

LUIZ DOS SANTOS JUNIOR

**DRENAGEM ÁCIDA E MOBILIZAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM
GEOMATERIAIS DE MINÉRIO DE VANÁDIO E URÂNIO**

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
2013

T

S237d
2013

Santos Junior, Luiz dos, 1987-

Drenagem ácida e mobilização de elementos traço em geomateriais de minério de vanádio e urânio / Luiz dos Santos Junior. – Viçosa, MG, 2013.

ix, 52 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Jaime Wilson Vargas de Mello.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Solos - Lixiviação. 2. Geoquímica ambiental. 3. Arsênio.
4. Drenagem ácida de minas. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Solos. Programa de Pós-Graduação em Solos e
Nutrição de Plantas. II. Título.

CDD 22. ed. 631.41

LUIZ DOS SANTOS JUNIOR

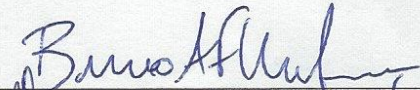
**DRENAGEM ÁCIDA E MOBILIZAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM
GEOMATERIAIS DE MINÉRIO DE VANÁDIO E URÂNIO**

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*.

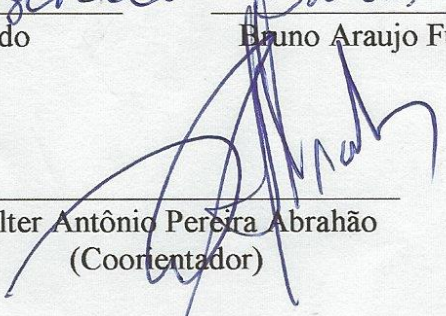
APROVADA: 31 de julho de 2013.



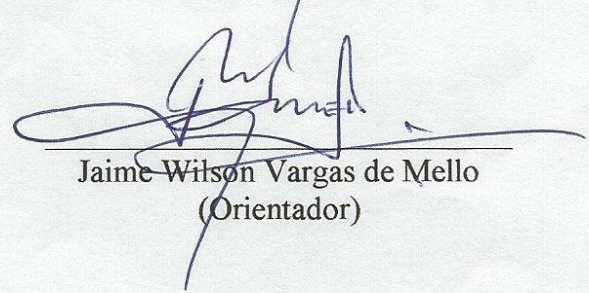
Mônica de Abreu Azevedo



Bruno Araujo Furtado de Mendonça



Walter Antônio Pereira Abrahão
(Coorientador)



Jaime Wilson Vargas de Mello
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre iluminando meu caminho.

À minha família, pela confiança e por estar sempre me incentivando a seguir em frente.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Solos pela oportunidade de curso concedida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) em parceria com o Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT) pela bolsa de mestrado.

Ao professor Jaime Wilson Vargas de Mello, pela orientação, paciência, atenção e disponibilidade.

Ao professor Bernardino Ribeiro Figueiredo pela colaboração na realização deste trabalho.

À Mônica Azevedo, Bruno Mendonça e Walter Abrahão pela disponibilidade em participar da banca de defesa.

Ao Geraldo, Mário, Edmaldo, Zélia, Luciana, Claudinha e demais funcionários do Departamento de Solos pela ajuda na realização dos trabalhos e amizade.

Aos amigos Juscimar Silva, Renato Veloso, Camila Marcon Leite, Luísa Poyares e José João Lélis (JJ) pela colaboração na realização deste trabalho.

Aos amigos do DPS e de Viçosa, em especial a Shirley, Lohana, Silk, Neruda, Michely, Kessy, Leôncio, Oristiano, Lindomar, Kelly, Marcu, Pre e Zé pelo apoio e companhia em todas as horas, principalmente nos momentos de lazer.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

LUIZ DOS SANTOS JUNIOR, filho de Luiz dos Santos Netto e Maria da Penha Lemos dos Santos, nasceu em 10 de abril de 1987, na cidade de São Gabriel da Palha, Espírito Santo.

Em 2006, iniciou o curso de Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa, MG, graduando-se em janeiro de 2011. Foi bolsista de iniciação científica no Departamento de Solos da mesma universidade entre maio de 2009 e julho de 2010.

Em agosto de 2011, iniciou o curso de mestrado no Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em julho de 2013.

SUMÁRIO

RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	viii
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
LITERATURA CITADA.....	2
CAPÍTULO 1	
<i>Drenagem ácida e mobilização de elementos traço em uma mina de vanádio, em Maracás, Bahia</i>	4
1.1- INTRODUÇÃO.....	5
1.2- MATERIAL E MÉTODOS.....	6
1.2.1- Local de coleta.....	6
1.2.2- Testes estáticos.....	7
1.2.3- Testes dinâmicos.....	8
1.2.4- Ensaios de solubilização e lixiviação.....	9
1.2.5- Extração sequencial.....	9
1.2.6- Extrações sucessivas.....	11
1.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	12
1.3.1- Teste estático – Balanço ácido-base.....	12
1.3.2- Teste Dinâmico – Colunas de lixiviação.....	13
1.3.2.1- Amostras submetidas a 45 lixiviações.....	13
1.3.2.2- Amostras submetidas a 60 lixiviações.....	16
1.3.3- Extração sequencial de As.....	20
1.3.4- Testes de solubilização e Lixiviação.....	21
1.3.5- Extração sucessiva.....	23
1.3.5.1- Correspondência entre dias (colunas de lixiviação) e n° de extrações sucessivas.....	27
1.4- CONCLUSÕES.....	30

LITERATURA CITADA.....	31
CAPÍTULO 2	
<i>Drenagem ácida e mobilização de elementos traço na mina de urânio em Caldas, Minas Gerais</i>	34
2.1- INTRODUÇÃO.....	35
2.2- MATERIAL E MÉTODOS.....	36
2.2.1- Local de coleta.....	36
2.2.2- Testes estáticos	37
2.2.3- Testes dinâmicos	38
2.2.3.1- Colunas de lixiviação – Amostra C1	38
2.2.3.2- Pilhas de lixiviação – Amostra C2.....	39
2.2.4- Extração sequencial.....	39
2.2.5- Extrações sucessivas.....	41
2.3- RESULTADOS E DICUSSÃO.....	42
2.3.1- Teste estático – balanço ácido-base.....	42
2.3.2- Teste dinâmico - Colunas de lixiviação e pilhas de lixiviação.....	42
2.3.3- Extração sucessiva.....	46
2.4- CONCLUSÕES	49
LITERATURA CITADA.....	49
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	52

RESUMO

SANTOS JR., Luiz dos, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2013. **Drenagem ácida e mobilização de elementos traço em geomateriais de minério de vanádio e urânio.** Orientador: Jaime Wilson Vargas de Mello. Coorientador: Walter Antônio Pereira Abrahão.

