

WALCRISLEI VERCELLI LUZ

INDUÇÃO EXPERIMENTAL DE BARREIRA GEOQUÍMICA EM SUBSTRATO
SULFETADO PARA A MITIGAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA

Dissertação apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do Programa
de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas,
para a obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2008

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV

T

L979i
2008

Luz, Walcrislei Vercelli, 1978-

Indução experimental de barreira geoquímica em
substrato sulfetado para a mitigação de drenagem
ácida / Walcrislei Vercelli Luiz. – Viçosa, MG, 2008.
x, 79f.: il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: Walter Antônio Pereira Abrahão.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 62-65.

1. Drenagem ácida de minas. 2. Geoquímica ambiental.
3. Química do solo. 4. Minerais de argila. I. Universidade
Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 628.16832

WALCRISLEI VERCELLI LUZ

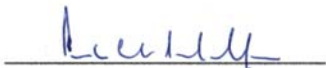
Indução Experimental de Barreira Geoquímica em Substrato
Sulfetado para a Mitigação de Drenagem Ácida

Dissertação apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do Programa
de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas,
para a obtenção do título de *Magister Scientiae*.

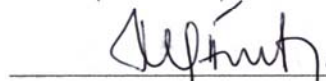
APROVADA: 17 de julho de 2008



Prof. Jaime Wilson Vargas de Mello
(Co-orientador)



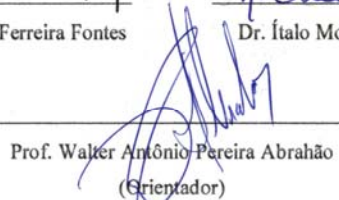
Prof. Carlos Ernesto G. R. Schaefer



Prof. Maurício Paulo Ferreira Fontes



Dr. Ítalo Moraes Rocha Guedes



Prof. Walter Antônio Pereira Abrahão
(Orientador)

*Aos meus pais, Eunice e José, a
minha irmã Leidiane, a minha
namorada Valquíria, que sempre
estiveram ao meu lado durante
esta etapa da minha vida.*

AGRADECIMENTOS

À sociedade brasileira, por me permitir ter acesso a uma universidade pública de qualidade e à Universidade Federal de Viçosa por permitir o meu crescimento profissional.

Aos meus pais e irmã, pelo apoio, dedicação, incentivo, conselhos, orações e principalmente pela paciência e compreensão por tantos momentos em suas vidas que deixei de compartilhar.

A minha namorada Valquíria, pelo apoio, incentivo, conselhos, pela compreensão da minha ausência e principalmente pelo amor dedicado.

Ao professor orientador Walter A. P. Abrahão, pela orientação, amizade e parceria na execução deste projeto.

Aos estagiários, Mariana, Adriana, Eduardo, Adriellem e Aloncio, pela valiosa ajuda na execução deste trabalho e principalmente pela amizade conquistada.

Aos laboratoristas do Departamento de Solos: Claudio, Bené, Carlinhos, Jorge Orlando, Carlos Fonseca, Fabinho, Janílson, José Francisco e Ciro, pela contribuição na condução do projeto e, em especial, ao grande amigo Geraldo Robésio, pela colaboração significativa na execução deste projeto.

Ao grande amigo Carlos E. P. Lima, pelo estímulo, apoio e bons conselhos.

Ao professor Raphael pela atenção, amizade e pelos ensinamentos durante o período de graduação, os quais foram essenciais no mestrado.

Aos professores Jaime W. V. de Mello, Carlos Ernesto G. R. Schaefer, Maurício P. F. Fontes e ao Dr. Ítalo M. R. Guedes pelas sugestões que melhoraram a clareza deste trabalho.

Aos colegas, Laudicélio, Guilherme, Ivanilda, Gislane, Marcus, Paula, Fernanda Ataíde, Fernanda Costa, Fábio, Renato, Arlindo, Juscimar, Regina e Diana.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de mestrado, e à Fundação de Amparo a Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo financiamento do projeto.

Ao professor Elpídio I. F. Filho, pela boa vontade e orientação na utilização do programa Quantporo.

A Igor R. Assis, por ter cedido o minério utilizado na construção das pilhas.

E a todos àqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

WALCRISLEI VERCELLI LUZ, filho de José Heliodoro da Luz e Eunice Natalina Luz, nasceu em Santa Bárbara – MG, em 20 de abril de 1978.

Em 2000, iniciou o Curso de Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG, graduando-se em 2005.

Em Agosto de 2005, ingressou no Curso de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas na Universidade Federal de Viçosa, submetendo à defesa de tese no dia 17 de Julho de 2008.

Atualmente, trabalha na Universidade Presidente Antonio Carlos onde atua como professor do Curso Superior de Tecnologia em Gestão Ambiental.

CONTEÚDO

RESUMO	vii
ABSTRACT.....	ix
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1.2. OBJETIVOS	1
1.3. HIPÓTESES	2
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. GERAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA	3
2.2. OXIDAÇÃO BACTERIANA DOS SULFETOS DE FERRO.....	5
2.3. FORMAÇÃO DE BARREIRA GEOQUÍMICA	6
3. MATERIAL E MÉTODOS	8
3.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DO SUBSTRATO SULFETADO....	8
3.1.1. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	8
3.1.2. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA.....	8
3.1.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA AMOSTRA	8
3.1.4. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DA AMOSTRA	9
3.2. OBTENÇÃO DA CULTURA DE BACTÉRIAS ACIDÓFILAS.....	9
3.3. CONFECÇÃO DOS RECIPIENTES POROSOS CONTENDO SULFETOS CONCENTRADOS E LIMALHA DE FERRO.....	10
3.3.1. SULFETOS CONCENTRADOS	10
3.3.2. LIMALHA DE FERRO.....	11
3.4. MONTAGEM DAS UNIDADES EXPERIMENTAIS.....	11
3.5. CONDUÇÃO DO EXPERIMENTO.....	15
3.6. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA LÂMINA DE INUNDAÇÃO	15
3.6.1. PH E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	15
3.6.2. FE, MN, AL, ZN, NI, CD, CU, S E AS.....	16
3.7. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS SULFETOS CONCENTRADOS E DOS MINERAIS SECUNDÁRIOS PRECIPITADOS	16
3.7.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS – X.....	16
3.7.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	16
3.8. MORFOMETRIA DE CORTES IMPREGNADOS DAS PILHAS INDEFORMADAS	16
3.9. TESTE DE ESTABILIDADE DA ENCAPSULAÇÃO DA PIRITA	17

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
4.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DO SUBSTRATO	19
4.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA LÂMINA DE INUNDAÇÃO	20
4.2.1. PH E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	20
4.2.2. FERRO E ENXOFRE	26
4.2.3. ARSÊNIO, MANGANÊS, ALUMÍNIO, ZINCO, NÍQUEL, CÁDMIO E COBRE ..	34
4.3. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS SULFETOS CONCENTRADOS E DOS MINERAIS SECUNDÁRIOS PRECIPITADOS	50
4.3.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DOS SULFETOS.....	20
4.3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DOS SULFETOS ..	50
4.3.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DO PRECIPITADO	34
4.4. MORFOMETRIA DE CORTES IMPREGNADOS DAS PILHAS INDEFORMADAS	56
4.5. TESTE DE ESTABILIDADE DA ENCAPSULAÇÃO DE PIRITA.....	58
5. CONCLUSÕES	61
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62
ANEXOS	66

RESUMO

LUZ, Walcrislei Vercelli, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julho de 2008. **Indução Experimental de Barreira Geoquímica em Substrato Sulfetado para a Mitigação de Drenagem Ácida.** Orientador: Walter Antônio Pereira Abrahão. Co-orientadores: Jaime Wilson Vargas de Mello e Luíz Eduardo Dias.

A drenagem ácida em pilhas de estéril é um sério problema ambiental enfrentado por muitas mineradoras, uma vez que as águas ácidas geradas pela exposição de minerais sulfetados às condições atmosféricas possuem elevados teores de metais pesados e arsênio que podem ter efeito tóxico para a cadeia trófica. Nesse sentido, visando desenvolver uma prática para redução da geração de águas ácidas, objetivou-se, neste trabalho, promover a formação de barreira geoquímica em uma pilha de minério com a microencapsulação de sulfetos por óxidos de ferro, além de buscar a estabilização dos compostos formados pela adição de fósforo. Buscou-se, além disso, acelerar este processo por meio da adição de bactérias acidófilas e limalha de ferro. Para este estudo foram construídas pilhas de minério dentro de recipientes de plástico rígido transparente, as quais foram submetidas a três períodos de inundação e drenagem. No fim de cada período, antes da drenagem das pilhas, o pH das lâminas de inundação foi elevado acima de quatro para precipitação dos óxidos e sulfatos de Fe, responsáveis pela formação de barreira geoquímica. O experimento foi montado em delineamento inteiramente casualizado em parcela dividida e subdividida, em que as fontes de variação (adição de água, limalha de ferro, meio de cultura, bactéria e fósforo) com três repetições, constituíram os tratamentos da parcela, os ciclos de oxidação constituíram os tratamentos da subparcela, e os tempos de coleta de amostras o tratamento da sub-subparcela. Em cada ciclo foram obtidas amostras da lâmina de inundação, onde foram feitas as leituras do pH e condutividade elétrica, além da dosagem dos teores de Fe, Mn, Al, Zn, Ni, Cd, Cu, S e As. Após o término do período experimental (400 dias), foi realizada a caracterização mineralógica dos precipitados, morfometria de cortes impregnados das pilhas indeformadas e teste de estabilidade da encapsulação de pirita. Os resultados revelaram que, no grupo de tratamentos com água, os valores de pH aumentaram ao longo dos ciclos, sendo bem superiores aos tratamentos com meio de cultura. Houve uma redução nos teores de ferro e enxofre em todos os tratamentos o que pode ter sido provocada pela precipitação e/ou até mesmo pela remoção destes

elementos durante a drenagem da pilha. Em todos os tratamentos, os teores de Mn, Al, Zn, Ni, Cd, Cu e As observados no início do primeiro ciclo foram muito superiores ao limite máximo permitido pela Resolução CONAMA 357/05 para águas de classe 1 e 2. Mesmo com a redução da concentração destes elementos, ao longo dos ciclos, seus teores continuaram acima dos limites estabelecidos pela resolução. Após o período de 400 dias, a análise das lâminas mostrou que a porcentagem de formação de óxidos na pilha foi menor no tratamento com meio de cultura e ferro, e maior no tratamento com água e ferro. Os difratogramas de Raios-X revelaram a precipitação de jarosita, gipsita e zomoloquita. A estabilidade da encapsulação da pirita foi maior no tratamento com água e ferro e menor no tratamento com água. De forma geral, no período do experimento, o tratamento com água e ferro apresentou os melhores resultados no processo de mitigação da drenagem ácida em pilhas de materiais sulfetados. No entanto, em um período experimental maior, os tratamentos com inoculação bacteriana podem apresentar melhores resultados.

ABSTRACT

LUZ, Walcrislei Vercelli, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2008. **Experimental induction of Geochemical Barrier in Sulfide Substrate for Mitigation of Acid Drainage.** Adviser: Walter Antonio Pereira Abrahão. Co-advisers: Jaime Wilson Vargas de Mello and Luiz Eduardo Dias.

Acid drainage in sterile piles is a serious environmental problem faced by numerous mining companies, since the acidic water resulted from sulfide minerals exposed to weather conditions contains high levels of heavy metals and arsenic that can be toxic in the food chain. In this context, aiming to develop a method to reduce acidic water production, the objective of this work was to promote the formation of geochemistry barrier in an ore pile using microencapsulation of sulfides by iron oxides, as well as to stabilize compounds formed by the addition of phosphorus. Another aim was to accelerate this process by adding bacteria acidophilus and swarf. The study started by building ore piles into transparent rigid plastic containers that were subjected to three periods of flooding and drainage. At the end of each period, before draining the piles, the pH of flood depths was raised above 4 to precipitate Fe oxides and Fe sulfates that form the geochemistry barrier. The experiment was arranged in a complete randomized design divided into plots and split plots, in which the sources of variation (water addition, swarf, growth medium, bacterium and phosphorus), with three replications, constituted the plot treatments, the oxidation cycles constituted the split plot treatments, and time of sample collection constituted the split-split plot treatment. In each cycle, samples of the flood depth were taken for pH and electrical conductivity readings, as well as Fe, Mn, Al, Zn, Ni, Cd, Cu, S and As level determination. After the experimental period (400 days), mineral characterization of precipitates, morphometry of impregnated cross-sections of undeformed piles and test of stability of pyrite encapsulation were carried out. Results showed that the pH increased over the cycles for the treatments with water well above the treatments with culture medium. There was reduction in iron and sulfur levels in all treatments, which may have been caused by precipitation and/or even removal of these elements during the pile drainage. In all treatments, contents of Mn, Al, Zn, Ni, Cd, Cu and As found in the beginning of the first cycle were much higher than the maximum limit allowed by the Resolution 357/05 CONAMA for Class 1 and 2 waters. Even with reduction in the concentration of these elements over the cycles, the levels remained above the limits established by the resolution. After

400 days, flood depth analysis showed that the percentage of oxide formation in the pile was lower in the treatment with culture medium and iron, but higher in the treatment with water and iron. X-ray diffraction patterns showed jarosite, gypsum and szomolnokite precipitation. Stability of pyrite encapsulation was higher in the water-iron treatment but lower in the water treatment. Overall, during the experiment, the water-iron treatment gave the best results for mitigation of acid drainage in piles of sulfide materials. Treatments with bacterial inoculation may, nevertheless, have better results in a longer experimental period.

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A geração de acidez causa sérios problemas ambientais, com impactos diretos e indiretos na população humana. Este problema está comumente associado a minerações de carvão, ouro, prata, cobre níquel e urânio, podendo ocorrer, também, em áreas de empréstimos, cortes de estradas e em áreas drenadas para fins agrícolas. No caso das minerações, esta geração de águas ácidas é denominada drenagem ácida de minas.

A drenagem ácida de minas causa a solubilização e mobilização de metais pesados e radionuclídeos, contaminando águas subterrâneas e superficiais. A incorporação desses elementos aos sistemas biológicos pode acarretar bioacumulação e biomagnificação na cadeia trófica. Portanto, esse processo pode, em última análise, afetar de maneira direta e indireta a saúde humana.

A neutralização dessas águas é o processo mais eficiente para a resolução deste problema, já que as empresas são obrigadas a controlar a qualidade dessas águas para o atendimento dos padrões da Resolução CONAMA 357/05, mesmo após o encerramento das suas atividades.

Em virtude das dimensões destas pilhas e a inviabilidade de remoção dos materiais sulfetados, tem-se buscado o desenvolvimento de técnicas para a mitigação de drenagem ácida *in situ*. Uma técnica que tem se mostrado bastante promissora é a formação de barreira geoquímica, que consiste na precipitação de minerais secundários na superfície dos sulfetos promovendo a encapsulação destes materiais.

1.2. OBJETIVOS

Induzir a formação de barreira geoquímica em uma pilha de substrato sulfetado, simulando algumas condições de campo, e obter sua estabilização pela adição de fósforo.

Acelerar o processo de oxidação do material sulfetado por meio da adição das bactérias acidófilas e limalha de ferro.

1.3. HIPÓTESES

- 1.** A precipitação de minerais secundários na superfície de contato entre a água e o substrato pode impedir a oxidação de sulfetos diminuindo os efeitos da drenagem ácida.
- 2.** A formação da barreira geoquímica à drenagem ácida, proporcionada pela precipitação de minerais secundários neoformados, é favorecida pela intensificação da atividade das bactérias acidófilas e fonte adicional de ferro oxidável.
- 3.** A adição de fosfato nas doses empregadas promove a estabilização da barreira geoquímica nas condições simuladas de campo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. GERAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA

Um grande problema enfrentado por muitas mineradoras, mesmo após o encerramento das atividades, é a geração de acidez em pilhas de estéreis. No passado estas pilhas eram construídas sem nenhum critério para minimização da oxidação dos sulfetos e hoje constituem o passivo ambiental destas empresas.

A exploração de minério expõe corpos geológicos sulfetados ao oxigênio e à umidade, dando início ao processo de geração de acidez por meio de reações químicas e bioquímicas, denominado de drenagem ácida. Como consequência, há uma redução nos valores de pH das águas de drenagem causando a solubilização e mobilização de elementos tóxicos, contaminando águas subterrâneas e superficiais.

A geração de acidez depende da natureza do metal que faz parte da estrutura dos sulfetos. Dessa forma, a extensão da hidrólise do metal ou a insolubilidade de seu hidróxido é que determina o grau de acidez gerada na reação de oxidação dos sulfetos (Krauskopf, 1972). Então, a presença de Fe nos minerais pirita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2), arsenopirita (FeAsS), marcassita (FeS_2), pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$), entre outros, parece condição essencial para a geração de soluções ácidas.

Os principais geradores de drenagem ácida, segundo Singer & Stumm (1970), são os bissulfetos de ferro, tais como a pirita e a marcassita, que são os minerais mais abundantes e de vasta ocorrência em uma gama de condições geológicas (Monteiro, 1980).

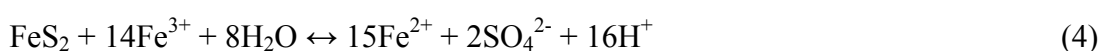
Para se avaliar a qualidade das águas de drenagem não basta somente o conhecimento dos equilíbrios químicos envolvidos e a estequiometria das reações produtoras de acidez e/ou alcalinidade, mas também da cinética destas reações.

A oxidação da pirita pode ser representada conforme os seguintes equilíbrios químicos (Singer & Stumm, 1970):



Inicialmente os bissulfetos de ferro expostos ao oxigênio e água são oxidados, produzindo ferro ferroso, sulfato e íons H⁺ (Reação 1). Em seguida, o ferro ferroso é oxidado a ferro férrico (Reação 2), que, por hidrólise, produz hidróxido férrico e mais acidez (Reação 3). No cômputo final destas três reações são produzidos 4 mols de H⁺ para cada mol de bissulfeto oxidado.

Com o acúmulo de acidez no meio, e a queda dos valores de pH abaixo de 3,5, a reação de hidrólise torna-se limitada no sentido de formação de produtos (Lindsay, 1979). Com isso, aumenta a atividade de Fe³⁺ na solução, o qual passa a atuar como receptor de elétrons na superfície dos cristais dos sulfetos (Reação 4).



De acordo com Ritchie (1994 *appud* Abrahão, 2002), a oxidação da pirita pelo Fe³⁺ é cerca de dez a cem vezes mais rápida que pelo O₂, em condições de acidez com valores de pH abaixo de 3,0. Sendo assim, a oxidação da pirita via Fe³⁺ se torna o principal mecanismo de produção de acidez em resíduos de mineração.

Considerando que todo o ferro reduzido seja reoxidado a ferro férrico (Reação 2), e que este novamente entre no mecanismo de geração de acidez, haverá a produção de 1 mol de H⁺ para cada mol de sulfeto oxidado. No entanto, a oxidação do ferro ferroso é a fase limitante do processo de geração ácida, pois ocorre lentamente em meio abiótico (Singer & Stumm, 1970).

Por outro lado, quando o pH da solução é suficientemente ácido (em torno de 3,0), existe um grupo de bactérias quimiolitotróficas capazes de catalisar esta reação, como por exemplo: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Acidimicrobium ferrooxidans* e *Sulfolobus metallicus* (Johnson & Hallberg, 2003). Dentre estas bactérias, a *A. ferrooxidans* acelera a oxidação do ferro ferroso em drenagens ácidas por um fator maior que 10⁶ vezes comparado com condições abióticas (Singer & Stumm, 1970). Então, dada a importância destas bactérias, a cinética de oxidação do sulfato ferroso pela *A. ferrooxidans* tem sido alvo de vários estudos, uma vez que ela é afetada pelas concentrações de metais pesados, Fe²⁺, Fe³⁺, CO₂, O₂, As, matéria orgânica, pH e temperatura (Nemati & Webb, 1997; Leduc *et al.*, 1997; Nemati *et al.*, 1998; Gomes & Cantero, 1998; Cabrera *et al.*, 2005; Gleisner *et al.*, 2006). Segundo Daoud & Karamanev (2006) a *A. ferrooxidans* tem

uma taxa máxima de oxidação do Fe^{2+} em valores de pH e temperatura aproximados de 2.0 e 30 °C, respectivamente.

2.2. OXIDAÇÃO BACTERIANA DOS SULFETOS DE FERRO

A maioria das pesquisas relacionadas à oxidação biológica de sulfetos é realizada com bactérias do gênero *Acidithiobacillus*. A *Acidithiobacillus ferrooxidans* é uma bactéria quimiolitotrófica, ou seja, obtém sua energia pela oxidação de substratos inorgânicos, basicamente íon ferroso e compostos reduzidos de enxofre, incluindo os sulfetos metálicos. A energia obtida pela oxidação dos substratos inorgânicos é utilizada pela espécie para a fixação do CO_2 atmosférico, sua fonte de carbono. Esta bactéria oxida o ferro ferroso da solução em ferro férrico, na presença de oxigênio, intensificando a degradação química da pirita pelo ferro férrico. (Sand *et al.*, 2001; Gleisner *et al.*, 2006).

De acordo com o exposto, em baixos valores de pH, o mecanismo de oxidação da pirita via Fe^{3+} , catalisado pela bactéria *A. ferrooxidans*, pode se tornar auto-propagante, sendo capaz de acelerar as reações e gerar grandes quantidades de acidez.

Desde a descoberta da participação de *A. ferrooxidans* na drenagem ácida de minas, são discutidos dois mecanismos de dissolução da pirita: [1] o mecanismo direto, em que a bactéria ataca a superfície dos sulfetos por um sistema de enzimas e oxigênio, e [2] o mecanismo indireto, onde o mineral é atacado, quimicamente, pelo íon férrico e/ou prótons (H^+) presentes na solução (Sand *et al.*, 2001).

O mecanismo direto tem sido questionado por alguns autores, uma vez que as pesquisas têm mostrado que a oxidação dos sulfetos ocorre por meio de substâncias poliméricas excretadas pelas bactérias e não por meio de uma interação direta entre a membrana e a superfície do sulfeto (Rodríguez *et al.*, 2003; Sand & Gehrke, 2006). Portanto, Tributsch (2001) sugere a seguinte classificação: Biolixiviação de contato, Biolixiviação indireta e Biolixiviação de cooperação.

Durante a oxidação química do mineral, o Fe^{3+} é transformado em Fe^{2+} . A bactéria tem a função de reoxidar o Fe^{2+} em Fe^{3+} , regenerando o agente oxidante. Este papel é desempenhado por meio da formação de um biofilme na superfície da célula a partir de excreção de substâncias poliméricas, que são basicamente açúcares e lipídios. Essas substâncias complexam o Fe^{3+} através do ácido glucurônico, o que

acarreta um aumento na dissolução dos sulfetos de cerca de 20 a 100 vezes em relação à dissolução química (Kinzler *et al.*, 2003).

A importância do Fe^{3+} na dissolução da pirita pelas células de *A. ferrooxidans*, foi discutida por Sand *et al.* (2001). Estes autores biolixiviaram amostras de pirita com *A. ferrooxidans*, adicionando Fe^{3+} no início do processo e após sete dias. No experimento em que o Fe^{3+} foi adicionado no início do processo houve maior oxidação de pirita, enquanto que, no outro, uma oxidação significativa ocorreu somente após o sétimo dia. Neste mesmo experimento, a quantidade de ferro estimada no biofilme das bactérias foi de aproximadamente 53 gL^{-1} . Esta concentração somente foi mantida devida à complexação do ferro no biofilme.

2.3. FORMAÇÃO DE BARREIRA GEOQUÍMICA

Existem várias técnicas disponíveis para prevenir e minimizar a geração de acidez em águas de drenagens de minas. Estas técnicas envolvem mecanismos químicos e/ou biológicos para a neutralização da acidez e remoção de metais da solução (Johnson & Hallber, 2005). São exemplos: a construção de áreas alagadas (*wetlands*), uso de calcários, compostos orgânicos, camadas selantes e barreira geoquímica. Será abordado no corpo desta revisão o uso de barreira geoquímica, uma vez que é o objetivo deste trabalho.

A barreira geoquímica é formada a partir da precipitação de minerais secundários na superfície dos minerais sulfetados, reduzindo drasticamente a difusão do oxigênio e a permeabilidade destes materiais. Além disso, estas camadas de óxidos de ferro podem sorver elementos tóxicos, promovendo o melhoramento da qualidade das águas de drenagem. Ela remove também o Fe^{3+} da solução, que é o principal agente oxidante da pirita, reduzindo consideravelmente a geração de acidez.

A formação destas camadas pode ser facilmente observada no campo, em locais onde há geração de acidez, uma vez que crostas de óxidos de ferro, de coloração marrom avermelhada, são formadas na superfície de minerais sulfetados que estão em contato com o ar, constituindo assim, uma matriz de sulfetos cimentados com óxidos. Elas também podem ser formadas em regiões submersas, já que os produtos da oxidação dissolvidos na solução podem migrar no corpo do substrato vindo a precipitar, conforme as condições de potencial redox e pH.

A composição mineralógica dos minerais secundários precipitados depende do pH, da concentração de SO_4^{2-} , da presença de íons metálicos e de agentes complexantes no ambiente (Jönsson *et al.*, 2006). A jarosita ($\text{K,Na,H}_3\text{O}[\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$) se forma em ambientes com baixos valores de pH e com altas concentrações de SO_4^{2-} . Por outro lado, se o pH do ambiente aumentar podem ser formados: schwertmannite ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$), ferridrita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) (Bigham & Murad, 1997).

Estudos recentes têm mostrado que a precipitação de óxidos de ferro na superfície de minerais sulfetados podem efetivamente proteger a pirita da oxidação (Evangelou, 1995; Zhang & Evangelou, 1996; Zhang & Evangelou, 1998; Vandiviere & Evangelou, 1998; Evangelou, 2001). Porém, um grande desafio enfrentado pelos pesquisadores, é a estabilização destas camadas na superfície dos sulfetos.

Evangelou (1995) e Zhang & Evangelou (1998) obtiveram resultados satisfatórios de estabilização das camadas de minerais neoformados quando lixiviaram pirita com uma solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e acetato de sódio NaOAc contendo potássio diácido de ferro (KH_2PO_4) ou ácido silícico (H_4SiO_4). A adição dos dois últimos reagentes favoreceu a formação de camadas de fosfato de ferro e silicato de ferro, que, demonstraram ser mais estáveis que as camadas de óxidos de ferro, inclusive ao ataque ácido, no caso das camadas de silicato de ferro. Este processo é definido por microencapsulação de pirita.

Pérez-López *et al.* (2007) verificaram que o resíduo da combustão do carvão (fly ash) pode ser utilizado no processo de microencapsulação de pirita, em substituição ao acetato de sódio, devido a sua capacidade tampão.

Souza & Sanchez (2001) estudaram a formação de barreiras geoquímicas visando à mitigação da drenagem ácida gerada pelo estéril piritoso da mina de carvão de Candiota - RS e verificaram a formação de minerais secundários como melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), metahohmanita ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e estrangita ($\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), após um período de 35 semanas em condições de laboratório. Foram observados decréscimos significativos na permeabilidade do material.

A utilização de barreira geoquímica pode ser uma tecnologia viável para a mitigação de drenagens ácidas de pilhas de estéreis que já se encontram construídas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DO SUBSTRATO SULFETADO

3.1.1. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

No presente trabalho foi utilizado um substrato denominado de CTB2 (B2), que é o minério filito grafitoso argilo-silto-arenoso, proveniente de uma mineradora de ouro e prata (Rio Paracatu Mineração - RPM), localizada na cidade de Paracatu, noroeste do Estado de Minas Gerais.

O filito grafitoso é constituído de muscovita (50 %), quartzo (45 %), carbonatos (2 %), plagioclásio (1 %), turmalina, leucóxênio, epidoto além de opacos representados por pirita, arsenopirita, pirrotita, galena, blenda, calcopirita, ouro, magnetita, ilmenita e hematita (Ribeiro Jr., 2002).

O substrato CTB2 (B2) possui granulometria de calhau a argila, apresentando-se pouco intemperizado.

3.1.2. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

O substrato foi seco ao ar e à sombra e, posteriormente, foi triturado e passado em peneira de 4 mm. Isso permitiu realizar uma boa homogeneização de todo material, garantindo assim a reprodutibilidade nos tratamentos. Após a homogeneização o material foi quarteado e amostrado para caracterização química.

3.1.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA AMOSTRA

A amostra, em triplicata, foi submetida a uma digestão ácida em forno de microondas, modelo DGT 100 – Plus, na proporção de 1:52 – amostra:solução. Antes da digestão, a amostra foi moída em almofariz de ágata e passada em peneira de 0,149 mm (100 mesh). Cada tubo de digestão recebeu entre 0,2300 a 0,2500 g de substrato, 9 mL de HNO₃ e 4 mL de HF. As amostras foram então submetidas ao aquecimento nas potências de 450, 900, 800 W durante 15, 25, 15 minutos, respectivamente. Posteriormente a digestão, os extratos foram filtrados em papel de filtro rápido para balões de 50 mL, completando-se os volumes com água destilada.

Nos extratos obtidos foram dosados os teores de ferro, manganês, alumínio, zinco, níquel, cádmio, cobre enxofre e arsênio por espectrofotometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

3.1.4. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DA AMOSTRA

A amostra foi submetida à difratometria de raios-X, em difratômetro Rigaku, equipado com monocromador, com tubo de cobalto ($K\alpha - 1,789$), de 5 a 70 graus de 2θ , com velocidade de 1 grau por minuto.

O difratograma foi interpretado manualmente com o auxílio de tabelas de picos de difração dos minerais registrados no Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS, 1974).

3.2. OBTENÇÃO DA CULTURA DE BACTÉRIAS ACIDÓFILAS

A cultura de bactérias utilizada no experimento foi obtida a partir da adição de uma mistura de materiais sulfetados em um meio de cultura TK, constituído de duas soluções: solução A [1.027 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; 0.42g de $(NH_4)SO_4$; 0.5g de KH_2PO_4 ; 800 mL de água destilada e pH ajustado para 1,8 com H_2SO_4] e solução B [33,3 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; 200 mL de água destilada e pH ajustado para 1,8 com H_2SO_4], mantido sob agitação contínua e fluxo de ar. Após uma semana, o sobrenadante foi transferido para um novo meio de cultura, sob as mesmas condições.

O meio de cultura, no início, apresentou uma coloração verde claro. Depois de aproximadamente 60 dias a coloração mudou para vermelho intenso (Figura 1), devido à oxidação do íon Fe^{2+} a Fe^{3+} . Isso evidencia a presença de bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans*, uma vez que o meio de cultura favorece o desenvolvimento deste gênero.



Figura 1. Cultura de bactérias acidófilas no laboratório.

3.3. CONFEÇÃO DOS RECIPIENTES POROSOS CONTENDO SULFETOS CONCENTRADOS E LIMALHA DE FERRO

3.3.1. SULFETOS CONCENTRADOS

Os sulfetos concentrados foram obtidos a partir de calhaus da massa do próprio substrato utilizado no experimento. Os calhaus foram moídos em almofariz de porcelana e tamizados em peneira de 1 mm. A massa do substrato moído foi lavada com água, até a remoção de toda a fração mais fina, e seca a 65 °C em estufa com circulação de ar forçada. Posteriormente, foi feita a separação dos sulfetos, por densidade, em bromofórmio (CHBr_3).

Após os procedimentos anteriores, foi obtida uma massa de sulfetos concentrados, ainda com algum silicato, que foi lavada com 20 mL de HCl 2 mol L^{-1} por 30 minutos. Posteriormente foi lavada com água deionizada, seca em estufa a 110 °C, e peneirada obtendo-se as seguintes frações: 0,053 - 0,125 mm; 0,125 - 0,210 mm; 0,210 - 0,250 mm, e armazenada em dessecador.

Os recipientes porosos foram confeccionados com lã de vidro, tecido sintético e linha de nylon, com dimensões de 5 x 3 x 1 cm, sendo respectivamente – comprimento, largura e altura. Entre duas camadas de lã de vidro foi espalhado aproximadamente 1,000 g de sulfetos concentrados, dividido nas três frações citadas anteriormente, obedecendo as proporções de 1 : 1,5 : 1. Em seguida, a lã de vidro com os sulfetos foi envolvida por um tecido sintético, que foi costurado com linhas de nylon.

3.3.2. LIMALHA DE FERRO

Da mesma forma que foi feito para os sulfetos concentrados, também foram confeccionados recipientes porosos contendo limalha de ferro, objetivando garantir fonte de energia via Fe^0 para a cultura de bactérias. A limalha foi produzida a partir de vergalhões de ferro para construção. Os vergalhões foram esmerilados e a limalha produzida foi recolhida em um recipiente com água. Posteriormente, ela foi seca em estufa a 110 °C e tamizada em peneiras de 0,053 e 1 mm. Em cada recipiente colocou-se aproximadamente 10 g de limalha de ferro com diâmetro entre 0,053 e 1 mm.

3.4. MONTAGEM DAS UNIDADES EXPERIMENTAIS

Em cada tratamento foi construída uma pilha com 18,5 kg de substrato moído (fração menor que 4 mm) misturado com quartzo (fração entre 2 mm e 7,93 mm) na proporção de 1:1. Previamente à montagem, o quartzo utilizado foi lavado em ácido clorídrico 5 %, para garantir a remoção de minerais secundários incrustados. A pilha foi construída com um ângulo de repouso de 35° a partir da base e com dimensões de 33,0 x 20,0 x 33,5 cm, dentro de recipiente de plástico rígido transparente com comprimento, altura e largura de 48,0 x 31,5 x 33,5 cm, respectivamente (Figura 2).

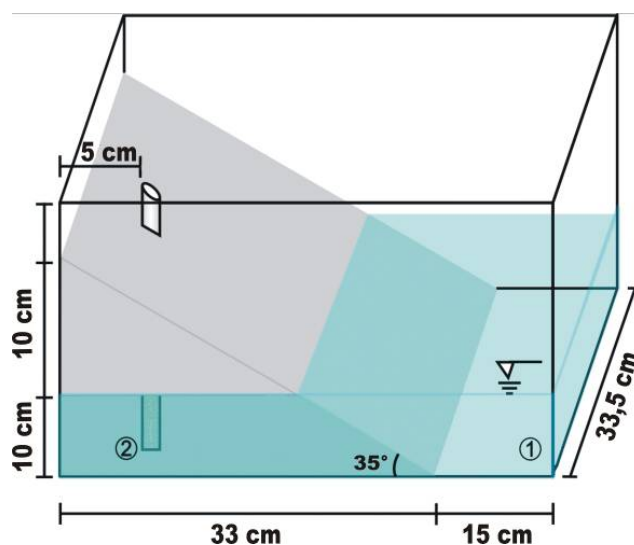


Figura 2. Unidade do experimento contendo o minério a ser oxidado e a solução. Os números 1 e 2 referem-se a pontos de coleta.

A adição de quartzo foi necessária para reproduzir a porosidade do substrato em condições de campo, uma vez que esta foi perdida no processo de trituração. Para isso, foram realizados testes em colunas de lixiviação, onde se avaliou a velocidade de escoamento da água na massa de substrato (sem moer) e em misturas de substrato moído e quartzo, em diversas proporções. A proporção de 1:1 do substrato moído:quartzo foi a que melhor reproduziu a velocidade de escoamento da água na massa de substrato sem moer.

