Especiação Química e sua Importância nos Processos de Extração Mineral e de Remediação Ambiental

Ana Claudia Queiroz Ladeira, Eucler B. Paniago, Hélio Anderson Duarte e Claudia Lima Caldeira

O conceito de especiação química para o entendimento dos processos de extração mineral e de remediação ambiental é enfatizado. A importância do pH do meio, da solubilidade e do potencial padrão de redução das espécies formadas de um determinado elemento é demonstrada, tomando como exemplo os processos ambientais e a extração mineral.

especiação química, meio ambiente, solubilidade, extração mineral

Recebido em 13/03/2014, aceito em 24/04/2014

speciação química, de acordo com a *International* Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), consiste na distribuição de um elemento entre espécies químicas definidas em um sistema. Em outras palavras, é a distribuição das diferentes espécies de um dado elemento químico numa amostra, considerando as espécies complexadas e não complexadas e a distinção entre os diferentes estados de oxidação.

A especiação química é de extrema importância para os processos químicos utilizados na extração mineral assim como para remediação ambiental. Tais processos ocorrem geralmente em meio aquoso e envolvem diversos íons metálicos com diferentes estados de oxidação, que interagem com ácidos e bases, formando compostos de coordenação.

A identificação das espécies químicas e a quantificação da sua distribuição requerem grande esforço por parte dos químicos analíticos que utilizam sofisticadas técnicas analíticas e quimiométricas. Essa atividade analítica é chamada, de acordo com a IUPAC, de análise de especiação.

Nos processos de extração mineral e de remediação ambiental, a especiação química permite conhecer importantes parâmetros como, por exemplo, a probabilidade de dissolução de uma substância química presente em um sólido, assim como o grau de toxicidade das espécies geradas, sinalizando o potencial de contaminação de ambientes aquáticos.

Um exemplo claro da importância da especiação química

é o caso do arsênio. Os compostos de arsênio são considerados tóxicos pelo simples fato de conterem o elemento químico arsênio. No entanto, a realidade é muito diferente da crença. Os compostos orgânicos de arsênio como, por exemplo, arsenocolina ou açúcares de arsênio oriundos de crustáceos ou algas não apresentam efeito significativo no corpo humano, sendo expelidos rapidamente e na mesma forma em que foram absorvidos. Entretanto, o arsênio inorgânico é considerado altamente tóxico, sendo o grau de toxicidade fortemente dependente de sua especiação, ou seja, depende do estado de oxidação das suas espécies. O arsênio trivalente (arsenito) é 60 vezes mais tóxico do que a forma oxidada pentavalente (arsenato).

A especiação química define também as propriedades químicas e a reatividade de uma determinada substância ou metal. De um modo geral, o estado de oxidação de um metal, o grau de protonação de um ácido ou ainda a forma como um metal interage com os compostos presentes no meio ambiente aquático definem a especiação química.

Um exemplo de grande importância para o meio ambiente é a especiação química do íon férrico. O $Fe^{3+}_{(aq)}$, em meio aquoso, apresenta cerca de seis moléculas de água em sua volta para formar o complexo metálico [Fe(H₂O)₆]³⁺. É essa espécie que interage com outras substâncias para formar compostos de ferro. Em meio aquoso, o hexaaquaferro(III), [Fe(H₂O)₆]³⁺, sofre hidrólise para formar a espécie [Fe(OH) $(H_2O)_5]^{2+}$, conforme a Equação 1.

$$\begin{split} &[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]_{(\text{aq})}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]_{(\text{aq})}^{2+} + \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ \\ &\text{pKa} = 2,2 \end{split} \tag{1}$$

O valor do pKa da reação de hidrólise da Equação 1 implica que, em pH = 2,2,50% dos íons Fe³⁺ estão na forma de [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺, que pode ainda sofrer mais desprotonação como mostram as Equações 2, 3 e 4.