O Brasil é um país cujas riquezas minerais contribuem de forma expressiva para a economia. No entanto, a mineração pode ocasionar sérios impactos negativos ao meio ambiente. Dentre os problemas decorrentes dessa atividade, a drenagem ácida de mina (DAM) apresenta grande destaque, pois durante o processo ocorre a redução do pH e aumento da solubilidade e mobilização de elementos traço. Nesse contexto, o objetivo do trabalho consistiu em avaliar o risco de geração de drenagem ácida e contaminação ambiental pela mobilização de elementos como Al, As, Co, Fe, Mn, Ni, S e V em materiais provenientes de uma mineração do estado da Bahia e Minas Gerais. Particularmente, este estudo buscou ajustar métodos de extração sucessiva para avaliar a cinética da DAM e a mobilização dos elementos estudados com economia de tempo em relação aos métodos dinâmicos. Para isso, foram coletadas amostras em uma mina de vanádio em Maracás, Bahia, e em uma mina de urânio em Caldas, Minas Gerais. Foram realizados, nas amostras coletadas, testes estáticos por meio do potencial de acidificação e neutralização, determinando o balanço ácido-base e testes dinâmicos através de colunas de lixiviação e pilhas de lixiviação. As extrações sucessivas foram feitas utilizando como oxidante o H_2O_2 . Além disso, realizou-se uma extração sequencial para identificar as fases associadas ao As de algumas amostras. As amostras de Maracás também foram submetidas aos testes de solubilização e lixiviação conforme determinação da ABNT pela norma NBR 10.004/04. Para as amostras de Maracás, o pH ao longo das lixiviações oscilou entre 7 e 8, somente uma amostra apresentou valores de pH próximos a 4,5. Isso indica que nessa amostra a geração da drenagem ácida foi pequena no período considerado, mesmo o BAB indicando potencial para a ocorrência de tal problema. Além disso, algumas amostras apresentaram, ao longo das lixiviações, altas concentrações de As, Co, Ni e V acima do limite estabelecido pelo CONAMA através das resoluções nº 430 (2011) e 357 (2005). Por meio dos resultados da extração sequencial e de outros trabalhos realizados, foi constatado que o As mobilizado em uma das amostras de Maracás é proveniente dos sulfoarsenetos de Co e Ni e também do As adsorvido nos óxidos de Fe presentes. As correspondências entre colunas de lixiviação e

extrações sucessivas para a mobilização de As e S de uma das amostras de Maracás foram feitas a partir das equações de regressão ajustadas pelo modelo de Boltzmann. Para as amostras de Caldas, ao longo das lixiviações realizadas, os valores de pH apresentaram-se abaixo de 4,5, indicando a geração de acidez pela oxidação dos sulfetos, conforme sugerido pelo BAB positivo encontrado para as amostras. Além disso, houve mobilização de Fe e S durante as lixiviações, sugerindo a oxidação da pirita presente nas amostras liberando Fe, S e acidez na solução lixiviada. Após a realização das extrações sucessivas para uma das amostras percebeu-se que não houve correspondência entre as mobilizações dos elementos nas extrações sucessivas e nas pilhas de lixiviação.

ABSTRACT

SANTOS JR., Luiz dos, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July 2013. **Acid drainage and mobilization of trace elements in geomaterials of mine of vanadium and uranium.** Adviser: Jaime Wilson Vargas de Mello. Co-adviser: Walter Antônio Pereira Abrahão.

Brazil has important mineral deposits which significantly contribute to the economy. However, mining can cause serious negative impacts to the environment. Acid mine drainage (AMD) stands out among these problems, because this process reduces the pH and increases the solubility and mobilization of trace elements. In this context, the aim of this study was to assess the risk of acid generation and environmental contamination by mobilization of elements such as Al, As, Co, Fe, Mn, Ni, S and V in materials from mining areas in the states of Bahia and Minas Gerais. Particularly, this study sought to adjust successive extraction methods to assess the kinetics of AMD process, saving time in relation to dynamic methods. Samples were collected from a vanadium mine in Maracás, Bahia, and from a uranium mine in Caldas, Minas Gerais. Static tests to assess acidification and neutralization potentials were conducted on the samples in order to determine the acid-base accounting (ABA). Dynamic tests were also conducted in leaching columns and leaching piles. Successive extractions analyses were performed using diluted H₂O₂ solutions as oxidant. Moreover, sequential extraction was carried out to some selected samples in order to identify the phases associated with the arsenic. Samples from Maracás were also submitted to solubilization and leaching tests as reported by ABNT NBR 10.004/04. For Maracás samples, in general pH varied between 7 and 8 during the entire period on solutions leached from the columns. Only one sample showed pH near to 4,5 indicating AMD generation, but the titratable acidity was small in the period considered, even the ABA has indicated potential for such sample. Furthermore, some samples showed high concentrations of As, Co, Ni and V in the leaching solutions. These concentrations were above the limit established by CONAMA 430 (2011) and 357 (2005) resolutions. Results for sequential extraction showed that the arsenic mobilized in leaching columns was in the sulfides phase, probably sulfoarsenides of Co and Ni, and also adsorbed onto iron oxides. The correspondence between leaching columns and successive extractions for mobilization of As and S was described by the regression adjusted to Boltzmann model. For samples from Caldas pH values were below 4.5 in the leaching solutions, indicating the generation of acidity by

the oxidation of sulfides, as previously suggested by the ABA static test. In addition, there was mobilization of Fe and S from leaching piles, suggesting the oxidation of the pyrite present in the samples and consequent acidity generation. There was no correspondence between mobilization of elements in successive extractions and leaching piles.