Um tubo de PVC com 25 cm de comprimento e 4 cm de diâmetro, foi colocado enterrado no substrato a uma distância de 5 cm da parede do recipiente, sendo a parte inferior do tubo apoiado em uma camada de quartzo (Figura 3A). Na parte lateral foram feitos orifícios para que a lâmina de inundação¹ fosse drenada para dentro do tubo, o que permitiu a realização de coleta no nível mais interno da pilha. O tubo foi revestido com um tecido sintético, para evitar o entupimento dos orifícios.

Também foi colocado na massa da mistura, junto ao tubo, um recipiente poroso contendo sulfetos concentrados a partir do próprio substrato, o qual ficou 3 cm abaixo do nível da lâmina de inundação (Figura 3B). Objetivou-se com isso facilitar a avaliação das condições de oxidação dentro da pilha, bem como a precipitação de minerais secundários na superfície daqueles.

Após a construção da pilha (Figura 3C), sua base foi inundada com água ou com solução A do meio de cultura TK, até atingir uma lâmina de 10 cm de altura (Figura 3D).

Em cada tratamento foram utilizados 10 L de água ou solução A para se atingir a altura de inundação. Na parte frontal do recipiente foi colocada uma régua, por meio da qual foi estimada a evaporação, pela variação da lâmina de inundação.

¹ Para efeito deste trabalho, entenda-se lâmina de inundação a lâmina formada pela inundação com água ou solução A do meio de cultura TK.

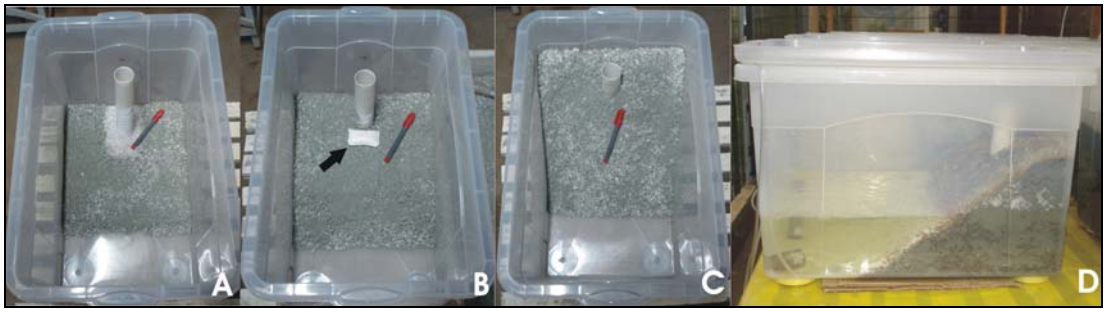


Figura 3. Etapas de construção das pilhas de minério. A. Tubo de PVC enterrado no substrato com a parte inferior apoiada em uma camada de quartzo. B. Recipiente poroso (↗) contendo sulfetos concentrados junto ao tubo de PVC. C. Pilha construída. D. Pilha inundada.

Para manter a oxigenação e homogeneização da lâmina de inundação, foi utilizado um compressor de ar (Big Air) modelo A-320 com capacidade de $3,5 \text{ Lminuto}^{-1}$, o qual injetou ar em dois pontos distintos do recipiente. Em cada ponto de oxigenação foi colocado um recipiente poroso com 10 g de limalha de ferro.

O experimento foi montado em delineamento inteiramente casualizado, em parcela dividida e subdividida, em que as fontes de variação (adição de água, limalha de ferro, meio de cultura, bactéria e fósforo) com três repetições, constituíram os tratamentos da parcela, os ciclos de oxidação (com restrição à casualização) constituíram os tratamentos da subparcela, e o tempo (também com restrição a casualização) os tratamentos da sub-subparcela (Figura 4A-B).



Figura 4. Experimento montado. A. Visão lateral. B. Visão frontal.

Os diferentes tratamentos avaliados neste estudo são apresentados no Quadro 1.

Quadro 1. Descrição dos diferentes tratamentos do experimento

Tratamento	Identificação	Fontes de Variação
1	(H ₂ O)	Água
2	(H ₂ O/Fe)	Água + Fe
3	(Sol.A/Fe)	Solução A+Fe
4	(Sol.A/Fe/IB)	Solução A+ Fe + Inóculo de Bactérias ¹
5	(Sol.A/Fe/IB/P)	Solução A+ Fe + Inóculo de Bactérias + Fósforo ²

1. Volume de Inóculo de bactérias correspondendo a 5% do volume de solução A da lâmina de inundação, com concentração de aproximadamente 10⁸ células/mL.
2. Como fonte de fósforo foi adicionado superfosfato triplo, em proporção determinada para atender a relação molar de Fe:P de 1:1.

O objetivo da adição de inóculo de bactérias foi proporcionar um aumento na cinética de oxidação dos sulfetos e, conseqüentemente, elevar os teores de ferro (III) na lâmina de inundação, já que as mesmas são catalisadoras da reação de oxidação do Fe²⁺ a Fe³⁺.

Com a adição do superfosfato triplo, buscou-se fornecer fósforo suficiente para reagir com os óxidos de ferro, favorecendo assim, a estabilização dos precipitados responsáveis pela microencapsulação, e conseqüente inativação reativa dos sulfetos presentes no minério.

A quantidade de superfosfato triplo foi determinada para satisfazer a relação molar de Fe:P de 1:1. Para isso foi realizada a dosagem dos teores de ferro na lâmina de inundação e de fósforo no superfosfato triplo.

A dosagem de fósforo nas amostras de superfosfato triplo foi realizada, em triplicata, por ataque ácido em forno de microondas, modelo DGT 100 – Plus, na proporção de 1:28 – amostra:solução. Previamente à digestão, a amostra foi seca a 65 °C em estufa de circulação de ar forçada, moída e passada em peneira de 0,0526 mm (270 mesh). Cada tubo de digestão recebeu de 0,2300 a 0,2500 g de superfosfato triplo, 1 mL de HCl e 6 mL de HNO₃, e então foram submetidos ao aquecimento nas potências de 450, 900 e 800 W durante 15, 25 e 15 minutos, respectivamente. Posteriormente a digestão, os extratos foram filtrados em papel de filtro rápido para balões de 50 mL, completando-se os volumes com água destilada. Nos extratos

obtidos foram dosados os teores de ferro e fósforo por espectrofotometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Foram adicionados ao tratamento cinco (Sol.A/Fe/IB/P) 72,7 e 8,75 g de superfosfato triplo no primeiro e terceiro ciclos, respectivamente. O superfosfato triplo foi adicionado 80 dias após o início de cada ciclo de oxidação.

3.5. CONDUÇÃO DO EXPERIMENTO

Os tratamentos passaram por três ciclos de oxidação, períodos em que as pilhas permaneceram inundadas, intercalados por períodos de drenagem. Cada um destes ciclos teve duração mínima de dois meses, suficientes para que as bactérias atingissem a sua taxa de crescimento máxima, e cada período de drenagem com duração em torno de 30 dias.

Foram realizadas coletas semanais da lâmina de inundação, nos pontos 1 e 2 (Figura 2), para análises químicas e, após as coletas, o volume de água evaporada foi repostado.

Em todas as unidades dos tratamentos, duas semanas antes da drenagem das pilhas, o pH foi elevado acima de quatro com Ca(OH)_2 , objetivando a precipitação dos minerais neoformados durante o ciclo de oxidação. Antes desta adição, foram retirados, em cada unidade, volumes de um litro da lâmina de inundação, de forma que houvesse inóculo bacteriano adaptado para o próximo período de inundação oxidativa.

Uma semana antes de iniciar um novo ciclo, as pilhas foram inundadas com água para remoção dos sulfatos cristalizados na superfície das mesmas. Após a inundação, que teve duração de um dia, as pilhas foram drenadas e permaneceram secando até o início do ciclo seguinte.

3.6. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA LÂMINA DE INUNDAÇÃO

3.6.1. pH E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Semanalmente foram realizadas medidas de condutividade elétrica e pH nos pontos um e dois das pilhas (Figura 2) utilizando aparelhos Digimed modelo DM-3, para condutividade elétrica, e DM-2 para pH.

3.6.2. FE, MN, AL, ZN, NI, CD, CU, S E AS

Foram determinados os teores de Fe, Mn, Al, Zn, Ni, Cd, Cu, S e As em amostras das lâminas de inundação, previamente diluídas com uma mistura de ácido clorídrico:água (1:1,5 v/v), por espectrofotometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

3.7. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS SULFETOS CONCENTRADOS E DOS MINERAIS SECUNDÁRIOS PRECIPITADOS

3.7.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS – X

Os sulfetos concentrados a partir do substrato e os precipitados coletados após a drenagem das pilhas foram submetidos à difratometria de raios-X, em difratômetro Rigaku, equipado com monocromador, com tubo de cobalto ($K\alpha - 1,789$), de 5 a 70 graus 2θ , com velocidade de 1 grau por minuto.

Os difratogramas foram interpretados manualmente com o auxílio de tabelas de picos de difração dos minerais registrados no Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS, 1974).

3.7.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Após o terceiro ciclo de oxidação, os sulfetos concentrados contidos dentro dos recipientes porosos foram submetidos à observação em microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL–JSM–840A. Com isso pôde-se fotografar e realizar uma análise visual dos vários grânulos de pirita presentes na amostra, o que permitiu inferir sobre as formas e tamanhos médios dos grânulos, além da precipitação de óxidos de ferro sobre os mesmos.

3.8. MORFOMETRIA DE CORTES IMPREGNADOS DAS PILHAS INDEFORMADAS

Após o término do experimento, foi escolhida uma repetição de cada tratamento para estudo micromorfológico. As pilhas foram secas e impregnadas com resina e, posteriormente, cada uma foi seccionada transversalmente, no sentido do

seu comprimento, dividindo-a ao meio, o que possibilitou a confecção de lâminas de micromorfologia, as quais foram polidas sucessivamente em disco de nylon com pasta diamantada.

As lâminas foram escaneadas, em escaner HP scanjet 8250, a 1.200 dpi e nas imagens obtidas foram quantificados os óxidos de ferro precipitados, por coloração, com auxílio do software Quantpore v. 1.0 desenvolvido por Vale *et al.* (2003).

Foram selecionados o canal de saturação e o threshold de 133 para a quantificação, já que eles melhor representaram a faixa de coloração dos óxidos de ferro. Esta quantificação foi feita em cada lâmina, baseada em um plano de corte, e posteriormente expressa em porcentagem da área total.

Com as lâminas, também foram montados mosaicos dos perfis das pilhas, os quais foram convertidos em imagens binárias (preto e amarelo), o que permitiu visualizar a distribuição da precipitação dos minerais secundários.

3.9. TESTE DE ESTABILIDADE DA ENCAPSULAÇÃO DA PIRITA

Após o término do segundo ciclo de oxidação, nas mesmas repetições de cada tratamento escolhidas para a análise micromorfológica, foram retirados os recipientes porosos para testar a estabilidade das camadas de óxidos de ferro formadas na superfície dos sulfetos concentrados. As amostras foram secas ao ar e armazenadas em dessecador até a montagem deste experimento.

Posteriormente, foram montadas colunas com as amostras de sulfetos concentrados de acordo com o esquema da Figura 5. Em uma seringa, com volume de 20 mL, foi colocado papel de filtro rápido e lã de vidro, para evitar a perda de material durante a execução do experimento. Sobre a lã de vidro foi adicionada uma amostra de sulfetos concentrados com peso entre 48 a 52 mg, que foi coberta com uma camada de lã de vidro e, sobre esta, foi colocado papel de filtro para garantir uma distribuição uniforme da solução. A lã de vidro utilizada foi previamente lavada com ácido nítrico a 10 % e seca em estufa de circulação de ar forçada a uma temperatura de 65 °C.

O Teste foi realizado com três repetições, onde a massa de pirita proveniente de cada tratamento foi lixiviada com H₂O, HCl e H₂O₂ sucessivamente.

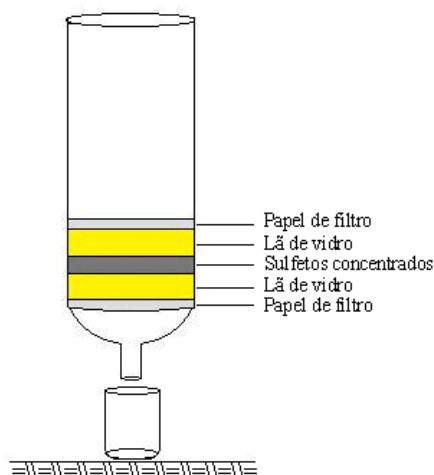


Figura 5. Esquema das colunas para teste de estabilidade da encapsulação de pirita.

Para testar a estabilidade das camadas de óxidos neoformadas na superfície da pirita foi utilizada, na seguinte ordem, água deionizada, HCl 2 mol L^{-1} e H_2O_2 $0,145 \text{ mol L}^{-1}$. Em cada coluna foram adicionados 5 mL de solução e após 30 minutos, tempo de contato com a pirita, este volume foi retirado para análises químicas. Este procedimento foi repetido dez vezes, perfazendo um total de 300 minutos para cada solução. Nas soluções coletadas, na base da coluna, foram dosados os teores de ferro e enxofre por espectrofotometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Apesar da tentativa de concentrar os sulfetos, ainda permaneceram minerais silicatados como impurezas. Portanto, após o teste de estabilidade foi necessário digerir as amostras de sulfetos concentrados para determinar o peso real de pirita, o que permitiu expressar os teores de ferro e enxofre por grama de pirita.

As amostras foram então submetidas a uma digestão ácida em forno de microondas, modelo DGT 100 – Plus, na proporção de 1:240 – amostra:solução. Cada tubo de digestão recebeu uma massa de amostra e uma mistura de 1:3:2 de ácido nítrico, ácido clorídrico e ácido fluorídrico, e então foram submetidos ao aquecimento nas potências de 300, 400, 600 e 800 W durante 15, 15, 15 e 20 minutos, respectivamente. Posteriormente a digestão, os extratos foram filtrados em papel de filtro rápido para balões de 50 mL, completando-se os volumes com água destilada. Os teores de ferro e enxofre também foram determinados por espectrofotometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DO SUBSTRATO

Os resultados da análise química do substrato (CTB 2) são apresentados no Quadro 2. Abraão (2002) trabalhou com minério em filito da mesma fonte e encontrou teores de enxofre e ferro da mesma ordem. Os teores dos demais elementos diferiram de forma marcante daqueles apresentados por Abraão (2002).

Quadro 2. Resultados de análise química dos elementos totais do substrato B2 (n = 3)

Teores								
Fe	S	Al	Mn	As	Zn	Ni	Cd	Cu
----- dag kg ⁻¹ -----			-----µg g ⁻¹ -----					
3,25	1,63	4,92	177,09	2834,69	182,53	10,81	nd*	nd
±0,05	±0,02	±0,06	±5,95	±72,48	±26,66	±3,66		

*nd - valores abaixo do limite de detecção do aparelho.

Na figura 6 é apresentado o difratograma de Raios-X referente à amostra de substrato. Embora os sulfetos como pirita e arsenopirita estejam presentes na amostra, não foram detectados, provavelmente devido à baixa presença. Foram identificados apenas picos de difração de muscovita, quartzo, caulinita e jarosita.

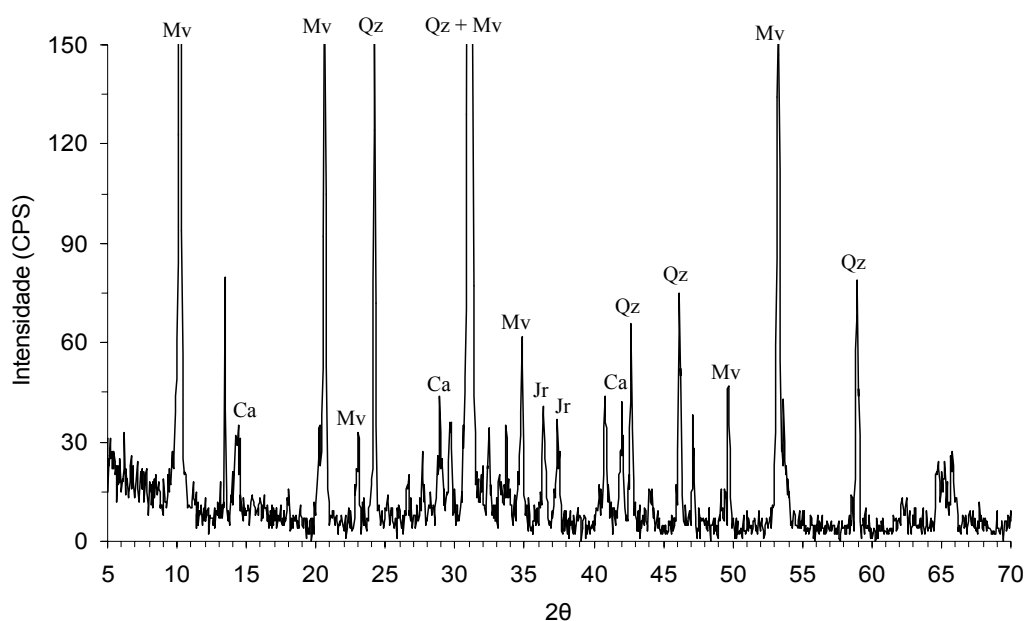


Figura 6. Difratograma de Raios-X referente à amostra de substrato. Radiação K α Co. Qz: Quartzo; Mv: Muscovita; Pi: Pirita; Ca: Caulinita; Jr: Jarosita.

4.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA LÂMINA DE INUNDAÇÃO

4.2.1. PH E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Os valores de pH, no ponto um (fora da pilha), ficaram abaixo de 2,75 em todos os tratamentos durante o primeiro ciclo (Figura 7A). No início deste ciclo os tratamentos um (H₂O) e dois (H₂O/Fe) apresentaram valores iniciais de pH em torno de 2,6, enquanto os tratamentos três (Sol.A/Fe), quatro (Sol.A/Fe/IB) e cinco (Sol.A/Fe/IB/P) tiveram valores próximos de 2,0.

Até os 35 dias de inundação, os valores de pH dos tratamentos com solução A se aproximaram dos valores de pH dos tratamentos com água, ou seja, houve consumo de acidez, sendo mais pronunciado no tratamento três (Sol.A/Fe). Este comportamento, possivelmente, se deve à oxidação química e microbiológica do íon ferroso (equação 2).

No tratamento cinco (Sol.A/Fe/IB/P), a adição de fósforo causou uma redução no valor de pH, que em seguida voltou a aumentar terminando o ciclo em torno de 2,2. A oxidação de íons ferrosos a íons férricos pode ter sido intensificada pela adição de fósforo, visto que este elemento favorece o crescimento bacteriano. Consequentemente, com o incremento de íons férricos em solução, o produto de solubilidade do Fe³⁺ foi excedido, causando a precipitação deste elemento como hidróxido de ferro e gerando acidez (equação 3).

No início do segundo ciclo houve uma diferença de 1,5 unidades nos valores de pH entre os tratamentos com água e solução A (Figura 7B). Essa diferença diminuiu, ao longo do ciclo, chegando a 0,8 unidades no término deste.

A diferença de pH, entre o grupo dos tratamentos com água e os tratamentos com solução A, aumentou no terceiro ciclo (Figura 7C), mas mostrou uma certa tendência a diminuir ao longo do tempo. A oxidação bacteriana seguida da hidrólise do Fe³⁺ provavelmente é responsável pelos menores valores de pH nos tratamentos quatro (Sol.A/Fe/IB) e cinco (Sol.A/Fe/IB/P).

No ponto dois (dentro da pilha), os tratamentos apresentaram o mesmo comportamento do ponto um, porém a diferença entre os grupos de tratamentos, com água e solução A, foi de menor amplitude (Figura 8A-C). No tratamento cinco (Sol.A/Fe/IB/P), observou-se um efeito de “amortecimento” quando foi adicionado superfosfato triplo, uma vez que a queda no valor de pH, neste ponto, foi menor que

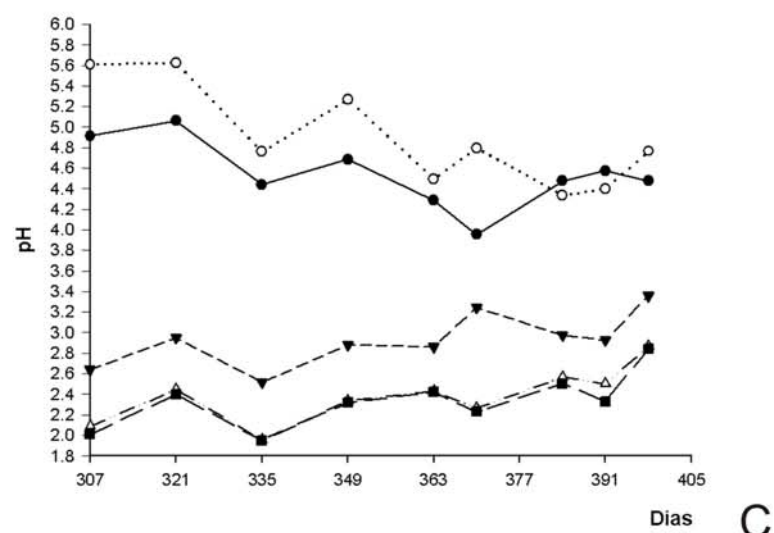
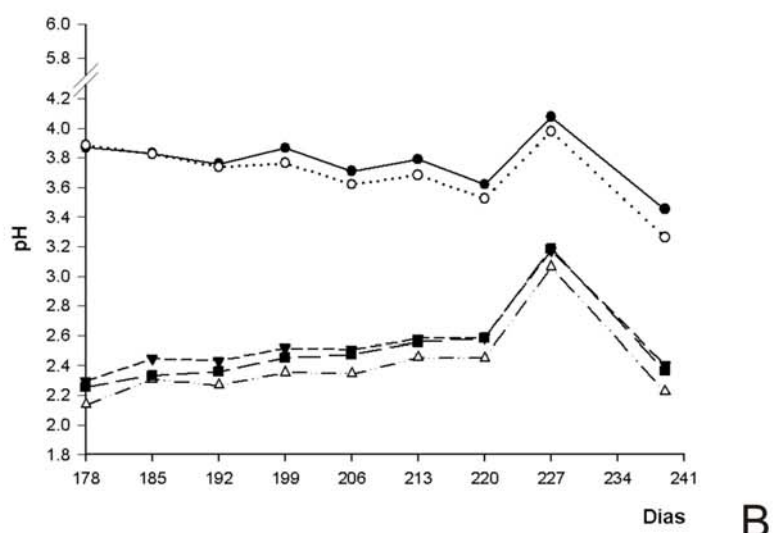
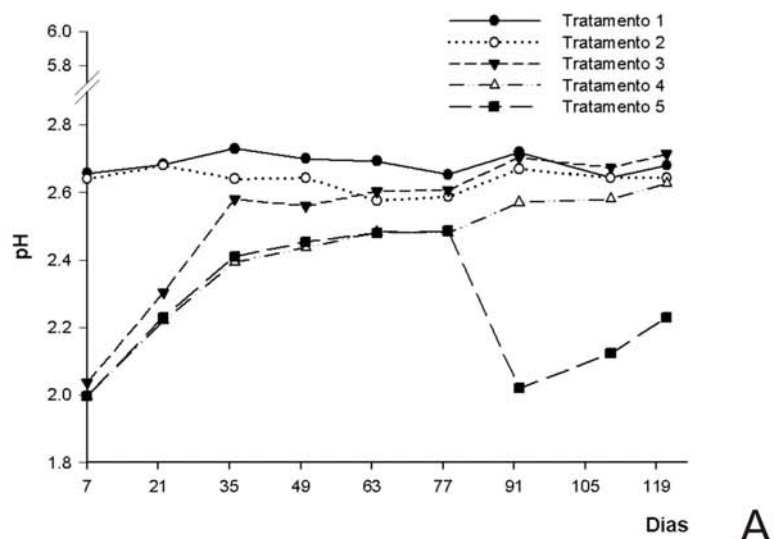


Figura 7. Valores médios de pH no ponto um (fora da pilha). A. 1º ciclo de oxidação. B. 2º ciclo de oxidação. C. 3º ciclo de oxidação.

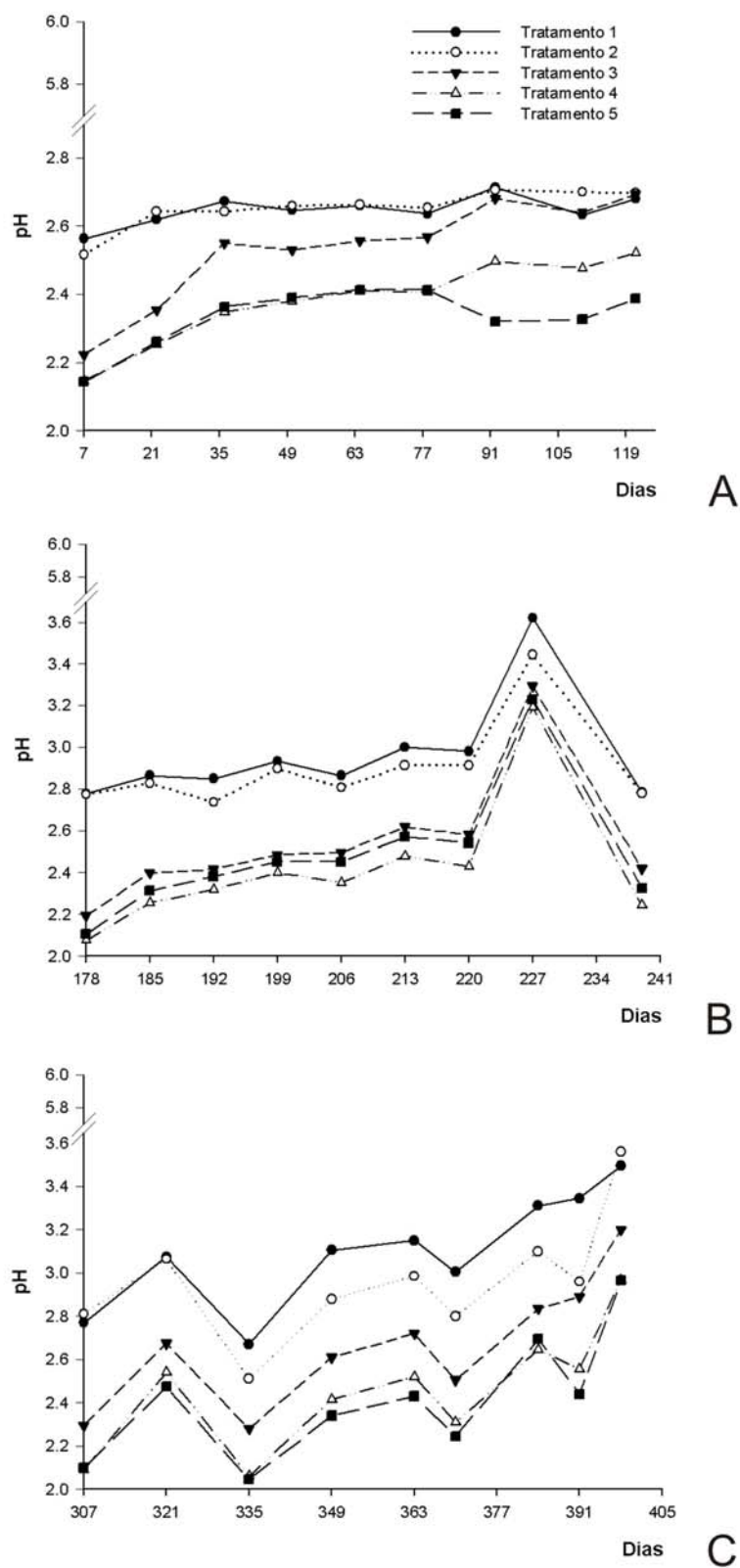


Figura 8. Valores médios de pH no ponto dois (interior da pilha). A. 1º ciclo de oxidação. B. 2º ciclo de oxidação. C. 3º ciclo de oxidação.

no ponto um. Isto ocorreu porque a adição do superfosfato triplo foi realizada diretamente na lâmina de inundação, o que promoveu uma maior alteração no ponto um, uma vez que o ponto dois se encontra em um nível mais interno da pilha.

De forma geral, nos tratamentos com água, os valores de pH aumentaram ao longo dos ciclos e foram superiores aos tratamentos com solução A, que apresentaram uma taxa de acréscimo de pH menor. Esta diferenciação entre os tratamentos pode ter sido causada pela solução A do meio de cultura TK, que apresenta pH ajustado para 1,8. Os valores mais altos de pH dos tratamentos um (H₂O) e dois (H₂O/Fe) também podem ter sido causados pelo hidróxido de cálcio residual do choque de pH.

A condutividade elétrica, no ponto um (fora da pilha), apresentou valores mais elevados nos tratamentos três (Sol.A/Fe), quatro (Sol.A/Fe/IB) e cinco (Sol.A/Fe/IB/P). No início do primeiro ciclo, a diferença entre estes tratamentos com os demais foi superior a 5 mS cm⁻¹ (Figura 9A). No entanto, ao longo do ciclo, esta diferença diminuiu tendendo a se igualar entre os tratamentos. Após a adição de fósforo, o tratamento cinco (Sol.A/Fe/IB/P) se diferenciou dos outros tratamentos, mas no decorrer do tempo a condutividade elétrica voltou a diminuir, e a diferença desse tratamento, com os demais, foi atenuada.

No segundo ciclo, os tratamentos com solução A também apresentaram valores de condutividade elétrica superiores ao grupo dos tratamentos com água (Figura 9B). Observou-se uma ligeira queda nos valores de condutividade elétrica no grupo de tratamentos com solução A.

No terceiro ciclo, novamente pôde-se observar uma diferenciação entre tratamentos com solução A e os tratamentos com água (Figura 9C), sendo que a maior amplitude foi entre os tratamentos com solução A e o tratamento dois (H₂O/Fe). Neste tratamento a condutividade elétrica manteve-se baixa, em torno de 1,5 mS cm⁻¹, até o final do ciclo, o que o distinguiu do tratamento um (H₂O). O tratamento três (Sol.A/Fe) apresentou valores de condutividade elétrica inferiores aos tratamentos quatro (Sol.A/Fe/IB) e cinco (Sol.A/Fe/IB/P).

Os valores de condutividade elétrica, no ponto dois (interior da pilha), em todos os tratamentos (Figura 10A-C), apresentaram comportamentos semelhantes ao do ponto um (Figura 9A-C), porém foram ligeiramente superiores nos tratamentos um (H₂O) e dois (H₂O/Fe), em todos os ciclos.

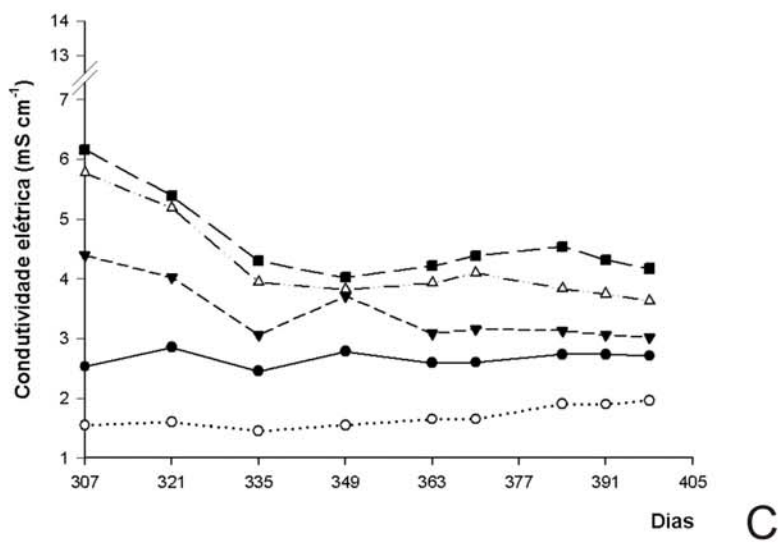
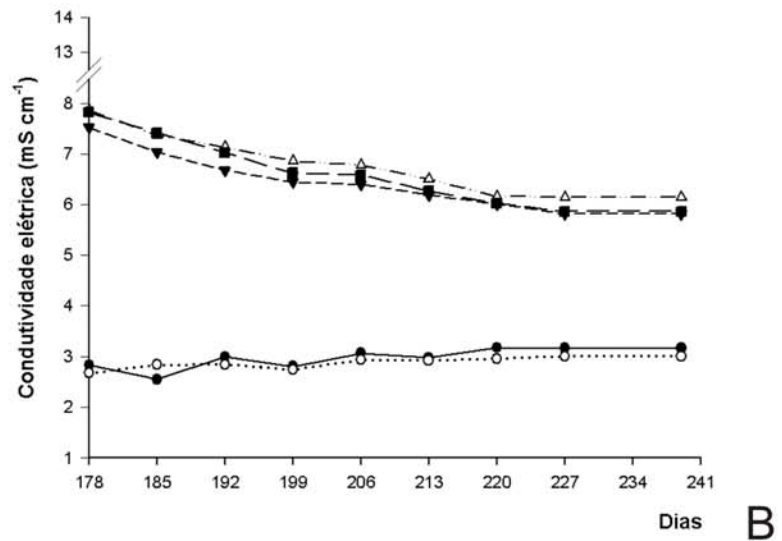
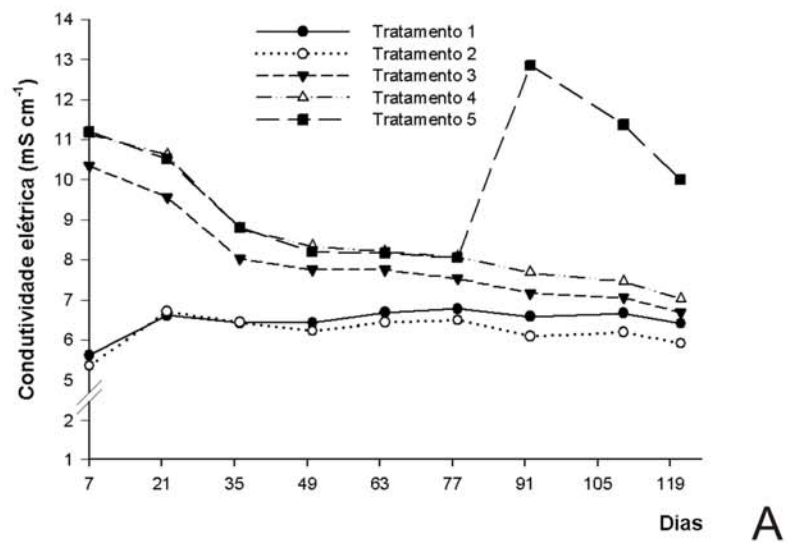


Figura 9. Valores médios de condutividade elétrica no ponto um (fora da pilha). A. 1^o ciclo de oxidação. B. 2^o ciclo de oxidação. C. 3^o ciclo de oxidação.

