

EMERSON SILVA RIBEIRO JUNIOR

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ARSÊNIO EM SOLOS E
SUBSTRATOS DE MINERAÇÃO DE OURO E PRÁTICAS DE
MITIGAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA EM COLUNAS DE
LIXIVIAÇÃO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de “Doctor Scientiae”.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2002

EMERSON SILVA RIBEIRO JUNIOR

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ARSÊNIO EM SOLOS E
SUBSTRATOS DE MINERAÇÃO DE OURO E PRÁTICAS DE
MITIGAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA EM COLUNAS DE
LIXIVIAÇÃO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de “Doctor Scientiae”.

APROVADA: 20 de dezembro de 2002.

Prof. Jaime Wilson V. de Mello
(Conselheiro)

Dr. Sérgio Luiz Pompéia

Prof. Maurício Paulo F. Fontes

Prof. Walter A. P. Abrahão

Prof. Luiz Eduardo Dias
(Orientador)

À Pretinha

Sua alegria de vida ajudou a todos que até mais tarde trabalharam.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Solos, pela co-responsabilidade deste trabalho.

Ao professor orientador Luiz E. Dias, pelos oito anos de agradável, instrutiva e produtiva convivência.

Aos professores membros de minha banca examinadora e aos pesquisadores Eduardo F. Campello e Sergio L. Pompéia pelas sugestões propostas.

À CAPES, pelo auxílio que, embora defasado, permitiu dedicar-me integralmente ao projeto.

Aos estudantes, funcionários e professores do Departamento de Solos, por tudo que me propiciaram.

Agradecimento especial às pessoas do laboratório de fertilidade, das quais guardo muito boas recordações.

A todos os amigos viçosense, obrigado pela companhia.

À Leila S. Lynch, pela amizade e companheirismo de quase todas as horas.

CONTEÚDO

| | Página |
|---|---------------|
| RESUMO | vii |
| ABSTRACT | x |
| INTRODUÇÃO GERAL | xii |
| CAPÍTULO 1 | 1 |
| 1.1. REVISÃO DE LITERATURA | 1 |
| 1.1.1. Problema local | 1 |
| 1.1.1.1. A área em estudo | 1 |
| 1.1.1.2. O concentrado sulfetado | 2 |
| 1.1.2. Adsorção de arsênio | 4 |
| 1.2. OBJETIVOS | 10 |
| 1.3. MATERIAL E MÉTODOS | 11 |
| 1.3.1. Caracterização das amostras em estudo | 11 |
| 1.3.2. Avaliação da capacidade de adsorção de P e As dos solos e substratos | 13 |
| 1.3.3. Avaliação da dessorção e da disponibilidade de As dos solos e substratos | 13 |
| 1.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 15 |
| 1.4.1. Adaptação e uso do método de arsênio remanescente | 15 |

| | Página |
|---|---------------|
| 1.4.2. Adaptação e uso do método da capacidade máxima de adsorção de arsênio (CMAAs) | 17 |
| 1.4.3. Estudo da disponibilidade de arsênio | 19 |
| 1.4.4. Avaliação da dessorção de arsênio do material por dois diferentes extratores | 21 |
| 1.4.5. Uso do Mehlich III como estimador do arsênio disponível para as plantas de sorgo | 25 |
| 1.4.6. Teor Crítico 50 % - TC(50). Um índice de toxicidade | 30 |
| 1.4.7. Um rápido exercício hipotético | 31 |
| 1.5. CONCLUSÕES | 34 |
| 1.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 36 |
| CAPÍTULO 2 | 41 |
| 2.1. REVISÃO DE LITERATURA | 41 |
| 2.1.1. Substratos sulfetados | 41 |
| 2.1.2. Práticas mitigadoras de drenagem ácida | 43 |
| 2.1.2.1. Uso de material selante | 44 |
| 2.1.2.2. Formação de Jarosita como prática atenuadora de drenagem ácida | 45 |
| 2.1.2.3. Aplicação de ácidos orgânicos para formação de camada selante | 48 |
| 2.2. OBJETIVO | 50 |
| 2.3. MATERIAL E MÉTODOS | 51 |
| 2.3.1. Caracterização das amostras em estudo | 51 |
| 2.3.2. Ensaio de casa de vegetação | 51 |
| 2.3.2.1. Montagem das colunas | 52 |
| 2.3.3. Obtenção e análise do lixiviado | 57 |
| 2.3.4. Desmonte do ensaio, obtenção e análises das subamostras | 57 |
| 2.3.5. Avaliação mineralógica para o estudo da formação da jarosita | 59 |
| 2.3.6. Análises estatísticas | 59 |
| 2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 60 |
| 2.4.1. Discussões gerais sobre o ensaio | 60 |
| 2.4.2. Avaliação dos tratamentos 1 e 3 | 66 |
| 2.4.3. Avaliação dos tratamentos 2 e 4 | 74 |
| 2.4.4. Avaliação dos tratamentos 5 e 6 | 77 |

| | |
|--|-----|
| 2.4.5. Avaliação dos tratamentos 7 e 8 | 83 |
| 2.4.6. Avaliação geral de todos os tratamentos e sugestão de um tratamento ideal | 87 |
| 2.5. CONCLUSÕES | 89 |
| 2.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 91 |
| 3. CONCLUSÕES GERAIS | 96 |
| APÊNDICE I | 98 |
| APÊNDICE II | 101 |

RESUMO

RIBEIRO JUNIOR, Emerson Silva, D.S. Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2002. **Adsorção e dessorção de arsênio em solos e substratos de mineração de ouro e práticas de mitigação de drenagem ácida em colunas de lixiviação.** Orientador: Luiz Eduardo Dias. Conselheiros: Jaime Wilson Vargas de Mello e Eduardo Francia Carneiro Campello.

Esse trabalho foi desenvolvido em duas partes. A primeira parte teve como objetivos: adaptar metodologias que pudessem auxiliar na compreensão da dinâmica de As em solos e substratos; avaliar a adsorção e dessorção de As em diferentes solos e substratos da região de Paracatu – MG; e obter, para esses mesmos solos e substratos, um valor máximo de As disponível letal para a planta de sorgo. A segunda parte teve como objetivo avaliar o efeito do uso de diferentes camadas selantes e da formação de barreira geoquímica como práticas mitigadoras de drenagem ácida em amostras de um substrato sulfetado de mineração de ouro provenientes de Paracatu – MG. Para os diferentes estudos, amostras de três solos foram coletadas, secas ao ar e peneiradas (2mm): um Latossolo Vermelho Amarelo de João Pinheiro (JP); um Latossolo Vermelho (LAT) e um Cambissolo (LIT) de Paracatu. Foram coletadas também amostras de dois substratos (minérios) sulfetados (B1-bastante intemperizado e B2 pouco intemperizado) dos quais se extraem o ouro. Após caracterização física e química, avaliou-se a capacidade de

adsorção de P e As (CMAP e CMAAs) dos diferentes materiais. Avaliou-se também a disponibilidade de As dos solos e substratos após a aplicação de doses crescentes de As nos materiais, usando Mehlich III e resina de troca aniônica. A adaptação de metodologias foi satisfatória para o estudo de As em solos e substrato. O extrator Mehlich III mostrou-se adequado na determinação do As disponível, sendo inclusive sensível a capacidade tampão dos solos. A resina também se revelou uma alternativa promissora. A CMAAs variou entre solos e também entre substratos, variando de 1,5778 até 0,7453 mg/cm³. Foi baixa para o substrato B1 (0,1453 mg/cm³) e não foi possível determiná-la no B2. A CMAAs foi sempre maior que a CMAP; no entanto, o valor de “a” que representa a energia de ligação, mostrou-se sempre menor para o As que a energia de ligação do P nos solos estudados. Este fato refletiu em maior dessorção de As quando da utilização do Mehlich III como extrator, o que evidencia a maior labilidade de As em relação ao P. Utilizando-se Mehlich III como extrator foi possível determinar os teores máximos de As que aplicados aos solos conduziram as plantas de sorgo à morte após 30 dias. Os teores variaram de 0,52 mg/cm³ para o LAT a 0,24 e 0,12 mg/cm³ para o LIT e JP respectivamente. Foi possível determinar o teor capaz de reduzir em 50 % do crescimento das plantas (TC(50)) que mostrou-se uma boa referência de toxicidade de As disponível. Os valores variaram de 1,34 mg/dm³ para o LAT a 5,05 e 12,31 mg/dm³ para o LIT e JP respectivamente. Na segunda parte foi montado um experimento em colunas de lixiviação (tratamentos) contendo uma camada de cobertura, uma camada intermediária denominada camada selante e uma última camada contendo o minério B2 rico em sulfetos. Os tratamentos constituíram-se de diferentes camadas selantes formadas pela compactação do substrato B1, adensamento do solo LAT pela aplicação de NaOH ou CaCO₃ e adensamento do solo JP pela aplicação de ácido oxálico. Foi montado um tratamento adicional, com a adição de KCl no topo do substrato B2 visando a formação de uma barreira geoquímica pela síntese de jarosita. Lixiviações mensais foram realizadas, determinando-se no lixiviado as quantidades de Fe, S e As, bem como os valores de pH e condutividade elétrica. Avaliou-se ainda os teores de K no tratamento que recebeu KCl e no tratamento testemunha. O uso do substrato B1 compactado como camada selante mostrou-se viável, pois apresentou redução significativa nos teores de Fe, S e As no lixiviado com

aumento de pH e redução na condutividade elétrica. No entanto, o uso do mesmo substrato como camada de cobertura apresenta restrições, devido aos altos teores de As disponíveis que este material apresenta. O uso de barreira geoquímica foi eficiente, para diminuir a mobilização de As, Fe e S. Observou-se problemas de ascensão de K ao longo da coluna. Como a camada selante utilizada neste tratamento pareceu inadequada para limitar a oxidação dos minerais sulfetados, a associação da técnica de aplicação de K com alguma outra camada selante mais eficiente, seria indicado. Por avaliação indireta sugere-se a síntese de jarosita. Embora o raio X não tenha detectado, vários resultados sugerem, indiretamente, a síntese de jarosita neste tratamento. O uso de ácido oxálico foi eficiente, para induzir o adensamento e formação da camada selante, aumentando em cerca de 20 % a densidade do solo. Este tratamento parece apresentar como vantagem adicional a capacidade de complexação e retirada do As da solução do solo. Embora a utilização de hidróxido de sódio e carbonato de cálcio tenha aumentado o adensamento da camada usada como selante, este adensamento não foi suficiente para minimizar o processo de geração de drenagem ácida. Os resultados mostraram que uma camada selante ineficiente deve ser preterida à sua ausência. Camadas selantes ineficientes apenas mantêm a umidade no sistema, favorecendo o processo de oxidação dos minerais sulfetados.

ABSTRACT

RIBEIRO JUNIOR, Emerson Silva, D.S. Universidade Federal de Viçosa, December, 2002. **Adsorption and desorption of arsenic in soils and substrates from gold mine and mitigation practices of acid drainage using leaching columns.** Adviser: Luiz Eduardo Dias. Committee members: Jaime Wilson Vargas de Mello e Eduardo Francia Carneiro Campello.

This research was split in two parts. The first one had as objectives: to adapt new methodologies to help on the understanding of As dynamic in soils and substrates; to evaluate the As adsorption and desorption in different soils and substrate from Paracatu – MG. The second part had as objective to evaluate the effect of different insulating layer and geochemical barriers formation as mitigate practice of acid drainage. For the different studies, three soil samples, from region of Paracatu, were air dried, and sieved (2 mm). Additionally, two substrate (ore) from Paracatu gold mine were collect. After physic and chemical characterization, the maxima adsorption capacity of As and P (MACAs and MACP) were gotten. Sequentially, the soil As available was evaluated, after crescents As doses application, using Mehlich III and anionic resin. Both, Mehlich III and anionic resin, were adequate to evaluate the available of As. However, the Mehlich III was sensitive to soil buffer capacity. The MACAs values were bigger than MACP values, however, the linkage energy between soil and element was bigger to As then to P. In the second part, one experiment using leaching columns was done, using soil as upper

layer, soil and substrate (B1) with different treatments as insulating layer, and one basal layer formed by a gold ore rich in sulfides (B2). The treatments were built using different insulating layer formed by compaction of B1, increase the bulk density of the soil by NaOH, CaCO₃, and oxalic acid application. Additionally was built a treatment formed by KCl addition on the B2 substrate aiming the jarosite synthesis. Monthly leaching were done, evaluating the Fe, S, K and As quantities. The use of B1 compacted as insulating layer and KCl application as geochemical barrier was efficient to mitigate the acid drainage process. The jarosite formation is suggested by indirect evaluation. The oxalic acid, NaOH and CaCO₃ were efficient to increase the bulk density of the insulating layer. However, the increase of the insulating layer using NaOH and CaCO₃ were not efficient to reduce the acid drainage process.

ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ARSÊNIO EM SOLOS E SUBSTRATOS DE MINERAÇÃO DE OURO E PRÁTICAS DE MITIGAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA EM COLUNAS DE LIXIVIAÇÃO

INTRODUÇÃO GERAL

Com o novo milênio surge a esperança de um mundo melhor, socialmente justo e ambientalmente seguro. Para isso, atitudes necessitam serem tomadas de imediato, pois os recursos naturais têm demonstrado claros sinais de exaustão, fruto de uma falta de política de desenvolvimento global sustentado em normas eficientes de preservação ambiental.

Claramente as relações entre homem e natureza devem ser revistas, para se adaptarem às necessidades desta, visto que até aqui foram regidas pela dinâmica extrativista imposta pelos homens.

Os países hegemônicos não se mostram realmente engajados na busca de soluções definitivas para problemas ambientais que ultrapassam suas fronteiras. Atualmente dois casos chamam a atenção: A recusa de alguns países, encabeçados pelos Estados Unidos, em ratificar o protocolo de Kioto que estabelece limites e prazos para que a redução da emissão de poluentes atmosféricos aconteça. A mais recente decepção foi o malogro da Rio + 10 de Johanesburgo onde, embora tenham sido traçados alguns objetivos comuns para a melhoria ambiental, não se estabeleceu nem prazos e nem responsabilidades para tal.

Dentre as atividades antrópicas de maior impacto ao meio ambiente, destaca-se a mineração, que no Brasil, e em especial em Minas Gerais, tem um papel importante e estratégico na economia. Apesar da atividade minerária trazer algum desenvolvimento local, principalmente com o emprego de mão de obra, é uma atividade concentradora de renda e mantenedora de grandes passivos ambientais, e, necessariamente, deve ser normatizada. Embora o tratamento dispensado pela legislação brasileira com a obrigação de reabilitar áreas degradadas pareça ser insuficiente, necessitando de aprimoramentos, não se pode negar que, algumas poucas empresas, associadas a órgãos de pesquisas, ora por um “amadurecimento” sobre seu papel na sociedade, ora por pressão pública e, ou, de seus acionistas, têm tomado frente na busca de soluções para problemas ambientais gerados pelas suas atividades.

As atividades envolvidas na recuperação de uma determinada área necessitam de uma decisão política séria, pois envolvem muito dinheiro e esforço técnico na busca do retorno da área outrora minerada ao processo produtivo, com uma “capacidade produtiva equivalente” ou até mesmo melhor, quando possível.

Embora restrições ambientais e regulamentações tenham limitado o uso de arsênio e seus compostos, eles ainda são largamente utilizados na metalurgia, agricultura, florestas, indústrias farmacêutica, de vidros e de cerâmicas, entre outras. Nas últimas décadas tem aumentado o número de relatos constatando o efeito de toxicidade de arsênio em humanos. O arsênio é lançado ou introduzido ao ambiente por meio do intemperismo de rochas, em exposições de taludes de minas, descargas industriais, uso de insumos agrícolas, como pesticidas e fertilizantes, metalurgia e queima de combustíveis fósseis.

Neste contexto, a pesquisa na área assume papel de fundamental importância traçando metas e delineando referências, ditando qual será o caminho para o melhor aproveitamento dos recursos financeiros disponíveis, bem como para a manutenção de um ecossistema equilibrado na região do entorno da mineração, colocando a área afetada num processo seguro e contínuo de recuperação.

Em vista do exposto, o presente trabalho foi desenvolvido em duas partes: na primeira procurou-se adaptar metodologias analíticas, normalmente

empregadas para elementos essenciais de culturas agrícolas, como P e S, para o estudo da dinâmica de arsênio em solos e substratos. Neste sentido, buscou-se estabelecer uma ligação entre os compartimentos geológico e biológico, já que, em ambientes contaminados, as “grandes” quantidades do elemento em estudo permite este tipo de abordagem.

Numa segunda parte, referenciado pelos resultados da primeira, desenvolveu-se métodos eficientes para a mitigação do problema da drenagem ácida. Para tanto, avaliou-se a capacidade de selamento de diferentes camadas sobre um substrato sulfetado com elevados teores de pirita e arsenopirita, utilizando colunas de lixiviação.

CAPÍTULO I

ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ARSÊNIO EM DIFERENTES SOLOS E SUBSTRATOS DE UMA MINERAÇÃO DE OURO EM PARACATU - MG.

1.1. REVISÃO DE LITERATURA

1.1.1. Problema local

1.1.1.1. A área em estudo

A área em estudo está localizada no Morro do Ouro, nas proximidades da área urbana do município de Paracatu, no Estado de Minas Gerais, distando 488 km de Belo Horizonte e 234 km de Brasília. Atualmente ouro e prata são explorados pela empresa Rio Paracatu Mineração, oriunda da associação da multinacional inglesa RTZ (51 % do capital acionário) com a empresa brasileira Autram Mineração e Participação S/A (49 % do capital).

Dentro de um contexto geológico amplo, predominam na região de Paracatu, rochas sedimentares químicas de ambiente marinho raso a profundo das formações Vazante e Paracatu (Dardene, 1978), pertencentes à borda oeste do Grupo Bambuí, e são caracterizadas por depósitos miogeossinclinais bordejando o Cráton São Francisco (Costa et al., 1970).

A rocha explorada como minério constituí-se de um filito grafitoso argilo-silto-arenoso, com aspecto rítmico pela alternância de lâminas silto-arenosas claras e argilo – grafitosas escuras com boudins de quartzo. Quando pouco intemperizada, sua cor é cinza-escuro com lâminas claras; porém quando intemperizada, é de cor cinza amarelado, sericítico e oxidado (Daniel, 2000).

O filito é constituído, principalmente, de muscovita (50 %) e quartzo (45 %); acessoriamente ocorrem carbonatos (2 %), plagioclásio (1 %), turmalina, leucóxênio e epidoto. Os opacos são representados por pirita, arsenopirita, pirrotita, galena, blenda, calcopirita, ouro, magnetita, ilmenita e hematita.

O clima da região é do tipo tropical de altitude, com período seco no inverno, de abril a setembro, e o período chuvoso ocorrendo no verão, de outubro a março. A temperatura média anual está em torno de 22 °C. A pluviosidade média anual varia entre aproximadamente 900 e 1.350 mm.

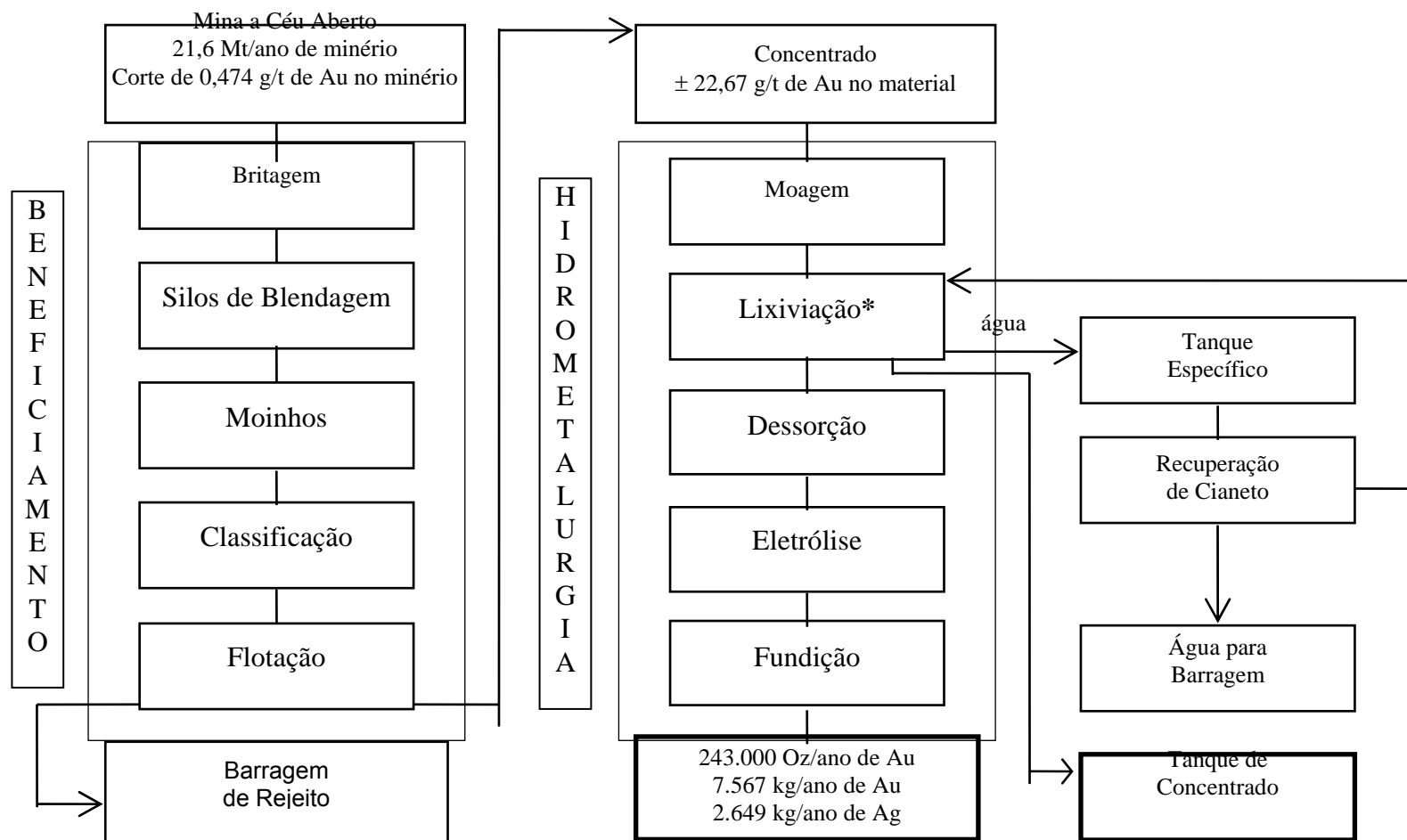
Predomina na região a vegetação do tipo cerrado, típica do Brasil-Central, caracterizada pela presença de três extratos: arboráceo, arbustivo e herbáceo. Os arbustos e árvores possuem raízes profundas podendo atingir de 15 a 20 m. Ocorrem também matas ciliares, em forma de manchas, ao longo dos vales próximos aos cursos d'água. (Souza, 1978).

A cidade de Paracatu está localizada a 688 m de altitude e a área da jazida entre 645 e 837 m. O relevo regional consta de chapadas e serras suavemente onduladas, com cotas que variam de 510 a 1.000 m. A área é drenada por córregos que têm origem no próprio Morro do Ouro e em outras elevações a oeste e norte. Das drenagens que correm para sul, em direção à cidade, destacam-se os córregos Rico e Praia dos Macacos. Ao norte, os córregos do Eustáquio, Bandeirinha, Santo Antônio, São Domingos e Ribeirão Santa Rita. Todos estes são tributários do rio Paracatu, que pertence à Bacia do São Francisco (Zini et al., 1988). Segundo o último anuário agrícola do IBGE, Paracatu se destaca por ser a maior região produtora de grãos de Minas, com o maior número de pivôs central instalado e em funcionamento.

1.1.1.2. O concentrado sulfetado

Ao se processar o minério para a obtenção do ouro, produz-se um rejeito específico denominado “concentrado sulfetado” (Figura 1).

Este concentrado, composto por cerca de 40 % de material sulfetado, acaba sendo depositado em grandes covas abertas num Latossolo Vermelho Amarelo originado de calcário. Além dos altos teores de S e Fe, espera-se encontrar altos teores de As no material, pois sua fonte primária (arsenopirita principalmente) está presente em teores relativamente altos em parte do minério explorado (Daniel, 2000). Caso esses tanques de concentrado sulfetado apresentem vazamento, permitindo o contato do rejeito com o solo, o As não sendo totalmente imobilizado, acabará escoando para os recursos hídricos e, ou, ser disponibilizado para a biota, transformando-se em um



* O rejeito da Lixiviação formará o "Concentrado Sulfetado"

Figura 1. Fluxograma simplificado para o ano de 2000 da Mina Morro do Ouro – RPM.

grande problema ambiental.

1.1.2. Adsorção de arsênio

O estado de oxidação do As em diferentes ambientes pode variar de -3, 0, a +3 e +5. O estado elementar é muito raro, enquanto que a forma -3 é encontrada em condições extremamente redutoras. Arsenato (estado pentavalente) é a forma estável em águas superficiais. O arsenito (estado trivalente) predomina sob condições levemente redutoras. O As combina-se fortemente com o carbono em compostos arseniacais orgânicos que são usados como pesticidas e agentes quimioterápicos (Smedley e Kinniburgh, 2002).

A presença de As em água causa toxidez, com efeitos carcinogênico em humanos. A literatura reporta que o longo tempo de contato e ingestão de As via água potável produz injúrias gastrointestinais, de pele, de fígado e tecidos nervosos. A toxicidade do elemento em questão está relacionada com sua forma e seu estado de oxidação. De modo geral, problemas de toxicidade das diferentes formas de As segue a seguinte ordem: arsenito > arsenato > mononitrogenio-metano-arsenato > ácido cacodílico. Ao contrário de outros metais tóxicos a maioria dos compostos orgânicos de As são menos tóxicos que os inorgânicos (Fowler, 1980).

Nas águas residuais de algumas indústrias fontes de Au, Zn e Cu, verificou-se valores em torno de 130 mg/L de As solúvel. Também em água potável de algumas partes do mundo verificou-se teores variando de 0,1 a 2 mg/L de As. A presença do elemento em água potável tem sido restringida a valores máximos de 0,05 mg/L com tendência a redução desse limite aceitável.

Plantas adultas apresentando um adocicamento de frutos e arroxamento de folhas, e plantas novas apresentando necrose de folhas e descoloração de raízes, caracterizam sintomas de intoxicação de As pelas plantas (O'Neil, 1990). O teor de As total em solos contaminados pela agricultura pode variar de 1,8 a 830 mg/kg, e em solos não contaminados de 0,5 à 14 mg/kg em áreas dos Estados Unidos (Bischop & Chisholm, 1962). Woolson et al. (1971), após fazerem extração seqüencial de As em solos, concluíram que o As solúvel em água e ligado a Ca, parece ser mais fitotóxico do que o As ligado à Al e Fe. Teores de As solúvel variando de 1 a 10 mg/kg

parecem ser fitotóxicos para grandes culturas como feijão, alfafa e arroz (Bischof & Chisholm, 1962; Epps & Sturgis, 1939).

O As pode ser encontrado em solos em dois estados de oxidação, III e V (McGeehan & Naylor, 1994), os quais são influenciados pelo pH e potencial redox do ambiente (Figura 2). No entanto, ambas as formas podem estar presentes em situações oxidantes ou levemente redutoras (Masscheleyn et al., 1991).

O processo de oxidação de As(III) para As(V) é um importante mecanismo de retirada do elemento da fase líquida via adsorção pelo solo, diminuindo com isso os problemas de toxicidade (Knowles & Benson, 1983). Diferentes estados de oxidação têm diferentes energias de ligação com as micelas do solo (Sun & Doner, 1998).

Outra forma de retirada de As da solução do solo seria via precipitação com outros elementos como $AlAsO_4$, $FeAsO_4$, $Ca_3(AsO_4)_2$, $Mg_3(AsO_4)_2$, $Mn_3(AsO_4)_2$ e $Pb_3(AsO_4)_2$. Porém, segundo Livesey & Huang (1981), as quantidades de Al, Fe, Ca, Mg, Mn, e Pb solúveis em solos sob clima temperado parecem não ser suficientemente altas para a precipitação desses compostos, a ponto de ser um importante mecanismo de retirada de As da solução.

Os principais minerais presentes no solo capazes de adsorver As da solução são os oxihidróxidos de Fe (Huang, 1975), Al (Pierce & Moore, 1982) e Mn (Oscarson et al., 1983). A capacidade de adsorção é fortemente influenciada, pelo estado de oxidação do elemento, pelas condições de pE e pH do meio e pelo grau de cristalinidade dos óxidos (Sun & Doner, 1998). Livesey & Huang (1981), encontraram significativa correlação entre capacidade máxima de adsorção de arsenato e teores de Al e Fe extraíveis com oxalato e teor de argila, não encontrando correlação significativa com pH. Já, outros pesquisadores encontraram que quanto maior o pH, menor a capacidade de adsorção de arsenato pelos oxihidróxidos do solo (Goldberg, 1986), sendo o inverso para o As(III) (Jain & Loeppert, 2000). Manning & Suarez (2000), encontraram que a taxa de adsorção de arsenito em solos foi estreitamente dependente dos metais extraídos com ditionito-citrato, com textura do solo, área superficial específica e pH. O'Neill (1990), encontrou em solos

canadenses teores de As quatro vezes maiores na fração argila do que na fração silte.