INTRODUÇÃO GERAL

O Brasil é um país com uma economia diversificada. A mineração é uma dessas fontes de economia, apresentando considerável abrangência e importância no cenário socioeconômico nacional. Além de arrecadar tributos e prover matéria-prima para a indústria, que garante a produção de bens indispensáveis para a vida moderna, a atividade mineraria gera empregos e renda.

A produção mineral brasileira está aumentando de forma considerável. Em 2012, a arrecadação foi de US\$ 51 bilhões de dólares, um aumento de 30% comparado ao valor registrado em 2010. Segundo dados do Instituto Brasileiro de Mineração, o setor mineral no último ano empregou cerca de 2,2 milhões de trabalhadores diretos. Além disso, estima-se que o setor mineral investirá US\$ 75 bilhões no período de 2012-2016, sendo um dos setores privados que mais investe no país (IBRAM, 2012).

Não obstante sua importância para a economia, a mineração pode causar impactos ao meio ambiente, afetando diretamente pequenas áreas. A solubilização de alguns elementos provenientes das pilhas de estéreis e depósitos de rejeito pode contaminar águas superficiais e lençóis freáticos, que impactam negativamente áreas localizadas a centenas de quilômetros da mineração (SALOMONS, 1995).

A liberação de metais pesados e outros elementos traços podem ser intensificados, principalmente, quando os materiais estão associados a sulfetos. Além disso, pode ocorrer a acidificação das águas de drenagem. Esse processo é conhecido como drenagem ácida de mina (DAM). Sua geração pode ocorrer durante as atividades de mineração ou até mesmo após o encerramento, causando impactos diretos e indiretos na população humana.

A DAM inicia-se ainda durante o processo de mineração, quando sulfetos metálicos são expostos à atmosfera e espontaneamente oxidam na presença de O₂. Os produtos da oxidação dos sulfetos, além de serem altamente solúveis, apresentam reação fortemente ácida, de modo que são facilmente dissolvidos na fase líquida, acidificando as águas de drenagem (MELLO & ABRAHÃO, 1998).

A diminuição no pH ocasiona a solubilização de diversos elementos, que dependendo de suas concentrações, comprometem a qualidade das águas. As águas de

drenagem ácida podem conter concentrações de determinados elementos, tais como, cádmio, chumbo, níquel, arsênio e boro, nocivas aos organismos vivos (MELLO et al., 2003; JHONSON & HALLBERG, 2005).

A condição essencial para que ocorra DAM é a presença de minérios associados a sulfetos de Fe, como a pirita e marcassita (SINGER & STUMM, 1970), e também arsenopirita, pirrotita, calcopirita, etc.

O controle e mitigação dos impactos ambientais causados pela DAM requer a avaliação do potencial de geração de acidez dos materiais em estudo. Para tanto, podem ser utilizados testes dinâmicos, testes estáticos ou extrações sucessivas por meio de reagente específico.

Todavia, todos esses métodos apresentam limitações para uma análise do potencial de acidez que represente a realidade de maneira satisfatória. Os testes estáticos tradicionais, de modo geral são rápidos e avaliam o potencial máximo, porém não dão uma ideia da cinética de geração de acidez. Por outro lado, os testes dinâmicos informam melhor sobre a cinética da produção de DAM, porém com o inconveniente de serem mais lentos. Assim sendo, verifica-se a necessidade de mais estudos, para garantir um bom nível de adequação dos métodos de avaliação de DAM aos vários contextos geoquímicos.

O objetivo do trabalho foi avaliar a geração da drenagem ácida e mobilização de elementos traço para áreas de mineração. Particularmente, o presente estudo buscou ajustar métodos de extração sucessiva para avaliar a cinética da DAM e a mobilização de elementos traço com economia de tempo em relação aos métodos dinâmicos.

LITERATURA CITADA

IBRAM - Instituto brasileiro de Mineração; **Informações e análises da economia mineral brasileira**, 7^o edição, 2012.

JOHSON, D. B.; HELLBERG, K. B.; **Acid mine drainage remediation options: a review**. Sci Total Environ. 338:3-14, 2005.

MELLO, J. W. V.; ABRAHÃO, W. A. P.; **Geoquímica da drenagem ácida. In: Recuperação de áreas degradadas.** Viçosa, p. 45-57. 1998.

MELLO, J. W. V.; DIAS, L. E.; CORRÊA, M. L. T.; **Drenagem ácida: Avaliação de 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.

SALOMONS, W.; **Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention: Journal of Geochemical Exploration,** v. 52, p. 5-23. 1995.

SINGER, P. C. and STUMM, W.; **Acidic Mine Drainage: The Rate-Determining Step.** *Science* Vol. 167, 3921, pp.1121–1123, 1970.

CAPÍTULO 1

*Drenagem ácida e mobilização de elementos traço em uma mina de vanádio, em
Maracás, Bahia*

1.1- INTRODUÇÃO

A drenagem ácida é um processo natural de oxidação de minerais sulfetados, intensificada por atividades antrópicas, como a mineração. Dessa forma, os minerais sulfetados, ao entrarem em contato com a água e o oxigênio atmosférico, sofrem oxidação e produzem acidez nas águas de drenagem. Além disso, as condições ácidas do efluente gerado mobilizam metais pesados e outros elementos traço, provenientes da dissolução da rocha matriz (KAKSONEN e PUHAKKA, 2007).

A mineração de vanádio em Maracás, por exemplo, em virtude da presença de minerais sulfetados, é um local passível de geração de drenagem ácida. No entanto, por não ter iniciado as atividades de lavra, ainda não se tem relatos de tal problema.

O empreendimento, localizado no interior da Bahia, está em processo de instalação. A litologia pertence à intrusão Rio Jacaré composta por rochas, como gabro, piroxenito e magnetitos com reservas de magnetitas vanadíferas (BRITO et al., 2002). Estima-se que o vanádio, na forma de V_2O_5 , corresponda a 1,35% dos 13,1 milhões de toneladas da reserva mineral da intrusão Rio Jacaré (LARGO RESOURCE, 2013). Além disso, estão associados às rochas dessa região sulfetos e sulfo-arsenitos de Co e Ni (SÁ et al., 2005).

