

DETERMINAÇÃO DA ESPECIAÇÃO QUÍMICA E POTENCIAL DE MOBILIDADE DO ARSÊNIO EM SÍTIOS DE MINERAÇÃO

F.M.Vasconcelos, V.S.T. Ciminelli, R.P.Oliveira, R.J. Silva

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFMG. Rua Espírito Santo, 35, Centro, 30.160-030, Belo Horizonte MG. e-mail: fmv@demet.ufmg.br

Recebido em 12/03; aprovado para publicação em 03/05

RESUMO

Este trabalho apresenta a especiação química do As em águas subterrâneas e superficiais em uma área sob a influência de antiga mineração de ouro. A área de estudo inclui dois pontos de amostragem localizados no quadrilátero Ferrífero Mineiro, Rio Cardoso, Nova Lima, MG e um depósito de rejeitos de mineração localizado ao longo do mesmo rio. Os resultados mostraram que nas condições presentes nas águas do rio, As (III) corresponde à 40 % a 83 % do total do As dissolvido em águas superficiais e 94 % do As dissolvido total em águas de um poço de monitoramento na área dos rejeitos. Independente das elevadas concentrações de As (III) nas águas subterrâneas do depósito de rejeitos, amostras do corpo do rejeito mostraram elevada capacidade de adsorção de As(III) e As(V) atuando como uma barreira à liberação de As ao meio ambiente adjacente.

ABSTRACT

This study shows the As chemical speciation of surface and groundwater in an area under the influence of former gold mining activities. The research area included two sampling points located in the Iron Quadrangle, Cardoso river in Nova Lima MG and a tailing deposit located along the same river. The results show that under the present physical chemical conditions of the river, a presence of As (III) in the range of 40 % to 83 % relative to total dissolved arsenic in surface waters and 94% of the total dissolved As in a monitoring well from the mine tailings deposit. Regardless of the high concentration of As (III) in the tailings deposit's ground water, the sampled tailings have a high capacity to adsorb As (III) and As (V), thus creating a barrier to the release of arsenic to the surrounding areas.

INTRODUÇÃO

A determinação da especiação de arsênio em rejeitos de mineração tem implicações significativas na avaliação do potencial de mobilidade, toxicidade e biodisponibilidade do arsênio no meio ambiente. Isto significa que a determinação da concentração total de arsênio não é suficiente para a completa avaliação do impacto ambiental deste elemento em áreas contaminadas (Brown *et al.*, 1999). A espécie pentavalente de arsênio apresenta maior afinidade geoquímica, no sentido de estabilidade do complexo adsorvido em óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, do que as espécies trivalentes, que são as mais tóxicas.

Dentre as técnicas de especiação *in situ* existentes para medidas em águas superficiais

ou subterrâneas, uma que tem apresentado bons resultados é o uso de resinas de troca aniônica forte (Sulpelco, Bellefonte, PA; LC-SAX, 3 mL). De acordo com o conhecimento dos autores, não existem relatos sobre a utilização dessa técnica no Brasil. A grande vantagem deste tipo de procedimento é a imediata separação de importantes espécies inorgânicas do arsênio (i.e., As (III) e As (V)) em campo, evitando-se as chances de possíveis alterações da especiação química da solução durante o transporte. O presente trabalho apresenta resultados da especiação química de arsênio em águas do Ribeirão Cardoso e em um poço de água subterrânea de um depósito de rejeito localizado às margens deste mesmo ribeirão, assim como da capacidade deste rejeito de adsorver arsênio trivalente e pentavalente em um intervalo de pH de 4 a 9.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras das águas do Ribeirão Cardoso, localizado no município de Nova Lima MG, foram coletadas mensalmente durante os meses de junho de 2002 a junho de 2003, para arsênio total dissolvido e de setembro de 2002 a setembro de 2003 para as espécies inorgânicas de arsênio (As (III) e As (V)). O primeiro ponto de amostragem foi próximo à confluência do ribeirão com o Rio das Velhas (Morro do Galo) e a partir de dezembro de 2002, um outro ponto no início do perímetro urbano, próximo ao prédio denominado Casa Grande, foi criado a partir de dezembro de 2002 a setembro de 2003 (Figura 1).