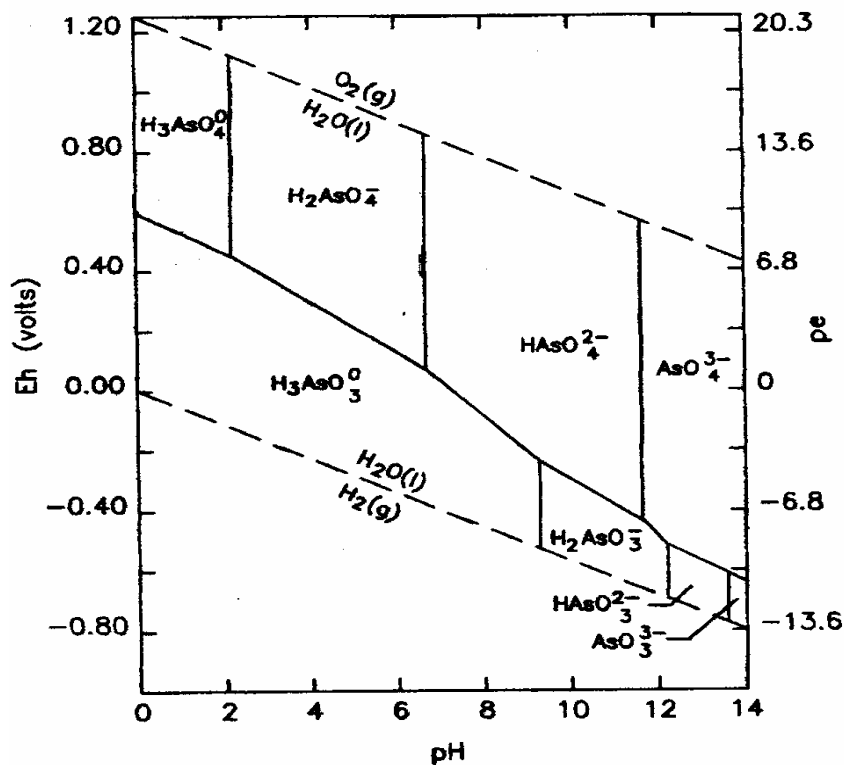


Figura 2. Diagrama Eh/pH para as várias formas de As (Fonte: Smedley e Kinniburgh, 2002).

A despeito de serem os óxidos de Fe e Al os principais responsáveis pela adsorção do As em solos e conseqüente retirada da solução, Fordham & Norrish (1979) propuseram que os aluminossilicatos poderiam também contribuir para a diminuição do As(V) da solução dos solos.

Em pH neutro, apenas 12 % do As que seria adsorvido pela goethita foi imobilizado pela montmorilonita; porém, em pH baixo, nenhum As foi imobilizado (Gruebel et al., 1988). A caulinita adsorve mais As que a vermiculita, que por sua vez adsorve mais que a montmorilonita.

Solos oxídicos e distróficos parecem favorecer a oxidação do As(III) para As(V). Segundo Sun & Doner (1998), o pH em torno de 5 facilita a oxidação do As(III) sobre a superfície dos óxidos de Fe e Al, pois além da menor energia de ligação entre As(III) e a superfície dos óxidos, a adsorção de As(V) é tanto maior quanto menor for o valor de pH até certos limites (em torno de 4). Outro fator importante que merece destaque é a baixa difusão intra-agregado de

ambos, As(III) e As(V), permitindo ou facilitando essa oxidação superficial (Manning & Suarez, 2000).

Como discutido anteriormente, a adsorção de As inorgânico sobre a superfície de solos minerais é um importante processo que afeta a mobilidade e por sua vez a toxicidade de As em solos. Os mecanismos de retirada do As(III) de solução são rápidos, porém tanto o As(III) quanto o (V) parecem permanecer na forma trocável por um determinado período inicial (Manning & Suarez, 2000). O ânion HAsO_4^{2-} é adsorvido pela superfície do óxido de Fe(III) pela formação de um complexo “inner-sphere” bidentado binuclear (Sun & Doner, 1996, Waychunas et al., 1993). Complexos “inner-sphere” são definidos como ligações covalentes entre um íon adsorvido e uma superfície reativa, onde não existe nenhuma molécula de água de hidratação entre o íon adsorvido e o grupo funcional de superfície (Sposito, 1984). Segundo Sun & Doner (1998), ambos, As (III) e As (V) formam complexos de adsorção binuclear sobre a superfície da goethita, porém as curvas de adsorção em função do pH são diferentes para diferentes pH.

Sun & Doner (1996), forneceram uma importante contribuição para o entendimento dos mecanismos de adsorção de As. Eles identificaram coordenações simples, dupla e tripla de grupos OH na superfície da goethita. Em amostras secas no vácuo, a maior fração de arsenato e arsenito substituíram hidroxilas de coordenação simples (tipo-A) e, embora possam ter formado complexos “inner-sphere” bidentado binuclear (Figura 3a), a ligação de As(III) foi instável, permitindo a oxidação para As(V) em baixo pH. Estudos prévios de diminuição de carga superficial e OH^- liberada durante as trocas de ligantes com arsenato na superfície da ferridrita, têm indicado provável predomínio das ligações monodentadas versus bidentadas com o incremento do pH (Jain et al. 1999), onde o Arsenito passaria a ser mais competitivo para o sítio de ligação monodentada que a ligação bidentada de adsorção do arsenato.

Sun & Doner (1998), encontraram arsenato reagindo com hidroxilas do tipo-B (Figura 3a e b) em pH 5,5, formando provavelmente pontes de H e,ou, complexos trinucleares, enquanto arsenito reagiu com hidroxilas do tipo-C sobre a superfície da goethita (Figura 4). Talvez, essa maior abertura possa ajudar a explicar a menor adsorção de As(III) nesse pH.

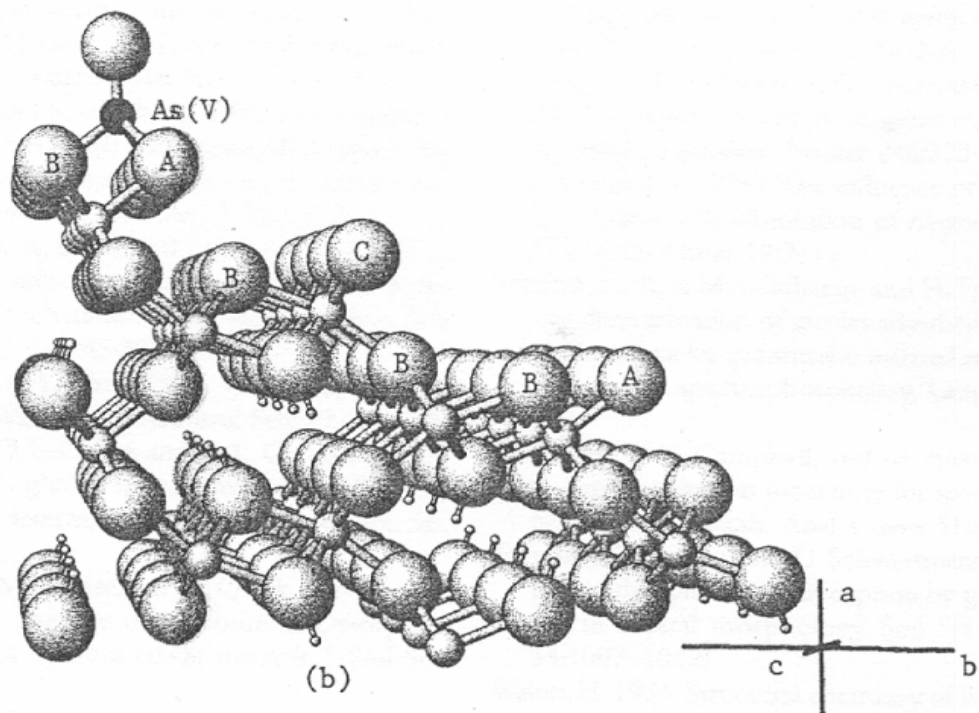
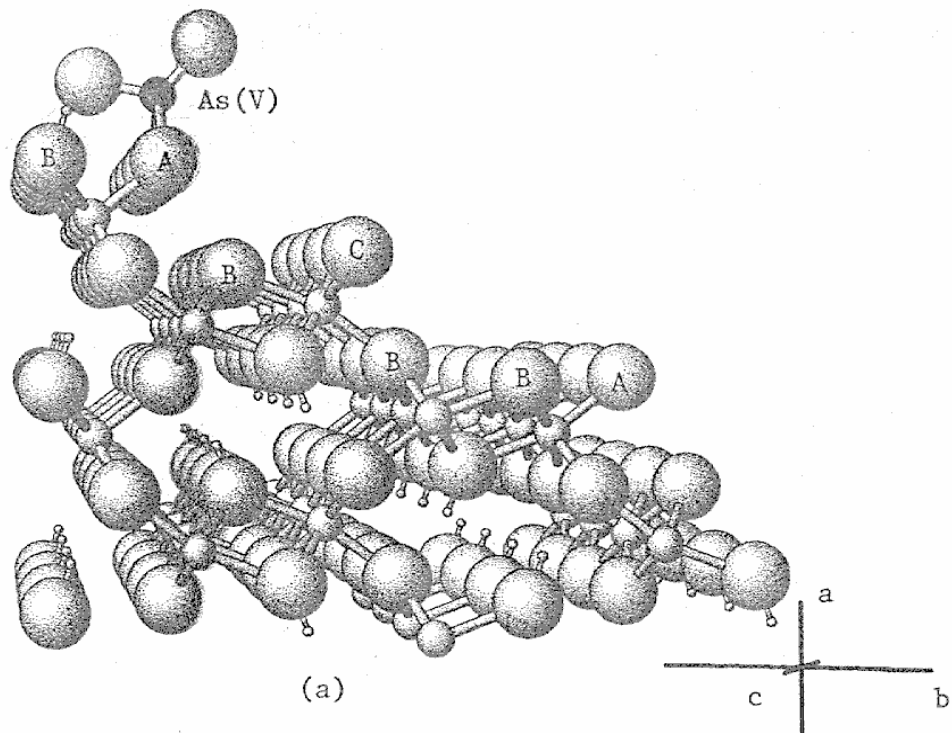


Figura 3. Possíveis estruturas de ligações do As(V) sobre a superfície (110) da goethita: a) Complexo binuclear com duas hidroxilas do tipo A e ligações de hidrogênio com a do tipo B. b) Complexo trinuclear (Fonte: Sun e Doner, 1996).

Vários pesquisadores utilizam, para o estudo da capacidade máxima de adsorção de As (III e V) em solos e sedimentos, a isoterma de Langmuir, conseguindo bom ajuste do modelo (Ferguson & Gavis, 1972; Livesey &

Huang, 1981; Manning & Goldberg, 1997; Sun & Doner, 1998). Porém, de forma geral, a capacidade máxima de adsorção de As(V) é sempre maior que As(III) para a faixa de pH da grande maioria dos solos estudados (Manning & Goldberg, 1997; Sun & Doner, 1998).

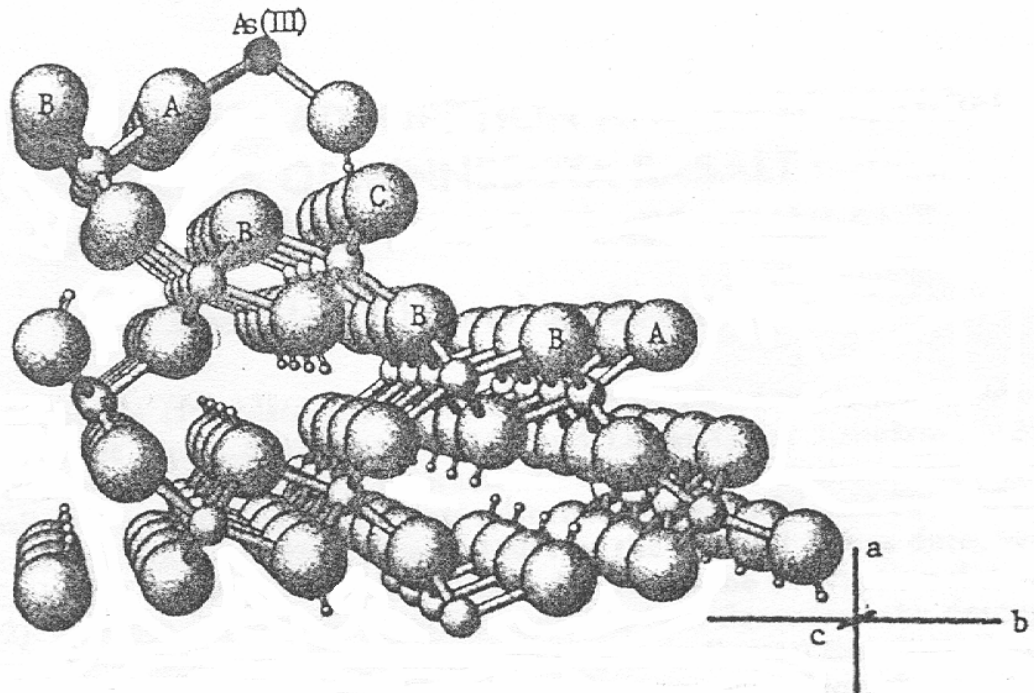


Figura 4. c) Possíveis estruturas de ligações do As(III) sobre a superfície (110) da goethita: a) Complexo binuclear com duas hidroxilas do tipo A e ligações de hidrogênio com a do tipo C (Fonte: Sun e Doner, 1996).

Uma ordem decrescente de capacidade máxima de adsorção de As pelos óxidos de ferro e alumínio seria: óxidos de Fe amorfo = óxidos de Al amorfo > óxidos de Fe > óxidos de Al > Ca (trocável com H_2SO_4) (Woolson et al., 1971; Anderson & Malotky, 1979; Goldberg, 1986; Wilkie & Hering, 1996).

1.2. OBJETIVOS

A sustentabilidade de determinado solo à deposição de resíduos contaminados por As está altamente relacionada à sua capacidade ou habilidade de retenção do poluente, prevenindo a entrada do elemento na cadeia alimentar através da absorção pelas plantas, lixiviação de superfície ou *runoff*. Conhecimentos sobre os efeitos das propriedades do solo, sobre o comportamento e mecanismos de retenção e conseqüentemente biodisponibilidade do As, são importantes para orientar e planificar políticas de desenvolvimento em nível local e nacional.

Neste trabalho procurou-se entender a dinâmica de As em solos e substratos utilizando como ferramenta, metodologias desenvolvidas e usualmente empregadas para estudo em solos tropicais de elementos que, teoricamente, apresentariam comportamento semelhante ao As, como P e S.

Os objetivos deste trabalho foram: - Adaptar metodologias que pudessem auxiliar na compreensão da dinâmica de As em solos e substratos. - Avaliar a adsorção e dessorção de As em diferentes solos e substratos da região de Paracatu - MG. - Encontrar, para esses mesmos solos e substratos, um valor máximo de As disponível que seja letal para plantas de sorgo.

1.3. MATERIAL E MÉTODOS

1.3.1. Caracterização das amostras em estudo

Para os diferentes estudos, amostras do horizonte B de três solos foram coletadas, secas ao ar e peneiradas (2mm): um Latossolo Vermelho Amarelo de João Pinheiro (JP); um Latossolo Vermelho originado de calcário (LAT) e localizado nos limites internos da mina, e um Cambissolo originado de filito (LIT), coletado também dentro da mina. Foram coletadas também amostras de dois substratos (minérios) sulfetados (B1- bastante intemperizado e B2 pouco intemperizado) do qual se extraem o ouro.

A caracterização física das amostras foi realizada por meio de análise textural, densidade aparente e equivalente de umidade (EMBRAPA, 1997). Para a caracterização química das amostras, foram determinados os valores de pH em água; acidez potencial a pH 7 (Defelipo e Ribeiro, 1981); As total (Huang et al., 1988), As disponível por Mehlich III (Mehlich, 1984), P e K disponíveis por Mehlich-1 e determinados por colorimetria (Braga e Defelipo, 1974) e fotometria de chama (Defelipo e Ribeiro, 1981), respectivamente; Ca, Mg e Al trocáveis, extraídos por KCl 1,0 mol/L, sendo os dois primeiros determinados por espectrometria de absorção atômica e o último por titulometria (Quadro 1).

Quadro 1. Características químicas e físicas das amostras de solos e de minério utilizadas na pesquisa

| Amostra | Análise Química | | | | | | | | | Análise Física | | | | | |
|---------|--------------------------------|---------------------------|------------------|-----------------|-----------------|--|---------------------|---------------------|----------------------|-------------------------------|-----------------------------|---------------------|----------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| | pH H ₂ O | As Total ^{1/} | As ^{2/} | P ^{3/} | K ^{3/} | Ca ^{2+ 4/} | Mg ^{2+ 4/} | Al ^{3+ 4/} | H + Al ^{5/} | Areia Grossa ^{6/} | Areia Fina ^{6/} | Silte ^{6/} | Argila ^{6/} | Dens. Aparente ^{7/} | Equiv. de Umidade ^{7/} |
| | ----- mg/dm ³ ----- | | | | | ----- cmol _c /dm ³ ----- | | | | ----- % ----- | | | | | |
| LAT | 4,72 | 15,6 | 0,0 | 1,8 | 25 | 0,37 | 0,60 | 1,20 | 3,30 | 1 | 2 | 38 | 59 | 1,18 | 37,95 |
| JP | 4,68 | 10,7 | 0,0 | 1,0 | 34 | 0,15 | 0,35 | 1,56 | 4,75 | 43 | 19 | 11 | 27 | 1,25 | 13,06 |
| LIT | 4,73 | 553,0 | 0,0 | 1,1 | 42 | 0,10 | 0,12 | 1,68 | 7,33 | 11 | 11 | 39 | 39 | 1,10 | 26,13 |
| B1 | 4,18 | 2.418,0 | 26,9 | 4,6 | 9 | 0,07 | 0,06 | 0,24 | 0,40 | 18 | 7 | 73 | 2 | - | 20,75 |
| B2 | 4,04 | 5.353,0 | 139,5 | 56,6 | 1 | 0,08 | 0,68 | 9,60 | 12,28 | 51 | 11 | 37 | 1 | - | 18,25 |

^{1/} Digestão via úmida (Huang et al., 1988)

^{2/} Extrator Mehlich III (Mehlich, 1984)

^{3/} Extrator Mehlich 1

^{4/} Extrator KCl 1 mol/L

^{5/} CTC a pH 7,0 extraída com acetato de cálcio 1 mol/L

^{6/} Método da pipeta (EMBRAPA, 1997)

^{7/} EMBRAPA (1997)

LAT - Latossolo Vermelho Amarelo de Paracatu; JP - Latossolo Vermelho de João Pinheiro; LIT - Cambissolo de Paracatu; B1 - Minério bastante intemperizado; B2 - Minério pouco intemperizado.

1.3.2. Avaliação da capacidade de adsorção de P e As dos solos e substratos

Para avaliação da capacidade de adsorção de P (Alvarez V. et al., 2001 - modificado) e As utilizou-se a metodologia baseada no P-remanescente (Alvarez V. et al., 2000), adaptando-se a mesma para As-remanescente.

A modificação da metodologia original da capacidade máxima de adsorção de P deu-se da seguinte forma: Aumentou-se o volume de solo de 2,5 para 10 cm³. Dobrou-se o volume de solução a ser agitada para cada ponto, passando de 25 para 50 mL. Procurando manter a mesma relação quantidade do elemento / n^o de sítios de adsorção, dobrou-se as concentrações estabelecidas pelo método original, e, como os valores de P e As-remanescente para o solo LAT foram muito baixos, adicionou-se uma nova faixa de doses a serem aplicadas a este material (Quadro 2).

A capacidade máxima de adsorção de As foi determinada mantendo-se as concentrações das soluções para os diferentes solos e substratos, substituindo-se o elemento P por As. O arsênio foi determinado por espectrometria de emissão atômica em plasma induzido (EEA-PI) utilizando o aparelho Optima 3300 DV (Perkin Elmer), nos seguintes comprimentos de ondas: 188,979; 193,696; 197,197; 228,812 nm. Dos quatro comprimentos utilizados, descartou-se o comprimento de onda que apresentou leitura com maior desvio em relação à média, utilizando-se a média dos três valores restantes.

1.3.3. Avaliação da dessorção e da disponibilidade de As dos solos e substratos

O material retido em papel de filtro, após agitação para a obtenção da capacidade máxima de adsorção de As, foi seco ao ar e ligeiramente moído em almofariz.

Pesou-se o equivalente a 5 cm³ do material e fez-se a extração do As utilizando-se resina de troca aniônica após adaptação do método para o elemento. Nos outros 5 cm³ restante, repetiu-se o procedimento utilizando o Mehlich III como extrator, na relação 1:10 solo:extrator. Ao final, obtiveram-se as curvas de dessorção de As dos diferentes materiais.

Para avaliação do As disponível montaram-se dois ensaios em casa de vegetação:

- 1º- Ensaio: Utilizando a metodologia Neubauer modificado (Alvarez V. e Dias, 1988) aplicaram-se doses crescentes de As (padrão Merck Titrisol 1000 mg) nos seguintes níveis: 0,0; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 vezes a capacidade máxima de adsorção de As em todos os materiais exceto no B2. Adicionaram-se 25 sementes de Sorgo (*Sorghum bicolor* L. Moench) em cada unidade experimental a qual foi mantida em sua capacidade de campo até ao final de 20 dias, quando as plantas foram fotografadas e cortadas rente ao solo. O ensaio foi montado com três repetições.

- 2º- Ensaio: Pesou-se 100 g de todos os solos em estudo e aplicaram-se doses crescentes de As (padrão Merck 1000 mg/L). O nível 1,00, utilizado como referência, foi obtido através do intercepto das curvas de dessorção de As pelo Mehlich III de cada solo com o As solubilizado pelo B1 utilizando o mesmo extrator. Foram testados os seguintes níveis nos solos: 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 e 1,25, e apenas o nível 0,00 para o B1. Adicionaram-se 15 sementes de Sorgo (*Sorghum bicolor* L. Moench) em cada unidade experimental a qual foi mantida em sua capacidade de campo até ao final de 30 dias quando as plantas foram fotografadas, cortadas rente ao solo, secas em estufa até peso constante e pesadas. O ensaio foi montado com três repetições.

Ao final, os solos foram secos, peneirados (2 mm) e tiveram as raízes separadas. Utilizando o Mehlich III como extrator avaliou-se o As disponível nos solos e substrato para todos os níveis testados.

Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente por meio de análise de variância. Os valores médios de matéria seca das plantas de sorgo foram analisados por meio de análise de regressão como variáveis dependentes dos níveis de As aplicados ao solo.

1.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.4.1. Adaptação e uso do método de arsênio remanescente (As-rem)

A determinação do fósforo remanescente - P-rem (quantidade de P adicionada que fica na solução de equilíbrio após definido tempo de contato com o solo) tem sido utilizada para definir as concentrações de P ou de S das soluções a serem colocadas em equilíbrio com o solo, para a determinação da capacidade máxima de adsorção de fosfato ou de sulfato (Alvarez V. & Dias, 1996).

A determinação do P-rem, por apresentar estreita correlação com a capacidade tampão (a capacidade que um solo tem para manter certo teor do elemento na solução do solo) e com a capacidade máxima de adsorção de fosfato e de sulfatos, permite definir as doses de P e, ou, de S, necessárias para determinações físico-químicas e para experimentos com esses nutrientes (Alvarez V. et al., 2000). Permite também estimar a declividade do P disponível como função do P adicionado ao solo (Alvarez V., 1982; Neves, 1983).

Ribeiro Jr et al. (2001), mostraram que o agrupamento de solos em função de seus valores de P-rem é indicado quando se estuda a dinâmica de S em amostras de solos submetidas a cultivos sucessivos. A tentativa de se adaptar esta metodologia para arsênio na sua forma oxidada (arsenato) visou facilitar o estudo da dinâmica do elemento em solos e substratos com diferentes características.

Utilizou-se o As na forma pentavalente, pois, embora seja menos tóxica quando comparada a forma trivalente, é esta a forma predominante nas condições de pH e Eh das amostras de solos estudadas (Quadro 1).

O arsênio remanescente (As-rem) decresceu do solo JP (mais arenoso) para o LAT (mais argiloso) apresentando valores sempre um pouco menores que o P-rem, notadamente para LAT (Quadro 2) sugerindo que o As apresenta afinidade ligeiramente maior que o P pelos sítios de troca nos solos estudados.

Estes resultados parecem contrariar a seqüência estabelecida por Parfitt (1978), que coloca o fosfato anterior ao arsenato numa escala decrescente de ordem preferencial de adsorção.

Quadro 2. Valores de As remanescente (As-rem) e P remanescente (P-rem), amplitude das doses de As ou de P necessárias para as determinações de capacidade máxima de adsorção de Arsênio (CMAAs) ou de fósforo (CMAP) de acordo com o As (As-rem) e P-remanescente (P-rem)

| Material | P-rem | As-rem | CMAAs e CMAP |
|----------|-------|--------|----------------|
| | mg/L | mg/L | mg/L de As e P |
| B2 | 1,9 | 2,2 | 0-520 |
| B1 | 49,2 | 50,0 | 0-120 |
| JP | 18,6 | 15,5 | 0-300 |
| LIT | 11,3 | 10,2 | 0-300 |
| LAT | 1,1 | 0,3 | 0-700 |

O fato dos valores de As-rem serem ligeiramente maiores que os de P-rem para o substrato B1 deve-se ao fato, dentre outros, deste material ser pouco intemperizado quando comparado aos solos, e ter baixo teor de material coloidal, ou seja, poucos sítios de adsorção disponíveis, aliado ao fato deste material originalmente apresentar maiores valores de As disponíveis (Quadro 1).

Os valores muito baixos para ambos, As-rem e P-rem, no substrato B2, explica-se provavelmente por este material apresentar elevados teores de pirita e arsenopirita (Daniel, 2000), que, ao sofrer oxidação, provocaria a formação de precipitados férricos amorfos com alta capacidade de adsorção. Testes de coprecipitação de As(V) pela adição de cloreto de ferro foram feitos por Fuller et al. (1993), e observaram que o arsenato pode ser removido da solução em poucos minutos porque o As(V) ligou-se aos sítios de adsorção do hidróxido de ferro antes do incremento da cristalinidade, e o processo de coprecipitação pôde acontecer. Resultados similares para P foram encontrados por Gunnars et al. (2002). Como o B1 está localizado próximo ao topo da coluna estratigráfica,

sofreu muito mais a ação do intemperismo que o B2, o suficiente para ter sido previamente oxidado apresentando, com isso, baixos teores de óxidos amorfos.

Uma ordem decrescente da capacidade máxima de adsorção de As pelos óxidos de ferro e alumínio seria: óxidos de Fe amorfo = óxidos de Al amorfo > óxidos de Fe > óxidos de Al > Ca (extraível com H₂SO₄) (Woolson et al., 1971; Anderson & Malotky, 1979; Goldberg, 1986; Wilkie & Hering, 1996).

A estreita e significativa correlação obtida entre As-rem e P-rem (0,9963^{***}) para todas as amostras de solos e substratos, indica a viabilidade desta metodologia para os estudos de dinâmica de As em solos.

1.4.2. Adaptação e uso do método da capacidade máxima de adsorção de arsênio (CMAAs)

Por apresentar estreita correlação positiva com a capacidade tampão de fosfato (Novais e Smith, 1999) e de sulfato (Alvarez V., 1988), a capacidade máxima de adsorção de fosfato pode ser considerada um bom estimador do fator capacidade-tampão, o qual, uma vez associado ao fator quantidade, possibilita avaliar adequadamente a disponibilidade do elemento no solo.

Das amostras de solos e substratos avaliadas, a LAT foi a que apresentou maior capacidade máxima de adsorção de As e de P, seguida da LIT, JP e B1, respectivamente (Quadro 3). Para o substrato B2, não se conseguiu determinar CMAAs, pois nenhuma curva foi ajustada, provavelmente pelo fato do substrato apresentar naturalmente altos valores de As disponíveis e óxidos amorfos.

Os valores de CMAAs foram sempre maiores que os de CMAP, corroborando com os valores encontrados para As-rem e P-rem. Estes resultados parecem confirmar a idéia de que a capacidade de retirada de As da solução do solo/substrato apresentada pelos materiais estudados parece ser maior que a capacidade de retirada de P da solução.

No entanto, a energia de ligação (a) entre solo/substrato e o elemento As é mais fraca que a energia de ligação do fósforo (Quadro 3). O As é retirado da solução do solo em maiores quantidades que o P, no entanto, a energia de ligação (a), sendo mais fraca, permite que o As fique numa forma mais prontamente mobilizável ou disponível.

Estudos mostram que a cinética de formação de P não-lábil em solos de cerrado é muito rápida, particularmente naqueles com maior fator capacidade (Novais e Smith 1999). Já o As, parece ter um comportamento um pouco diferenciado, onde a princípio, forças de atração eletrostáticas entre micela/elemento seriam as responsáveis pela retirada do As da solução e, sua passagem para a fase não lábil com o aparecimento de ligações covalentes “*inner sphere*” entre As e a superfície dos óxidos, se processaria num intervalo de tempo maior quando comparado ao P. Segundo Manning & Suarez (2000), os mecanismos de retirada do As de solução são rápidos, porém o elemento parece permanecer na forma trocável por um determinado período inicial.

Outro fator importante que merece destaque é a baixa difusão intra-agregado de As(III) e (V) (Manning & Suarez, 2000), facilitando esse maior tempo de exposição e permanência no estado disponível.

A implicação ambiental deste comportamento é bastante séria. Se, por um lado, o arsenato é retirado rapidamente da solução do solo, no caso de algum vazamento dos tanques de concentrado sulfetado, ou mesmo se, por algum motivo for descarregado entrando em contato com o solo, permanecerá por mais tempo, se comparado ao P, numa forma reversível, ou seja, fazendo parte do fator quantidade (Q), Portanto, o As pode retornar rapidamente à solução do solo e ser disponibilizado para as plantas, estando assim numa forma potencialmente tóxica para as plantas e para o meio ambiente em geral.

Quadro 3. Capacidade máxima de adsorção de arsênio (CMAAs) e fósforo (CMAP), e constante relacionada com a energia de ligação (a) de Arsênio ao solo/substrato

| Material | CMAAs mg/cm ³ | a (mg/L) ⁻¹ | R ² região II | CMAP mg/cm ³ | A (mg/L) ⁻¹ | R ² região II |
|----------|-----------------------------|---------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------|
| B1 | 0,1453 | 0,0548 | 0,8872 | 0,0858 | 0,0976 | 0,9331 |
| JP | 0,7453 | 0,2624 | 0,9892 | 0,6461 | 0,2813 | 0,9930 |
| Lit | 0,9203 | 0,5806 | 0,9858 | 0,7730 | 0,6581 | 0,9922 |
| Lat | 1,5778 | 0,9873 | 0,9983 | 1,3662 | 1,4631 | 0,9994 |
| B2 | - | - | - | 0,5698 | 0,5055 | 0,9786 |

Os estreitos valores de correlação encontrados entre As-rem, P-rem, CMAAs e CMAP para todos os solos e para o substrato B1 (Quadro 4), parecem corroborar as semelhanças entre fosfato e arsenato no que se refere à sua adsorção pela fase sólida, conforme sugerido anteriormente.