Nesse contexto, a drenagem ácida pode tornar-se um problema ambiental em Maracás. Além disso, devido à presença de minerais sulfetados contendo As, Co e Ni é de se esperar, que ocorra a mobilização desses elementos, com possibilidades de contaminação dos cursos d'água.

De acordo com a Agencia para Substâncias Tóxicas e Registro de Saúde dos Estados Unidos (ATSDR, 2013), dos elementos possíveis de serem mobilizados na mina, o As é o elemento mais tóxico, causando sérios problemas à vida humana. O As também representa restrição quanto a sua presença no efluente para o lançamento em corpos d'água. De acordo com a resolução nº 430 de 2011 do CONAMA, o valor máximo permitido para As é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$.

Desse modo, o presente trabalho se propôs a avaliar o risco de geração de drenagem ácida e a contaminação ambiental pela mobilização de elementos como As, Co, Fe, Mn, Ni, S e V em materiais provenientes da mineração de vanádio em Maracás.

Comparou-se também, o método de extrações sucessivas com o teste dinâmico na geração de drenagem ácida e mobilização dos elementos estudados dessa área.

1.2- MATERIAL E MÉTODOS

1.2.1- Local de coleta

Foram coletadas 12 amostras de rochas em uma área de mineração de vanádio. A área onde foram coletadas as amostras trata-se da jazida Gulçari A, em Maracás, Bahia. O município localiza-se a 370 km de Salvador, no interior da Bahia.

A região está localizada na intrusão Rio Jacaré, que se caracteriza por rochas máficas e ultramáficas, sendo o gabro uma das principais rochas presentes. Outras como piroxenito e magnetito também constituem a litologia da região. Associadas a essas rochas encontram-se reservas de magnetitas vanadíferas e também em alguns pontos, minerais sulfetados (BRANDT, 2008).

O clima da região de Maracás é tropical de altitude, com chuvas de verão e temperaturas amenas. O verão é marcado por ser quente e úmido e o inverno por ser seco. A precipitação média anual é de 1000 mm, com temperaturas máximas de 30 °C e mínimas de 10°C (AKER SOLUTIONS, 2009).

A mineração de vanádio em Maracás ainda se encontrava em processo de implantação do empreendimento na época de coleta das amostras. As amostras foram coletadas por meio de furos de sondagem, sendo feitas de forma que abrangesse os diferentes litotipos presentes. Essas rochas, futuramente, irão compor o material estéril da área de mineração.

Das amostras coletadas, foram selecionadas para esse estudo, prioritariamente amostras que, na caracterização mineralógica e testes de solubilização, lixiviação e de predição de drenagem ácida, feitas pela empresa SGS GEOSOL, apresentaram mobilização de As e potencial para a geração de acidez. Assim para o presente trabalho, utilizou-se 12 amostras da área de mineração (Tabela 1). Foram 11 amostras (M1 a M11) representando o material estéril a ser retirado da mina, e uma amostra (M12)

obtida em escala piloto, para simular o rejeito resultante do processo de extração do minério.

Tabela 1: Litologia e profundidade das 12 amostras coletadas em Maracás - BA.

Amostra	Litologia	Profundidade (m)
M1	piroxenito/pegmatito	204 – 206,6
M2	pegmatito	150 – 158,9
M3	gabro	73 – 94,7
M4	gabro	197,4 – 204,3
M5	gabro	92,25 – 99,05
M6	piroxenito	153,5 – 159,15
M7	gabro	29,5 – 32
M8	piroxenito	53,25 – 58,3
M9	magnetitito	188,27 – 192,8
M10	magnetitito	167,35 – 170,35
M11	magnetitito	105,1 – 108,1
M12*	-	-

* Amostra obtida em escala piloto para simular o rejeito da área de mineração.

1.2.2- Testes estáticos

Foram determinados o potencial de geração ácida (PA) e o potencial de geração alcalina (PN), para estimar o balanço ácido-base (BAB) das amostras coletadas.

O PA foi determinado pelo método proposto por O'Shay et al. (1990) e o PN realizado pelo método proposto para solos pela EMBRAPA (1997).

O BAB foi calculado a partir da diferença entre os valores obtidos nas análises do PA e PN, ou seja, $BAB = PA - PN$. Valores negativos indicam que o material não apresenta potencial de geração de acidez devido à oxidação de sulfetos. Por outro lado, valores positivos indicam o potencial de geração de drenagem ácida da amostra.

Foi utilizada água ultrapura (Milli-Q Element, $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) para o preparo de todas as soluções nas determinações analíticas e durante a condução dos experimentos.

1.2.3- Testes dinâmicos

Os testes estáticos apresentam limitações como técnica preditiva da qualidade das águas de drenagem, uma vez que não levam em consideração a cinética das reações. Assim, os resultados desses testes podem levar a erros de previsão em amostras que apresentam, conjuntamente, sulfetos e material calcário. Para evitar tal problema, utilizaram-se nesse estudo, como alternativa, os testes dinâmicos por meio de colunas de lixiviação.

Para o experimento em colunas de lixiviação, as amostras foram trituradas e passadas em peneira de 4,0 mm de malha e dispostas em unidades experimentais constituídas de colunas de PVC medindo 2,5 cm de diâmetro e 30 cm de altura. A quantidade de material adicionado foi equivalente a um volume de 100 cm³. As amostras foram colocadas nas colunas entre camadas de 10 cm³ de quartzo (granulometria menor que 4 mm), para evitar a perda do material ao longo das lixiviações.

Depois de montadas, as colunas foram colocadas em suporte de madeira e dispostas em delineamento de blocos casualizados, com três repetições (Figura 1). Três colunas foram preenchidas apenas com quartzo de granulometria entre 1,0 e 4,0 mm, para verificar uma possível ocorrência de contaminação durante a realização do experimento, denominada coluna testemunha.