Cada amostra coletada para dosagem de arsênio total ou para análise de especiação foi filtrada em campo (0,45 µm) e, para cada volume de 10 mL de amostra filtrada, foram adicionados

30 µL de EDTA (0,10 mol/L) e 10 µL de HNO₃ (50%, v/v) em recipiente de vidro previamente limpo com 0,10 mol/L de ácido clorídrico e enxaguado três vezes com água deionizada (Milipore Nano pure). No caso das amostras usadas para especiação, após a filtração, 10 mL foram transferidos para uma seringa hipodérmica de plástico de 15 cc que continha na sua ponta um cartucho de resina de troca aniônica forte (Sulpeco, Bellefonte, PA; LC-SAX, 3 mL), utilizado para a separação do As (V) da solução (Bednar *et al.*, 2002). Amostras para análise de matéria orgânica total dissolvida também foram coletadas, filtradas em campo (0,45 µm), mantidas refrigeradas e analisadas dentro de um período de 6 horas.

As análises de arsênio total dissolvido e das espécies de arsênio (arsenito e arsenato), após separação, foram feitas em um espectrômetro de

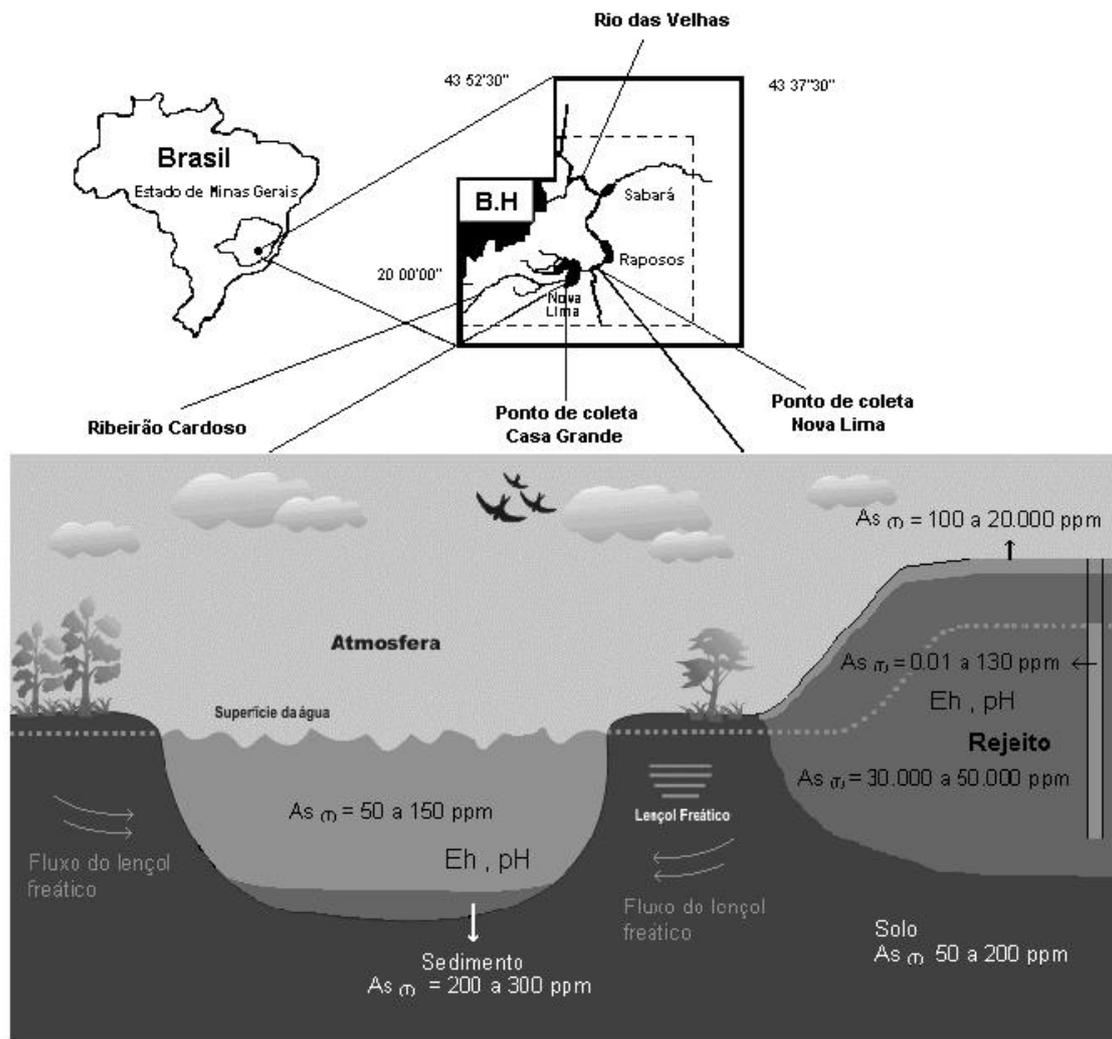


Figura 1 - Localização dos pontos de coleta de água ao longo do Ribeirão Cardoso e detalhe da pilha de rejeito e do poço de coleta de água subterrânea.