Quadro 4. Valores de coeficiente de correlação linear simples entre os valores de As-rem, P-rem, CMAAs e CMAP para todos os solos e para o substrato B1

| | As-rem | P-rem | CMAP |
|--------|----------|-----------|-----------|
| As-rem | - | 0,9979*** | - |
| CMAAs | -0,9347* | -0,9498** | 0,9997*** |
| CMAP | -0,9383* | -0,9520** | - |

*; **, *** significativo a 3,5, 2,5 e 0,1 % de probabilidade

1.4.3. Estudo da disponibilidade de arsênio

Visando ratificar as observações relativas à disponibilidade de As nos materiais estudados, montou-se um ensaio, onde doses crescentes de As foram aplicadas aos solos e ao substrato B1 em diferentes níveis (0; 0,5; 1; 1,5 e 2 vezes a CMAAs de cada material).

Observou-se, ao final de 20 dias, que em todos os solos as plantas germinaram e cresceram apenas no nível zero de As. No nível 2 as plantas não emergiram. Nos níveis 0,5, 1,0 e 1,5 as plantas emergiram e morreram em seguida (Foto 1). Já para o substrato B1, no nível 0 de As, as plantas emergiram, cresceram, e aos 20 dias morreram. Durante todo o

desenvolvimento as plantas apresentaram sintomas de toxidez de As, que foram de leve, no início, a severos, no final do ensaio.

Este ensaio revelou, além da rápida disponibilidade de As para as plantas, conseqüência de sua fraca adsorção pelos diferentes materiais, o fato do substrato B1 apresentar naturalmente alto teor de As disponível, passível de ser absorvido pelo sorgo. Campello et al. (2000), não observaram, após cinco anos, o aparecimento de espécies espontâneas em um plantio de espécies leguminosas arbóreas no mesmo substrato B1 realizado no interior da área minerada. Observaram que ao redor da cova de plantio das árvores, apareceu braquiária (cujas semente seria provavelmente oriunda do substrato de plantio das mudas), que, no entanto, nunca chegou a emitir o pedúnculo floral, necessário para completar seu ciclo vegetativo, pois a planta sempre apresentava-se morta após um breve período de crescimento, à semelhança do sorgo em casa de vegetação. Isto pode ser conseqüência dos elevados teores fitotóxicos de As naturalmente encontrados no substrato B1.

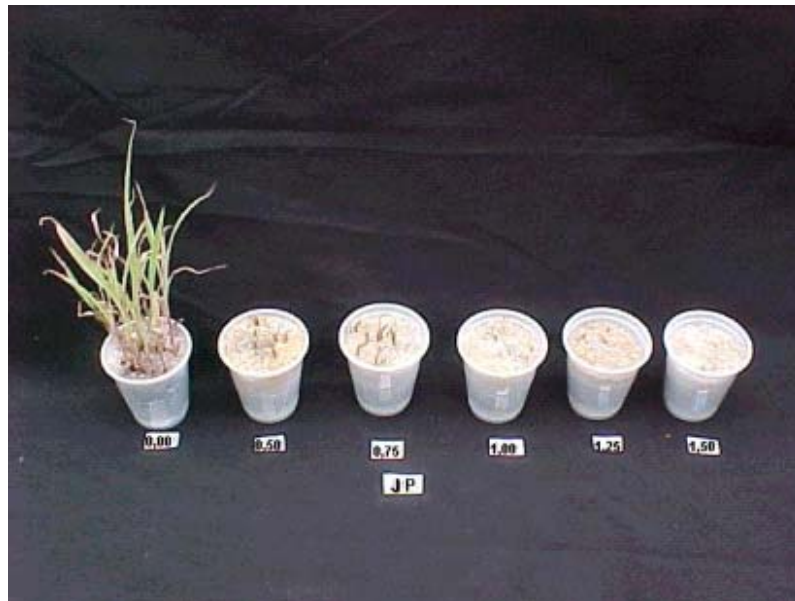


Foto 1. Comportamento das plantas de sorgo submetidas a níveis crescentes de As aplicado ao solo de João Pinheiro (JP).

1.4.4. Avaliação da dessorção de arsênio do material por dois diferentes extratores

Paralelamente ao primeiro ensaio, procurou-se avaliar a capacidade de dessorção de As por dois diferentes extratores (Mehlich III e resina de troca aniônica) gerando as curvas de dessorção (Figuras 5 e 6) a partir das curvas de adsorção da avaliação da CMAAs.

Observou-se uma estreita correlação entre os valores de As extraído com Mehlich III e resina (Quadro 5). No entanto, para o LAT, o Mehlich III pareceu ser mais adequado, pois se espera que a dessorção de As em solos mais oxidicos seja um fenômeno representado por uma expressão quadrática em função do As adicionado, pois para pequenas doses espera-se um predomínio de ligações covalentes entre micela/elemento. A medida que a concentração de As aumenta em solução, haveria uma saturação dos sítios de ligação e as ligações eletrostáticas, mais fracas, começariam a prevalecer. Assim sendo, este extrator melhor representou este fenômeno tornando-se mais adequado quando comparado à resina.

Quadro 5. Valores de coeficiente de correlação linear simples entre os valores de As extraído com Mehlich III e resina em todas as doses da curva de dessorção de todos os solos e para o substrato B1

| | Material | | | |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | B1 | JP | LIT | LAT |
| Correlação | 0,9533*** | 0,9950*** | 0,9857*** | 0,9259*** |

***Significativo a 0,1 % de probabilidade.

Avaliando a porcentagem de As adsorvido em relação ao adicionado e o desorvido em relação ao adsorvido nas amostras de solos estudadas (Figura 7), verificou-se que a medida que a concentração do As adicionado aumentou, a porcentagem do As adsorvido diminuiu, ligeiramente no início e mais intensamente nas maiores doses. Já a porcentagem do As desorvido a partir do adsorvido teve um comportamento inverso à porcentagem do adsorvido, chegando-se a um determinado patamar, que variou entre os solos. Este patamar iniciou-se próximo, em valores percentuais, do valor correspondente à dessorção da CMAAs para cada solo, indicando que o valor da CMAAs está adequado. Isto parece também ratificar a importância dos diferentes tipos de

ligações desenvolvidas entre solo/elemento para concentrações crescentes de As.

Como implicação ambiental, embora os solos estudados tenham uma real capacidade de retirar o As da solução do solo, apenas uma parte tornar-se-ia indisponível num curto prazo, se tomarmos a CMAAs como referência, ou seja, caso o objetivo seja imobilizar o As de forma eficiente e segura, os valores apresentados pela CMAAs parecem estar superestimados. Assim, apenas baixas quantidades de As, se colocadas em contato com o solo, seriam adsorvidas num curto período de tempo com energia suficientemente grande para serem retiradas da solução do solo e não voltarem à biosfera, se todas as outras condições ambientais permanecerem constantes.

No substrato B1, os valores de As solubilizados pelo Mehlich III foram sempre superiores aos da resina, sendo ainda maiores que os valores de As adicionado para a curva de CMAAs. Neste substrato, o Mehlich III parece ter sido sensível em extrair o As lábil. Esta afirmação parece comprovar-se quando, no 1º- ensaio, observou-se que no nível zero para este substrato a planta já havia morrido e o Mehlich III foi capaz de solubilizar $26,9 \text{ mg/dm}^3$ de As, o que, neste trabalho, foi considerado o “teor crítico letal” de referência para a planta de sorgo (TCL).

Assim, apesar da boa correlação apresentada entre ambos os extratores, o uso de Mehlich III, além de parecer mais adequado quando se utilizam materiais com diferentes características, mostra-se como uma metodologia de mais fácil emprego, quando comparada à resina. Por isso, adotou-se o Mehlich III como extrator de As para os trabalhos subseqüentes.

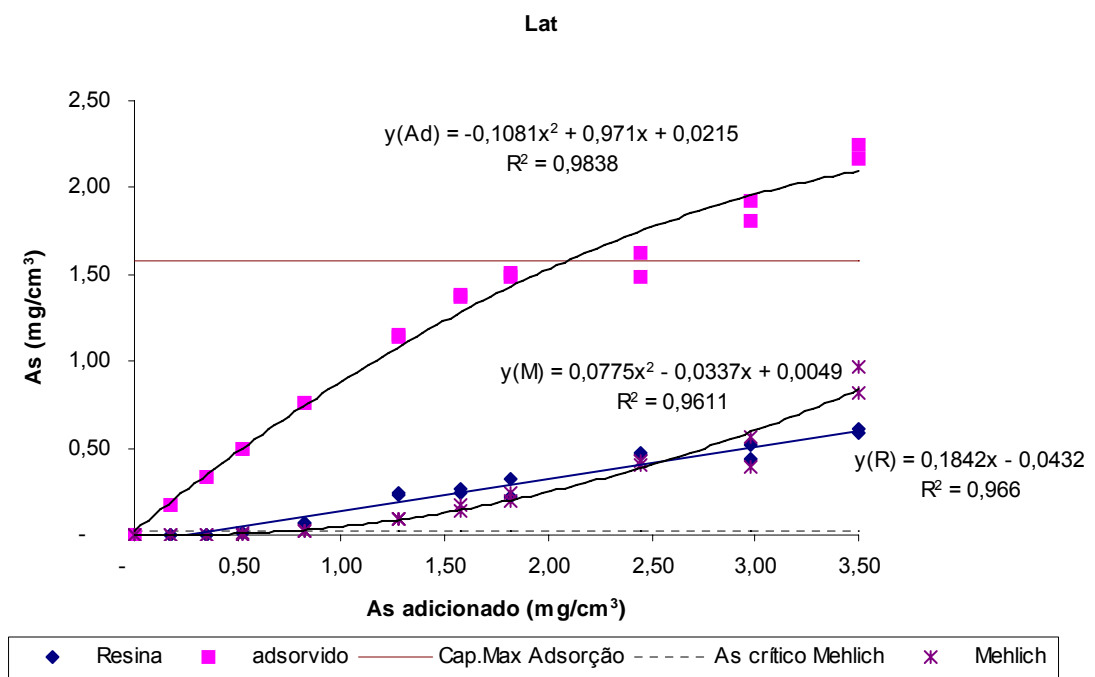
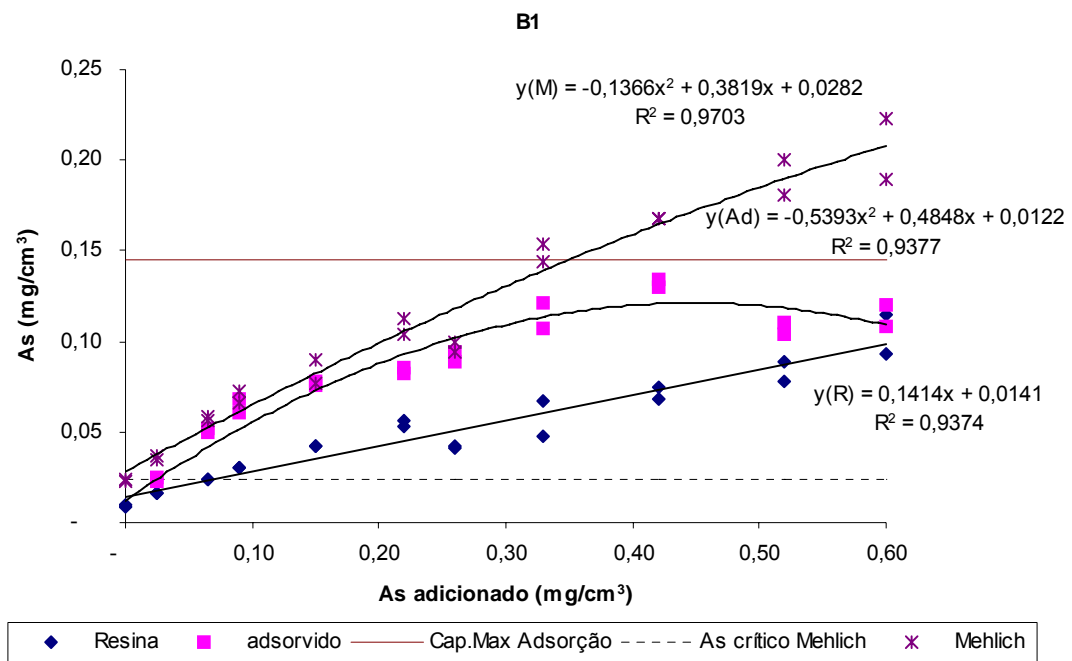


Figura 5. Curvas de adsorção e dessorção de As usando os extratores Mehlich III e resina para o substrato B1 e solo LAT.

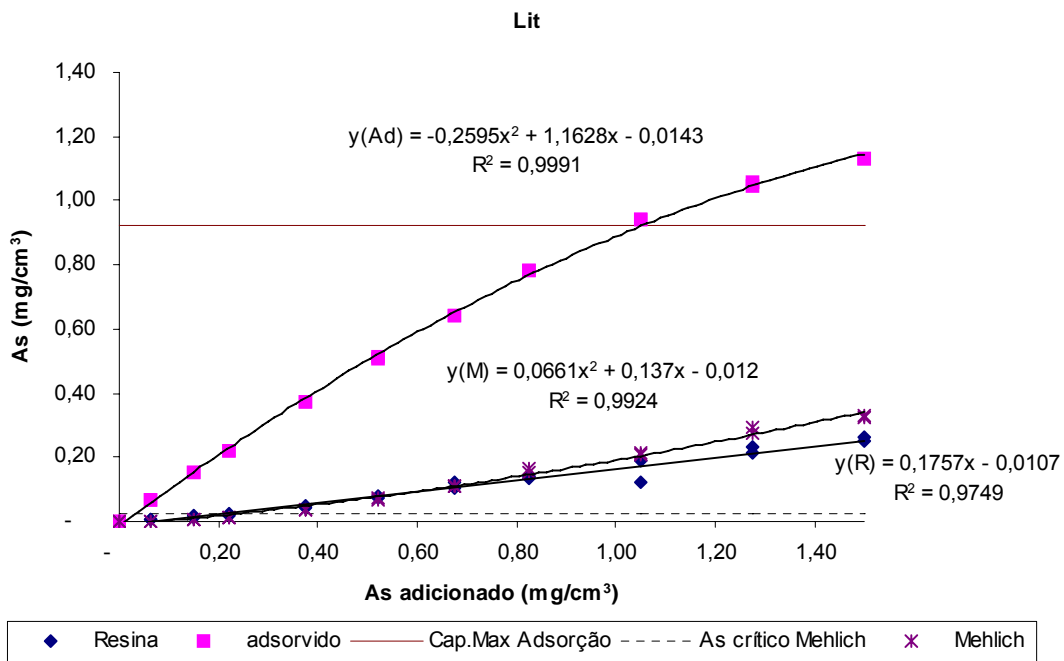
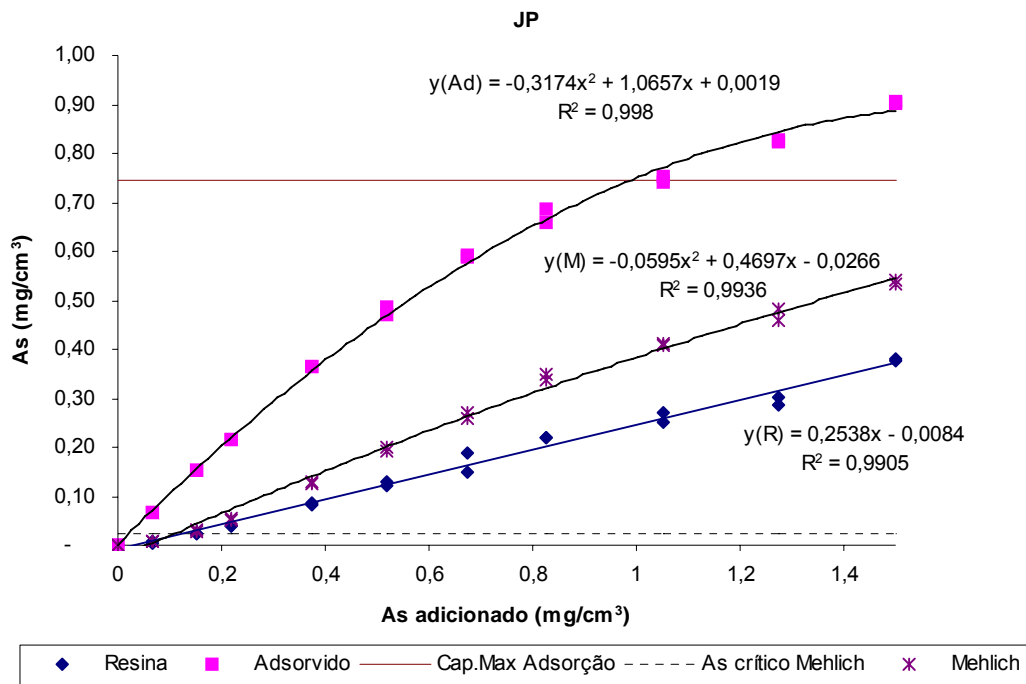


Figura 6. Curvas de adsorção e dessorção de As usando os extratores Mehlich III e resina para os solos JP e LIT.

1.4.5. Uso do Mehlich III como estimador do arsênio disponível para as plantas de sorgo

Procurando confirmar a capacidade do extrator Mehlich III em extrair o As disponível para as plantas, montou-se um segundo ensaio, no qual aplicaram-se doses crescentes de As em 100 g de cada solo em estudo, adotando-se como nível 1,00, utilizado como referência, o valor de As obtido através do intercepto das curvas de dessorção de As pelo Mehlich III de cada solo com as 26,9 mg/dm³ de As solubilizado do B1 (As crítico Mehlich presente nas Figuras 5 e 6) usando o mesmo extrator. Foram testados os seguintes níveis nos solos: 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 e 1,25, e apenas o nível 0,00 para o B1. Semeou-se sorgo, que foi cultivado durante 30 dias. Ao final obteve-se sua massa seca.

Após o cultivo, os solos e substrato foram secos ao ar, tiveram as raízes de sorgo retiradas e, após passar o material em peneira de 2 mm, nova extração foi feita utilizando Mehlich III como extrator.

Devido às diferentes capacidades tampão apresentadas pelos solos e, conseqüentemente, diferentes valores de dessorção (Figuras 5 e 6), a dose máxima aplicada decresceu da amostra LAT para a JP.

Para cada solo, o aumento das doses de As aplicado acarretou um decréscimo na produção de matéria seca (Figura 8; Foto 2) e um aumento no teor de As disponibilizado pelo Mehlich III ao final do ensaio (Figura 9).

A sintomatologia de toxidez por As apresentada pela planta de sorgo pôde ser dividida em quatro intensidades neste ensaio:

- Toxidez leve: as folhas velhas apresentaram-se com manchas arroxeadas e uma ligeira redução de crescimento. Nenhuma morte.
- Toxidez moderada: manchas arroxeadas evoluíram tomando o limbo das folhas velhas. Moderada redução de crescimento. Folhas novas apresentaram-se amarelcidas. Cerca de 30 % das plantas apresentaram-se mortas.
- Toxidez severa: grande redução de crescimento. Toda a planta apresentou-se arroxeadas. 70 % de morte.
- Morte: 100 % das plantas apresentaram-se mortas.

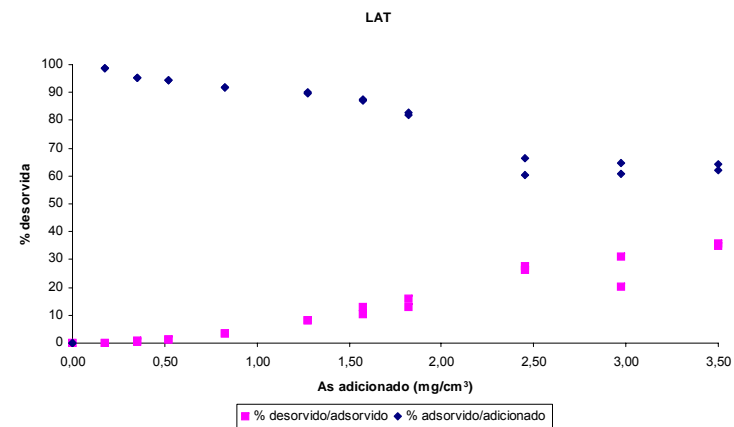
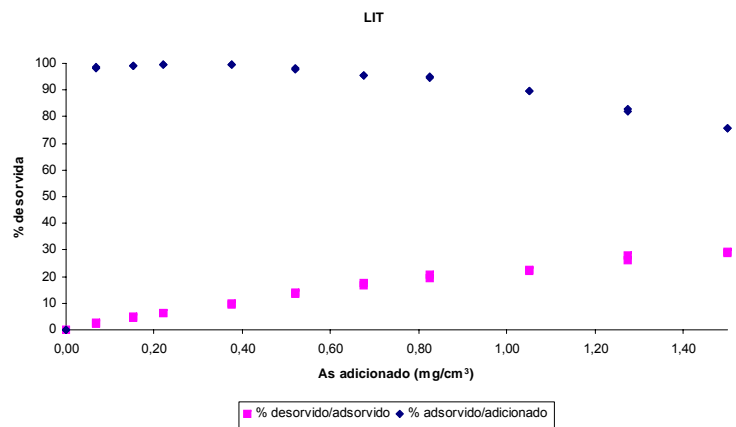
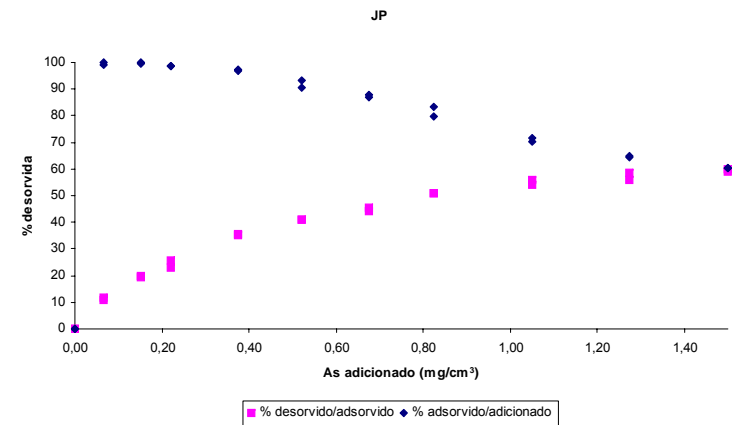
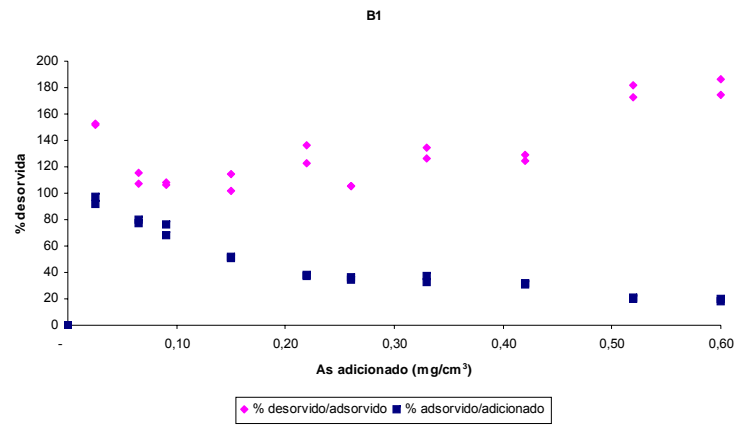


Figura 7. Porcentagem de As adsorvido em relação ao adicionado e porcentagem do desorvido em relação ao adsorvido no substrato B1 e nos solos JP, LIT e LAT.

Esta sintomatologia expressou-se diferentemente em cada solo em função do nível de As aplicado (Quadro 6).

Quadro 6. Sintomatologia de intoxicação de As apresentada pela planta de sorgo em função de diferentes níveis do elemento aplicado às amostras de solos em estudo

| Solo | Sintomatologia | | | |
|------|--------------------|----------|------------|------------|
| | Leve | Moderada | Severa | Morte |
| | ----- Níveis ----- | | | |
| LAT | 0,25 | 0,50 | 0,75 | 1,00; 1,25 |
| LIT | 0,25 | 0,50 | 0,75 | 1,00; 1,25 |
| JP | 0,25; 0,50 | 0,75 | 1,00; 1,25 | - |

Para os solos de alta CMAAs (LAT) e média CMAAs (LIT) verificou-se que o extrator Mehlich III utilizado para avaliar a disponibilidade de As pareceu adequado. Os teores solubilizados após o final do ensaio (Figura 9) que representaram a morte das plantas estiveram entre os níveis 0,75 e 1,00 (0,76 e 0,94 para o LAT e LIT respectivamente). Estes valores corresponderam a 0,52 mg/cm³ de As recuperado da curva de adsorção para o LAT (ou 76% de 0,69 mg/cm³) e 0,24 mg/cm³ para o LIT (ou 94% de 0,25 mg/cm³).

A produção de matéria seca (MS) apresentou entre estes níveis uma região de estabilidade ou de baixo decréscimo de peso (Figura 8), parecendo indicar que estes valores encontrados para o As disponível representariam a concentração máxima de As suportado pelas plantas de sorgo, fato também ratificado pelo encontrado em casa de vegetação (Foto 2).

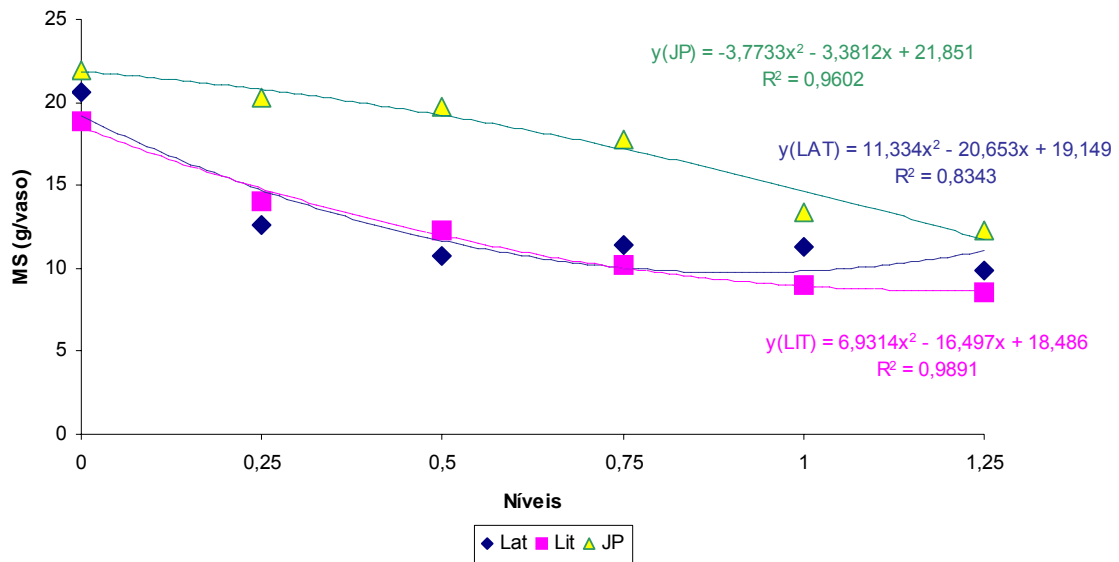


Figura 8. Matéria seca produzida (MS) ao final do 2º- ensaio em função da aplicação de níveis crescentes de As, para os três solos em estudo.

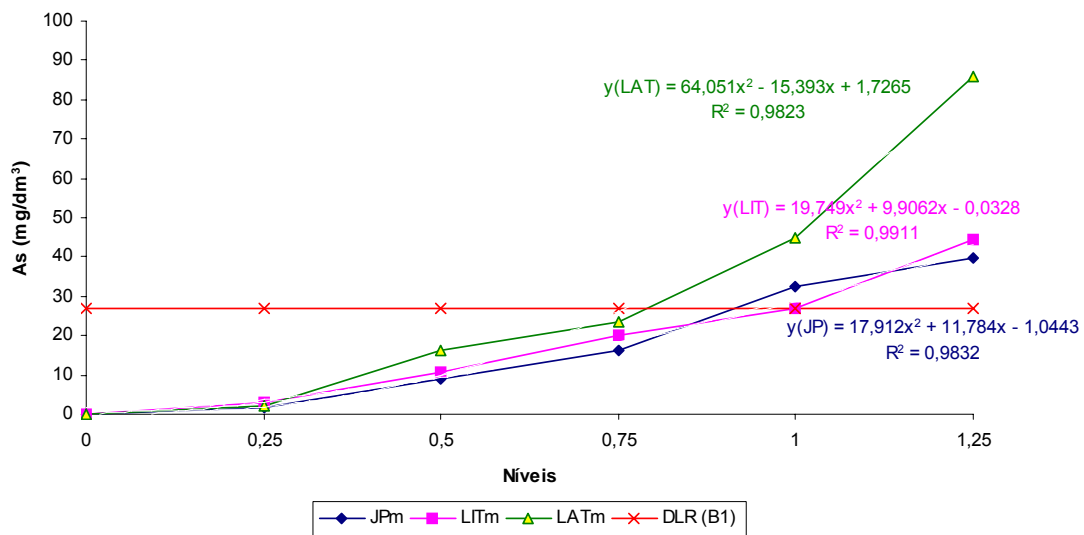
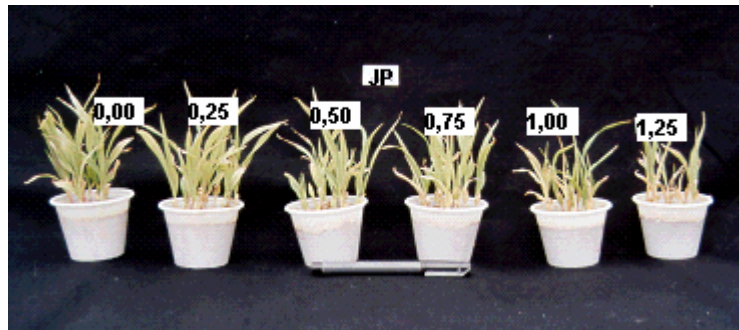


Figura 9. As disponível pelo Mehlich III ao final do segundo ensaio em função da aplicação de níveis crescentes de As para os três solos em estudo.