$$\begin{split} &[\text{Fe(OH)(H}_2\text{O})_5]_{(\text{aq})}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} \rightarrow [\text{Fe(OH)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]_{(\text{aq})}^+ + \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ \\ &\text{pKa} = 3.5 \end{split} \tag{2}$$

$$\begin{split} & [\text{Fe(OH)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]_{(\text{aq})}^+ \rightarrow [\text{Fe(OH)}_3(\text{H}_2\text{O})_2]_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ \\ & \text{pKa} = 6.3 \end{split} \tag{3}$$

$$\begin{split} & [\text{Fe(OH)}_3(\text{H}_2\text{O})_2]_{(\text{aq})} \rightarrow [\text{Fe(OH)}_4]_{(\text{aq})}^- + \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ \\ & \text{pKa} = 9.6 \end{split} \tag{4}$$

Normalmente, o pH de águas naturais está entre 5 e 8, ou seja, as espécies predominantes no meio são [Fe(OH)₂(H₂O)₄]⁺ e [Fe(OH)₂(H₂O)₂], sendo que essa última reage facilmente e precipita na forma de Fe(OH)₂.

Em sistemas aquáticos naturais, a especiação química é importante porque Fe(OH), precipita e, juntamente com o húmus no leito dos rios e lagos, provoca a oxidação desse material e reduz-se a Fe²⁺ e, por sua vez, gera espécies completamente distintas conforme a Equação 5.

$$\begin{split} & [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]_{(\text{aq})}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]_{(\text{aq})}^{+} + \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^{+} \\ & \text{pKa} = 9.4 \end{split} \tag{5}$$

O pKa da reação de hidrólise da Equação 5 implica que, na faixa de pH das águas naturais, Fe2+ é solúvel e, quando próximo à superfície dos lagos e rios, onde o meio é rico em oxigênio, oxida-se a Fe³⁺ de acordo com a Equação 6, reiniciando o ciclo conforme ilustra a Figura 1.

$$\begin{split} &2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]_{(\text{aq})}^{2+} + 1/2\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_{(\text{aq})}^+ \rightarrow 2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]_{(\text{aq})}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \\ &\Delta\text{E}^\circ\text{= 0,46V} \end{split} \tag{6}$$

Podemos inferir, por meio desse exemplo, que a especiação química tem um papel muito importante nos intrincados mecanismos químicos de processos que ocorrem no meio ambiente e, principalmente, nos processos aquosos em geral. Neste capítulo, abordaremos alguns processos químicos em meio aquosos utilizados na mineração para extrair metais e na remediação do impacto ambiental causado pela indústria extrativa mineral.

Importância da especiação nos processos de extração de metais

No processamento hidrometalúrgico para extração de metais da crosta terrestre, a especiação desses elementos, tanto quando presentes nos minerais como nas soluções geradas, é crucial para a eficiência ou viabilidade do processo. Na hidrometalurgia, para se extrair um metal do minério, é necessário

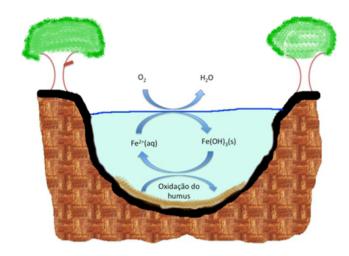


Figura 1: Esquema do processo de oxidação do húmus pelo íon Fe³⁺que se encontra no leito dos lagos e rios.

primeiramente colocá-lo em solução, ou seja, promover uma dissolução seletiva do metal (lixiviação), fazendo com que os demais elementos químicos que constituem os diversos minerais presentes no minério solubilizem o mínimo possível (veja Capítulo 2 – Processos Hidrometalúrgicos – para mais informações). Os metais se encontram na natureza ligados quimicamente a diversos outros elementos, tais como silício, oxigênio, enxofre, formando os minerais, que se apresentam geralmente na forma de silicatos, óxidos e sulfetos. Inicialmente, a especiação de um metal do mineral pode indicar se este se encontra numa forma pouco disponível dentro das estruturas cristalinas do mineral e de que forma isso afetará a sua solubilização, ou seja, a lixiviação. Dessa forma, no processamento hidrometalúrgico, o primeiro passo deve ser o conhecimento da forma mineralógica do metal de interesse. Alguns minerais de cobre, zinco e alumínio mais comumente encontrados e seus respectivos nomes são:

- Silicatos: dioptásio (CuO.SiO₂.2H₂O)
- Sulfetos: covelita (CuS), calcocita (Cu₂S), calcopirita (CuFeS₂), esfarelita (ZnS)
- Óxidos: tenorita (CuO), cuprita (CuO₂), zincita (ZnO), Ferrita (ZnFe₂O₄), diásporo AlO(OH), gibbsita Al(OH),
- Carbonatos: malaquita (CuCO₂.Cu(OH)₂), smithsonita (ZnCO₂)

A estrutura cristalina de alguns desses minerais são apresentados na Figura 2.

Cobre, zinco e alumínio podem ser extraídos a partir desses minerais por processos hidrometalúrgicos. Entretanto, as diferentes formas cristalinas em que os metais aparecem estão relacionadas a uma maior ou menor solubilidade em meio aquoso. Em geral, óxidos e carbonatos são bastante solúveis e podem ser extraídos do minério apenas por dissolução em meio ácido ou em meio alcalino.

Como exemplo, temos o processo de lixiviação do cobre que depende da forma como este se encontra no mineral, seja na forma de óxidos, silicatos ou sulfetos. Se estiver presente como sulfetos e/ou silicatos, a dissolução em ácido ou base é extremamente difícil. Uma alternativa para os sulfetos é a

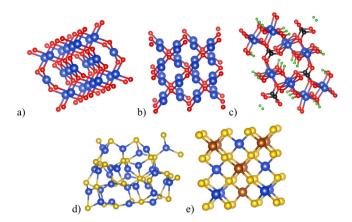


Figura 2: Estrutura cristalina de a) tenorita, CuO; b) cuprita, CuO₂; c) malaquita, CuCO₂.Cu(OH)₂; d) calcocita, Cu₂S; e) calcopirita, CuFeS_a. As cores representam os elementos químicos: vermelho para oxigênio, azul para cobre, marrom para ferro, preto para carbono, amarelo para enxofre e verde para hidrogênio. Programa usado: VESTA 3.1.1.

lixiviação (dissolução), sob pressão, na presença de ácido sulfúrico, ácido clorídrico e agentes oxidantes (oxigênio). Esse é um processo de custo muito elevado e representa um desafio tecnológico, considerando-se que 90% dos minerais de cobre existentes estão na forma de sulfetos.

Dizemos, então, que o conhecimento da especiação do metal de interesse presente no minério é de fundamental importância e orienta o desenvolvimento de processos de recuperação de metais que sejam economicamente viáveis e de baixo impacto ambiental. Para desenvolver um processo químico para a extração de metais, é feita uma análise cuidadosa da especiação química, das propriedades das diferentes espécies, da estrutura do mineral a ser processado, dos resíduos a serem gerados e dos seus impactos ambientais, além dos custos financeiro e social do empreendimento, com auxílio de propriedades como a solubilidade e o potencial de oxidação das espécies químicas envolvidas.

Solubilidade das espécies e a extração de alumínio

O alumínio metálico é produzido a partir da bauxita, uma rocha constituída principalmente por oxi-hidróxidos de alumínio, Al(OH), (gibbsita) e AlO(OH) (diásporo), sendo

estes os minerais de interesse, além de óxidos de ferro, silício e titânio, considerados impurezas. A Figura 3 mostra as estruturas da gibbsita e do diásporo. A estrutura da gibbsita é lamelar, compostas de folhas contendo octaedros centrados nos átomos de alumínio. As lamelas estão ligadas por ligação de hidrogênio.