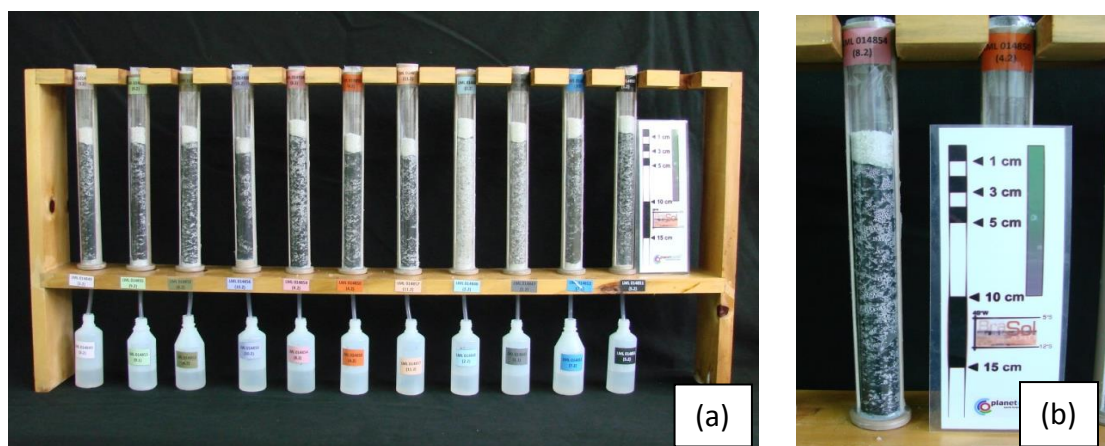


Figura 1: Foto de uma parte do experimento (colunas de lixiviação) (a). Detalhe da disposição dos materiais no interior das colunas de lixiviação (b).

Em cada coluna foram aplicados 60 mL de água ultrapura (Milli-Q, 18 MΩ), volume equivalente a 1,5 vezes a precipitação média mensal na região da mina. O valor foi extrapolado para assegurar, com margem de segurança, a simulação do potencial de lixiviação promovido por eventos de precipitações na região. As lixiviações foram realizadas periodicamente, a cada duas semanas.

Os volumes dos lixiviados foram medidos. Imediatamente após a coleta e pesagem dos lixiviados, foram determinados os valores de pH e condutividade elétrica (CE). Uma alíquota do lixiviado foi acidificada até a concentração de 2% (v/v) com HNO₃ concentrado para determinação de As, Fe, Co, Ni, Mn, S e V. Essa análise foi realizada por espectrofotometria de emissão ótica com plasma induzido (ICP/OES, Perkin Elmer, modelo Optima 7300 DV).

1.2.4- Ensaios de solubilização e lixiviação

Os ensaios de lixiviação e solubilização permitem a classificação do resíduo conforme determinação da norma NBR 10.004/04 da ABNT (Classes I e II – A e B). A classificação é feita pela comparação das concentrações de determinados elementos nas análises dos extratos, obtidos dos resíduos, com os valores máximos definidos pela norma. Assim, para essa classificação, as amostras de Maracás foram submetidas às análises de lixiviação e solubilização conforme as normas da ABNT, NBR 10.005/04 e NBR 10.006/04, respectivamente.

As concentrações de Al, As, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn nos extratos dos ensaios de solubilização e lixiviação, foram determinadas por espectrofotometria de emissão ótica com plasma induzido (ICP/OES, Perkin Elmer, modelo Optima 7300 DV).

1.2.5- Extração sequencial

Realizou-se a extração sequencial na tentativa de identificar as fases associadas ao arsênio, presente na amostra M9. Somente essa amostra foi analisada, pois foi a única que nas análises preliminares realizadas pela empresa SGS GESOL, apresentou mobilidade de As. Para tal, foi utilizada uma adaptação dos métodos de Keon et al. (2001) e Wenzel et al. (2001).

Uma alíquota da amostra foi triturada e passada em peneira de 200 mesh (0,074 mm). Em seguida, a amostra foi seca a 40 °C por 24 h em estufa de ventilação forçada. Posteriormente, 0,4 g da amostra foram colocados em tubo de centrífuga de 50 mL. Em cada passo da extração sequencial foram aplicados 40 mL de solução extratora nos tubos. Em um dos tubos de centrífuga foi feito uma prova em branco, com apenas as soluções extratoras, na ausência da amostra. Foram realizadas três repetições para a amostra analisada.

As etapas da extração sequencial foram:

(1) Fase trocável – solução de MgCl_2 1 mol L^{-1} , pH 8, com agitação por 2 h a 25 °C. Duas repetições e uma lavagem com água;

(2) Fase fortemente adsorvida – solução de NaH_2PO_4 1 mol L^{-1} , pH 5, com agitações de 16 e de 24 h a 25 °C. Uma repetição para cada duração, seguida de uma lavagem com água;

(3) Fase carbonatos e óxidos de Fe e Mn mal cristalizados – solução de HCl 1 mol L^{-1} , com agitação por 1 h a 25 °C. Uma repetição seguida de uma lavagem com água;

(4) Fase óxidos de Fe amorfos – solução de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,2 mol L^{-1} , pH 3, ajustado com solução de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 mol L^{-1} , com agitação por 2 h a 25 °C no escuro. Uma repetição e uma lavagem com água.

(5) Fase óxidos de Fe e Al cristalinos – solução de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,2 mol L^{-1} e ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 0,1 mol L^{-1} , pH 3, ajustado com solução de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 mol L^{-1} . Banho-maria por 2 h a 95 °C, seguido de agitação por 2 h. Uma repetição e uma lavagem com água.

(6) Fase coprecipitado com silicatos – solução de HF 10 mol L^{-1} , com agitações de 1 e 24 h a 25 °C, após 16 h aplicação de 5 g de H_3BO_3 . Uma repetição para cada duração, seguida de uma lavagem com água fervendo.

(7) Fase coprecipitado com pirita (FeS_2) e amorfo (As_2S_3) – Solução de HNO_3 16 mol L^{-1} , com agitação por 2 h a 25 °C. Duas repetições e uma lavagem com água.