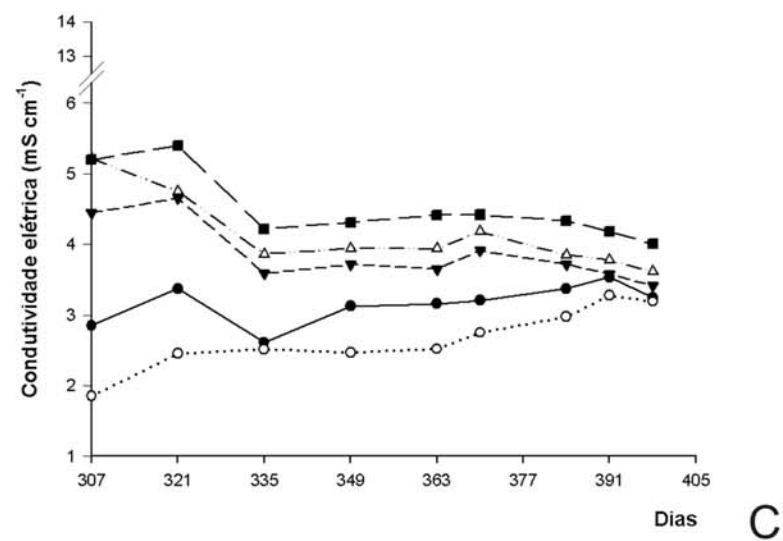
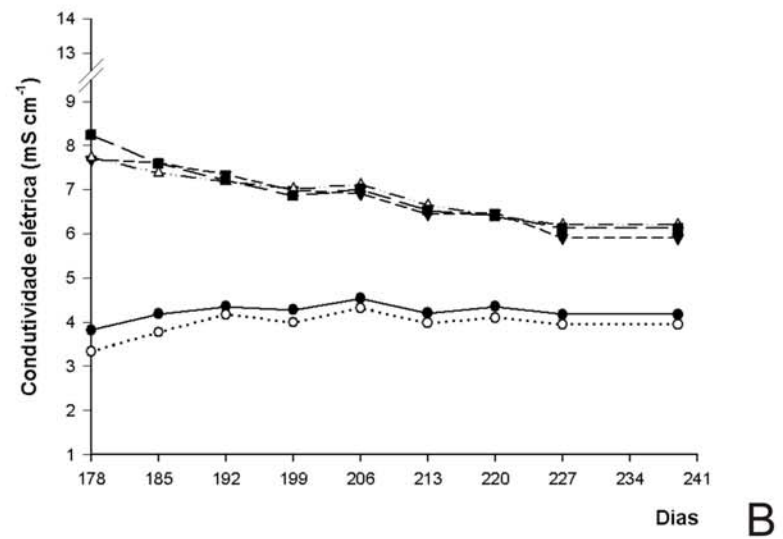
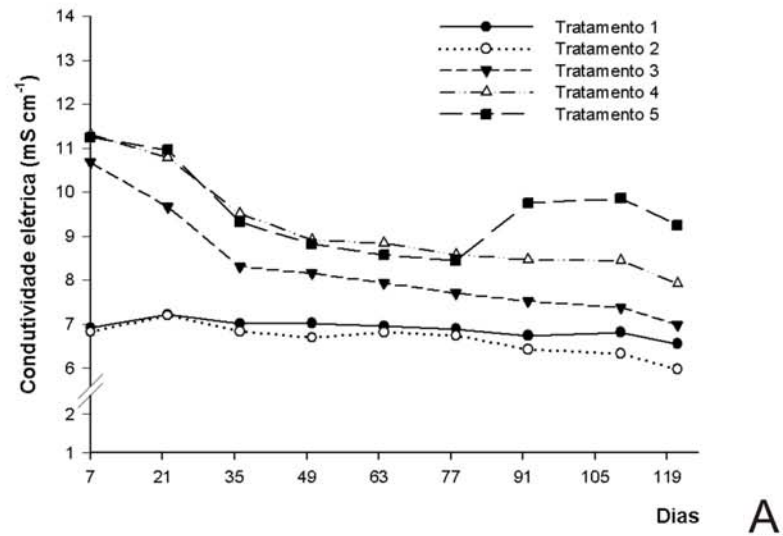


Figura 10. Valores médios de condutividade elétrica no ponto dois (interior da pilha).
 A. 1º ciclo de oxidação. B. 2º ciclo de oxidação. C. 3º ciclo de oxidação.

De modo geral, os tratamentos com solução A apresentaram valores de condutividade elétrica maiores do que os tratamentos com água. Essa diferença foi causada pelos sais que compõem a solução A. Em todos os tratamentos os valores diminuíram notadamente de um ciclo para outro.

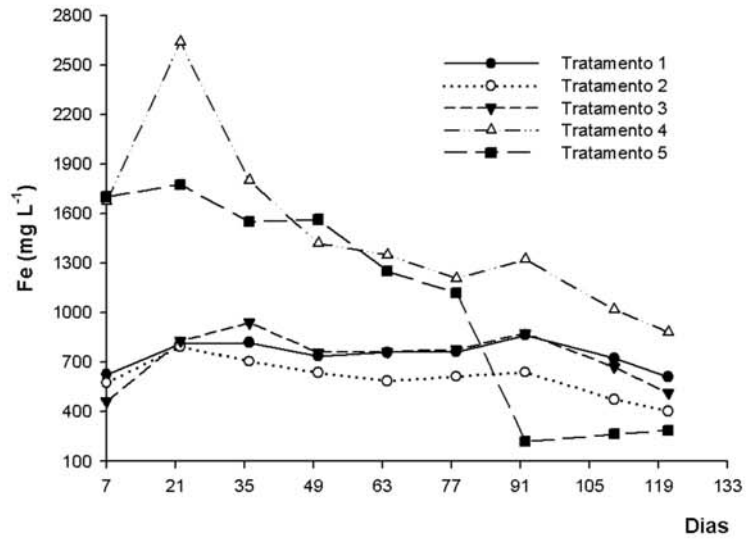
4.2.2. FERRO E ENXOFRE

Os teores de ferro, no primeiro ciclo, ponto um (fora da pilha), dos tratamentos quatro (Sol.A/Fe/IB) e cinco (Sol.A/Fe/IB/P) foram bem superiores aos dos tratamentos um (H₂O), dois (H₂O/Fe) e três (Sol.A/Fe), chegando a uma diferença superior a 900 mg L⁻¹ (Figura 11A). A partir do vigésimo dia houve uma diferenciação entre os tratamentos com água, sendo que o tratamento dois (H₂O/Fe) apresentou teores de ferro inferiores ao um (H₂O), na ordem de 200 mg L⁻¹, permanecendo assim até o final do ciclo.

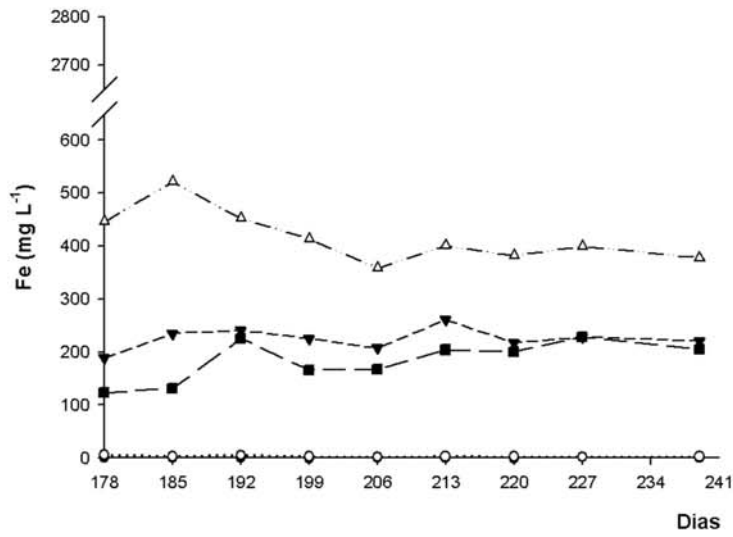
Entre os tratamentos com solução A, o três (Sol.A/Fe) apresentou teores de ferro bem inferiores aos tratamentos em que houve inoculação de bactérias. No tratamento cinco (Sol.A/Fe/IB/P), após a adição de fósforo, os teores de ferro reduziram de 1.120 mg L⁻¹ para 200 mg L⁻¹. Portanto, o fósforo adicionado removeu ferro da solução mesmo em pH baixo, fazendo este tratamento diferir marcadamente do tratamento quatro (Sol.A/Fe/IB), que também possuía inoculação bacteriana. Estes dados corroboram os dados de pH, sugerindo uma oxidação bacteriana do íon ferroso ao íon férrico e, conseqüentemente, a precipitação deste último como compostos de ferro (p.e. jarosita, zomoloquita, etc).

No segundo ciclo (Figura 11B), os teores de ferro nos tratamentos um (H₂O) e dois (H₂O/Fe) ficaram abaixo de 5 mg L⁻¹, enquanto o tratamento quatro (Sol.A/Fe/IB) apresentou os maiores teores. Observa-se que neste ciclo, o tratamento cinco (Sol.A/Fe/IB/P) ainda continuou com teores de ferro bem inferiores ao tratamento quatro (Sol.A/Fe/IB).

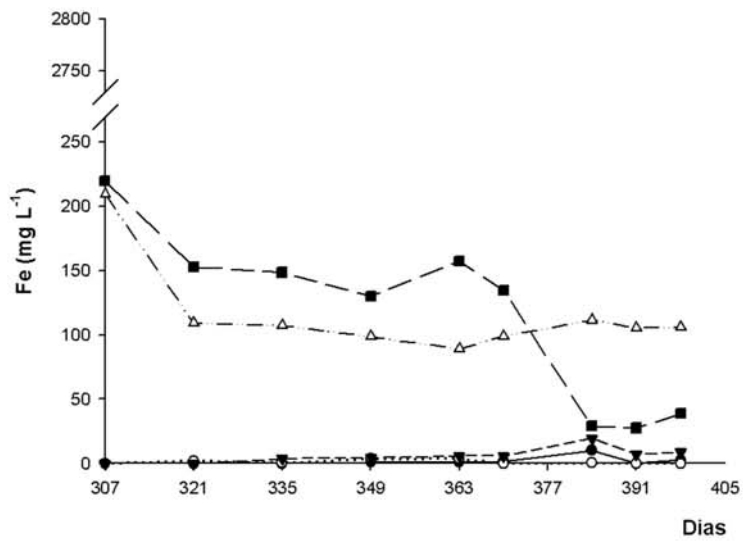
No terceiro ciclo (Figura 11C), os teores de ferro dos tratamentos um (H₂O), dois (H₂O/Fe) e três (Sol.A/Fe) ficaram abaixo de 20 mg L⁻¹, ao longo de todo ciclo. Já nos tratamentos quatro (Sol.A/Fe/IB) e cinco (Sol.A/Fe/IB/P), os teores ficaram em torno de 200 mg L⁻¹, no início do ciclo, e foram diminuindo com o passar do tempo, sendo que, no último, novamente ocorreu uma maior redução após a adição de fósforo.



A



B



C

Figura 11. Teores médios de ferro no ponto um (fora da pilha). A. 1º ciclo de oxidação. B. 2º ciclo de oxidação. C. 3º ciclo de oxidação.

De forma geral, os tratamentos quatro (Sol.A/Fe/IB) e cinco (Sol.A/Fe/IB/P) apresentaram maiores teores de ferro em solução, em relação aos outros tratamentos, em todos os ciclos. Uma exceção foi o tratamento cinco (Sol.A/Fe/IB/P) onde, no segundo ciclo, o ferro manteve-se precipitado, apesar dos baixos valores de pH.

Do início do experimento até o final, houve uma redução nos teores de ferro de 100,00 %, 99,55 %, 98,15 %, 97,73 % e 93,66 % nos tratamentos dois, um, três, quatro e cinco, respectivamente.

Os teores de ferro, no ponto dois (interior da pilha), durante o primeiro ciclo (Figura 12A), foram maiores nos tratamentos quatro (Sol.A/Fe/IB) e cinco (Sol.A/Fe/IB/P), quando comparados com os tratamentos um (H₂O), dois (H₂O/Fe) e três (Sol.A/Fe), chegando a uma diferença superior a 1.200 mg L⁻¹. Para estes últimos tratamentos, os teores de ferro foram superiores aos teores encontrados no ponto um (fora da pilha, Figura 11A), que não ultrapassaram 940 mg L⁻¹.

Entre os tratamentos um (H₂O) e dois (H₂O/Fe), a diferenciação nos teores de ferro só ocorreu a partir do sexagésimo dia, chegando até 100 mg L⁻¹ no final do ciclo. Diferente do que ocorreu no ponto um, onde essa diferenciação ocorreu a partir do vigésimo dia.

Dos tratamentos com solução A, o tratamento três (Sol.A/Fe) apresentou teores de ferro inferiores aos outros tratamentos, o que também foi observado no ponto um. No tratamento cinco (Sol.A/Fe/IB/P) após a adição de fósforo os teores de ferro reduziram de 1.126 mg L⁻¹ para 743 mg L⁻¹, o que mostra que houve um efeito de amortecimento quando comparado com a redução dos teores de ferro no ponto um.

Ao longo do primeiro ciclo, os teores de ferro diminuíram em todos os tratamentos, porém a redução foi mais expressiva nos tratamentos quatro (Sol.A/Fe/IB) e cinco (Sol.A/Fe/IB/P), de 2.583 para 909 mg L⁻¹ e de 2.336 para 447 mg L⁻¹, respectivamente.

No segundo ciclo (Figura 12B), os teores de ferro do tratamento quatro (Sol.A/Fe/IB) foram superiores aos dos tratamentos três (Sol.A/Fe) e cinco (Sol.A/Fe/IB/P). Este mesmo comportamento foi observado no ponto um, porém com uma amplitude maior. Em todos os tratamentos os teores reduziram ao longo do ciclo.

No terceiro ciclo (Figura 12C), os teores de ferro dos tratamentos com água ficaram abaixo de 40 mg L⁻¹, não havendo diferenciação entre eles. Já os tratamentos

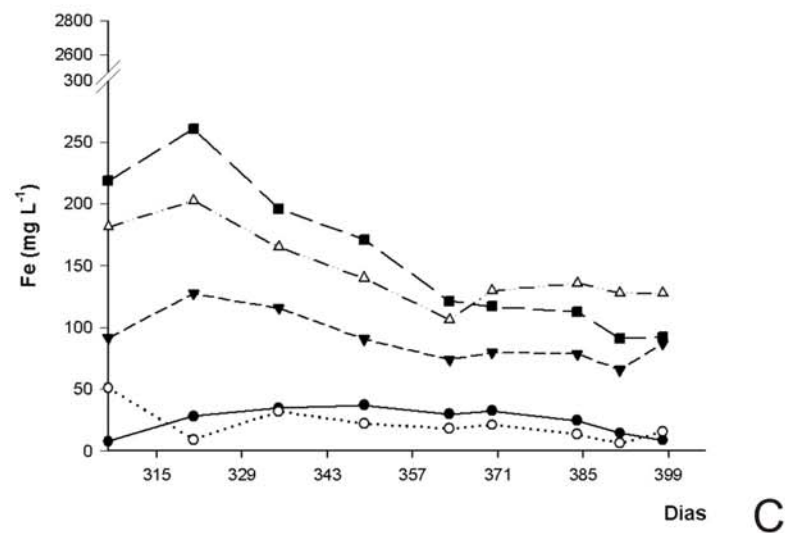
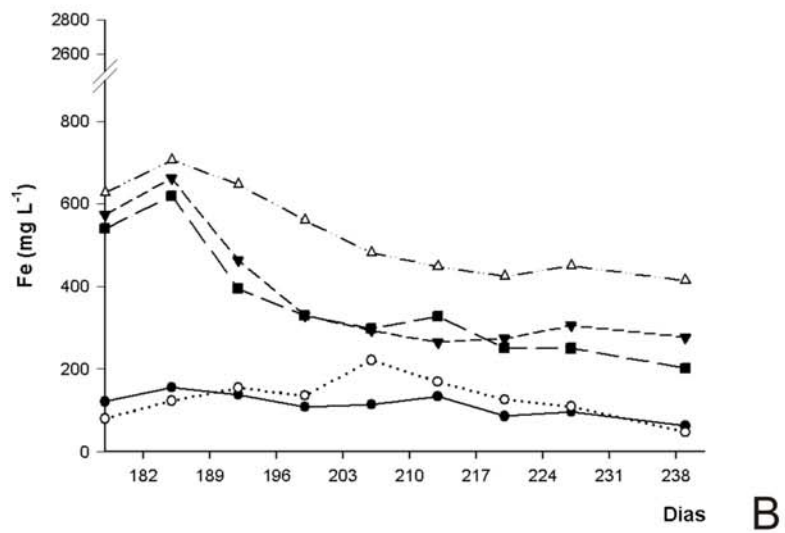
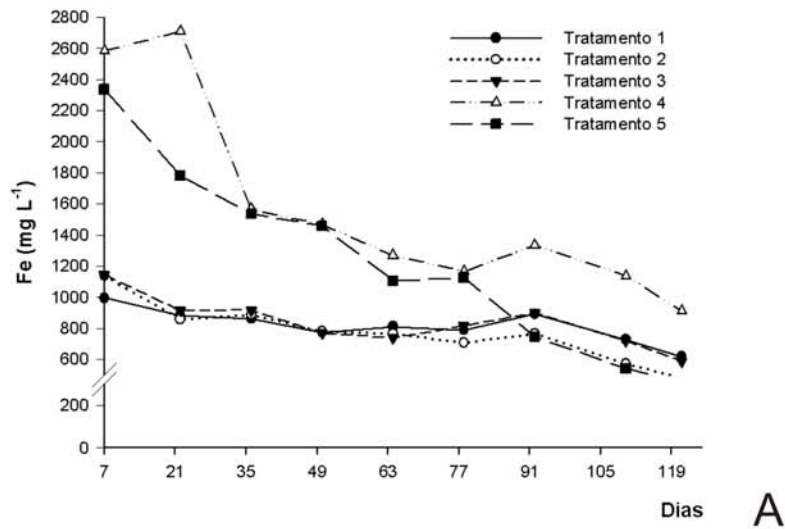


Figura 12. Teores médios de ferro no ponto dois (interior da pilha). A. 1º ciclo de oxidação. B. 2º ciclo de oxidação. C. 3º ciclo de oxidação.

com solução A apresentaram teores iniciais entre 80 e 260 mg L⁻¹, e diminuíram ao longo do ciclo.

Em geral, os tratamentos com solução nutritiva apresentaram maiores teores de ferro em solução do que os tratamentos com água, em todos os ciclos. Uma ressalva foi o tratamento três (Sol.A/Fe), em que os teores de ferro foram semelhantes ao dos tratamento um (H₂O) e dois (H₂O/Fe), no primeiro ciclo.

Os teores de ferro no ponto dois (interior da pilha, Figura 12A-C) foram superiores aos do ponto um (fora da pilha, Figura 11 A-C), em todos os tratamentos e ao longo dos três ciclos. No ponto dois (interior da pilha), também houve uma redução de 99,13 %, 98,62 %, 95,07 %, 93,05 % e 92,42 %, nos teores de ferro dos tratamentos um, dois, quatro, cinco e três, respectivamente.

A redução dos teores de ferro em solução, tanto no ponto um, quanto no ponto dois, sugere a precipitação de compostos de Fe³⁺ como jarositas e óxidos. Os baixos teores de ferro determinados na lâmina de inundação após a elevação do pH, no final de cada ciclo de oxidação, também sustentam essa hipótese.

Os teores de enxofre, no ponto um (fora da pilha), do primeiro ciclo, foram maiores nos tratamentos com solução A (Figura 13A). Apesar desta solução apresentar teores de enxofre da ordem de 294,43 mg L⁻¹, devido aos sais de sulfato, a diferença entre os tratamentos com solução A e água foi bem superior a este valor.

No início do ciclo, os teores de enxofre do tratamento três (Sol. A/Fe) foram superiores ao do tratamento um (H₂O), sendo que esta diferença pode ser atribuída ao enxofre presente na solução A. Ao longo do ciclo esta diferença aumentou e, a partir do nonagésimo dia, os teores de enxofre, em todos os tratamentos, reduziram consideravelmente. No tratamento dois (H₂O/Fe) os teores de enxofre foram inferiores ao tratamento um (H₂O). Após o quinquagésimo dia, a diferença entre eles aumentou, permanecendo assim até o final do ciclo.

Um aspecto interessante que deve ser destacado é o comportamento da curva de enxofre em solução. Os teores de enxofre aumentaram até o trigésimo dia e posteriormente declinaram até o quinquagésimo dia. A partir daí, estes teores se elevaram novamente, até o nonagésimo dia, e reduziram consideravelmente até o fim do ciclo. Este comportamento foi observado em todos os tratamentos.

No segundo ciclo, a diferença nos teores de enxofre entre os tratamentos com solução A e os com água aumentou, chegando a valores superiores a 1.000 mg L⁻¹

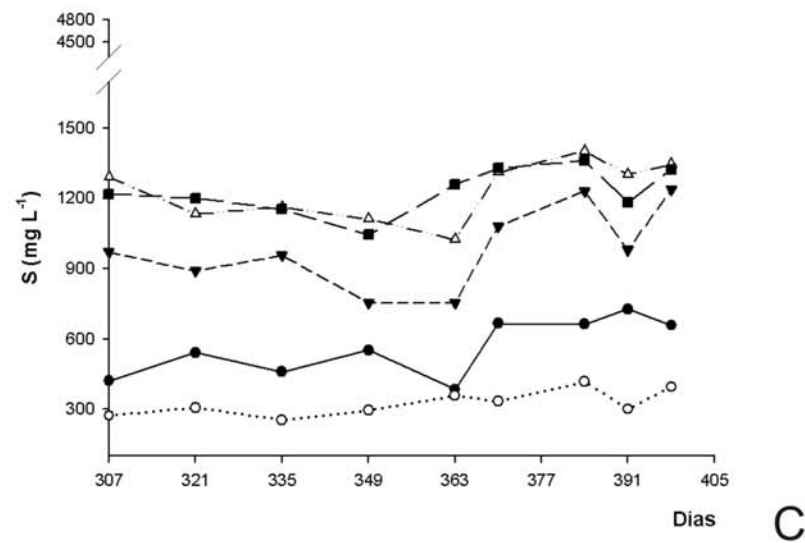
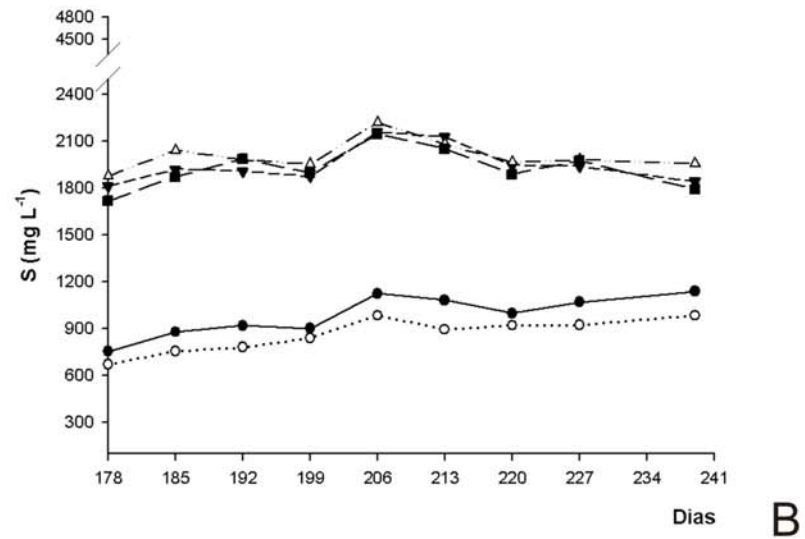
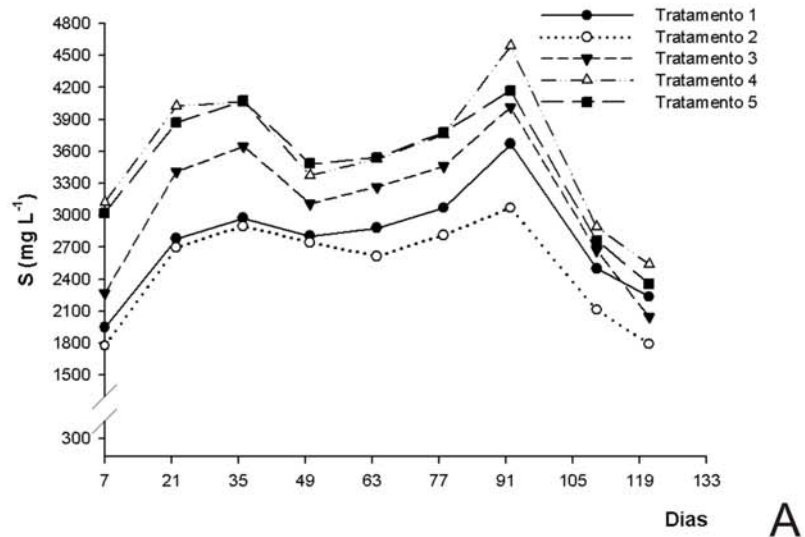


Figura 13. Teores médios de enxofre no ponto um (fora da pilha). A. 1º ciclo de oxidação. B. 2º ciclo de oxidação. C. 3º ciclo de oxidação.

(Figura 13B). Nos tratamentos um (H₂O) e dois (H₂O/Fe) estes teores aumentaram ao longo do ciclo, enquanto que nos outros tratamentos, houve pouca variação.

No terceiro ciclo, os tratamentos quatro (Sol.A/Fe/IB) e cinco (Sol.A/Fe/IB/P) apresentaram os maiores teores de enxofre, em relação aos outros tratamentos, e o tratamento dois (H₂O/Fe), os menores teores (Figura 13C).

Entre os tratamentos com água, que no primeiro e segundo ciclos tiveram teores de enxofre próximos, no terceiro ciclo houve uma diferenciação entre eles, com valores superiores a 150 mg L⁻¹.

Os tratamentos quatro (Sol.A/Fe/IB) e cinco (Sol.A/Fe/IB/P) tiveram teores de enxofre semelhantes, ao longo dos ciclos e em todos os ciclos. Esse mesmo comportamento foi observado nos teores de ferro, exceto no segundo ciclo e após a adição de fósforo (Figura 11).

Em todos os tratamentos, os teores de enxofre, em solução, foram bem superiores aos de ferro, em solução. Isso pode ser um indicativo de que o ferro foi removido da solução por precipitação.

Ao longo do experimento, houve uma redução de 77,8 %, 66,2 %, 56,3 %, 45,5 % e 43,1 % nos teores de enxofre nos tratamentos dois, um, cinco, três e quatro, respectivamente.

No ponto dois (dentro da pilha), os teores iniciais de enxofre, no primeiro ciclo (Figura 14A), foram superiores aos teores determinados no ponto um (fora da pilha). Houve uma redução considerável destes teores até o fim do ciclo.

A mesma diferenciação entre os grupos de tratamentos com solução A e água, observadas no ponto um, foram notadas também dentro da pilha, porém com amplitudes diferentes.

Do início do experimento até o final, houve uma redução de 79,7 %, 75,3 %, 67,0 %, 63,0 % e 55,8 %, nos teores de enxofre dos tratamentos um, dois, quatro, cinco e três, respectivamente. Observa-se que nos tratamentos um e dois ocorreram as maiores reduções nos teores de enxofre. Este mesmo comportamento foi verificado para os teores de ferro.

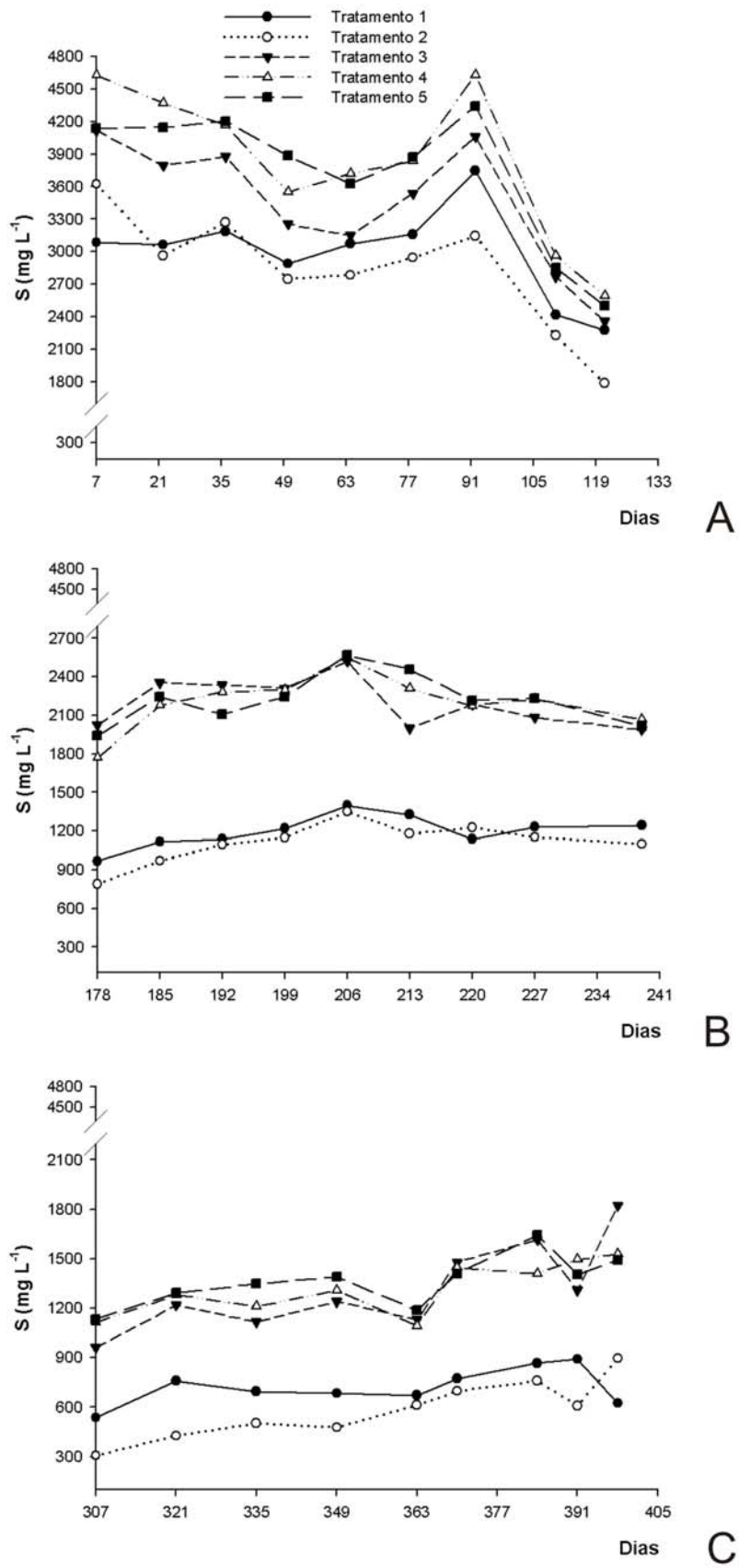


Figura 14. Teores médios de enxofre no ponto dois (interior da pilha). A. 1º ciclo de oxidação. B. 2º ciclo de oxidação. C. 3º ciclo de oxidação.

4.2.3. ARSÊNIO, MANGANÊS, ALUMÍNIO, ZINCO, NÍQUEL, CÁDMIO E COBRE

Os teores de As, Mn, Al, Zn, Ni, Cd e Cu determinados foram comparados com a Resolução 357/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005), que estabelece os teores máximos de substâncias potencialmente prejudiciais (Quadro 3). Foram considerados os limites máximos estabelecidos para as águas doces das classes 1 e 2, águas destinadas ao abastecimento para consumo humano, recreação de contato primário, irrigação de hortaliças, etc.

Os teores de As observados fora da pilha, no início do experimento, nos tratamentos um (H₂O), dois (H₂O/Fe) e três (Sol.A/Fe) foram de 3.000 a 4.000 vezes superiores ao limite máximo permitido pela Resolução 357/05 (Figura 15), enquanto nos tratamentos quatro (Sol.A/Fe/IB) e cinco (Sol.A/Fe/IB/P) foram 10.000 a 11.000 vezes superiores. Ao longo do ciclo, em todos os tratamentos, os teores diminuíram consideravelmente, principalmente no tratamento cinco após a adição de fósforo. É importante ressaltar que, no fim do ciclo, o tratamento dois (H₂O/Fe) apresentou o menor teor de As em solução, 7,23 mg L⁻¹.

No segundo ciclo, em todos os tratamentos, os teores de As foram inferiores a 10 mg L⁻¹, e também reduziram marcadamente, terminando o ciclo com valores inferiores a 4,35 mg L⁻¹. Já no terceiro ciclo, foram praticamente nulos.

O mesmo comportamento foi observado no interior da pilha (Figura 16), exceto no terceiro ciclo, em que os teores de As ficaram entre 0,00 e 4,75 mg L⁻¹. É importante ressaltar que estes valores, em todos os tratamentos, foram notadamente superiores aos encontrados fora da pilha.

Os resultados supracitados evidenciam a remoção de As da solução, o qual pode estar sendo adsorvido na matriz de óxidos de ferro, visto que as análises dos teores de ferro indicam que houve precipitação.