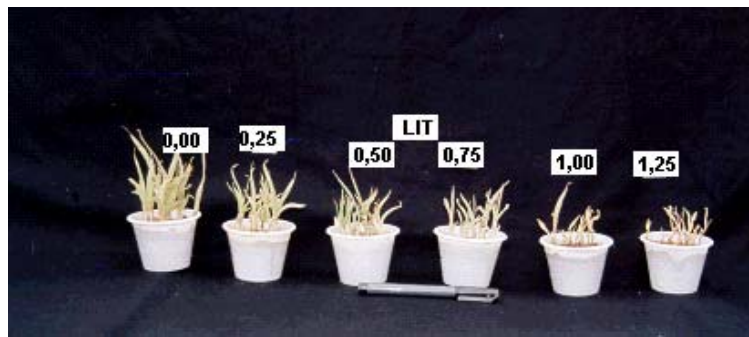
A



B



C



D

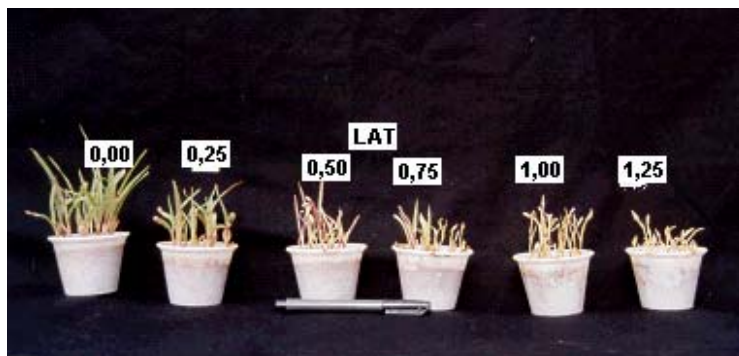


Foto 2. Crescimento de Sorgo (2º- ensaio) em função dos diferentes níveis de As aplicado, nos solos JP(B), LIT(C) e LAT(D), e para o substrato B1(A) em condição natural. Nível 1,00 igual a 0,12, 0,25 e 0,69 mg/cm^3 de As para os solos JP, LIT e LAT respectivamente.

Já no JP, o valor de As extraído pelo Mehlich III ao final do ensaio correspondeu ao nível 0,96 (0,112 mg/cm³) para este solo (Figura 9). Este valor esteve próximo ao início da região de mínima variação de decréscimo de produção de matéria seca (Figura 8). No entanto, o uso deste extrator para solos muito arenosos pode superestimar ligeiramente os teores de As disponibilizados na curva de adsorção. Ribeiro Jr. et al. (2001), trabalhando com dinâmica de S em diversos solos brasileiros, observaram que extratores com diferentes características deveriam ser usados para o estudo de S disponível para solos com diferentes P-rem. Quando se observa o comportamento das plantas em casa de vegetação no solo JP (Foto 2), verifica-se que, embora elas apresentassem sintomatologia severa de toxidez de As (Quadro 6), não chegaram a morrer completamente nos maiores níveis testados, isto pode ser creditado ao tempo transcorrido no ensaio, que pode não ter sido suficiente, já que as quantidades aplicadas neste solo foram menores em relação aos demais. Aparentemente, as baixas doses utilizadas neste solo encontram-se abaixo da dose que levaria as plantas à morte, estando assim o extrator superestimando os valores dessorvidos.

1.4.6. Teor Crítico 50 % - TC(50). Um índice de toxicidade

Assumindo que os níveis 0,76, 0,94 e 0,96 representaram a produção mínima (início do patamar) de MS pela morte das plantas devido a toxicidade de As, pôde-se calcular o teor crítico 50 % (TC50) que representaria o valor de As solubilizado pelo Mehlich III que levaria a uma redução de 50 % na produção de MS vegetal devido a toxidez do elemento (Quadro 7).

O extrator Mehlich III mostrou-se mais uma vez adequado para a avaliação da dinâmica de As nos solos estudados. O TC(50) foi sensível à capacidade tampão de cada solo, apresentando valores que variaram de 1,34 mg/dm³ de As para o solo mais argiloso com menor As-rem, até 12,31 mg/dm³ para o mais arenoso com maior As-rem.

Quadro 7. Valores adicionados às amostras de solos para a obtenção do teor crítico letal (TCL) para a planta de sorgo e o teor crítico 50 % (TC(50)), para todos os solos estudados

| Materiais | TCL | | | | TC(50) | | | |
|-----------|-------|--|-------|--|---------|-------|--|--|
| | Nível | Dose ^{1/} mg/cm ³ | Nível | Dose ^{2/} mg/cm ³ | MS g | Nível | TC(50) ^{3/} mg/dm ³ | Dessorvido ^{4/} mg/cm ³ |
| LAT | 1 | 0,69 | 0,76 | 0,52 | 15,28 | 0,21 | 1,35 | 0,31 |
| LIT | 1 | 0,25 | 0,94 | 0,24 | 13,97 | 0,32 | 5,05 | 0,12 |
| JP | 1 | 0,12 | 0,96 | 0,11 | 18,50 | 0,60 | 12,31 | 0,08 |
| B1 | 1 | 0,03 | - | - | - | - | - | - |

^{1/} Valores de As adicionados ao solo necessários para solubilizar 0,0269 mg/cm³ (TCL) da curva de dessorção pelo Mehlich III.

^{2/} Valores de As adicionados ao solo necessários para, após o 2º- ensaio e pelo extrator Mehlich III, solubilizar o TCL.

^{3/} Valores de As solubilizados pelo Mehlich III (TC(50)) após o 2º- ensaio onde a planta apresentou redução de 50 % do crescimento.

^{4/} Valores de As a ser aplicado em cada solo para dessorver após 30 dias o TC(50).

Considerando que o TC(50) seja o teor máximo que o ambiente pode tolerar de As disponível a ponto de permitir algum desenvolvimento de biomassa vegetal, verifica-se que a capacidade máxima de “imobilização” do elemento de cada solo, fica bastante reduzida, quando comparada a CMAAs para os mesmos solos e, portanto, os valores máximos e seguros de referência a serem utilizados na avaliação de uma eventual descarga do elemento ao solo também necessariamente se reduzem. Os teores se reduzem de 1,58 mg/cm³ referente a CMAAs (Quadro 3) para 0,31 mg/cm³ referente ao desorvido (Quadro 7) para o solo LAT, ou seja, uma diminuição de 80,10% no valor que permitiria um teor de As disponível relativo a TC(50). No LIT e JP esta redução é ainda maior, variando de 87,18 a 88,86 % respectivamente.

1.4.7. Um rápido exercício hipotético

Tomando os teores de As e as características dos materiais analisados neste trabalho, criou-se um estudo hipotético de caso, com as seguintes pressuposições:

- A disposição do concentrado sulfetado acontecendo sobre o solo LAT (solo com maior CMAAs).

- A concentração de As no concentrado sulfetado será a metade da concentração ocorrida no processo de beneficiamento do ouro, ou seja, de 20 vezes a concentração da média dos valores do B1 e B2, assumindo que no processo de beneficiamento e blendagem seja de 50%.

- A profundidade do horizonte B, homogêneo, deste solo seja de 10 m, e o material a ser enterrado deverá ficar a pelo menos 1 m da superfície, que será preenchido com horizonte B do LAT.

Pergunta-se: Qual seria a profundidade ideal do reservatório, para acondicionar o maior volume de concentrado de uma forma ambientalmente segura, supondo que todo o As do material estará solúvel e na forma pentavalente, podendo vir a entrar em contato com o solo, deverá ser deixada uma camada de segurança de pelo menos 2 m na base da coluna para a água que eventualmente seja drenada para os recursos hídricos não contenha As detectável?

- Teor médio de As do material = $(2.418 + 5.353) / 2 = 3.885,5 \text{ mg/dm}^3$

→ teor de As = $3.885,5 \text{ mg/dm}^3$ de material x 20 vezes = 77.710 mg/dm^3

- Profundidade útil de trabalho = 10 m de coluna de solo - 1 m de cobertura – 2 m da base de segurança = 7 m de coluna útil (solo + substrato).

- Para a coluna de solo será considerado que nos 50 % superiores utilizar-se-á como referência a CMAAs ($1,58 \text{ mg/cm}^3$ ou 1.580 mg/dm^3 para densidade igual a 1,18) e nos 50 % restantes o necessário ($0,31 \text{ mg/cm}^3$ ou 310 mg/dm^3) para obter-se o TC(50).

- Assumindo que toda a drenagem escorrerá somente numa linha vertical teremos:

Um sistema de duas variáveis com duas equações:

$$1) 77.710x - 1580y - 310y = 0 \rightarrow 77.710x - 1890y = 0$$

$$2) x + 2y = 7$$

∴ $y = 3,46 \text{ m}$ e $x = 0,084 \text{ m}$ ou $8,4 \text{ cm}$.

Onde: x = espessura da camada do substrato “problema”

$2y$ = espessura do solo na coluna útil

Assim, a coluna será formada por uma camada de 1 m de solo, 8,4 cm de concentrado sulfetado, 6,92 m de uma camada de solo com concentração decrescente de As, e 2 m na base de solo com concentração de As tendendo a zero.

Ou seja, caso o tanque de estocagem tenha 100 x 100 m de extensão a quantidade de concentrado a ser “enterrado” será de 840 m³, ou a produção de 8,8 horas de trabalho, considerando um beneficiamento de 59.000 t de minério por dia (21,6 x 10⁶ t/ano) de densidade média igual a 1,27, gerando cerca de 2.300 m³ de concentrado (usando o mesmo fator de concentração anterior, ou 20 vezes menos).

Embora este exercício seja apenas uma aproximação e esteja sujeito a correções, parece óbvio que enterrar o concentrado sulfetado, caso não seja construído um invólucro seguro, a prova de vazamento e em ambiente anóxico, não será uma prática considerada eficiente (não existe em todo o cerrado mineiro área suficiente para 20 anos de produção de concentrado), muito menos seguro sob o ponto de vista ambiental, pois não existem sítios de adsorção suficiente para imobilizar tamanha quantidade de As.

1.5. CONCLUSÕES

A adaptação de metodologias, como As-rem e CMAAs, foi satisfatória e de grande valia para a melhor compreensão da dinâmica de arsenato em solos e substrato no que se refere aos processos adsorção, dessorção e labilidade. O extrator Mehlich III mostrou-se adequado na determinação do As disponível nos solos e substratos estudados, sendo inclusive sensível a capacidade tampão dos solos. No entanto, a resina também pode ser uma alternativa promissora.

A capacidade máxima de adsorção de As (CMAAs) variou entre solos e também entre substratos. Foi maior quanto maior o teor de argila nos solos, variando de 1,5778 mg/cm³ para LAT até 0,9203 e 0,7453 mg/cm³ para o LIT e JP respectivamente. Foi baixa para o substrato B1 (0,1453 mg/cm³) e não foi possível determiná-la no B2. A CMAAs foi sempre maior que a capacidade máxima de adsorção de fosfato (CMAP), no entanto, o valor de “a” (que representa a energia de ligação micela-elemento) para As mostrou-se sempre menor que a energia de ligação do P nos solos estudados. Este fato refletiu em maior dessorção de As quando da utilização do Mehlich III como extrator. Este comportamento evidencia a maior labilidade de As em relação ao P, fato que traz maiores preocupações ambientais. A CMAAs apresentou estreitas correlações com CMAP, As-rem e P-rem.

Utilizando-se Mehlich III como extrator foi possível determinar os teores máximos de As que, aplicados aos solos, conduziram as plantas de sorgo à morte

após 30 dias. Os teores variaram de 0,52 mg/cm³ para o LAT a 0,24 e 0,12 mg/cm³ para o LIT e JP, respectivamente. Foi possível determinar um valor correspondente ao teor crítico 50 % (TC(50)) que mostrou-se uma boa referência de toxicidade de As disponível. Os valores variaram de 1,34 mg/dm³ para o LAT a 5,05 e 12,31 mg/dm³ para o LIT e JP respectivamente.

1.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alvarez V., V.H. Efecto de los factores cantidad, intensidad y capacidad amortiguadora de fosfato em la evaluación del fósforo disponible de suelos derivados de cenizas volcánicas de la Meseta Tarasca, Edo. Michoacán. Chapingo, México, Colégio de Postgraduados, 300p. 1982. (Tese de Doutorado)
- Alvarez V., V.H. Enxofre: critérios de diagnose para o solo e planta, correção de deficiência e excessos. In: Borkert, C.M.; Lantmann, A.F. (Eds.). Enxofre e micronutrientes na agricultura brasileira. Londrina, PR: EMBRAPA-CNPS/IAPAR/SBCS. P. 31-59. 1988.
- Alvarez V., V.H., Dias, L.E. Enxofre. Fertilidade e manejo do solo. Brasília: ABEAS/UFV, 104p. 1996. (Modulo, 9)
- Alvarez V., V.H.; Dias, L.E. Algumas características físicas, químicas e de fertilidade de uma amostra de solos da Antártida. Revista Ceres 35 (199). p. 322-326. 1988.
- Alvarez V., V.H.; Dias, L.E.; Ribeiro Jr., E.S.; Souza, R.B.; Fonseca, C.A. Métodos de análises de enxofre em solos e plantas. Editora UFV. Univers. Federal de Viçosa, Viçosa – MG. 131p. 2001.
- Alvarez V., V.H.; Novais, R.F.; Dias, L.E.; Oliveira, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. Boletim Informativo Sociedade Brasileira de Ciência de Solo. V.25, (1), p. 27-32. 2000.
- Anderson, M.A. & Malotky, D.T. The adsorption of protolyzable anions on hydrous oxides at the isoelectric pH. J. Colloid Interface Sci. 72:413-427. 1979.

- Braga, J.H.; Defelipo, B.V. Determinação espectrofotométrica do fósforo em extrato de solos e plantas. *Rev. Ceres*, 21: 73-85. 1974.
- Bischof, P. & Chisholm, D. Arsenic accumulation in Annapolis Valley orchard soils. *Can. J. Soil Sci.* 42:77-80. 1962.
- Campello, E.F.C.; Dias, L.E.; Ribeiro Jr, E.S. Revegetação de áreas de mineração de ouro no cerrado com arbustos e árvores associadas a microrganismos. IV Simpósio Nacional de Recuperação de Áreas Degradadas – SINRAD. Anais e CD-rom... p. 117-118. 2000.
- Catani, R.A.; Paiva Neto. O método “Neubauer” aplicado ao estudo de potássio nos solos do Estado de São Paulo. *Bragantia*, 10:27-32. 1950.
- Costa, L. A. M. et al. Novos Conceitos sobre o Grupo Bambuí e sua divisão em Tectonogrupos. In: *Boletim de Geologia*. Rio de Janeiro. (5): p.3-34. 1970.
- Daniel, A.M. Avaliação preliminar do potencial de geração de águas ácidas por atividades minerárias no Estado de Minas Gerais. Viçosa, MG: UFV, 110p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- Dardene, M. A. Síntese sobre a Estratigrafia do Grupo Bambuí no Brasil Central. In: *Soc. Bras. Geologia. XXX Cong. Bras. Geol. Recife Anais....* v. 2, p.597-610. 1978.
- Defelipo, B.V; Ribeiro, A.C. Análise química do solo (Metodologia). Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 17p. 1981.
- EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 212p. 1997.
- Epps, E.A. & Sturgis, M.B. Arsenic compounds toxic to rice. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 4:215-218. 1939.
- Ferguson, J.F. & Gavis, J. A review of arsenite cycle in nature waters. *Water Res.* 6:1259-1274. 1972.
- Fordham, A.W. & Norrish, K. Arsenate-73 uptake by components of several acid soils and its implication for phosphate retention. *Austr. J. Soil Res.* 17:307-316. 1979.
- Fowler, B.A. Toxicology of environmental arsenic. In: *Advances in Modern Toxicology - Toxicology of trace elements*. Goyer, R. A. and Mehlman, M. A. (eds). Hemisphere Publishing Corporation. v.2, p. 79-121. 1980.

- Fuller, C. C.; Davis, J.A.; Waychunas, G.A. Surface chemistry of ferrihydrite 1993. Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 57:2271-2282. 1993.
- Goldberg, S. Chemical Modeling of arsenate Adsorption on aluminum and iron oxide mineral. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50:1154-1157. 1986.
- Gruebel, K.A.; Davis, J.A.; Leckie, J.O. The feasibility of using sequential extraction techniques for arsenic and selenium in soils and sediments. *Soil Sci. Soc, Am. J.* 52:390-397. 1988.
- Gunnars, A. ; Blomqvist, S.; Johansson, P.; Andersson, C. Formation of Fe(III) oxyhydroxide colloids in freshwater and brackish seawater, with incorporation of phosphate and calcium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V. 66, (5), p. 745-758. 2002.
- Huang, J.; Goltz, D.; Smith, F. A microwave dissolution technique for the determination of arsenic in soils. *Talanta.* V. 35, (11), p. 907-908. 1988.
- Huang, P.M. Adsorption process in Soil. In: *Handbook of environmental chemistry.* O. Hutzinger (ed). Springer-Verlag. Berlin. 1980.
- Huang, P.M. Retention of arsenic by hydroxi-aluminum on surface of micaceous mineral colloids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 39:271-274. 1975.
- Jain, A. & Loeppert, R.H. Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrhydrite. *J. Environ. Qual.* 29:1422-1430. 2000.
- Jain, A.; Loeppert, R.H.; Raven, K.P. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry. *Environ. Sci. Technol.* 33:1179-1184. 1999.
- Knowles, F.C. & Benson, A.A. The biochemistry of arsenic. *Trends Biochem. Sci.* 8:178-180. 1983.
- Livesey, N.T. & Huang, P.M. Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions. *Soil Science.* 131:88-94. 1981.
- Manning, B.A. & Goldberg, S. Arsenic(III) and arsenic(V) adsorption on three California soils. *Soil Sci.* 162:886-895. 1997.
- Manning, B.A. & Suarez, D.L. Modeling Arsenic(III) adsorption and heterogeneous oxidation kinetics in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64:128-137. 2000.
- Masscheleyn, P.M.; Deluane, R.D.; Patrick, W.H. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* 25:1414-1419. 1991.

- McGeehan, S.L. & Naylor, D.V. Sorption and redox transformation of arsenite na arsenate in two flooded soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58:337-342. 1994.
- Mehlich, A. Mehlich-3 soil test extractant: a modification of Mehlich-2 extractants. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, v.15, n.2, p. 1409-1416. 1984.
- Neves, J.C.L. Aspectos nutricionais em mudas de *Eucalyptus* spp – tolerância ao alumínio e níveis críticos de fósforo no solo. Departamento de Solos – UFV. 87p. 1983. (Tese de Mestrado).
- Novais, R.F.; Smyth, T.J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. DPS, UFV, Viçosa – MG. 399p. 1999.
- O'Neill, P. Arsenic In: Heavy metal in Soils. Alloway, B.J. (ed). John Wiley & Sons, New York. p.83-99. 1990.
- Oscarson, D.W.; Huang, P.M.; Liaw, W.K.; Hammer, U.T. Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47:644-648. 1983.
- Parfitt, R.L. Anion adsorption by soils and soil materials. *Adv. Agron.*, V. 30 p. 1-50. 1978.
- Pierce, M.L. & Moore, C.B. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Res.* 16:1247-1253. 1982.
- Raij, B.v.; Quaggio, J.A. Determinação de fósforo, cálcio, magnésio, e potássio extraídos com resina trocadora de íons. In: *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*. B. van Raij; J. C. de Andrade; H. Cantarella; J. A. Quaggio (eds.). Campinas. Instituto Agronômico. 285p. 2001.
- Ribeiro Jr, E.S.; Dias, L.E.; Alvarez V., V.H.; Mello, J.W.V.; Daniels, W.L. Dynamics of Sulfur Fractions In Brazilian Soils Submitted to Consecutive Harvest of Sorghum. *Soil Science Society of America Journal*. V.65. n^o-3. p.787-794. 2001
- Smedley, P.L.; Kinniburgh, D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, v.17, p. 517-568. 2002.
- Souza, A. Relatório Final de Pesquisa do Morro do ouro. Paracatu - MG. Enjex Mineração Ltda. 1978.
- Sposito, G. The surface chemistry of soils. Oxford University Press. 1984
- Sun, X. & Doner, H.E. Adsorption and oxidation of arsenite on goethite. *Soil Sci.* 163:278-287. 1998.

- Sun, X. & Donner, H.E. An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR. *Soil Sci.* 161:865-872. 1996.
- Waychunas, G.A.; Rea, B.A.; Fuller, C.C.; Davis, J.A. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 57:2251-2269. 1993.
- Wilkie, J.A. & Hering, J.G. Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *J. Colloid Interface Sci.* 107:97-110. 1996.
- Woolson, E.A.; Axley, J.H. Kearney, P.C. The chemistry and phytotoxicity of arsenic in Soils: I Contaminated field soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 35:938-943. 1971.
- Zini, A.; Forlin, R.; Andreazza, P.; Souza, A. Depósito de Ouro do Morro do Ouro, Paracatu, Minas Gerais In: *Principais Depósitos Minerais do Brasil*. Brasília DF: DNPM. v. 3. p.479-489. 1988.

CAPÍTULO 2

AVALIAÇÃO DE DIFERENTES TIPOS DE CAMADAS SELANTE E DE BARREIRA GEOQUÍMICA COMO PRÁTICAS MITIGADORAS DE DRENAGEM ÁCIDA EM UM SUBSTRATO SULFETADO DE PARACATU – MG

2.1. REVISÃO DE LITERATURA

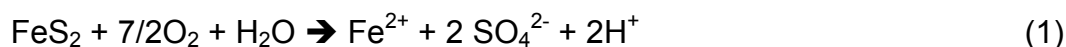
2.1.1 Substratos sulfetados

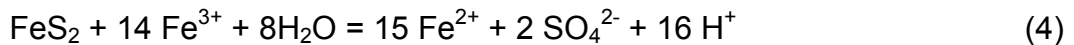
As atividades minerárias podem apresentar diferentes intensidades de degradação ambiental em virtude, basicamente, da forma de extração e do tipo de material a ser explorado, o que condicionará a aplicação de diferentes técnicas de recuperação (Oliveira e Ribeiro Jr., 2000).

Quando o material a ser explorado for do tipo “inerte” ou pouco reativo, a abordagem técnica visando a recuperação é de mais fácil aplicação, com menores riscos ambientais (Dias e Daniels, 1999). Já quando o empreendimento apresenta minerais sulfetados em sua área, o material fica caracterizado como sendo reativo, pois pode sofrer oxidação na presença de oxigênio atmosférico e água, tornando o processo de recuperação mais complexo, envolvendo diferentes áreas do conhecimento humano.

A oxidação de sulfetos metálicos como pirita (marcasita, troilita) acontece quando o mineral é exposto ao oxigênio atmosférico e água. O processo é complexo (Evangelou, 1995) por envolver reações químicas, biológicas e eletroquímicas, que variam com as condições do meio ambiente.

A oxidação de pirita em sistemas aquosos tem sido considerada como um fenômeno molecular ou eletroquímico (Caruccio e Geidel, 1996). Na reação molecular, o oxigênio inicia a reação de oxidação que é subsequente catalisado por bactérias (*Thiobacillus ferroxidans* e *T. thiooxidans*). Na seqüência o ferro-férrico, pode oxidar a pirita, produzindo grandes quantidades de acidez em solução, segundo as equações:





A produção de íons H^+ , cujo pH da solução do solo, em alguns casos, pode se aproximar a 2, origina um processo denominado drenagem ácida, que, entre outras conseqüências, acelera o processo de intemperização de solos e solubilização de Fe, Al e metais pesados como o Pb, Hg, Cd, e, em alguns casos, Th e U. Descargas de águas ácidas nos solos e nos rios, podem modificar o balanço ecológico da biota do solo em detrimento ao equilíbrio natural da mesma (Evangelou, 1995).

A mobilidade de metais pesados, presentes nos solos, está ligada à solubilidade dos compostos onde se encontram estes metais. O pH é o fator mais importante para o controle da quantidade de metais na água e nos solos, já que interfere diretamente nas reações de solubilização.

A respeito dos impactos da mineração nos recursos hídricos, Sanberg et al. (1988) relatam que as águas de lixiviação, em áreas de mineração de carvão a céu aberto não recuperadas, contêm ácido sulfúrico, teores elevados de Fe, Mn e metais pesados, como Cd, Pb, Zn, Cr e Ni, dentre outros. Os principais impactos para a água em região de mineração são: aumento da turbidez, alteração da cor, sabor, odor e diminuição do pH, inutilizando-a para usos posteriores, como domésticos, agrícolas ou pecuários.

Além da pirita, existem outros minerais sulfetados que, se submetidos a processos de oxidação, podem se solubilizar e liberar metais potencialmente tóxicos, como, a calcopirita (CuFeS_2), galena (PbS), tetraedrita $[(\text{Cu},\text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}]$, tenantita $[(\text{Cu},\text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}]$, entre outros.

Entre esses minerais, merece destaque a arsenopirita, cujo resultado do processo de oxidação tem causado sérios problemas à saúde humana e animal na

Índia, ao sul de Bangladesh (Dave, 1996), fato este que pode se repetir no Brasil (Matschullat et al., 2000).

Na Índia, cisternas e poços artesianos foram perfurados visando o abastecimento humano e animal com água, em sedimentos ricos em arsenopirita. O lençol freático da região contém concentrações significativas de arsênio solúvel, na ordem de 0,1 a 0,9 mg/L, chegando a 3,7 mg/L (Fanning et al., s.d.), sendo que a organização mundial de saúde sugere níveis máximos da ordem de 0,05 mg/L de As. Observou-se que a população local apresentava problemas de danos no sistema nervoso periférico, queratoses, carcinomas de pele, aumento na incidência de câncer gastrointestinal, hiperpigmentação dermal, todos sintomas de toxicidade crônica de As.

2.1.2 Práticas mitigadoras de drenagem ácida

Existe uma série de práticas que visam atenuar o problema da drenagem ácida em solos e substratos, tendo todas elas os mesmos princípios, que é o de conter ou minimizar a oxidação dos minerais sulfetados, ou neutralizar a acidez gerada. Segundo Logan (1992), as práticas mitigadoras podem ser agrupadas em obras de engenharia ou obras ecológicas.

Obras de engenharia são práticas onde um agente externo atua rápida e unilateralmente sobre o material sulfetado, com o objetivo de isolá-lo do ambiente. São utilizadas em casos extremos de degradação ou risco ambiental, onde outras medidas menos agressivas são ineficazes e não há limitação de recursos financeiros disponíveis para a recuperação. Como exemplos de obras de engenharia, destacam-se: técnicas de remoção, imobilização ou transformação química de um sítio quimicamente degradado. Técnicas de remoção incluem escavação do solo e transferência para um novo local mais adequado para reenterrá-lo, e lavagem do solo-substrato; técnicas de imobilização incluem vitrificação da matriz do solo por altas temperaturas, evitando ou diminuindo o problema de lixiviação e adição de camadas selantes sobre o substrato sulfetado, procurando isolá-lo, mantendo-o sob condições redutoras. Práticas de oxi-redução induzida com adição de agentes quelantes para reduzir a mobilidade de elementos

potencialmente tóxicos, seria um exemplo de técnicas de transformação química de solo-substrato quimicamente degradado.

Obras ecológicas buscam estimular processos inerentes ao solo, de imobilização, transformação e degradação de agentes contaminantes, para restaurá-lo a alguma condição de equilíbrio aceitável. Exemplos de remediação ecológica são: estabilização de relevo; aplicação de calagem a solos e, ou, substratos acidificados; fertilização e revegetação de cobertura. Estas técnicas são mais econômicas e ambientalmente seguras e devem, sempre que possível, serem preferidas em relação às obras de engenharia, embora tenham a desvantagem de necessitar de um período inicial um pouco maior para começar a apresentar resultados efetivos.

2.1.2.1 Uso de material selante

O uso de material selante é uma prática de mitigação de elevados custos (Evangelou, 1995), que deve ser usada em casos extremos de degradação. Pode caracterizar-se como obra exclusivamente de engenharia quando se faz uso de materiais como filmes plásticos, concreto e asfalto (piche), entre outros, para o selamento da superfície minerada e, ou, depósitos de rejeitos reativos. Caracteriza-se como uma mistura de obra de engenharia e ecológica quando se empregam materiais como argila, estéril ou rejeito pouco reativo como camada sobreposta.

Geidel e Caruccio (1984), obtiveram bons resultados quando capearam 6 ha de um substrato ácido com cerca de 1 m de camada de argila selante. Segundo esses autores, a argila selante preveniu efetivamente a infiltração de água e oxigênio e o contato com o substrato problemático, contendo, dessa forma, a drenagem ácida local. Dias et al. (1999), encontraram bom desenvolvimento de mudas de espécies arbóreas e arbustivas de leguminosas quando colocadas sobre dois tipos de materiais selantes de um substrato piritoso, sendo que, quando as mudas foram plantadas diretamente sobre o mesmo substrato, nenhuma delas sobreviveu.

O uso de argila como material de cobertura parece ser mais favorável para o desenvolvimento de mudas quando comparado ao plantio sobre substratos pouco reativos (Dias et al., 1999; Dias et al., 2000), porém o custo da recuperação apresenta um significativo incremento com o aumento da distância da área de empréstimo (Stehouwer, 1997). Alternativamente, pode-se utilizar revegetação direta sobre o substrato, desde que o substrato apresente (ou possa apresentar num curto período de tempo) condições físicas e químicas semelhantes às condições originais do ambiente antes da mineração, representando, dessa forma, uma economia substancial de recursos para a mineradora.