(8) Fase residual – solução de HNO_3 16 mol L^{-1} , HCl 10 mol L^{-1} e H_2O_2 a 30%. Solubilização ácida pelo método EPA 3050B.

Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura (Milli-Q Element, 18 $\text{M}\Omega \text{ cm}^{-1}$).

Após a realização de cada extração, as suspensões foram centrifugadas a 2500 rpm por 10 min e os sobrenadantes filtrados diretamente para balão de 200 mL. Antes de completar o volume do balão, foram adicionados 2 mL de HNO_3 concentrado, para garantir a acidez do meio.

Em todos os extratos, o As foi determinado por espectrometria de fluorescência atômica, com geração de hidreto (AFS-HG, PSA 10.055 Millenium Excalibur). Para tanto, foi realizado um pré-tratamento dos extratos com 1% (m/v) KI e 0,2 % (m/v) ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), de modo que reduzisse as formas de As presentes a As^{3+} .

1.2.6- Extrações sucessivas

Foram realizadas extrações sucessivas, com o intuito de avaliar a produção de acidez, e a mobilização de As, Co, Fe, Mn, Ni, S e V nas amostras de Maracás. Este procedimento foi empregado pela rapidez em gerar resultados e por simular a oxidação dos sulfetos que ocorre no ambiente, ao longo do tempo. Esse método consiste em realizar várias extrações, com a aplicação de um extrator oxidante, que acelera a oxidação dos sulfetos na amostra.

As extrações sucessivas foram realizadas de acordo com a metodologia utilizada por Abrahão (2005) em seu estudo, com algumas modificações. Foram pesados 8,00 g de amostra, com granulometria menor que 4 mm, em tubos de centrífugas de 50 mL. Também foi realizada uma prova em branco para verificar possibilidade de contaminação da solução extratora durante o procedimento. A cada extração, os tubos receberam 40 mL de solução oxidante. Os frascos foram colocados em mesa agitadora horizontal (50 oscilações por minuto) por 30 min e aquecidos, sem tampa, em banho-maria (80 °C) por mais 30 min. Em seguida, cada tubo foi centrifugado por 5 min a 3000 rpm. Como oxidante foi utilizado H_2O_2 em duas concentrações, 0,4 mol L^{-1} e 0,6 mol L^{-1} .

Nos extratos coletados foi determinado o pH. Uma alíquota do extrato foi acidificada até a concentração ácida de 2% (v/v) com HNO₃ concentrado. Na alíquota acidificada determinaram-se as concentrações de As, Co, Fe, Mn, Ni e S, por espectrofotometria de emissão ótica com plasma induzido (ICP/OES, Perkin Elmer, modelo Optima 7300 DV).

1.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

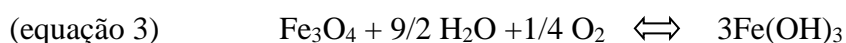
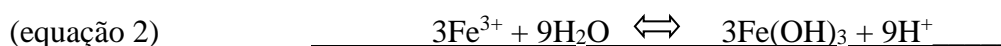
1.3.1- Teste estático – Balanço ácido-base

As amostras de Maracás, de modo geral, apresentaram balanço ácido-base (BAB) positivo (Tabela 2). Apenas 5 amostras apresentam BAB negativo, devido à natureza alcalina dos materiais. Apesar do BAB de mais da metade das amostras terem sido positivos, nota-se que nas amostras M2, M3, M6, M7, M11 e M12 o valor positivo foi devido ao PN (potencial de neutralização) negativo, visto que essas amostras apresentaram valores baixos de PA (potencial de acidez).

Tabela 2: Valores do PA, PN e do BAB das amostras.

Amostra	PA	PN	BAB (PA – PN)
		-----mmol kg ⁻¹ -----	
M1	10	620	-610
M2	10	-230	240
M3	10	-20	30
M4	10	60	-50
M5	20	360	-340
M6	20	-200	220
M7	10	-260	270
M8	140	0	140
M9	10	550	-540
M10	10	30	-20
M11	0	-230	230
M12	10	-230	240

Os valores negativos de PN indicam consumo de base excessivo, em relação ao necessário para neutralizar o HCl adicionado inicialmente para a análise. Isso é decorrente de alguma reação que gera acidez e libera H^+ para o meio, durante a análise do PN. Segundo Corrêa (2000), o HCl utilizado na análise do PN extrai parte do Fe presente nos minerais, o qual, posteriormente, pode sofrer hidrólise gerando mais acidez. No entanto, salienta-se que a dissolução dos óxidos de Fe, como a magnetita presente nas amostras estudadas, consome a mesma quantidade de H^+ (equação 1) que é liberada na hidrólise do Fe^{3+} (equação 2). Essas reações resultam em um balanço neutro (equação 3), o que invalida a hipótese apresentada por Corrêa (2000) para os valores negativos de PN.



Somente a amostra M8, realmente apresentou BAB positivo devido ao alto valor encontrado para o PA. Assim sendo, essa amostra não teve o BAB superestimado, indicando que tem potencial para geração de drenagem ácida.

1.3.2- Teste Dinâmico – Colunas de lixiviação

Os testes dinâmicos foram realizados em colunas de lixiviação, sendo que as amostras M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M10, M11 e M12 foram submetidas a 45 lixiviações, correspondendo a 660 dias de experimento. Para as amostras M8 e M9 foram necessárias 60 lixiviações (900 dias), para estabilização do pH e da mobilização de As que ocorreu durante as lixiviações. Os resultados obtidos para essas amostras serão, portanto, discutidos separadamente.

1.3.2.1- Amostras submetidas a 45 lixiviações

Os valores de pH ao longo das lixiviações das amostras não apresentaram uma tendência clara (Figura 2), de modo geral, oscilando entre 7,0 e 8,0. Nesse caso, os lixiviados das amostras estão dentro dos padrões estabelecidos pela resolução n° 430 de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA que determina que os valores de pH para lançamento de efluentes estejam entre 5 e 9.