Quadro 3. Padrões de qualidade de água estabelecidos pela resolução CONAMA 357/05

Teores								
Fe ⁽¹⁾	SO ₄ ²⁻⁽²⁾	Al ⁽¹⁾	Mn ⁽²⁾	As ⁽²⁾	Zn ⁽²⁾	Ni ⁽²⁾	Cd ⁽²⁾	Cu ⁽¹⁾
-----mg L ⁻¹ -----								
0,3	250	0,1	0,1	0,01	0,18	0,025	0,001	0,009

¹ teores dissolvidos

² teores totais

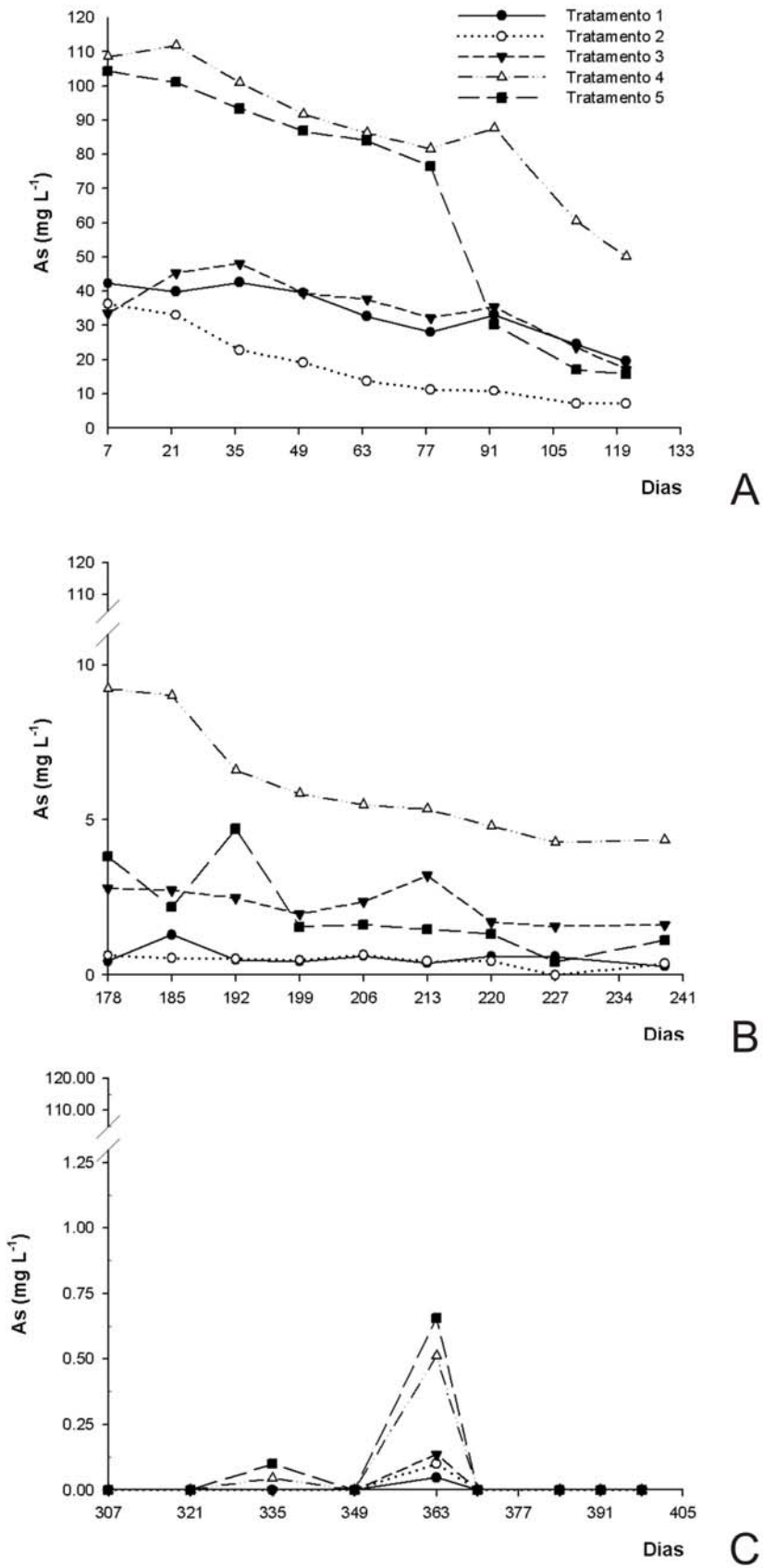
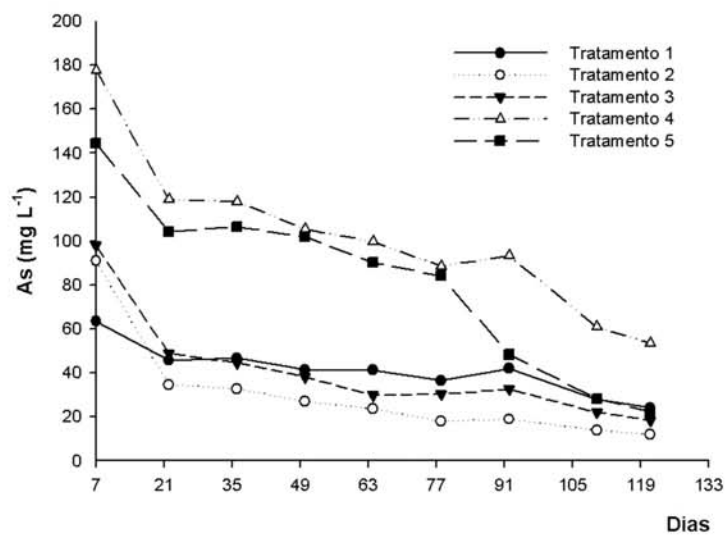
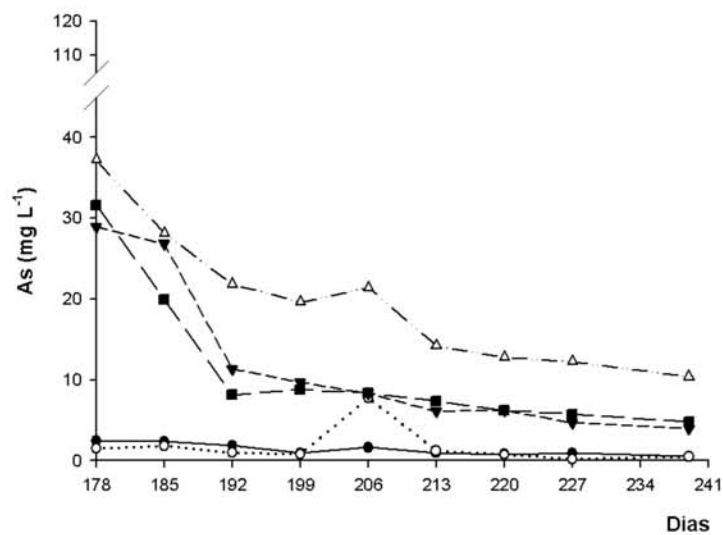


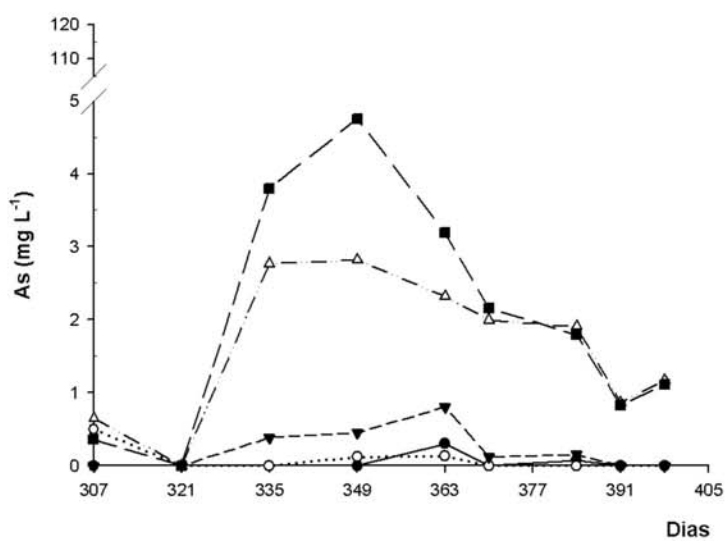
Figura 15. Teores médios de arsênio no ponto um (fora da pilha). A. 1º ciclo de oxidação. B. 2º ciclo de oxidação. C. 3º ciclo de oxidação.



A



B



C

Figura 16. Teores médios de arsênio no ponto dois (interior da pilha). A. 1º ciclo de oxidação. B. 2º ciclo de oxidação. C. 3º ciclo de oxidação.

Em todos os tratamentos, os teores de Mn, Al, Zn, Ni, Cd e Cu observados no início do primeiro ciclo foram, respectivamente, entre 881-1.013, 2.813-3.000, 175-222, 248-284, 970-1.160 e 588-654 vezes superiores ao limite máximo permitido pela Resolução 357/05 (Figuras 17-28). É importante ressaltar que no interior das pilhas estes valores foram marcadamente superiores.

No ponto um (fora da pilha) do primeiro ciclo, todos os elementos apresentaram o mesmo comportamento do enxofre, havendo grande variação nos teores ao longo do ciclo, para todos os tratamentos. No ponto dois (interior da pilha) houve redução nos teores ao longo do ciclo.

No segundo ciclo, os teores iniciais foram notadamente inferiores aos determinados no primeiro ciclo, principalmente nos tratamentos um (H₂O) e dois (H₂O/Fe). Observa-se também que no decorrer do segundo e terceiro ciclos, exceto o Cd, no terceiro ciclo, houve um aumento dos elementos em solução e uma diferenciação entre os grupos de tratamentos com água e solução A. Esta diferenciação teve maior amplitude para os elementos Al (segundo e terceiro ciclos), Zn e Ni (terceiro ciclo) e Cu (segundo e terceiro ciclos). Os mesmos comportamentos foram observados no interior da pilha, porém com teores mais elevados.

Mesmo após a elevação do pH no fim de cada ciclo de oxidação, os teores de todos os elementos continuaram superiores aos limites estabelecidos pela Resolução 357/05.

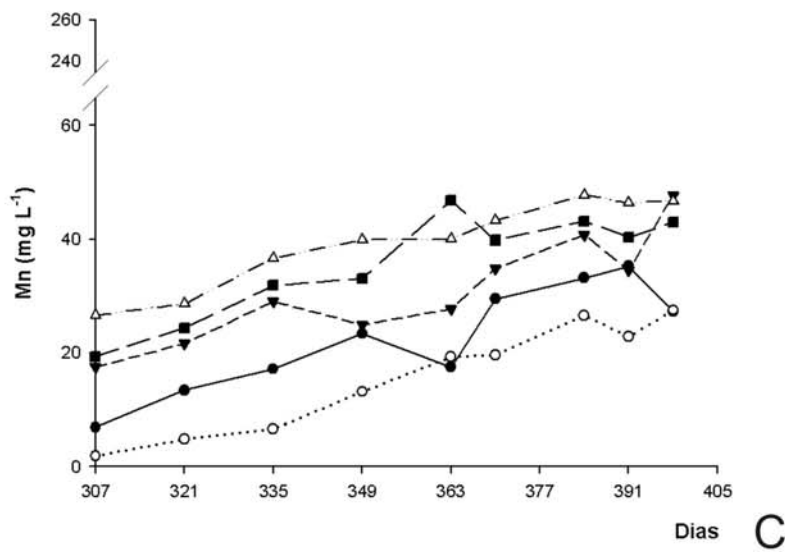
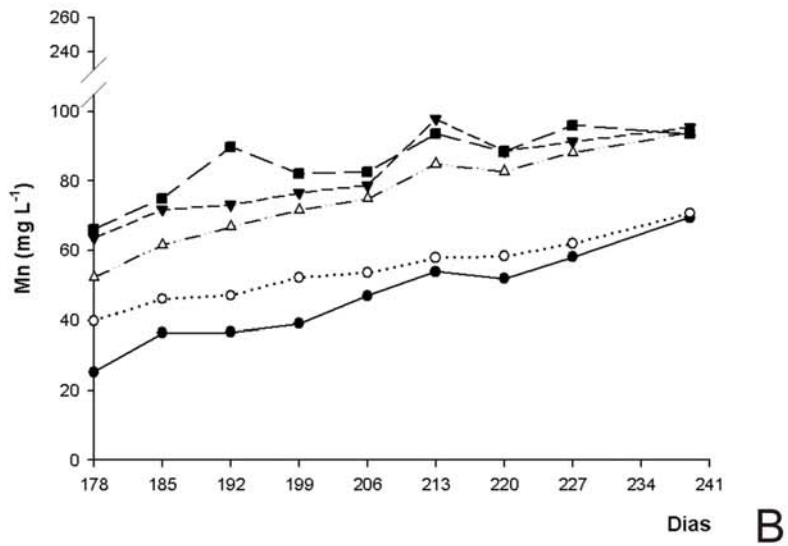
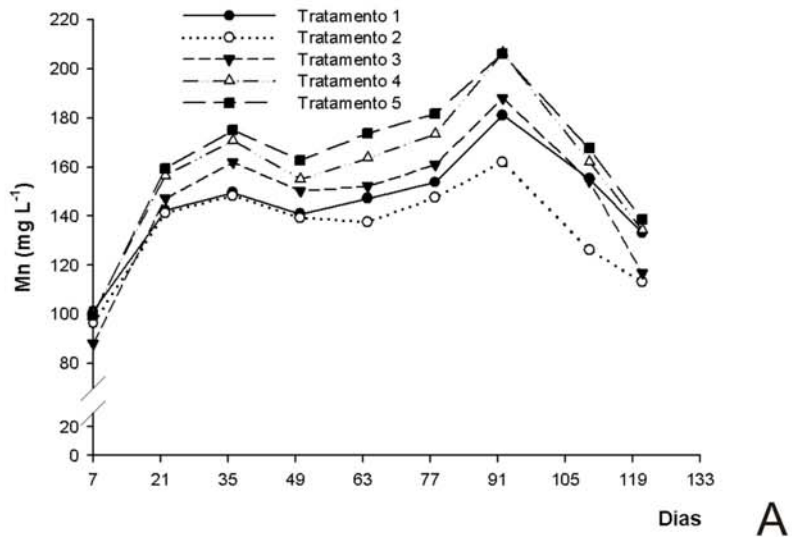
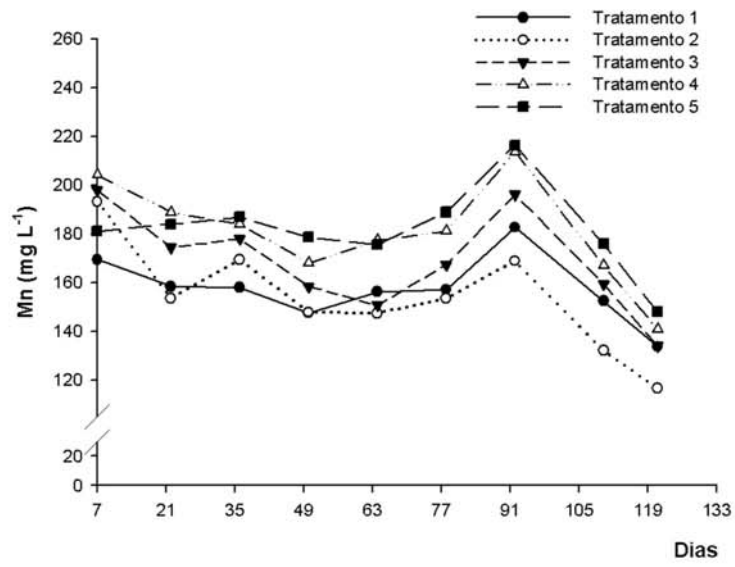
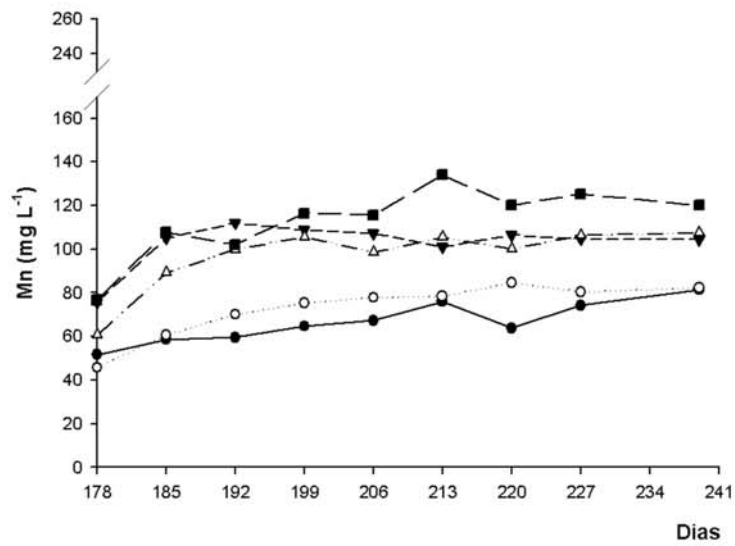


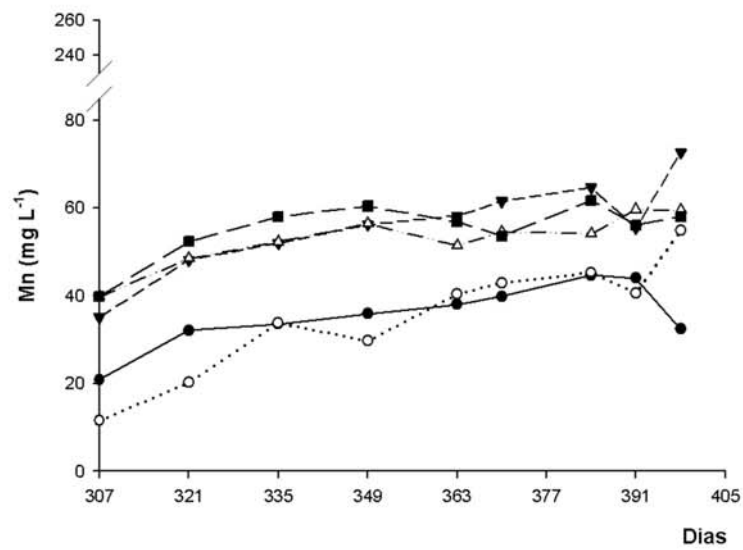
Figura 17. Teores médios de manganês no ponto um (fora da pilha). A. 1º ciclo de oxidação. B. 2º ciclo de oxidação. C. 3º ciclo de oxidação.



A



B



C

Figura 18. Teores médios de manganês no ponto dois (interior da pilha). A. 1º ciclo de inundação. B. 2º ciclo de inundação. C. 3º ciclo de inundação.

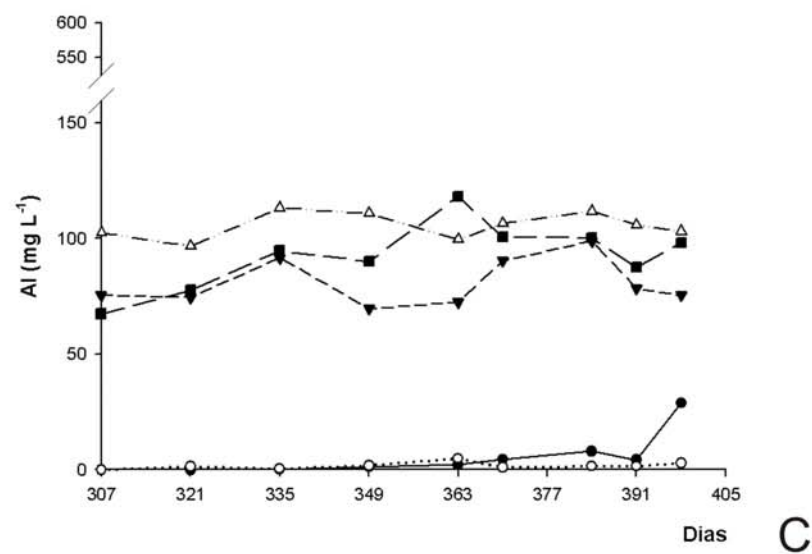
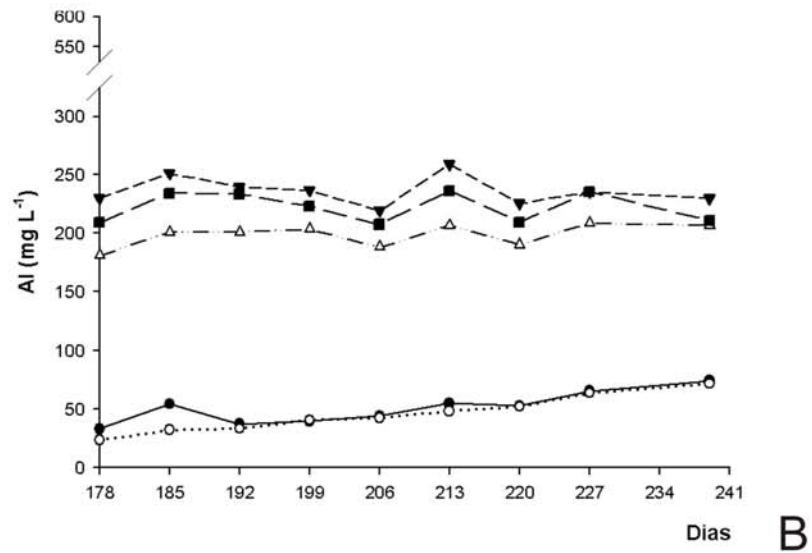
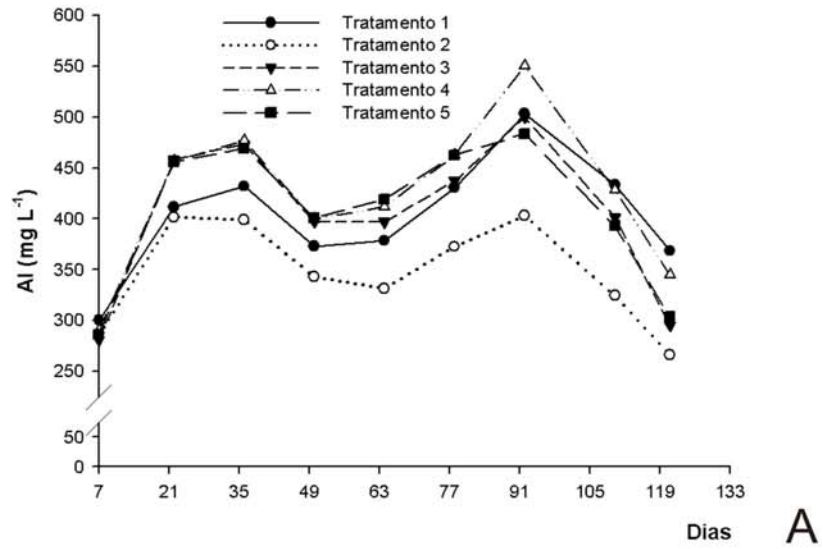
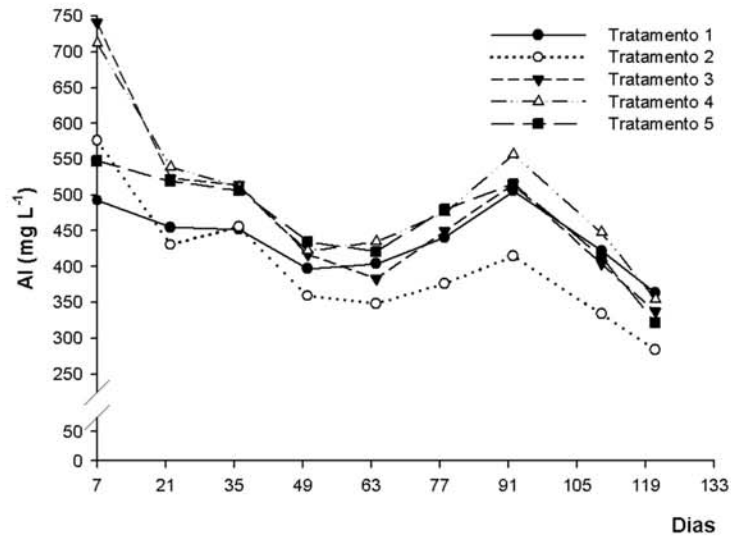
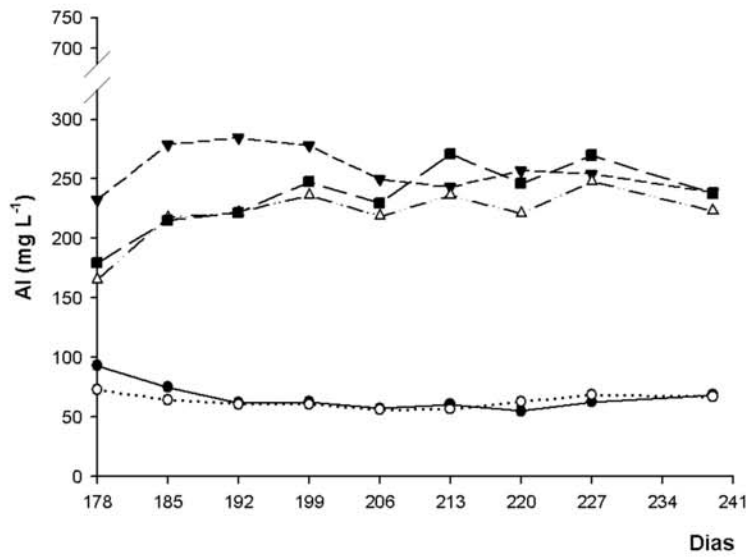


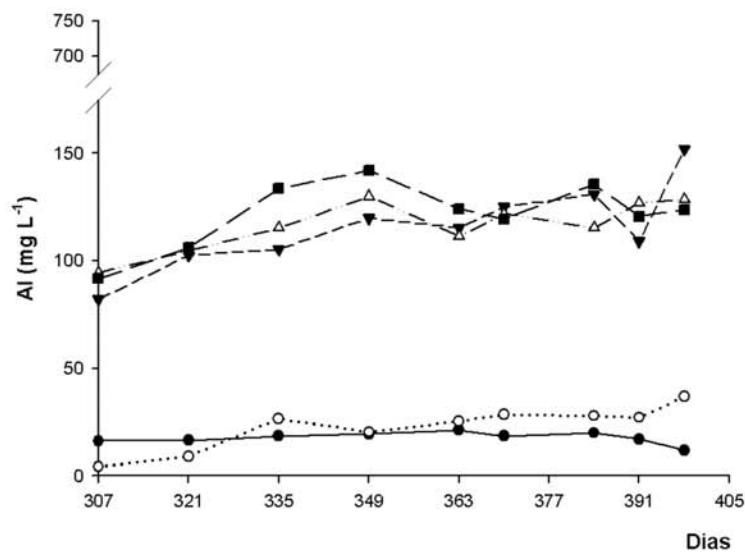
Figura 19. Teores médios de alumínio no ponto um (fora da pilha). A. 1º ciclo de inundação. B. 2º ciclo de inundação. C. 3º ciclo de inundação.



A



B



C

Figura 20. Teores médios de alumínio no ponto dois (interior da pilha). A. 1º ciclo de inundação. B. 2º ciclo de inundação. C. 3º ciclo de inundação.

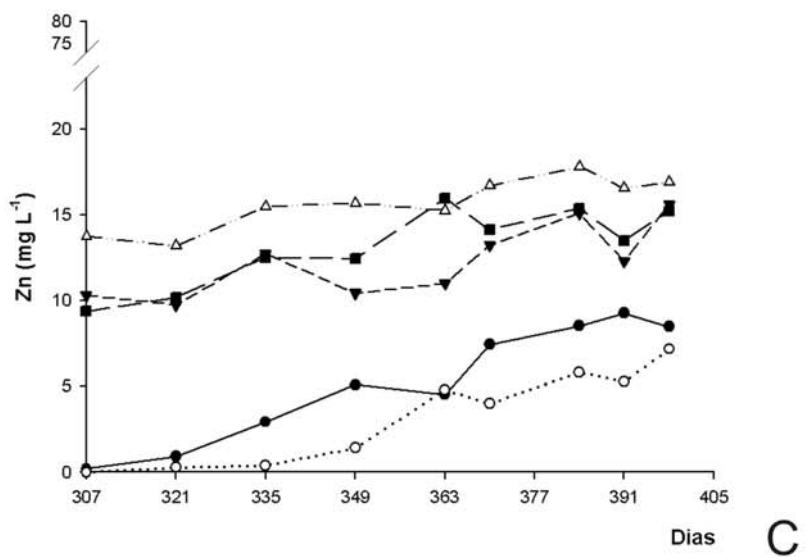
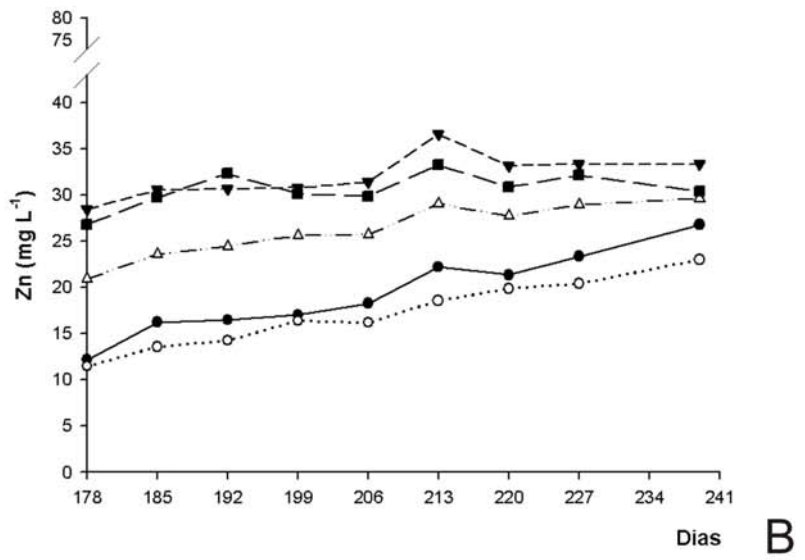
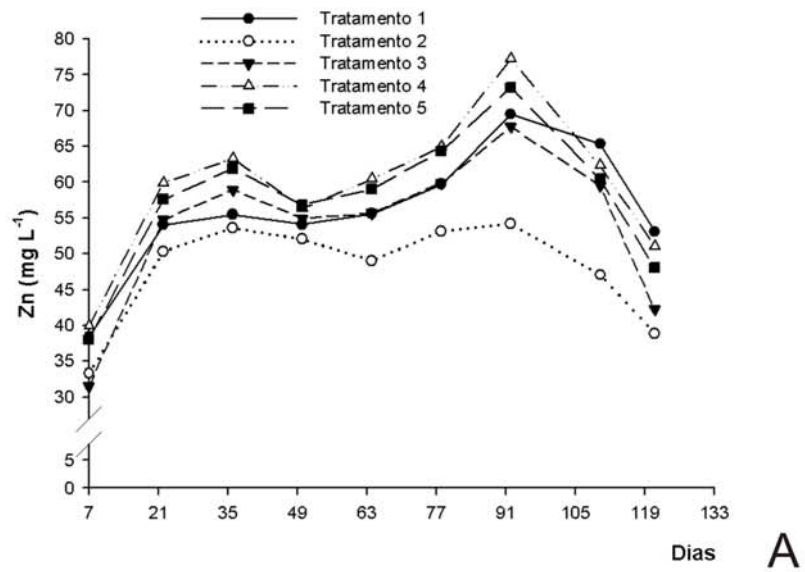


Figura 21. Teores médios de zinco no ponto um (fora da pilha). A. 1º ciclo de inundação. B. 2º ciclo de inundação. C. 3º ciclo de inundação.

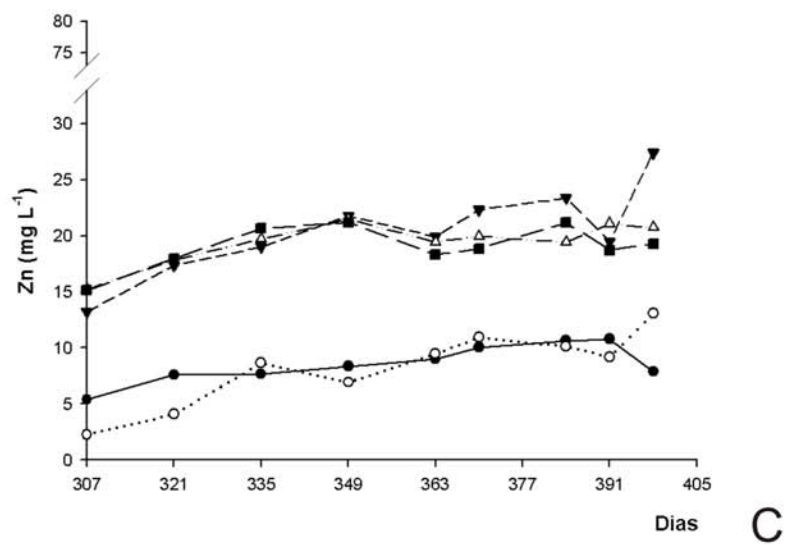
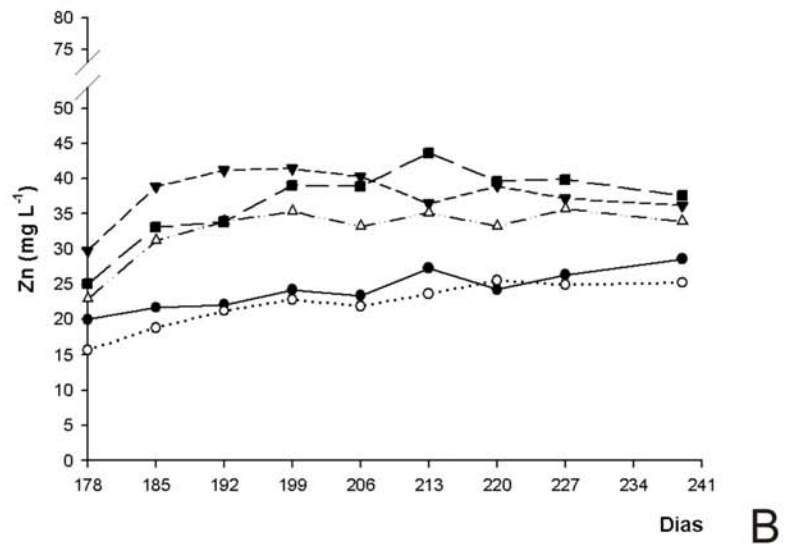
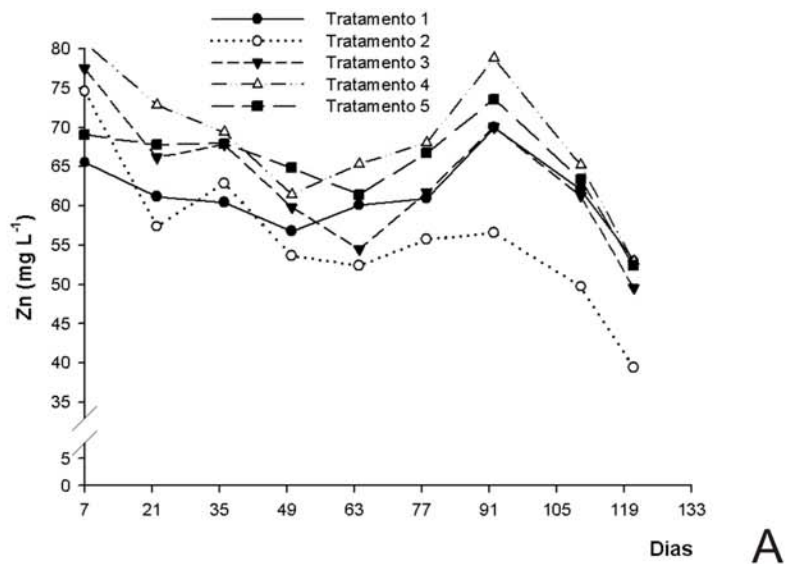
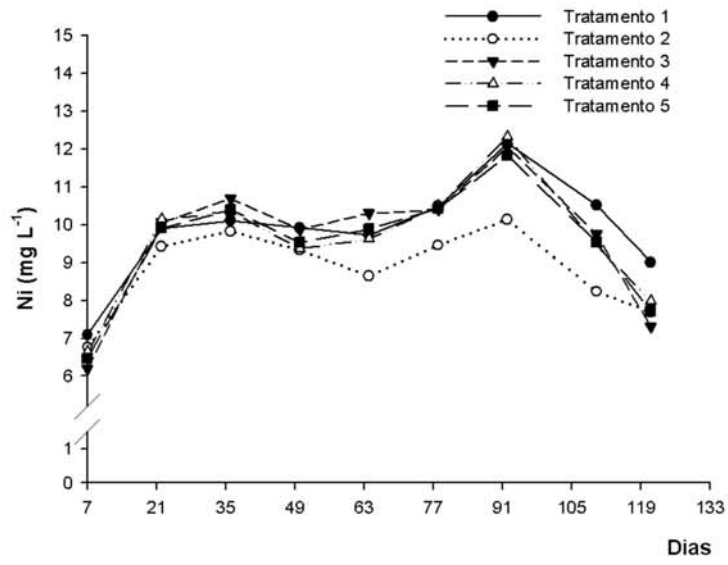
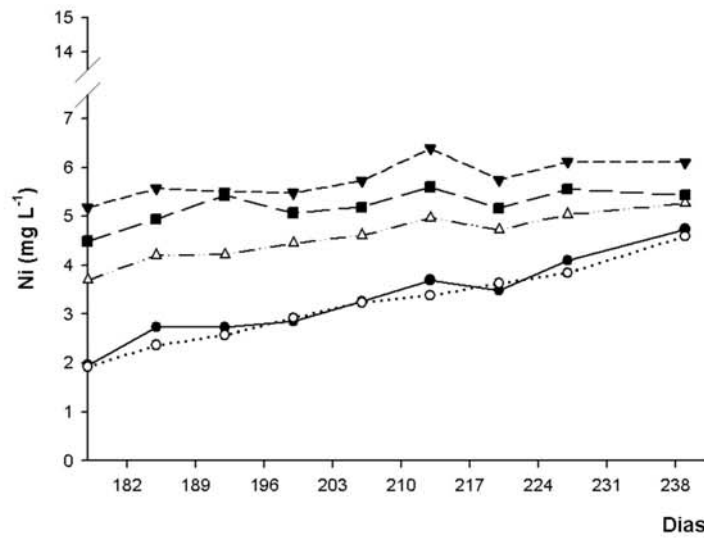


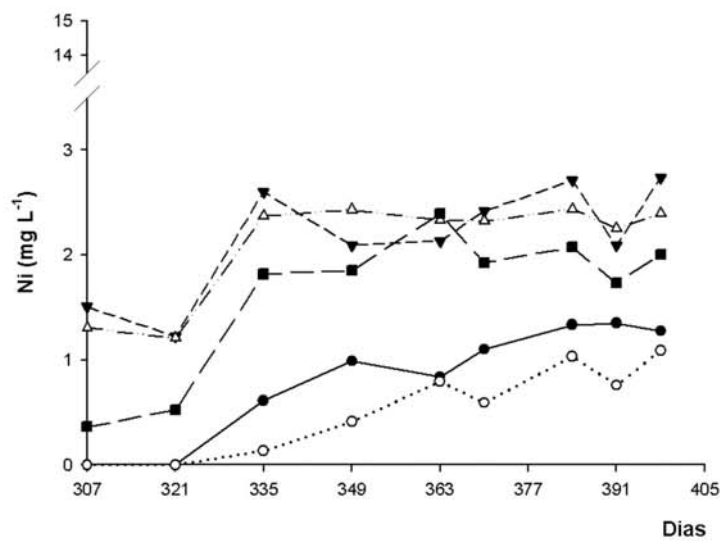
Figura 22. Teores médios de zinco no ponto dois (interior da pilha). A. 1º ciclo de inundação. B. 2º ciclo de inundação. C. 3º ciclo de inundação.