Outra vantagem comparativa para o uso de argila oxídica em detrimento à deposição de rejeitos e, ou, estéril como camada selante está na possibilidade de adsorção de arsênio e metais pesados pelos óxidos de ferro e alumínio (Wasay et al., 2000; Pichler et al., 1999; Cox and Ghosh, 1994). Desta forma, os óxidos de ferro presentes no solo ou aqueles neoformados como produto da oxidação e hidrólise de substratos piritosos, poderiam ser drenos de elementos tóxicos acessórios.

2.1.2.2 Formação de Jarosita como prática atenuadora de drenagem ácida

A jarosita é um mineral bastante comum em solos tiomórficos, presentes na região costeira de todo o mundo, inclusive no Brasil (Resende, 1988). É formada pela oxidação de compostos piritosos, quando o ambiente é, por alguma razão, drenado e esses compostos entram em contato com o oxigênio atmosférico. A jarosita é formada e se torna estável em detrimento aos óxidos de ferro, em baixo pH (aproximadamente entre 2 a 4) num sistema Fe-S-O quando o Eh é alto o suficiente para que o Fe^{3+} seja a forma dominante relativa ao Fe^{2+} (Fanning and Fanning, 1989), conforme a figura 1.

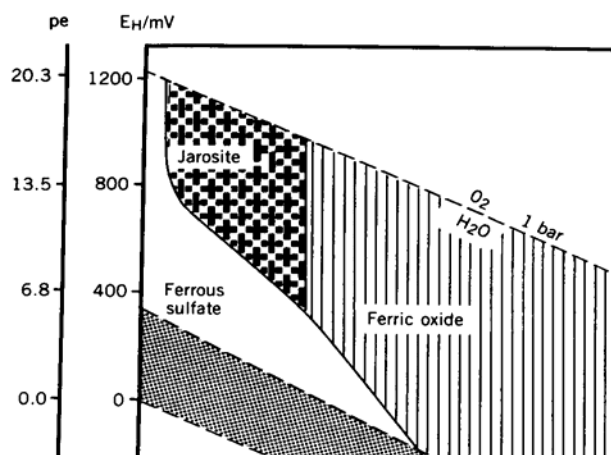
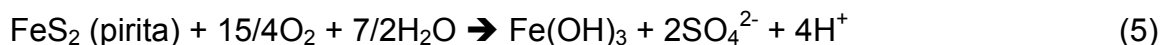


Figura 1. Diagrama Eh-pH mostrando o campo de estabilidade para os constituintes encontrados em solos ácidos sulfetados, assumindo $p\text{Fe} = 4$, $p\text{SO}_4 = 2,3$ e $p\text{K}^+ = 3,3$ (Fonte: Fanning and Fanning, 1989).

Resende (1988), ao discutir gênese de solos tiomórficos, apresenta resumidamente as reações de oxidação da pirita, mostrando primeiro a reação completa chegando a hidróxido de ferro (Equação 5) e em seguida uma alternativa para a formação de jarosita (Equação 6):

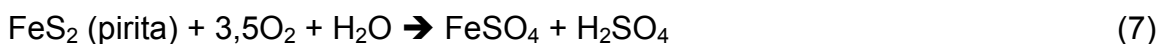


Na eq. 5 para cada mol de pirita oxidado, são liberados ao meio 4 moles de H^+ . Já na eq. 6 para cada mol de pirita são liberados ao meio apenas 3 moles de H^+ , sendo a formação de jarosita a responsável pela “captura” de acidez do sistema. O mineral neoforado pode retirar do sistema, além do H^+ , algum(ns) metal(is) pesado(s) presente(s) em solução.

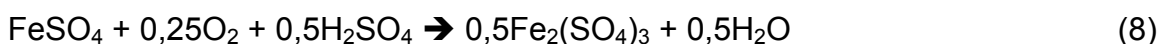
A oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} é catalisada por microrganismos (Evangelou, 1995; Caruccio e Geidel, 1996) e, para solos hidromórficos de mangue no Brasil, a presença de matéria orgânica parece de fundamental importância para o sistema (Resende, 1988). Por outro lado, para substratos piritosos de áreas mineradas, essa condição já não parece capital (Fortin et al., 1996).

Fanning e Burch (1997), associando solos ácidos sulfatados à problemas ambientais, caracterizaram mais detalhadamente a formação de jarosita a partir da oxidação de pirita e formação de sais de sulfato de ferro:

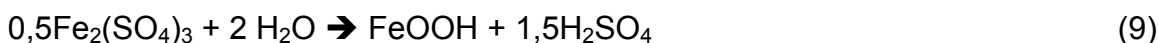
Quando a pirita é colocada em contato com o oxigênio, sofre oxidação e os produtos iniciais esperados da reação são o sulfato ferroso e ácido sulfúrico.



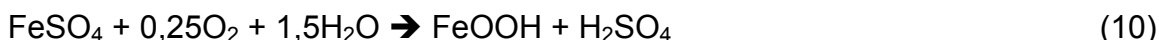
Seqüencialmente o Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} consumindo acidez.



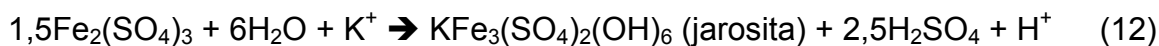
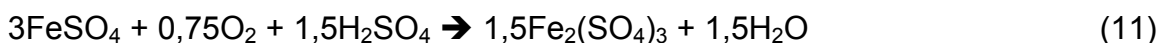
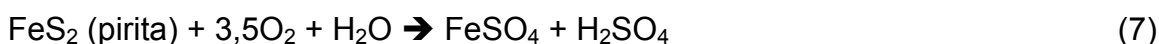
A hidrólise de 1 mol de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ produz 2 moles de FeOOH (goethita ou lepidocrocita)



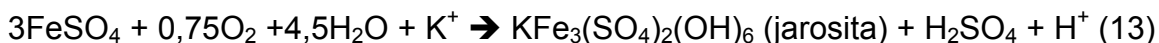
A soma das reações 8 e 9 mostram a oxidação e hidrólise do sulfato ferroso para formar novos minerais como goethita ou lepidocrocita. Na equação 10, um mol de H_2SO_4 é produzido a partir de um mol de FeSO_4 oxidado e hidrolizado.



Alternativamente, pode-se produzir jarosita a partir da oxidação da pirita e do sulfato ferroso (Equações 7 e 11);

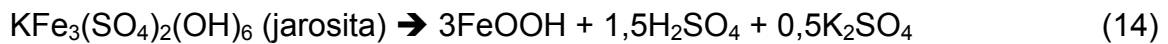


A reação global (11+12) pode ser escrita como:



O $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ pode ser parcialmente hidrolizado para a formação da jarosita (Equação 12). Observando-se a equação 13, somente 1 mol de H^+ é produzido por mol de FeSO_4 , diferentemente dos 2 moles de H^+ produzido por mol de FeSO_4 quando o produto final é FeOOH (Equação 10). Porém, como a jarosita pode ser

uma “armazenadora” de acidez a reação em ambiente menos ácido (Figura 1) pode seguir segundo a equação 14:



Neste caso 3 moles adicionais de H^+ podem ser liberados de 3 moles de Fe, se a jarosita dissolver-se e reprecipitar-se como FeOOH.

Para manter a estabilidade do mineral jarosita alguns fatores ambientais devem ser observados: o pH do meio deve situar-se entre 1,5 e 4; no meio deve haver disponibilidade de potássio; É alto o suficiente para o Fe^{3+} ser a forma estável em detrimento ao Fe^{2+} ; a atividade de sulfato em solução deve ser $> 3.000 \mu\text{g/mL}$. Nestas condições, levemente oxidantes, a jarosita pode ser estável por um longo período de tempo.

Além do fato de que na formação da jarosita parte da acidez do sistema deverá ser consumida, tanto metais pesados quanto outros elementos tóxicos ao ambiente, como o próprio arsênio, podem ser retirados do sistema co-precipitando com a jarosita em sua formação.

2.1.2.3 Aplicação de ácidos orgânicos para formação de camada selante

Outra prática mitigadora pouco estudada é a indução de camada selante de material areno-argiloso pela atuação de ácidos orgânicos, depositada sobre um substrato reativo.

Dentro das teorias que procuram explicar os processos de podzolização, destaca-se a que discute a formação e transporte descendente de complexos orgânicos com Al e Fe de um horizonte O, originando um horizonte B bastante endurecido. Supõe-se que este fato poderia ser explorado para a indução antrópica de formação de camadas adensadas (selantes) sobre substratos sulfetados, visando reduzir o problema da drenagem ácida local. Entre os ácidos orgânicos que contribuem para o intemperismo de minerais silicatados e a formação do horizonte eluvial incluem ácidos húmicos, fúlvicos e ácidos orgânicos de baixo peso molecular. O peso molecular desses compostos varia de $> 3000 \text{ D}$

para ácidos húmicos, 1000-3000 D para ácidos fúlvicos e < 1000 D para ácidos orgânicos de baixo peso molecular (Lundström et al., 2000).

Entre os ácidos orgânicos de baixo peso molecular, o ácido oxálico parece ser um dos mais importantes. Pode estar presente em exudados radiculares de plantas, ou ser produzido durante a decomposição de serapilheira por microrganismos.

Vários são os trabalhos que citam a presença de ácido oxálico em extratos de serapilheira (Kaurichhev et al., 1963; Pohlmann e McColl, 1988), na solução de solos sob várias culturas (Kaurichhev et al., 1963; Fox e Comerford, 1990) e associados a microrganismos (Berthelin et al., 1974; Griffiths et al., 1994). Os autores associam esse ácido orgânico ao processo de podzolização.

Andrade (2001), trabalhando com migração de P-orgânico em solos de textura média em colunas e em casa de vegetação, obteve grande adensamento nos primeiros 20 cm de solo após a aplicação ao solo de ácido oxálico. Isto provavelmente deve-se ao ataque da matriz argilosa da amostra e posterior cimentação, comprovando que é possível essa indução para o adensamento. Porém, até o momento nada se sabe sobre a estabilidade dessa camada adensada quando exposta a condições ácidas.

2.2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do uso de diferentes camadas selantes e da formação de barreira geoquímica como práticas mitigadoras de drenagem ácida em amostras de um substrato sulfetado oriundo de mineração de ouro em Paracatu – MG.

2.3. MATERIAL E MÉTODOS

2.3.1. Caracterização das amostras em estudo

Para a execução da pesquisa foram obtidas amostras sub-superficiais (horizonte B) de um Latossolo Vermelho do município de João Pinheiro (JP) e de um Latossolo Vermelho Amarelo de Paracatu (PT), destorroados passados em peneira de 2 mm de malha, e de dois minérios sulfetados (B1 bastante intemperizado e B2, pouco intemperizado) dos quais o ouro é extraído.

A caracterização física das amostras foi realizada por meio de análise textural, densidade aparente e equivalente de umidade (EMBRAPA, 1997). Para a caracterização química das amostras, foram determinados os valores de pH em água; acidez potencial a pH 7 (Defelipo e Ribeiro, 1981); As total (Huang et al., 1988), As disponível por Mehlich III (Mehlich, 1984), P e K disponíveis por Mehlich-1 e determinados por colorimetria (Braga e Defelipo, 1974) e fotometria de chama (Defelipo e Ribeiro, 1981), respectivamente; Ca, Mg e Al trocáveis, extraídos por KCl 1,0 mol/L, sendo os dois primeiros determinados por espectrometria de absorção atômica e o último por titulometria (Quadro 1).

2.3.2. Ensaio de casa de vegetação

O experimento foi montado em colunas de lixiviação formadas por tubos de PVC de 10 cm de diâmetro e 85 cm de altura, revestido internamente de parafina. Na base de cada tubo foi realizado um furo no qual adaptou-se uma mangueira

plástica de 0,5 cm de diâmetro interno para a obtenção do lixiviado (Figura 2). A montagem das colunas de lixiviação foi feita conforme esquema da figura 2, sendo que os materiais de cobertura, camada selante, e substrato foram combinados de modo a constituir nove diferentes tratamentos, conforme descrição do quadro 2. Todos os tratamentos foram montados com três repetições. O ensaio em casa de vegetação foi conduzido no Departamento de Solos localizado no campus da Universidade Federal de Viçosa-MG.

2.3.2.1. Montagem das colunas

Para a montagem das colunas com os respectivos tratamentos (Quadro 2), inicialmente adicionou-se o substrato B2 dos tratamentos 5 e 6, reduzindo para 4 mm de diâmetro o tamanho das partículas dos 5 cm superiores do substrato. Aplicou-se semanalmente água deionizada, o suficiente para umedecer apenas os 5 primeiros centímetros, repetindo-se o procedimento durante 2 meses, buscando-se com isso acelerar os processos de oxidação. No mesmo momento adicionou-se o substrato do tratamento 9 utilizado como testemunha, e o substrato e a camada selante dos tratamentos 7 e 8, para que o ácido oxálico, aplicado no tratamento 7, tivesse tempo suficiente para interagir com o solo. Colocou-se o solo formador da camada selante dos tratamentos 7 e 8 na capacidade de campo uma única vez, deixando o material “em repouso” durante dois meses. Nesse período o canal para a coleta de lixiviado de todos os tratamentos esteve tampado, ficando todo o volume de água aplicado disponível para as reações no solo e no substrato.

Quadro 1. Características químicas e físicas das amostras de solos e de minérios utilizadas para o preenchimento das colunas de PVC

| Amostra | Análise Química | | | | | | | | | Análise Física | | | | | | |
|---------|---------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|--|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------|----------------------|------------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| | pH H ₂ O | As Total ^{1/} | As ^{2/} | P ^{3/} | K ^{3/} | Ca ^{2+ 4/} | Mg ^{2+ 4/} | Al ^{3+ 4/} | H + Al ^{5/} | Areia Grossa ^{6/} | Areia Fina ^{6/} | Silte ^{6/} | Argila ^{6/} | Dens. Aparent. ^{7/} | Classe Textural | Equiv. de Umidade ^{7/} |
| | | ----- mg/dm ³ ----- | | | ----- cmol _c /dm ³ ----- | | | | ----- % ----- | | | | | | % | |
| PT | 4,72 | 15,6 | 0,0 | 1,8 | 25 | 0,37 | 0,60 | 1,20 | 3,30 | 1 | 2 | 38 | 59 | 1,18 | Argila | 37,95 |
| JP | 4,68 | 10,7 | 0,0 | 1,0 | 34 | 0,15 | 0,35 | 1,56 | 4,75 | 43 | 19 | 11 | 27 | 1,25 | Franco-Argilo-Arenosa | 13,06 |
| B1 | 4,18 | 2.418,0 | 26,9 | 4,6 | 9 | 0,07 | 0,06 | 0,24 | 0,40 | 18 | 7 | 73 | 2 | - | Franco-Siltosa | 20,75 |
| B2 | 4,04 | 5.353,0 | 139,5 | 56,6 | 1 | 0,08 | 0,68 | 9,60 | 12,28 | 51 | 11 | 37 | 1 | - | Franco-Arenosa | 18,25 |

^{1/} Digestão via úmida (Huang et al., 1988)

^{2/} Extrator Mehlich III (Mehlich, 1984)

^{3/} Extrator Mehlich 1

^{4/} Extrator KCl 1 mol/L

^{5/} CTC a pH 7,0 extraída com acetato de cálcio 1 mol/L

^{6/} Método da pipeta (EMBRAPA, 1997)

^{7/} EMBRAPA (1997)

PT - Latossolo Vermelho Amarelo de Paracatu; JP - Latossolo Vermelho de João Pinheiro; B1 - Minério bastante intemperizado; B2 - Minério pouco intemperizado.

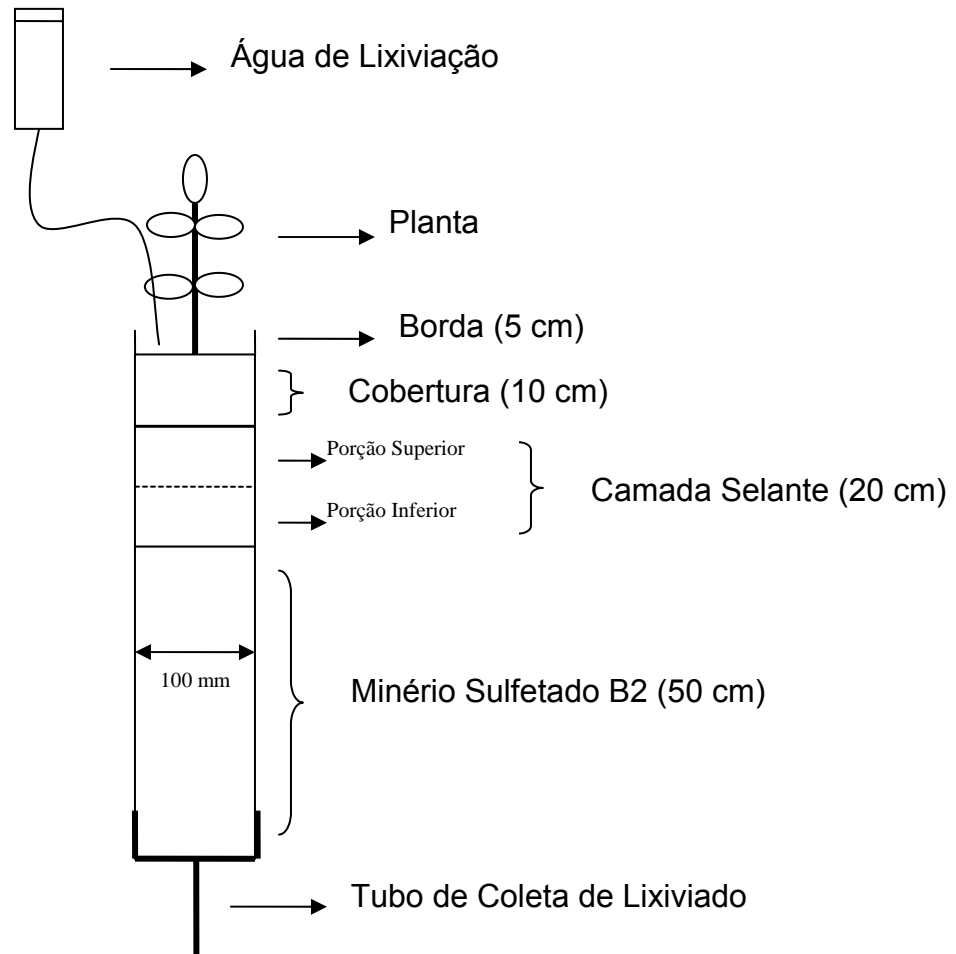


Figura 2. Desenho esquemático mostrando a disposição das diferentes camadas presentes nas colunas de lixiviação.

Quadro 2. Descrição dos tratamentos do ensaio em casa de vegetação

| Tratamento | Cobertura | Camada Selante | Substrato |
|------------|-------------------------------------|--|---|
| 1 | B1 (10 cm) | B1 ^{1/} compactado (20 cm) | B2 ^{2/} natural (50 cm) |
| 2 | Solo argiloso ^{3/} (10 cm) | Solo argiloso (20 cm) + NaOH ^{4/} | B2 natural (50 cm) |
| 3 | B1 (10 cm) | B1 compactado (10 cm) + (Solo argiloso + carbonato de cálcio ^{4/}) 10 cm | B2 natural (50 cm) |
| 4 | Solo argiloso (10 cm) | Solo argiloso (20 cm) + carbonato de cálcio | B2 natural (50 cm) |
| 5 | Solo argiloso (10 cm) | Solo argiloso (20 cm) + carbonato de cálcio | B2 moído (5 cm) + KCl ^{5/} + B2 natural (45 cm) (metade em superfície e metade incorporado) |
| 6 | Solo argiloso (10 cm) | Solo argiloso (20 cm) + carbonato de cálcio | B2 moído (5 cm) + B2 natural (45 cm) |
| 7 | Solo argiloso (10 cm) | Solo franco arenoso ^{6/} (20 cm) + ác. oxálico ^{7/} | B2 natural (50 cm) |
| 8 | Solo argiloso (10 cm) | Solo franco arenoso (20 cm) | B2 natural (50 cm) |
| 9 | Ausente | Ausente | B2 natural (50 cm) |

^{1 - 2/} Substrato com baixos e altos teores de sulfetos metálicos respectivamente, encontrado com relativa abundância na região.

^{3/} Solo PT

^{4/} 2 e 5 g/kg de hidróxido de sódio e carbonato de cálcio respectivamente (quantidade necessária para atingir a máxima dispersão possível).

^{5/} 65,74 g/kg de KCl (possivelmente suficiente para reagir com Fe e S para formação de jarosita e esterilizar o substrato).

^{6/} Solo JP.

^{7/} 1,60 g/kg de ácido oxálico.

Ao final dos dois meses, completou-se a montagem de todos os tratamentos.

A compactação do substrato B1 dos tratamentos 1 e 3 foi feita manualmente até a obtenção na redução do volume do material da ordem de 10 % (v/v).

A quantidade de carbonato de cálcio aplicada nos tratamentos 3, 4, 5 e 6 e NaOH no tratamento 2 foi determinada a partir de ensaio prévio, suficiente para caracterizar uma super calagem. O objetivo da super calagem foi promover a desestruturação dos agregados, e aumentar a quantidade de argila dispersa em água (Jucksch, 1987), forçando um entupimento dos poros na camada selante, diminuindo com isso o fluxo descendente de água e oxigênio

e,ou, ascendente de sais. Para tanto, em proveta contendo 500 mL de água destilada, adicionou-se 20 g da amostra do solo PT. Para cada amostra aplicaram-se quantidades crescentes de carbonato de cálcio (PA) e hidróxido de sódio (PA), agitando o conjunto com movimentos verticais. Deixou-se em repouso durante uma hora, e ao final da qual retirou-se um alíquota de 5 mL dos 5 cm superiores, onde avaliou-se a turbidez em espectrofotômetro a 560 nm (Evangelou, 1990). Utilizou-se a dose representada pela maior turbidez, sendo de 5 g/kg de CaCO_3 (PA) a dose aplicada ao solo e de 2 g/kg a dose referente de NaOH (PA).

O potássio foi adicionado no tratamento correspondente na forma de KCl (PA) na relação de 3,5 % (m/m) de K para uma camada de 10 cm de substrato, sendo metade incorporado nos cinco primeiros centímetros do substrato B2 e o restante distribuído na interface camada selante/substrato.

A quantidade de ácido oxálico (PA) aplicada foi baseada em experimento prévio, para obtenção de uma camada compactada e selante no solo que recebeu o ácido (1,5961 g/kg). Testaram-se diferentes formas de aplicação do ácido, porém a forma mais eficiente foi através do uso de solução aquosa contendo o ácido, onde se corrigiu o pH da solução para próximo de 5,0 com o uso de NaOH.

Os tratamentos 2 e 4 foram testados procurando avaliar a eficiência da dispersão química no solo na mitigação da drenagem ácida usando dois diferentes tipos de dispersantes.

O tratamento 1 foi uma tentativa de avaliar a capacidade de compactação e selamento do substrato B1 e o tratamento 3 associar os efeitos da dispersão química no solo e a compactação do B1.

Os tratamentos 5 e 6 foram utilizados tanto para o estudo da formação da camada selante a partir da acidez gerada pelo próprio substrato como para o estudo da síntese de jarosita.

Os tratamento 7 e 8 foram montados para avaliar o efeito do ácido oxálico como formador da camada selante e mitigador da drenagem ácida; e o tratamento 9 foi utilizado como testemunha.

Em todos os tratamentos, foram adicionadas no material de cobertura cinco sementes de *Acacia holosericea*, devidamente inoculada com estirpe selecionada de rizobium fornecida pelo do Centro Nacional de Agrobiologia

(EMBRAPA-CNAPB). Após emergência, deixou-se apenas uma planta por coluna (a mais vigorosa), que não recebeu nenhuma adubação ao longo do ensaio.

2.3.3. Obtenção e análise do lixiviado

As soluções de lixiviado foram obtidas mensalmente, durante seis meses seguidos. Cada coleta foi obtida em pelo menos três sessões de 12 horas de irrigação, pelo gotejamento de 500 mL de água deionizada em cada sessão, com intervalo de repouso de 12 horas entre elas. Ao final do repouso da terceira sessão, o volume de lixiviado era avaliado e, numa quarta sessão, caso necessário, nova aplicação de água era realizada, o suficiente para completar 1,5 L de lixiviado. Transcorridos 12 horas de “repouso” da última sessão, as soluções de lixiviados eram homogeneizadas e retiradas alíquotas de 200 mL para caracterização química.

As amostras das soluções de lixiviado foram analisadas quanto aos teores de arsênio, enxofre e ferro por espectrometria de emissão atômica em plasma induzido (EEA-PI) utilizando o aparelho Optima 3300 DV (Perkin Elmer), nos seguintes comprimentos de ondas: 188,979; 193,696; 197,197; 228,812 nm para arsênio; 181,975; 180,669; 182,563 nm para enxofre; e 239,562; 238,204; 259,939 nm para ferro. Dos comprimentos de onda utilizados, descartou-se aquele que apresentou leitura com maior desvio em relação à média, utilizando-se a média dos valores restantes.

As amostras foram também caracterizadas quanto aos valores de pH e condutividade elétrica. Para os tratamentos 5 e 9 foram realizadas análises adicionais quanto aos teores de K nos lixiviados, por fotometria de chama.

2.3.4. Desmonte do ensaio, obtenção e análises das subamostras

Aos sete meses após a montagem de todos os tratamentos, e após a avaliação da altura das plantas, as mesmas foram cortadas rente ao solo/substrato, acondicionadas em sacos de papel e levadas a estufa de circulação forçada de ar a 70°C até obtenção de peso constante, tomando-se em seguida o peso seco.

As colunas foram cortadas longitudinalmente e em lados diametralmente opostos, tomando-se o cuidado de cortar apenas o PVC (Figura 3), procurando

manter o interior das colunas intacto. Um dos lados do PVC foi retirado e subamostras foram retiradas para posterior análises. Estas subamostras foram divididas para a maioria dos tratamentos da seguinte forma: Uma amostra representativa do solo/substrato de cobertura; uma amostra dos 10 cm superiores da camada selante; uma amostra dos 10 cm inferiores da camada selante; uma amostra dos 10 cm superiores do substrato B2.



Figura 3. Detalhe mostrando os cortes longitudinais feitos nas colunas de PVC.

Para os tratamentos 5 e 6, a amostra retirada do substrato B2 foi subdividida em duas, uma para os cinco primeiros centímetros e outra de 5 a 10 cm.

Para o tratamento testemunha (9), coletou-se uma amostra dos 10 cm superficiais e uma outra da segunda metade inferior do substrato B2.

Em todas as subamostras determinou-se o As disponível usando o Mehlich III como extrator, e para todas as amostras correspondentes as diferentes porções das camadas selantes, determinou-se o As total (Huang et al., 1988).

Nos tratamentos 5 e 6 as camadas superficial, selante superior e inferior, e B2 superior foram caracterizados quanto ao teor de K disponível em Mehlich 1.

As camadas selantes dos diferentes tratamentos foram avaliadas quanto a densidade aparente pelo método do torrão (EMBRAPA, 1997).

2.3.5. Avaliação mineralógica para o estudo da formação da jarosita

As amostras correspondentes a camada superior do B2 dos tratamentos 6 e 5 foram trituradas e peneiradas até granulometria inferior a 149 μm (< 100 mesh) e caracterizadas mineralogicamente, por difração de raios-x em lâmina escavada. Foi utilizado um difratômetro Rigaku, radiação Cu-K α e filtro de níquel. A partir dos difratogramas obtidos foram calculadas as distâncias interplanares, referente aos picos apresentados para cada amostra, e estes valores comparados com os valores de distâncias interplanares característico de cada mineral.

2.3.6. Análises estatísticas

Utilizou-se análise de correlação linear de Pearson, e teste de Tukey por meio do Sistema de Análise Estatística e Genética – SAEG.

Para análises comparativas das variáveis estudadas nos diferentes lixiviados montaram-se contrastes de interesse, comparando os tratamentos afins pelo teste de t.

2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1. Discussões gerais sobre o ensaio

Testes de cinética geoquímica envolvendo simulações de intemperismo de substratos sulfetados, em condições de laboratório ou campo, têm sido usados buscando confirmar o potencial de geração de acidez, e determinar as taxas de geração de acidez, oxidação de sulfetos, neutralização e depleção de metais (Salomons, 1995). Testes sob condições controladas de laboratório são bastante úteis para a compreensão da dinâmica de oxidação dos sulfetos, porém a extrapolação dos dados obtidos para situações de campo envolve experiência, e deve ser feita com bastante cuidado.

O uso de diferentes camadas selantes visando mitigar o problema da drenagem ácida em ambiente de mineração pode ser um caminho ambientalmente seguro a ser seguido pelas mineradoras que apresentam minerais sulfetados em suas áreas.

O ensaio de colunas de lixiviação (Figura 4) permitiu avaliar o efeito de diferentes camadas selantes sobre a oxidação de sulfetos presentes no substrato B2.



Figura 4. Vista geral das colunas referentes a todos os tratamentos. Tratamento 1 ao 9 da esquerda para a direita.

De modo geral, os valores de condutividade elétrica decresceram em todos os tratamentos em função do tempo de coleta (Figura 5), indicando uma menor atividade de íons nas últimas soluções lixiviadas. Já os valores de pH aumentaram apenas nos tratamentos 1, 5 e 7 (Figura 6).

As quantidades de As, Fe e S decresceram ao longo das coletas de lixiviado (Quadros 3, 4 e 5), com valores variando de 2.566 a 504 mg de As na 1ª- coleta para os tratamentos 6 e 9 respectivamente, a valores variando de 132 a 17 mg de As nos tratamentos 9 e 7 respectivamente na 6ª- coleta. Para Fe os valores variaram de 25.020 a 5.640 mg na 1ª- coleta para os tratamentos 6 e 9 respectivamente, a valores variando de 2.608 a 903 mg de Fe nos tratamentos 2 e 1 respectivamente na 6ª- coleta. Já para S os valores variaram de 27.339 a 8.531 mg de S na 1ª- coleta para os tratamentos 6 e 9 respectivamente, a valores variando na 6ª- coleta de 2.500a 889 mg de S nos tratamentos 4 e 1 respectivamente.

