

RENATO WELMER VELOSO

FILTROS DE SOLO, LATERITA E CALCÁRIO PARA REMOÇÃO
DE ARSÊNIO EM ÁGUAS 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
obtenção do título de *Magister
Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2009

RENATO WELMER VELOSO

FILTROS DE SOLO, LATERITA E CALCÁRIO PARA REMOÇÃO
DE ARSÊNIO EM ÁGUAS 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 obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 07 de dezembro de 2009

Prof. Walter A. P. Abrahão
(Co-orientador)

Prof. Luiz Eduardo Dias
(Co-orientador)

Dr. Evaldo Rodrigues Soares

Dr. Juscimar da Silva

Prof. Jaime Wilson Vargas de Mello
(Orientador)

Ao Senhor Deus
Aos meus pais, *irmão, amigos e*
familiares, que sempre estiveram
ao meu lado, não importando a
distância e as dificuldades.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela sua presença e força.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Solos, pela oportunidade de realização deste curso.

À Coordenação Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao professor orientador Jaime W. V de Mello, pela amizade, criatividade musical, paciência e dedicação na realização deste trabalho.

Ao professor Luiz Eduardo Dias pela longa parceria e amizade, e por acreditar em meu potencial, como meu primeiro orientador durante minha graduação.

Aos professores Jaime W. V de Mello, João Carlos Ker, Luiz Eduardo Dias, Walter Antônio Pereira Abrahão, Víctor Hugo Alvarez V., Maurício P. Ferreira Fontes e Nairam Félix de Barros, pelos ensinamentos.

Aos amigos Emerson, Igor, Tiago, Juscimar, João José, Roseli, Katryne pelas valiosas ajudas e amizade.

Aos laboratoristas do Departamento de Solos, em especial ao Carlos Fonseca, Geraldo Robésio, Cláudio, Fabinho, Jorge Orlando, Carlinhos, Janílson, José Francisco e Zélia, pela paciência e amizade.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

RENATO WELMER VELOSO, filho de Marcos Sebastião Veloso e Maria Madalena Vieira Veloso, nasceu em 13 de março de 1984, na cidade de Montes de Claros, Minas Gerais, mas são franciscano de coração.

Em 2002, iniciou o Curso de Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, graduando-se em 2007. Foi estagiário em nível de iniciação científica no Departamento de Solos e monitor das disciplinas, Hidráulica e Hidrologia Aplicada.

Em agosto de 2007, iniciou o Curso de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas na Universidade Federal de Viçosa.

ÍNDICE

Página

RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Caracterização do Problema	1
1.2. Objetivos	4
1.3. Hipóteses	5
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	6
2.1. ESTUDO DE CAMPO	6
2.1.1. Caracterização da área do estudo	6
2.1.2. Coletas e análises de água e sedimentos	6
2.1.3. Extração Sequencial de As dos sedimentos	10
2.2. EXPERIMENTO COM PROTÓTIPOS DE FILTROS	12
2.2.1. Materiais filtrantes	12
2.2.2. Montagem dos protótipos de filtros	12
2.2.3. Obtenção e aplicação das soluções de água ácida	14
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
3.1. ESTUDO DE CAMPO	16
3.1.1. Concentrações de As em águas da área de estudo	16
3.1.2. Caracterização do As nos sedimentos da área de estudo	22
3.2. EXPERIMENTO COM PROTÓTIPOS DE FILTROS	27
3.2.1. Caracterização dos materiais utilizados para confecção dos filtros	27
3.2.2. Efeitos gerais dos tratamentos	28
3.2.3. A remoção de arsênio, ferro e enxofre	30
3.2.4. Capacidade remoção vs taxa de remoção de As	34
3.2.5. Capacidade de neutralização e eficiência da brita de calcário	38
4. CONCLUSÕES	42
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44
ANEXOS	48

RESUMO

VELOSO, Renato Welmer, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2009. **Filtros de solo, laterita e calcário para remoção de arsênio em águas de drenagem ácida.** Orientador: Jaime Wilson Vargas de Mello, Co-orientadores: Luiz Eduardo Dias e Walter Antônio Pereira Abrahão.

A exposição dos sulfetos ao ar atmosférico promove a sua oxidação, o que pode resultar na acidificação de águas de drenagem e a mobilização de metais pesados e de metalóides. A mobilização de arsênio (As) pode ser um sério problema decorrente de atividades antropogênicas, na presença de minerais sulfetados, como a arsenopirita (FeAsS). O uso de britas de calcário é uma prática bastante utilizada para neutralizar a drenagem ácida. Neste processo ocorre a limitação da mobilização de metais por precipitação, co-precipitação e adsorção em óxidos de Fe recentemente precipitados. O presente trabalho avaliou a eficiência de filtros de brita calcária na remoção de As; e a neutralização da drenagem ácida, em condições de campo. Também foi avaliada a estabilidade do As em sedimentos próximos a área de exploração de ouro, por meio análises químicas de extrações seqüenciais. Paralelamente, foi avaliada a eficiência de protótipos de filtros horizontais contendo materiais de solo em conjunto com filtros de brita calcária na neutralização da acidez e remoção de As de solução ácida, em laboratório. Em condições de campo, foram coletadas amostras de água e de sedimentos em córregos de áreas próximas a mineralização de ouro. As amostras de água foram coletadas nos períodos chuvoso e seco, ao passo que os sedimentos foram coletados apenas no período chuvoso. Foram determinados pH, Eh, condutividade elétrica (CE), oxigênio dissolvido e temperatura das amostras de água, imediatamente após a coleta e em laboratório foram determinadas as concentrações de As. Nos sedimentos foram determinados a textura, a densidade de partícula, o pH em água, a acidez potencial, o As-remanescente, o carbono orgânico (CO), os teores de As, Al, Ca, Mg e P extraídos por Mehlich-3, extrações seqüenciais de As, e os teores totais de As e Fe. Para avaliação dos protótipos, em laboratório, foram aplicadas soluções ácidas com aproximadamente 58 mg.L^{-1} de As através de módulos de PVC preenchidos com laterita (LAT), com Latossolo Vermelho-Amarelo (SOLO), com uma

mistura do SOLO e um resíduo orgânico, na proporção 3:1 (SOLO+RO), e com brita calcária (BRITA). Foram realizados 12 ciclos de filtração, totalizando uma aplicação de 6,2; 67,2; 99,7; 20,2; 10,1 g de As, Fe, S, Mg e Ca por filtro, respectivamente. Foram monitorados o tempo de residência da solução nos filtros e os valores de pH, CE, acidez e teores de As, Fe, S, Mg e Ca nas soluções de entrada e saída dos filtros. Em condições de campo, as concentrações de As nas águas foram baixas, com exceção de dois pontos que apresentaram valores acima de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. Não se observou um comportamento consistente do As nas águas em relação às épocas de coleta, mas houve uma tendência de diminuição nas concentrações de As no período seco. De modo geral, o teor de As nos sedimentos apresentou certa relação com o teor de matéria orgânica. Verificou-se que os sedimentos e os filtros de brita calcária desempenham importante função no controle da mobilidade do As em cursos d'água afetados por drenagem ácida. Nos sedimentos, o As está associado a frações mais estáveis, em média 58 % do total ligado a óxidos de Fe e à fração residual, de mobilidade praticamente nula. Em laboratório, os protótipos dos filtros de brita calcária retiveram aproximadamente 26 e 23 % do As e Fe aplicados, respectivamente. Não houve remoção significativa de sulfatos ou alteração significativa do pH nas soluções filtradas para todos os protótipos de filtros. No entanto, foram observados níveis significativos de neutralização da acidez total na solução filtrada, diretamente relacionados com os tempos de residência. Os protótipos com SOLO+RO apresentaram os maiores tempos de residência. O uso de filtros contendo solo associados a filtros de brita calcária promoveu retenções de até 2,6 e 2,45 vezes mais As e Fe, respectivamente, em relação aos filtros de brita apenas. O protótipo de composição LAT/BRITA/SOLO apresentou maior capacidade de remoção, cerca de 70 % do As aplicado, e maior taxa de remoção de As, cerca de 1,2 mg min^{-1} . No entanto, o tempo de residência dos protótipos com materiais de solo foi acentuadamente superior aos de brita calcária, o que pode ser uma desvantagem para seu emprego. Não obstante, o uso de materiais de solo em conjunto com brita calcária pode ser uma estratégia importante nos períodos de chuva para aumentar a segurança do sistema de remoção do As e neutralização da acidez das águas de drenagem.

ABSTRACT

VELOSO, Renato Welmer, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December 2009. **Soil materials, laterite and limestone filters for arsenic remotion from acid drainage water.** Adviser: Jaime Wilson Vargas de Mello, Co-advisers: Luiz Eduardo Dias and Walter Antônio Pereira Abrahão.

Sulfides exposition to atmosphere promotes its oxidation resulting in acid drainage and mobilization of heavy metals and metalloids in water. Arsenic (As) mobilization can be a serious problem due to anthropogenic activities in the presence of sulfide minerals such as arsenopyrite (FeAsS). The use of limestone gravel is a common practice to neutralize the acid drainage. In this process, mobilization of metals and metalloids is decreased by precipitation, co-precipitation or adsorption onto recently precipitated Fe oxides. In this work, the efficiency of limestone filters for As remotion from water and neutralization of acid drainage was evaluated under field conditions. Arsenic stability in sediments next to a gold exploitation area was evaluated by sequential extraction chemical analyzes. The efficiency of horizontal filters prototypes, containing soil materials combined with limestone, for acidity neutralization and As remotion from acid solutions, was also evaluated in laboratory. Water and sediment samples were collected from creeks in area close to a gold mineralization. Water samples were collected during wet and dry seasons, while sediments were collected only during the wet season. Measurements of pH, Eh, electric conductivity (EC), dissolved oxygen and temperature were registered immediately after water sampling and As concentrations were determined in laboratory. In sediment samples, it was determined texture, particle density, remaining As, organic carbon (OC); As, Al, Ca, Mg and P contents extracted by Mehlich-3, pH in water, potential acidity, As sequential extractions and total contents of As and Fe. In order to evaluate the prototypes, in laboratory, acid solutions with approximately 58 mg L^{-1} As were applied throughout PVC modules filled with Laterite (LAT), an Oxisoil (SOLO), a 3:1 mixture of SOLO and organic waste (SOLO+RO), and with limestone gravel (BRITA). Twelve filtration cycles, totalizing applications of 6.2, 67.21, 99.74, 20.22, 10.13 g As, Fe, S, Mg and Ca per filter, respectively, were performed. The residence time of the solution in the filters, as well as pH, CE, acidity and As, Fe, S, Mg and Ca contents in the input and

output solutions were monitored. In the field, contents of As in water samples were low, except in two points which presented values above 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. There was not a consistent behavior for As in water samples respective to the collection time, but it could be observed a trend to decrease As concentrations during dry season. In general, As content in sediments was related to the organic matter content. It was observed that sediments and limestone filters play an important role in As mobility in water streams affected by acid drainage. Arsenic was mainly associated to stable fractions of the sediments, with a mean of 58% of the As linked to Fe oxides and residual fractions, which present practically null mobility. In the laboratory, prototypes of limestone gravel filters removed approximately 26 and 23% of the As and Fe applied, respectively. There was no significant sulfate removing or pH alteration in the filtered solutions for all prototypes. However, significant levels of the total acidity neutralization were observed, directly related to the residence time. Prototypes with SOLO+RO presented the highest residence times. The use of soil containing filters associated to limestone filters removed 2.6 and 2.45 times the As and Fe, respectively, removed by the limestone filter. The prototype LAT/BRITA/SOLO presented highest As removal capacity, around 70% of the applied As, and the highest As removal rate, by 1.2 mg min^{-1} , among soil containing filters. However, the residence time was higher to the filters containing soil materials than to the limestone filters. This can be a disadvantage to the use of soil filters. Notwithstanding, the use of soil materials combined with limestone can be an important strategy to increase the safety of the systems for As removal and acid drainage neutralization during rainy season.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Caracterização do Problema

Em Minas Gerais, a possível contaminação de águas superficiais e subsuperficiais decorrente de atividades antrópicas, como agricultura, garimpo, mineração, abertura de estradas, etc, constitui um dos principais problemas ambientais. Alguns resíduos destas atividades podem conter minerais sulfetados, principalmente sulfetos de ferro que, em contato com oxigênio e água, oxidam-se liberando acidez nas águas de drenagem (Evangelou, 1995). Quando a oxidação de sulfetos ocorre em atividades de extração de minérios, o problema é conhecido como drenagem ácida de mina.

A acidez das águas de drenagem é resultante do balanço entre reações geradoras de acidez, principalmente a oxidação dos sulfetos, e de reações produtoras de alcalinidade, como a dissolução de carbonatos. O processo de drenagem ácida pode, em alguns casos, gerar águas com valores de pH menores que 2 (Mello & Abrahão, 1998).

Em estudo preliminar, no estado de Minas Gerais, Mello *et al.* (2006a) estimaram um potencial de geração de águas ácidas de 2,93 a 10,17 bilhões de metros cúbicos de águas a pH 2, ou 29,3 a 101,7 bilhões de metros cúbicos de águas a pH 3. O estudo se baseou em testes estáticos de avaliação do potencial e considerou apenas amostras dos quatro principais empreendimentos geradores de drenagem ácida no Estado. Neste estudo foram estimados custos da ordem de 7 a 25 milhões de dólares para neutralização da acidez pela aplicação de calcário.

As águas de drenagem ácida podem conter altas concentrações de elementos tóxicos, tais como, Pb, Cd, Ni As e B (Mello *et al.*, 2003), nocivos aos organismos vivos (Johnson & Hallberg, 2005; Marsden, 1986). O arsênio é atualmente o primeiro da lista das 20 substâncias mais perigosas à saúde humana, de acordo com a *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*. O limite recomendado pela organização mundial de saúde é de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As nas águas, para consumo humano, o mesmo utilizado pela legislação brasileira.

A liberação de As no ambiente merece destaque, pois tem causado graves problemas de saúde no âmbito mundial. São bem conhecidos os casos em países como Índia e sul de Bangladesh, onde cerca de 100 milhões de pessoas foram afetadas por ingerir água de poços contaminados por As (Dave, 1996). Há casos registrados nos EUA, México, Argentina (Mohan & Pittman, 2007) e inclusive no Brasil, onde Matschullat *et al.* (2000) encontraram concentrações relativamente altas de As na urina de crianças em localidades próximas ao município de Nova Lima/MG.

O enriquecimento de metais pesados em solos e sedimentos geralmente está associado a anomalias geoquímicas (Mello *et al.*, 2006b). Estas anomalias são o principal foco dos estudos de prospecção e rastreamento geoquímico de reservas de minerais metálicos e não-metálicos. A ocorrência de anomalias naturais associadas a depósitos minerais, geralmente eleva o background local, principalmente de metais pesados, o que dificulta a avaliação da contribuição antrópica na contaminação de águas, solos e sedimentos pela atividade minerária.

A remoção de As das águas pode ser feita por diversos processos, como troca iônica, ultrafiltração, osmose-reversa, adsorção com ou sem co-precipitação por metais, seguida pela coagulação. Em outros casos utilizam-se materiais naturais como matrizes de adsorção de As, incluindo solos, areias, concreções ferruginosas, o que reduz os custos de tratamento (Smedley e Kinniburgh, 2002; Mohan e Pittman, 2007).

O uso de brita calcária nos canais de drenagem é uma técnica de baixo custo e bastante utilizada como tratamento passivo da drenagem ácida e que também tem se mostrado eficiente na remoção do As. Os mecanismos de remoção de As dependem de uma série de fatores, como por exemplo, pH (Pierce e Moore, 1982), potencial redox (Eh), temperatura, tempo de contato entre a solução contaminada e o adsorvente (Prasad, 1994; Banerjee *et al.*, 2008) e presença de compostos orgânicos (Simeoni *et al.*, 2003). O mecanismo de remoção inclui a formação de complexo “inner-sphere” bidentado (Partey *et al.*, 2006) ou monodentado, cuja interação entre As e superfície sólida se dá por meio de ligações covalentes, sem moléculas de água de hidratação entre eles (Sposito, 1984).

Os métodos de tratamento de águas de drenagem ácida contendo As geralmente incluem o uso de outros agentes neutralizantes, como CaO, MgO, CaCO₃, Na₂CO₃ e NaOH (US EPA, 1983). A neutralização da acidez das águas é um método de alta eficiência, porém de alto custo, e ainda apresenta necessidade de armazenamento da lama produzida (Johnson & Hallberg, 2005).

A eficiência dos processos de neutralização por brita calcária é influenciada pelo teor de Fe nas águas ácidas. A precipitação de camadas de óxidos de Fe sobre as partículas de brita diminui sua superfície reativa, o que prejudica a eficiência de neutralização (Vermaak *et al.*, 2006).

Tendo em vista a grande ocorrência de laterita e sítios lateríticos em regiões de clima tropical, há boa perspectiva de sua utilização em métodos alternativos de tratamento passivo de águas de drenagem ácida contendo As, talvez até como tratamento auxiliar aos filtros de brita calcária. A remoção de As em águas subterrâneas por concreções lateríticas tem-se revelado uma alternativa eficiente e de baixo custo (Maji *et al.*, 2008), sendo que a principal fração adsortiva nestas concreções são óxidos de Fe e de Al.

Os corpos de água afetados por drenagem ácida requerem estudos de fontes alternativas de controle/tratamento, tendo em vista os custos e as oportunidades regionais. Deve-se ter em mente que as concentrações de As em águas nem sempre refletem o potencial de liberação dos sedimentos nos canais de drenagem. Portanto, o conhecimento das características locais que afetam a condição geoquímica do As nos sedimentos é essencial para controle da sua mobilidade, assim como o estudo das alterações físico-químicas que provocam sua liberação nas águas.

Assim, estudos geoquímicos em ambientes aquáticos constituem importante ferramenta para interpretação da mobilidade do As, da interação água-sedimento, e das características que controlam a imobilização do As.