A



B



C

Figura 23. Teores médios de níquel no ponto um (fora da pilha). A. 1º ciclo de inundação. B. 2º ciclo de inundação. C. 3º ciclo de inundação.

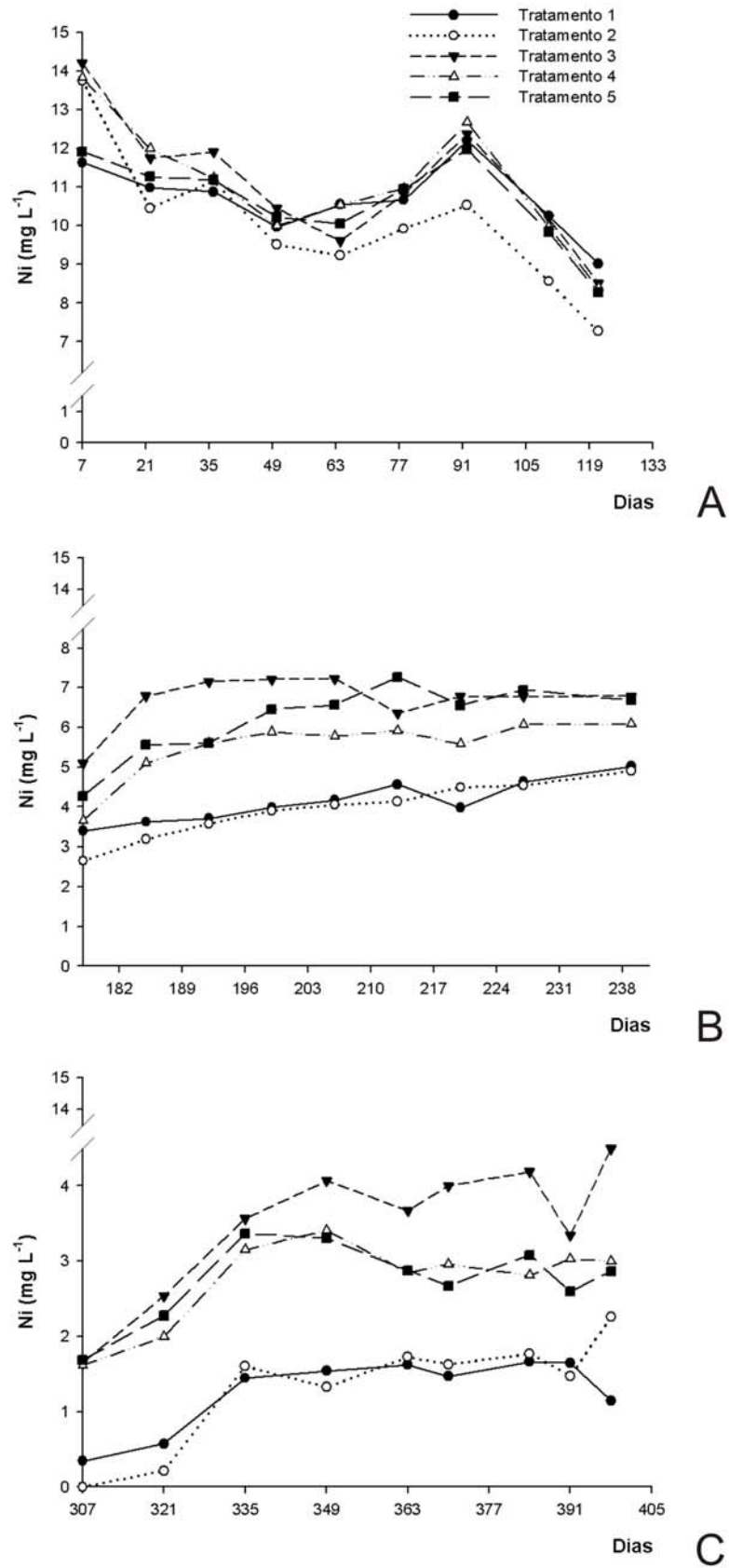


Figura 24. Teores médios de níquel no ponto dois (interior da pilha). A. 1º ciclo de inundação. B. 2º ciclo de inundação. C. 3º ciclo de inundação.

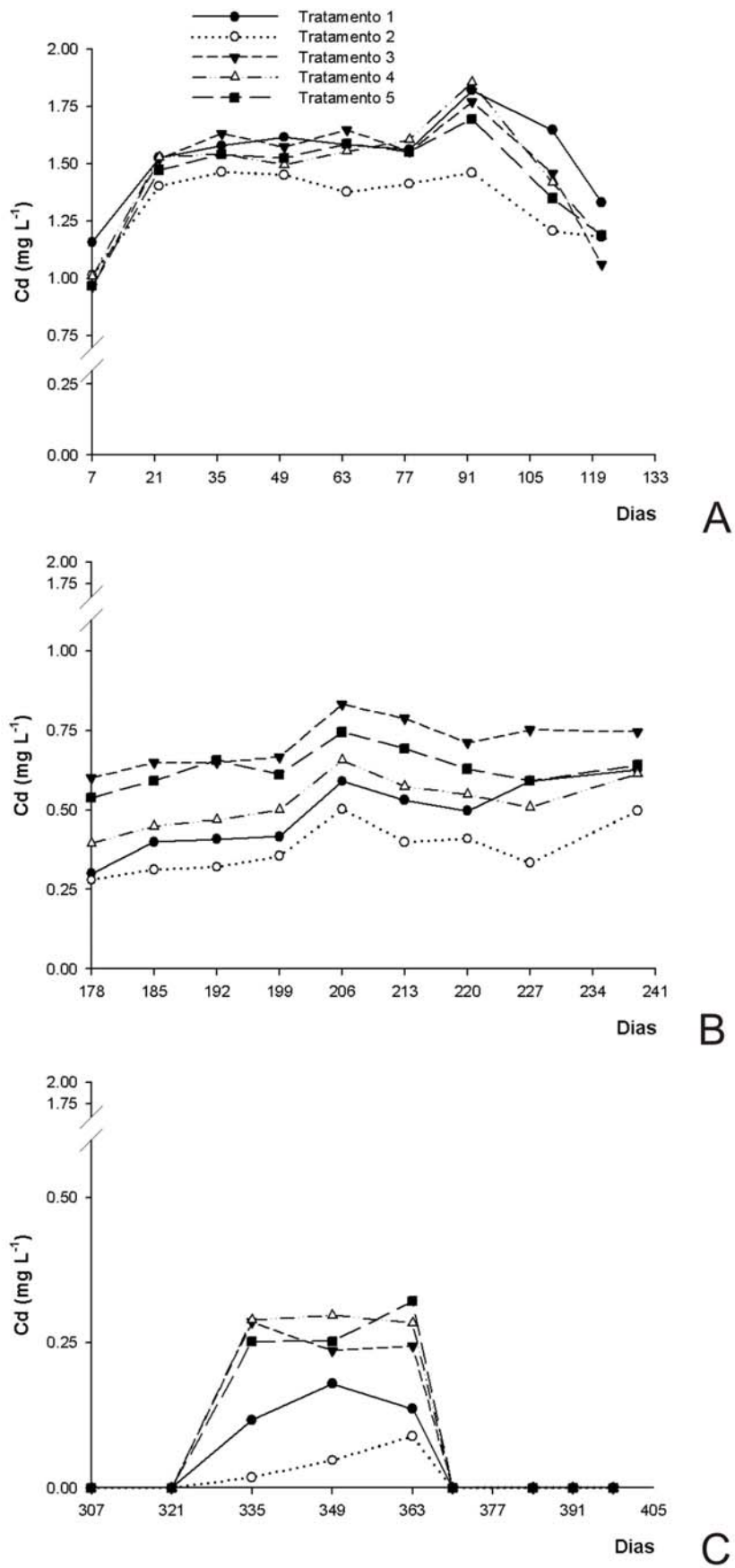


Figura 25. Teores médios de Cádmiu no ponto um (fora da pilha). A. 1º ciclo de inundaçãu. B. 2º ciclo de inundaçãu. C. 3º ciclo de inundaçãu.

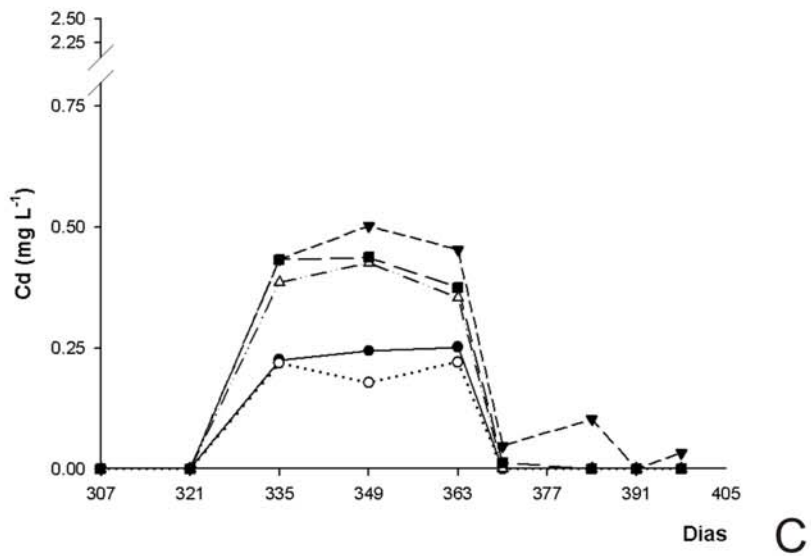
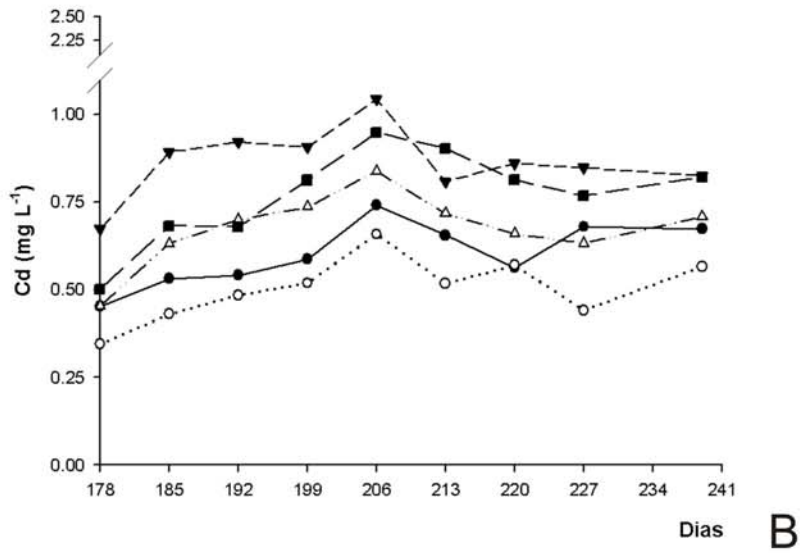
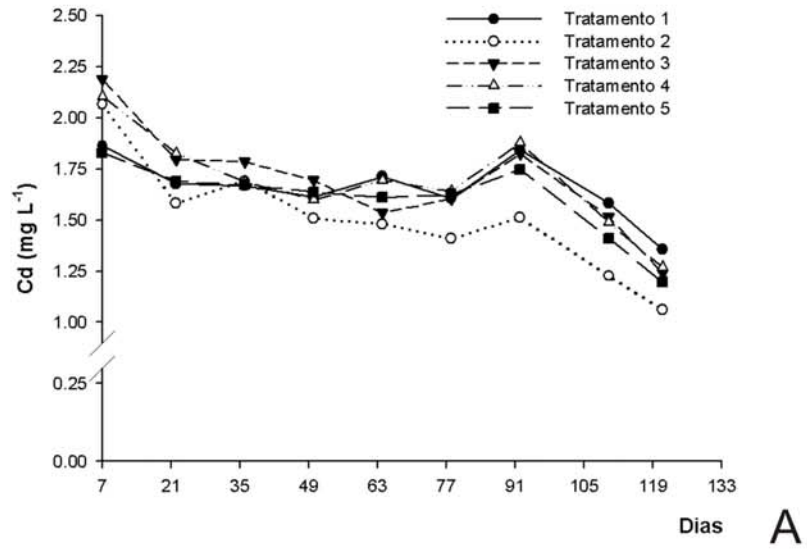


Figura 26. Teores médios de Cádmio no ponto dois (interior da pilha). A. 1º ciclo de inundação. B. 2º ciclo de inundação. C. 3º ciclo de inundação.

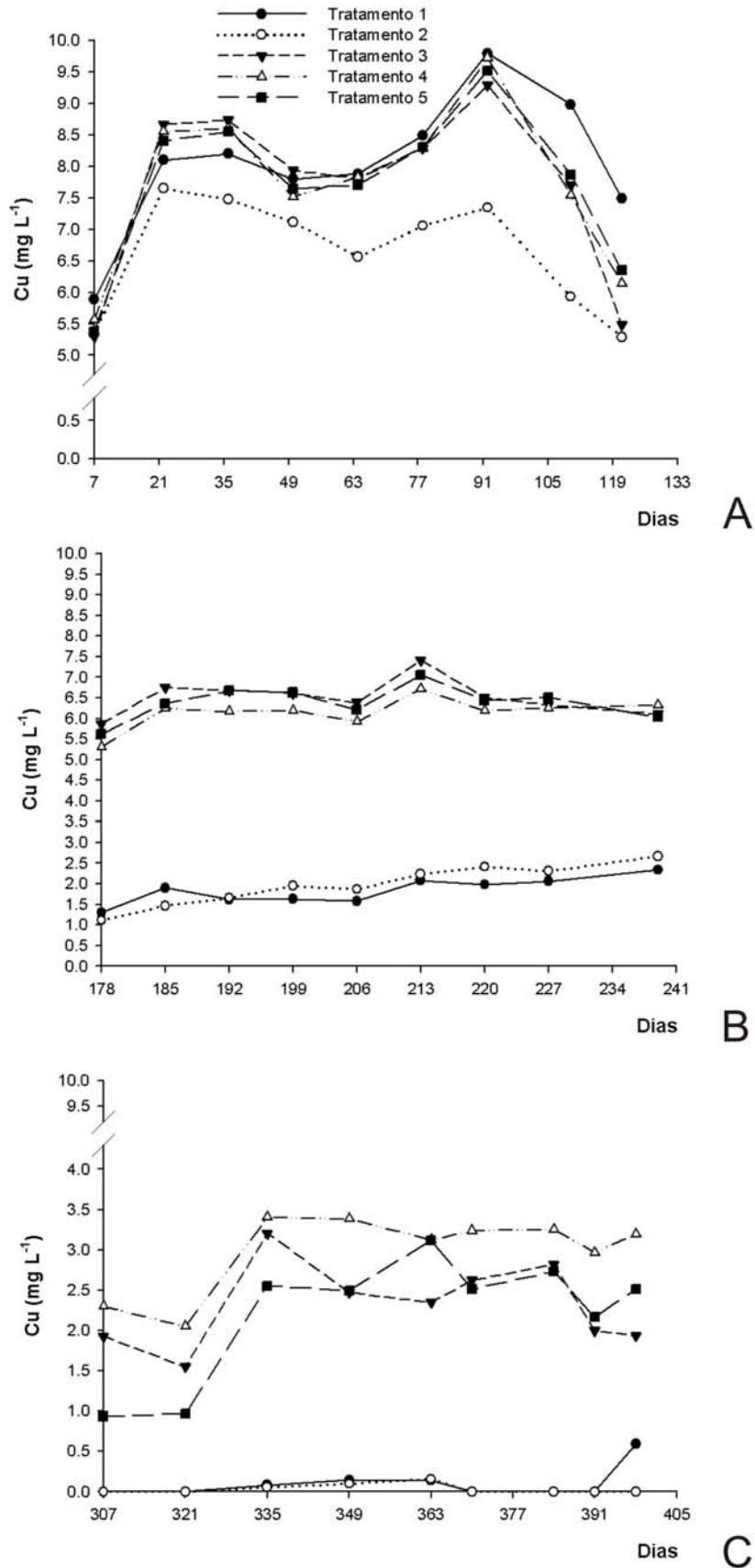


Figura 27. Teores médios de cobre no ponto um (fora da pilha). A. 1º ciclo de inundação. B. 2º ciclo de inundação. C. 3º ciclo de inundação.

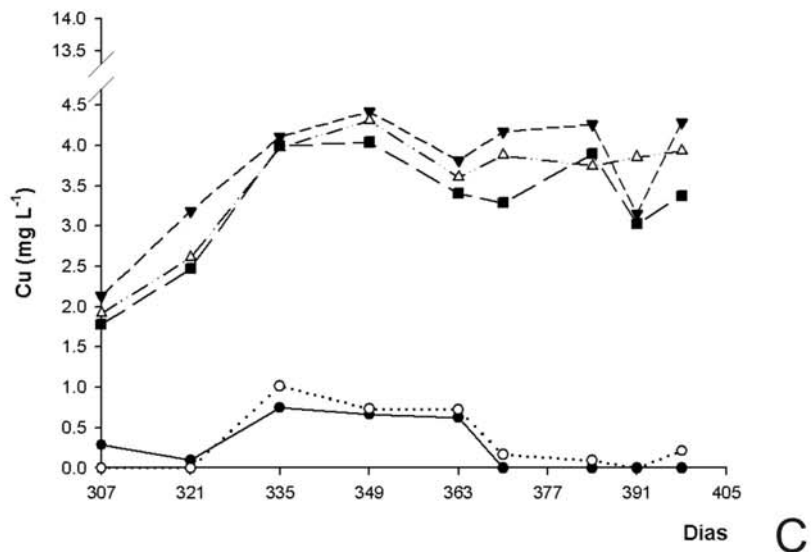
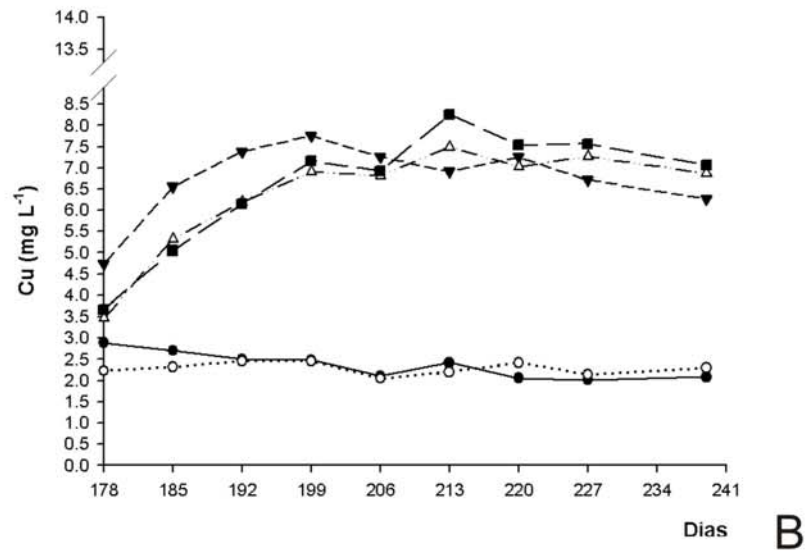
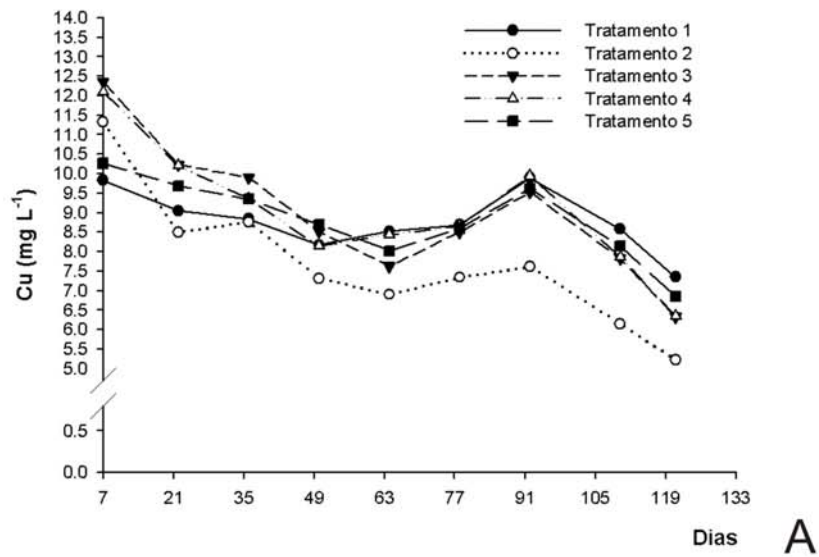


Figura 28. Teores médios de cobre no ponto dois (interior da pilha). A. 1º ciclo de inundação. B. 2º ciclo de inundação. C. 3º ciclo de inundação.

4.3. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS SULFETOS CONCENTRADOS E DOS MINERAIS SECUNDÁRIOS PRECIPITADOS

4.3.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DOS SULFETOS

A difratometria de raios-X, realizada na amostra de sulfetos concentrados revelou picos de difração referente à pirita, arsenopirita e quartzo. Portanto, apesar da tentativa de se concentrar os sulfetos na amostra do substrato ainda permaneceu quartzo ligado a pirita. Estes resultados são decorrentes da associação da paragênese quartzo/pirita durante a cristalização dos veios hidrotermais. O difratograma de raios-X da amostra é apresentado na Figura 29.

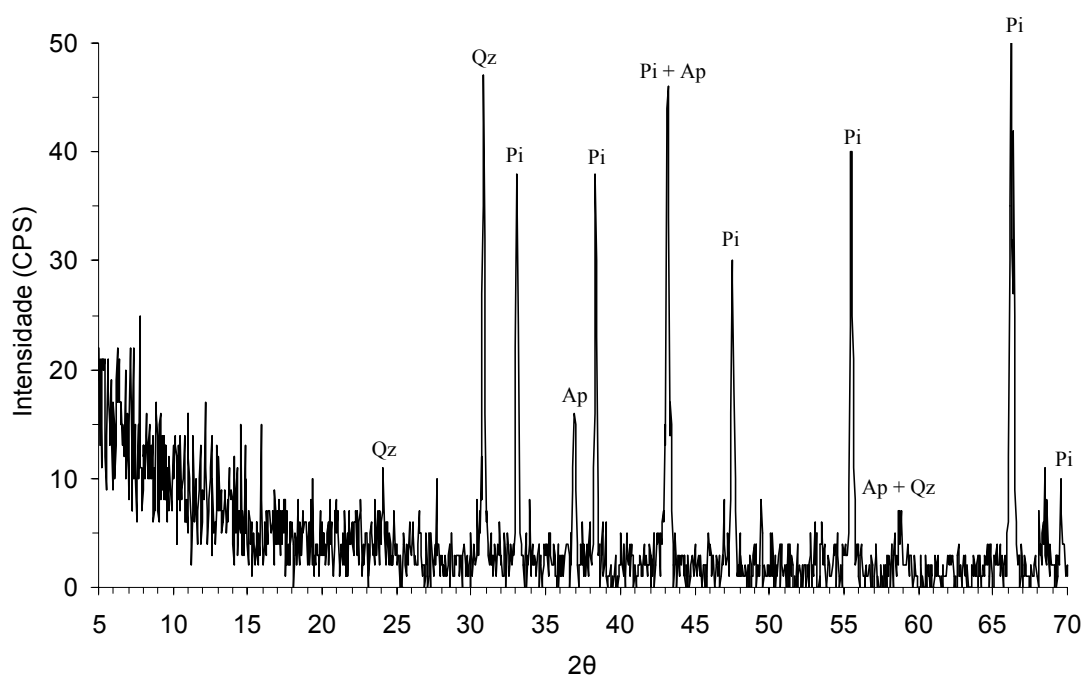


Figura 29. Difratograma de Raios-X referente à amostra de sulfetos concentrados. Radiação $K\alpha$ Co. Qz: Quartzo; Pi: Pirita; Ap: Arsenopirita.

4.3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DOS SULFETOS

Em uma observação genérica dos sulfetos concentrados após 400 dias de experimento, identificou-se somente pirita em formas maciça e cúbica (Figuras 30). As formas irregulares de pirita maciça provavelmente foram ocasionadas pela quebra durante a trituração do substrato para a confecção das pilhas.

A observação da amostra evidencia a predominância de grãos de piratas com grande tamanho, de cerca de 100 μm de aresta (Figura 30 e 31). Apesar da pequena superfície específica destes grãos, quando comparados às piratas framboidais, estes ainda são reativos, pois se observam precipitados na sua superfície, sugerindo a formação de minerais secundários revestindo a pirita (Figuras 31 e 32). Este revestimento, portanto, evidencia as condições oxidantes no interior da pilha, a qual favorece a formação de barreira geoquímica reduzindo a oxidação da pirita.

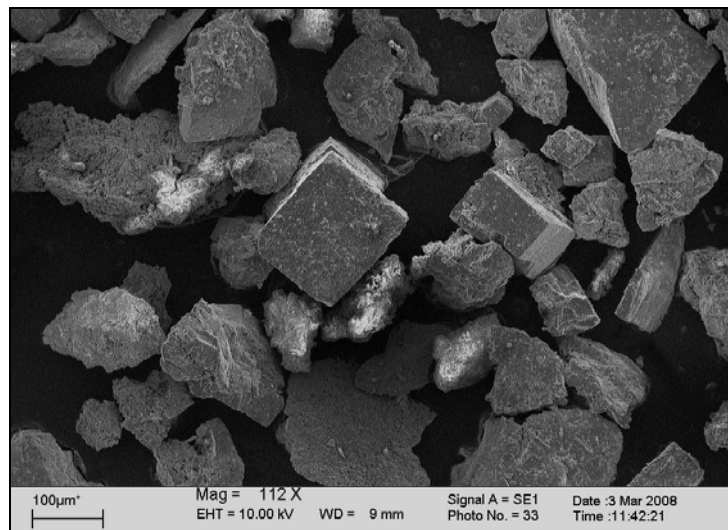


Figura 30. Fotomicrografia de sulfetos concentrados após os 400 dias do período experimental mostrando piratas de forma maciça e cúbica.

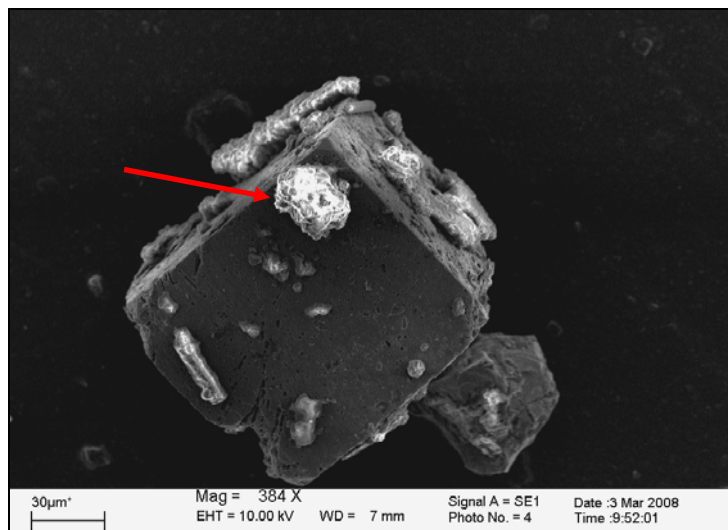


Figura 31. Fotomicrografia de um grão cúbico de pirita e (↗) detalhe da precipitação de minerais secundários na sua superfície.

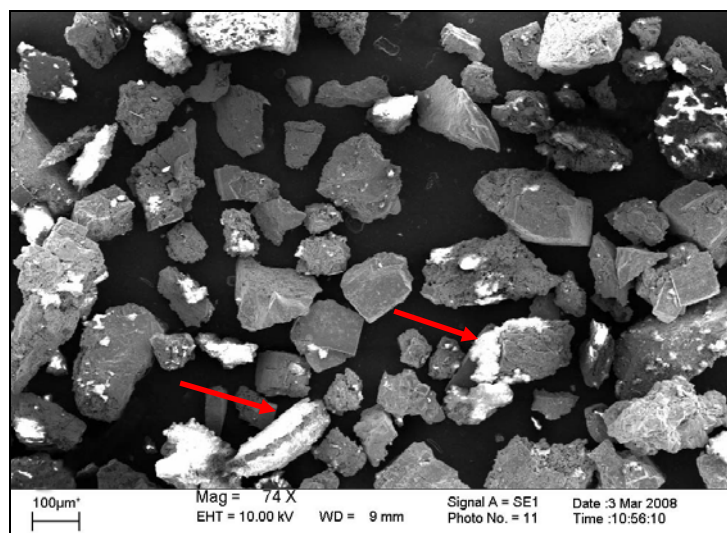


Figura 32. Fotomicrografia de sulfetos concentrados após os 400 dias do período experimental e (↗) detalhes do revestimento incompleto dos grãos de pirita. As partes claras representam a cintilação da água de hidratação dos minerais secundários.

4.3.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DO PRECIPITADO

Na difratometria de raios-X foram identificados picos de difração de jarosita, gipsita e zomoloquita (Figuras 33-37), em todas as amostras. A jarosita é um mineral secundário formado pela precipitação do íon férrico em meio contendo sulfato [$XFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, onde X pode ser K^+ , Na^+ , NH_4^+ , H_3O^+], o qual é comumente encontrado em locais onde há oxidação de sulfetos.

O tratamento dois (H_2O/Fe) apresentou pico de difração referente à jarosita com intensidade alta (aproximadamente 76%), ao passo que os tratamentos quatro (Sol.A/Fe/IB) e cinco (Sol.A/Fe/IB/P) apresentaram intensidades de 3-3,5 vezes menores (aproximadamente 25 %). Assis (2006) ao tentar induzir formação de barreira geoquímica com o uso de oxalato de sódio associado ao substrato B2, o mesmo utilizado neste trabalho, também verificou a formação de jarosita.

Em todas as amostras foram identificados vários picos de difração bem definidos de gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), o que caracteriza a presença deste mineral. Sua formação provavelmente foi favorecida pelo hidróxido de cálcio residual do choque de pH, uma vez que as lâminas de inundação apresentava altos teores de sulfato. A gipsita não é um mineral de interesse na formação de barreira geoquímica, pois a sua alta solubilidade impede que ela atue efetivamente na diminuição da oxidação dos sulfetos. Souza & Sanchez (2001) também observaram a formação de gipsita após 35

semanas em experimento que induzia a formação de barreira geoquímica, visando a mitigação de drenagem ácida gerada pelo estéril piritoso da mina de carvão de Candiota-RS.

A zomoloquita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) é um sulfato ferroso hidratado, que também é encontrada em locais com drenagens ácidas. Todos os tratamentos apresentaram picos de difração de baixa intensidade e isso provavelmente se deve às condições oxidantes da lâmina de inundação, que, favoreciam a formação de minerais de Fe^{3+} .

A precipitação de minerais sulfatados indica que a lavagem da pilha, após o período de inundação, não foi eficiente para a remoção do sulfato. Com a retirada do sulfato, pretendia-se favorecer a formação de minerais mais estáveis termodinamicamente, como por exemplo, a goethita.

Na superfície da pilha, que permaneceu em contato com a lâmina de inundação, puderam-se observar cristais de sulfatos e impregnações ferruginosas pouco cristalinas (Figura 38).

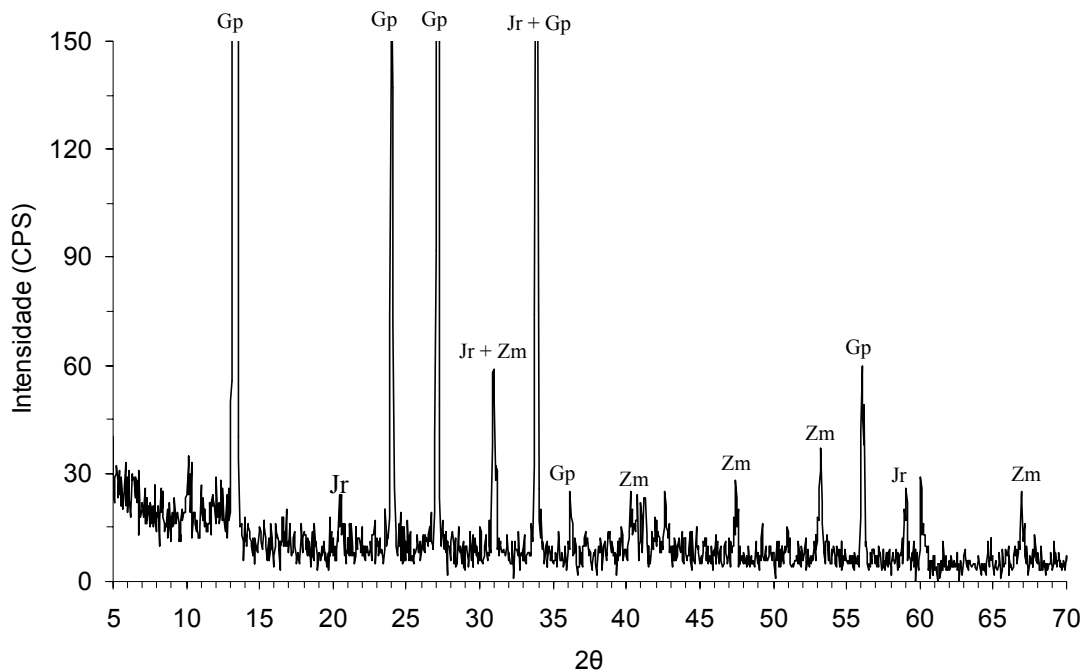


Figura 33. Difratograma de Raios-X referente à amostra de precipitado do tratamento um (H_2O). Radiação $\text{K}\alpha$ Co. Gp: Gypsita; Jr: Jarosita; Zm: Zomoloquita.