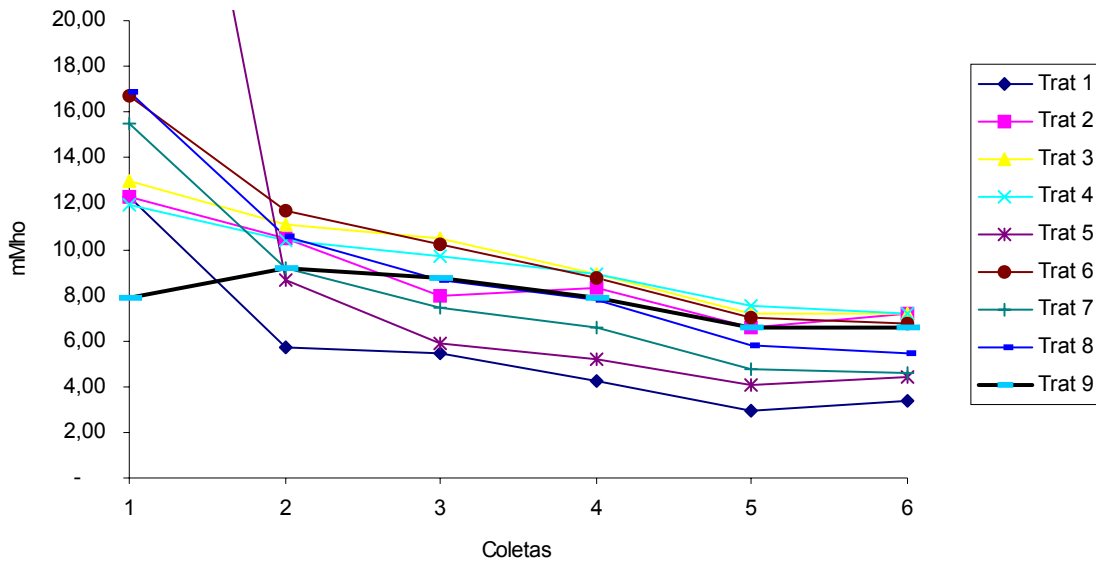


Figura 5. Valores de condutividade elétrica nas amostras das soluções lixiviadas das colunas referentes aos diferentes tratamentos. Valores médios de cada coleta.

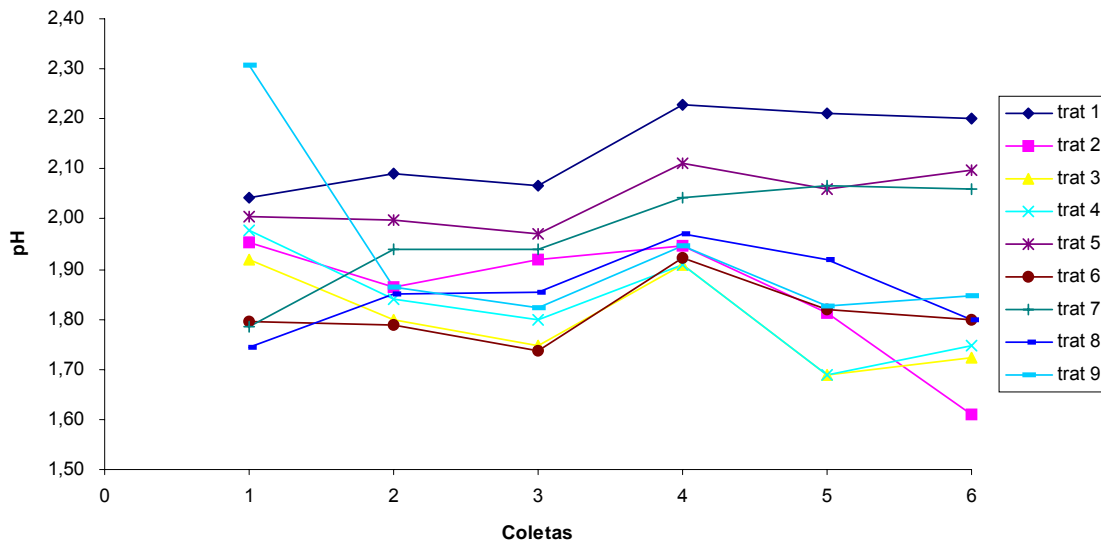


Figura 6. Valores de pH nas amostras das soluções lixiviadas das colunas referentes aos diferentes tratamentos. Valores médios de cada coleta.

Os valores de correlação obtidos entre condutividade elétrica e as quantidades de As, Fe e S se estreitaram à medida que as lixiviações foram executadas (Quadro 6), passando de valores negativos e não significativos na

primeira coleta à valores altos e significativos na última coleta, notadamente para Fe e S. À medida que as lixiviações foram acontecendo, o material da colunas (solos e substratos) foi sendo “lavado” dos resíduos solúveis presentes antes da montagem final do ensaio, até o ponto de, nas últimas coletas, a influência dos produtos da oxidação dos minerais sulfetados gerados entre uma lixiviação e outra passarem a influenciar significativamente a condutividade do lixiviado. O tempo transcorrido pelo ensaio pareceu satisfatório para as avaliações desejadas.

Quadro 3. Valores médios da quantidade de As presente em 1,5 L de lixiviado após a 1ª- lixiviação (As 1ª- Lix), após a 6ª- lixiviação (As 6ª- Lix), acumulado em todas as lixiviações (As acum1) e acumulado em todas as lixiviações excetuando-se a primeira (As acum2)

| Tratamento | As 1ª- Lix | As 6ª- Lix | As acum1 | As acum2 |
|----------------|------------|------------|----------|----------|
| ----- mg ----- | | | | |
| 1 | 1.869 | 17 | 2.223 | 354 |
| 2 | 1.638 | 92 | 3.006 | 1.368 |
| 3 | 1.599 | 70 | 2.768 | 1.169 |
| 4 | 1.602 | 79 | 2.936 | 1.334 |
| 5 | 674 | 46 | 986 | 312 |
| 6 | 2.566 | 32 | 3.260 | 694 |
| 7 | 1.610 | 17 | 1.996 | 386 |
| 8 | 2.071 | 19 | 2.585 | 514 |
| 9 | 504 | 132 | 2.377 | 1.873 |

Quadro 4. Valores médios da quantidade de Fe presente em 1,5 L de lixiviado após a 1ª- lixiviação (Fe 1ª- Lix), após a 6ª- lixiviação (Fe 6ª- Lix), acumulado em todas as lixiviações (Fe acum1) e acumulado em todas as lixiviações excetuando-se a primeira (Fe acum2)

| Tratamento | Fe 1ª- Lix | Fe 6ª- Lix | Fe acum1 | Fe acum2 |
|----------------|------------|------------|----------|----------|
| ----- mg ----- | | | | |
| 1 | 16.684 | 903 | 25.725 | 9.041 |
| 2 | 12.066 | 2.608 | 34.353 | 22.287 |
| 3 | 13.579 | 2.475 | 37.105 | 23.526 |
| 4 | 13.745 | 2.533 | 37.920 | 24.175 |
| 5 | 6.783 | 1.050 | 12.247 | 5.464 |
| 6 | 25.020 | 2.151 | 47.600 | 22.580 |
| 7 | 22.378 | 1.270 | 40.588 | 18.210 |
| 8 | 22.348 | 1.763 | 45.667 | 23.319 |
| 9 | 5.640 | 2.284 | 27.915 | 22.275 |

Quadro 5. Valores médios da quantidade de S presente em 1,5 L de lixiviado após a 1^a- lixiviação (S 1^a- Lix), após a 6^a- lixiviação (S 6^a- Lix), acumulado em todas as lixiviações (S acum1) e acumulado em todas as lixiviações excetuando-se a primeira (S acum2)

| Tratamento | S 1 ^a - Lix | S 6 ^a - Lix | S acum1 | S acum2 |
|----------------|------------------------|------------------------|---------|---------|
| ----- mg ----- | | | | |
| 1 | 17.849 | 889 | 28.047 | 10.198 |
| 2 | 14.304 | 2.445 | 38.913 | 24.609 |
| 3 | 15.611 | 2.408 | 42.682 | 27.071 |
| 4 | 15.906 | 2.500 | 43.100 | 27.194 |
| 5 | 11.863 | 1.160 | 20.440 | 8.577 |
| 6 | 27.339 | 2.179 | 54.215 | 26.876 |
| 7 | 24.006 | 1.339 | 45.841 | 21.835 |
| 8 | 24.677 | 1.815 | 51.727 | 27.050 |
| 9 | 8.531 | 2.218 | 33.917 | 25.386 |

Quadro 6. Valores de correlação linear simples entre condutividade elétrica da solução lixiviada de diferentes coletas com a quantidade de As, Fe e S presentes nestas mesmas soluções

| Coleta | As | Fe | S |
|--------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1 | -0,2419 ^{ns} | -0,1962 ^{ns} | -0,0711 ^{ns} |
| 2 | 0,4824 ^{ns} | 0,6773 ^{***} | 0,7208 ^{***} |
| 3 | 0,5063 ^{**} | 0,9030 ^{***} | 0,9307 ^{***} |
| 4 | 0,5418 ^{***} | 0,8778 ^{***} | 0,9404 ^{***} |
| 5 | 0,6107 ^{***} | 0,9140 ^{***} | 0,9631 ^{***} |
| 6 | 0,6403 ^{***} | 0,9656 ^{***} | 0,9823 ^{***} |

Segundo Lumsdon et al. (2001), quando uma mistura de pirita e arsenopirita for exposta ao O₂, uma oxidação gradual ocorrerá. Como a pirita é menos estável que a arsenopirita, a pirita tenderá a se dissolver primeiro. A arsenopirita permanecerá estável até que a fração pirítica esteja oxidada e dissolvida. O substrato B2 apresenta uma mistura de pirita e arsenopirita (Daniel, 2000), a ponto da oxidação de um mineral poder influenciar a oxidação do outro. Sendo assim, à medida que a pirita vai se oxidando e reduzindo a quantidade de produtos no lixiviado, a arsenopirita, mesmo estando presente em menores quantidades, passaria a influenciar mais ativamente a condutividade do lixiviado. À medida que as coletas foram sendo feitas, os valores de correlação entre condutividade elétrica e As aumentaram. A

expectativa seria que estes valores poderiam se aproximar ainda mais em coletas seguintes, devido ao aumento da oxidação da arsenopirita, num segundo momento.

Como não foi realizada a fertilização do substrato de plantio, as plantas apresentaram a produção de biomassa conforme as características químicas do substrato (disponibilidade de nutrientes, pH, condutividade elétrica, etc). Estas características foram responsáveis pela ausência de nódulos nas raízes das plantas submetidas ao tratamento cinco que resultou em menor produção de matéria seca (Quadro 7). O tratamento 5 permitiu a ascensão de K aplicado no substrato B2 à camada de cobertura (Figura 7) que apresentou um teor final de aproximadamente 60 mg/dm³ contra as 25 mg/dm³ de K presentes antes da montagem do ensaio (Quadro 2).

Quadro 7. Produção de matéria seca (MS) e altura das plantas de acacia (ALT) submetidas aos diferentes tratamentos

| | Tratamento | | | | | | | | |
|----------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| MS (g) | 0,44c | 0,46c | 0,45c | 0,53c | 0,18d | 0,56c | 1,07b | 1,77a | - |
| ALT (cm) | 6,82c | 6,55c | 7,23c | 6,72c | 4,27d | 6,22c | 12,13b | 13,42a | - |

As médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste Tukey a 5 % de probabilidade.

Observou-se o desenvolvimento de raízes nas camadas selante de todos os tratamentos, exceto do 5 e 7. Não foi observada presença de raízes no B2 em nenhum tratamento.

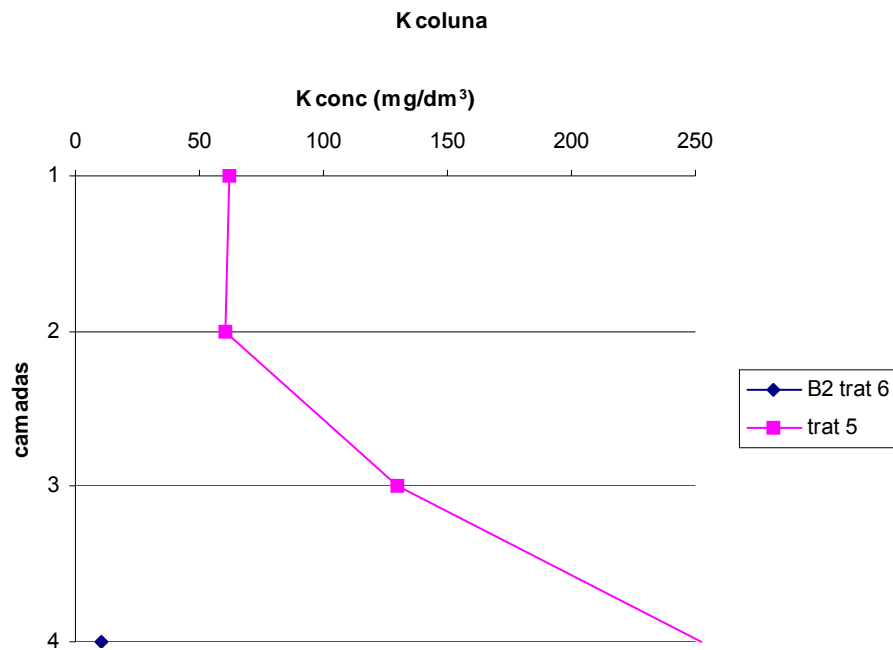


Figura 7. Potássio solubilizado pelo Mehlich I, em diferentes camadas para o tratamento 5 e 6. Camada 1 = cobertura; camada 2 = camada selante superior; camada 3 = camada selante inferior; camada 4 = B2 superior.

2.4.2. Avaliação dos tratamentos 1 e 3

Um dos custos que mais onera e, por vezes, inviabiliza o processo de recuperação de áreas degradadas que contêm minerais sulfetados é o de transporte de materiais, seja visando o selamento do material, seja apenas para servir de cobertura do terreno e suporte para as plantas, principalmente se o material é transportado a grandes distâncias da área de empréstimo (Stehouwer, 1997). Portanto, o uso de materiais locais presentes em abundância deve ser uma alternativa a se estudar, desde que esteja adequado à sua finalidade e seja ambientalmente seguro.

O substrato B1 é um minério composto, principalmente, de filito que, quando quebrado, concentra sua granulometria na fração silte (Quadro 1). Como o filito é, por sua vez, constituído de minerais micáceos, pode ser facilmente orientado e compactado, formando uma camada selante, pouco permeável ao fluxo de água e oxigênio.

No tratamento 1 foi utilizado o B1 no seu estado natural como material de cobertura e, após sofrer compactação, como camada selante (Figura 8).

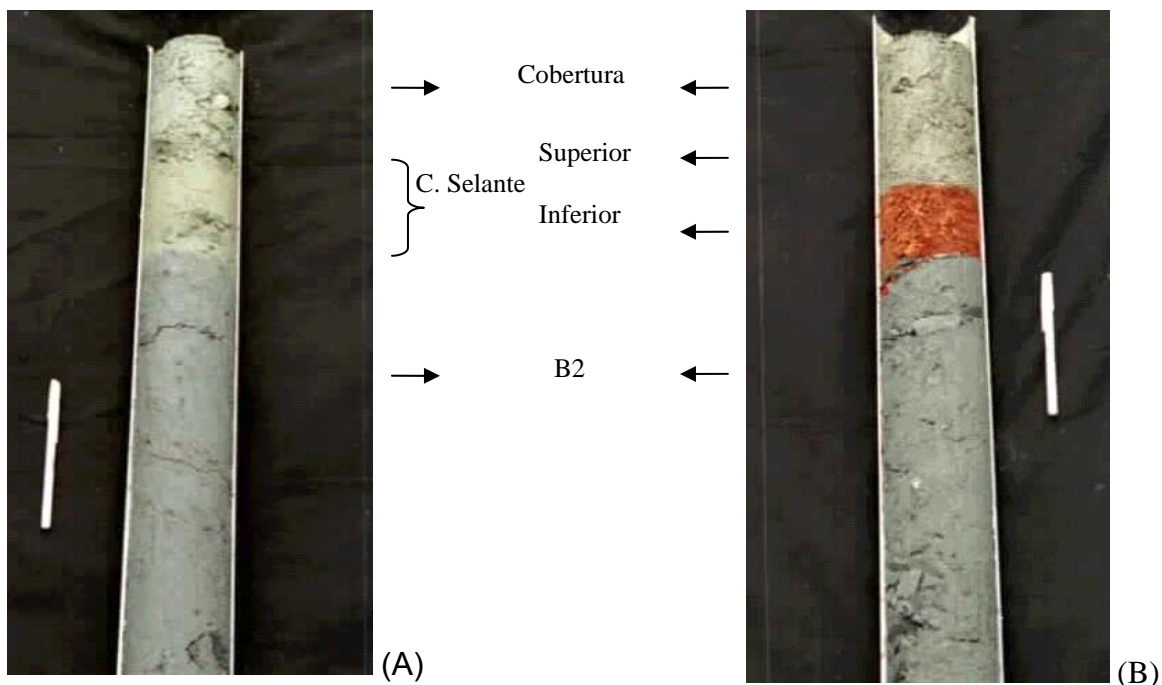


Figura 8. Colunas de lixiviação correspondente aos tratamentos 1 (A) e 3 (B) respectivamente.

O uso de argila como camada selante e como substrato para o desenvolvimento de plantas é uma prática comum presente na literatura visando a mitigação da drenagem ácida (Geidel e Caruccio, 1984; Salomons, 1995). No entanto esta prática pode ter sua efetividade melhorada, se for utilizado algum tratamento que aumente a dispersão da argila em água.

Em áreas que apresentem minerais com As na sua estrutura, o uso de argila oxídica pode ser uma prática de interesse, pois de forma geral, os óxidos possuem grande capacidade de imobilização de As do meio ambiente (Huang, 1975; Pierce e Moore, 1982; Oscarson et al., 1983).

Consegue-se aumentar a argila dispersa em água em solos oxídicos promovendo uma calagem excessiva no mesmo. O objetivo da “super calagem” seria promover a desestruturação dos agregados, e aumentar a quantidade de argila dispersa em água (Jucksch, 1987), forçando um entupimento dos poros na camada selante, diminuindo com isso o fluxo descendente de água e oxigênio.

O tratamento 3 foi uma tentativa de associar o uso do B1 e da argila oxídica como camadas selantes.

A densidade alcançada nas camadas selantes do tratamento 3 foram de 1,21 e 1,24 g/cm³ para o B1 e solo respectivamente (Quadro 8). Pôde-se

observar o incremento de densidade no substrato B1 também pela diferença de cores apresentada entre a camada de cobertura e a selante no tratamento 1 (Figura 8).

Quadro 8. Densidade das diferentes camadas selantes de todos os tratamentos

| Tratamento | Densidade do Solo ^{1/} |
|------------|---------------------------------|
| | g/cm ³ |
| 1 | 1,21 |
| 2 | 1,32 |
| 3 | (1,21; 1,24) ^{2/} |
| 4 | 1,23 |
| 5 | 1,24 |
| 6 | 1,28 |
| 7 | 1,49 |
| 8 | 1,24 |

^{1/} Método torrão parafinado

^{2/} Camada selante superior e inferior respectivamente

Apesar da densidade da camada selante do tratamento 1 ser a mais baixa, observou-se que a velocidade de infiltração de água foi, a partir da 2^a-lixiviação, cerca de 2 vezes mais lenta que todos os outros tratamentos. A infiltração no tratamento 3 não diferiu dos demais.

A quantidade de As presente nos lixiviados ao longo de todo o ensaio não diferiu estatisticamente entre os tratamentos 1 e 3 (Quadros 3 e 9). No entanto, a primeira lixiviação pode ser considerada como uma lixiviação de lavagem do excesso dos elementos pré solubilizados devido à oxidação dos minerais sulfetados gerada pela secagem e manuseio do minério B2. Então, desconsiderando-se a primeira lixiviação, observa-se que a diferença entre as quantidades de As obtida nos lixiviados passa a ser significativa entre os tratamentos. Também houve diferença entre as quantidades de As presentes na última lixiviação dos dois tratamentos. A diferença da quantidade de arsênio mobilizado entre o tratamento 1 e 3 foi cerca de 4 vezes, tanto para a 6^a-lixiviação quanto para o acumulado excetuando-se a primeira coleta. Isto parece indicar que, apenas a compactação do substrato B1 utilizado no tratamento 1 foi mais eficiente que a associação da compactação do B1 e

dispersão da argila pelo uso do carbonato para a formação da camada selante do tratamento 3.

Quadro 9. Análises de variância para quantidade de As presente em 1,5 L de lixiviado após a 6^a- lixiviação (As 6^a- Lix), acumulado em todas as lixiviações (As acum1) e acumulado em todas as lixiviações excetuando-se a primeira (As acum2)

| Contraste | GL | QM | | |
|-----------|----|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | As 6 ^a - Lix | As acum1 | As acum2 |
| C1 | 1 | 252,6103 ^{ns} | 7.424,546 ^{ns} | 1.676,546 ^{ns} |
| C2 | 1 | 4.202,123 ^{***} | 445.804,0 ^{ns} | 996.744,1 ^{***} |
| C3 | 1 | 311,5239 ^{ns} | 7.751.958 ^{***} | 219.022,4 ^{**} |
| C4 | 1 | 9,216244 ^{ns} | 519.033,0 ^{ns} | 24.638,04 ^{ns} |
| C5 | 1 | 5.703,900 ^{***} | 7.773.226 ^{***} | 2.489.234 ^{***} |
| C6 | 1 | 1.283,727 ^{ns} | 2.293.159 ^{***} | 2.597,358 ^{ns} |
| C7 | 1 | 0,0871728 ^{ns} | 76.899,14 ^{ns} | 1.571,058 ^{ns} |
| C8 | 1 | 1.304,972 ^{ns} | 1.530.197 ^{***} | 8.208,512 ^{ns} |
| Resíduo | 18 | 332,3276 | 140.300,8 | 23.333,69 |
| CV (%) | | 32,28 | 15,22 | 17,16 |

*, **, ***, significativos a 5, 1 e 0,5 % respectivamente.

C1 = tratamento 2 vs tratamento 4; C2 = tratamento 1 vs tratamento 3; C3 = tratamento 5 vs tratamento 6; C4 = tratamento 7 vs tratamento 8; C5 = tratamento 1, 5 e 7 vs todos os outros exceto o 9; C6 = tratamento 1 vs tratamento 5; C7 = tratamento 1 vs tratamento 7; C8 = tratamento 5 vs tratamento 7.

Tanto para Fe quanto para S, a quantidade solubilizada, ao longo do experimento, descartando a primeira coleta (Fe e S acum2) e após a 6^a-lixiviação, apresentou diferença entre os tratamentos 1 e 3 (Quadros 4, 5, 10 e 11). Houve redução da ordem de aproximadamente 2,5 vezes nas quantidades de Fe e S. Estes valores ratificam a maior capacidade de mitigação da drenagem ácida apresentada pelo tratamento 1 em relação ao 3.

Já a camada selante do tratamento 3 não pareceu ser eficiente na diminuição da oxidação do material piritoso presente no substrato B2, pois as quantidades de Fe e S encontradas nas soluções lixiviadas foram semelhantes aos encontrados no tratamento 9, que não continha nenhuma camada selante.

Quadro 10. Análises de variância para quantidade de Fe presente em 1,5 L de lixiviado após a 6^a- lixiviação (Fe 6^a- Lix), acumulado em todas as lixiviações (Fe acum1) e acumulado em todas as lixiviações excetuando-se a primeira (Fe acum2)

| Contraste | GL | QM | | |
|-----------|----|--------------------------|------------------------------|----------------------------|
| | | Fe 6 ^a - Lix | Fe acum1 | Fe acum2 |
| C1 | 1 | 8.436,220 ^{ns} | 19.085.250 ^{ns} | 5.347.207 ^{ns} |
| C2 | 1 | 3.708.411 ^{***} | 194.257.100 ^{***} | 314.697.300 ^{***} |
| C3 | 1 | 1.818.419 ^{***} | 1.874.763.000 ^{***} | 439.460.600 ^{***} |
| C4 | 1 | 363.655,0 [*] | 38.698.010 ^{ns} | 39.165.040 ^{***} |
| C5 | 1 | 8.531.818 ^{***} | 1.157.076.000 ^{***} | 847.218.900 ^{***} |
| C6 | 1 | 32.623,70 ^{ns} | 272.488.100 ^{***} | 19.201.760 [*] |
| C7 | 1 | 202.824,8 ^{ns} | 331.361.000 ^{***} | 126.083.700 ^{***} |
| C8 | 1 | 72.759,88 ^{ns} | 1.204.821.000 ^{***} | 243.693.300 ^{***} |
| Resíduo | 18 | 69.327,00 | 12.025.040 | 3.423.488 |
| CV (%) | | 13,90 | 10,09 | 9,74 |

*, **, ***, significativos a 5, 1 e 0,5 % respectivamente.

C1 = tratamento 2 vs tratamento 4; C2 = tratamento 1 vs tratamento 3; C3 = tratamento 5 vs tratamento 6; C4 = tratamento 7 vs tratamento 8; C5 = tratamento 1, 5 e 7 vs todos os outros exceto o 9; C6 = tratamento 1 vs tratamento 5; C7 = tratamento 1 vs tratamento 7; C8 = tratamento 5 vs tratamento 7.

Quadro 11. Análises de variância para quantidade de S presente em 1,5 L de lixiviado após a 6^a- lixiviação (S 6^a- Lix), acumulado em todas as lixiviações (S acum1) e acumulado em todas as lixiviações excetuando-se a primeira (S acum2)

| Contraste | GL | QM | | |
|-----------|----|--------------------------|------------------------------|----------------------------|
| | | S 6 ^a - Lix | S acum1 | S acum2 |
| C1 | 1 | 4.627,831 ^{ns} | 26.292.860 ^{ns} | 10.026.300 ^{ns} |
| C2 | 1 | 3.459.453 ^{***} | 321.305.500 ^{***} | 427.033.500 ^{***} |
| C3 | 1 | 1.556.830 ^{***} | 1.711.040.000 ^{***} | 502.299.200 ^{***} |
| C4 | 1 | 338.999,2 [*] | 51.960.600 ^{ns} | 54.337.360 ^{***} |
| C5 | 1 | 7.305.676 ^{***} | 1.212.952.000 ^{***} | 953.998.800 ^{***} |
| C6 | 1 | 110.624,4 ^{ns} | 86.782.380 [*] | 3.944.423 ^{ns} |
| C7 | 1 | 304.571,8 [*] | 474.956.400 ^{***} | 203.128.900 ^{***} |
| C8 | 1 | 48.082,72 ^{ns} | 967.782.300 ^{***} | 263.685.300 ^{***} |
| Resíduo | 18 | 46.763,69 | 16.029.250 | 4.128.880 |
| CV (%) | | 11,47 | 10,04 | 9,19 |

*, **, ***, significativos a 5, 1 e 0,5 % respectivamente.

C1 = tratamento 2 vs tratamento 4; C2 = tratamento 1 vs tratamento 3; C3 = tratamento 5 vs tratamento 6; C4 = tratamento 7 vs tratamento 8; C5 = tratamento 1, 5 e 7 vs todos os outros exceto o 9; C6 = tratamento 1 vs tratamento 5; C7 = tratamento 1 vs tratamento 7; C8 = tratamento 5 vs tratamento 7.

Os valores de pH e condutividade também foram diferentes entre os tratamentos 1 e 3 (Figuras 5 e 6, e Quadro 12) após a 6^a- lixiviação. Houve um ligeiro incremento de pH e diminuição da condutividade elétrica.

A produção da parte aérea da *Acacia holosericea* não foi afetada pelos diferentes tratamentos (Quadro 7); no entanto, o teor de arsênio disponível pelo extrator Mehlich III presente no substrato B1 (Quadro 1) foi fitotóxico para a planta de sorgo (Capítulo 1), mostrando que a muda de acácia parece ser tolerante a estes níveis de As.

Quadro 12. Análises de variância dos valores de pH (pH 6^a- Lix) e condutividade (Cond 6^a- Lix) após a 6^a- lixiviação

| Contraste | GL | QM | |
|-----------|----|--------------------------|---------------------------|
| | | pH 6 ^a - Lix | Cond 6 ^a - Lix |
| C1 | 1 | 0,02801668 ^{ns} | 0,00375003 ^{ns} |
| C2 | 1 | 0,3408168 ^{***} | 22,00335 ^{***} |
| C3 | 1 | 0,1320166 ^{***} | 8,616017 ^{***} |
| C4 | 1 | 0,1013999 ^{***} | 1,170417* |
| C5 | 1 | 0,6608002 ^{***} | 27,89835 ^{***} |
| C6 | 1 | 0,01601671 ^{ns} | 1,612017* |
| C7 | 1 | 0,0294000 ^{ns} | 2,281667 ^{***} |
| C8 | 1 | 0,00201666 ^{ns} | 0,0580167 ^{ns} |
| Resíduo | 18 | 0,00706898 | 0,2057142 |
| CV (%) | | 4,48 | 7,74 |

*, **, ***, significativos a 5, 1 e 0,5 % respectivamente.

C1 = tratamento 2 vs tratamento 4; C2 = tratamento 1 vs tratamento 3; C3 = tratamento 5 vs tratamento 6; C4 = tratamento 7 vs tratamento 8; C5 = tratamento 1, 5 e 7 vs todos os outros exceto o 9; C6 = tratamento 1 vs tratamento 5; C7 = tratamento 1 vs tratamento 7; C8 = tratamento 5 vs tratamento 7;

Campello et al. (2000), observaram um bom desenvolvimento da *Acacia holosericea* após cinco anos do plantio, no mesmo substrato B1 utilizado neste experimento. Observaram que ao redor da cova de plantio das árvores, apareceu braquiária (cuja semente seria provavelmente oriunda do substrato de plantio das mudas), que, no entanto, nunca chegou a emitir o pedúnculo floral, necessário para completar seu ciclo vegetativo, pois a planta sempre apresentava-se morta após um breve período de crescimento. Isto, provavelmente, é conseqüência dos elevados teores fitotóxicos de As naturalmente encontrado no substrato B1.