1.2. OBJETIVOS

O presente estudo se propõe avaliar:

- A remoção de As e neutralização da acidez no tratamento de águas ácidas por filtros de brita calcária, em condições de campo;
- A estabilidade do As em sedimentos, de drenagens em área de mineralização de ouro em Minas Gerais, por meio de extrações químicas seqüenciais;
- O desempenho de protótipos de filtros horizontais contendo materiais de solo como tratamento alternativo e complementar para remoção de arsênio de águas ácidas, *in vitro*.

1.3. HIPÓTESES

- A eficiência dos filtros de brita calcária no tratamento de águas de drenagem ácida contendo As varia de acordo com o regime de chuvas;
- O horizonte B de um Latossolo Vermelho-Amarelo e concreções lateríticas constituem importantes matrizes de adsorção de arsênio e sulfatos de águas de drenagem ácida de minas;
- O tempo de passagem da solução ácida pelos filtros (tempo de residência) influencia as quantidades de arsênio e sulfatos removidas pelas matrizes de adsorção;
- A associação de composto orgânico com latossolo otimiza o processo de adsorção e promove efeito tamponante do pH das águas filtradas;
- A combinação de materiais de solo com filtros de brita calcária aumenta a eficiência de remoção de As, Fe e sulfatos das águas de drenagem ácida.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. ESTUDO DE CAMPO

2.1.1. Caracterização da área de estudo

A área de estudo está localizada numa região com histórico de extração de ouro, em Minas Gerais. A geologia do local constitui-se de um filito grafitoso argilo-silto-arenoso, com estratificação rítmica, que é a alternância de lâminas silto-arenosas claras e argilo – grafitosas escuras com boudins de quartzo. Quando pouco intemperizada, sua cor é cinza-escuro com lâminas claras; porém quando intemperizada é de cor cinza amarelado (Daniel, 2000).

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

2.1.2. Coletas e análises de água e sedimentos

As coletas de água foram realizadas nos meses de janeiro e maio de 2009, e os sedimentos foram coletados apenas em janeiro. Estas coletas, portanto, correspondem ao período chuvoso e seco da região, respectivamente.

Os pontos de coleta foram separados em cinco microbacias sob influência da área em estudo. Foram selecionados pontos em pequenos cursos d'água próximos a reservatórios de acumulação de água pluvial, localizados dentro da área de mineralização de ouro. A primeira, segunda e terceira microbacias correspondem aos pontos identificados como: Pontos 1 – Montante e Jusante, 2 – Montante e Jusante e 3 – Dique. A quarta microbacia é representada pelos pontos denominados Ponto 4 – Dreno de Brita e Ponto 5 – Canal. A quinta é a microbacia do Ponto 6 – Tanque, que corresponde ao maior reservatório de drenagem de água pluvial dentro da área mineralizada. As amostras de água foram retiradas do interior deste

Tanque a 80 e 400 cm de profundidade. Na área deste Tanque foram identificados dois pontos de saída de água, por onde a água verte para um córrego, o canal principal de drenagem desta microbacia, os pontos foram identificados como: Ponto 7 – Nascente, Ponto 8 – Vertedor e Ponto 9 – Córrego. A localização dos pontos de amostragem está indicada no croqui da área de estudo (Figura 1), e as respectivas microbacias a que pertencem no Quadro 1.

As amostras de água dos Pontos 1 e 2 foram coletadas a montante de filtros de brita calcária, a aproximadamente 40 cm de profundidade, e a jusante, na saída destes filtros. Nos demais pontos as coletas foram realizadas a jusante de canais de brita calcária.

Nas coletas de água foi utilizado um amostrador do tipo VAN DORN e registrados *in situ* os parâmetros pH, condutividade elétrica, potencial redox e temperatura, medidos por sonda multi-parâmetros, marca *HANNA Instruments*, tipo HI 9828.

As amostras foram estocadas em recipientes plásticos e resfriadas a aproximadamente 4 °C em caixa térmica, sendo mantidas nestas condições durante o transporte até o laboratório. As amostras de água foram acidificadas em campo até a concentração final de 0,8 % (v/v) de HCl (Mello *et al.*, 2007) e subdivididas em triplicata, para determinação de Fe e S por espectrofotometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e de As por HG-ICP-OES.

As coletas de sedimentos, a montante dos filtros, foram feitas imediatamente antes da caixa de brita, e a uma distância de 10 a 15 m a jusante dos filtros. Estas amostras foram posteriormente liofilizadas, e as frações maiores que 2 mm foram descartadas.

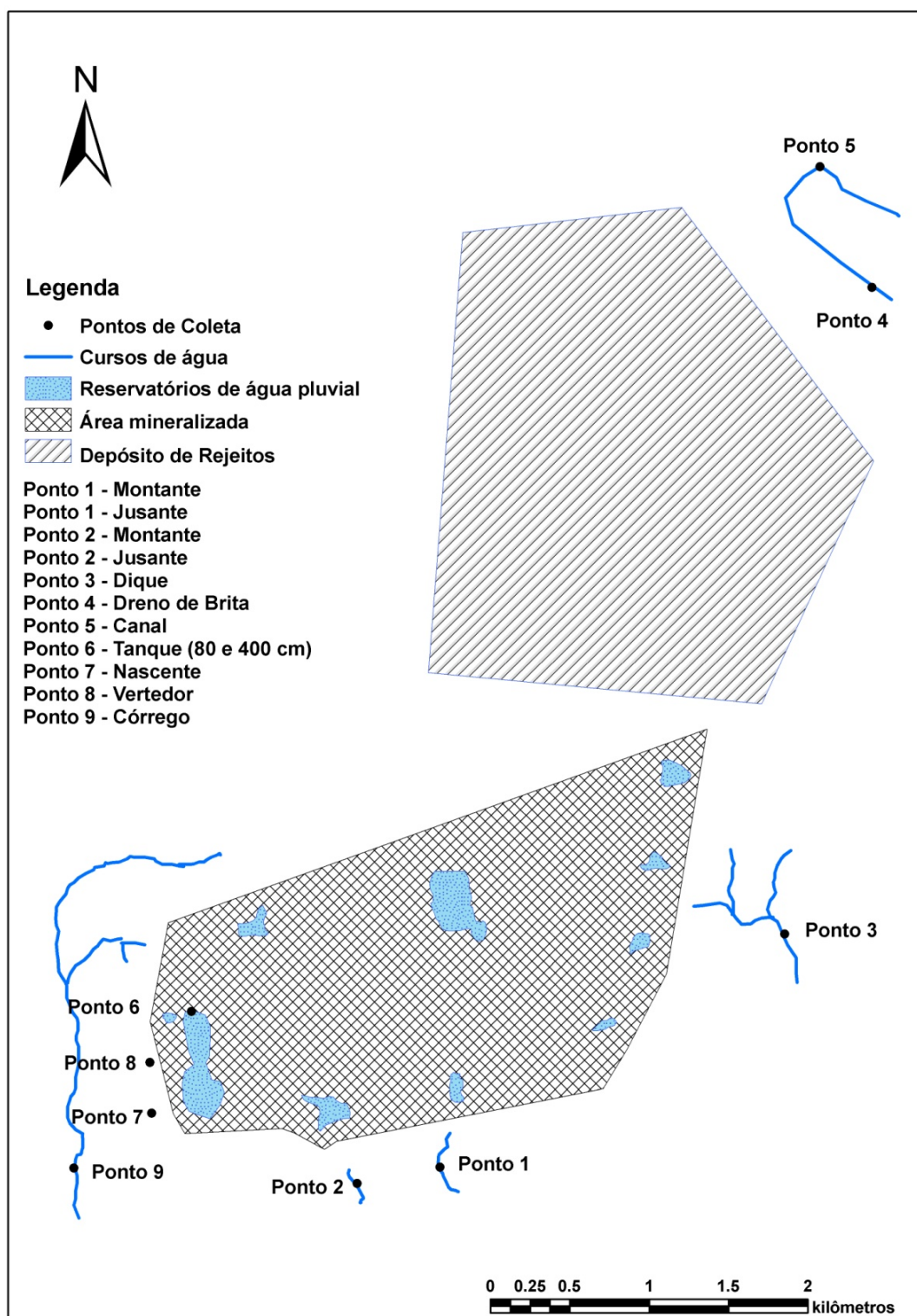


Figura 1. Croqui dos pontos de coleta na área do entorno da mineralização.

Quadro 1. Identificação do tipo de amostra coletada e da microbacia de influência e sua coordenada geográfica referente a cada ponto

Ponto	Identificação	Sedimento	Água	Microbacia	Coordenadas (UTM)
1	Ponto 1 – Montante	X	X	A	23k0300394/E8097010
1	Ponto 1 – Jusante	X	X	A	23k0300394/E8097010
2	Ponto 2 – Montante	X	X	B	23k0299758/E8096669
2	Ponto 2 – Jusante	X	X	B	23k0299754/E8096669
3	Ponto 3 – Dique	X	X	C	23k0302240/E8098002
4	Ponto 4 – Dreno de Brita	X	X	D	23k0303556/E8102966
5	Ponto 5 – Canal		X	D	23k0303277/E8103607
6	Ponto 6 – Tanque (80 cm)	X	X	E	23k0298930/E8097709
6	Ponto 6 – Tanque (400 cm)		X	E	23k0298930/E8097709
7	Ponto 7 – Nascente		X	E	23k0298913/E8096974
8	Ponto 8 – Vertedor		X	E	23k0298856/E8097261
9	Ponto 9 – Córrego	X	X	E	23k0298887/E8096326

* Amostra certificada, IAEA, dopada em 4 vezes o teor certificado de As, $18,9 \pm 1,8 \text{ mg kg}^{-1}$; ND – não determinados.

A caracterização física das amostras consistiu de análise granulométrica e determinação da densidade de partícula. A caracterização química consistiu das seguintes análises: pH em água, carbono orgânico total (COT) (Walkley, & Black, 1934); P, As, Al, Mg e Ca extraíveis por Mehlich-3, acidez potencial e As remanescente. Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

Os teores totais de As, Fe e S nos sedimentos foram determinados após digestão em forno de microondas, segundo protocolo EPA (3051A), com detecção por ICP-OES para As e Fe (Quadro 2).

O controle de qualidade do método foi avaliado a partir dos resultados obtidos para o material de referência IAEA-433. Adicionalmente, uma amostra de IAEA foi dopada com As para atingir teores cinco vezes maiores que o teor certificado ($18,9 \pm 1,8 \text{ mg kg}^{-1}$). Os níveis de recuperação foram, respectivamente, de 102 e 90,3 % para As e Fe na amostra AIEA natural; e de 93 e 91,2 % para As e Fe na amostra dopada com As (Quadro 2).

Quadro 2. Teores totais de As e Fe, Carbono Orgânico Total (COT), pH em água e acidez potencial (H + Al), nos sedimentos do entorno da área de mineração

Micro-bacia	Ponto de Coleta	As	Fe	COT	pH	(H+Al)
		mg kg ⁻¹	g kg ⁻¹	dag kg ⁻¹	(em água)	cmol _c dm ⁻³
(A)	Ponto 1 -Montante	414,98 ± 21,70	20,31 ± 0,89	3,27 ± 0,21	7,63 ± 0,02	0,50 ± 0,13
	Ponto 1 -Jusante	598,93 ± 28,76	23,08 ± 1,37	2,45 ± 0,05	6,51 ± 0,01	1,27 ± 0,24
(B)	Ponto 2 - Montante	1149,53 ± 46,85	30,37 ± 1,50	1,85 ± 0,58	5,71 ± 0,01	3,12 ± 0,15
	Ponto 2 - Jusante	823,01 ± 52,72	28,72 ± 0,24	4,24 ± 0,12	5,83 ± 0,02	2,73 ± 0,07
(C)	Ponto 3 - Dique	730,85 ± 40,35	59,32 ± 0,54	0,80 ± 0,12	6,95 ± 0,01	0,87 ± 0,00
(D)	Ponto 4 - Dreno de Brita	ND	ND	ND	ND	ND
	Ponto 5 - Canal	0,85 ± 1,27	67,91 ± 1,08	0,66 ± 0,29	7,11 ± 0,01	0,72 ± 0,00
(E)	Ponto 6 - Tanque	2019,42 ± 2774	51,88	0,79 ± 0,11	6,14 ± 0,03	1,00 ± 0,04
	Ponto 7 - Nascente	ND	ND	ND	ND	ND
	Ponto 8 - Vertedor	ND	ND	ND	ND	ND
	Ponto 9 - Córrego	3550,28 ± 72,40	117,31 ± 7,71	0,93 ± 0,16	7,50 ± 0,02	0,58 ± 0,07
	IAEA	19,24 ± 0,60	36,84 ± 0,60	ND	ND	ND
	IAEA (5x)*	89,24 ± 17,06	37,22 ± 2,31	ND	ND	ND

* Amostra certificada, IAEA, dopada em 4 vezes o teor certificado de As, 18,9 ± 1,8 mg kg⁻¹;

ND – não determinados.

2.1.3. Extração sequencial de As nos sedimentos

A extração sequencial foi realizada a partir da compilação dos métodos descritos por Keon (2001) e Wenzel et al. (2001). Os sedimentos foram secos a 40 °C por 24 h, em estufa de ventilação forçada.

Em cada etapa de extração 40 mL de solução extratora juntamente com, aproximadamente, 0,4 g dos sedimentos foram colocados em tubos de centrifuga com capacidade para 50 mL. Em seguida, foram executados os protocolos de extração, descritos a seguir. As suspensões foram centrifugadas a 2500 rpm por 10 minutos e os sobrenadantes filtrados diretamente para balões de 200 mL. Antes de completar o volume dos balões, foram adicionados 2 mL de HNO₃ concentrado para garantir a acidez do meio. Todas as soluções foram preparadas utilizando reagentes de alto grau analítico e água ultra pura (Milli-Q, 18 mΩ).

As etapas de extração do As foram as seguintes:

- **(1) Trocável** – solução MgCl_2 1 mol L^{-1} , pH 8, com agitação por 2 h a 25°C . Repetição duas vezes e uma lavagem com água;
- **(2) Adsorvido** – solução NaH_2PO_4 1 mol L^{-1} , pH 5, com agitações de 16 e de 24 h a 25°C , seguida de uma lavagem com água;
- **(3) Carbonatos e Óxidos de Fe e Mn Mal Cristalizados** – solução HCl 1 mol L^{-1} , com agitação por 1 h a 25°C , seguida de uma lavagem com água;
- **(4) Material Orgânico** –
 1º Passo: Adição de 1,2 mL de HNO_3 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e 2 mL de H_2O_2 30 % (m/v), aquecimento a 85°C , por 2 h em banho-maria;
 2º Passo: Adição de mais 1,2 mL de H_2O_2 30 % e aquecimento por 3 h a 85°C ;
 3º Passo: Adição de 2 mL de acetato de amônio $3,2 \text{ mol L}^{-1}$, resfriado por 30 minutos até 25°C , seguido de uma lavagem com água;
- **(5) Óxidos de Fe Amorfos** – solução de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, com agitação por 2 h a 25°C no escuro. Uma repetição e uma lavagem com água.
- **(6) Óxidos de Fe Cristalinos** – solução de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido ascórbico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3. Banho-maria por 2 h a 100°C , seguido de agitação por 2 h, uma repetição e uma lavagem com água.
- **(7) Residual** – Determinação por solubilização ácida total, realizada após as etapas anteriores conforme o protocolo EPA 3052. As amostras foram secas em estufa de ventilação forçada por 24h a 40°C . Depois da secagem, aproximadamente, 0,3 g das amostras foram pesadas e colocadas em tubos de teflon juntamente com 9, 3 e 7 mL de HNO_3 , HCl e HF concentrados, respectivamente.

Foram preparados 4 brancos, com ausência de sedimento, para cada etapa. Em todos os extratos o As foi determinado pela técnica analítica de geração de hidretos acoplado ao ICP-OES.

2.2. EXPERIMENTO COM PROTÓTIPOS DE FILTROS

2.2.1. Materiais filtrantes

Como materiais filtrantes foram utilizados: (a) horizonte B de Latossolo Vermelho-Amarelo (SOLO), originado de calcário do Grupo Bambuí; (b) amostra de concreções lateríticas (LAT), coletada num depósito dentro da mineração; (c) brita calcária (BRITA) com granulometria entre 10 e 20 mm, adquirida no município de Cachoeira do Campo/MG; e (d) resíduo orgânico (RO) com oito meses de maturação, proveniente de usina de compostagem de lixo no município de Coimbra/MG.

As amostras do Solo e da Laterita foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneiras de 4 e 8 mm, respectivamente. A caracterização destas amostras constou de análises químicas e físicas, a saber: As capacidades máximas de adsorção de P e arsenato foram determinadas conforme Alvarez *et al.*, (2001), e Ribeiro Jr. *et al.* (2003), respectivamente. Foram também determinados os teores totais de As, Fe, S, Mg e Ca por ICP-OES, após digestão com água régia (HCl:HNO₃, 1:3) (Zambello, 1999). A caracterização mineralógica foi realizada por difratometria de Raios-X, com fonte de Co, na velocidade de 3,0 graus 2 θ /min.

2.2.2. Montagem dos protótipos de filtros

Os comprimentos dos tubos de PVC para os módulos preenchidos por BRITA, SOLO, LAT e SOLO+RO, foram de 20, 40, 40 e 60 cm, respectivamente. Os módulos de SOLO+RO apresentaram um maior comprimento em função do acréscimo de RO ao SOLO.