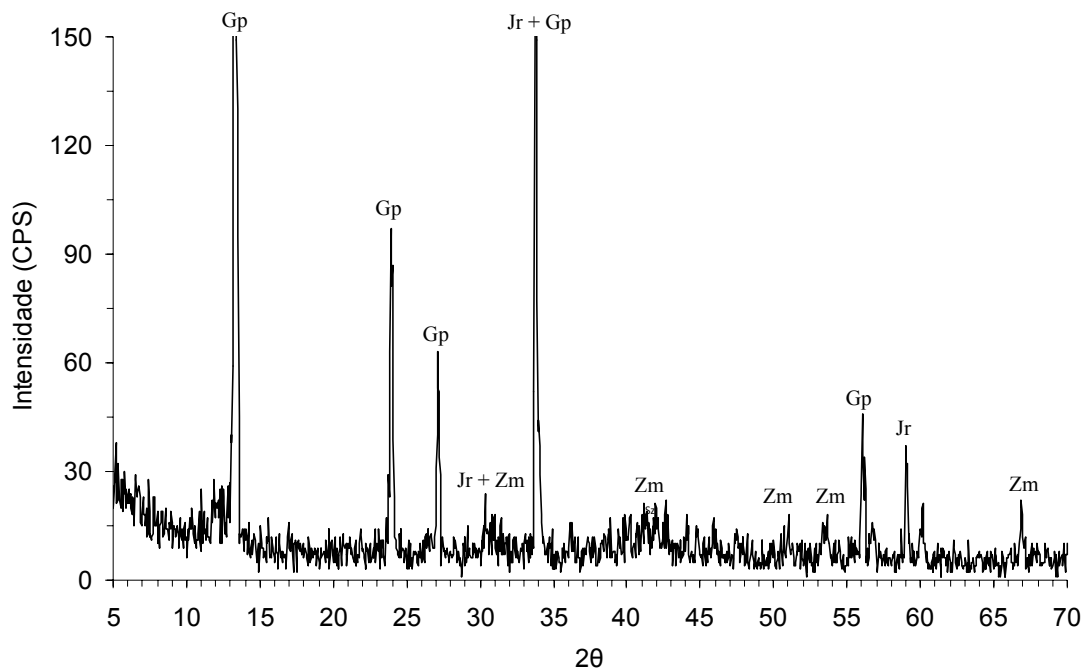


Figura 34. Difratoograma de Raios-X referente à amostra de precipitado do tratamento dois (H₂O/Fe). Radiação K α Co. Gp: Gipsita; Jr: Jarosita; Zm: Zomoloquita.

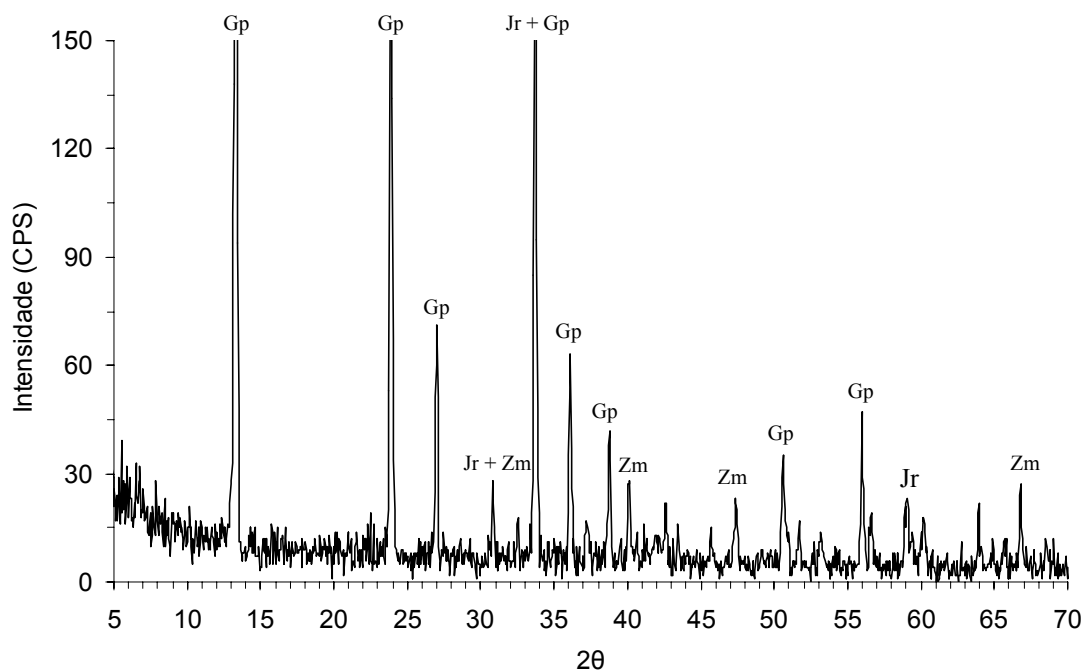


Figura 35. Difratoograma de Raios-X referente à amostra de precipitado do tratamento três (Sol.A /Fe). Radiação K α Co. Gp: Gipsita; Jr: Jarosita; Zm: Zomoloquita.

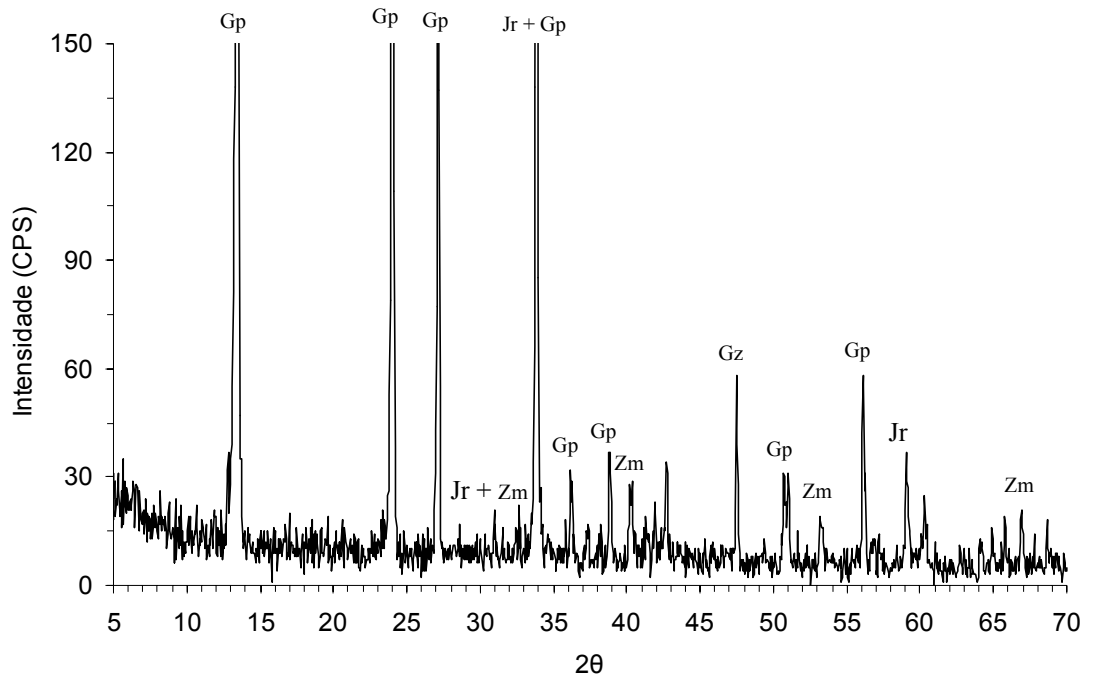


Figura 36. Difratoograma de Raios-X referente à amostra de precipitado do tratamento quatro (Sol.A/Fe/IB). Radiação $K\alpha$ Co. Gp: Gipsita; Jr: Jarosita; Zm: Zomoloquita.

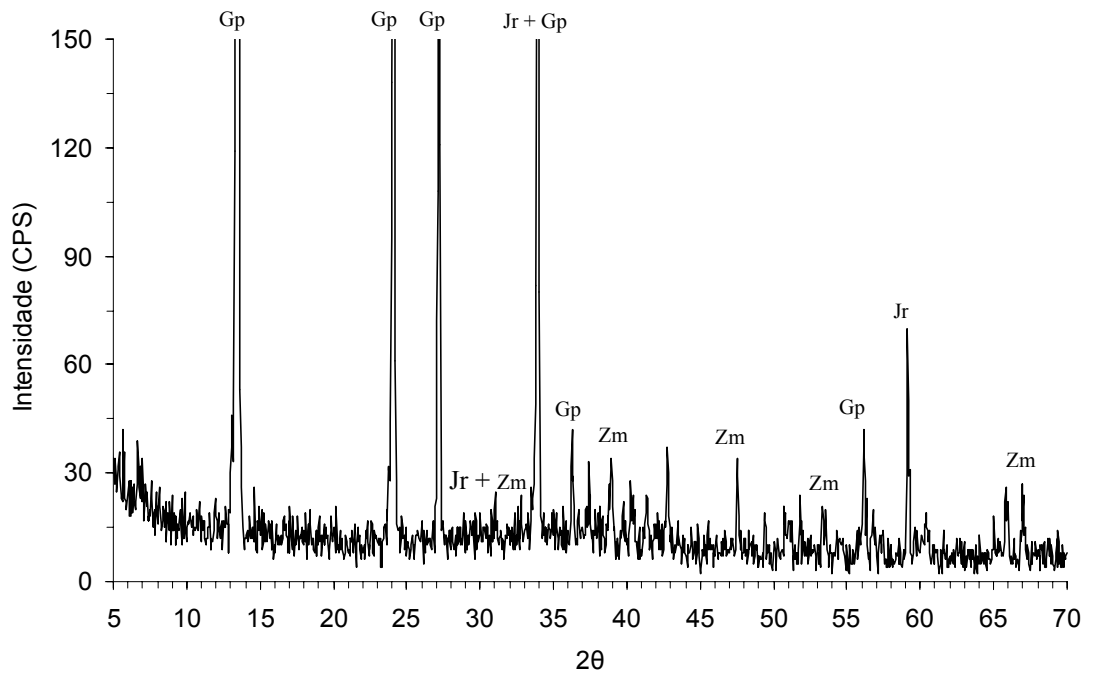


Figura 37. Difratoograma de Raios-X referente à amostra de precipitado do tratamento cinco (Sol.A/Fe/IB/P). Radiação $K\alpha$ Co. Gp: Gipsita; Jr: Jarosita; Zm: Zomoloquita.



Figura 38. Fotos dos minerais neoformados na superfície do quartzo, misturado ao substrato, após drenagem da pilha. A. Cristais de sulfato formado na superfície da pilha; B-C. Impregnações ferruginosas pouco cristalinas na superfície do quartzo.

4.4. MORFOMETRIA DE CORTES IMPREGNADOS DAS PILHAS INDEFORMADAS

A quantificação foi baseada na análise de apenas um plano de corte, somente pela impossibilidade de fazer cortes sucessivos no sentido lateral da pilha.

A análise das lâminas através do programa de análise de imagens (Quantporo) revelou que a porcentagem de formação de óxidos na pilha variou de 1,73 a 4,65 % da área total, sendo o menor valor no tratamento três (Sol.A/Fe) e o maior, no tratamento dois (H_2O/Fe), como pode ser observado pela cor preta nas Figuras 39F e 39D. Nos tratamentos um (H_2O), quatro (Sol.A/Fe/IB) e cinco (Sol. A/Fe/IB/P) não houve diferença expressiva na porcentagem de óxidos de ferro precipitados, que foi de 3,33, 3,82 e 3,63 % respectivamente (Figuras 39B, 39H, 39J).

Os resultados corroboram a redução dos teores de ferro na lâmina de inundação (Figuras 11 e 12), indicando que o ferro da solução provavelmente precipitou dentro da pilha de minério.

A utilização de quartzo produziu porosidade nas pilhas (Figuras 39A, 39C, 39E, 39G e 39I), o que permitiu a migração dos produtos da oxidação dissolvidos na solução para o interior das mesmas favorecendo a precipitação de óxidos de ferro.

É importante ressaltar que houve precipitação em toda a base da pilha que permaneceu inundada, o que contraria a hipótese de que haveria precipitação somente na superfície de contato entre a água e o substrato.

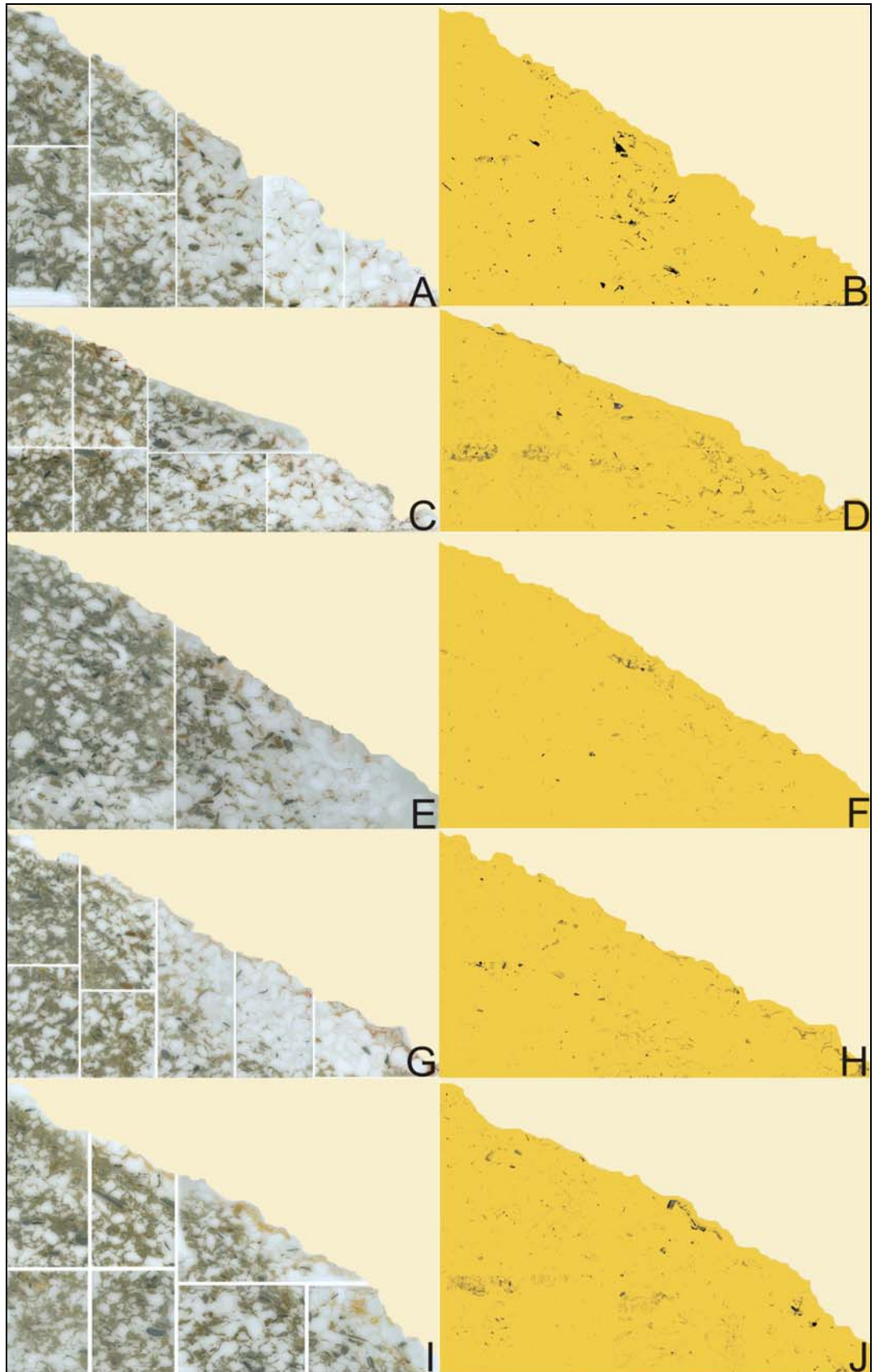


Figura 39. Mosaicos e imagens binárias dos perfis das pilhas. A-B. Tratamento um (Sol.A/Fe). C-D. Tratamento dois (H₂O/Fe). E-F. Tratamento três (Sol.A/Fe). G-H. Tratamento quatro (Sol.A/Fe/IB). I-J. Tratamento cinco (Sol. A/Fe/IB/P).

4.5. TESTE DE ESTABILIDADE DA ENCAPSULAÇÃO DA PIRITA

Conforme observado no difratograma de Raios-X dos sulfetos concentrados, foi identificado o mineral quartzo como impureza, o que tornou necessária a digestão das amostras que passaram pelo teste, para evitar que os resultados fossem subestimados. Isso permitiu expressar a quantidade de ferro e enxofre removidos por gramas de pirita.

Os teores de ferro e enxofre, a relação de massa ferro/enxofre e a massa de pirita nos sulfetos concentrados são apresentados no Quadro 4.

A relação de massa de Fe/S de todas as amostras utilizadas neste teste, variaram entre 0,83 a 0,90, que são valores próximos a relação de massa de Fe/S da pirita, que é de 0,87. Isso indica que este mineral está predominando na massa de sulfetos concentrados, corroborando o difratograma de Raios-X e a fotomicrografia da amostra de sulfetos concentrados.

A massa de pirita foi determinada a partir da massa de enxofre e ferro no extrato, utilizando a estequiometria da reação de oxidação da pirita (reação 1). Entretanto, foram utilizadas para confecção dos gráficos, as massas de pirita determinadas a partir dos teores de enxofre, pois o ferro pode precipitar em solução e induzir a um erro na determinação.

A estabilidade da encapsulação da pirita foi maior no tratamento dois (H_2O/Fe) e menor no tratamento um (H_2O) (Figura 40). Os demais tratamentos apresentaram estabilidades intermediárias. Observa-se que, em todos os tratamentos, as camadas de óxidos mais solúveis foram removidas logo na primeira hora do teste com água. No teste com ácido clorídrico a maior remoção de óxidos também foi na primeira hora, no entanto, no decorrer do teste a solubilização não cessou.

Quadro 4. Teores de ferro e enxofre, relação de massa ferro/enxofre e massa de pirita nos sulfetos concentrados nos cinco tratamentos e padrão de pirita

Tratamento	Repetição	Teores		Relação de massa	Peso real	
		Fe	S	Fe/S	FeS ₂ ¹	FeS ₂ ²
		-----mg L ⁻¹ -----		-----g g ⁻¹ -----	-----g-----	
1	1	213,98	243,29	0,88	0,0228	0,0230
1	2	212,18	241,38	0,88	0,0226	0,0228
1	3	282,59	327,99	0,86	0,0307	0,0304
2	1	282,53	339,72	0,83	0,0318	0,0303
2	2	295,68	353,42	0,84	0,0331	0,0318
2	3	258,02	296,71	0,87	0,0278	0,0277
3	1	364,13	438,33	0,83	0,0410	0,0391
3	2	245,01	271,77	0,90	0,0254	0,0263
3	3	201,69	230,29	0,88	0,0215	0,0217
4	1	212,74	241,21	0,88	0,0226	0,0229
4	2	287,86	335,87	0,86	0,0314	0,0309
4	3	308,81	359,00	0,86	0,0336	0,0332
5	1	209,61	245,38	0,85	0,0230	0,0225
5	2	285,95	328,93	0,87	0,0308	0,0307
5	3	240,71	270,33	0,89	0,0253	0,0259
Padrão pirita	1	511,28	603,66	0,85	0,0565	0,0549
Padrão pirita	2	374,07	443,23	0,84	0,0415	0,0402
Padrão pirita	3	445,23	514,19	0,87	0,0481	0,0478

¹ massa de pirita determinada a partir dos teores de enxofre.

² massa de pirita determinada a partir dos teores de ferro.

No teste com água oxigenada houve remoção de quantidades crescentes de ferro durante todo o teste. Provavelmente, esta remoção seja devido à oxidação da pirita e não à solubilização de camadas de óxidos de ferro, pois a água oxigenada tem um alto poder oxidante. Os mesmos comportamentos foram observados no gráfico de enxofre (Figura 41). Resultados semelhantes foram obtidos por Zhang & Evangelou (1996), na lixiviação de amostras de piritas, capeadas com óxidos de ferro, com água e água oxigenada, após a remoção das camadas de óxidos com ácido clorídrico a 0,5 mol L⁻¹.

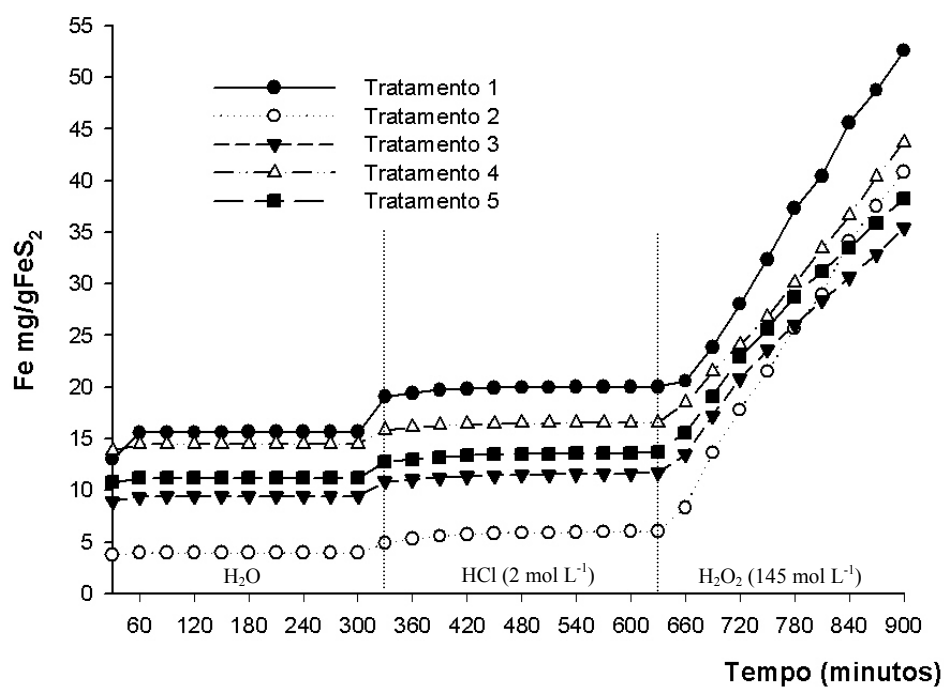


Figura 40. Teores médios acumulados de ferro, convertidos para massa de pirita, durante o teste de estabilidade com água Milli-Q, HCl 2 mol L⁻¹ e H₂O₂ 0,145 mol L⁻¹.

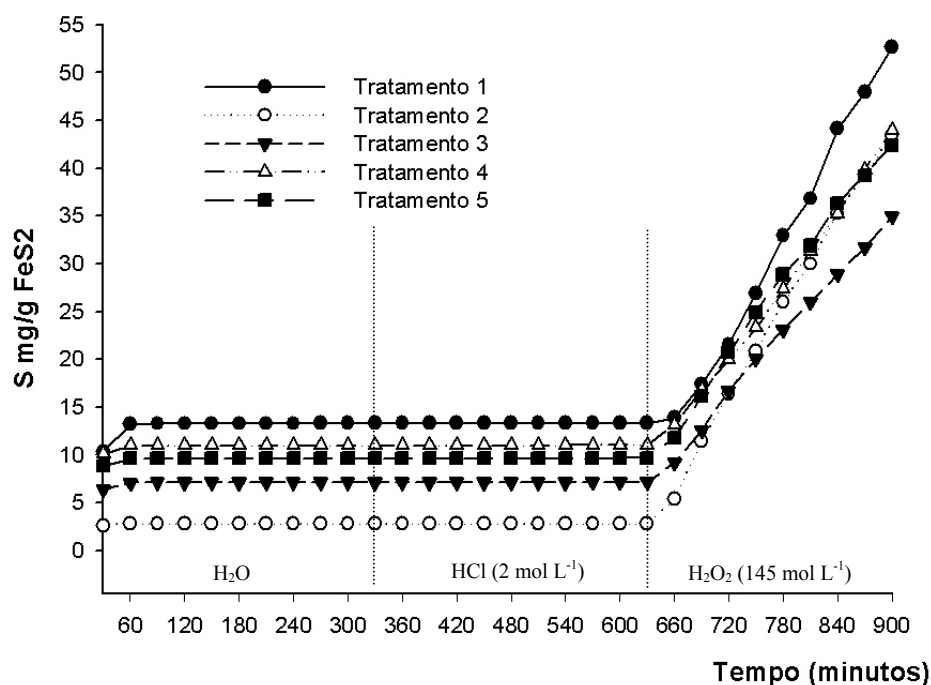


Figura 41. Teores médios acumulados de enxofre, convertidos para massa de pirita, durante o teste de estabilidade com água Mili-Q, HCl 2 mol L⁻¹ e H₂O₂ 0,145 mol L⁻¹.

5. CONCLUSÕES

1. Houve precipitação de minerais secundários em toda a base da pilha que permaneceu inundada, contrariando a hipótese de que haveria precipitação somente na superfície de contato entre a água e o substrato, formando uma barreira geoquímica à drenagem ácida.
2. A formação de barreira geoquímica nos tratamentos um (H₂O) e dois (H₂O/Fe) reduziu a geração de acidez após o primeiro período de inundação.
3. A adição de bactérias acidófilas e limalha de ferro pode ter acelerado o processo de oxidação do material sulfetado, favorecendo a formação de barreira geoquímica. Em contrapartida, os baixos valores de pH da solução A reduziu a precipitação destes minerais inibindo a formação de barreira geoquímica.
4. O tratamento com água e ferro apresentou os melhores resultados para a mitigação de drenagem ácida durante o período experimental.
5. A adição de fosfato não promoveu a estabilização da barreira geoquímica formada.
6. O período experimental de 400 dias foi insuficiente para a formação de fases mineralógicas secundárias mais cristalizadas. Isso demonstra a necessidade de um tempo maior para experimentos que visem induzir a formação de barreira geoquímica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAHÃO, W.P. **Aspectos químicos e mineralógicos relacionados à geração experimental de drenagem ácida em diferentes geomateriais sulfetados.** Viçosa, MG: UFV. 125p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, 2002.
- ASSIS, I.R. **Mitigação da lixiviação de arsênio, ferro e enxofre e revegetação de substratos minerados em área de ocorrência de drenagem ácida.** Viçosa, MG: UFV. 90p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, 2006.
- BIGHAM, J.M.; MURAD, E. Mineralogy of ochre deposits formed by the oxidation of iron sulfide minerals. **Advances in Geoecology.** v.30, p.193-225, 1997.
- CABRERA, G.; GÓMEZ, J.M.; CANTERO, D. Kinetic study of ferrous sulphate oxidation of *Acidithiobacillus ferrooxidans* in the presence of heavy metal ions. **Enzyme and Microbial Technology.** v.36, p.301-306, 2005.
- CONAMA – **Conselho Nacional de Meio Ambiente.** Resolução n. 357/2005. Publicada em 17/03/2005. Ministério do Meio Ambiente, Brasília. <http://www.mma.gov.br/conama/res/res05/res35705.pdf>. 13 Abr. 2006.
- DAOUD, J.; KARAMANEV, D. Formation of jarosite during Fe²⁺ oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Minerals Engineering.** v.19, p.960-967, 2006.
- EVANGELOU, V.P. Potential microencapsulation of pyrite by artificial inducement of ferric phosphate coatings. **Journal Environmental Quality.** v.24, p.535-542, 1995.
- EVANGELOU, V.P. Pyrite microencapsulation technologies: Principles and potential field application. **Ecological Engineering.** v.17, p.165-178, 2001.
- GLEISNER, M.; HERBERT JR, R.B.; KOCKUM, P.C.F. Pyrite oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans* at various concentrations of dissolved oxygen. **Chemical Geology.** v.225, p.16-29, 2006.

- GÓMES, J.M.; CANTERO, D. Modelin of ferrous iron oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* in discontinuous culture: influence of temperature, pH and agitation rate. **Journal of Fermentation Bioengineering**. v.86, p.79-83, 1998.
- JOHNSON, D.B.; HALLBER, K.B. Acide mine drainage remediation options: a review. **Science of the Total Environment**. v.338, p.3-14, 2005.
- JOHNSON, D.B.; HALLBERG, K.B. The microbiology of acidic mine waters. **Research in Microbiology**. v.154, p.466-473, 2003.
- JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. **Selected powder diffraction data minerals**. Pennsylvania. 1974. 833p.
- JÖNSSON, J.; JÖNSSON, J.; LÖVGREN, L. Precipitation of secondary Fe (III) minerals from acid mine drainage. **Applied Geochemistry**. v.21,p.437-445, 2006.
- KINZLER, K.; GEHRKE, T.; TELEGDI, J.; SAND, W. Bioleaching-a result of interfacial processes caused by extracellular polymeric substances (EPS). **Hydrometallurgy**. v.71, p.83-88, 2003.
- KRAUSKOPF, K.B. **Introdução à geoquímica**. São Paulo: Polígono, 1972. 735p.
- LEDUC, L.G.; FERRONI, G.D.; TREVORS, J.T. Resistance to heavy metals in different strains of *Thiobacillus ferrooxidans*. **World Journal Microbiology. Biotechnology**. v.13, p.453-455, 1997.
- LINDSAY, W.L. **Chemical Equilibria in Soils**. New York: John Wiley & Sons, 1979. 439p.
- MONTEIRO, J.L.F. **Decomposição térmica da pirita em leito fluidizado**. Rio de Janeiro, RJ: UFRJ. 144p. Tese (Doutorado em Solos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1980.
- NEMATI, M.; HARRISON, S.T.L.; HANSFORD, G.S.; WEBB, C. Biological oxidation of ferrous sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*: a review on the kinetic aspect. **Biochemical Engineering Journal**, v.1, p.171-190, 1998.

- NEMATI, M.; WEBB, C. A kinetic model for biological oxidation of ferrous iron by *Thiobacillus ferrooxidans*. **Biotechnology Bioengineering**. v.53, p.478-486, 1997.
- PÉREZ-LÓPEZ, R.; CAMA, J.; NIETO, J.M.; AYORA, C. The iron-coating role on the oxidation kinetics of a pyritic sludge doped with fly ash. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v.71, p.1921-1934, 2007.
- RIBEIRO JUNIOR, E.S. **Adsorção e dessorção de arsênio em solos e substratos de mineração de ouro e práticas de mitigação de drenagem ácida em colunas de lixiviação**. Viçosa, MG: UFV. 102p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, 2002.
- RODRÍGUEZ, Y.; BALLESTER, A.; BLÁZQUEZ, M.L.; GONZÁLEZ, F.; MUNÓZ, J.A. New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature. **Hydrometallurgy**. v.71, p.37-46, 2003.
- SAND, W.; GEHRKE, T. Extracellular polymeric substances mediate bioleaching/biocorrosion via interfacial processes involving iron (III) ions and acidophilic bacteria. **Research in Microbiology**. v.157, p.49-56, 2006.
- SAND, W.; GEHRKE, T.; JOZSA, P.G.; SHIPPERS, A. (Bio)chemistry of bacterial leaching-direct vs. indirect bioleaching. **Hydrometallurgy**. v.59, p.159-175, 2001.
- SINGER, P.E.; STUMM, W. Acid mine drainage: the rate determining step. **Science**. v.167, p.1121-1123, 1970.
- SOUZA, V.P.; SÁNCHEZ, L.E. Formação de barreira geoquímica para o abatimento de drenagem ácida de pilha de estéril piritoso. **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP**. Universidade de São Paulo. v.BT/142, 08 mar. 2001.
- TRIBUTSCH, H. Direct versus indirect bioleaching. **Hydrometallurgy**. v.59, p.177-185, 2001.

VALE, F.X.R.; FERNANDES FILHO, E.R.; LIBERATO, J.R. QUANT – a Software for plant disease severity assessment. In: Roy E. Gaunt Memorial. **Workshop on Disease and Crop Loss Assessment**. Christchurch, 2003.

VANDIVIERE, M.M.; EVANGELOU, V.P. Comparative testing between conventional and microencapsulation approaches in controlling pyrite oxidation. **Journal of Geochemical Exploration**. v.64, p.161-176, 1998.

ZHANG, Y.L.; EVANGELOU, V.P. Formation of ferric hydroxide-silica coatings on pyrite and its oxidation behavior. **Soil Science**. v.163, n.1, p.53-62, 1998.

ZHANG, Y.L.; EVANGELOU, V.P. Influence of iron oxide forming conditions on pyrite oxidation. **Soil Science**. v.161, n.12, p.852-864, 1996.

ANEXOS

Anexo 1. Médias e desvio padrão dos valores de pH e condutividade elétrica e de teores de ferro, enxofre e arsênio, nos pontos 1 e 2, ao longo dos três ciclos de inundação, no Tratamento 1 (n=3 nos ciclos 1 e 2, n=2 no ciclo 3)

Dias	pH		Condutividade elétrica (mS cm ⁻¹)		Fe (mg L ⁻¹)		S (mg L ⁻¹)		As (mg L ⁻¹)		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	
1º Ciclo	7	2,66±0,01	2,56±0,01	5,62±0,09	6,92±0,34	626,14±25,99	995,02±67,16	1946,42±33,25	3084,64±259,85	42,28±2,53	63,45±2,60
	22	2,68±0,01	2,62±0,02	6,61±0,22	7,22±0,08	810,79±12,47	879,73±27,03	2783,69±79,97	3065,51±66,80	39,89±3,13	45,60±5,90
	36	2,73±0,01	2,67±0,02	6,43±0,10	7,01±0,21	818,18±41,22	860,76±21,64	2974,89±145,20	3188,23±18,47	42,63±1,61	46,78±1,10
	50	2,70±0,00	2,65±0,02	6,43±0,06	7,02±0,20	738,17±23,10	774,53±41,26	2806,36±62,78	2889,88±108,34	39,54±2,79	41,36±2,44
	64	2,69±0,01	2,66±0,00	6,69±0,06	6,95±0,08	760,62±37,57	809,55±98,34	2881,91±101,64	3074,26±192,71	32,65±4,27	41,25±6,71
	78	2,65±0,01	2,64±0,01	6,78±0,08	6,89±0,04	763,39±18,45	786,89±31,14	3069,52±65,07	3159,20±130,93	28,05±3,06	36,51±5,24
	92	2,72±0,01	2,71±0,01	6,59±0,03	6,74±0,07	865,35±8,98	892,89±24,29	3670,13±82,29	3745,31±69,58	33,09±3,53	41,97±4,30
	110	2,64±0,02	2,63±0,01	6,67±0,09	6,82±0,08	724,65±38,96	726,86±35,12	2501,20±47,86	2417,83±108,97	24,53±5,64	27,91±5,32
	121	2,68±0,01	2,68±0,01	6,41±0,12	6,55±0,06	610,63±66,74	618,74±37,82	2236,39±58,31	2277,49±114,83	19,59±5,61	24,18±4,30
2º Ciclo	178	3,87±0,12	2,78±0,06	2,84±0,07	3,82±0,30	0,71±0,63	121,96±42,30	753,54±47,43	968,07±84,61	0,44±0,03	2,38±1,38
	185	3,83±0,12	2,86±0,05	2,55±0,46	4,19±0,29	23,77±41,07	155,42±63,66	879,00±62,34	1117,20±96,99	1,30±1,42	2,34±1,05
	192	3,76±0,11	2,85±0,03	3,00±0,11	4,35±0,35	0,77±0,67	138,75±70,41	919,49±46,29	1138,14±143,33	0,48±0,04	1,86±1,03
	199	3,87±0,10	2,93±0,03	2,81±0,19	4,28±0,24	nd*	108,53±50,08	902,00±52,57	1220,92±18,33	0,43±0,02	0,95±0,40
	206	3,71±0,10	2,86±0,04	3,07±0,09	4,54±0,10	1,02±1,06	114,20±9,96	1124,89±21,92	1397,44±35,00	0,61±0,17	1,61±0,82
	213	3,79±0,09	3,00±0,03	2,99±0,22	4,21±0,15	0,46±0,79	133,92±73,84	1082,77±20,62	1325,99±60,19	0,39±0,01	0,94±0,41
	220	3,62±0,06	2,98±0,07	3,18±0,07	4,35±0,18	nd	86,18±5,46	998,69±94,38	1136,42±57,31	0,60±0,29	0,77±0,17
	227	4,08±0,09	3,62±0,05	3,17±0,08	4,17±0,14	2,10±3,51	96,71±26,41	1069,83±61,76	1232,80±27,63	0,59±0,08	0,90±0,03
	239	3,45±0,06	2,78±0,05	3,17±0,08	4,17±0,14	0,04±0,07	62,95±11,43	1138,38±72,10	1243,22±112,64	0,29±0,04	0,53±0,16
3º Ciclo	307	4,92±0,11	2,77±0,14	2,53±0,16	2,85±0,24	nd	7,73±10,93	420,02±64,24	538,22±22,24	nd	nd
	321	5,06±0,03	3,08±0,06	2,85±0,17	3,38±0,19	nd	28,10±39,74	541,07±4,36	760,10±187,71	nd	nd
	335	4,44±0,04	2,67±0,06	2,46±0,16	2,61±0,07	nd	34,65±29,72	458,97±5,70	696,35±116,46	nd	nd
	349	4,69±0,05	3,11±0,08	2,78±0,27	3,13±0,22	0,76±0,00	37,02±1,04	552,00±68,48	684,75±34,37	nd	nd
	363	4,29±0,16	3,15±0,06	2,59±0,17	3,16±0,07	1,08±0,15	29,98±6,13	384,65±62,01	672,01±175,34	0,05±0,04	0,30±0,00
	370	3,96±0,50	3,01±0,09	2,60±0,17	3,21±0,40	1,75±2,47	32,46±30,19	665,48±14,64	774,41±26,67	nd	nd
	384	4,48±0,04	3,31±0,00	2,74±0,08	3,38±0,09	10,25±2,28	24,62±2,60	662,00±29,79	867,20±34,35	nd	0,07±0,10
	391	4,58±0,18	3,35±0,04	2,74±0,13	3,54±0,09	nd	14,63±1,46	726,18±144,85	890,99±80,00	nd	nd
	398	4,48±0,11	3,50±0,25	2,71±0,11	3,25±0,01	2,82±3,98	8,58±5,05	657,53±169,21	624,96±23,68	nd	nd

*nd - valores abaixo do limite de detecção do aparelho.