Para entender o processo de extração, analisamos o diagrama de solubilidade de Al(OH), na sua



representam os elementos químicos: vermelho para oxigênio. cinza para alumínio e rosa para hidrogênio.

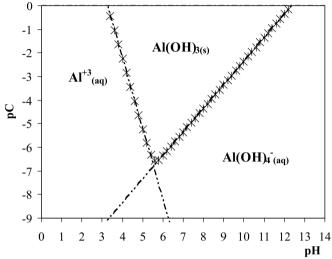


Figura 4: Diagrama de solubilidade da espécie AI(OH), em equilíbrio com as espécies solúveis AI^{+3} e $AI(OH)^{4}$. $pC = -log[AI^{3+}]$.

forma mais simples, que traz os campos de predominância da espécie sólida em função do pH (Figura 4).

Na região central do diagrama, verificamos que baixos valores de pC ocorrem em faixas de baixo e alto pH, o que indica que o alumínio é solúvel tanto em meio ácido, gerando a espécie Al³⁺ (Equação 7), como em meio alcalino, gerando a espécie Al(OH)₄ (Equação 8).

$$AI(OH)_{3(s)} + 3H_3O^+_{(aq)} \rightarrow [AI(H_2O)_6]^{3+}_{(aq)}$$
 (7)

$$AI(OH)_{3(s)} + OH^{-}_{(aq)} \rightarrow [AI(OH)_{4}]^{-}_{(aq)}$$
 (8)

Entretanto, o processo industrial é em meio altamente alcalino com o uso de hidróxido de sódio. Esse meio alcalino não favorece a dissolução dos minerais de ferro.

> gerando um resíduo denominado lama vermelha, cuja coloração avermelhada deve-se à presença de elevado teor de óxidos de ferro não solubilizados.

Caso a dissolução fosse realizada em meio ácido, as impurezas, principalmente os minerais de ferro, também seriam solubilizadas, resultando numa solução com elevada concentração de ferro, que é um contaminante do processo.

Para desenvolver um processo químico para a extração de metais, é feita uma análise cuidadosa da especiação química, das propriedades das diferentes espécies, da estrutura do mineral a ser processado, dos resíduos a serem gerados e dos seus impactos ambientais, além dos custos financeiro e social do empreendimento, com auxílio de propriedades como a solubilidade e o potencial de oxidação das espécies químicas envolvidas.

Os diagramas de solubilidade são obtidos a partir de equações matemáticas relativamente simples como, por exemplo, o Fe(OH)₃ presente na lama vermelha, cujo equilíbrio com a solução aquosa contendo Fe³⁺_(aq) pode ser expresso pela Equação 9.

$$Fe_{(aq)}^{3+} + 3OH_{(aq)}^{-} \rightarrow Fe(OH)_{3(s)}^{-};$$
 (9)

Esse equilíbrio é descrito matematicamente pela constante de equilíbrio, chamada, nesse caso, de produto de solubilidade:

$$Kps = [Fe^{3+}][OH^{-}]^{3} = 10^{-39}$$
 (10)

Lembrando que pH = -log [H⁺] = (14 + log [OH⁻]), a concentração de Fe³⁺(aq) solúvel em meio aquoso será dada pela Equação 11:

$$Log[Fe^{3+}] = log (Kps) + 42 - 3 pH$$
 (11)

Trata-se da equação de uma reta que relaciona o pH com a solubilidade de Fe³⁺(aq), ou seja, quanto maior o pH, menor a solubilidade de Fe³⁺. Na solubilização da bauxita, quanto menor a quantidade de ferro solubilizado, menor é a contaminação da solução alcalina rica em alumínio na forma de [Al(OH)₄]⁻.

A abordagem matemática detalhada, levando-se em consideração todas as espécies químicas envolvendo o metal, está fora do escopo deste capítulo. A Figura 4 é uma representação gráfica desses conceitos que auxiliam químicos e engenheiros a definirem estratégias para a extração de metais.