Os módulos que compõem os filtros foram confeccionados em tubos de PVC de 100 mm de diâmetro, forrados com lã de vidro nas extremidades e vedados com tampas de PVC, as quais foram fixadas com cola de PVC e silicone. Cada filtro representa um tratamento, o qual foi formado pela combinação dos módulos, dispostos na posição horizontal (Figura 2):

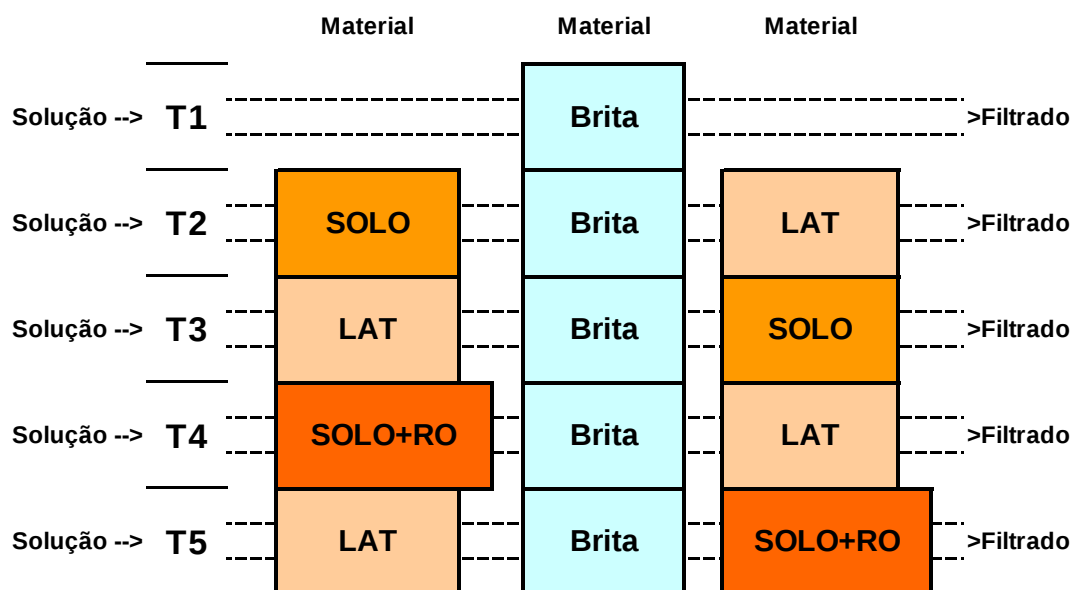


Figura 2. Diagrama ilustrativo da combinação dos módulos nos diferentes tratamentos. As setas indicam o sentido do fluxo da solução ácida.

- **Tratamento 1 (T1) – BRITA:** um módulo contendo 2,11 kg de brita calcária;
- **Tratamento 2 (T2) – SOLO/LAT:** com três módulos, o primeiro contendo 3,7 kg de SOLO, seguido por um módulo com 2,11 kg de BRITA e o terceiro com 4,7 kg de LAT;
- **Tratamento 3 (T3) – LAT/SOLO:** com três módulos, o primeiro contendo 4,7 kg de LAT, seguido por um módulo com 2,11 kg de BRITA e o terceiro com 3,7 kg de SOLO;
- **Tratamento 4 (T4) – SOLO+RO/LAT:** com três módulos, o primeiro contendo 3,7 kg de SOLO acrescido de 0,68 kg de resíduo orgânico (SOLO+RO) na proporção 3:1 (v/v), seguido do módulo com 2,11 kg de BRITA, e o terceiro módulo contendo 4,7 kg de LAT;
- **Tratamento 5 (T5) – LAT/SOLO+RO:** com três módulos, o primeiro contendo 4,7 kg de LAT, seguido do módulo com 2,11 kg de BRITA, e o terceiro módulo contendo 3,7 kg de SOLO acrescido de 0,68 kg de resíduo orgânico (SOLO+RO) na proporção 3:1 (v/v).

Foram utilizadas mangueiras de plástico de 5 mm para conectar os módulos. Os furos nas tampas de PVC foram feitos da seguinte maneira: para módulos de BRITA e módulos posteriores, os furos foram feitos na parte superior das tampas de PVC, cerca de 8 cm acima da base, nas entradas e saídas. Nos módulos localizados antes dos módulos de BRITA, os furos foram feitos na parte inferior, cerca de 2 cm acima da base, nas tampas de entrada e de saída.

2.2.3. Obtenção e aplicação das soluções de água ácida

As soluções ácidas foram produzidas pela percolação de água destilada em fragmentos de um filito negro acinzentado contendo cerca de 3 % de sulfetos, principalmente, pirita e arsenopirita (Silva *et al.*, 2004). Este material foi obtido da área de mineralização de ouro referida anteriormente. As soluções assim produzidas foram ainda acidificadas artificialmente com HCl concentrado, de modo a se obter valores de pH entre 1,2 e 2,2. Essa acidificação artificial foi realizada a partir da terceira filtração, de modo a evitar a precipitação dos óxidos antes da entrada das soluções ácidas nos filtros. A concentração de As nas soluções ácidas foi de, aproximadamente, 58 mg L^{-1} , o que corresponde a 10 % da capacidade máxima de adsorção de As (CMA-As) do SOLO. O valor da CMA-As deste solo foi de $1,7 \text{ mg g}^{-1}$, obtido pela linearização das regiões II+III da isoterma de Langmuir (Alvarez *et al.*, 2001).

O volume de 10 litros de solução aplicada nos tratamentos foi definido pelo cálculo do dobro do maior volume de poros dos filtros correspondente aos tratamentos SOLO+RO/LAT e LAT/SOLO+RO. As soluções foram aplicadas a cada 14 dias, sob uma pressão de 29,4 milibares, por meio de recipientes suspensos acima dos filtros, totalizando 12 ciclos de filtração. No primeiro ciclo foi aplicada apenas água destilada para lavagem e saturação dos módulos.

Foram monitorados os valores de pH, condutividade elétrica, acidez total e os teores de As, Fe, S, Mg e Ca nas soluções ácidas e nos filtrados, além dos volumes filtrados e os tempos de residência, definidos como sendo o tempo de filtração dos 10 litros de solução ácida aplicados. Para avaliar a

eficiência de cada módulo foram coletadas alíquotas antes e depois da passagem pelos módulos de brita a partir da 3ª aplicação.

Foram calculadas as vazões e as taxas de remoção de As em cada ciclo de filtração, segundo as equações (1) e (2):

$$Q = V.t^{-1} \quad (1)$$

$$t_r = \Delta As.(t.60^{(1)})^{-1} \quad (2)$$

onde:

V – volume filtrado (Litros - L);

t – tempo de residência (horas - h);

Q – vazão (L h⁻¹);

t_r – taxa de remoção de As (mg min⁻¹); e

ΔAs = (diferença entre as concentrações de As na solução de entrada e saída dos módulos) x V (mg)

As análises estatísticas constaram de teste de homogeneidade das variâncias e análise de variância para os valores acumulados dos 12 ciclos de filtração. Os graus de liberdade para tratamentos foram desdobrados em contrastes ortogonais e contrastes adicionais, conforme Alvarez V. & Alvarez, (2006). Os contrastes foram realizados para avaliar os efeitos dos tratamentos, conforme indicado no Quadro 3.

Quadro 3. Confronto estabelecido e efeito principal de cada contraste

CONTRASTE	CONFRONTO	Efeito Principal
C ₁	(T1) vs. (T2+T3+T4+T5)	Materiais de Solo
C ₂	(T2+T3) vs. (T4+T5)	Resíduo Orgânico
C ₃	(T2) vs. (T3)	Posição da laterita e do solo sem RO
C ₄	(T4) vs. (T5)	Posição da laterita e do solo com RO
C _{A1}	(T2+T4) vs. (T3+T5)	Posição da laterita
C _{A2}	(T2) vs. (T4)	RO antes da brita
C _{A3}	(T3) vs. (T5)	RO após da brita

⁽¹⁾ 60 - fator de conversão de horas para minutos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. ESTUDO DE CAMPO

3.1.1. Concentrações de As em águas da área de estudo

As águas drenadas de diferentes pontos da área mineralizada apresentaram valores de pH superiores a 2,3, e concentrações de As inferiores a 112 ug L^{-1} (Quadro 4). O efeito da época de amostragem no comportamento do As nessas águas não está bem claro, sendo variável em função das peculiaridades de cada ponto de amostragem. De modo geral, a concentração de As diminuiu no período da seca (Figuras 3 e 4), quando foi observada a precipitação de óxidos de Fe nos canais de drenagem. A precipitação de óxidos de Fe, ao longo dos canais de drenagem, poderia explicar a diminuição do As (Veloso *et al*, 2009) nas águas em alguns pontos tais como, Ponto 2, Ponto 6 - Tanque e Ponto 9 - Córrego, no período seco.

Quadro 4. Concentração de As, pH, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, temperatura e potencial redox de amostras de águas das 5 microbacias afetadas por águas de drenagem, coletadas nos meses de janeiro e maio

	Mês	As*	pH	OD	CE	Temp	Eh
		ug L ⁻¹		mg L ⁻¹	uS cm ⁻¹	°C	mV
Ponto 1 Montante	Janeiro	43,56 ± 3,07	3.23	7.67	404.00	23.60	282.00
	Maio	52,65 ± 2,45	2.87	3.70	1233.00	23.81	588.50
Ponto 1 Jusante	Janeiro	16,55 ± 2,50	6.40	6.52	431.00	23.30	141.00
	Maio	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ponto 2 Montante	Janeiro	33,24 ± 1,56	2.69	7.72	169.00	23.20	450.00
	Maio	14,45 ± 0,88	3.21	3.38	327.00	22.34	525.10
Ponto 2 Jusante	Janeiro	17,96 ± 1,74	3.38	7.62	123.00	22.80	424.00
	Maio	9,91 ± 1,68	5.32	2.76	210.00	23.45	238.50
Ponto 3 Dique	Janeiro	17,96 ± 1,06	6.90	4.31	99.00	26.60	148.00
	Maio	108,48 ± 2,73	7.32	4.59	85.00	30.42	9.80
Ponto 4 Dreno de Brita	Janeiro	1,19 ± 2,06	6.75	7.82	805.00	27.00	-24.00
	Maio	< LD	6.82	4.24	832.00	27.90	-18.80
Ponto 5 Canal	Janeiro	1,32 ± 1,44	7.79	7.46	445.00	28.50	38.10
	Maio	3,17 ± 1,84	7.98	4.59	454.00	27.69	178.00
Ponto 6 Tanque (400 cm)	Janeiro	35,15 ± 3,74	2.30	8.54	1700.00	26.60	541.00
	Maio	< LD	3.80	3.15	1520.00	25.70	430.00
Ponto 6 Tanque (80 cm)	Janeiro	58,07 ± 3,36	2.45	7.89	1700.00	26.70	531.00
	Maio	1,96 ± 0,25	4.04	3.25	1733.00	25.24	452.00
Ponto 7 Nascente	Janeiro	1,98 ± 0,99	7.30	5.42	257.00	25.80	350.00
	Maio	6,00 ± 0,81	5.00	3.51	1257.00	24.56	319.70
Ponto 8 Vertedor	Janeiro	44,17 ± 2,61	6.24	6.54	97.00	33.40	164.00
	Maio	21,00 ± 0,63	6.46	4.21	73.00	31.37	69.10
Ponto 9 Córrego	Janeiro	6,54 ± 1,24	6.30	5.43	369.00	24.00	99.00
	Maio	112,78 ± 5,16	6.09	2.37	669.00	23.84	232.00

* O limite de detecção para o As foi de 0,53 ug L⁻¹, utilizando-se HG-ICP-OES.

Ao contrário do que foi verificado nos outros pontos de coleta, na microbacia (A), Ponto 1, na microbacia (C), Ponto 3 – Dique (C) e na microbacia (E) nos pontos 7 – Nascente e 8 – Vertedor, a concentração de As aumentou no período de seca (Quadro 4 e Figuras 3 e 4). No Ponto 1, o aumento As foi acompanhado pelo aumento da condutividade elétrica, de 404 para 1233 uS cm⁻¹, e do potencial redox, de 282 para 588 mV, que

corresponderam a aumentos de 4 e 2 vezes os valores medidos na época de chuva, respectivamente, enquanto o pH diminuiu de 3,2 para 2,9 (Quadro 4).

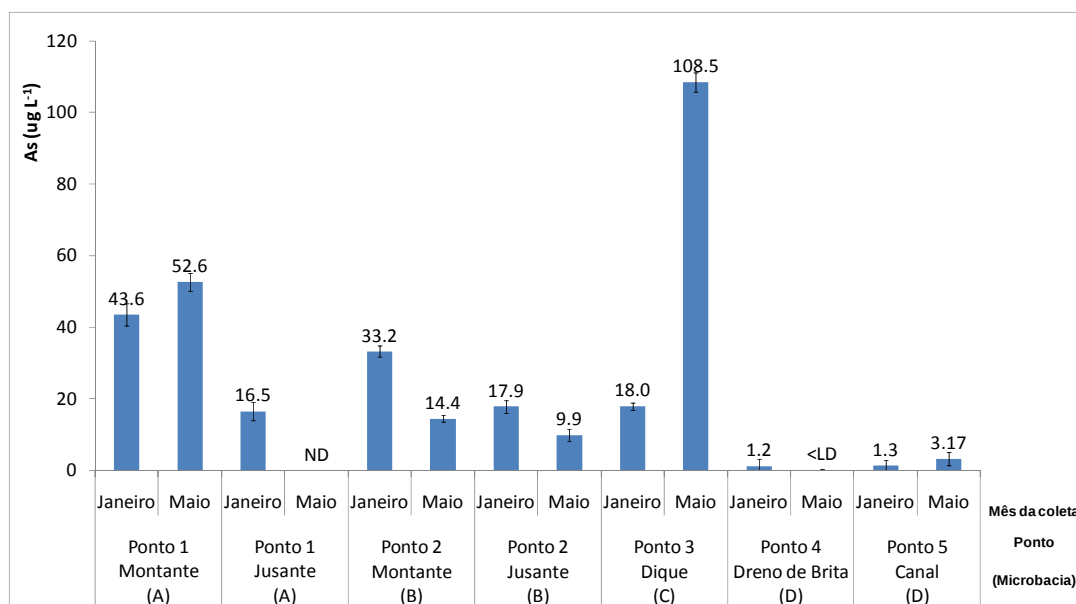


Figura 3. Concentração de As nas águas e seus respectivos desvios padrão nas águas das microbacias A a D. As linhas verticais indicam o desvio padrão (n=3). <LD indica um valor abaixo do limite de detecção da técnica analítica utilizada (0,53 $\mu\text{g L}^{-1}$). ND – não determinado.

A remoção de As pelo filtro de brita calcária no Ponto 1 (A) foi de aproximadamente 62 % no período chuvoso. No período seco, não foi possível avaliar a eficiência porque o filtro de brita encontrava-se obstruído. Johnson & Hallberg (2005) observaram o entupimento de filtros de brita calcária associado à redução dos macroporos pela precipitação de óxidos de Fe. No Ponto 2 (B), a remoção de As pelo filtro de brita foi de 46 e 31 %, nos períodos de chuva e seca, respectivamente. Nesse último ponto a diminuição na eficiência de remoção do As no período de seca foi acompanhada pelo aumento de pH e CE. Estes resultados sugerem que a diminuição da eficiência de remoção de As deve-se ao decréscimo da densidade de carga superficial dos óxidos de Fe precipitados nos filtros de brita calcária, devido ao aumento do pH. Além disso, possivelmente houve efeito de competição pelos sítios de adsorção entre o As e ânions, como o sulfato. Este último efeito foi indicado indiretamente pelo aumento da CE. Goh & Lim, (2004) reportaram o aumento da adsorção de As(V) com o aumento do pH até o valor de 4,5. A partir deste valor, houve diminuição gradual da adsorção de As(V), enquanto que o As(III) apresentou incremento

contínuo de adsorção com o aumento do pH entre os valores de 3 e 7. Este comportamento do As(V) foi atribuído à repulsão eletrostática gerada pelo aumento de cargas negativas na superfície de partículas de solo. Os autores também observaram o efeito de competição com o íon sulfato, que interferiu na adsorção do arsenito.

Na terceira microbacia (C), Ponto 3 – Dique, localizada a nordeste da área mineralizada, a concentração de As na água apresentou um aumento abrupto, de 18 para 108,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, no período seco (Quadro 4 e Figura 3). Isto sugere que filtro de brita calcária não estava operante nesta ocasião.

A microbacia (D) apresentou as menores concentrações de As, em relação às demais microbacias. Esta microbacia recebe os lançamentos de água oriundos dos drenos de fundo do depósito de rejeitos. Os drenos evitam subpressões nas superfícies de contato do dique, o que, conseqüentemente, aumenta a estabilidade e a segurança da estrutura (Osako, 2002). A água drenada do depósito de rejeitos apresentou concentrações de As inferiores a 3,2 $\mu\text{g L}^{-1}$, potencial redox negativo, e pH acima de 6,7 nos dois períodos analisados. Os valores de potencial redox, de -24 e -18,8 mV, refletem a condição redutora do fundo do depósito de rejeitos por onde a água drena. O pH acima de 6,7 está relacionado à neutralização das águas pela brita calcária. A água drenada é lançada num canal de brita a céu aberto, Ponto 4 – Dreno de Brita, por onde é conduzida até o Ponto 5 – Canal. Nesse local não houve alteração significativa na concentração de As, mas houve a diminuição da CE em relação ao Ponto 4 – Dreno de Brita (Quadro 4), provavelmente devido à precipitação de íons e/ou remoção de íons solúveis pelos sedimentos do Ponto 5 – Canal. Além disso, o potencial redox negativo no fundo da barragem possibilitaria a precipitação de sulfetos, capazes de remover o As (ITRC, 2003).

A quinta microbacia (E) inclui os Ponto 6 ao 9, sendo que as nascentes do córrego estão localizadas na área mineralizada. A concentração de As nesta microbacia oscilou drasticamente para os diferentes pontos amostrados. No Ponto 6 – Tanque, a concentração de As oscilou entre as profundidades avaliadas e períodos de coleta. As concentrações foram maiores na superfície do que a 4 metros de profundidade (Figura 4). No período de seca a concentração de As neste

tanque diminuiu drasticamente para menos de 2 ug L^{-1} . Concomitantemente o pH aumentou de 2,45 para 4,04 na superfície (80 cm) e de 2,30 para 3,80 a 4 m de profundidade. No Ponto 9 – Vertedor, a concentração de As aumentou de 2 para 6 ug L^{-1} , ao passo que no Ponto 8 – Nascente, o aumento foi de 6,5 para $112,8 \text{ ug L}^{-1}$ de As, no período seco (Quadro 4 e Figura 4).