Além de não mostrar expressiva redução de crescimento da parte aérea quando cultivada no substrato B1, observou-se a presença de nódulos nas raízes de acácia (Figura 9), Isto revela a tolerância da associação planta/bactéria às condições adversas do meio. No entanto, o uso do substrato B1 não parece adequado para ser utilizado como camada superficial, devido

aos altos teores de As disponível apresentado, muito embora tenha um bom potencial para ser utilizado como camada selante.



Figura 9. Detalhe do nódulo encontrado no substrato B1.

Os teores de As disponível por Mehlich III ao longo das colunas variaram em função dos tratamentos (Figura 10). O tratamento 1 apresentou, tanto na camada de cobertura quanto na camada selante, teores semelhantes de As com valores próximos a 26 mg/dm^3 , aumentando para valores próximos a 60 mg/dm^3 na porção superior do substrato B2. Esta observação confirma a presença de As disponível no substrato B1, inviabilizando sua utilização como substrato para plantio (cobertura).

O tratamento 3 apresentou grande decréscimo (valores próximo a zero) dos teores de As disponível na camada selante inferior, quando comparada às outras camadas do mesmo tratamento, mostrando os baixos teores e a grande capacidade de adsorção de As apresentada pelo solo PT. Já na camada superior do substrato B2, este valor sobe para próximo a 37 mg/dm^3 .

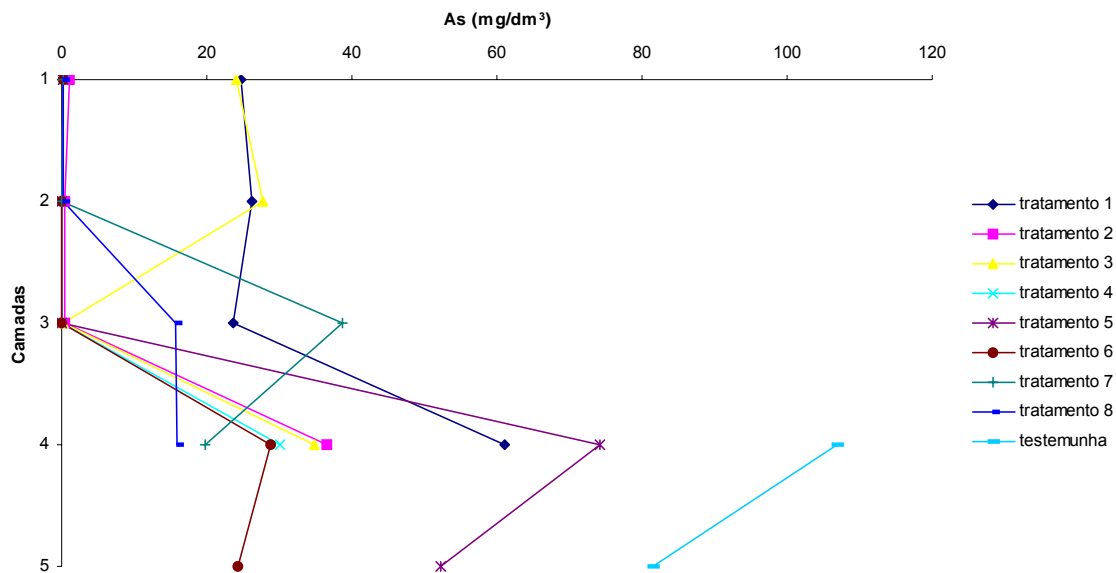


Figura 10. Distribuição do As disponível em Mehlich III nos materiais que formaram as camadas das colunas dos diferentes tratamentos. Médias de três repetições. Camada 1 = cobertura; 2 = camada selante superior; 3 = camada selante inferior; 4 = B2 superior; 5 = B2 inferior.

Esta diferença entre os teores solubilizados em ambos os tratamentos na camada superior do substrato B2, parece mais uma vez indicar que o tratamento 1 foi mais eficiente na mitigação do problema da drenagem ácida, mantendo no sistema maiores quantidades de As imobilizado.

De modo geral o As total, presente nos diferentes materiais, aumentou da porção superior para a inferior camada selante (Quadro 13). Para o tratamento 1, o incremento do teor de As na porção inferior pode ser devido à migração descendente do As solúvel presente no substrato B1 e, ou, devido à migração ascendente do As originado do substrato B2. A camada selante inferior do tratamento 3, também apresentou um incremento no teor de As total em relação ao originalmente contido no solo, porém este incremento foi numericamente menor quando comparado à mesma camada do tratamento 1.

Quadro 13. Teor de arsênio total nas porções superior e inferior dos materiais utilizados como camada selante em todos os tratamentos

| Tratamento | Material Utilizado Como Selante | Porção | |
|------------|---|--------------------------------|----------|
| | | Superior | Inferior |
| | | ----- mg/dm ³ ----- | |
| 1 | B1 compactado | 1.861 | 1.997 |
| 2 | Solo Argiloso + NaOH | 15,78 | 22,17 |
| 3 | B1 compactado + (Solo Argiloso+ CaCO ₃) | 2.036 | 19,38 |
| 4 | Solo Argiloso + CaCO ₃ | 15,39 | 16,47 |
| 5 | Solo Argiloso + CaCO ₃ | 15,13 | 15,80 |
| 6 | Solo Argiloso + CaCO ₃ | 15,10 | 23,35 |
| 7 | Solo Arenoso + Ac. Oxálico | 17,46 | 57,12 |
| 8 | Solo Arenoso | 17,37 | 39,42 |

Assim, o uso do minério B1 compactado como camada selante mostrou-se superior em praticamente todas as variáveis analisadas, apresentando-se uma alternativa promissora no que se refere à mitigação do problema da drenagem ácida. No entanto, o uso do substrato B1 como camada superior deve ser avaliado com ressalvas, pois este substrato possui altos teores de As disponíveis que poderão tornar-se fitotóxicos para algumas culturas.

2.4.3. Avaliação dos tratamentos 2 e 4

Nos tratamentos 2 e 4 procurou-se avaliar eficiência da indução da dispersão de argila e o conseqüente adensamento na formação de camadas selante, usando hidróxido de sódio ou carbonato de cálcio para elevar o pH e promover a dispersão de argila (Figura 11).

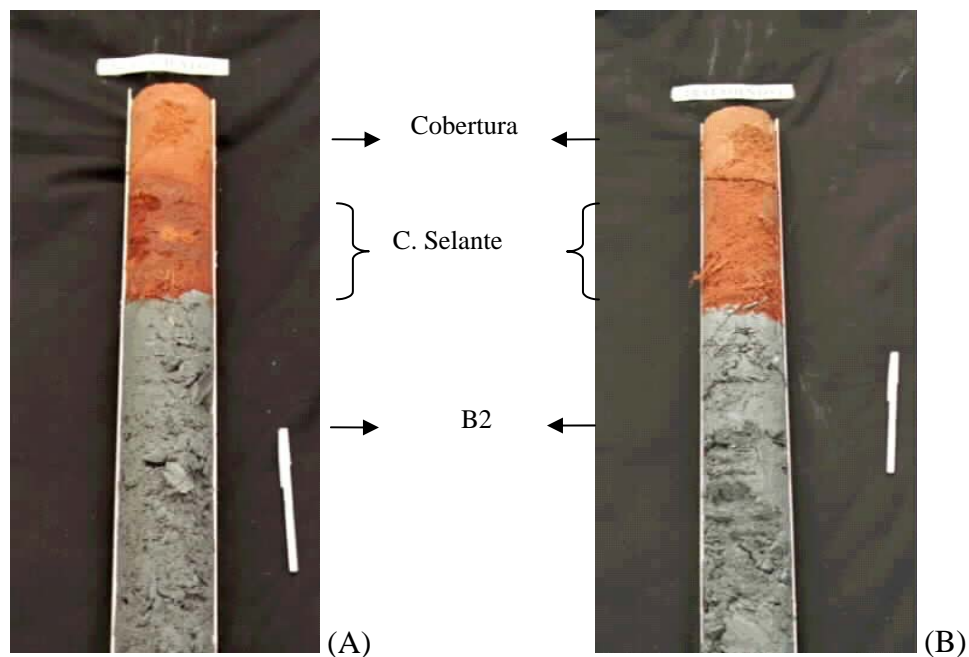


Figura 11. Colunas de lixiviação correspondente aos tratamentos 2 (A) e 4 (B) respectivamente.

O uso do NaOH (tratamento 2) aplicado à camada selante tem como vantagens o fato de ser um reagente de imediata reação quando em contato com o solo, e conter na sua formulação o elemento sódio que, por ser um cátion monovalente de grande raio hidratado, pode favorecer, os processos de dispersão no solo. No entanto, apresenta como desvantagem o elevado custo quando comparado ao carbonato de cálcio.

Já o CaCO_3 , quando em contato com o solo, necessita de um certo tempo para que as reações de dissolução aconteçam. No entanto, como o carbonato na forma de calcário é facilmente encontrado na região onde se localiza a mineradora, seu uso dever ser, sempre que possível, preferido em relação ao hidróxido.

Pôde-se observar, visualmente, o incremento de densidade nas camadas selante de ambos os tratamentos (Figura 11); no entanto, a densidade alcançada na camada selante do tratamento 2 foi de $1,32 \text{ g/cm}^3$, contra a densidade de $1,23 \text{ g/cm}^3$ encontrada no tratamento 4 (Quadro 8), identificando uma maior eficiência do NaOH no processo de dispersão do solo. Porém, não foram observadas diferenças nas velocidades de infiltração de água em ambos os tratamentos durante a condução do experimento. Da

mesma forma, a quantidade de As presente nos lixiviados não diferiu estatisticamente entre os tratamentos 2 e 4 (Quadros 3 e 9).

Tanto para Fe quanto para S, as quantidades solubilizadas, ao longo do experimento, não apresentaram diferenças significativas entre os tratamentos 2 e 4 (Quadros 4, 5, 10 e 11). No entanto, as quantidades solubilizadas destes elementos foram, quando não superiores, semelhantes às quantidades obtidas no tratamento 9, tido como testemunha. Ou seja, tanto o tratamento 2 quanto o 4, não pareceram ser eficientes na diminuição do processo de oxidação dos sulfetos e, conseqüentemente, na mitigação de drenagem ácida, pois, além de, provavelmente permitirem a passagem de oxigênio da camada selante para o substrato, mantiveram água no sistema, fato que favoreceu os processos de oxidação. Os tratamentos receberam água apenas uma vez por mês, e como o substrato B2 apresentava uma drenagem eficiente, grande parte da água saía rapidamente da coluna do tratamento 9, limitando a oxidação do material piritoso neste tratamento, quando comparado aos tratamentos 2 e 4.

Os valores de pH e condutividade não apresentaram diferenças entre os tratamentos 2 e 4 (Figuras 5 e 6, e Quadro 12). Da mesma forma não houve diferença estatística para biomassa seca da parte aérea da *Acacia holosericea* (Quadro 7).

A concentração de As disponível pelo Mehlich III não diferiu ao longo das colunas, apresentando teores bastante baixos em ambos os tratamentos (Figura 10), sendo observado apenas um incremento do teor de As disponível na camada superior do substrato B2.

De modo geral, o teor de As total aumentou da porção superior para a inferior da camada selante (Quadro 13). No entanto, este acréscimo foi maior no tratamento 2.

Embora se tenha observado efeito ligeiramente superior pelo tratamento 2 em relação ao tratamento 4, em função das variáveis analisadas, notadamente pelo aumento da densidade do solo obtida com a aplicação do NaOH em relação ao CaCO₃, os tratamentos 2 e 4 não pareceram eficientes no processo de mitigação da drenagem ácida, nas condições do ensaio realizado; portanto, não seriam alternativas adequadas para o controle do problema.

2.4.4. Avaliação dos tratamentos 5 e 6

O uso de barreiras químicas, visando à mitigação do problema da drenagem ácida, é um método bastante difundido na literatura (Evangelou, 1995; Souza, 2001). Na maioria dos casos usam-se carbonatos ou bases fortes como agente químico buscando elevar o pH do substrato contendo sulfetos metálicos. O uso de agentes químicos não tem se mostrado eficiente, pois enormes quantidades dos produtos são necessárias para neutralizar a acidez gerada pelo substrato (Sobek et al., 1978), inviabilizando a aplicação de forma prática.

A jarosita é um mineral comumente presente em substratos sulfetados (Lumsdon et al., 2001), que pode ser formado a partir da oxidação da pirita, como exposto anteriormente (Equação 6).

A formação deste mineral envolve o consumo de acidez do meio, portanto, é um processo que, a princípio, pode ser utilizado como mais uma ferramenta para mitigação da geração de acidez em substratos sulfetados.

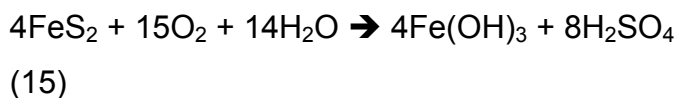
No entanto, o uso de práticas que possibilitem a síntese de jarosita como atenuante da drenagem ácida apresenta outra vantagem adicional: a reação de formação de jarosita envolve o consumo de Fe^{3+} da solução (Equação 12) que, embora possa liberar alguma acidez ao sistema, limita a hidrólise do Fe^{3+} (Equação 3) com menor geração de acidez; consumindo o Fe^{3+} da solução pela formação de jarosita, poder-se-ia inibir a reação de reoxidação da pirita na ausência de oxigênio (Equação 4), haja visto o papel estratégico do Fe^{3+} nestas situações. Portanto, a síntese de jarosita pode também ser considerada em situações onde o substrato problema tenha sido exposto já há algum tempo e, conseqüentemente haja material (Fe e S) pré-oxidado.

A oxidação biológica de sulfetos metálicos é mediada por um grupo especial de bactérias chamadas acidófilas. Estas bactérias são capazes de usar compostos de enxofre (elementar ou reduzido) como fonte de energia. Outras podem obter esta energia da conversão do Fe^{2+} para Fe^{3+} . No entanto, além da energia produzida por esta conversão ser baixa, a eficiência também é baixa, podendo variar de 3,2 a 30 % (Nordstrom e Southan, 1997), o que implica em necessidade de altas taxas de oxidação para a obtenção de energia suficiente para o crescimento e manutenção da colônia. O mais conhecido grupo acidófilo é dos *Thiobacillus ferrooxidans*, que combina a habilidade de oxidar tanto compostos de enxofre, quanto de ferro ferroso (Madigan et al.,

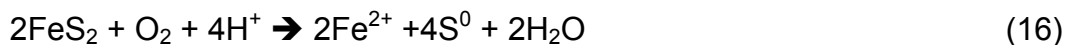
2000). Estas bactérias podem ser normalmente encontradas, tanto nas drenagens ácidas de minas, quanto em solos ácidos sulfetados (Evangelou, 1995).

Bactérias acidófilas oxidantes de Fe e, ou, S são quimioautotróficas, ou seja, usam o dióxido de carbono como fonte de C. Em contraste ao *T. ferrooxidans*, o *T. thiooxidans* é incapaz de atacar a superfície dos sulfetos metálicos, mas esta espécie pode contribuir com a solubilização dos sulfetos em uma relação sintrófica com o *Lepstopirillum ferrooxidans* (Tichý et al., 1998). Todas as espécies crescem em ambiente aeróbico; no entanto, podem ser encontradas em ambientes anaeróbicos.

Como já discutido anteriormente, a equação global da pirita pode ser escrita da seguinte forma:



No entanto, o mecanismo de oxidação da pirita não é tão simples, envolvendo uma série de reações intermediárias, podendo também ser representado conforme proposto por Backes et al., (1986):



As equações 17 e 21 são catalisadas pelos microrganismos. Segundo Van Breemem (1973), citado por Backes et al. (1986), a oxidação dos íons ferrosos catalisado pela atividade bacteriana em ensaio de laboratório foi menor que a taxa de oxidação da pirita pelos íons férricos (Equação 19), resultando assim numa alta concentração de íons ferrosos em solução. Segundo Nordstrom e Southam (1997) o Fe^{3+} é também um poderoso oxidante para todos os tipos de espécies reduzidas de S, viabilizando a equação 20 para as condições deste trabalho. Se a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} for inibida ou retardada, então a taxa de produção de drenagem ácida pode ser diminuída (Backes et al., 1986).

Supõe-se que o uso de cloreto de potássio nas concentrações utilizadas no ensaio, além de poder facilitar a formação de jarosita, pode atuar como agente bactericida, já que os Thiobacilos acidófilos têm sua atividade inibida por cloreto de sódio, em concentração semelhantes à água do mar (Cameron et al., 1984).

O tratamento 5 (Figura 12) retrata a tentativa de, através da aplicação de K na camada superior do substrato B2, induzir (facilitar) a síntese de jarosita, e com isso reduzir a liberação de acidez ao sistema, e diminuir a oxidação dos sulfetos metálicos via redução da atividade microbiana no substrato. O tratamento 6 foi o tratamento espelho ou correspondente, que não recebeu K.

A densidade alcançada na camada selante do tratamento 5 foi semelhante à do tratamento 4 (Quadro 8). Já a densidade da camada selante do tratamento 6 foi ligeiramente superior, devido, provavelmente, à maior acidez apresentada na camada superior do substrato B2, pois este, quando moído, teve sua superfície reativa aumentada. Esta acidez provavelmente ascendeu na coluna, atacando e desestabilizando a estrutura das argilas e, conseqüentemente, aumentou a densidade da camada selante do tratamento 6.

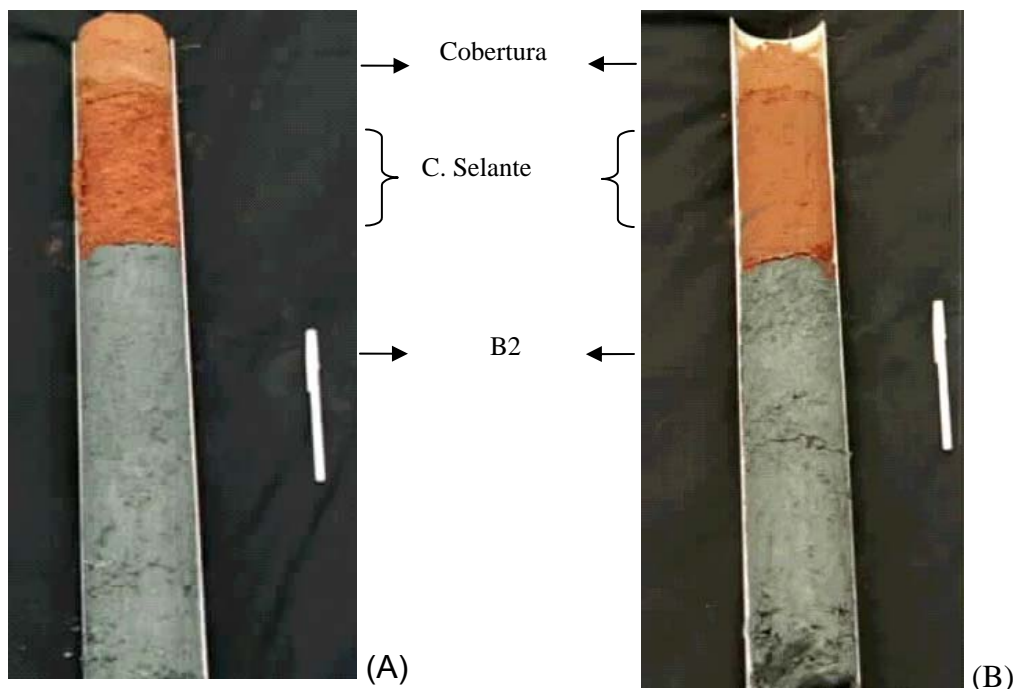


Figura 12. Colunas de lixiviação correspondente aos tratamentos 5 (A) e 6 (B) respectivamente.

Embora os valores médios das quantidades de As presentes no último lixiviado sejam maiores no tratamento 5, não se observaram diferenças entre as quantidades de As presentes nesta lixiviação entre os dois tratamentos (Quadros 3 e 9). Já a quantidade de As presente nos lixiviados ao longo de todo o ensaio diferiu estatisticamente entre os tratamentos 5 e 6. Também houve diferença entre as quantidades de As presentes, descartando o 1º-lixiviado, para os dois tratamentos. O decréscimo na quantidade de arsênio solubilizado entre o tratamento 5 e 6 foi cerca de 3 vezes, para o acumulado1 e de 2 vezes para o acumulado2, indicando a maior efetividade da aplicação de K no tratamento 5 em relação ao 6 isento de K.

Tanto para Fe quanto para S, a quantidade solubilizada, ao longo do experimento, descartando a primeira coleta e após a 6ª- lixiviação, apresentou diferença entre os tratamentos em questão (Quadros 4, 5, 10 e 11) com valores muito menores para o tratamento 5 em relação ao tratamento 6. Essa redução foi da ordem de aproximadamente 4 vezes para ambos acumulados e de 2 vezes para a última lixiviação. Estes valores parecem indicar a eficiência da aplicação do potássio para limitar a mobilização de Fe e S na coluna.

Já o tratamento 6 não pareceu ser eficiente na diminuição da oxidação da pirita, pois as quantidades de Fe e S encontradas no lixiviado foram, quando

não superiores, semelhantes às encontradas no tratamento 9, que não continha nenhuma camada selante.

Os valores de pH e condutividade também foram diferentes entre os tratamentos 5 e 6 (Figuras 5 e 6, e Quadro 12). O pH do tratamento 5 apresentou um ligeiro incremento, enquanto que a condutividade elétrica, diminuiu, quando comparados ao tratamento 6.

Embora não se tenha observado a presença de jarosita pela difração de raios X, já que esta técnica não parece ser adequada para a observação desse mineral quando mal cristalizado (Roussel et al., 1999), o K permaneceu numa forma trocável na camada superior do substrato B2 (Figura 7) parecendo indicar a presença de jarosita mal cristalizada. Embora os teores de K presentes na última lixiviação se aproximem dos valores encontrados no lixiviado do tratamento 9 (Quadro 14), as quantidades de Fe e S no lixiviado diminuíram ao longo do ensaio sugerindo que a oxidação da pirita também diminuiu, mesmo o teor de K do tratamento 5 presente no lixiviado aproximando-se de zero ao final do ensaio.

Quadro 14. Quantidade de K no lixiviado dos tratamentos 5 e 9 ao longo de todas as coletas

| Tratamento | Coletas | | | | | |
|------------|-----------------------|---------|-------|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| | ----- mg/coleta ----- | | | | | |
| 5 | 26.450,0 | 1.040,0 | 107,0 | 8,4 | 2,4 | 1,3 |
| 9 | 2,9 | 2,6 | 2,3 | 1,7 | 1,6 | 1,3 |

O tratamento 5 apresentou, tanto no solo quanto na camada selante, teores semelhantes de As disponível com valores próximos a zero, aumentando para valores próximos à 80 mg/dm³ na camada superior do substrato B2, decaindo em seguida para valores próximos à 50 mg/dm³ na camada logo abaixo (Figura 10). Para o tratamento 6 este valores caem para cerca de 30 mg/dm³, independente da camada do substrato B2. Estes resultados parecem ratificar o exposto anteriormente, ou seja, no processo de formação de jarosita na camada onde se aplicou K, o As foi retirado de solução por adsorção e, ou, co-precipitação (McKnight et al., 1988), quando da

formação do mineral, sendo mantido no sistema ainda numa forma trocável. Isto parece explicar as menores quantidades totais de As encontradas nos lixiviados do tratamento 5.

O As total presente nas diferentes porções da camada selante do tratamento 5 foi ligeiramente maior na porção inferior. Já no tratamento 6 a diferença dos valores de As total entre as duas porções foi ainda maior que a diferença encontrada no tratamento 5. Isto parece indicar que houve realmente um fluxo de água ascendente nesta camada, carreando As, que, por sua vez, ficou adsorvido na porção inferior.

A relação ideal (massa/massa) de Fe/S nos FeS_2 é de 0,87. Segundo Corrêa (2000), relações inferiores a este valor indicam a presença de outras fontes de S na amostra, além dos FeS_2 , ou mesmo a ausência destes e, ou, mobilização mais lenta do Fe em relação ao S-SO_4^{2-} durante o tempo de ensaio. Relações próximas a 0,87 indicam a presença de FeS_2 na amostra e mobilização simultânea do Fe e S. No entanto, parece existir outra alternativa para relações inferiores ao valor de referência: a possibilidade de formação de um novo mineral (jarosita) que esteja consumindo proporções maiores de Fe em relação ao S.

A relação entre a soma das quantidades nos lixiviados de Fe e S de todas as coletas (Quadro 14) e de todas as coletas excluindo a primeira apresentou médias de $0,88 \pm 0,03$ e $0,87 \pm 0,02$, respectivamente, excluindo-se o tratamento 5. Já este último apresentou valores de 0,60 e 0,64. Mais uma vez, estes resultados parecem indicar, de forma indireta, a presença de um novo mineral, supostamente jarosita, formado na porção superior do substrato B2 do tratamento 5, que estaria limitando a mobilização de Fe.

Quadro 15. Relações entre a soma das quantidades no lixiviado de Fe e S de todas as coletas (Total 1) e todas as coletas excluindo a primeira (Total 2) para todos os tratamentos

| | Tratamento | | | | | | | | |
|---------|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Total 1 | 0,92 | 0,88 | 0,87 | 0,88 | 0,60 | 0,88 | 0,89 | 0,88 | 0,82 |
| Total 2 | 0,89 | 0,91 | 0,87 | 0,89 | 0,64 | 0,84 | 0,83 | 0,86 | 0,88 |

Média Total 1 = 0,88 ± 0,03 (sem tratamento 5)
Média Total 2 = 0,87 ± 0,02 (sem tratamento 5)

Então, a aplicação de K visando à indução de formação de jarosita e diminuição da atividade microbiológica, com diminuição da geração de acidez no substrato B2, pareceu ser uma prática eficiente. Este tratamento reduziu substancialmente as quantidades de As, Fe e S, aumentando o pH e diminuindo a condutividade no lixiviado, mesmo que a camada selante não tenha proporcionado um adequado selamento, como mostraram os resultados encontrados nos tratamentos 4 e 6. No entanto, a associação da aplicação de K (e, ou, Na) com uma camada selante efetiva que, além de reduzir a quantidade de O₂ nas camadas inferiores, não permitisse a migração ascendente de K, seria indicado.

2.4.5. Avaliação dos tratamentos 7 e 8

Ácidos orgânicos de baixo peso molecular são freqüentemente citados como principais componentes no processo de intemperismo biogeoquímico dos minerais silicatados. Dentre estes ácidos, o mais comum é o oxálico; no entanto, alguns microrganismos são capazes de produzir e excretar outros ligantes orgânicos de baixo peso molecular, incluindo o acetato, piruvato, citrato, lactato, succinato, entre outros (Johnston e Vetal, 1993; McMahon e Chapelle, 1991). Numerosos estudos têm demonstrado um aumento nas taxas de dissolução de uma série de minerais provocadas pela adição destes compostos.

Muitos destes ligantes ocorrem em solos, na água presente nos poros de sedimentos, e em aquíferos, em quantidades suficientes para atuar como agente intempérico de minerais silicatados (Grierson, 1992).

Embora a maioria destes ligantes orgânicos sejam ácidos fracos, eles podem aumentar o intemperismo mineral, pois possuem acidez suficiente para atacar a superfície dos minerais. Estes ligantes orgânicos podem atuar diretamente sobre os minerais via complexação dos íons da superfície, enfraquecendo as ligações metal oxigênio, e catalisando reações de dissolução. Ligantes também agem indiretamente incrementando as taxas de dissolução, pela complexação de íons em solução, diminuindo o estado de saturação da solução (Barker et. al., 1997).

Ligantes bidentados, como o oxalato, aceleram a taxa de dissolução de minerais muito mais que os monodentados. De todos os ácidos orgânicos, acetato e oxalato são os mais abundantes em sistemas naturais (Fisher, 1987).

O oxalato é produzido e liberado por uma variedade de microrganismos, particularmente fungos (Madigan et al., 2000), que em alguns ambientes pode ter sua concentração aumentada a ponto de precipitar sais de oxalato.

Nos tratamentos 7 e 8 foi utilizado um solo arenoso de João Pinheiro, cidade próxima à mineração, como material para a formação da camada selante (Figura 13). A camada selante do tratamento 7 foi completada adicionando ácido oxálico ao solo, buscando com isso atacar a sílica, e formar uma camada adensada.

Em áreas que apresentem minerais arseniacais, o uso do ácido oxálico apresenta como vantagem adicional o fato dele possuir a habilidade de retirar o As da solução do solo, via complexação, mantendo-o numa forma mais estável.

A densidade alcançada nas camadas selante foram de 1,49 e 1,24 g/cm³ para os tratamentos 7 e 8 respectivamente (Quadro 8), mostrando que o ácido oxálico foi capaz de gerar o adensamento desejado. Pôde-se observar o incremento de densidade no tratamento 7 também pela diferença de cores e pela diminuição da espessura apresentada pela camada selante do tratamento 7 (Figura 13).