Anexo 2. Médias e desvio padrão dos teores de manganês, alumínio, zinco, níquel, cádmio e cobre, nos pontos 1 e 2, ao longo dos três ciclos de inundação, no Tratamento 1 (n=3 nos ciclos 1 e 2, n=2 no ciclo 3)

Dias	Mn (mg L ⁻¹)		Al (mg L ⁻¹)		Zn (mg L ⁻¹)		Ni (mg L ⁻¹)		Cd (mg L ⁻¹)		Cu (mg L ⁻¹)		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	
1º Ciclo	7	101,30±5,25	169,36±14,09	300,53±10,54	492,67±32,37	38,40±1,17	65,55±5,97	7,09±0,22	11,64±0,97	1,16±0,01	1,86±0,13	5,89±0,20	9,83±0,89
	22	142,45±4,41	158,39±4,35	411,85±9,83	454,78±13,62	54,07±1,09	61,18±1,41	9,90±0,22	10,98±0,21	1,53±0,05	1,68±0,06	8,10±0,19	9,05±0,22
	36	149,66±10,35	157,88±0,39	432,04±22,14	451,69±7,08	55,48±3,41	60,46±1,53	10,11±0,55	10,88±0,14	1,58±0,03	1,67±0,02	8,20±0,49	8,85±0,11
	50	140,86±3,49	147,48±8,30	373,08±2,92	397,25±16,50	54,12±0,97	56,80±2,80	9,92±0,46	9,97±0,40	1,62±0,07	1,61±0,06	7,80±0,18	8,18±0,36
	64	147,23±3,85	156,16±9,98	378,66±9,48	404,18±28,04	55,61±1,61	60,10±3,04	9,73±0,22	10,55±0,53	1,58±0,04	1,71±0,12	7,88±0,25	8,53±0,38
	78	153,81±3,31	157,13±4,45	430,76±13,44	441,01±8,57	59,72±1,69	60,99±2,87	10,49±0,18	10,66±0,40	1,56±0,03	1,61±0,04	8,49±0,22	8,68±0,39
	92	181,15±8,19	182,70±4,89	503,40±14,46	505,94±9,10	69,50±1,95	69,96±3,08	12,15±0,39	12,20±0,30	1,82±0,08	1,84±0,05	9,79±0,31	9,89±0,35
	110	155,25±2,71	152,45±4,87	433,65±10,40	422,53±18,51	65,36±1,94	62,14±2,06	10,52±0,15	10,26±0,36	1,65±0,05	1,58±0,03	8,98±0,23	8,58±0,25
	121	133,11±5,08	133,60±9,22	368,56±22,56	363,28±25,12	53,08±2,00	52,97±3,41	9,01±0,07	9,01±0,53	1,33±0,04	1,36±0,09	7,49±0,16	7,35±0,37
2º Ciclo	178	25,28±3,73	51,57±5,72	33,18±15,38	93,12±18,01	12,17±1,68	19,98±2,74	1,95±0,23	3,40±0,45	0,30±0,02	0,45±0,06	1,30±0,38	2,89±0,46
	185	36,45±1,44	58,55±10,46	54,50±35,05	74,95±13,37	16,24±1,91	21,68±2,74	2,73±0,34	3,62±0,47	0,40±0,02	0,53±0,09	1,90±0,82	2,70±0,35
	192	36,60±4,99	59,52±9,87	37,31±10,44	61,94±10,48	16,48±1,32	22,06±2,88	2,73±0,17	3,70±0,49	0,41±0,05	0,54±0,09	1,62±0,35	2,50±0,31
	199	39,02±5,88	64,67±3,94	39,88±11,76	62,93±1,20	17,01±1,26	24,19±0,69	2,85±0,18	3,99±0,08	0,42±0,03	0,59±0,04	1,63±0,34	2,48±0,07
	206	47,00±4,81	67,26±4,24	44,47±5,02	57,42±0,87	18,27±1,61	23,35±1,06	3,25±0,09	4,16±0,14	0,59±0,02	0,74±0,04	1,58±0,15	2,10±0,06
	213	53,99±6,02	75,93±2,44	55,06±5,78	60,78±1,76	22,21±1,79	27,28±1,94	3,70±0,19	4,56±0,22	0,53±0,03	0,65±0,05	2,08±0,20	2,42±0,05
	220	51,96±9,26	63,83±6,03	52,82±7,79	55,08±2,88	21,35±2,85	24,24±2,26	3,49±0,38	3,98±0,31	0,50±0,07	0,56±0,06	1,98±0,25	2,06±0,08
	227	58,19±6,47	74,19±5,33	65,67±4,03	62,84±3,25	23,36±2,10	26,35±1,28	4,10±0,26	4,63±0,15	0,59±0,04	0,68±0,03	2,06±0,13	2,02±0,08
	239	69,47±7,28	81,45±8,27	74,34±4,43	68,66±12,54	26,79±2,84	28,53±4,38	4,73±0,50	5,02±0,72	0,63±0,06	0,67±0,10	2,34±0,18	2,09±0,53
3º Ciclo	307	6,94±1,99	20,86±3,21	nd*	16,28±7,41	0,20±0,28	5,40±1,69	nd	0,34±0,29	nd	nd	nd	0,28±0,40
	321	13,45±1,81	32,09±11,82	nd	16,57±12,12	0,91±0,04	7,59±4,24	nd	0,57±0,67	nd	nd	nd	0,09±0,13
	335	17,19±1,35	33,57±6,65	0,17±0,04	18,58±12,47	2,93±0,17	7,67±2,94	0,61±0,02	1,45±0,43	0,12±0,01	0,23±0,07	0,08±0,01	0,75±0,48
	349	23,39±0,77	35,84±0,09	1,31±0,12	19,45±4,55	5,09±0,64	8,38±0,57	0,99±0,05	1,54±0,05	0,18±0,03	0,24±0,01	0,14±0,01	0,66±0,19
	363	17,51±2,35	37,98±8,85	2,09±0,05	21,29±6,33	4,52±0,70	9,00±2,20	0,84±0,12	1,62±0,35	0,14±0,03	0,25±0,07	0,14±0,02	0,63±0,22
	370	29,53±3,25	39,83±1,49	4,38±3,22	18,53±3,00	7,44±0,15	10,05±0,04	1,10±0,01	1,47±0,01	nd	nd	nd	nd
	384	33,21±0,42	44,64±2,05	7,93±0,57	19,95±0,19	8,53±0,29	10,63±0,15	1,33±0,05	1,66±0,07	nd	nd	nd	nd
	391	35,28±4,01	44,02±1,27	4,20±0,23	17,04±2,23	9,28±1,44	10,78±0,52	1,35±0,28	1,65±0,07	nd	nd	nd	nd
	398	27,33±2,27	32,43±3,23	28,85±36,43	11,86±0,52	8,48±1,82	7,90±0,42	1,27±0,37	1,14±0,16	nd	nd	0,59±0,83	nd

89 *nd - valores abaixo do limite de detecção do aparelho.

Anexo 3. Médias e desvio padrão dos valores de pH e condutividade elétrica e de teores de ferro, enxofre e arsênio, nos pontos 1 e 2, ao longo dos três ciclos de inundação, no Tratamento 2 (n=3 nos ciclos 1 e 2, n=2 no ciclo 3)

Dias	pH		Condutividade elétrica (mS cm ⁻¹)		Fe (mg L ⁻¹)		S (mg L ⁻¹)		As (mg L ⁻¹)		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	
1º. Ciclo	7	2,64±0,02	2,52±0,04	5,36±0,39	6,83±0,21	575,59±41,18	1136,78±246,69	1776,54±139,54	3623,96±772,19	36,36±4,47	90,94±44,05
	22	2,68±0,01	2,64±0,02	6,71±0,11	7,20±0,05	794,51±18,93	857,92±66,53	2696,08±66,42	2964,82±188,04	33,05±2,61	34,62±3,63
	36	2,64±0,02	2,64±0,03	6,44±0,05	6,84±0,32	705,87±17,58	886,48±156,51	2899,34±14,43	3269,07±376,86	22,78±3,48	32,74±3,78
	50	2,64±0,02	2,66±0,04	6,22±0,05	6,70±0,48	636,10±36,60	778,55±212,99	2742,91±75,33	2748,74±604,17	19,20±4,75	26,93±0,39
	64	2,58±0,08	2,66±0,06	6,44±0,03	6,82±0,47	585,91±11,88	764,52±140,49	2615,28±24,93	2784,71±120,33	13,77±3,78	23,60±4,01
	78	2,59±0,01	2,65±0,07	6,49±0,06	6,74±0,38	614,39±1,94	707,51±71,82	2814,48±71,70	2944,26±92,95	11,22±2,37	17,98±4,55
	92	2,67±0,01	2,71±0,05	6,09±0,02	6,43±0,29	639,11±15,64	765,52±127,66	3069,97±43,00	3145,74±34,46	10,85±1,91	18,87±3,15
	110	2,64±0,01	2,70±0,05	6,19±0,08	6,33±0,24	475,56±25,50	570,78±75,95	2113,36±113,33	2226,80±103,44	7,17±0,81	13,88±2,12
	121	2,64±0,01	2,70±0,04	5,92±0,06	5,97±0,08	404,33±13,47	481,10±61,96	1791,91±86,85	1787,72±59,76	7,23±2,22	11,95±0,61
2º. Ciclo	178	3,88±0,08	2,77±0,05	2,68±0,03	3,34±0,36	5,28±7,14	80,67±23,72	671,71±44,71	789,64±134,80	0,63±0,14	1,50±0,31
	185	3,83±0,14	2,83±0,04	2,84±0,09	3,77±0,73	3,21±5,57	123,45±73,50	754,80±43,50	970,04±248,18	0,54±0,10	1,81±1,50
	192	3,74±0,14	2,74±0,03	2,85±0,14	4,17±0,37	4,95±7,07	154,67±52,31	779,51±56,82	1096,88±179,51	0,52±0,05	0,98±0,44
	199	3,76±0,01	2,90±0,05	2,75±0,05	3,99±0,27	2,48±4,30	136,01±50,65	839,51±39,41	1152,39±95,52	0,48±0,06	0,79±0,21
	206	3,62±0,07	2,81±0,03	2,94±0,08	4,32±0,13	1,88±1,26	221,87±189,20	984,57±45,03	1350,09±176,96	0,64±0,09	7,74±12,10
	213	3,68±0,14	2,91±0,06	2,93±0,10	3,98±0,16	2,83±3,89	169,28±75,49	894,09±142,20	1178,75±55,72	0,44±0,03	1,21±0,88
	220	3,52±0,10	2,91±0,05	2,97±0,08	4,10±0,46	2,37±1,35	126,03±87,15	920,91±79,09	1227,99±144,17	0,45±0,00	0,75±0,30
	227	3,98±0,14	3,44±0,06	3,01±0,08	3,95±0,50	2,06±1,82	109,83±87,26	921,85±24,18	1153,42±147,24	nd*	0,21±0,37
	239	3,26±0,09	2,78±0,20	3,01±0,08	3,95±0,50	2,19±0,47	47,20±46,95	983,82±63,39	1100,33±85,40	0,36±0,02	0,50±0,05
3º. Ciclo	307	5,61±0,57	2,81±0,04	1,55±0,21	1,85±0,35	nd	51,02±72,15	272,31±30,89	307,88±27,91	nd	0,50±0,70
	321	5,63±0,08	3,07±0,11	1,60±0,28	2,46±0,78	2,10±2,97	9,20±11,19	306,78±11,63	427,94±185,34	nd	nd
	335	4,76±0,85	2,51±0,03	1,45±0,21	2,52±0,29	0,40±0,12	31,98±24,43	254,04±4,02	502,46±170,78	nd	nd
	349	5,27±0,03	2,88±0,06	1,55±0,21	2,47±0,47	3,45±1,57	22,08±20,22	294,35±17,42	478,32±43,69	nd	0,12±0,17
	363	4,50±0,15	2,99±0,13	1,65±0,21	2,52±0,62	3,72±5,26	18,14±14,95	356,98±23,55	612,87±215,21	0,10±0,11	0,13±0,01
	370	4,80±0,02	2,80±0,08	1,65±0,21	2,75±0,49	nd	21,13±2,26	334,00±53,23	698,35±189,41	nd	nd
	384	4,34±0,36	3,10±0,07	1,91±0,15	2,98±0,30	0,25±0,36	13,31±8,52	416,32±74,51	759,59±158,15	nd	nd
	391	4,40±0,04	2,96±0,06	1,90±0,14	3,28±0,05	nd	6,16±4,46	300,24±0,48	609,38±5,31	nd	nd
	398	4,77±0,02	3,56±0,03	1,96±0,08	3,19±0,11	nd	15,66±2,86	394,80±8,22	895,93±8,63	nd	nd

*nd - valores abaixo do limite de detecção do aparelho.

Anexo 4. Médias e desvio padrão dos teores de manganês, alumínio, zinco, níquel, cádmio e cobre, nos pontos 1 e 2, ao longo dos três ciclos de inundação, no Tratamento 2 (n=3 nos ciclos 1 e 2, n=2 no ciclo 3)

Dias	Mn (mg L ⁻¹)		Al (mg L ⁻¹)		Zn (mg L ⁻¹)		Ni (mg L ⁻¹)		Cd (mg L ⁻¹)		Cu (mg L ⁻¹)		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	
1º. Ciclo	7	96,37±6,35	193,28±40,60	285,56±18,83	575,99±123,39	33,28±3,06	74,59±16,09	6,76±0,49	13,75±2,67	1,01±0,07	2,07±0,39	5,34±0,43	11,32±2,37
	22	141,36±4,95	153,55±9,83	401,73±14,98	430,75±17,34	50,31±1,82	57,39±4,24	9,42±0,32	10,45±0,67	1,40±0,06	1,58±0,10	7,65±0,23	8,50±0,53
	36	148,41±5,20	169,34±21,30	398,72±3,15	455,42±58,90	53,62±0,63	62,89±9,62	9,83±0,15	11,16±1,54	1,46±0,02	1,69±0,23	7,48±0,11	8,76±1,17
	50	139,35±8,83	147,78±28,86	342,98±19,42	359,37±61,13	52,05±1,04	53,63±12,14	9,33±0,33	9,51±1,97	1,45±0,07	1,51±0,29	7,11±0,17	7,31±1,42
	64	137,60±2,83	147,38±8,34	331,30±12,42	348,15±9,65	49,03±0,52	52,39±2,16	8,64±0,10	9,23±0,34	1,38±0,01	1,48±0,09	6,56±0,15	6,90±0,15
	78	147,53±1,61	153,51±5,95	372,71±3,55	376,24±6,73	53,11±0,38	55,73±1,33	9,46±0,08	9,92±0,26	1,41±0,02	1,41±0,03	7,06±0,08	7,34±0,17
	92	162,11±0,45	168,85±5,01	403,12±7,50	414,66±5,52	54,23±0,79	56,58±0,41	10,14±0,08	10,53±0,18	1,46±0,02	1,51±0,01	7,35±0,22	7,62±0,17
	110	126,33±5,02	132,08±6,37	324,60±8,69	333,76±9,03	47,05±1,60	49,74±2,11	8,24±0,30	8,57±0,32	1,21±0,03	1,23±0,06	5,93±0,18	6,15±0,23
	121	113,17±3,94	116,50±3,31	266,45±12,96	283,93±21,54	38,86±2,79	39,44±3,11	7,69±1,04	7,27±0,25	1,18±0,20	1,06±0,09	5,29±0,45	5,22±0,49
2º. Ciclo	178	39,88±6,57	45,74±11,46	23,54±9,12	72,78±27,55	11,47±3,13	15,73±4,45	1,92±0,39	2,65±0,64	0,28±0,08	0,35±0,11	1,12±0,25	2,23±0,69
	185	46,15±7,26	60,56±18,92	32,10±15,88	64,54±37,42	13,58±3,77	18,80±6,82	2,36±0,52	3,18±1,05	0,31±0,08	0,43±0,16	1,47±0,44	2,32±0,94
	192	47,12±7,47	70,09±14,67	33,59±16,01	60,89±23,84	14,24±4,16	21,18±5,68	2,57±0,64	3,57±0,89	0,32±0,08	0,48±0,13	1,66±0,60	2,46±0,74
	199	52,29±1,81	75,27±8,87	40,73±11,07	60,94±15,64	16,37±1,82	22,81±4,31	2,92±0,31	3,90±0,67	0,35±0,03	0,52±0,09	1,95±0,36	2,46±0,54
	206	53,63±2,85	77,79±9,82	42,63±12,33	56,20±9,32	16,18±1,68	21,85±2,55	3,24±0,27	4,05±0,53	0,50±0,02	0,66±0,08	1,87±0,44	2,05±0,38
	213	57,94±10,12	78,37±3,01	48,54±13,77	56,72±11,23	18,57±3,18	23,64±2,50	3,38±0,52	4,13±0,42	0,40±0,07	0,52±0,05	2,24±0,31	2,20±0,26
	220	58,34±3,61	84,45±12,58	52,37±9,92	62,96±11,77	19,87±1,75	25,50±3,28	3,62±0,25	4,49±0,63	0,41±0,03	0,57±0,09	2,41±0,24	2,42±0,36
	227	62,00±2,69	80,40±11,85	63,90±12,16	68,54±14,09	20,40±1,09	24,90±3,24	3,84±0,23	4,54±0,64	0,33±0,02	0,44±0,09	2,31±0,34	2,14±0,28
	239	70,74±2,73	82,11±10,45	71,97±8,17	67,01±4,83	23,01±1,59	25,20±1,72	4,59±0,20	4,90±0,34	0,50±0,04	0,57±0,06	2,66±0,22	2,29±0,05
3º. Ciclo	307	1,90±0,21	11,50±1,64	nd*	4,23±0,28	nd	2,26±0,37	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	321	4,80±0,85	20,19±14,30	1,35±1,91	9,08±12,58	0,26±0,37	4,08±3,92	nd	0,21±0,30	nd	nd	nd	nd
	335	6,60±3,44	33,76±13,13	0,41±0,00	26,57±21,79	0,38±0,29	8,63±4,15	0,13±0,10	1,60±0,74	0,02±0,01	0,22±0,10	0,05±0,00	1,02±0,58
	349	13,19±3,69	29,63±5,31	1,82±1,38	20,33±8,85	1,40±0,48	6,93±1,74	0,41±0,15	1,32±0,31	0,05±0,02	0,18±0,04	0,10±0,03	0,73±0,26
	363	19,29±1,58	40,31±18,41	4,83±6,23	25,48±15,71	4,79±0,97	9,48±4,42	0,79±0,11	1,72±0,84	0,09±0,02	0,22±0,11	0,16±0,16	0,72±0,45
	370	19,64±5,52	42,91±12,23	0,88±0,03	28,42±11,37	3,98±0,69	10,92±1,55	0,59±0,26	1,63±0,59	nd	nd	nd	0,16±0,23
	384	26,58±6,60	45,26±8,09	1,50±0,92	27,90±0,71	5,82±1,77	10,12±1,36	1,03±0,27	1,77±0,33	nd	nd	nd	0,09±0,10
	391	22,84±0,64	40,48±0,50	1,58±1,15	27,10±10,20	5,26±0,34	9,18±1,29	0,76±0,04	1,47±0,18	nd	nd	nd	nd
	398	27,51±0,08	54,83±0,46	2,82±1,69	36,84±13,58	7,18±0,09	13,07±1,37	1,09±0,01	2,26±0,16	nd	nd	nd	0,21±0,30

*nd - valores abaixo do limite de detecção do aparelho.

Anexo 5. Médias e desvio padrão dos valores de pH e condutividade elétrica e de teores de ferro, enxofre e arsênio, nos pontos 1 e 2, ao longo dos três ciclos de inundação, no Tratamento 3 (n=3 nos ciclos 1 e 2, n=2 no ciclo 3)

Dias	pH		Condutividade elétrica (mS cm ⁻¹)		Fe (mg L ⁻¹)		S (mg L ⁻¹)		As (mg L ⁻¹)		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	
1º. Ciclo	7	2,04±0,01	2,22±0,01	10,34±0,24	10,68±0,07	463,18±43,53	1145,91±133,79	2267,44±112,66	4119,62±387,66	33,50±3,04	97,89±19,92
	22	2,30±0,01	2,35±0,05	9,57±0,12	9,67±0,26	829,71±35,96	914,15±24,24	3408,08±85,74	3793,31±144,64	45,39±6,20	48,80±6,09
	36	2,58±0,01	2,55±0,03	8,03±0,23	8,31±0,19	939,61±17,00	916,62±51,07	3648,15±141,86	3876,26±18,29	48,10±3,19	44,49±7,12
	50	2,56±0,03	2,53±0,04	7,75±0,21	8,16±0,08	759,54±12,17	768,85±17,02	3107,90±118,38	3253,99±214,39	39,43±2,78	38,05±3,24
	64	2,60±0,01	2,56±0,02	7,75±0,08	7,94±0,24	763,29±29,67	737,66±15,29	3267,21±63,95	3150,54±144,83	37,61±2,13	29,77±4,53
	78	2,61±0,01	2,57±0,02	7,53±0,10	7,71±0,16	777,90±28,34	815,16±41,55	3459,53±118,80	3536,86±47,07	32,28±1,32	30,23±1,83
	92	2,70±0,02	2,68±0,02	7,17±0,12	7,52±0,07	876,36±21,53	898,78±57,56	4015,75±27,01	4059,82±115,30	35,33±1,16	32,59±1,14
	110	2,67±0,03	2,64±0,03	7,05±0,19	7,38±0,16	671,73±30,33	719,00±37,04	2671,45±94,17	2770,85±28,78	23,70±2,02	21,90±0,96
	121	2,71±0,03	2,69±0,04	6,68±0,13	6,99±0,09	514,30±133,74	587,39±43,79	2045,63±527,83	2356,84±90,87	17,16±4,53	18,43±0,88
2º. Ciclo	178	2,30±0,08	2,19±0,02	7,53±0,34	7,68±0,37	188,88±63,38	573,60±24,36	1810,78±3,22	2024,29±111,48	2,78±0,95	28,97±1,04
	185	2,45±0,11	2,40±0,03	7,04±0,28	7,61±0,17	234,89±84,25	661,76±157,68	1918,15±59,66	2354,02±161,73	2,73±1,26	26,83±15,73
	192	2,43±0,08	2,42±0,03	6,68±0,24	7,34±0,17	241,17±70,99	463,60±69,61	1906,82±59,94	2335,23±83,00	2,48±0,83	11,35±0,31
	199	2,52±0,07	2,49±0,03	6,45±0,26	6,99±0,16	225,39±76,16	330,24±42,26	1872,81±68,87	2309,87±152,14	1,97±0,72	9,69±1,02
	206	2,51±0,06	2,50±0,02	6,40±0,24	6,90±0,15	207,31±74,64	293,43±65,75	2156,63±114,19	2520,14±131,46	2,37±0,69	8,30±0,79
	213	2,58±0,06	2,62±0,03	6,19±0,23	6,45±0,18	260,85±99,75	264,95±54,56	2125,86±288,89	1998,68±218,47	3,21±1,72	6,10±0,70
	220	2,59±0,05	2,58±0,03	6,01±0,23	6,48±0,26	217,20±79,16	273,90±57,32	1944,43±30,92	2186,38±138,23	1,70±0,64	6,21±0,23
	227	3,17±0,12	3,29±0,07	5,82±0,17	5,91±0,19	228,29±65,64	305,55±101,89	1937,82±33,47	2082,75±124,75	1,57±0,98	4,67±1,99
	239	2,40±0,05	2,42±0,04	5,82±0,17	5,91±0,19	220,56±71,43	277,12±46,21	1840,47±102,86	1988,32±26,68	1,62±0,44	3,96±1,41
3º. Ciclo	307	2,64±0,01	2,30±0,04	4,40±0,12	4,45±0,16	nd*	91,51±51,60	970,28±39,72	961,26±94,05	nd	nd
	321	2,95±0,04	2,68±0,02	4,02±0,01	4,66±0,46	nd	127,40±58,16	889,14±0,50	1218,81±127,60	nd	nd
	335	2,52±0,06	2,28±0,00	3,06±0,02	3,59±0,11	3,59±0,43	115,51±29,17	955,92±105,21	1117,10±131,00	nd	0,38±0,54
	349	2,88±0,00	2,61±0,06	3,72±0,11	3,72±0,11	4,18±1,79	90,48±10,10	753,54±50,93	1241,53±85,81	nd	0,45±0,64
	363	2,86±0,10	2,72±0,06	3,08±0,07	3,65±0,06	5,69±0,56	73,96±45,65	754,14±273,35	1131,66±334,83	0,14±0,08	0,81±0,01
	370	3,25±0,67	2,51±0,02	3,16±0,04	3,92±0,06	5,67±1,02	79,77±35,50	1080,17±14,18	1479,22±92,14	nd	0,12±0,17
	384	2,98±0,02	2,84±0,01	3,13±0,04	3,72±0,14	19,50±16,40	78,58±45,20	1231,13±88,52	1615,95±39,47	nd	0,15±0,21
	391	2,93±0,15	2,89±0,03	3,06±0,02	3,58±0,13	7,02±2,73	65,74±31,82	980,30±249,43	1309,59±88,82	nd	nd
	398	3,36±0,13	3,20±0,01	3,02±0,00	3,42±0,13	8,58±10,18	86,83±55,54	1236,30±345,12	1822,16±288,56	nd	nd

*nd - valores abaixo do limite de detecção do aparelho.

Anexo 6. Médias e desvio padrão dos teores de manganês, alumínio, zinco, níquel, cádmio e cobre, nos pontos 1 e 2, ao longo dos três ciclos de inundação, no Tratamento 3 (n=3 nos ciclos 1 e 2, n=2 no ciclo 3)

Dias	Mn (mg L ⁻¹)		Al (mg L ⁻¹)		Zn (mg L ⁻¹)		Ni (mg L ⁻¹)		Cd (mg L ⁻¹)		Cu (mg L ⁻¹)		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	
1º. Ciclo	7	88,06±6,28	197,97±21,32	281,30±21,76	741,11±149,53	31,47±3,55	77,48±7,97	6,20±0,39	14,21±1,60	0,96±0,07	2,19±0,23	5,30±0,50	12,35±1,32
	22	147,20±6,19	174,36±10,08	458,25±22,73	523,77±28,28	54,79±2,43	66,15±5,63	10,06±0,41	11,75±0,78	1,52±0,07	1,79±0,11	8,66±0,38	10,23±0,80
	36	161,96±3,44	177,98±0,31	473,53±17,48	513,86±11,94	58,94±2,06	67,85±1,14	10,69±0,30	11,90±0,14	1,63±0,06	1,79±0,05	8,73±0,41	9,91±0,21
	50	150,34±0,88	158,41±8,14	397,10±13,75	417,09±23,91	54,94±1,51	59,85±5,73	9,87±0,15	10,45±0,67	1,57±0,04	1,69±0,12	7,94±0,36	8,51±0,83
	64	152,13±2,76	150,59±7,53	396,87±15,16	383,65±22,31	55,66±0,60	54,49±3,04	10,30±0,51	9,60±0,42	1,65±0,10	1,53±0,12	7,80±0,18	7,63±0,52
	78	160,97±1,18	167,29±1,62	437,22±11,40	449,89±8,00	59,90±1,99	61,67±0,70	10,40±0,14	10,82±0,10	1,55±0,03	1,60±0,03	8,29±0,39	8,51±0,13
	92	188,16±0,41	196,10±5,71	499,88±8,83	515,11±17,75	67,77±0,81	70,06±1,99	12,06±0,12	12,37±0,29	1,77±0,02	1,82±0,07	9,29±0,10	9,53±0,24
	110	154,36±3,29	159,45±2,26	401,82±11,79	403,87±9,77	59,49±3,29	61,28±2,01	9,75±0,28	10,21±0,19	1,46±0,07	1,52±0,05	7,70±0,55	7,83±0,39
	121	116,87±27,24	133,90±5,06	295,14±74,46	337,56±20,80	42,24±12,32	49,59±3,17	7,31±1,81	8,50±0,24	1,06±0,27	1,24±0,05	5,49±1,53	6,33±0,53
2º. Ciclo	178	63,61±3,69	75,73±6,67	229,88±16,33	232,67±8,09	28,46±1,54	29,80±3,22	5,18±0,37	5,10±0,49	0,60±0,03	0,67±0,10	5,87±0,68	4,74±0,19
	185	71,73±5,34	105,02±4,12	251,12±19,91	279,07±14,14	30,52±1,46	38,84±2,87	5,57±0,35	6,79±0,29	0,65±0,02	0,89±0,06	6,74±0,47	6,55±0,41
	192	73,10±2,78	111,95±6,17	240,03±12,79	284,61±13,03	30,62±1,31	41,16±1,65	5,51±0,30	7,15±0,44	0,65±0,01	0,92±0,04	6,68±0,30	7,39±0,45
	199	76,58±3,55	108,88±12,77	236,72±19,83	278,08±31,98	30,78±2,17	41,39±4,25	5,48±0,48	7,21±0,88	0,67±0,04	0,91±0,10	6,61±0,45	7,76±0,74
	206	78,78±4,02	107,16±6,47	219,28±16,79	249,85±14,91	31,40±2,35	40,28±2,76	5,73±0,48	7,23±0,52	0,83±0,08	1,04±0,04	6,38±0,45	7,26±0,36
	213	97,83±19,45	101,00±9,51	259,03±50,39	243,28±30,25	36,55±6,40	36,43±3,10	6,38±1,27	6,36±0,54	0,79±0,16	0,81±0,08	7,42±1,08	6,91±0,89
	220	88,55±4,02	106,44±13,43	225,58±10,39	256,82±25,39	33,15±0,95	38,96±4,56	5,75±0,23	6,77±0,87	0,71±0,01	0,86±0,11	6,50±0,15	7,26±0,50
	227	91,26±3,12	104,67±12,67	235,65±14,88	254,27±17,12	33,31±0,87	37,17±3,52	6,11±0,30	6,78±0,70	0,75±0,09	0,85±0,15	6,33±0,14	6,71±0,30
	239	95,46±6,01	104,42±2,75	229,94±15,25	238,93±3,33	33,31±2,09	36,16±0,69	6,10±0,44	6,78±0,13	0,75±0,04	0,83±0,02	6,11±0,45	6,28±0,40
3º. Ciclo	307	17,50±2,37	35,05±6,03	75,36±6,42	82,05±10,57	10,32±1,34	13,22±1,22	1,51±0,21	1,65±0,21	nd*	nd	1,93±0,13	2,13±0,49
	321	21,66±1,98	48,15±6,42	74,55±6,29	102,59±10,30	9,76±1,03	17,34±1,43	1,22±0,24	2,54±0,30	nd	nd	1,55±0,23	3,19±0,60
	335	29,05±3,24	52,01±4,41	91,71±14,24	105,39±10,75	12,73±1,95	19,01±1,13	2,60±0,43	3,56±0,19	0,29±0,04	0,43±0,03	3,20±0,45	4,11±0,40
	349	24,97±0,73	56,20±3,89	69,72±1,34	119,86±14,02	10,44±0,07	21,78±2,93	2,09±0,02	4,07±0,56	0,24±0,01	0,50±0,07	2,47±0,08	4,42±0,44
	363	27,74±12,75	58,17±16,31	72,48±33,35	115,35±28,79	10,99±4,91	19,93±4,48	2,13±0,94	3,67±0,83	0,24±0,11	0,45±0,11	2,35±1,01	3,81±0,95
	370	34,84±4,05	61,55±3,67	90,42±9,51	125,09±3,22	13,22±1,24	22,33±0,78	2,42±0,24	4,00±0,10	nd	0,05±0,06	2,62±0,23	4,17±0,25
	384	40,81±4,78	64,61±5,19	98,98±15,16	130,93±0,10	15,09±2,08	23,36±0,35	2,71±0,49	4,19±0,00	nd	0,10±0,08	2,82±0,62	4,26±0,22
	391	34,54±3,16	55,44±0,70	78,37±12,70	109,08±8,74	12,31±1,75	19,49±1,31	2,09±0,38	3,34±0,35	nd	nd	2,00±0,55	3,16±0,27
	398	47,74±6,74	72,69±14,26	75,57±70,33	151,82±17,59	15,61±4,67	27,41±6,09	2,74±0,99	4,49±0,50	nd	0,03±0,01	1,93±2,12	4,28±0,54

*nd - valores abaixo do limite de detecção do aparelho.