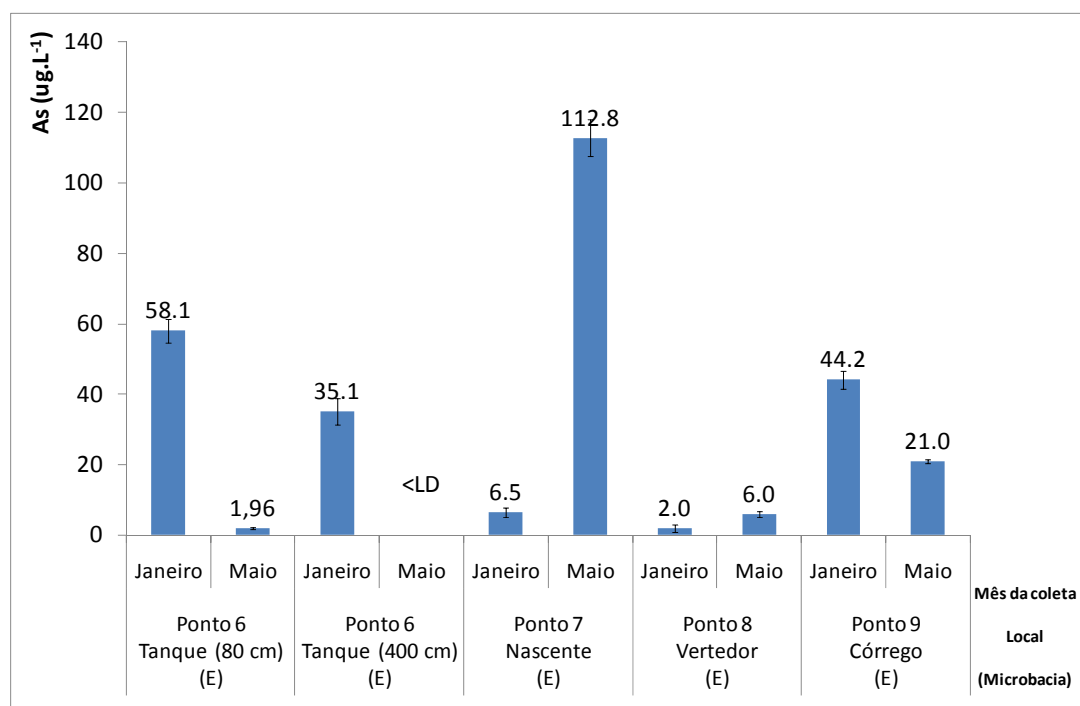


Figura 4. Concentração de As nas águas e seus respectivos desvios padrão da microbacia E. As linhas verticais indicam o desvio padrão ($n=3$). <LD indica um valor abaixo do limite de detecção da técnica analítica utilizada ($0,53 \text{ ug L}^{-1}$). ND – não determinado.

As concentrações de As nas águas do Ponto 9 – Córrego foram de 44 e 21 ug L^{-1} para os períodos de chuva e seca, respectivamente. O Córrego está localizado na margem esquerda do Tanque. Estas concentrações relativamente altas nas águas e sedimentos do Córrego sugerem que não há contribuições recentes da área mineralizada, tendo em vista as concentrações de As do Ponto 6 – Tanque. Portanto, a contaminação do Ponto 9 – Córrego deve ser atribuída a contribuições pretéritas, provavelmente associadas à atividade de garimpo relatadas na região. Não obstante, a concentração de As no período seco permite o enquadramento do Córrego em águas de Classe 3, conforme legislação CONAMA 357/2005.

A classe 3 se refere às águas doces destinadas ao abastecimento humano, após o tratamento convencional ou avançado, irrigação, pesca e dessedentação de animais, cujo limite permitido para As total é de 33 ug L^{-1} .

O enquadramento do Córrego na Classe 3 seria possível, não fosse a concentração de As medida em janeiro, de 44 ug L^{-1} . Este aumento de concentração no período das chuvas pode estar associado ao arraste de solos e sedimentos das margens degradadas pelas históricas atividades de garimpo no Córrego. O arraste de sólidos possibilitaria a liberação de As nas águas do Córrego.

Em suma, os valores de pH após os filtros de brita calcária estavam dentro da faixa para lançamento de efluentes, entre 5 e 9, com exceção do Ponto 2, em janeiro. As concentrações de As para os pontos avaliados não foram elevadas, com valores inferiores a $0,53 \text{ ug L}^{-1}$ até, aproximadamente, 113 ug L^{-1} . Após a passagem pelos filtros de brita, as concentrações de As se encontravam dentro do padrão de lançamento de efluentes, cuja concentração de As total deve ser inferior a 500 ug L^{-1} , conforme a legislação CONAMA 357/2005. Estas baixas concentrações são resultantes da interação dos fatores que envolvem a capacidade de adsorção dos sedimentos e do efeito de diluição das águas. Os baixos valores de As-remanescente nos sedimentos (Quadro 5) atestam esta alta capacidade de adsorção, sugerindo controle eficiente da mobilidade do As nas drenagens e nos cursos d'água da área de estudo (Quadro 4).

Quadro 5. Valores de As-remanescente e teores de Al, As, Ca, Mg e P extraídos por Mehlich-3, nos sedimentos do entorno da área mineralizada

Micro-bacia	Ponto de Coleta	As-rem	Al	As*	Ca	Mg
		mg L ⁻¹	mg dm ⁻³			
(A)	Ponto 1 - Montante	12,22 ± 0,64	757,03 ± 20,62	3,38 ± 0,38	3127,62 ± 115,33	948,93 ± 35,30
	Ponto 1 - Jusante	10,65 ± 0,26	850,53 ± 11,12	22,39 ± 0,74	2103,74 ± 53,32	1076,82 ± 21,20
(B)	Ponto 2 - Montante	2,78 ± 0,24	990,13 ± 156,17	48,70 ± 2,59	226,93 ± 44,66	109,14 ± 15,29
	Ponto 2 - Jusante	5,77 ± 0,55	1177,46 ± 266,63	79,42 ± 19,38	819,36 ± 135,68	153,55 ± 18,10
(C)	Ponto 3 - Dique	5,56 ± 1,41	796,96 ± 21,37	7,09 ± 0,51	559,60 ± 21,47	209,51 ± 6,05
(D)	Ponto 4 - Dreno de Brita	ND	ND	ND	ND	ND
	Ponto 5 - Canal	1,53 ± 0,14	1476,52 ± 28,69	1,34 ± 0,38	1156,74 ± 29,49	0.85
(E)	Ponto 6 - Tanque	3,66 ± 0,31	1488,28 ± 31,68	8,12 ± 1,72	609,84 ± 41,62	406,58 ± 22,87
	Ponto 7 - Nascente	ND	ND	ND	ND	ND
	Ponto 8 - Vertedor	ND	ND	ND	ND	ND
	Ponto 9 - Córrego	6,52 ± 0,25	1480,90 ± 61,32	30,79 ± 0,80	1434,39 ± 59,81	716,86 ± 33,73

Valores médios ± desvio padrão;

ND – não determinados;

* LD (As) = 37,4 µg L⁻¹.

3.1.2. Caracterização do As nos sedimentos da área de estudo

Os sedimentos coletados nas drenagens e córregos próximos à área mineralizada mostraram-se ricos em silte, entre 40 e 70 %, e foram classificados texturalmente, como franco-siltosos (Pontos 1, 3 – Dique e 6 - Tanque), silto-argiloso (Ponto 5 – Canal) e franco (Pontos 2 e 9 – Córrego), conforme a classificação de textura da EMBRAPA (1997). A densidade de partícula dos sedimentos foi, em média, de 2,7 g cm⁻³, com exceção dos sedimentos dos Pontos 3 – Dique, 5 – Canal, 6 – Tanque e 9 – Córrego, que apresentaram valores próximos a 3 g cm⁻³ (Quadro 6). Estes sedimentos apresentaram os maiores teores de Fe, com valores entre 51,8 e 117 g kg⁻¹ (Quadro 2), sugerindo a contribuição dos óxidos de Fe para a maior densidade de partículas.

Quadro 6. Classe textural e densidade de partícula dos sedimentos coletados

PONTO DE COLETA	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	Classe Textural	Densidade Partícula
	----- % -----					g cm ⁻³
Ponto 1 - Montante	5	4	79	12	franco-siltosa	2,67 ± 0,12
Ponto 1 - Jusante	5	8	78	10	franco-siltosa	2,66 ± 0,03
Ponto 2 - Montante	33	10	47	10	franca	2,67 ± 0,02
Ponto 2 - Jusante	33	11	45	11	franca	2,64 ± 0,09
Ponto 3 - Dique	16	9	65	10	franco-siltosa	2,92 ± 0,11
Ponto 5 - Canal	0	1	63	36	franco argilo-siltosa	2,86 ± 0,12
Ponto 6 - Tanque	23	9	60	8	franco-siltosa	3,12 ± 0,07
Ponto 9 - Córrego	35	12	40	14	franca	3,00 ± 0,04

Os maiores valores de COT foram observados nos Pontos 1 e 2, onde os sedimentos estavam misturados com uma grande quantidade de restos de folhas e galhos. Nos demais pontos o COT foi inferior a 0,9 dag kg⁻¹ (Quadro 2). Os valores de COT parecem estar coerentes com as menores densidades de partícula dos sedimentos dos Pontos 1 e 2.

Os menores valores de pH, em água, dos sedimentos estão relacionados a maiores valores de (H+Al), bem como maiores teores de Al e menores teores de Ca+Mg extraídos por Mehlich-3 (Quadros 2 e 5). Estes resultados sugerem que o equilíbrio ácido-base dos sedimentos deve-se às reações de hidrólise do Al e ao efeito dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, sem contribuição significativa de reações de oxidação de sulfetos, responsáveis pela drenagem ácida.

O menor teor de As foi observado nos sedimentos do Dreno de Fundo (D), com 0,85 mg kg⁻¹. Este valor condiz com as baixas concentrações de As nas águas desta microbacia (D), nos pontos de amostragem Ponto 4 – Dreno de Brita e Ponto 5 - Canal (Quadro 6). Nas microbacias A, B e C, os teores de As nos sedimentos variaram de 415 a 1149 mg kg⁻¹ (Quadro 2). Os maiores teores de As foram observados na microbacia (E), Pontos 6 e 9, Tanque e Córrego, respectivamente (Quadro 2). As concentrações de As nos sedimentos do Tanque foram de 2019 mg kg⁻¹, e o maior teor foi observado no Córrego, cerca de 3500 mg kg⁻¹. O elevado teor de As nos sedimentos do Córrego pode estar associado à atividade de garimpo desde o Século XVIII.

Em alguns trechos do Córrego foram observados indícios recentes de garimpos clandestinos, durante a fase de coleta. Essa atividade é uma importante fonte de poluição ambiental, que acarretou na descaracterização morfológica do córrego, supressão da vegetação e assoreamento do curso d'água.

Quanto à estabilidade do As nas amostras de sedimentos verificou-se que, mais de 68 % do teor total encontra-se associado a óxidos de Fe amorfos e cristalinos ou na fase residual. Nos sedimentos do Córrego, o As apresentou elevada associação com as fases mais estáveis, óxidos de Fe cristalinos (53 %) e a fase residual (27 %), perfazendo o total de 80 % (Quadro 7 e Figura 5).

Nos sedimentos do Ponto 2 – montante observou-se a maior concentração do As com compostos orgânicos, cerca de 7% do total (7). Por outro lado, nos sedimentos do Ponto 2 – jusante, verificou-se a maior associação do As com as fases mais lábeis, cerca de 59 % do total. Tais fases correspondem à trocável, adsorvida e ligada a carbonatos e/ou óxidos de Fe e Mn de baixa cristalinidade. Considera-se que o As adsorvido, cerca de 43 %, é passível de substituição por outros íons, como fosfatos e bicarbonatos (Anawar *et al.*, 2004). Também o As associado à carbonatos e óxidos de Fe e Mn mal cristalizados, cerca de 14 % do total pode ser mobilizado por dissolução ácida (Figura 5). Ainda assim, o potencial de liberação de As pelos sedimentos do Ponto 2 – Jusante pode ser considerado baixo, em curto prazo, posto que a fração trocável, mais móvel, representa apenas 2% do total nestes sedimentos.

Os resultados das extrações sucessivas estão de acordo com os teores encontrados nas extrações por Mehlich-3. Observou-se que os teores de As extraídos por Mehlich-3 foram baixos em relação ao total (Quadros 6 e 2). Presumindo-se que o Mellich-3 extrai a fração disponível do As, verifica-se aqui uma boa associação entre biodisponibilidade e mobilidade do As. Esta associação é confirmada pela alta correlação ($r = 0,67$) entre os teores “disponíveis” por Mehlich-3 e a soma das frações, trocável, adsorvida e ligada a carbonatos e/ou óxidos de Fe e Mn mal cristalizados. Mello *et al.* (2006) observaram uma elevada correlação entre a liberação de As e de Fe em solução, após a incubação de amostras de solos da região de estudo

sob condições de anaerobiose. Os resultados obtidos pelos autores sugerem que as concentrações máximas de Fe e As mobilizados na fase líquida representam apenas uma parte dos óxidos de Fe amorfos e do As associado a estes óxidos na fase sólida, cerca de 30 e 40 %, respectivamente. Isto indica a importância dessa fração na mobilização de As, sob condições anaeróbias.

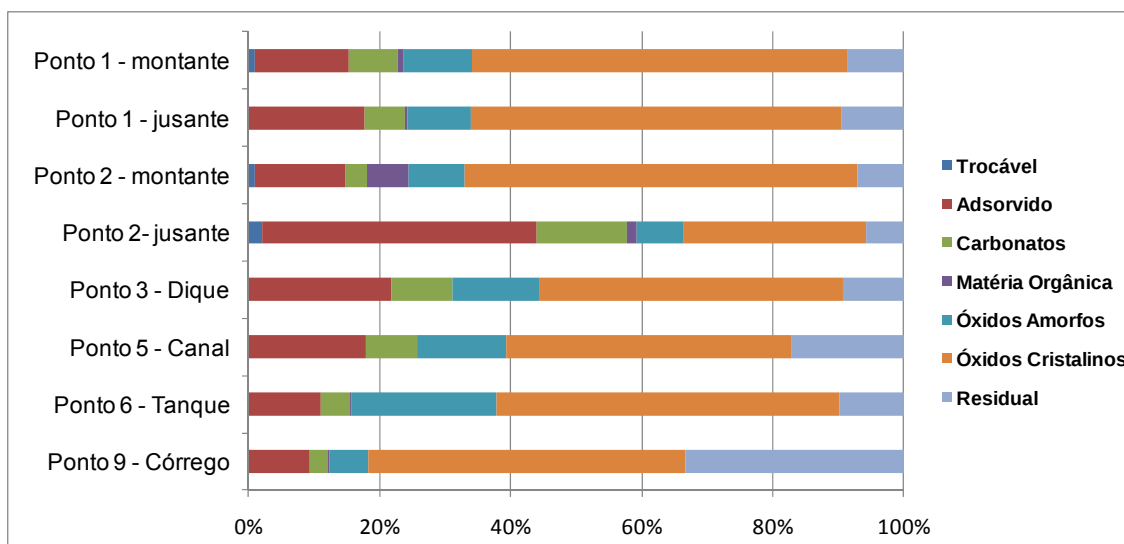


Figura 5. Porcentagem de As nas diferentes frações dos sedimentos coletados no entorno da área mineralizada.

Quadro 7. Extração Sequencial de As e porcentagem de As por fração, nos sedimentos coletados no entorno da área mineralizada

PONTOS DE COLETA/ (MICROBACIA)	Trocável		Adsorvido		Carbonatos		Matéria Orgânica		Óxidos Amorfos		Óxidos Cristalinos		Residual		TOTAL (SOMA)
	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹
Ponto 1 Montante (A)	3.99 ± 6.91	1.1	54.72 ± 7.87	14.6	28.39 ± 1.16	7.6	3.73 ± 0.68	1.0	40.18 ± 3.81	10.7	220.33 ± 3.01	58.6	24.52 ± 1.52	6.5	375.85 ± 4.36
Ponto 1 Jusante (A)	0.00 ± 0.00	0.0	100.49 ± 12.03	18.2	33.80 ± 1.00	6.1	2.40 ± 0.63	0.4	54.51 ± 2.07	9.9	320.36 ± 4.08	58.1	39.65 ± 1.29	7.2	551.21 ± 10.29
Ponto 2 Montante (B)	10.87 ± 2.89	1.0	145.50 ± 13.78	14.0	33.85 ± 1.33	3.3	67.58 ± 2.87	6.5	91.17 ± 1.41	8.8	631.46 ± 9.69	60.9	55.69 ± 8.74	5.4	1036.12 ± 13.88
Ponto 2 Jusante (B)	16.08 ± 1.30	2.1	328.76 ± 19.61	42.5	108.27 ± 2.21	14.0	11.93 ± 3.42	1.5	54.62 ± 7.93	7.1	219.55 ± 7.33	28.4	33.46 ± 31.08	4.3	772.67 ± 59.52
Ponto 3 Dique (C)	0.00 ± 0.00	0.0	159.03 ± 2.65	22.3	68.76 ± 2.69	9.6	0.00 ± 0.00	0.0	96.26 ± 8.56	13.5	337.18 ± 25.92	47.3	51.32 ± 12.48	7.2	712.55 ± 23.17
Ponto 5 Canal (D)	0.00 ± 0.00	0.0	7.36 ± 4.43	18.8	3.16 ± 0.02	8.1	0.00 ± 0.00	0.0	5.58 ± 0.36	14.2	17.82 ± 0.56	45.5	5.27 ± 5.27	13.4	39.20 ± 4.12
Ponto 6 Tanque (E)	0.00 ± 0.00	0.0	206.35 ± 6.81	11.3	83.91 ± 5.97	4.6	0.81 ± 0.64	0.0	415.75 ± 61.25	22.9	973.63 ± 76.43	53.5	138.42 ± 52.60	7.6	1818.87 ± 95.15
Ponto 9 Córrego (E)	0.25 ± 0.43	0.0	319.42 ± 23.37	10.2	98.23 ± 10.24	3.1	4.73 ± 1.22	0.1	201.90 ± 8.78	6.4	1662.66 ± 148.73	52.9	853.48 ± 168.12	27.2	3140.67 ± 34.92

*Limites de Detecção da técnica analítica utilizada, HG-ICP-OES, para os diferentes extratores: LD (MgCl₂) = 0,34 ug.L⁻¹; LD (NaH₂PO₄) = 0,71 ug.L⁻¹; LD (HCl) = 0,35 ug.L⁻¹; LD (Óxidos Amorfos) = 0,39 ug.L⁻¹; LD (Óxidos Cristalinos) = 0,67 ug.L⁻¹; LD (Residual) = 1,49 ug.L⁻¹;

Os resultados obtidos para as concentrações de As nas águas, a sua estabilidade nos sedimentos dos canais de drenagem e córregos próximos à área mineralizada, sugerem um controle satisfatório da sua mobilidade. O efeito de diluição nas águas e a alta capacidade de adsorção destes sedimentos limitam a mobilidade do As, e, conseqüentemente, minimizam os impactos ambientais resultantes. Não obstante, o comportamento do As nas microbacias estudadas sugere que ainda há espaço para melhoria da eficiência dos filtros de brita calcária, especialmente nos períodos chuvosos. Em razão disso foram testados alguns materiais de solo como coadjuvantes, visando o aumento da eficiência dos filtros na imobilização do As das águas de drenagem ácida de mina.