Processos de oxirredução e a extração de cobre

Como já apontamos, grande parte dos processos hidrometalúrgicos ocorrem em ambientes aquosos e aerados, ou seja, na presença de oxigênio. Para o entendimento dos processos de oxirredução que ocorrem nesse meio, as duas semirreações de redução 12 e 13 são relevantes. Os dados se referem ao potencial padrão de redução, ou seja, nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP): temperatura de 25°C, pressão de 1 atm e concentração das espécies de 1 mol.L⁻¹.

$$\frac{1}{2}O_{2(q)} + 2H_{(aq)}^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_{2}O_{(l)} \quad E^{\circ} = 1,22 \text{ V}$$
 (12)

$$H_{(aq)}^{+} + e \rightarrow \frac{1}{2}H_{2(g)}$$
 $E^{\circ} = 0 \text{ V}$ (13)

O intervalo delimitado por esses dois valores corresponde à região de estabilidade das espécies em meio aquoso nas CNTP. Espécies que tenham um potencial padrão de redução maior que 1,22V sofrerão redução e oxidarão a água para formar oxigênio e ácido H⁺_(aq). Espécies que tenham um potencial de redução menor do que zero serão oxidadas. Um exemplo é a oxidação espontânea de ferro para formar o óxido de ferro, fenômeno corriqueiramente conhecido como ferrugem. O

potencial padrão de redução de Fe²⁺(aq) é negativo, por isso, ferro metálico é espontaneamente oxidado em meio aquoso.

$$Fe_{(aq)}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe_{(s)}$$
 $E^{\circ} = -0.44 \text{ V}$ (14)

Entretanto, na hidrometalurgia, os processos são conduzidos fora das condições padrão, sendo que o potencial de redução das espécies depende do pH e da aeração do meio (concentração de oxigênio no meio aquoso). As duas semiequações representadas pelas Equações 12 e 13 definem a faixa de estabilidade de espécies químicas em meio aquoso e são representadas nas duas linhas tracejadas na Figura 5, mais conhecido como diagrama de Pourbaix. A região delimitada por essas linhas corresponde às condições ambientais encontradas no planeta Terra.

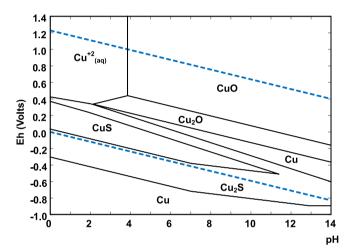


Figura 5: Diagrama de Pourbaix para o sistema Cu-O-H-S. [Cu] = 1M; [S] = 1M; pressão = 1bar.

Os diagramas Eh x pH (Pourbaix) usam dados termodinâmicos de potencial de redução e o pH da solução para uma previsão da dissolução do metal ou determinação da fase sólida termodinamicamente mais estável. A Figura 5 mostra as espécies de cobre existentes em meio aquoso e as fases sólidas termodinamicamente mais estáveis em função do pH e do potencial de oxidação do meio. As regiões indicadas mostram as espécies de cobre predominantes para o sistema Cu-O-H-S.

A análise desse diagrama nos diz que, em condições oxidantes, i.e., Eh > 0,5 V e pH < 4, existe uma região de predominância da espécie Cu²+, sendo, portanto, estas as condições ideais para a lixiviação do cobre. Para a dissolução óxido de cobre (CuO), é necessário apenas o meio ácido. Já os minerais calcocita (Cu₂S) e a covelita (CuS) podem, em teoria, ser lixiviados em condições ácidas e oxidantes, produzindo uma solução de Cu²+. Entretanto, apesar de a Figura 4 mostrar uma termodinâmica favorável para a lixiviação da calcocita e covelita, há problemas como a lenta cinética de dissolução. Por isso, industrialmente, os processos são conduzidos sob pressão e temperaturas elevadas, ou em pilhas de lixiviação na presença de microorganismos. Uma vez feita a lixiviação do cobre, este, na forma de Cu²+(aq), pode ser precipitado na forma metálica por meio de um processo hidrometalúrgico

chamado de cementação. O baixo potencial de redução do ferro pode ser usado em processos hidrometalúrgicos para precipitar cobre de acordo com a Equação 15:

$$Cu^{2+} + Fe(s) \rightarrow Fe^{2+} + Cu(s)$$
 $\Delta E^{\circ} = 0.77 \text{ V}$ (15)