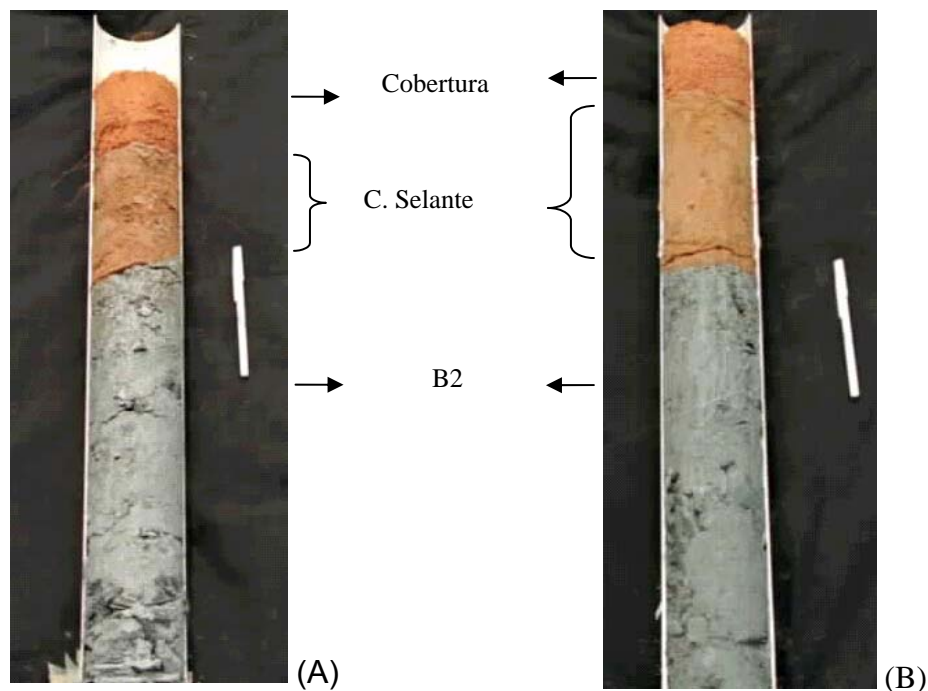


Figura 13. Colunas de lixiviação correspondente aos tratamentos 7 (A) e 8 (B) respectivamente.

A quantidade de As presente no lixiviado não diferiu estatisticamente entre os tratamentos 7 e 8 (Quadros 3 e 9). Para ambos os tratamentos, os valores de As apresentaram valores intermediários entre os “melhores” tratamentos (menores quantidades de As na solução lixiviada), e os tratamentos que apresentaram os piores resultados (maiores quantidades de As na solução lixiviada).

Tanto para Fe quanto para S, a quantidade solubilizada, descartando a primeira coleta e após a 6^a- lixiviação, apresentou diferença entre os tratamentos em questão (Quadros 4, 5, 10 e 11). A redução foi da ordem de aproximadamente 25 %. Estes valores ratificam a maior efetividade do tratamento 7 em relação ao 8.

Já o tratamento 8 não pareceu ser eficiente na diminuição da oxidação da pirita, pois os valores encontrados no lixiviado das quantidades de Fe e S foram, quando não maiores, semelhantes aos encontrados no tratamento 9, que não continha nenhuma camada selante.

Os valores de pH e condutividade também foram diferentes entre os tratamentos 7 e 8 (Figuras 5 e 6, e Quadro 12) após a 6^a- lixiviação. O pH do tratamento 7 apresentou incremento, enquanto que a condutividade, uma ligeira redução.

Os tratamentos 7 e 8 apresentaram maiores produção de biomassa por parte da planta teste (Quadro 7). Estes resultados provavelmente devem-se ao fato do solo de cobertura manter-se úmido por mais tempo em relação à camada de cobertura dos demais tratamentos, devido à impermeabilidade apresentada pela camada selante. Já o maior desenvolvimento da planta no tratamento 8 deve-se provavelmente à exploração pela planta do solo formador da camada inferior (selante) com maior fertilidade natural, pois esta camada apresentou uma grande quantidade de raízes, quando comparada às camadas equivalentes dos demais tratamentos.

A concentração de As disponível variou entre os materiais de preenchimento das colunas (Figura 10). A porção inferior da camada selante do tratamento 7, acumulou cerca de 2 vezes mais As que a mesma camada do tratamento 8. Provavelmente ocorreu uma maior ascensão capilar no tratamento 7, e o As foi acumulado, provavelmente, devido à sua complexação pelo oxalato. Em ambos os tratamentos, o solo e a porção superior da camada selante apresentaram teores de As disponível próximos a zero e no B2 próximos a 20 mg/dm³.

O As total, presente nas diferentes camadas selantes, aumentou da superior para a inferior (Quadro 13). Ambos os tratamentos apresentaram migração ascendente de As, embora ela pareça ter sido maior no tratamento 7. Esta migração se limitou basicamente à porção inferior da camada selante. O observado para o As disponível também se refletiu para o As total, ou seja, a diferença dos teores de As total entre os tratamentos deve-se, provavelmente, à maior migração ascendente de solução, seguida da complexação do As pelo oxalato.

De modo geral, o tratamento 7 apresentou melhores resultados que o tratamento 8, para as variáveis analisadas. A camada selante do tratamento 7 apresentou-se dura e compacta quando seca, porém, quando úmida, apresentou certa capilaridade. A presença do ácido oxálico, além de aumentar a densidade do solo, aumentou sua capacidade de retenção de As. Estudos complementares serão necessários para melhor avaliar o comportamento desta camada quando úmida. O tratamento 8 não foi satisfatório, nem para diminuição da drenagem ácida, nem para evitar a ascensão de As na coluna

pela quebra da capilaridade, mesmo em se tratando de um material mais arenoso.

2.4.6. Avaliação geral de todos os tratamentos e sugestão de um tratamento ideal

Com os resultados obtidos neste trabalho, foi possível separar os tratamentos em dois diferentes grupos, em função de suas capacidades de mitigação do problema da drenagem ácida.

O uso de substratos locais, que estejam disponíveis em abundância, em obras de mitigação de drenagem ácida pode ser uma alternativa viável reduzindo muito os custos de implementação. No entanto, avaliações químicas e físicas criteriosas se fazem necessário.

O uso de barreira química se mostrou eficiente; no entanto, uma alternativa seria o uso de Na associado ao K, induzindo a formação da natrojarosita e maximizando o efeito bactericida, sabidamente maior para o Na que para o K.

Como discutido anteriormente o uso de K, visando a síntese de jarosita e diminuição da atividade de microrganismos, como medida mitigadora de drenagem ácida, apresenta como vantagem adicional o fato de consumir Fe^{3+} do sistema na fase de formação do mineral (Equação 12), diminuindo com isso a oxidação dos materiais piritosos na ausência de O_2 . A redução da atividade bacteriana estaria diminuindo a oxidação do Fe^{2+} (Equação 17) e do S^0 (Equação 20), minimizando ainda mais a oxidação dos minerais sulfetados.

A formação da camada adensada pela adição de ácido oxálico pode ser uma alternativa interessante, se associada à aplicação de K (e, ou, Na). No entanto, estudos adicionais devem ser realizados para melhor avaliar o comportamento desta camada quando úmida, além do efeito de outras doses de ácido oxálico em diferentes solos.

Os tratamentos 2, 3, 4, 6 e 8 não pareceram eficientes no processo de mitigação da drenagem ácida, nas condições do ensaio realizado, portanto, não seriam alternativas adequadas para o controle do problema.

Em áreas com abundância de rochas constituídas de minerais micáceos e baixos teores de minerais sulfetados, como é o caso do substrato B1, uma seqüência ideal visando o isolamento do material reativo seria o uso de solo

como cobertura, a rocha quebrada (moída se possível) e compactada, aplicando-se o K (e Na) entre a rocha e o substrato contendo sulfetos metálicos. Em áreas onde não se encontra o material micáceo em abundância, o uso de ácido oxálico para geração do adensamento seria indicado.

No entanto, alguns cuidados adicionais devem ser propostos: o processo de selamento do material reativo deve ser efetuado imediatamente após o término definitivo da retirada do minério, minimizando assim a oxidação dos minerais piritosos e o acúmulo de Fe^{3+} no sistema. A forma final do terreno após a mineração deve ser o mais plana possível, diminuindo a erosão superficial, já que a presença da camada adensada, ou compactada, gerará problemas de infiltração de água. Caso haja a necessidade de uma reconstrução topográfica maior, e a área torne-se ondulada, medidas adicionais e eficientes de controle do escoamento da drenagem superficial devem ser tomadas.

2.5. CONCLUSÕES

O uso do substrato B1 compactado como camada selante mostrou-se viável, principalmente após a primeira lixiviação. No entanto, o uso do mesmo substrato como camada de cobertura apresenta restrições, devido aos altos teores de As disponíveis que este material apresenta.

O uso de barreira química utilizada no tratamento 5, foi eficiente, pois gerou redução nos valores de As, Fe e S, logo na primeira lixiviação. Apresentou problemas de ascensão de K ao longo da coluna, mas, como a camada selante utilizada neste tratamento pareceu inadequada para a diminuição da oxidação dos minerais sulfetados, a associação da técnica de aplicação de K com alguma outra camada selante mais eficiente, seria indicado.

Por avaliação indireta sugere-se a síntese de jarosita. O uso de difração de raios X, não foi adequado para avaliação da formação de jarosita, no entanto o uso de alguma outra metodologia direta mais sensível para avaliar a formação do mineral talvez fosse adequado.

O uso de ácido oxálico, utilizado no tratamento 7 para induzir o adensamento e formação da camada selante, foi eficiente, pois aumentou em cerca de 20 % a densidade do solo. Parece apresentar como vantagem adicional a capacidade de complexação e retirada do As da solução do solo. No entanto, este tratamento foi o pior entre os três melhores tratamentos.

Embora a utilização de hidróxido de sódio e carbonato de cálcio tenha aumentado o adensamento da camada usada como selante, este adensamento

não foi suficiente para reduzir o processo de geração de drenagem ácida, nas condições do ensaio realizado; portanto, não seriam alternativas adequadas para o controle do problema. Os resultados mostraram que uma camada selante ineficiente deve ser preterida à sua ausência. Camadas selantes ineficientes apenas mantêm a umidade no sistema, o que favorece os processos de oxidação dos minerais sulfetados.

2.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andrade, F.V. Ácidos orgânicos e adsorção de fosfato em latossolos. Departamento de Solos – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 42p. 2001. (Tese de Mestrado).
- Backes, C.A.; Pulford, I.D.; Duncan, H.J. Studies on the oxidation of pyrite in colliery spoil. I. The oxidation pathway and inhibition of the ferrous-ferric oxidation. *Reclamation and Revegetation Research*. 4:279-291. 1986.
- Barker, W.W.; Welch, S.A.; Banfield, J.F. Biogeochemical weathering of silicate minerals. In: *Geomicrobiology: Interactions between microbes and minerals*. Banfield, J.F.; Nealson, K.H. (eds). Mineral Society of America. Washington, D.C. *Reviews in Mineralogy*. 35:391-428. 1997.
- Berthelin, J., Kogblevi, A., Dommerges, Y. Microbial weathering of a brown forest soil: influence of partial sterilization. *Soil Biol. Biochem.* 6. p.393-399. 1974.
- Braga, J.H.; Defelipo, B.V. Determinação espectrofotométrica do fósforo em extrato de solos e plantas. *Rev. Ceres*, 21: 73-85. 1974.
- Cameron, F.; Jones, M.V.; Edwards, C. Effects of salinity on bacterial iron oxidation. *Curr. Microbiol.* 10: 353-356. 1984.
- Campello, E.F.C.; Dias, L.E.; Ribeiro Jr, E.S. Revegetação de áreas de mineração de ouro no cerrado com arbustos e árvores associadas a microrganismos. IV Simpósio Nacional de Recuperação de Áreas Degradadas – SINRAD. Anais e CD-rom... p. 117-118. 2000.
- Caruccio, F.T., Geidel, G. Acid mine drainage; The laboratory and field setting. In: *Annual National Meeting of American Society for Surface Mining and Reclamation. Proceedings...* Knoxville, 64p. 1996.

- Corrêa, M. L. T. Métodos de análise e cinética de oxidação de sulfetos em amostras de rochas e sedimentos. Departamento de Solos – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 131p. 2000. (Tese de Mestrado).
- Cox, C.D.; Ghosh, M.M. Surface complexation of methylated arsenates by hydrous oxides. *Water Research*. 28 (5), p.1181-1188. 1994.
- Daniel, A.M. Avaliação do potencial de geração de águas ácidas por atividades minerárias no Estado de Minas Gerais. Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG. 110p. 2000. (Tese de Mestrado).
- Dave, J.M. Arsenic contamination of drinking water in Bangladesh. World Health Organization Project. BAN CWS 001. p. 3-5. 1996.
- Defelipo, B.V; Ribeiro, A.C. Análise química do solo (Metodologia). Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 17p. 1981.
- Dias, L.E. & Daniels, W.L. Revegetação de áreas degradadas pela atividade de mineração a céu aberto. In: Congresso Latino Americano de la Ciencia del Suelo, XIV. Temuco, Chile. Sociedad Chilena de la Ciencia del Suelo. Resumos – CD ROM. 1999.
- Dias, L.E.; Campello, E.F.C.; Ribeiro Jr.; E.S.; Mello, J.W.V. Initial Growth of Leguminus Trees and Shrubs in a Cut Gold Mined Area In Minas Gerais State, Brazil. In: American Society for Surface Mining and Reclamation - 16th Annual National Meeting Proceedings... v(1), p. 316-321. 1999.
- Dias, L.E.; Campello, E.F.C.; Ribeiro Jr.; E.S.; Mello, J.W.V. Reconstrução Topográfica e Crescimento de Leguminosas Arbóreas e Arbustivas em Substrato Contendo Sulfetos Metálicos In: IV Simpósio Nacional de Recuperação de Áreas Degradadas. Anais... e CD ROM. Blumenau - SC. p. 114. 2000.
- EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 212p. 1997.
- Evangelou, V.P. Influence of water chemistry on suspended solids in coal mine sedimentation pond environments. *J. Environm. Qual*. 19: 428-434. 1990.
- Evangelou, V.P. Pyrite oxidation and its control. Boca Raton: CRC PRES, 293p. 1995.
- Fanning, D.S. and Burch, S.N. Acid Sulphate Soils and Some Associated Environmental Problems. *Advances in GeoEcology* 30, p.145-158. 1997.
- Fanning, D.S. and Fanning, M.C.B. Soil: Morfology, Genesis, and Classification. John Wiley & Sons. New York. 395p. 1989.
- Fanning, D.S.; Rabenhorst, S.N.; Burch, S.N.; Islan, K.R.; Tangren, S.A. Sulfide and Sulfate Minerals: Environmental Aspects. 55p. s.d.

- Fisher, J.B. Distribution and occurrence of aliphatic acid anions in deep subsurface waters. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 51: 2459-2468. 1987.
- Fortin, D.; Davis, B.; Beveridge, T.J. Role of *Thiobacillus* and sulfate-reducing bacteria in iron biocycling in oxid and acidic mine tailings. *FEMS Microbiology Ecology*, 21, p.11-24. 1996.
- Fox, T.R.; Comerford, N.B. Low-molecular-weight organic acids in selected forest soils of the southwestern USA. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54, p.1139-1144. 1990.
- Geidel, G. and Caruccio, F.T. A field evaluation of the selective placement of acidic material within the backfill of a reclaimed coal mine. In: *Symposium Surface Mining Hydrology, Sedimentology and Reclamation. Proceedings...* Univ. of Kentucky, Lexington, Kentucky. 127p. 1984.
- Grierson, P.F. Organic acids in the rizosphere of *Banksia integrifolia* L. f. *Plant and Soil.* 144: 259-265. 1992.
- Griffiths, R.P.; Bahan, J.E.; Caldwell, B.A. Soil solution chemistry of ectomycorrhizal mats in forest soil. *Soil Biol. Biochem.* 26, p.331-337. 1994.
- Huang, J.; Goltz, D.; Smith, F. A microwave dissolution technique for the determination of arsenic in soils. *Talanta.* 35, (11), p. 907-908. 1988.
- Huang, P.M. Retention of arsenic by hydroxi-aluminum on surface of micaceous mineral colloids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 39:271-274. 1975.
- Johnston, C.G.; Vetal, J.R. Biogeochemistry of oxalate in Antarctic cryptoendolithic lichen-dominated community. *Microb. Ecol.* 25: 305-319. 1993.
- Jucksch, I. Calagem e dispersão de argila em amostra de um Latossolo Vermelho-Escuro. Departamento de Solos, Viçosa, MG. Universidade Federal de Viçosa, 37p. 1987. (Tese de Mestrado)
- Kaurichhev, L.S.; Ivanova, T.N.; Nozdrunova, K.A. Low-molecular organic acid content of water-soluble organic matter in soil. *Sov. Soil*, p.223-229. 1963.
- Logan, T.J. Reclamation of Chemically Degraded Soils. *Advances in Soil Science*, 17, p. 13-35. 1992.
- Lumsdon, D.G.; Meeussen, J.C.L.; Paterson, E.; Garden, L.M.; Anderson, P. Use of solid phase characterisation and chemical modelling for assessing the behaviour of arsenic in contaminated soils. *Applied Geochemistry.* 16: 571-581. 2001.
- Lundström, U.S.; van Breemen, N.; Bain, D. The podzolization process. A review. *Geoderma*, 94, p.91-107. 2000.
- Madigan, M.T.; Martinko, J.M.; Parker, J. *Brock biology of microorganisms.* 9 ed. Prentice Hall, Upper Saddle River- New Jersey. 991p. 2000.

- Matschullat, J.; Borba, R.P.; Deschamps, E.; Figueiredo, B.R.; Gabrio, T.; Schwenk, M. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. *Appl. Geochem.*, 15, (2), p.181-190. 2000.
- McKnight, D.M.; Kimbal, B.A.; Bencala, K.E. Iron photoreduction and oxidation in an acidic mountain stream. *Science*. 240: 637-640. 1988.
- McMahon, P.B.; Chapelle, F.H. Microbial organic acid production in aquitard sediments and its role in aquifer geochemistry. *Nature* 349: 233-235. 1991.
- Mehlich, A. Mehlich-3 soil test extractant: a modification of Mehlich-2 extractants. *Commun. Soi Sci. Plant Anal.*, v.15, n.2, p. 1409-1416. 1984.
- Nordstrom, D.K.; Southam, G. Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. In: *Geomicrobiology: Interactions between microbes and minerals*. Banfield, J.F.; Nealson, K.H. (eds). Mineral Society of America. Washington, D.C. *Reviews in Mineralogy*. 35:361-390. 1997.
- Oliveira, D.M.F.; Ribeiro Jr., E.S. Técnicas gerais aplicadas à recuperação de áreas degradadas pela atividade de mineração. *Ação Ambiental*, n^o- 10, Fev-Mar. p. 16-18. 2000.
- Oscarson, D.W.; Huang, P.M.; Liaw, W.K.; Hammer, U.T. Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47:644-648. 1983.
- Pichler, T.; Veizer, J.; Hall, G.E.M. Natural input of arsenic into a coral-reef ecosystem by hydrothermal fluids and its removal by Fe(III) oxyhydroxides. *Environmental Science and technology*. 33 (9), p.1373-1378. 1999.
- Pierce, M.L. & Moore, C.B. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Res.* 16:1247-1253. 1982.
- Pohlmann, A.A.; McColl, J.G. Soluble organics from forest litter and their role in metal dissolution. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, p.265-271. 1988.
- Resende, M. Caracterização dos Solos Tropicais Brasileiros. Curso de agricultura tropical. Assoc. Brasileira de Educ. Agríc. Superior (ABEAS). Brasília - DF. 182p. 1988.
- Roussel, C.; Bril, H.; Fernandez, A. Evolution of sulphides-rich mine tailings and immobilization of As and Fe. *Earth and Planetary Sciences*. 329: 787-794. 1999.
- Salomons, W. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *J. Geochemical Exploration*. 52: 5-23. 1995.
- Sanberg, J.R.D. Recuperação de áreas mineradas de carvão a céu aberto: uma necessidade. Porto Alegre: Departamento de Meio Ambiente, SEEMA, 12p. 1988.

- Smedley, P.L.; Kinniburgh, D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, p. 517-568. 2002.
- Sobek, A.A.; Schüller, W.A.; Freeman Jr.; Smith, R.M. Field and laboratory methods applicable to overburden and minesoils. Washington, DC: Environmental Protection Agency. EPA 600/2-78-054. 203p. 1978.
- Souza, V.P. Formação de barreira geoquímica para o abatimento de drenagens ácidas de pilhas de estéril piritoso. Departamento de Engenharia de Minas - USP. 143p. 2001. (Tese de Doutorado).
- Stehouwer, R.C. Amendment of Acidic Coal Refuse with Yard Trimmings Compost and Alkaline Materials: Effects on Leachate Quality and Plant Growth. *Compost Science & Utilization*, 5 (3), p. 81-92. 1997.
- Tichý, R.; Lens, P.; Grotenhuis, J.T.C.; Bos, P. Solid-state reduced sulfur compounds: Environmental aspects and bio-remediation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 28: 1-40. 1998.
- Wasay, S.A.; Parker, W.; Van Geel, P.J.; Barrington, S.; Tokunaga, S. Arsenic pollution of a loam soil: Retention form and decontamination. *Journal of Soil Contamination*, 9 (1), p.51-64. 2000.

3. CONCLUSÕES GERAIS

A adaptação de metodologias, como As-rem e CMAAs, foi satisfatória e de grande valia para a melhor compreensão da dinâmica de arsenato em solos e substrato no que se refere aos processos adsorção, dessorção e labilidade. O extrator Mehlich III mostrou-se adequado na determinação do As disponível nos solos e substratos estudados, sendo inclusive sensível a capacidade tampão dos solos. No entanto, a resina também pode ser uma alternativa promissora.

A capacidade máxima de adsorção de As (CMAAs) variou entre solos e também entre substratos. Foi maior quanto maior o teor de argila nos solos, variando de 1,5778 mg/cm³ para LAT até 0,9203 e 0,7453 mg/cm³ para o LIT e JP respectivamente. Foi baixa para o substrato B1 (0,1453 mg/cm³) e não foi possível determiná-la no B2. A CMAAs foi sempre maior que a capacidade máxima de adsorção de fosfato (CMAP), no entanto, o valor de “a” (que representa a energia de ligação micela-elemento) para As mostrou-se sempre menor que a energia de ligação do P nos solos estudados. Este fato refletiu em maior dessorção de As quando da utilização do Mehlich III como extrator. Este comportamento evidencia a maior labilidade de As em relação ao P, fato que traz maiores preocupações ambientais. A CMAAs apresentou estreitas correlações com CMAP, As-rem e P-rem.

Utilizando-se Mehlich III como extrator foi possível determinar os teores máximos de As que, aplicados aos solos, conduziram as plantas de sorgo à morte após 30 dias. Os teores variaram de 0,52 mg/cm³ para o LAT a 0,24 e 0,12 mg/cm³ para o LIT e JP, respectivamente. Foi possível determinar um

valor correspondente ao teor crítico 50 % (TC(50)) que mostrou-se uma boa referência de toxicidade de As disponível. Os valores variaram de 1,34 mg/dm³ para o LAT a 5,05 e 12,31 mg/dm³ para o LIT e JP respectivamente.

O uso do substrato B1 compactado como camada selante mostrou-se viável, principalmente após a primeira lixiviação. No entanto, o uso do mesmo substrato como camada de cobertura apresenta restrições, devido aos altos teores de As disponíveis que este material apresenta.

O uso de barreira química utilizada no tratamento 5, foi eficiente, pois gerou redução nos valores de As, Fe e S, logo na primeira lixiviação. Apresentou problemas de ascensão de K ao longo da coluna, mas, como a camada selante utilizada neste tratamento pareceu inadequada para a diminuição da oxidação dos minerais sulfetados, a associação da técnica de aplicação de K com alguma outra camada selante mais eficiente, seria indicado.

Por avaliação indireta sugere-se a síntese de jarosita. O uso de difração de raios X, não foi adequado para avaliação da formação de jarosita, no entanto o uso de alguma outra metodologia direta mais sensível para avaliar a formação do mineral talvez fosse adequado.

O uso de ácido oxálico, utilizado no tratamento 7 para induzir o adensamento e formação da camada selante, foi eficiente, pois aumentou em cerca de 20 % a densidade do solo. Parece apresentar como vantagem adicional a capacidade de complexação e retirada do As da solução do solo. No entanto, este tratamento foi o pior entre os três melhores tratamentos.

Embora a utilização de hidróxido de sódio e carbonato de cálcio tenha aumentado o adensamento da camada usada como selante, este adensamento não foi suficiente para reduzir o processo de geração de drenagem ácida, nas condições do ensaio realizado; portanto, não seriam alternativas adequadas para o controle do problema. Os resultados mostraram que uma camada selante ineficiente deve ser preterida à sua ausência. Camadas selantes ineficientes apenas mantêm a umidade no sistema, o que favorece os processos de oxidação dos minerais sulfetados.

APÊNDICE I

Adaptação do Uso de Resina Trocadora de Ânions para o Estudo da Disponibilidade de Arsênio:

O estudo da disponibilidade de As em diferentes solos e substratos utilizando resina trocadora de ânions baseou-se na metodologia proposta por Rajj e Quaggio (2001), desenvolvida para determinação de P e Alvarez V. et al. (2001) para S. Adaptações foram necessárias, principalmente na fase de extração do elemento da placa trocadora, procurando maximizar a quantidade do elemento recuperada da resina.

Dimensionamento da resina trocadora de ânions

Cortar placas de resina de troca aniônica (AR 103-QDP) em lâminas de 50 x 20 mm, pesando $0,46 \pm 0,01$ g.

Pré-condicionamento

Para cada conjunto de 100 lâminas cortadas de resina preparar 1 L de solução contendo 5 g de KH_2PO_4 , 4 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 2 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, dissolvendo separadamente estes sais antes de juntá-los em uma única solução. Mergulhar o conjunto de resinas nesta solução e adicionar 10 mL de HCl 1 mol L^{-1} agitando ocasionalmente durante duas semanas.

Ao final deste período lavar o conjunto com 250 mL de água deionizada agitando durante 30 minutos. Descartar a água e adicionar 250 mL de NaOH 1 mol L^{-1} agitando durante 30 minutos. Deixar repousar durante 4 horas, agitando o conjunto novamente durante 15 minutos. Descartar o NaOH e adicionar 250 mL de água deionizada repetindo o procedimento de lavagem. Na seqüência, após descartar a água adicionar 250 mL de HCl 1 mol L^{-1}

agitando novamente por 30 minutos, repousando 4 horas e reagitando por mais 15 minutos. Por último, após descartar o HCl adicionar 500 mL de NH_4Cl 1 mol L^{-1} agitar por 30 minutos e deixar “descansar” durante 18 horas.

Ao final desta fase a resina estará pronta para receber o tratamento para uso.

Tratamento da resina para uso

Para cada conjunto de 100 resinas preparar 250 mL de NaHCO_3 1 mol L^{-1} agitando durante 1 hora. Deixar “descansar” durante 24 horas e em seguida adicionar 1 L de água deionizada agitando por mais 1 hora. A resina estará pronta para uso e deverá ser utilizada o mais rápido possível.

Extração do Arsênio disponível de solos e substratos

Pesar o equivalente a $2,5 \text{ cm}^3$ de TFSA e colocar em vidro de boca larga. Adicionar 25 mL de água deionizada e uma lâmina de resina, agitando durante 16 horas. Retirar a lâmina cuidadosamente com o auxílio de uma pinça e lavá-la com água deionizada. Secar o excesso de água com papel de filtração rápida. Num segundo vidro, mergulhar a lâmina em 25 mL de uma solução de NaCl 1 mol L^{-1} e HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ agitando durante uma hora. Determinar o As no extrato.

Nas mesmas condições fazer um branco.

Preparo da curva-padrão

Colocar a resina pronta para uso em contato com soluções de diferentes concentrações de As. Neste trabalho utilizou-se 6 pontos de diferentes concentrações variando de 0 a 1 mg L^{-1} divididas em unidades de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$.

Tomar 10 mL das solução de diferentes concentrações acima citada e adicionar em cada uma delas uma lâmina de resina pronta para uso. Agitar durante 16 horas. Retirar a lâmina cuidadosamente com o auxílio de uma pinça e lavá-la com água deionizada. Secar o excesso de água com papel de filtração rápida. Num segundo vidro, mergulhar a lâmina em 25 mL de uma solução de NaCl 1 mol L^{-1} e HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ agitando durante uma hora. Determinar o As no extrato.

Recuperação das lâminas de troca aniônica

Esta etapa consiste em lavar as membranas usadas com jatos de água deionizada até estarem completamente livres de todas as partículas de solo ou substrato aderidas. Pegar o conjunto de lâminas e acondicionar em 500 mL de uma solução de NH_4Cl 1 mol L^{-1} durante 24 horas, agitando ocasionalmente. Ao final, descartar a solução, e adicionar 250 mL de água deionizada. Estas resinas estarão novamente prontas para uso. Se a sua utilização não for imediata, deve-se guardar o recipiente em geladeira.

APÊNDICE II

Uso de Neubauer para estudos de Avaliação da Toxicidade de Arsênio em Solos e Substrato (1º- ensaio):

O processo Neubauer originalmente adaptado por Catani e Paiva Neto (1950), e revisado por Alvarez V. e Dias (1988), é um método biológico aplicado a solos, interessante sob o ponto de vista da avaliação da disponibilidade de nutrientes para as plantas, pois é de fácil emprego, rápido e econômico, já que necessita de baixas quantidades de material.

Este trabalho procurou adaptar esta metodologia visando o estudo da toxicidade de As a plantas após a aplicação de diferentes doses do elemento a solos e substrato.

Montagem do ensaio

Em copos plásticos de 100 mL, amostras de 20 g de três solos (LAT, LIT e JP) e um substrato (B1) previamente secas ao ar e peneiradas (2 mm) foram misturas a 40 g e quartzo lavado e moído, com diâmetro superior a 0,5 mm e inferior a 1 mm. Aplicou-se doses crescentes de As (padrão Merck 1000 mg/L) nos seguintes níveis: 0,0; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 vezes a capacidade máxima de adsorção de As em todos os materiais. Sobre esta mistura foram espalhados 20 g do mesmo quartzo, colocando para germinar 25 sementes de sorgo (*Sorghum bicolor* L. Moench), as quais foram cobertas com 10 g de quartzo. O ensaio foi montado com três repetições, e a umidade mantida em valores

próximos a capacidade de campo dos materiais até ao final de 20 dias quando as plantas foram fotografadas e cortadas rente ao solo.

A fim de corrigir algum efeito de toxidez apresentada pelos solos e substrato a partir do nível 0,0 foi montado um tratamento “testemunha” ou “branco” onde se repetiu a montagem acima para o nível 0,0, substituindo o solo ou substrato pelo quartzo.