Anexo 7. Médias e desvio padrão dos valores de pH e condutividade elétrica e de teores de ferro, enxofre e arsênio, nos pontos 1 e 2, ao longo dos três ciclos de inundação, no Tratamento 4 (n=3 nos ciclos 1 e 2, n=2 no ciclo 3)

Dias	pH		Condutividade elétrica (mS cm ⁻¹)		Fe (mg L ⁻¹)		S (mg L ⁻¹)		As (mg L ⁻¹)		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	
1º Ciclo	7	2,00±0,01	2,15±0,03	11,13±0,03	11,31±0,53	1673,09±300,08	2583,97±258,77	3122,73±118,47	4628,54±407,69	108,53±7,21	177,80±21,34
	22	2,22±0,01	2,25±0,01	10,62±0,04	10,79±0,25	2641,27±142,72	2709,13±188,34	4024,50±141,19	4369,49±145,24	111,78±4,98	118,74±8,05
	36	2,39±0,02	2,35±0,01	8,77±0,04	9,51±0,02	1802,57±641,90	1565,40±272,15	4064,38±38,67	4165,73±108,94	100,93±6,43	117,90±1,36
	50	2,44±0,01	2,38±0,01	8,34±0,03	8,92±0,23	1419,09±192,88	1467,35±273,71	3375,29±143,37	3549,92±136,75	91,68±6,76	105,41±3,92
	64	2,48±0,01	2,41±0,00	8,20±0,06	8,84±0,14	1350,09±158,35	1268,01±190,94	3526,36±159,76	3720,88±55,64	86,18±6,38	99,66±9,77
	78	2,48±0,02	2,41±0,01	8,07±0,04	8,58±0,21	1208,72±109,76	1167,21±50,19	3759,95±79,35	3836,68±68,07	81,59±5,75	88,56±3,20
	92	2,57±0,02	2,50±0,02	7,68±0,06	8,47±0,48	1321,71±8,58	1332,86±76,90	4588,44±174,56	4630,35±120,22	87,69±5,37	93,31±11,14
	110	2,58±0,02	2,48±0,02	7,46±0,07	8,44±0,38	1019,87±50,29	1137,56±192,57	2890,84±86,04	2966,63±66,32	60,57±2,32	60,77±2,24
	121	2,63±0,02	2,52±0,00	7,02±0,10	7,93±0,23	882,15±67,47	909,3774,28±	2538,93±116,10	2594,17±88,30	50,07±1,16	53,49±1,46
2º Ciclo	178	2,14±0,07	2,08±0,02	7,87±0,08	7,72±0,13	446,18±78,14	626,98±186,07	1875,03±59,98	1769,55±410,92	9,22±2,24	37,21±14,03
	185	2,31±0,06	2,26±0,08	7,37±0,20	7,38±0,23	521,16±112,04	706,01±77,71	2040,17±309,54	2177,01±532,45	9,01±2,33	28,13±6,99
	192	2,27±0,07	2,32±0,04	7,14±0,19	7,18±0,19	452,12±47,04	647,55±162,73	1980,50±31,25	2281,01±134,42	6,60±1,12	21,82±4,18
	199	2,35±0,08	2,40±0,05	6,86±0,32	7,02±0,08	413,54±34,89	559,44±155,63	1951,13±76,35	2300,32±201,80	5,84±1,08	19,58±3,06
	206	2,34±0,09	2,35±0,05	6,78±0,34	7,11±0,11	358,20±38,64	481,88±59,61	2218,15±43,87	2546,68±52,48	5,49±1,16	21,41±5,31
	213	2,45±0,09	2,48±0,04	6,51±0,34	6,65±0,14	400,47±32,81	447,40±42,09	2077,90±37,17	2308,66±133,16	5,34±1,34	14,20±2,23
	220	2,45±0,09	2,43±0,04	6,16±0,48	6,40±0,34	381,87±36,78	424,78±57,21	1963,47±58,43	2175,49±55,68	4,80±1,37	12,74±2,36
	227	3,06±0,09	3,19±0,02	6,15±0,33	6,20±0,11	399,65±39,54	449,70±46,42	1978,92±45,81	2228,25±36,42	4,28±0,98	12,22±0,93
	239	2,23±0,08	2,24±0,02	6,15±0,33	6,20±0,11	377,71±51,34	414,31±55,49	1954,66±158,93	2067,53±80,63	4,35±1,45	10,36±1,46
3º Ciclo	307	2,09±0,11	2,09±0,04	5,77±0,25	5,22±0,04	209,49±61,08	181,19±12,72	1288,93±1,85	1113,53±45,85	nd*	0,65±0,91
	321	2,45±0,09	2,54±0,00	5,19±0,29	4,75±0,38	109,34±21,30	202,60±44,17	1133,24±248,00	1280,99±179,32	nd	nd
	335	1,96±0,12	2,06±0,01	3,94±0,11	3,86±0,21	107,16±35,89	164,77±89,11	1161,10±26,30	1210,95±79,89	0,04±0,06	2,77±1,37
	349	2,34±0,19	2,42±0,08	3,82±0,18	3,95±0,01	98,53±12,31	139,81±40,87	1110,66±103,14	1308,42±93,29	nd	2,82±1,00
	363	2,43±0,10	2,52±0,07	3,93±0,15	3,94±0,05	89,12±12,70	106,19±13,38	1022,90±68,73	1094,57±139,52	0,51±0,14	2,32±0,41
	370	2,27±0,12	2,31±0,06	4,10±0,12	4,18±0,01	98,97±18,65	129,61±22,09	1309,80±23,17	1444,69±45,07	nd	2,00±0,57
	384	2,57±0,13	2,65±0,05	3,83±0,18	3,85±0,08	111,54±17,35	135,82±48,87	1400,79±43,55	1410,74±160,02	nd	1,91±1,46
	391	2,50±0,13	2,56±0,08	3,75±0,16	3,78±0,04	105,28±25,72	127,78±20,89	1301,20±33,24	1496,39±134,35	nd	0,87±0,32
	398	2,87±0,09	2,97±0,02	3,63±0,16	3,62±0,09	106,00±10,65	127,44±25,26	1344,83±143,24	1527,14±46,64	nd	1,17±0,51

*nd - valores abaixo do limite de detecção do aparelho.

Anexo 8. Médias e desvio padrão dos teores de manganês, alumínio, zinco, níquel, cádmio e cobre, nos pontos 1 e 2, ao longo dos três ciclos de inundação, no Tratamento 4 (n=3 nos ciclos 1 e 2, n=2 no ciclo 3)

Dias	Mn (mg L ⁻¹)		Al (mg L ⁻¹)		Zn (mg L ⁻¹)		Ni (mg L ⁻¹)		Cd (mg L ⁻¹)		Cu (mg L ⁻¹)		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	
1º. Ciclo	7	100,19±4,40	204,10±29,53	290,82±13,06	711,92±224,81	39,88±1,97	80,87±10,91	6,64±0,38	13,82±1,90	1,01±0,06	2,11±0,27	5,56±0,30	12,09±1,78
	22	156,57±5,03	188,77±7,12	457,07±12,57	539,17±19,91	59,88±2,24	72,86±3,82	10,13±0,39	11,99±0,45	1,53±0,06	1,83±0,08	8,55±0,32	10,20±0,53
	36	170,76±2,70	184,10±6,31	476,63±8,64	511,39±12,17	63,34±1,36	69,37±2,02	10,35±0,14	11,23±0,08	1,54±0,03	1,69±0,02	8,600,09±	9,36±0,29
	50	155,02±5,54	167,97±7,80	399,61±13,30	421,88±18,42	56,33±2,90	61,45±2,89	9,36±0,41	10,00±0,25	1,50±0,07	1,60±0,04	7,52±0,40	8,14±0,43
	64	163,63±6,45	177,31±7,24	411,95±11,36	434,58±17,71	60,44±3,30	65,35±1,80	9,63±0,40	10,54±0,47	1,55±0,06	1,69±0,07	7,83±0,44	8,44±0,20
	78	173,38±5,65	181,05±5,51	462,73±11,05	475,60±3,42	64,91±1,34	68,06±0,50	10,48±0,15	10,96±0,06	1,60±0,06	1,64±0,01	8,29±0,06	8,66±0,09
	92	206,57±10,72	213,67±11,13	550,06±19,27	556,47±21,45	77,28±2,78	78,77±2,57	12,33±0,35	12,68±0,40	1,86±0,05	1,88±0,08	9,72±0,44	9,93±0,24
	110	162,15±3,85	166,84±4,30	428,06±24,43	447,49±21,07	62,31±1,86	65,22±0,95	9,49±0,25	9,98±0,39	1,42±0,05	1,49±0,05	7,54±0,26	7,86±0,15
	121	134,40±1,27	140,78±3,44	345,23±7,80	354,62±5,08	51,06±1,60	52,94±1,09	7,97±0,29	8,39±0,33	1,18±0,05	1,27±0,08	6,14±0,19	6,34±0,07
2º. Ciclo	178	52,29±13,67	60,49±13,60	181,06±19,74	165,60±36,53	20,93±4,47	22,89±5,54	3,69±0,62	3,66±0,83	0,39±0,09	0,45±0,11	5,31±0,92	3,47±0,75
	185	61,58±5,18	89,11±31,29	200,86±23,79	217,67±63,85	23,57±2,24	31,16±10,64	4,20±0,66	5,09±1,47	0,45±0,05	0,63±0,23	6,25±1,89	5,33±1,45
	192	66,75±14,13	99,80±16,36	200,97±9,94	221,89±13,97	24,42±3,17	33,91±4,47	4,22±0,50	5,60±0,75	0,47±0,08	0,70±0,11	6,17±0,83	6,20±0,37
	199	71,62±13,33	105,53±22,42	203,42±15,43	236,39±28,24	25,63±3,72	35,29±6,27	4,45±0,51	5,88±1,10	0,50±0,08	0,74±0,16	6,20±0,59	6,90±0,99
	206	74,94±11,06	98,50±13,01	188,14±9,05	218,73±9,16	25,69±2,68	33,16±2,36	4,61±0,44	5,78±0,38	0,66±0,08	0,84±0,07	5,92±0,57	6,82±0,77
	213	84,87±11,97	105,33±14,22	206,82±7,76	236,08±18,18	29,03±2,79	35,13±4,41	4,97±0,39	5,92±0,66	0,57±0,05	0,72±0,09	6,72±0,55	7,49±0,69
	220	82,70±7,10	100,05±10,03	190,19±1,85	220,94±3,36	27,71±1,89	33,24±2,06	4,73±0,26	5,58±0,43	0,550,04±	0,66±0,05	6,18±0,38	7,03±0,64
	227	88,17±10,95	106,29±13,19	208,94±5,47	247,87±11,28	28,95±2,43	35,65±3,22	5,04±0,33	6,07±0,63	0,51±0,06	0,63±0,10	6,26±0,41	7,27±0,79
	239	93,87±4,96	107,39±12,05	206,64±14,44	223,13±8,91	29,61±1,18	33,87±2,91	5,26±0,03	6,09±0,51	0,61±0,02	0,71±0,05	6,32±0,63	6,87±0,74
3º. Ciclo	307	26,65±5,39	39,77±6,87	102,49±26,48	94,45±14,37	13,75±4,84	15,22±1,25	1,30±0,92	1,62±0,41	nd*	nd	2,30±1,37	1,91±0,52
	321	28,66±10,35	48,47±13,88	96,61±38,58	104,70±34,09	13,18±6,12	17,84±4,40	1,21±1,08	2,00±0,93	nd	nd	2,05±1,67	2,61±1,17
	335	36,68±6,33	52,24±1,83	113,30±12,53	115,21±7,90	15,48±3,04	19,72±0,06	2,37±0,63	3,15±0,11	0,29±0,08	0,39±0,02	3,40±0,85	3,97±0,25
	349	39,95±11,66	56,34±1,13	110,93±30,30	129,88±5,89	15,68±4,54	21,47±0,26	2,43±0,87	3,41±0,18	0,30±0,11	0,43±0,02	3,38±1,17	4,31±0,25
	363	40,03±9,25	51,39±11,71	99,48±19,00	111,38±28,29	15,25±4,03	19,45±2,35	2,33±0,69	2,85±0,72	0,28±0,09	0,35±0,09	3,12±0,90	3,60±0,96
	370	43,30±7,10	54,47±4,28	106,63±13,66	121,84±10,67	16,68±3,69	19,94±1,53	2,32±0,61	2,96±0,32	nd	nd	3,24±0,81	3,87±0,49
	384	47,77±6,59	54,18±0,36	111,87±13,79	115,33±1,75	17,80±2,38	19,42±0,30	2,44±0,35	2,81±0,14	nd	nd	3,25±0,26	3,74±0,18
	391	46,41±2,57	59,62±9,73	105,90±2,70	126,97±24,34	16,54±1,79	21,08±3,63	2,25±0,44	3,03±0,75	nd	nd	2,97±0,63	3,85±0,93
	398	46,75±9,80	59,45±7,66	103,13±20,37	128,47±19,74	16,90±4,01	20,72±2,33	2,40±0,74	3,00±0,59	nd	nd	3,19±0,91	3,93±0,80

*nd - valores abaixo do limite de detecção do aparelho.

Anexo 9. Médias e desvio padrão dos valores de pH e condutividade elétrica e de teores de ferro, enxofre e arsênio, nos pontos 1 e 2, ao longo dos três ciclos de inundação, no Tratamento 5 (n=3 nos ciclos 1 e 2, n=2 no ciclo 3)

Dias	pH		Condutividade elétrica (mS cm ⁻¹)		Fe (mg L ⁻¹)		S (mg L ⁻¹)		As (mg L ⁻¹)		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	
1º Ciclo	7	2,00±0,01	2,14±0,01	11,21±0,04	11,25±0,32	1702,07±335,10	2336,20±134,83	3024,38±207,91	4137,63±257,71	104,34±6,72	144,32±16,41
	22	2,23±0,02	2,26±0,01	10,51±0,24	10,96±0,18	1777,39±576,21	1781,41±528,85	3871,17±42,30	4148,58±48,16	101,05±3,07	104,37±3,80
	36	2,41±0,02	2,36±0,01	8,80±0,02	9,33±0,26	1551,46±223,68	1536,50±266,71	4073,17±188,88	4204,43±143,02	93,37±1,89	106,45±9,14
	50	2,45±0,02	2,39±0,02	8,20±0,11	8,82±0,20	1565,16±31,10	1457,77±229,64	3484,34±152,07	3884,42±190,56	86,83±5,13	101,91±5,16
	64	2,48±0,03	2,41±0,01	8,17±0,15	8,58±0,14	1251,51±296,75	1104,98±40,99	3542,04±173,01	3626,88±248,21	83,96±3,74	90,13±7,23
	78	2,49±0,03	2,41±0,02	8,05±0,12	8,45±0,12	1120,12±50,29	1126,81±27,82	3777,91±127,03	3871,14±111,75	76,44±3,33	84,08±5,39
	92	2,02±0,01	2,32±0,08	12,86±0,33	9,76±0,58	220,77±38,30	743,94±144,98	4172,27±320,06	4343,77±230,13	30,35±3,56	48,31±11,42
	110	2,12±0,03	2,33±0,05	11,38±0,40	9,86±0,25	263,91±39,64	542,09±93,95	2763,51±33,66	2848,10±36,60	17,14±2,88	28,30±4,53
	121	2,23±0,04	2,39±0,02	9,99±0,46	9,26±0,15	288,72±33,20	447,53±27,42	2357,55±81,43	2499,73±82,57	15,77±2,73	22,33±2,24
2º Ciclo	178	2,26±0,12	2,11±0,01	7,83±0,56	8,24±0,15	122,87±38,12	539,67±39,94	1716,33±21,85	1941,66±36,89	3,81±1,59	31,61±2,51
	185	2,33±0,15	2,31±0,04	7,42±0,54	7,59±0,66	131,56±35,07	619,47±29,03	1871,30±118,40	2243,76±191,25	2,19±0,86	19,93±5,21
	192	2,36±0,12	2,38±0,06	7,03±0,35	7,21±0,58	225,56±109,42	394,41±145,22	1984,45±117,69	2108,18±147,39	4,71±5,05	8,12±2,52
	199	2,45±0,11	2,45±0,05	6,63±0,33	6,86±0,24	165,81±40,48	329,52±16,73	1895,91±52,91	2243,41±55,42	1,55±0,36	8,75±2,89
	206	2,47±0,10	2,45±0,02	6,59±0,26	7,01±0,11	166,64±31,48	297,67±59,38	2144,97±85,96	2569,23±106,68	1,62±0,39	8,36±3,11
	213	2,56±0,09	2,57±0,02	6,27±0,36	6,53±0,15	204,01±60,98	327,58±68,86	2050,58±360,35	2458,20±85,08	1,47±0,39	7,36±3,36
	220	2,58±0,09	2,54±0,02	6,03±0,20	6,40±0,12	200,84±42,27	250,93±50,21	1887,41±107,27	2215,92±144,01	1,32±0,33	6,22±2,81
	227	3,19±0,08	3,23±0,05	5,87±0,17	6,13±0,21	227,96±49,37	250,09±42,30	1973,84±101,84	2231,70±129,07	0,42±0,34	5,75±2,85
	239	2,37±0,08	2,33±0,04	5,87±0,17	6,13±0,21	205,25±43,19	202,76±35,19	1790,39±59,18	2016,99±103,78	1,12±0,25	4,82±2,44
3º Ciclo	307	2,01±0,06	2,10±0,03	6,16±0,03	5,20±0,07	219,89±12,34	218,65±20,93	1218,22±9,30	1133,60±76,54	nd*	0,36±0,51
	321	2,40±0,06	2,48±0,04	5,39±0,10	5,40±0,27	153,04±15,89	260,98±47,47	1200,93±1,82	1294,43±423,96	nd	nd
	335	1,95±0,06	2,05±0,04	4,30±0,05	4,22±0,01	148,59±17,74	195,96±10,74	1152,87±35,31	1347,60±30,19	0,10±0,14	3,79±1,29
	349	2,32±0,04	2,34±0,01	4,02±0,04	4,31±0,03	130,00±14,13	171,14±55,29	1043,81±204,41	1389,30±4,81	nd	4,75±3,55
	363	2,42±0,06	2,43±0,00	4,22±0,01	4,42±0,06	157,35±0,49	121,21±64,02	1258,98±71,94	1187,66±497,74	0,66±0,05	3,20±2,32
	370	2,23±0,03	2,25±0,05	4,39±0,01	4,42±0,49	134,85±4,49	116,95±33,03	1327,85±37,70	1411,23±312,26	nd	2,16±1,66
	384	2,51±0,09	2,70±0,09	4,54±0,01	4,34±0,09	28,87±8,72	112,59±29,81	1360,36±101,02	1642,51±45,70	nd	1,79±1,43
	391	2,33±0,03	2,44±0,01	4,32±0,02	4,19±0,15	27,48±2,00	91,03±38,76	1181,76±95,42	1404,03±283,08	nd	0,82±1,17
	398	2,84±0,18	2,97±0,23	4,17±0,08	4,01±0,13	38,70±2,78	92,26±20,22	1322,71±74,96	1491,43±45,55	nd	1,11±1,09

*nd - valores abaixo do limite de detecção do aparelho.

Anexo 10. Médias e desvio padrão dos teores de manganês, alumínio, zinco, níquel, cádmio e cobre, nos pontos 1 e 2, ao longo dos três ciclos de inundação, no Tratamento 5 (n=3 nos ciclos 1 e 2, n=2 no ciclo 3)

Dias	Mn (mg L ⁻¹)		Al (mg L ⁻¹)		Zn (mg L ⁻¹)		Ni (mg L ⁻¹)		Cd (mg L ⁻¹)		Cu (mg L ⁻¹)		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	
1º Ciclo	7	99,70±5,34	181,10±18,71	286,29±16,91	547,67±55,72	38,07±3,70	69,10±7,28	6,47±0,51	11,92±1,08	0,97±0,08	1,83±0,16	5,38±0,50	10,26±1,17
	22	159,42±4,41	183,91±2,76	455,83±6,36	519,51±8,23	57,61±1,38	67,77±0,79	9,91±0,05	11,26±0,12	1,47±0,01	1,69±0,01	8,41±0,18	9,69±0,09
	36	175,04±1,80	186,99±5,56	469,61±16,43	506,47±5,90	61,94±2,34	67,95±1,55	10,39±0,16	11,19±0,24	1,54±0,02	1,67±0,03	8,55±0,35	9,34±0,17
	50	162,75±7,56	178,62±9,04	400,89±13,37	435,35±12,18	56,84±2,58	64,82±4,48	9,53±0,54	10,22±0,27	1,53±0,09	1,64±0,04	7,64±0,40	8,70±0,59
	64	173,73±3,79	175,53±5,20	419,04±16,65	420,84±14,27	59,01±2,37	61,44±2,99	9,88±0,28	10,05±0,57	1,59±0,05	1,61±0,09	7,71±0,32	8,02±0,39
	78	181,71±3,37	188,88±4,45	462,67±14,19	480,05±6,47	64,33±1,04	66,72±1,93	10,43±0,23	10,95±0,32	1,55±0,03	1,63±0,05	8,30±0,14	8,60±0,19
	92	206,12±10,63	216,48±14,52	483,63±37,54	515,89±41,42	73,24±5,98	73,60±6,10	11,83±0,81	11,98±0,86	1,70±0,13	1,75±0,17	9,52±0,79	9,63±0,74
	110	167,58±1,56	175,89±0,58	392,99±4,98	414,38±7,56	60,44±0,29	63,43±1,56	9,53±0,12	9,85±0,21	1,35±0,02	1,41±0,03	7,87±0,02	8,14±0,27
	121	138,64±3,92	147,99±2,30	303,76±6,85	321,49±3,64	48,10±1,15	52,40±0,51	7,73±0,04	8,27±0,18	1,19±0,07	1,20±0,04	6,35±0,03	6,86±0,08
2º Ciclo	178	66,12±12,84	76,66±3,83	209,41±13,48	179,45±6,42	26,82±4,02	25,03±0,52	4,49±0,45	4,27±0,04	0,54±0,10	0,50±0,01	5,62±0,60	3,68±0,01
	185	75,01±14,28	107,71±16,15	234,22±24,44	215,27±23,91	29,73±5,58	33,11±2,94	4,94±0,56	5,55±0,78	0,59±0,11	0,68±0,10	6,36±0,28	5,05±0,71
	192	89,82±15,83	102,10±14,12	233,76±11,92	221,81±8,86	32,30±3,52	33,86±3,83	5,43±0,46	5,61±0,38	0,66±0,07	0,68±0,08	6,67±0,35	6,15±0,61
	199	82,07±15,74	116,45±4,06	223,13±25,25	247,55±5,02	30,11±4,21	39,02±1,82	5,07±0,46	6,45±0,14	0,61±0,10	0,81±0,03	6,63±0,56	7,16±0,60
	206	82,65±12,15	115,63±12,05	207,62±16,39	229,46±12,03	29,87±4,74	38,87±3,80	5,19±0,52	6,56±0,47	0,74±0,09	0,95±0,08	6,20±0,35	6,93±0,30
	213	93,54±19,55	133,99±7,20	236,56±41,33	271,21±4,37	33,23±7,73	43,63±0,72	5,60±1,11	7,27±0,09	0,69±0,16	0,90±0,01	7,06±1,06	8,26±0,89
	220	88,44±11,04	120,08±7,14	209,54±13,72	246,19±9,10	30,86±3,85	39,60±0,94	5,17±0,44	6,56±0,24	0,63±0,08	0,81±0,01	6,44±0,63	7,54±0,95
	227	95,98±11,39	125,21±11,25	235,77±17,55	269,94±16,97	32,13±3,93	39,86±2,46	5,55±0,54	6,95±0,35	0,59±0,08	0,77±0,05	6,51±0,57	7,57±0,92
	239	93,55±13,24	120,03±6,26	210,89±15,79	238,03±13,74	30,36±4,22	37,59±1,88	5,44±0,62	6,68±0,32	0,64±0,10	0,82±0,04	6,03±0,28	7,06±0,83
3º Ciclo	307	19,39±0,71	39,85±5,52	67,43±5,43	91,69±9,59	9,37±1,29	15,12±1,26	0,36±0,13	1,69±0,34	nd*	nd	0,93±0,25	1,78±0,25
	321	24,40±1,62	52,32±19,95	77,71±9,23	106,00±43,40	10,18±1,41	17,98±7,14	0,52±0,20	2,28±1,25	nd	nd	0,97±0,32	2,47±1,40
	335	31,84±1,12	58,03±3,02	94,74±7,61	133,62±6,03	12,52±0,91	20,65±0,18	1,82±0,12	3,37±0,08	0,25±0,03	0,43±0,01	2,55±0,19	4,00±0,01
	349	33,14±6,57	60,37±3,94	89,99±22,48	142,02±5,48	12,44±3,24	21,19±0,09	1,85±0,46	3,30±0,14	0,25±0,08	0,44±0,00	2,49±0,63	4,04±0,02
	363	46,82±5,61	56,78±28,40	118,23±14,28	124,16±55,71	15,96±2,18	18,32±8,02	2,40±0,34	2,88±1,37	0,32±0,06	0,37±0,16	3,11±0,42	3,40±1,49
	370	39,81±3,98	53,59±12,24	100,65±13,35	119,41±21,48	14,12±1,79	18,84±4,65	1,92±0,23	2,67±0,76	nd	0,01±0,02	2,51±0,25	3,29±0,92
	384	43,20±6,00	61,71±7,18	100,21±14,36	135,54±8,28	15,38±2,63	21,17±0,77	2,07±0,37	3,08±0,30	nd	nd	2,73±0,49	3,89±0,25
	391	40,29±1,14	56,07±14,83	87,69±1,85	120,68±28,59	13,49±0,33	18,70±4,04	1,73±0,02	2,60±0,78	nd	nd	2,17±0,01	3,02±0,82
	398	43,01±0,82	57,97±6,07	98,34±1,67	123,76±9,44	15,21±0,72	19,31±0,36	2,00±0,02	2,86±0,37	nd	nd	2,51±0,05	3,38±0,15

*nd - valores abaixo do limite de detecção do aparelho.

Anexo 11. Médias e desvio padrão dos valores de pH e condutividade elétrica e de teores de ferro, enxofre e arsênio, após choque de pH , nos cinco tratamentos, pontos um e dois (n=3)

	Tratamento	pH		Condutividade elétrica (mS cm ⁻¹)		Fe (mg L ⁻¹)		S (mg L ⁻¹)		As (mg L ⁻¹)	
		Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2
Após 1° choque de pH	1	4,48±0,27	2,93±0,03	6,38±0,11	6,56±0,07	3,26±2,26	89,81±4,77	741,97±49,65	934,47±43,80	0,23±0,01	1,41±0,66
	2	7,20±0,34	3,24±0,54	5,92±0,05	5,96±0,08	1,18±1,02	122,72±50,34	480,08±39,25	777,78±73,79	0,24±0,02	1,84±1,29
	3	5,33±0,90	2,87±0,01	6,65±0,14	6,95±0,12	0,28±0,31	115,11±17,19	789,23±66,72	1047,02±42,40	0,24±0,02	1,69±0,63
	4	4,17±0,09	3,07±0,57	6,95±0,12	7,90±0,28	17,09±22,33	157,67±49,19	953,55±84,95	1188,18±48,36	0,56±0,48	5,04±1,61
	5	5,01±0,66	2,67±0,06	9,99±0,47	9,21±0,10	1,03±1,33	114,63±16,90	783,94±66,91	1122,85±45,55	0,32±0,06	4,08±1,40
Após 2° choque de pH	1	8,49±0,36	3,18±0,14	3,12±0,08	4,80±1,02	nd*	24,27±7,41	329,06±32,46	494,74±84,64	0,21±0,04	0,25±0,03
	2	8,52±0,83	3,08±0,15	2,97±0,09	3,88±0,52	nd	17,40±8,45	292,44±31,99	474,76±54,46	0,29±0,03	0,29±0,02
	3	4,84±0,37	2,98±0,09	5,78±0,17	5,85±0,22	0,61±0,87	55,03±11,83	677,81±42,56	778,50±118,04	0,30±0,21	0,81±0,25
	4	4,55±0,54	2,83±0,04	6,08±0,35	6,15±0,12	1,27±0,84	80,75±25,03	727,73±53,72	792,94±80,56	0,42±0,01	2,07±0,90
	5	4,55±0,17	2,84±0,07	5,81±0,19	6,10±0,20	0,33±0,33	46,24±15,22	694,29±80,20	817,76±100,11	0,37±0,03	1,24±0,65

*nd - valores abaixo do limite de detecção do aparelho.

Anexo 12. Médias e desvio padrão dos teores de manganês, alumínio, zinco, níquel, cádmio e cobre, após choque de pH , nos cinco tratamentos, pontos um e dois (n=3)

	Tratamento	Mn (mg L ⁻¹)		Al (mg L ⁻¹)		Zn (mg L ⁻¹)		Ni (mg L ⁻¹)		Cd (mg L ⁻¹)		Cu (mg L ⁻¹)	
		Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 1	Ponto 2
Após 1º choque de pH	1	57,11±6,58	65,16±3,31	19,30±13,96	84,06±5,40	15,43±5,41	21,51±1,62	2,44±0,98	3,70±0,32	0,48±0,06	0,58±0,03	1,28±0,79	2,53±0,21
	2	6,23±5,01	46,58±3,32	0,70±0,61	57,83±19,30	0,23±0,21	12,92±0,90	0,07±0,03	2,13±0,19	nd*	0,35±0,02	0,18±0,03	1,42±0,27
	3	44,55±7,91	66,06±3,95	7,42±11,93	85,22±11,65	6,07±7,40	19,65±2,46	0,98±1,19	3,40±0,37	0,27±0,12	0,52±0,05	0,52±0,58	2,19±0,24
	4	69,47±4,54	78,40±1,56	69,01±25,37	124,41±7,88	22,10±2,74	26,46±0,94	3,37±0,49	4,18±0,18	0,53±0,06	0,62±0,02	2,16±0,41	2,98±0,09
	5	48,79±5,95	73,47±3,09	3,82±5,17	84,56±8,51	5,35±4,95	20,17±1,68	0,88±0,75	3,20±0,29	0,18±0,08	0,47±0,04	0,39±0,27	2,29±0,19
Após 2º choque de pH	1	nd	19,15±7,10	0,90±0,20	18,20±6,90	0,01±0,01	7,05±2,69	0,07±0,00	1,26±0,46	nd	0,15±0,07	0,13±0,01	0,54±0,21
	2	nd	27,20±9,58	0,26±0,21	22,83±6,20	nd	8,31±2,58	0,11±0,01	1,63±0,50	nd	0,19±0,07	0,12±0,01	0,70±0,18
	3	35,88±0,92	39,79±5,29	3,95±3,94	51,73±13,26	4,65±2,29	10,88±2,97	0,99±0,42	2,10±0,62	0,18±0,05	0,28±0,09	0,37±0,25	1,56±0,45
	4	37,66±3,82	38,78±4,50	18,40±18,68	55,04±13,20	8,24±5,25	11,05±2,60	1,53±0,81	2,03±0,38	0,23±0,09	0,28±0,04	1,12±0,82	1,96±0,62
	5	42,35±7,05	46,29±8,10	7,48±4,62	64,74±19,19	8,92±3,47	13,03±2,75	1,85±0,53	2,45±0,45	0,22±0,06	0,31±0,05	0,61±0,29	2,08±0,64

*nd - valores abaixo do limite de detecção do aparelho.

Anexo 13. Médias e desvio padrão dos teores de ferro e enxofre encontrados no teste da estabilidade de encapsulação da pirita.

Tempo (minutos)	Fe (mg/g FeS ₂)					S (mg/g FeS ₂)					
	Tratamento 1	Tratamento 2	Tratamento 3	Tratamento 4	Tratamento 5	Tratamento 1	Tratamento 2	Tratamento 3	Tratamento 4	Tratamento 5	
H ₂ O	30	13,04±4,35	3,75±0,45	8,95±1,41	13,86±2,22	10,77±2,03	10,35±1,77	2,61±0,45	6,39±1,31	10,10±2,09	8,84±1,17
	60	2,55±2,47	0,20±0,06	0,43±0,07	0,58±0,22	0,41±0,13	2,90±2,85	0,20±0,17	0,71±0,05	0,89±0,43	0,78±0,48
	90	0,04±0,07	0,01±0,01	0,05±0,05	0,04±0,00	0,01±0,01	0,04±0,06	nd	0,03±0,05	nd	nd
	120	0,01±0,01	nd	0,01±0,01	0,01±0,00	nd	0,01±0,02	nd	nd	nd	nd
	150	nd*	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	180	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	210	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	240	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	270	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	300	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
HCl (2 mol L ⁻¹)	330	3,42±1,52	0,91±0,11	1,42±0,35	1,34±0,29	1,54±0,07	nd	0,00	nd	nd	nd
	360	0,35±0,02	0,40±0,05	0,18±0,04	0,27±0,01	0,27±0,00	nd	0,00	nd	nd	nd
	390	0,32±0,02	0,30±0,02	0,19±0,05	0,16±0,02	0,21±0,02	nd	0,00	nd	nd	nd
	420	0,12±0,02	0,13±0,00	0,10±0,01	0,11±0,02	0,13±0,01	nd	0,00	nd	nd	nd
	450	0,08±0,01	0,10±0,02	0,11±0,02	0,05±0,00	0,09±0,01	nd	0,00	nd	nd	nd
	480	0,05±0,00	0,07±0,02	0,06±0,02	0,06±0,01	0,06±0,00	nd	0,00	nd	nd	nd
	510	nd	0,01±0,02	0,03±0,02	nd	0,01±0,01	nd	0,00	nd	nd	nd
	540	0,03±0,01	0,05±0,02	0,03±0,01	0,02±0,00	0,03±0,01	nd	0,00	nd	nd	nd
	570	0,01±0,01	0,04±0,02	0,03±0,00	nd	0,01±0,01	nd	0,00	0,02±0,01	0,01±0,01	0,02±0,03
	600	0,01±0,01	0,02±0,01	0,01±0,01	nd	0,01±0,02	0,01±0,02	0,01±0,01	0,01±0,01	0,01±0,02	0,01±0,01
H ₂ O ₂ (145 mol L ⁻¹)	630	0,04±0,04	0,04±0,01	0,11±0,06	0,05±0,02	0,11±0,05	nd	nd	0,01±0,01	nd	0,04±0,05
	660	0,54±0,47	2,29±0,75	1,72±0,77	1,90±0,48	1,92±0,32	0,57±0,50	2,54±0,83	2,01±0,92	2,16±0,56	2,12±0,36
	690	3,28±0,28	5,31±0,42	3,82±0,70	3,04±1,51	3,54±1,40	3,55±0,47	6,07±0,52	3,40±0,81	3,61±1,70	4,34±1,55
	720	4,17±1,06	4,16±0,85	3,54±0,20	2,60±0,90	3,82±1,72	4,14±1,44	4,96±1,03	4,09±0,26	3,17±0,99	4,57±1,88
	750	4,34±1,58	3,73±1,16	2,80±0,23	2,69±0,52	2,67±0,66	5,32±1,83	4,48±1,45	3,42±0,23	3,34±0,67	4,22±0,70
	780	4,93±2,60	4,14±0,47	2,45±0,14	3,32±0,99	3,12±0,66	6,06±2,92	5,08±0,65	3,02±0,20	4,03±1,19	3,93±0,75
	810	3,14±2,25	3,31±0,70	2,34±0,21	3,31±0,19	2,45±0,65	3,87±2,53	4,01±0,79	2,90±0,22	4,01±0,27	3,03±0,80
	840	5,18±2,88	5,17±0,76	2,23±0,32	3,18±1,54	2,30±0,57	7,30±2,11	5,27±1,00	2,92±0,39	3,87±1,89	4,38±1,26
	870	3,13±2,30	3,35±0,89	2,24±0,40	3,78±0,92	2,40±0,54	3,83±2,52	4,07±1,15	2,76±0,49	4,58±1,09	3,01±0,73
	900	3,82±1,91	3,31±0,29	2,57±0,54	3,31±0,75	2,33±0,37	4,77±2,04	4,12±0,33	3,30±0,50	4,18±0,95	3,11±0,50

*nd - valores abaixo do limite de detecção do aparelho.