Absorção Atômica Perkin Elmer – modelo AAnalyst 300 equipado com forno de grafite Perkin Elmer HGA 800.

A determinação dos ânions foi realizada em um Cromatógrafo Iônico – Dionex, utilizando o procedimento proposto do manual do instrumento para os seguintes ânions: sulfato e fosfato. Essas amostras de água foram coletadas e filtradas em campo (0,45 µm). As amostras foram mantidas refrigeradas (i.e., T = 4 °C) e analisadas dentro de 24 horas. As análises da matéria orgânica dissolvida foram realizadas no equipamento de TOC (Shimadzu TOC-V_{CSN}). Amostras em branco e em duplicadas foram coletadas e analisadas para garantir a qualidade dos resultados. Os resultados obtidos sempre estiveram abaixo de 5% do valor esperado.

Os ensaios de sorção do tipo isoterma de arsênio trivalente e pentavalente obtidos a partir de soluções salinas (i.e., Na₂HAsO₃·7H₂O e Na₂HAsO₄·7H₂O) misturadas em amostras de rejeito de mineração foram realizadas em erlemeyers de 250 mL previamente limpos em banho ácido e enxaguados três vezes com água de-ionizada. A proporção sólido:solução foi de 1:10 e o pH da solução foi o mesmo existente na água subterrânea desses depósitos (i.e., pH = 6.5) (Ladeira *et al.*, 2002). O mesmo procedimento foi utilizado para realizar os envelopes de adsorção de arsênio trivalente e pentavalente em amostra de rejeito de mineração. A solução eletrostática foi de cloreto de sódio 0,01 M e o pH foi controlado durante o experimento com adições de 0,1 M de HCl e de NaOH. O tempo mínimo de cada experimento foi de 24 horas para os ensaios com arsênio pentavalente e de 48 horas para arsênio trivalente.

ESPECIAÇÃO DE ARSÊNIO NO RIBEIRÃO CARDOSO E EM POÇO DO DEPÓSITO DE REJEITO

As concentrações de arsênio total dissolvido encontradas no Ribeirão Cardoso apresentam em média ao longo dos doze meses de monitoramento valores entre 60 e 190 µg/L (Tabela 1). Os dados descrevem uma sazonalidade típica da região com concentrações baixas para os meses chuvosos (novembro a fevereiro) e altas concentrações nos meses de

seca (maio a setembro) (Figura 2). Esses valores de concentração de arsênio total são compatíveis com resultados esperados para regiões de outros países onde existem pilhas de rejeito de mineração próximo à drenagem em estudo. As concentrações de arsênio dissolvido neste tipo de região em diversos sítios de mineração de ouro do mundo variam de 10 a 300 µg/L (Smedley & Kinniburgh, 2002). Os pontos de monitoramento somente se restringiram a região de influência da mineração. Contudo, em áreas mais a montante da mineração, investigações preliminares sugerem concentrações da ordem de < 1 a 10 µg/L de arsênio ao longo do ano hidrológico.

A especiação do arsênio solúvel também varia ao longo do período amostrado. A espécie As (III) apresenta maior concentração em relação à espécie As (V) durante todo o ano hidrológico (setembro 2002 a setembro de 2003). Esse predomínio da espécie As (III) é mais exacerbado durante os meses mais secos de abril a setembro, quando a concentração de matéria orgânica (i.e., esgoto urbano) é mais elevada e conseqüentemente as águas apresentam um menor potencial de oxidação. Sabe-se que as condições de potencial de oxidação deste ribeirão no ponto amostrado próximo ao Morro do Galo apresentam grandes variações de Eh de campo entre +171 mV e +597 mV dependendo da época do ano, geralmente os potenciais são menores nos períodos de seca (dados coletados somente a partir de novembro de 2003).