Nota-se também ao longo das lixiviações, que o pH da maioria das amostras, estão acima dos valores do pH dos lixiviados da testemunha (coluna contendo apenas quartzo). Isso indica que o material é de natureza alcalina.

A condutividade elétrica (CE) nos lixiviados apresentou valores semelhantes para todas as amostras de Maracás (Figura 3). Esses valores foram um pouco mais altos na primeira lixiviação (0,2 a 0,6 mS cm⁻¹), decrescendo ao longo do tempo.

A CE está relacionada com a presença de íons na solução. Os resultados de CE elevados na primeira lixiviação podem ser atribuídos à lavagem dos sais dissolvidos, decorrentes da oxidação prévia das amostras. A amostra M12 foi a que apresentou maior valor de CE entre as amostras nas primeiras lixiviações. Essa presença maior de íons, possivelmente, se deve ao processamento do minério de vanádio, uma vez que essa amostra é rejeito desse processo.

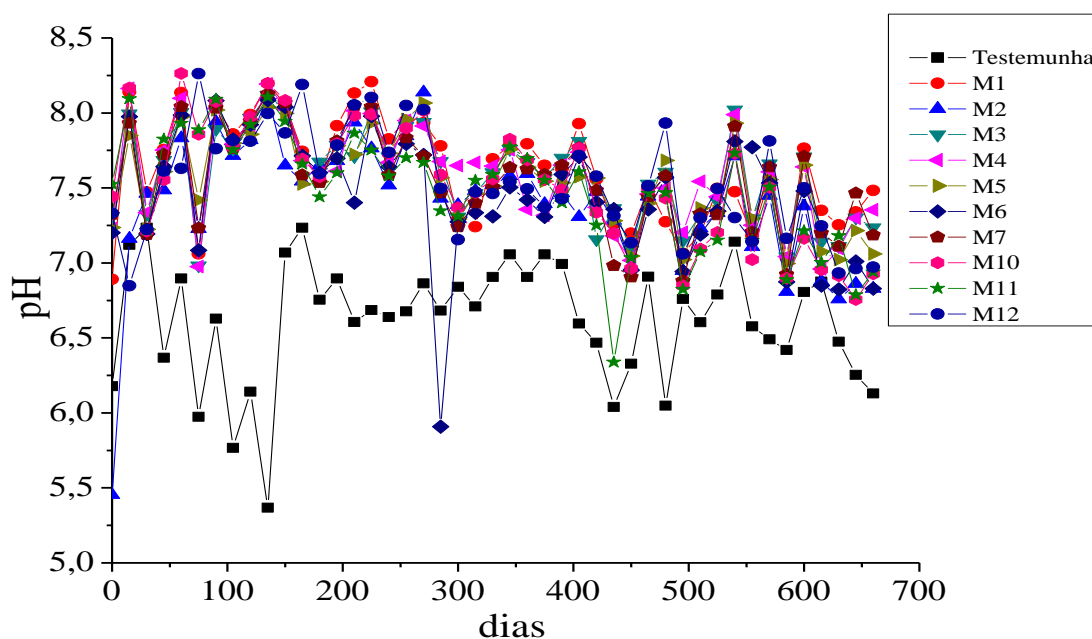


Figura 2: Valores de pH das soluções lixiviadas das colunas, ao longo do experimento (660 dias).

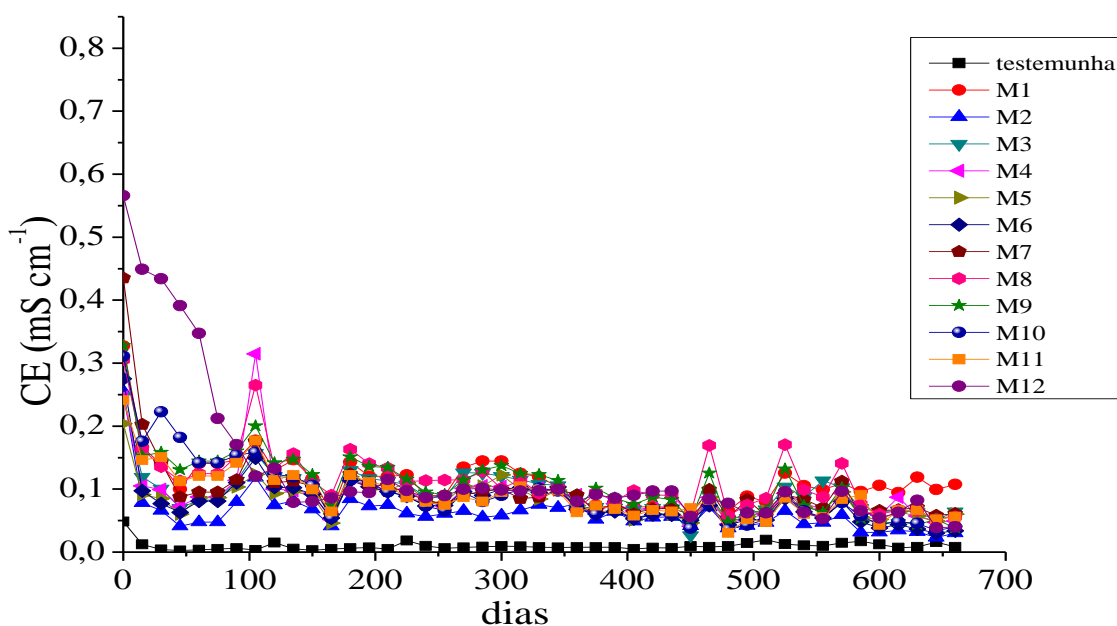


Figura 3: Valores de condutividade elétrica (CE) nas soluções lixiviadas das colunas, ao longo do experimento (660 dias).