Especiação química nos processos ambientais de remediação e mitigação

A importância da especiação química para remediar e mitigar o impacto ambiental das atividades das indústrias mineral e metalúrgica pode ser demonstrada em um exemplo de grande importância mundial que é o problema da contaminação de solos e águas por arsênio. Arsênio, principalmente na forma

do mineral arsenopirita (FeAsS), é constituinte frequente de diversos minérios como aqueles que contêm cobre, zinco, níquel e ouro.

O processamento hidrometalúrgico de um minério envolve o beneficiamento de grandes quantidades de sólidos, devido à baixa concentração do metal de interesse, por exemplo, 300 a 500 miligramas de Au por tonelada de minério ou teor de Cu entre 0,1 a 2%. Consequentemente, grandes volumes de rejeitos são descartados, contendo os demais constituintes. Portanto, é comum

a presença de arsênio tanto em rejeitos devido à presença de arsenopirita como também em rejeitos produzidos pelo tratamento de efluentes líquidos.

Apesar de bastante seletivo para o metal de interesse, o processo de lixiviação solubiliza uma pequena parte dos outros elementos presentes no minério. Quando solubilizado, arsênio apresenta-se nas formas inorgânicas solúveis mostradas no diagrama de Pourbaix (Figura 6). O retângulo em azul mostra a região de pH e potencial redox típica das águas superficiais. Observa-se a predominância das espécies H₂AsO₄, HAsO₄², em condições aeradas (maior potencial de redução), e da

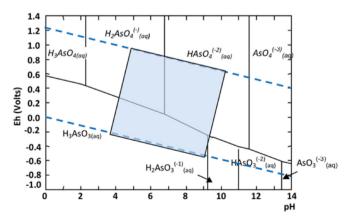


Figura 6: Diagrama de Pourbaix para o sistema As-O-H, mostrando as espécies solúveis de As(III) e As(V).

espécie neutra H₂AsO₂ (arsenito), em condições redutoras.

A toxicidade de arsênio varia com seu estado de oxidação: a espécie arsenito (H₂AsO₂) é mais tóxica que a espécie arsenato (H₂AsO₄) e 100 vezes mais tóxica que as espécies orgânicas dimetilarsenato As(CH₂)₂O(OH), dimetilarsenito As(CH₂)₂(OH), e monometilarsenato As(CH₂)O(OH)₂. A toxicidade das espécies As(III) para o ser humano está relacionada à sua complexação irreversível com grupos sulfidrilas (R-SH) presentes em moléculas como enzimas e em alguns aminoácidos, principalmente, cisteínas. Portanto, as enzimas, cuja atividade metabólica depende de grupos sulfidrilas, podem ter suas atividades parcial ou totalmente prejudicadas pela complexação de As(III). Por outro lado, a toxicidade das espécies arsenatos, H₂AsO₄, deve-se à competição com os íons

> fosfatos, interrompendo o processo oxidativo de fosforilação.

Geralmente, arsênio encontra--se presente em rejeitos da mineração de ouro (e outros minerais) em concentrações muito baixas na forma de sólidos cristalinos e não cristalinos. Torna-se, assim, difícil determinar a especiação química nesse meio e até mesmo a sua forma de ocorrência e associações. O teor de arsênio e de suas espécies predominantes em solos e rejeitos de mineração é importante parâmetro para a avaliação de mobilidade, toxicidade

e biodisponibilidade desse elemento.