3.2. EXPERIMENTO COM PROTÓTIPOS DE FILTROS

3.2.1. Caracterização dos materiais utilizados para confecção dos filtros

Os principais minerais encontrados no Solo foram o quartzo, na fração areia; halloisita e ilitas, na fração silte; e caulinita, ilitas, gibbsita e hematita, na fração argila. Na Laterita foram identificados quartzo na areia; quartzo, goethita, gibbsita, siderita e ilitas, no silte; e ilitas, caulinita, goethita e hematita, na argila. A classe textural do Solo é argilo-siltoso, com 55 % de argila, e da laterita é franco-arenoso, com apenas 1,8 % de argila (Quadro 8). A maior densidade de partícula se deve ao maior teor de Fe presente na laterita (Quadro 10).

As análises revelaram um distrofismo acentuado do Solo e da Laterita, com reação moderadamente ácida (Quadro 9). A laterita apresentou teor elevado de As, 580 mg kg^{-1} , extraído por água régia (Quadro 10). Isso se deve ao fato da laterita ter sido coletada em áreas adjacentes à mineralização de ouro.

Quadro 8. Caracterização física das amostras de Laterita e de Solo

Material	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	Classe Textural	Dens. Aparente ¹	Densidade de Partícula	Porosidade
	----- dag kg ⁻¹ -----					----- g cm ⁻³ -----	%	
LAT	55	13	14	18	Franco-arenosa	1,38	3,11	55,7
SOLO	1	1	43	55	Argila-siltosa	1,08	2,55	57,8

Quadro 9. Caracterização química da Laterita e do Solo

Amostra	pH	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H + Al	SB	(t)	T	MO	P-rem	As-rem
	H ₂ O	mg/dm ³		cmol _c /dm ³				cmol _c /dm ³			dag/kg	mg.L ⁻¹	
LAT	5,24	0,6	20	0,12	0,38	0,05	2,9	0,55	0,60	3,45	1,28	11,16	5,93
SOLO	5,36	0,4	26	0,00	0,09	1,85	4,9	0,16	2,01	5,06	0,13	18,50	12,23

A CMA-As foi de 1,71 e 1,45 mg cm⁻³ para o SOLO e a LAT, respectivamente, pela isoterma de Langmuir (Alvarez *et al.*, 2001). Esses valores foram superiores aos da capacidade máxima de adsorção de fósforo para ambos os materiais, indicando elevada afinidade do Solo e da Laterita pelo arsenato. Não obstante, estes valores de CMA-As dos materiais foram menores de que o valor médio de 2,01 g kg⁻¹, obtidos por Campos *et al.* (2007) para alguns Latossolos brasileiros.

Quadro 10. Teores totais de alguns elementos nas amostras dos materiais de solo

	As	Fe	S	Ni	Zn	Mg	Ca
	-----mg kg ⁻¹ -----						
LAT	580,81	92.280	240,16	< LD	45,34	605	311
SOLO	< LD*	54.790	< LD	< LD	52,72	4 290	169

*Valores abaixo do limite de detecção do método analítico

3.2.2. Efeitos gerais dos tratamentos

O total aplicado de As, Fe, S, Mg e Ca foi de 6,24; 67,21; 99,74; 20,22; e 10,13 g por filtro, respectivamente, somados os 12 ciclos de aplicação das soluções ácidas. O volume médio filtrado foi de 112,1 L, correspondendo a 93 % do volume total aplicado. O tratamento 1, que consistiu de apenas um módulo de brita calcária, apresentou o maior volume filtrado (Quadro 11),

devido a granulometria mais grosseira da brita, que levou a uma menos retenção de água em relação aos demais tratamentos.

Os valores negativos das quantidades de Mg e Ca estão indicando maiores concentrações nos filtrados do que nas soluções ácidas aplicadas. Isto deve ser atribuído à dissolução da brita calcária (Quadro 11).

Quadro 11. Quantidades totais de As, Fe, S, Mg e Ca retidas pelos filtros, acidez neutralizada e volume total filtrado após 12 ciclos de filtração.

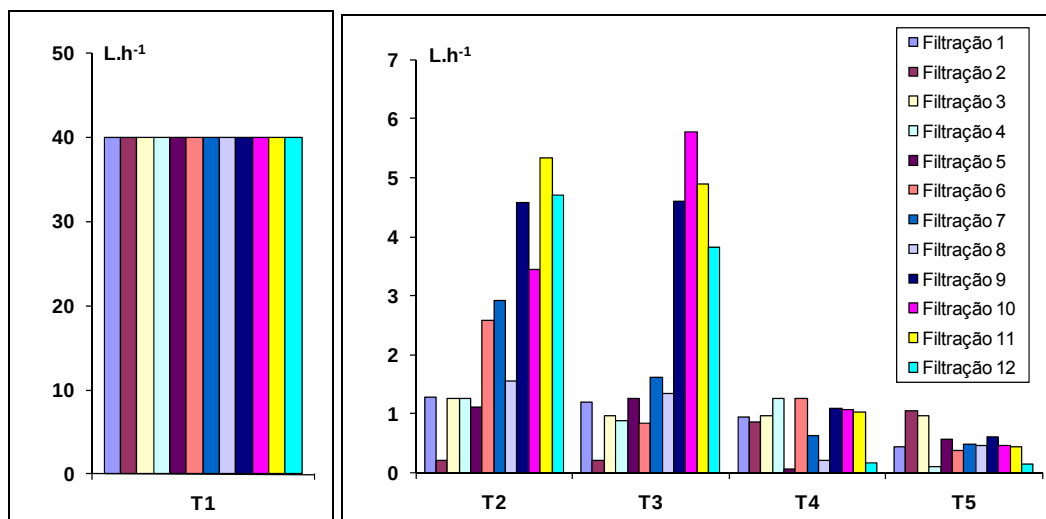
Tratamento**	Conteúdo*					Volume Total	
	As	Fe	S	Mg	Ca	H ⁺	
	g filtro ⁻¹					mmol filtro ⁻¹	L filtro ⁻¹
T1	1,66 ± 0,91	13,04 ± 12,23	7,14 ± 15,39	-1,13 ± 4,03	-5,09 ± 1,79	266,4 ± 11,2	117,23 ± 0,46
T2	3,00 ± 0,11	14,27 ± 4,48	0,41 ± 8,07	-4,09 ± 1,88	-7,12 ± 1,43	306,6 ± 22,3	110,69 ± 1,68
T3	4,27 ± 0,18	26,28 ± 6,03	10,11 ± 10,34	-1,78 ± 2,35	-6,24 ± 1,44	319,6 ± 4,0	111,65 ± 1,20
T4	4,30 ± 0,52	31,89 ± 0,36	16,35 ± 8,08	-1,70 ± 2,82	-19,71 ± 6,24	549,2 ± 11,9	111,03 ± 2,29
T5	3,73 ± 0,87	24,92 ± 8,05	12,05 ± 3,94	-5,44 ± 0,63	-16,74 ± 1,88	560,8 ± 29,5	109,92 ± 2,01

* valores médios ± desvio padrão (n = 3).

** T1 = Brita; T2 = SOLO/LAT; T3 = LAT/SOLO; T4 = SOLO+RO/LAT; T5 = LAT/SOLO+RO.

O tempo de residência das soluções permitiu a separação dos tratamentos em três grupos de vazões. O primeiro inclui o tratamento 1, BRITA, com vazões de 40 L h⁻¹, muito superiores aos demais tratamentos. No segundo grupo estão os tratamentos 2 e 3, SOLO/LAT e LAT/SOLO, com vazões entre 0,21 e 5,77 L h⁻¹, respectivamente. Os tratamentos 4 e 5, SOLO+RO/LAT e LAT/ SOLO+RO compõem o grupo que apresentou as menores vazões, entre 0,06 e 1,27 L h⁻¹ (Figura 6).

As baixas vazões dos tratamentos 4 e 5 sugerem a influência do composto orgânico. Por possuir maior capacidade de retenção de água em relação aos demais materiais, o RO adicionado ao Solo contribuiu para diminuir drasticamente o fluxo da solução através dos filtros.



Figuras 6. Valores das vazões calculadas para os 5 tratamentos.

3.2.3. Remoção de arsênio, ferro e enxofre

Os filtros de brita calcária, T1, retiveram aproximadamente 26, 19 e 7 % do As, Fe e S aplicados, respectivamente (Quadro 11). Isto pode ser atribuído à precipitação de óxidos de Fe e de sulfatos, com co-precipitação de As (Jia & Demopoulos, 2008). Além disso, o As pode ser removido por mecanismos de adsorção específica nos óxidos de Fe (Sposito, 1984).

Os filtros contendo materiais de solo associados aos módulos de brita calcária removeram maior quantidade de As e Fe em relação aos filtros de brita apenas (Quadro 11). A remoção foi de 1,8 a 2,6 vezes a quantidade de As e 1,1 a 2,5 vezes a quantidade de Fe retida pelos filtros de brita calcária (T1).

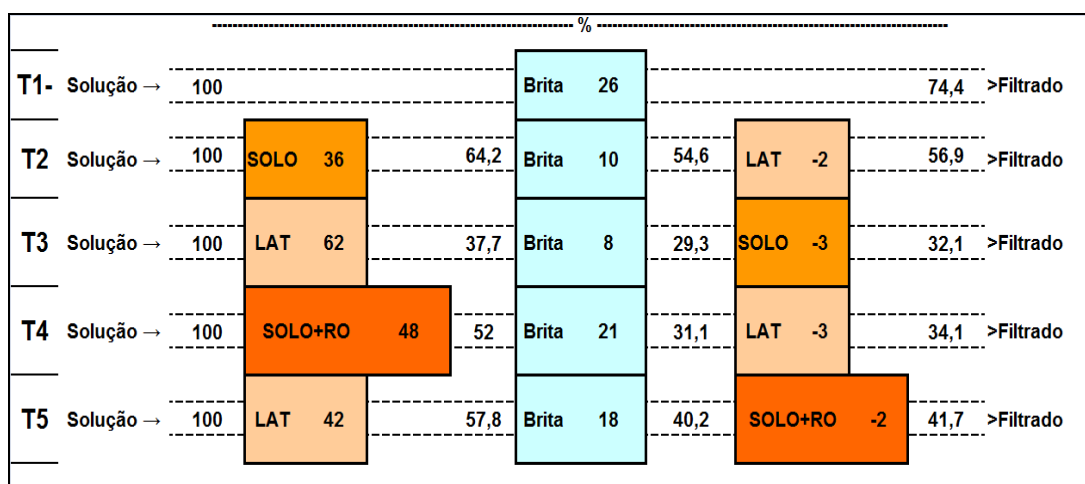


Figura 7. Distribuição percentual do As nos módulos de cada filtro (balanço entre as entradas e saídas das soluções nos módulos para as 10 últimas filtrações).

A baixa capacidade de remoção de As pelos filtros de brita pode ser atribuída ao fato destes módulos não terem sido dimensionados para tratar a carga de acidez e de As aplicadas durante o experimento. Em consequência, os valores de pH foram baixos e de condutividade elétrica foram elevados nas soluções filtradas. O aumento de eficiência dos filtros de brita poderia ser alcançado com maiores volumes de brita calcária, e/ou pela redução de sua granulometria.

Outro resultado importante foi a ineficácia dos módulos localizados após os módulos de brita calcária, para a remoção de As. O balanço de massa calculado pela diferença entre as concentrações de As multiplicadas pelos respectivos volumes das soluções resultou em valores negativos de remoção deste elemento, nos últimos módulos (Figura 7). Possivelmente, devido à formação de canais de fluxo superficial sobre os materiais de solo dos últimos módulos, o que diminuiria o contato das soluções com os materiais de solo. Essa hipótese foi embasada na constatação de uma camada amarelada na superfície de alguns desses últimos módulos (Figura 8), semelhante ao precipitado depositado nos módulos de brita calcária.

O módulo de LAT do T3, localizado antes do módulo de brita, apresentou taxas de remoção de 0,74 e 3,77 g kg⁻¹ para As e Fe, respectivamente. Estes valores foram superiores aos obtidos nos módulos de SOLO do T2, de 0,55 e 2,92 g kg⁻¹ para As e Fe, respectivamente. A capacidade de remoção dos módulos de brita calcária foi semelhante nestes

tratamentos (Figura 7). Portanto, a diferença entre T2 e T3 na remoção de As e Fe foi promovida exclusivamente pelo primeiro módulo de SOLO e LAT. Isso se refletiu nas soluções coletadas após os módulos de brita calcária e nos filtradas, conforme identificado pelo contraste C₃, para As e Fe (Quadro 12).



Figura 8. Precipitado sobre a superfície de módulo SOLO+RO do T5.

O módulo de LAT do T3 também apresentou maior remoção de As do que o módulo de LAT do T5, sendo que ambos estavam dispostos antes dos módulos de britas. O módulo de LAT do T5 apresentou uma capacidade de retenção de As 20 % menor do que o módulo de LAT do T3 (Figura 7). Esta diferenciação, entretanto, não se refletiu em maior eficiência de remoção de As de T3 na solução filtrado. Isso porque o módulo de brita calcária compensou a menor eficiência da LAT no T5 (Figura 7). O maior desempenho do módulo de brita no T5 pode ser atribuído às menores vazões (Figura 6) e, conseqüentemente, maiores tempos de contato entre As e os óxidos de Fe precipitados neste módulo. A capacidade de adsorção de As da LAT se deve aos altos teores de óxidos de Fe (Quadro 10) e presença de gibbsita, que se refletiram nos baixos valores de As-remanescente (Quadro 9). Campos *et al.* (2007) observaram que a CMA-As de Latossolos correlaciona-se com o teor de argila, área superficial específica e tipos de óxidos de Fe e Al presentes nesta fração. Apesar dos

baixos teores de argila na Laterita, este material ainda apresentou valores relativamente altos de CMA-As conforme discutido anteriormente.

Quadro 12. Contrastes médios para os conteúdos de As, Fe, S, Mg, Ca, nas soluções coletadas antes e após os módulos de brita calcária, dos tratamentos 2 ao 5, calculados com os totais acumulados das 10 últimas aplicações

Contraste ¹	Valores Médios									
	As		Fe		S		Mg		Ca	
	Antes	após	Antes	após	Antes	após	Antes	após	Antes	após
	----- mg/filtro -----									
C ₁	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C ₂	220,01	-361,09	981,31	-4971,76°	-2524,74	-3846,79*	209,23*	733,25	7135,99**	10990,04**
C ₃	-1565,10**	-1479,95**	-8590,82*	-9534,95*	1665,82	831,73	-228,01	377,20	-673,66	76,56
C ₄	277,74	479,97	1428,30	4524,57	2350,47	5654,47*	-35,54*	1103,22	11696,31**	-9186,38*
C _{A1}	-643,68°	-499,99°	-3581,26	-2505,19	2008,14	3243,10*	-131,77*	740,21	-6184,98**	-4554,91°
C _{A2}	-701,41	-1341,05**	-4028,25	-12001,52**	-2867,07	-6258,16*	112,99*	370,23	12647,32**	15621,51**
C _{A3}	1141,43*	618,87	5990,87	2058,00	-2182,42	-1435,43	305,46	1096,26	1624,67	6358,57°

°, *, **: Significativo a 10, 5 e 1 %, respectivamente, pelo teste F.

nd – contrastes não determinados

¹ C₁ – (T1 vs. T2+T3+T4+T5); C₂ – (T2+T3 vs. T4+T5); C₃ – (T2 vs. T3); C₄ – (T4 vs. T5); C_{A1} – (T2+T4 vs. T3+T5); C_{A2} – (T2 vs. T4); C_{A3} – (T3 vs. T5).