Ao mesmo tempo, os valores de pH do ribeirão são praticamente constantes ao longo do ano hidrológico (pH = 6,5). Essas condições de oscilação de Eh e estabilidade de pH justificam a existência das duas espécies de arsênio

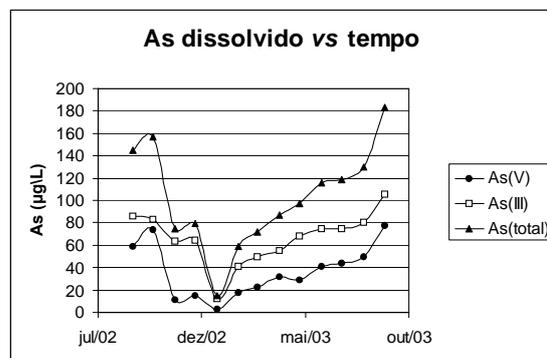


Figura 2 - Variação sazonal da concentração de As (III), As (V) e As (total) no Ribeirão Cardoso em Nova Lima MG.

Tabela 1 - Monitoramento de arsênio, ânions e de matéria orgânica no Ribeirão Cardoso - Nova Lima MG.

Mês/ano	Localidade	pH	As(T) ($\mu\text{g/L}$)	As(V)* ($\mu\text{g/L}$)	As(III) ($\mu\text{g/L}$)	TOC (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	PO ₄ (mg/L)
Junho/2002	Nova Lima	6.8	109.0	-	-	-	11.3	< 1.0
Julho/2002	Nova Lima	7.5	132.0	-	-	-	11.2	1.17
Agosto/2002	Nova Lima	6.5	137.0	-	-	-	12.3	1.07
Setembro/2002	Nova Lima	7.0	144.9	59.1	85.8	-	11.2	1.1
Outubro/2002	Nova Lima	7.0	156.8	73.7	83.1	8.3	12.3	< 1.0
Novembro/2002	Nova Lima	6.5	74.7	11.3	63.5	10.6	1.8	< 1.0
Dezembro/2002	Nova Lima	6.5	79.3	14.5	64.7	11.5	< 1.0	< 1.0
Janeiro/2003	Nova Lima	6.0	15.1	2.5	12.6	2.9	1.6	< 1.0
Fevereiro/2003	Nova Lima	6.5	58.8	17.6	41.2	10.2	8.2	< 1.0
Março/2003	Nova Lima	6.5	69.1	22.1	49.7	11.6	15.6	< 1.0
Abril/2003	Nova Lima	6.5	92.2	31.9	54.8	11.3	10.6	< 1.0
Mai/2003	Nova Lima	6.0	96.2	28.7	68.4	11.1	6.0	< 1.0
Junho/2003	Nova Lima	6.5	115.2	41.0	74.9	17.8	11.7	< 1.0
Julho/2003	Nova Lima	6.8	118.6	44.0	75.0	11.31	9.4	< 1.0
Agosto/2003	Nova Lima	7.0	130.0	49.9	80.1	16.02	5.89	< 1.0
Setembro/2003	Nova Lima	7.1	190.2	77.7	105.7	16.88	14.43	< 1.0
Dezembro/2002	Casa Grande	7.0	<1.0	NA	NA	10.8	< 1.0	< 1.0
Janeiro/2003	Casa Grande	6.0	< 1.0	NA	NA	1.4	1.7	< 1.0
Fevereiro/2003	Casa Grande	6.5	2.5	NA	NA	10.4	2.8	< 1.0
Março/2003	Casa Grande	6.5	6.4	NA	NA	11.2	4.0	< 1.0
Abril/2003	Casa Grande	6.0	<1.0	NA	NA	13.4	3.8	< 1.0
Mai/2003	Casa Grande	6.0	1.75	NA	NA	11.2	2.1	< 1.0
Junho/2003	Casa Grande	6.5	1.6	NA	NA	15.2	2.0	< 1.0
Julho/2003	Casa Grande	6.9	1.3	NA	NA	10.39	1.82	< 1.0
Agosto/2003	Casa Grande	7.3	1.5	NA	NA	13.85	2.16	< 1.0
Setembro/2003	Casa Grande	7.4	6.39	NA	NA	15.33	3.41	< 1.0
Fevereiro/2003	Poço	5.8	85x10 ³	5x10 ³	80x10 ³	10.4	10.8x10 ³	< 1.0

* NA - Não aplicável devido à baixa concentração de arsênio total.

(Masscheleyn *et al.*, 1991). Contudo, ainda não foi possível determinar o fator controlador do potencial de oxidação neste ambiente. É possível que o carbono orgânico dissolvido esteja governando o potencial de oxidação e redução dessa drenagem, mas essa hipótese ainda precisa ser comprovada.