Geralmente, arsênio encontra-se presente

em rejeitos da mineração de ouro (e

outros minerais) em concentrações

muito baixas na forma de sólidos

cristalinos e não cristalinos. Torna-se,

assim, difícil determinar a especiação

química nesse meio e até mesmo a sua

forma de ocorrência e associações.

O teor de arsênio e de suas espécies

predominantes em solos e rejeitos de

mineração é importante parâmetro para

a avaliação de mobilidade, toxicidade e

biodisponibilidade desse elemento.

Espécies contendo As(III) são consideradas mais móveis, ou seja, espalham-se mais facilmente no meio ambiente do que aquelas que contêm As(V). Diante disso, a identificação do estado de oxidação da espécie é tão importante quanto a sua quantificação, seja na fase líquida como na fase sólida.

Na indústria mineral, enormes quantidades de minério (milhares de toneladas) são tratadas para retirar o metal de interesse (cobre, ouro, zinco, níquel, entre outros) que está geralmente em concentrações baixas. Por isso, gera-se uma grande quantidade de rejeitos que devem ser colocados e dispostos de forma ambientalmente segura. Esses rejeitos, muitas vezes, são ricos em metais tóxicos como arsênio. Por isso, é importante imobilizar esse metal no resíduo para que, após a disposição deste, não haja remobilização para o meio ambiente, o que contaminaria solos e águas subterrâneas e superficiais. A disposição desses rejeitos é feita em áreas apropriadas, denominadas aterros, e devem seguir requisitos específicos de construção. Esses rejeitos consistem em um sistema quimicamente bastante complexo e, por isso, os aterros devem ser monitorados continuamente.

A mineração de ouro é um exemplo importante desse tipo de problema. Normalmente, partículas de ouro estão disseminadas em grãos de sulfetos metálicos, em geral pirita (FeS₂) e arsenopirita (FeAsS). Por isso, uma das etapas do processamento desse minério envolve a transformação

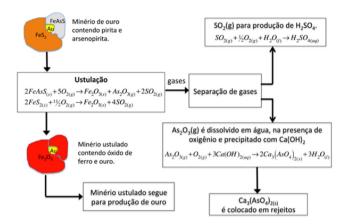


Figura 7: Principais etapas do processo de ustulação da pirita e arsenopirita. Ca₃(AsO₄)₂ é um rejeito tóxico que deve ser disposto adequadamente.

dos sulfetos metálicos em óxidos metálicos, o que torna os grãos mais porosos, permitindo o acesso do reagente lixiviante às partículas de ouro. Arsênio na forma de FeAsS é transformado em trióxido de arsênio gasoso, As₂O₃, entre 450 e 650 °C. Em seguida esse gás é absorvido em água para formar o ácido arsenioso, H2AsO2, oxidado a ácido arsênico, H₃AsO₄, e tratado com hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂, para precipitação de arsênio na forma de Ca₂(AsO₄)₂, em geral, classificado como rejeito altamente tóxico. Em uma segunda etapa, pirita (FeS₂) é transformada em hematita (Fe₂O₃) e em dióxido de enxofre (SO₂) gasoso entre 650 e750 °C. Esse gás é utilizado para produzir ácido sulfúrico. A Figura 7 mostra as principais etapas descritas acima.

O conhecimento das fases constituintes de rejeitos e sua especiação química é fundamental para previsão da estabilidade desses sólidos a longo prazo. Ensaios de solubilidade utilizando diferentes agentes lixiviantes (água, amônia, HCl, HNO₃, entre outros) são realizados de forma sequencial para conhecer o potencial de liberação de arsênio pela quantificação da fração passível de ressolubilização e, consequentemente, migração de arsênio para o meio ambiente. A ressolubilização depende da forma de arsênio presente no sólido. Este pode estar fortemente adsorvido e/ou coprecipitado com os óxidos de ferro e ainda imobilizado na rede cristalina de minerais como, por exemplo, hematita. Essa informação permite que químicos e engenheiros definam estratégias para mitigar o impacto ambiental.