Os maiores tempos de contato das soluções ácidas nos módulos de LAT do T5 e de SOLO+RO do T4 sugerem uma possível dissolução dos óxidos de Fe recém precipitados, e, conseqüentemente, alguma liberação do As retido nessa fração. Neste caso, o As e o Fe liberados na solução seriam imobilizados ao entrar em contato com as britas calcárias. Assim, os maiores tempos de residência explicariam as maiores capacidades de remoção de As e de Fe apresentadas pelos módulos de brita calcária nos tratamentos T4 e T5, removendo 0,26 e 0,22 g kg⁻¹ de As e 7,44 e 6,10 g kg⁻¹ de Fe, respectivamente. Esses valores foram superiores aos removidos pelos módulos de brita dos filtros sem RO, de 0,56 e 0,47 g kg⁻¹ de As; e 3,69 e 4,10 g kg⁻¹ de Fe nos tratamentos T2 e T3, respectivamente.

O módulo SOLO+RO do T4 também apresentou capacidade de remoção de Fe significativamente maior de que o módulo Solo do T2, cerca de 3,93 e 2,92 g kg⁻¹, respectivamente. Isso indica que os elevados tempos de residência também interferiram positivamente na remoção Fe.

Não foi observada diferença na remoção do S entre os tratamentos (Quadro 13). No entanto, foram observados alguns efeitos significativos na remoção de S após os módulos de brita (Quadro 12). A adição do RO ao SOLO promoveu maior remoção do S, conforme indicado pelo Contraste A2 (Quadro 12). Esse efeito seria resultante do maior tempo de contato das soluções com a brita. No entanto, o Contraste A1 indicou maiores remoções de S nos módulos do sistema LAT/BRITA dos tratamentos 3 e 5, independentemente do efeito do RO.

Quadro 13. Contrastes para os conteúdos de As, Fe, S, Mg, Ca e Acidez (H^+), nos filtrados, calculados com os totais acumulados após 12 ciclos de filtração

Contraste ¹	Valores Médios					
	As	Fe	S	Mg	Ca	Acidez
	g/filtro			mmol/filtro		
C ₁	-2,23**	-11,67**	-6,23	1,77	7,63**	-1576,43**
C ₂	-0,35	-4,33	-2,97	2,30°	12,71**	-1197,04**
C ₃	-1,45*	-11,27*	-9,91	-1,94	-0,79	12,81
C ₄	0,47	4,39	0,42	2,51	-3,67	308,04
C _{A1}	-0,49	-3,44	-4,74	0,29	-2,23	160,43**
C _{A2}	-1,31*	-12,17*	-8,13	0,07	14,15**	-1344,65**
C _{A3}	0,60	3,50	2,20	4,52*	11,27**	-1049,42

°, *, **: Significativo a 10, 5 e 1 %, respectivamente, pelo teste F.

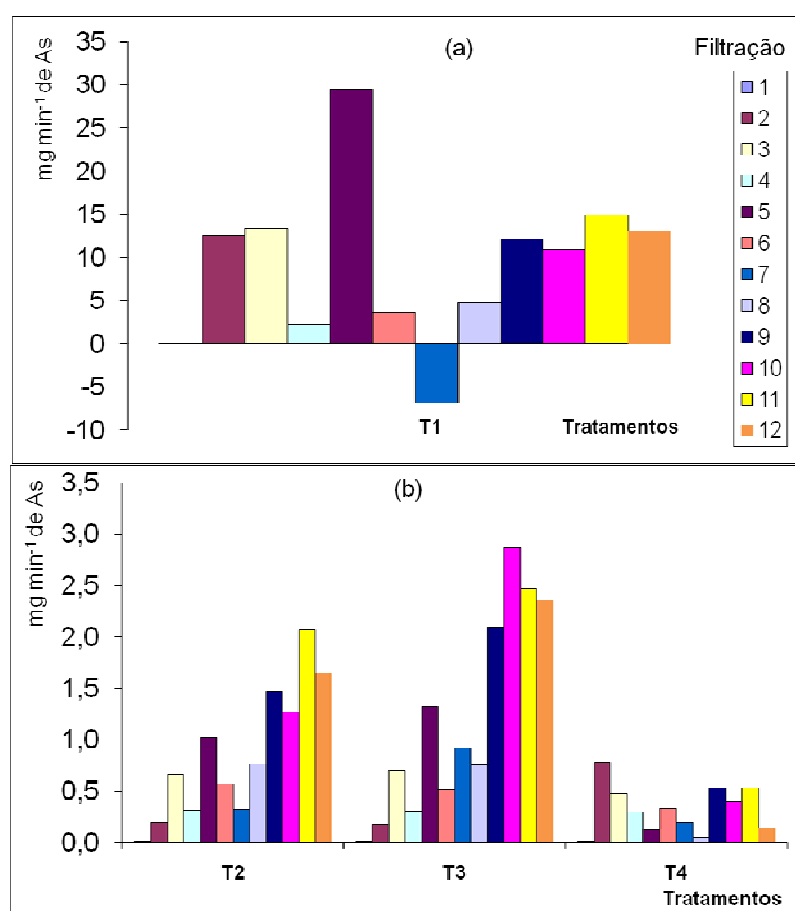
¹ C₁ – (T1 vs. T2+T3+T4+T5); C₂ – (T2+T3 vs. T4+T5); C₃ – (T2 vs. T3); C₄ – (T4 vs. T5); C_{A1} – (T2+T4 vs. T3+T5); C_{A2} – (T2 vs. T4); C_{A3} – (T3 vs. T5).

3.2.4. Capacidade de remoção vs. taxa de remoção de As

Um critério importante para avaliar a eficiência dos processos de filtragem de águas ácidas contaminadas por metais é o tempo de contato das soluções ácidas com o meio filtrante. O tempo é fator decisivo na escolha do método de remoção do As e do Fe em águas de drenagem ácida. Tempos de residência elevados operacionalmente significam a construção de filtros maiores.

Um aspecto importante na escolha do sistema de filtragem é a relação entre capacidade e a taxa de remoção de As, diretamente relacionada ao tempo de residência. Os filtros que continham a brita calcária apresentaram

tempos de residência baixos, implicando em taxas de remoção de As superiores aos demais tratamentos (Figura 9). Porém, as taxas de remoção se mostraram irregulares, e a capacidade de remoção pelos filtros de brita não foi superior a 40 % do As aplicado nas soluções ácidas (Figuras 9 e 10). Os demais tratamentos apresentaram menores taxas de remoção em relação aos filtros de brita calcária (Figura 9). Contudo, a utilização dos materiais de solo proporcionou ganhos expressivos na capacidade de remoção de até 90 % do As e de 80 % do Fe aplicados (Figuras 10 e 11), graças aos maiores tempos de residência.



Figuras 9. Taxa de remoção de As dos tratamentos para as 11 últimas filtrações. Tratamento 1 (b) Tratamentos 2 ao 5.

A taxa de remoção de As com valor negativo, observada na 7ª filtração de T1 sugere o carreamento e/ou dissolução dos óxidos de Fe precipitados sobre a brita calcária em razão dos menores tempos de residência e da elevada acidez das soluções aplicadas. As maiores concentrações de Fe nas soluções filtradas do T1 (Quadro 11) sugerem a

remoção parcial das principais frações responsáveis pela retenção do As, os óxidos de Fe amorfos precipitados na superfície das britas calcárias. Silva (2008) observou que as maiores CMA-As foram de óxidos de Fe e Al amorfos, comparativamente aos óxidos bem cristalizados. A precipitação na forma de óxidos, em águas de drenagem ácida, que contém elevadas concentrações de Fe, representa um importante mecanismo na retenção de As. Veloso *et al.* (2009) obtiveram 69 % de retenção de As pela precipitação do Fe em solução a pH 2,8, em apenas uma semana.

Não foram observadas diferenças significativas na remoção de As e Fe entre os filtros com solo que continham ou não resíduo orgânico. Assim, os maiores tempos de residência dos filtros que continham RO não promoveram incremento na remoção de As e Fe (Figuras 10 e 11), no entanto, houve diminuição expressiva da taxa de remoção de As dos filtros dos tratamentos 4 e 5 (Figura 9 b).

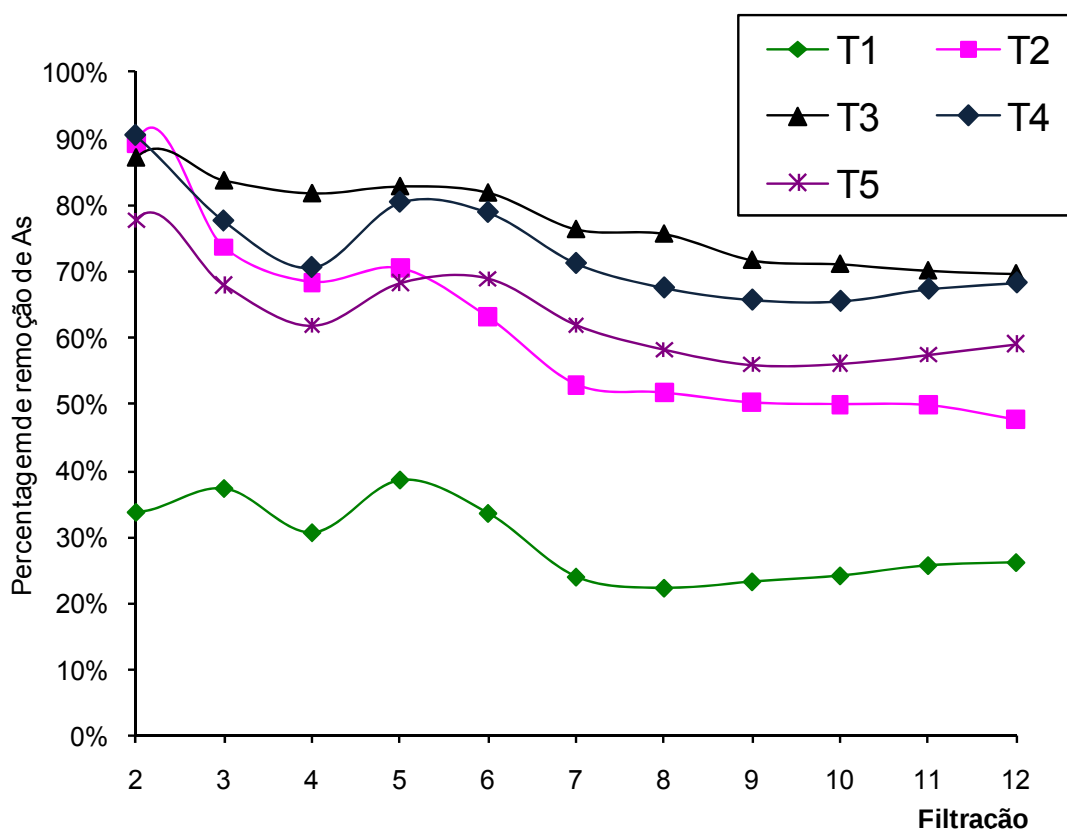


Figura 10. Eficiência de remoção de As ao longo das 12 filtrações

O tratamento 3, LAT/BRITA/SOLO, foi o sistema de filtro que apresentou maior capacidade e taxa de remoção de As (Figura 9 b e 10). Além disso, o módulo de LAT do T3 apresentou a maior capacidade de remoção de As, o que pode ser atribuído à adsorção pelos óxidos de Fe e Al presentes na Laterita. Este resultado está de acordo com os valores de CMA-As elevados e corrobora a maior segurança na imobilização do As no protótipo com Laterita. Não obstante, parte considerável do As foi parte considerável do As foi imobilizado no módulo de brita calcária dos tratamentos 4 e 5. A capacidade de remoção de As neste módulo foi considerável, entre 18 e 21% do aplicado, cerca de duas vezes superior ao imobilizado nos protótipos T2 e T3 (Figura 9). Provavelmente o As foi imobilizado pelos óxidos de Fe precipitados na superfície das britas. Nessa situação, o As torna-se passível de liberação pela dissolução dos óxidos de Fe causada por descargas de águas ácidas pontuais, especialmente, nos períodos de chuvas.

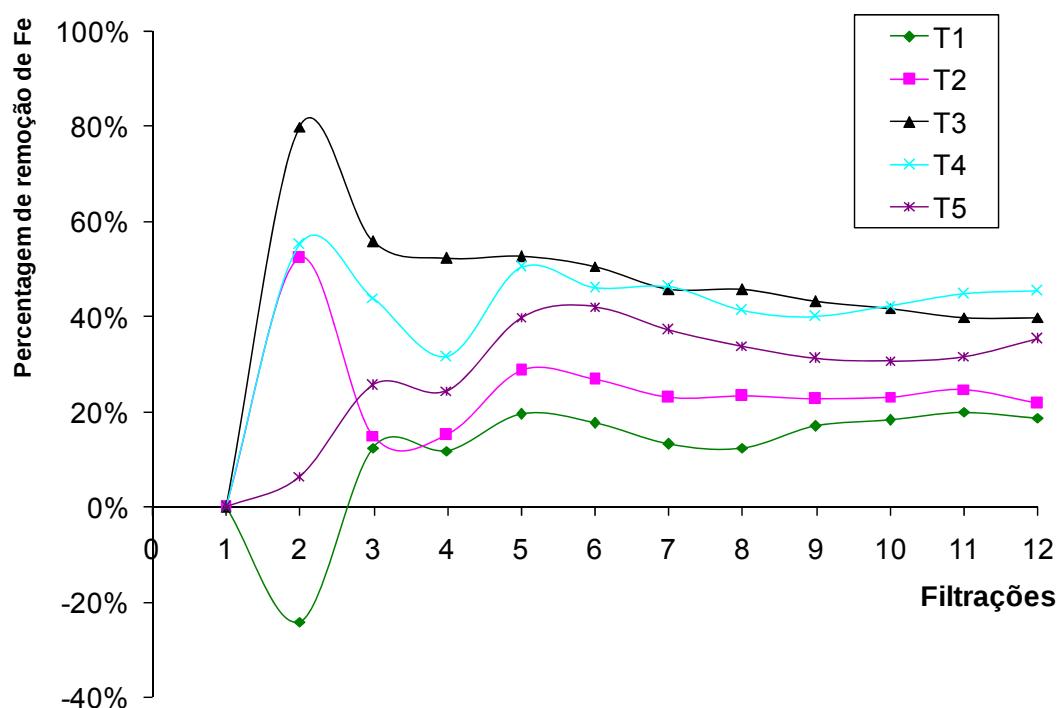


Figura 11. Eficiência de remoção de Fe ao longo das 12 filtrações.

3.2.5. Capacidade de neutralização e eficiência da brita calcária

Os filtros contendo materiais de solo promoveram uma maior neutralização da acidez, entre 3586 a 4930 mmol, em relação ao filtro de brita calcária do T1 que neutralizou apenas 2687 mmol da acidez. Nos tratamentos com RO, T4 e T5, houve maior neutralização, de 4930 e 4798 mmol da acidez, respectivamente, em consequência da maior dissolução da brita calcária. Esta afirmação é corroborada pelo maior conteúdo de Mg e Ca nas soluções filtradas destes protótipos (Quadro 11).

Os filtros foram separados em três grupos, de acordo com a capacidade de neutralização (Figura 12). No primeiro grupo ficou apenas a brita calcária, T1, com 24 % de neutralização da acidez. O segundo grupo é formado pelos protótipos T2 e T3, com 32 e 33 % de neutralização, respectivamente. Finalmente, o terceiro grupo, com maior eficiência, que reúne os protótipos T4 e T5, com 45 e 43 % de neutralização, respectivamente. As maiores capacidades de neutralização da acidez nos filtros que continham solo podem ser atribuídas aos maiores tempos de residência, promovendo maior dissolução da brita calcária. Vermaak *et al.* (2006) observaram que as taxas de neutralização de alguns agentes dependem da área superficial do agente neutralizante, do tempo de contato e da composição química das águas de drenagem ácida, entre outros fatores.

Após a 6ª filtração verificou-se uma variação na capacidade de neutralização da acidez nos módulos de brita (Figura 12). A partir daí houve diminuição na capacidade de neutralização de todos os protótipos. Este decréscimo, possivelmente, se deve à precipitação de óxidos de Fe sobre a brita calcária, promovendo seu capeamento. Após a 9ª filtração a eficiência de neutralização tornou-se equivalente para todos os tratamentos. Vermaak *et al.* (2006) identificaram duas etapas no processo de neutralização de águas ácidas. A primeira etapa foi caracterizada pela neutralização da acidez, ao passo que a segunda foi atribuída à lenta formação de camadas de óxidos de Fe sobre a superfície das partículas do neutralizante, reduzindo a sua dissolução.

