectroscopia Raman e todas as discussões.

## REFERÊNCIAS

- 1 Jia, y.f., demopoulos, g.p., chen, n., cutler, j.n. and jiang, d.t. (2003). Preparation, characterization and solubilities of adsorbed and co-precipitated iron (iii) – arsenate solids.in volume 2: electrometallurgy and environmental hydrometallurgy, proceedings of the fifth international conference in honor of professor ian ritche, p. 1923-1935.
- 2 Wang, q., demopoulos, g.p. and harris, g.b. (2000). Arsenic fixation in metallurgical plant effluents in the form of crystalline scorodite via a non-autoclave oxidation-precipitation process. In minor elements 2000, proceedings of minor elements 2000, p. 225-237.
- 3 Welham, n.j., malatt, k.a. and vukcevic, s. (2000). The stability of iron phases presently used for disposal from metallurgical systems – a review. *Minerals engineering*, v. 13, n. 8-9, p. 911-931.
- 4 Demopoulos', d.j. droppert, g. Van weert. Precipitation of crystalline scorodite ( $FeSO_4 \cdot 2H_2O$ ) from chloride solutions. *Hydrometallurgy* 38 ( 1995) 245-261
- 5 Savage K. S., Bird D. K and O'Day P. A. (2005). Arsenic speciation in synthetic Jarosite. *Chemical geology* 215 473– 498
- 6 Regenspurg S. and Peiffer S. (2005). Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite, *Applied Geochemistry*, 20 1226-1239.