Considerações finais

Processos químicos em meio aquosos na indústria de extração mineral constituem a hidrometalurgia. O desenvolvimento de processos que permitem a extração de metais relevantes de forma economicamente viável e atendendo à legislação ambiental requer uma cuidadosa especiação química em cada uma das etapas envolvidas. É de suma importância conhecer o estado de oxidação, a forma estrutural, a sua solubilidade e o grau de protonação das espécies químicas envolvidas, além da composição e forma estrutural dos sólidos e precipitados formados.

Pesquisadores têm se esforçado para desenvolver técnicas

cada vez mais sofisticadas para compreender cada um dos processos químicos envolvidos no nível molecular e como o pH, a temperatura, o intemperismo, a concentração e outras variáveis alteram sua eficiência. Atualmente, técnicas sofisticadas de investigação científica, como aquelas disponibilizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncronton em Campinas ou no Centro de Microscopia da UFMG, são utilizadas para investigar e compreender os processos hidrometalúrgicos como estratégia para aumentar a eficiência da extração do metal e mitigar os impactos ambientais. Essas técnicas trazem informações sobre estrutura do sólido, distâncias das ligações químicas, número de oxidação dos elementos presentes, concentrações, porosidade, características morfológicas e identificação de fases cristalinas.

A química e os seus conceitos são largamente utilizados para compreender as intricadas reações químicas envolvidas nos processos de extração de metais, avaliar a viabilidade da extração assim como monitorar os processos existentes. Esses conhecimentos viabilizam o desenvolvimento e a implementação de processos mais eficazes, eficientes e ambientalmente sustentáveis.

Ana Claudia Queiroz Ladeira (ana.ladeira@cdtn.br), engenheira química com doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, é professora da Pós-Graduação do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Belo Horizonte, MG – BR. Eucler B. Paniago (euclerpaniago@gmail.com), doutor em Química Inorgânica, professor aposentado (titular na UFMG e associado na UFOP), atualmente é professor voluntário na UFV. Belo Horizonte, MG - BR. Claudia Lima Caldeira (claudia@ demet.ufmg.br), engenheira química com doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, é pesquisadora da UFMG. Belo Horizonte, MG – BR. Helio Anderson Duarte (duarteh@ufmg.br), engenheiro químico, mestre em Química Inorgânica e doutor em Química Teórica, é pesquisador 1B do CNPq e professor titular do DQ-UFMG. Belo Horizonte, MG – BR.

Sugestões de Leitura Complementar

BISWAS, A.K.; DAVENPORT, W.G. Extractive metallurgy of copper. 3. ed. Michigan: Elsevier, 1994.

CARVALHO, L.M.; NASCIMENTO, P.C.; BOHRER, D., SCHARF, M.; SILVA, M.R. Especiação analítica de compostos de arsênio empregando métodos voltamétricos e polarográficos: uma revisão comparativa de suas principais vantagens e aplicações. Quím. Nova, v. 27 n. 2, 261-269, 2004.

HABASHI, F. A textbook of hydrometallurgy. Quebec: Métallurgie Extractive Québec, 1993.

HAN, K.N. Fundamentals of aqueous metallurgy. Colorado: SME, 2002.

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology - the Gold Book, vs 2.3.2. Disponível em: http://goldbook.iupac.org/. Acessado em: 06 de maio de 2014.

Abstract: Chemical speciation and its importance for the mineral extraction processes and environmental remediation. The chemical speciation concept for the understanding of the mineral extraction processes and the environmental remediation is emphasized. The importance of the pH of the medium, the solubility and the standard reduction potential of the formed species of an element is demonstrated taking as example the environmental processes and the mineral extraction.

Keywords: Chemical speciation, environment, solubility, mineral extraction.