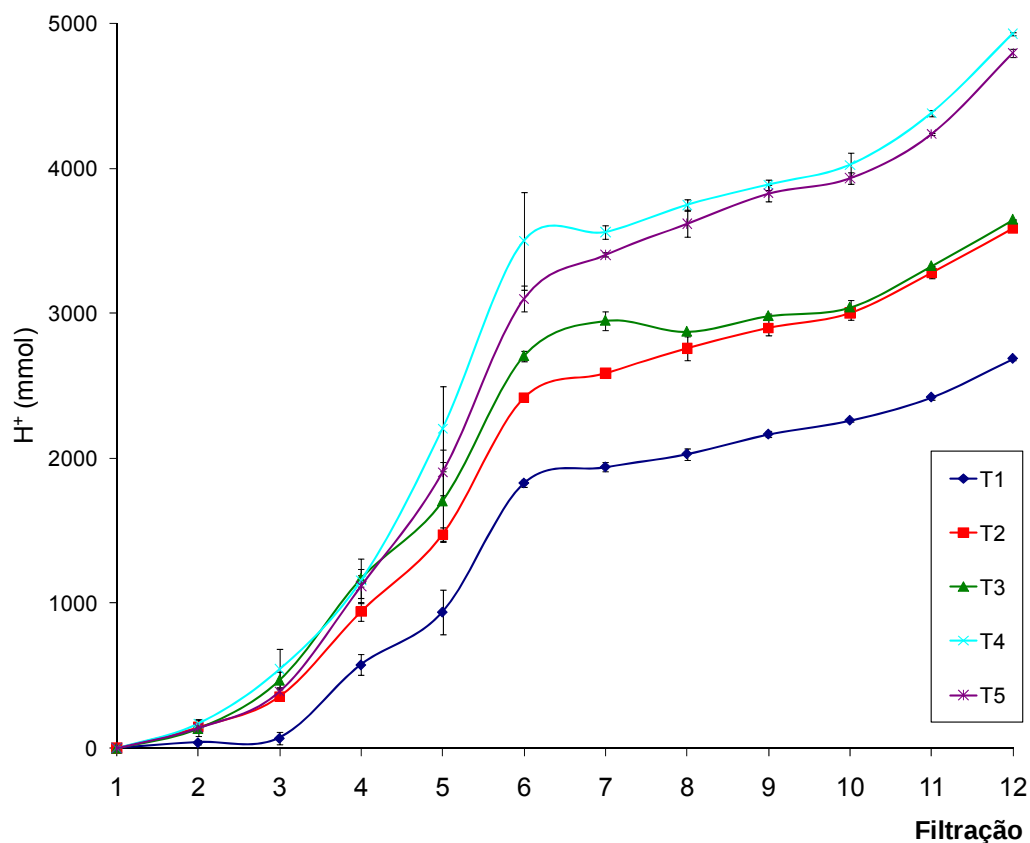
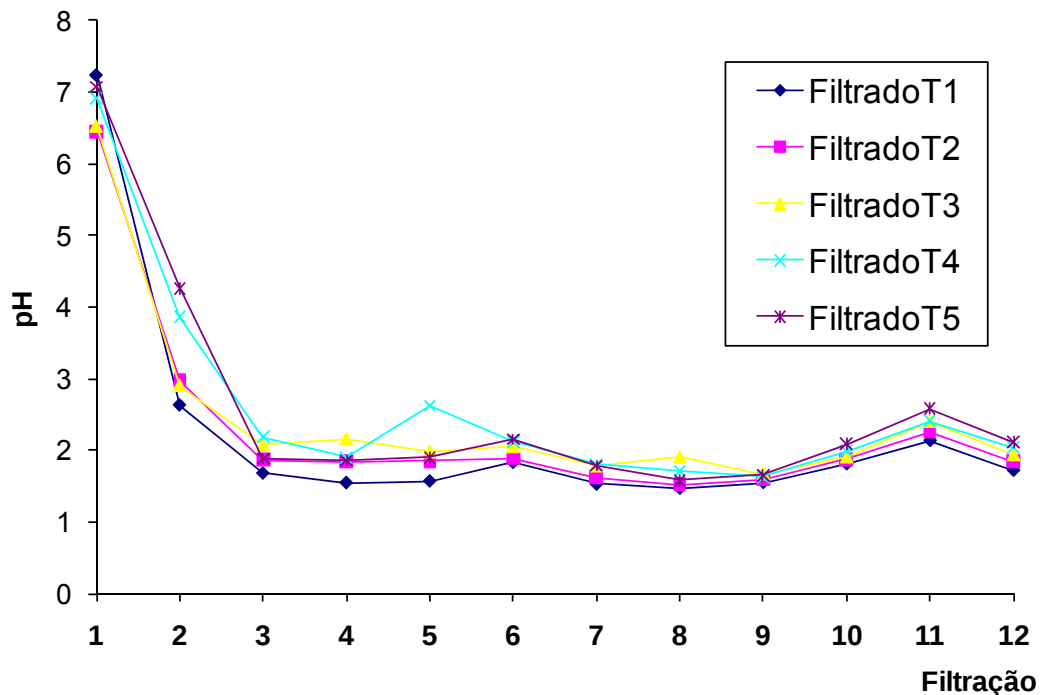


Figura 12. Acidez neutralizada acumulada, em mmol de H^+ , ao longo de 12 ciclos de filtração. As barras verticais representam os desvios padrões ($n=3$).

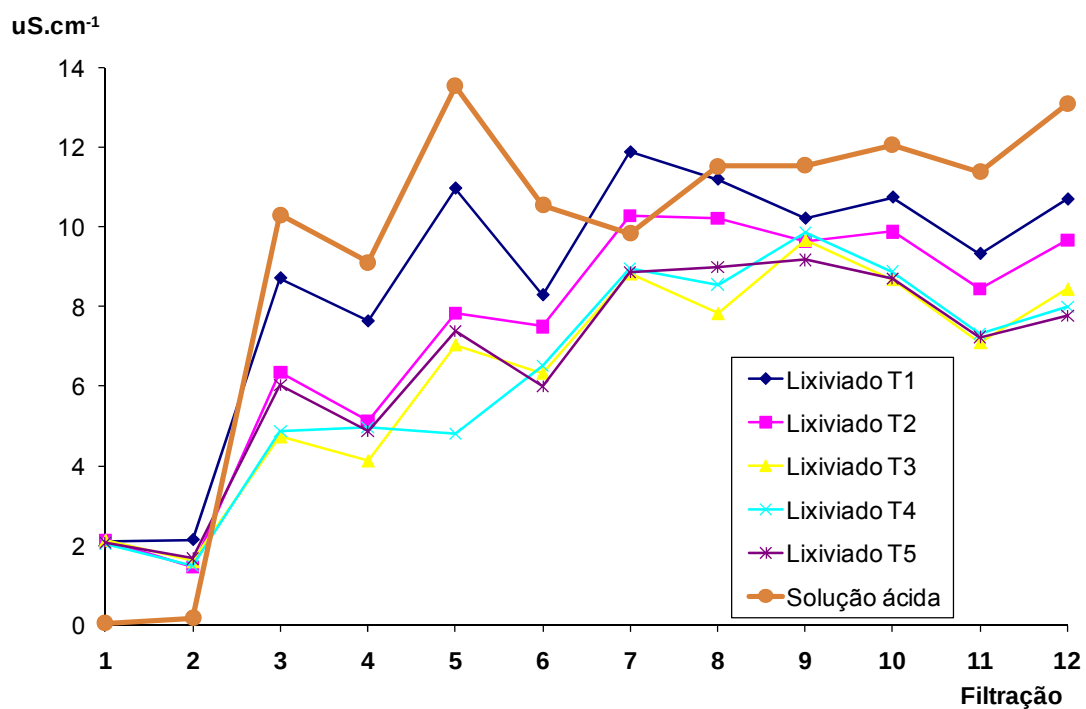
Com exceção do primeiro ciclo de filtração, que correspondeu à aplicação de água destilada apenas os níveis de neutralização não foram suficientes para elevar o pH a valores acima de 6 (Figura 13). Vale lembrar que as soluções tiveram sua acidez artificialmente corrigida para evitar a precipitação do Fe. Nessa condição, a neutralização da acidez não atingiu um patamar desejável, o que não implica necessariamente em baixa eficiência dos filtros de brita calcária sob condições de drenagem ácida natural.



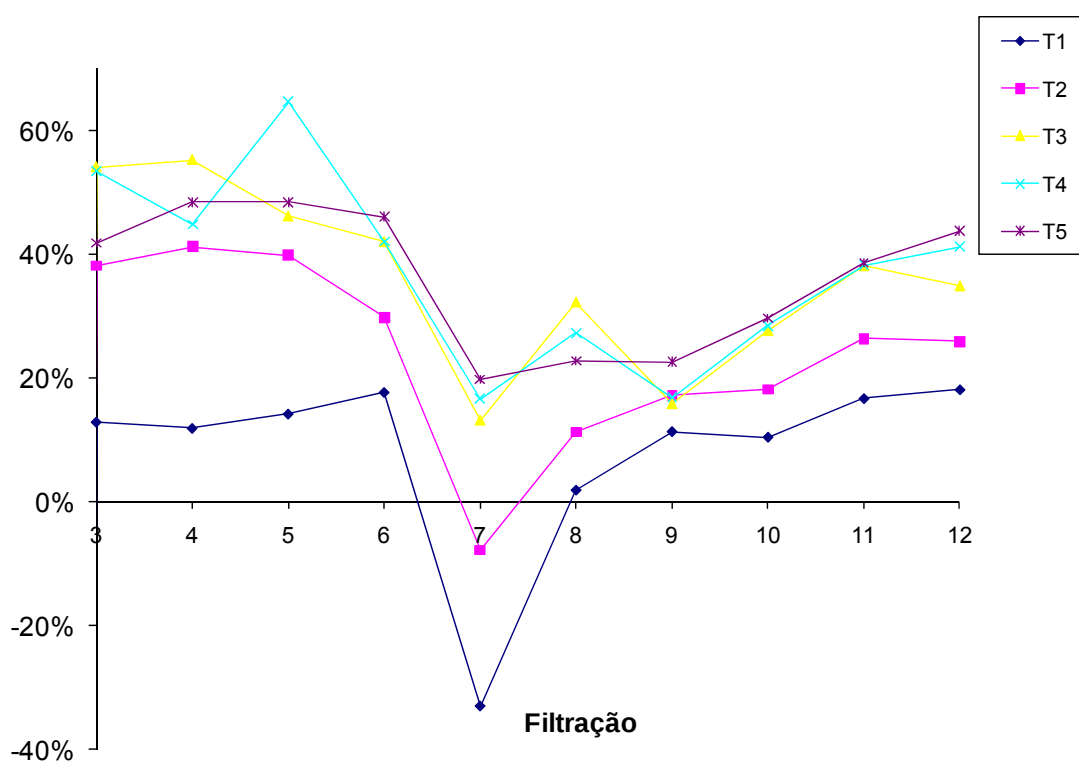
Figuras 13. Valores de pH ao longo das 12 filtrações.

Foram observados decréscimos significativos de condutividade elétrica (CE) nas soluções filtradas, para todos os protótipos contendo solo ou laterita em relação aos filtros de brita, T1. Os filtros com RO, T4 e T5, juntamente com o T3, apresentaram as maiores reduções da CE, com percentuais de redução de 50 %, e que diminuíram para 25 % a partir da 7ª filtração (Figura 15). Contudo os valores de CE juntamente com os de pH estão bem aquém dos valores desejáveis, o que novamente se justifica pela adição de acidez complementar nas soluções aplicadas.

O valor de redução de CE negativo obtido na sétima filtração, cerca de - 30 % (Figura 15) para o tratamento 1, está de acordo com a taxa negativo de remoção de As observada neste filtro (Figura 10). Isto reforça a hipótese de arraste e/ou dissolução dos óxidos de Fe precipitados sobre as britas calcárias, discutida anteriormente.



Figuras 14. Condutividade elétrica ao longo das 12 filtrações.



Figuras 15. Percentagem de redução da condutividade elétrica nas soluções filtradas, ao longo de 10 ciclos de filtragem.

4. CONCLUSÕES

O presente estudo buscou avaliar a remoção de As e neutralização da acidez de águas ácidas por filtros de brita calcária em condições de campo, a estabilidade do As nos sedimentos de drenagem do entorno de uma área de mineralização de ouro. Em laboratório, avaliou-se o desempenho de protótipos de filtros horizontais contendo materiais de solo, como uma alternativa complementar aos filtros de brita calcária. Os resultados obtidos permitiram concluir que:

- De modo geral as concentrações de As nas águas de drenagem da área mineralizada foram baixas, atingindo plenamente o critério para lançamento de efluentes, de acordo com a legislação vigente (CONAMA 357/2005). Por outro lado as concentrações de As nos sedimentos podem ser consideradas relativamente altas. Tais resultados foram atribuídos a efeito de diluição e alta capacidade de adsorção dos sedimentos na área de estudo;
- Os efeitos da época de amostragem nas concentrações de As nas águas de drenagem da área mineralizada foram variáveis. Não obstante, pode-se observar uma tendência de aumento das concentrações no período de chuvas para a maioria dos pontos amostrados;
- A maior parte do As nos sedimentos do entorno da área mineralizada estava associada aos óxidos de Fe bem cristalizados e à fração residual, implicando em baixa mobilidade deste metalóide nas condições ambientais estudadas. A única exceção foram os sedimentos coletados no Ponto 2 – Jusante, onde a maior parte do As encontrava-se associada a frações potencialmente mais móveis: trocável, adsorvida e ligada a carbonatos e óxidos de Fe e Mn mal cristalizados;
- Para os protótipos em laboratório, verificou-se que a utilização dos materiais de solo e das concreções lateríticas conjuntamente com os filtros de brita calcária diminuiu os teores de As e Fe nas soluções ácidas, em até 2,6 e 2,4 vezes, respectivamente. A utilização do resíduo orgânico provocou aumento nos tempos de residência da solução ácida, afetando positivamente o poder de neutralização da brita calcária. Porém, nenhum protótipo de filtro proposto foi adequado para elevar o pH a valores próximos à neutralidade, em função da elevada carga de acidez aplicada, nos testes de laboratório.

Por outro lado, em condições de campo, os filtros de brita calcária foram eficientes para neutralizar o pH das águas de drenagem a valores de pH superiores a 6,2 nos Pontos 3 – Dique, 4 – Dreno de Brita, 5 – Canal e 8 – Vertedor. Nos Pontos 7 – Nascente e 2 - Jusante os filtros de brita se mostraram menos eficientes, obtendo-se valores de pH superiores a 5,0 e 3,3, respectivamente;

- O protótipo de filtro com laterita, brita calcária e latossolo, nessa ordem, constitui o tratamento com melhor eficiência, pela combinação da capacidade e da taxa de remoção de As das soluções ácidas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

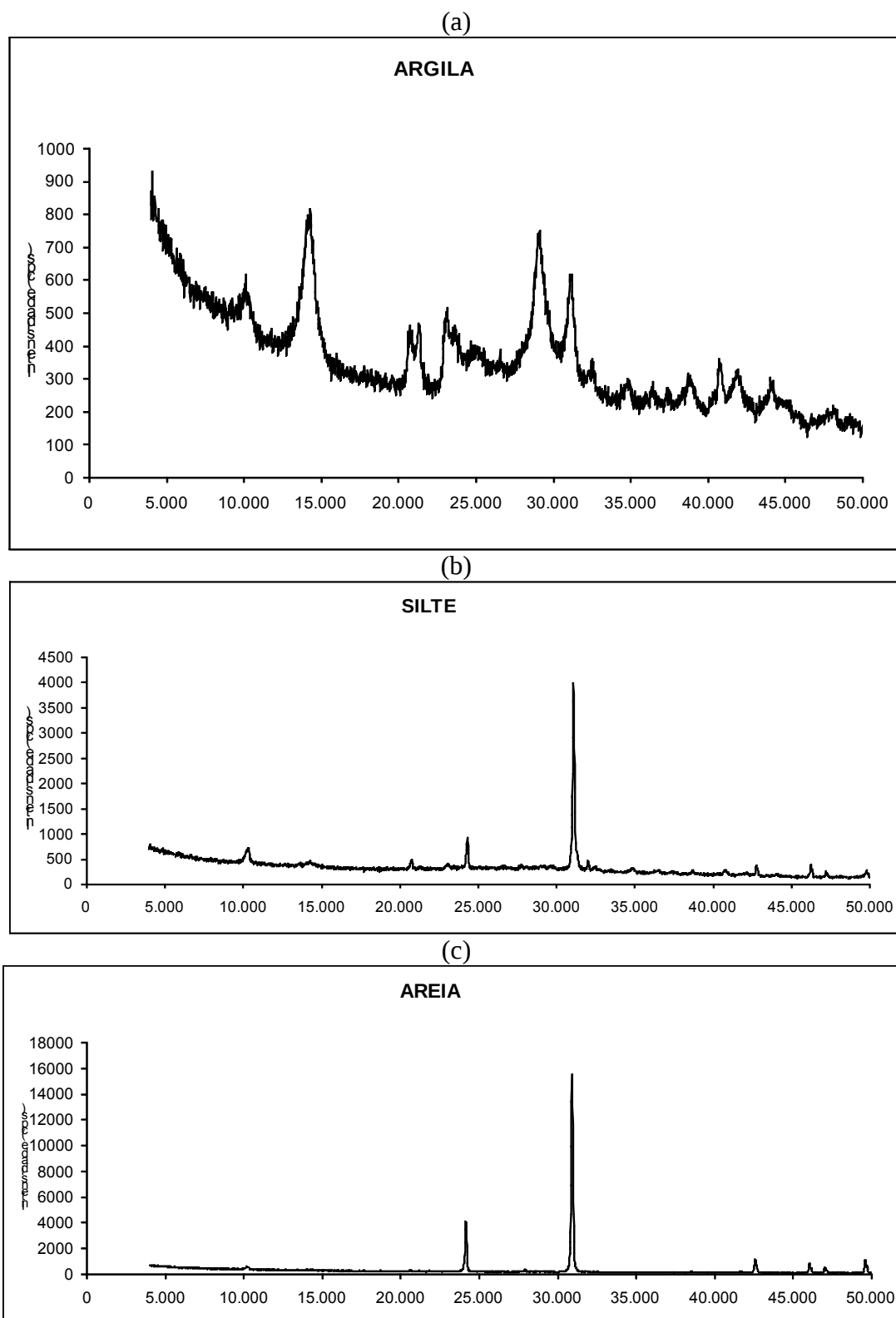
- ALVAREZ V., V. H.; DIAS, L.E. RIBEIRO Jr.; E.S.; SOUZA, R.B.; FONSECA, C.A. Métodos de análises de enxofre em solos e plantas. Editora UFV. Univers. Federal de Viçosa, Viçosa – MG, 13p. 2001.
- ALVAREZ V., V.H. & ALVAREZ, G.A.M. Comparação de médias ou teste de hipóteses? Contrastes! Bol. Inf. SBCS, 31:24-34, 2006.
- ANAWAR, H. M.; AKAI, J.; SAKUGAWA, H. Mobilization of arsenic from subsurface sediments by effect of bicarbonate ions in groundwater. Chemosphere 54:753–762, 2004.
- ANDRADE, R. P. Controle da mobilidade geoquímica do arsênio em ambiente de drenagem ácida de mina. Campinas, SP: UNICAMP, 2007. 53p. Tese (Mestrado em Geociências) – Universidade Estadual de Campinas, 2007.
- BANERJEE, K.; AMY, G. L.; PREVOST, M.; NOUR, S.; JEKEL, M.; GALLAGHER, M. P.; BLUMENSCHEN, C. D. Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH). Water Res., 42:3371 – 3378, 2008.
- CAMPOS, M.L.; GUILHERME, L. R. G.; LOPES, R. S.; ANTUNES, A. S.; MARQUES, J. J. G. S. M. J.; CURI, N. Teor e capacidade máxima de adsorção de arsênio em latossolos brasileiros. R. Bras. Ci. Solo, 31:1311-1318, 2007.
- CONAMA - CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTAL - RESOLUÇÃO CONAMA nº 357/2005.
[Online]:http://www.anp.gov.br/brnd/round9/round9/guias_R9/sismica_R9/Legisla%C3%A7%C3%A3o/Resolu%C3%A7%C3%A3o%20CONAMA%20357-05.pdf
- COSTA, L. A. M. Novos Conceitos sobre o Grupo Bambuí e sua divisão em Tectonogrupos. In: Boletim de Geologia. Rio de Janeiro. (5): p.3-34. 1970.
- DANIEL, A.M. Avaliação preliminar do potencial de geração de águas ácidas por atividades minerárias no Estado de Minas Gerais. Viçosa, MG: UFV, 110p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- DAVE, JM. Arsenic Contamination of Drinking Water in Bangladesh. SEA/EH/500. New Delhi, India:South East Asia Region, World Health Organization, 1996.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solo. Manual de métodos de análise de solo. 2ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solo, 1997. 212p
- EVANGELOU, V.P. Pyrite oxidation and its control. Boca Raton: CRC PRES, 293p. 1995.
- GOH, K.H. & LIM, T.T. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: Effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. Chemosphere, 55:849-859, 2006.