As amostras de arsênio total dissolvido em ambiente de água subterrânea do depósito de rejeito de mineração de ouro da Mineração Morro Velho conhecido como Fabrica de Balas e localizada as margens do Ribeirão Cardoso, município de Nova Lima, MG apresentaram a predominância de arsênio trivalente (94%) (amostra poço; Tabela 1). A principal razão para este fato é o baixo potencial de oxidação das águas amostradas neste poço ($E_h < 0$ mV).

Devido à alta concentração de carbono orgânico nesses rejeitos (aproximadamente 2%), acredita-se que a atividade de microorganismos possa estar contribuindo para a formação deste tipo de ambiente redutor. A redução do potencial de oxidação dessas águas causa a solubilização de hidróxidos de ferro que podem estar retendo o arsênio de forma coprecipitada ou adsorvida a estes hidróxidos (Masscheleyn *et al.*, 1991; Martin & Pedersen 2002).

ADSORÇÃO DE As(III) E As(V) EM REJEITOS DE MINERAÇÃO

As isotermas de adsorção foram obtidas após a determinação da cinética da reação de sorção de arsênio trivalente e pentavalente nas amostras coletada em uma pilha de rejeito de

mineração de ouro da Anglo Gold localizada no município de Nova Lima, MG e conhecida como Rezende, (Figura 1). Os experimentos de cinética realizados pelo método de batelada (Sparks *et al.*, 1996) indicaram um período de 48 e 24 horas para o equilíbrio da reação de sorção para as espécies trivalente e pentavalente do arsênio respectivamente. A maior adsorção da espécie trivalente a um pH de 6,5 pode ser comprovada pelo envelope de adsorção de As (III) e As (V) (Figura 3), onde a espécie trivalente (i.e., $H_2AsO_3^0$ - $pK_{a1} = 9,2$) tem maior afinidade química e menor repulsão eletrostática que a pentavalente (i.e., $H_2AsO_4^-$ - $pK_{a1} = 2,2$ e $pK_{a2} = 6,97$). O mesmo comportamento de adsorção de arsênio inorgânico é observado em relação aos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio (Arai *et al.*, 2001).

Os dados indicam uma grande capacidade de sorção desse material, sendo que a espécie trivalente apresenta maior adsorção ($\Gamma_{max} = 4.500$ mg/Kg) do que a espécie pentavalente ($\Gamma_{max} = 2.500$ mg/Kg) devido à condição de pH em que esses experimentos foram realizados (pH = 6.5). O parâmetro Γ_{max} foi obtido a partir do gráfico da isoterma de Langmuir de adsorção (Figura 3), representada pela função da equação (1).

$$Q = \frac{\Gamma_{max} K C_{sol}}{1 + K C_{sol}} \quad (1)$$

Onde Q é a quantidade adsorvida, Γ_{max} é a quantidade máxima adsorvida, K é a constante de equilíbrio da adsorção e C_{sol} é a concentração de As em solução.

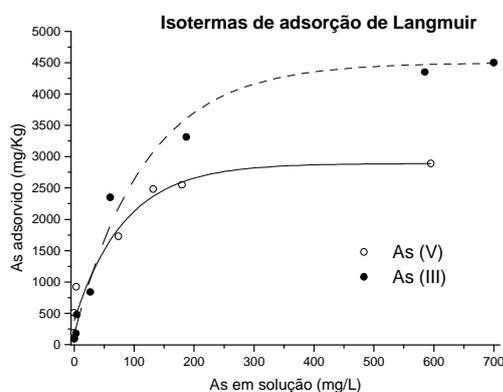


Figura 3 - Isotermas de adsorção de As (III) e (V) em solução de 0,01 M NaCl e pH 6,5.

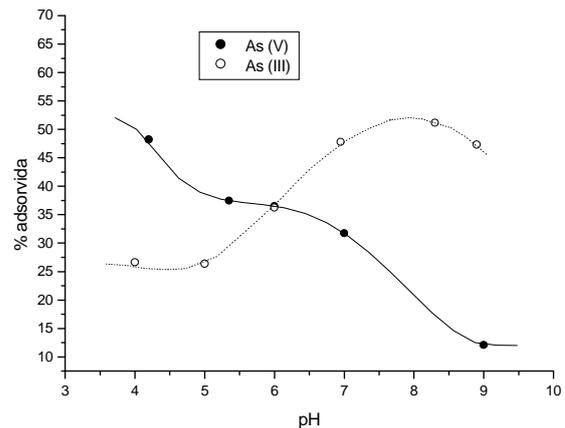


Figura 4 - Envelope de adsorção de 20 mg/L de As (III) e (V) em 1 grama de rejeito de mineração em um intervalo de pH de 4 a 9 em solução de 0,01 M de NaCl.