- ITRC. Technical and regulatory guidance document for constructed treatment wetlands. The Interstate Technology and Regulatory Council Wetlands Team. 128 pp, 2003.
- JIA, Y.F. AND DEMOPOULOS, G.P. Coprecipitation of arsenate with iron (III) in aqueous sulphate media: effect of time, lime as base and co-ions on arsenic retention, *Water Res.* 42 (3):661–668, 2008.
- JOHNSON, D. B.; HALLBERG, K. B. Acid mine drainage remediation options: a review. *Sci Total Environ.* 338:3–14, 2005.
- KEON N. E.; SWARTZ C. H.; BRABANDER D. J.; HARVEY C., HEMOND H. F. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environ Sci Technol* 35, 2778–2784. 2001.
- MATSCHULLAT, J., BORBA, R.P., DESCHAMPS, E., FIGUEIREDO, B.F., GABRIO, T., SCHWENK, M. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. *Applied Geochemistry*, v.15, p.181-190, 2000.
- MAJI, S. K.; PAL, A.; PAL, T. Arsenic removal from real-life groundwater by adsorption on laterite soil. *J. Hazard. Mater.* 151:811–820, 2008.
- MARSDEN, D.D. The current limited impact of Witwatersrand goldmine residues on water pollution in the Vaal river system. *J. South Afr. Inst. Min. Metall.* 86: 481–504, 1986.
- MELLO, J. W. V. de; ABRAHÃO, W. A. P. Geoquímica da Drenagem Ácida. In: Luiz Eduardo Dias; Jaime W. V. de Mello. (Org.). *RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS*. 1 ed. VIÇOSA, MG: EDITORA FOLHA DE VIÇOSA, 1998, v. 1, p. 45-57.
- MELLO, J. W. V. de; DIAS, L. E.; CORRÊA, M. L. T. Drenagem ácida: Avaliação do potencial de ocorrência, mitigação e revegetação de substratos sulfetados. In: Nilton Curi; João José Marques; Luiz Roberto G. Guilherme; José Maria de Lima; Alfredo Scheid Lopes; Victor Hugo Alvarez V.. (Org.). *Tópicos em Ciência do Solo*. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. III, p. 401-430. 2003.
- MELLO, J. W. V. de; DIAS, L. E.; DANIEL, A. M.; ABRAHÃO, W. A. P.; DESCHAMPS, Eleonora; SCHAEFER, Carlos Ernesto G R . Preliminary evaluation of acid mine drainage in Minas Gerais State, Brazil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa. MG, v. 30, n. 2, p. 367-375, 2006a.
- MELLO, J. W. V. de ; ROY, W. R. ; TALBOTT, Jonathan L ; STUCKY, Joseph W . Mineralogy and Arsenic Mobility in Arsenic-rich Brazilian Soils and Sediments. *Journal of Soils and Sediments*, Landsberg, Germany, v. 6, n. 1, p. 9-19, 2006b.
- MELLO, J. W. V. de ; TALBOTT, Jonathan L ; SCOTT, John ; ROY, W. R. ; STUCKI, J. W. . Arsenic speciation in arsenic-rich Brazilian soils from gold mining sites under anaerobic incubation. *Environmental Science and Pollution Research International*, Landsberg, v. 14, p. 388-396, 2007.
- MOHAN D. E.; PITTMAN JR., C. U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - a critical review. *J. Hazard Mater.* 142:1–53, 2007.

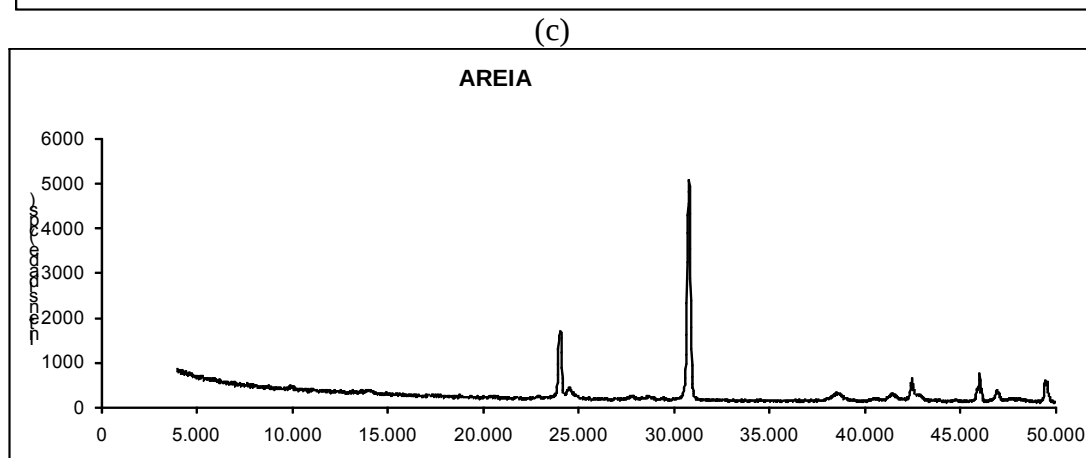
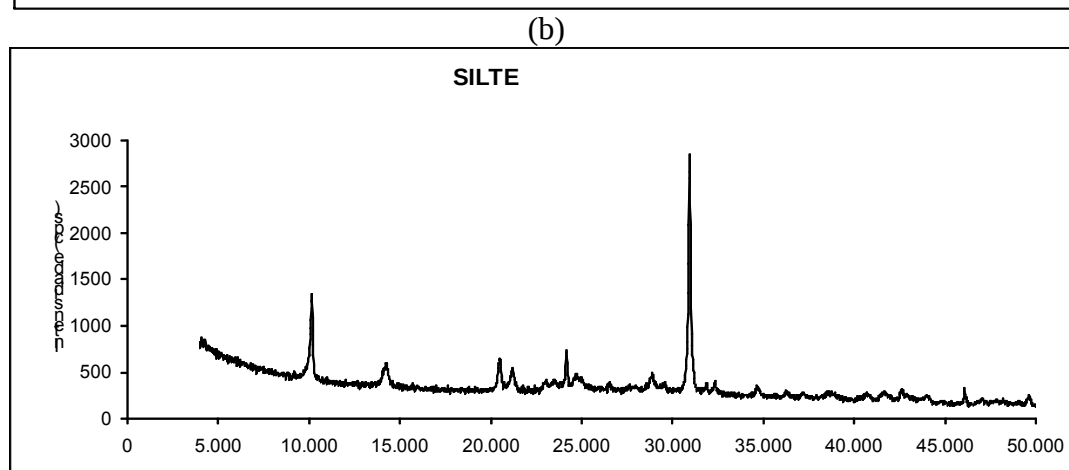
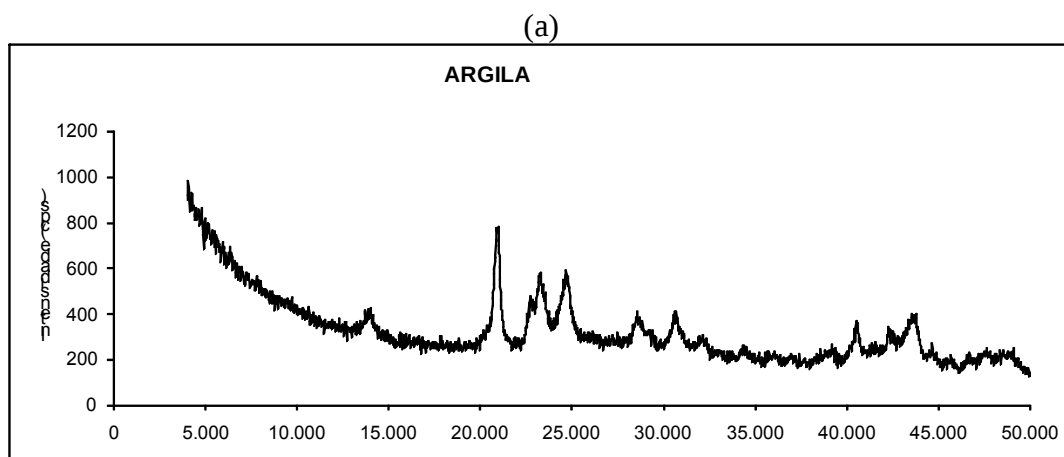
- OLIVEIRA, D.M.F.; RIBEIRO JUNIOR, E. S. Técnicas gerais para recuperação de áreas degradadas pela atividade de mineração. *Ação Ambiental-UFV*, Viçosa - MG, v. 10, p. 16 - 18.
- OSAKO, C. I. A manutenção dos drenos nas fundações de barragens o caso da usina hidrelétrica de Itaipu. Curitiba, PR. UFP, 2002. 114 p. Tese (Mestrado em Construção Civil - Universidade Federal do Paraná, 2002.
- PARTEY, F.; NORMAN, D.; NDUR S.; SIEGEL, M. Mechanism of arsenic sorption onto laterite iron concretions from Prestea, Ghana. In: *Goldschmidt Conference Abstracts*, 2006.
- PIERCE, M.L. & MOORE, C.B. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Res.* 16, 1247–1253, 1982.
- PRASAD, G. Removal of arsenic (V) from aqueous systems by adsorption onto some geological materials. Department of Applied Chemistry. Banaras Hindu University, India. 1994.
- RIBEIRO JR., E.S., Adsorção e desorção de arsênio em solos e substratos de mineração de ouro e práticas de mitigação de drenagem ácida em colunas de lixiviação. Viçosa, MG: UFV, 2003. 102p. (Tese de Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2003.
- Smedley, P.L., Nicolli, H.B., Macdonald, D.M.J., Barros, A.J. and Tullio, J.O. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Appl. Geochem.* 17, pp. 259–284, 2002.
- SILVA, S. R.; PROCÓPIO, S. O.; QUEIROZ, T. F. N.; DIAS, L. E. Caracterização de rejeito de mineração de ouro para avaliação de solubilidade de metais pesados e arsênio e revegetação local. *R. Bras. Ci. Solo*, 28:189-196, 2004.
- SILVA, J. Effectiveness and Stability of Aluminium and Iron Oxides Nanoparticles for Arsenate Adsorption. Viçosa, MG: UFV, 2008. 80 p. (Tese de Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federa de Viçosa, 2008.
- SIMEONI, M. A.; BATTS, B. D.; MCRAE, C. Effect of groundwater fulvic acid on the adsorption of arsenate by ferrihydrite and gibbsite. *Appl. Geochem.* 18:507–1515, 2003.
- SMEDLEY, P.L. & KINNIBURGH, D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.*, 17:517-568, 2002.
- SPOSITO, G. The surface chemistry of soils. Oxford University Press. 1984.
- SW-846. METHOD 3051A. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf>>. Acesso em: 20 Nov. 2009.
- US EPA, 1983. Design manual neutralization of acid mine drainage. EPA-600/2-83-001.
- VELOSO, R. W.; DIAS, L. E.; ASSIS, I. R.; MELLO, J. W. V.; ABRAHÃO, W. A. P. Filtros horizontais para remoção de arsênio, ferro e enxofre de águas de drenagem ácida. In: *XII Congresso Brasileiro de Geoquímica e*

- VIII Internacional Symposium on Environmental Geochemistry. Ouro Preto, 2009. CD-ROM.
- VERMAAK, S. S. P.; POTGIETER, J.H.; MONAMA, P.; GRIEKEN R. VAN. Comparison of limestone, dolomite and fly ash as pre-treatment agents for acid mine drainage. *Miner. Eng.* 19:454–462, 2006.
- WALKLEY, A. AND BLACK, I.A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method, *Soil Sci.* 37, p. 29–38, 1934.
- WENZEL, W.W.; KIRCHBAUMER, N.; PROHASKA, T.; STINGEDER, G.; LOMBI E.; AND ADRIANO, D.C. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure“, *Anal. Chim. Acta*, Vol. 436, pp. 1–15, 2001.
- ZAMBELLO, F.R.; ENZWEILER, J.; FIGUEIREDO, B.R. Arsenic determination in sediments and water by HG AAS for environmental application. In *Workshop: Arsenic and other toxic*. Campinas: Unicamp, 1999.

ANEXOS



Anexo 1. Difratoograma de Raios-X referente à amostra do Latossolo Vermelho-Amarelo, (a) fração argila, (b) fração silte e (c) fração areia. Radiação $\text{K}\alpha$ Co, com varredura de 4 a 50 graus 2θ , com velocidade de 3,0 graus $2\theta/\text{min}$.



Anexo 2. Difratoograma de Raios-X referente à amostra do Laterita, (a) fração argila, (b) fração silte e (c) fração areia. Radiação $\text{K}\alpha$ Co, com varredura de 4 a 50 graus 2θ , com velocidade de 3,0 graus $2\theta/\text{min}$.

Anexo 3. Valores de quadrado médio (QM) dos conteúdos de As, Fe, S, Mg, Ca e Acidez (H⁺) acumulados das 12 aplicações, nos filtrados.

Fator de variância ¹	GL	QM					
		As	Fe	S	Mg	Ca	Acidez
C1	1	11778634,7325**	326866986,3141**	93197105,4922	7509680,8288	139890245,2796**	5964322,9467**
C2	1	376288,1151	56307362,24	26439205,8047	15865603,1185°	484690498,9306**	4298711,4358**
C3	1	3136322,9853**	190617726,5799*	147316375,7534	5630123,382	942583,1057	246,1424
C4	1	327146,987	28954241,14	265204,8218	9465404,903	20245865,2181	142333,1811
C5	1	718799,344	35494721,78	67540269,2545	247668,4264	14962680,4701	77208,6349
C6	1	2576740,626274**	222000477,4753*	99242744,3965	8433,4827	300390551,2099**	2712144,5681**
C7	1	544218,1172	18384130,71	7237772,7288	30705029,4942*	300390551,2099**	1651937,5563**
Resíduo	10	285964,2464	27161482,81	47973438,8319	3608392,3793	8694220,1954	76272,9806
CV (%)		18,76	11,55	7,65	8,24	13,97	3,82

°, *, **: Significativo a 10, 5 e 1 %, respectivamente, pelo teste F.

¹ C₁ – (T1 vs. T2+T3+T4+T5); C₂ – (T2+T3 vs. T4+T5); C₃ – (T2 vs. T3); C₄ – (T4 vs. T5); C_{A1} – (T2+T4 vs. T3+T5); C_{A2} – (T2 vs. T4); C_{A3} – (T3 vs. T5).

Anexo 4. Valores de quadrado médio (QM) dos conteúdos de As, Fe, S, Mg, Ca e Acidez (H⁺), da soluções coletadas antes e após o tubo de brita, calculadas com os totais das 10 últimas filtrações.

Fator de variância ¹	QM									
	As		Fe		S		Mg		Ca	
	antes	após	antes	após	antes	após	antes	após	antes	após
C ₁	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C ₂	145211,96	391152,23	2888933,904008	74155095,64*	19122978,04	44393438,076*	131328,532*	1612945,357	152767218,332**	362342715,7159**
C ₃	3674288,96**	3285370,10**	110703244,694903*	136372996,50*	4162419,233	1037671,471	77981,148	213419,881	680722,7727	8791,2853
C ₄	115706,20	345559,79	3060072,618580	30707591,206	8287059,271	47959511,187*	1894,535*	1825658,046	205205347,8516**	126584432,123*
C _{A1}	1242971,51°	749964,22*	38476225,549127	18827959,417	12097916,83	31553108,786*	52092,594*	1643743,835	114762001,1452**	62241699,4535*
C _{A2}	737958,04°	2697612,60**	24340150,889	216054650,376**	12330126,6	58746842,745*	19151,239*	205608,393	239931959,2863**	366047172,0626**
C _{A3}	1954277,57	574505,30	53835874,778	6353073,556	7144413,106	3090669,205	139960,382	1802671,055	3959328,523	60647067,608*
RESIDUO	307454,84	215212,57	15818649,03	17892778,44	20158612,87	5241420,888	869637,84	1961512,292	1678459,276	13312397,45
CV (%)	18,54	21,15	8,07	11,31	4,86	2,66	4,97	5,94	9,45	14,80

°, *, **: Significativo a 10, 5 e 1 %, respectivamente, pelo teste F.

¹ C₁ – (T1 vs. T2+T3+T4+T5); C₂ – (T2+T3 vs. T4+T5); C₃ – (T2 vs. T3); C₄ – (T4 vs. T5); C_{A1} – (T2+T4 vs. T3+T5); C_{A2} – (T2 vs. T4); C_{A3} – (T3 vs. T5).