Esse comportamento é esperado para material que possui em sua composição hidróxidos de ferro (goethita, ferridrita) (Manning *et al.*, 1998) e sugerem uma forte associação As-Fe neste tipo de material. Trabalhos de espectroscopia confirmam essa associação de As-Fe em goetita (Foster *et al.*, 1998; Savage *et al.*, 2000; Vasconcelos *et al.*, submetido). A associação As-Fe também pode ser observada nessas amostras de rejeito de mineração (Moldovan *et al.*, 2003), contudo a definição da forma de associação entre esses elementos, ou seja, se esta seria na forma coprecipitada ou adsorvida está sendo investigada no momento pelo nosso grupo de pesquisa. Caso a forma adsorvida seja predominante a definição da constante de complexação, é de fundamental importância para avaliação da mobilidade do arsênio neste ambiente. Acreditamos que informações dessa natureza serão de fundamental importância na avaliação do impacto ambiental desses depósitos de rejeito e até mesmo a melhor forma de remediação a ser empregada neste caso em específico.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq que através do Instituto Milênio: Água uma visão mineral é financiador dessa pesquisa e à Anglo Gold - Mineração Morro Velho por permitir a coleta das amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAI, Y.; ELZINGA, E.J.; SPARKS, D.L. (2001) X-ray Absorption Spectroscopic Investigation of Arsenite and Arsenate Adsorption at the Aluminium Oxide-Water Interface. *J. Colloid and Interface Sci.*, **235**:80-88.
- LADEIRA, A.C.Q.; CIMINELLI, V.S.T.; NEPOMUCENO, A.L. (2002) Seleção de solos para imobilização de arsênio. *Rev. Escola Minas*, **55**:215-221.
- BEDNAR, A.J.; GARBARINO, J.R.; RANVILLE, J.F.; WILDEMAN, T.R. (2002) Preserving the distribution of inorganic arsenic species in groundwater and acid mine drainage samples. *Environ. Sci. Technol.*, **36**:2213-2218.
- FOSTER, A.L.; BROWN, G.E.; TINGLE, T.N.; PARKS, G.A. (1998) Quantitative arsenic speciation in mine using X-ray absorption spectroscopy. *Am. Mineral.*, **83**:553-568.
- BROWN, G.E.; FOSTER, A.L.; OSTERGREN, J.D. (1999) Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, **96**:3388-3395.
- MANNING, B.A.; FENDORF, S.E.; GOLDBERG, S. (1998) Surface Structure and Stability of Arsenic (III) on Goethite: Spectroscopic Evidence of Inner-Sphere Complexes. *Environ. Sci. Technol.*, **32**:2383-2388.
- Martin, A.J.; Pedersen, T.F. (2002). Seasonal and Interannual Mobility of Arsenic in a Lake Impacted by Metal Mining. *Environ. Sci. Technol.*, **36**:1516-1523.
- MASSCHELEYN, P.H.; DELAUNE, R.D.; JR. PATRICK, W.H. (1991) Effect of Redox Potential and pH on Arsenic Speciation and Solubility in a Contaminated Soil. *Environ. Sci. Technol.*, **25**:1414-1419.
- MOLDONVA, B.J.; JTANG, D.T.; HENDRY, M.J. (2003) Mineralogical Characterization of Arsenic in Uranium Mine Tailings Precipitated from Iron Rich Hydrometallurgical Solutions. *Env. Sci. Technol.*, **37**:873-879.
- SMEDLEY, P.L.; KINNIBURGH, D.G. (2002) A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, **17**:517-568.
- SAVAGE, K.S.; TINGLE, T.N.; O'DAY, P.A.; WAYCHUNAS, G.A.; BIRD, D.K. (2000) Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California. *Applied Geochemistry*, **15**:1219-1244.
- SPARKS, D.L.; FENDORF, S.E.; TONER, C.V.; CARSKI, T.H. (1996) *Methods of Soil Analysis*. Soil Science Society of America, Inc.
- VASCONCELOS, F.M.; CIMINELLI, V.S.T.; SILVA, R.J.; ALVES, M.C.M. (*submetido*) Determination of Arsenic Chemical Speciation and Surface Complexation Structure in Mine Tailings by X-Ray Absorption Spectroscopy. *Applied Geochemistry*.