A mobilização dos elementos maiores, Ca, Mg, P, K e Na, foi notadamente maior no início do experimento, seguida de queda ao longo do tempo, até a estabilização. A presença desses elementos em solução é condizente com a litologia das amostras analisadas, constituída principalmente por gabro, piroxenito, magnetitito e magnetitito associado à piroxenito. Tais litotipos apresentam teores totais de elementos maiores variando em torno de: CaO (63 – 129 g kg⁻¹), MgO (33 – 111 g kg⁻¹), Na₂O (5 – 31 g kg⁻¹), K₂O (1 – 10 g kg⁻¹) e P₂O₅ (≤ 1 g kg⁻¹) (SÁ et al., 2005). Provavelmente as partículas de menor tamanho das amostras, com cinética de solubilização mais rápida, contribuíram para as maiores concentrações desses elementos na primeira lixiviação, corroborando os maiores valores de CE observados no início do experimento.

De modo geral, os outros elementos analisados apresentaram concentrações nos lixiviados inferiores ao limite de detecção (LD) do método analítico, que foram: 1,9 para Co; 7,1 para Ni; 1,89 para Mn; 5,78 para Al; 36,7 para As; 4,00 para Fe; 259,3 para S e 2,4 µg L⁻¹ para V. Considerando que o valor do pH dos lixiviados reflete a condição dos materiais nas colunas, pode-se inferir que a atividade desses elementos foi limitada devido à condição neutra a alcalina (pH entre 7 e 8) das amostras. A maioria dos metais apresenta maior solubilidade em condições ácidas, precipitando com o aumento do pH.

O vanádio se destacou na amostra M1 apresentando maior concentração nos lixiviados, cerca de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 4). Tal resultado, obviamente, era esperado, pois a região é rica em vanádio associado a magnetitas vanadíferas (BRITO et al., 2002). A legislação brasileira não estabelece valor mínimo de V solúvel para lançamento de efluentes. Entretanto, ressalta-se que o valor encontrado está acima do padrão estabelecido pelo CONAMA para água doce classe III, de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2005). Não obstante, tal resultado não deve caracterizar problema ambiental, posto que o vanádio seja o elemento a ser explorado na área da mina onde a amostra foi coletada. Além disso, antes do término das lixiviações, as concentrações de V nesse material se encontravam estabilizadas e abaixo do limite do CONAMA.

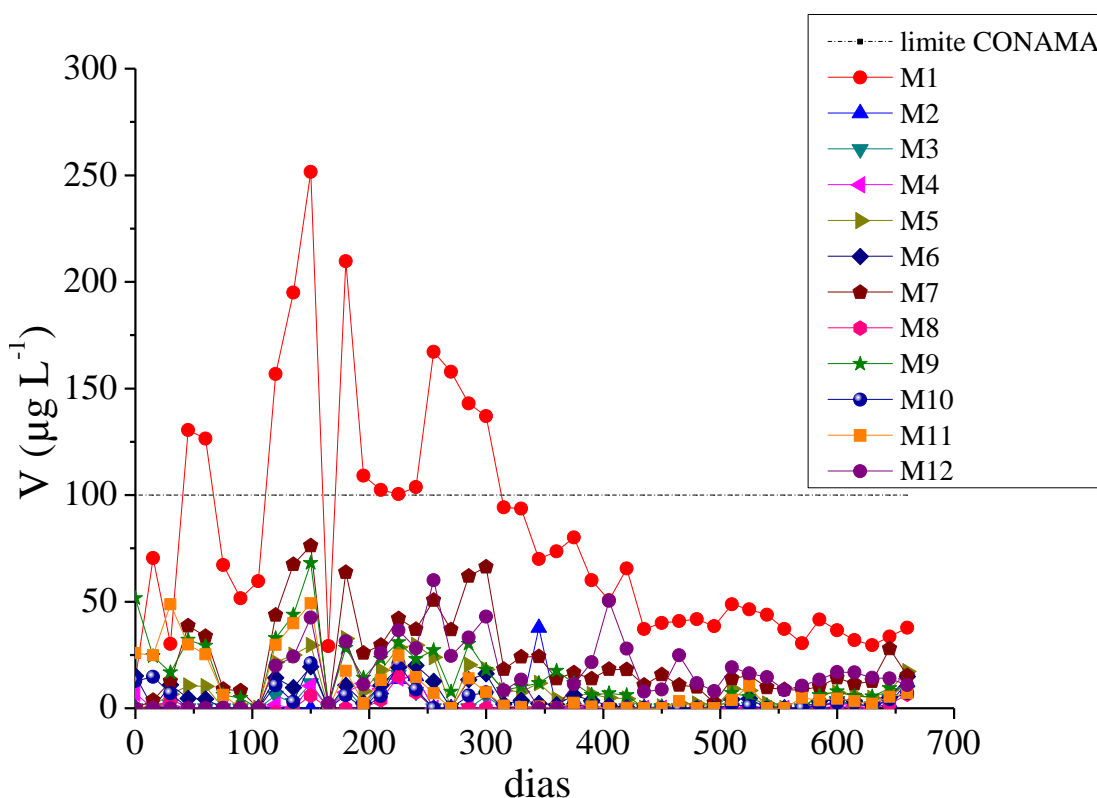


Figura 4: Concentrações de V nas soluções lixiviadas das colunas, ao longo do experimento (660 dias).

1.3.2.2- Amostras submetidas a 60 lixiviações

A amostra M8 apresentou valores de pH abaixo de 4,5 (Figura 5). No entanto, a acidez titulável nas soluções lixiviadas foi desprezível. Isso indica que a geração da drenagem ácida foi pequena no período considerado, mesmo o BAB indicando

potencial para tal problema. Não obstante, os valores de pH da amostra M8 nos lixiviados foram abaixo dos padrões estabelecidos pelo CONAMA para lançamento de efluentes, que é entre 5 – 9 (BRASIL, 2011), necessitando de pequena correção para que seja lançado no corpo d'água.

Diferentemente da amostra M8, o pH da amostra M9 permaneceu variando entre 6 e 8 durante todo o tempo (Figura 5). Estes valores estão dentro do limite recomendado pelo CONAMA para lançamento de efluentes (BRASIL, 2011). A amostra M9 apresentou também, durante grande parte das lixiviações, valores de pH acima da coluna testemunha, apenas no final das lixiviações os valores tornaram-se próximos. Isso indica que, durante as lixiviações, a amostra M9 estava contribuindo com alcalinidade para o aumento do valor do pH da solução lixiviada.

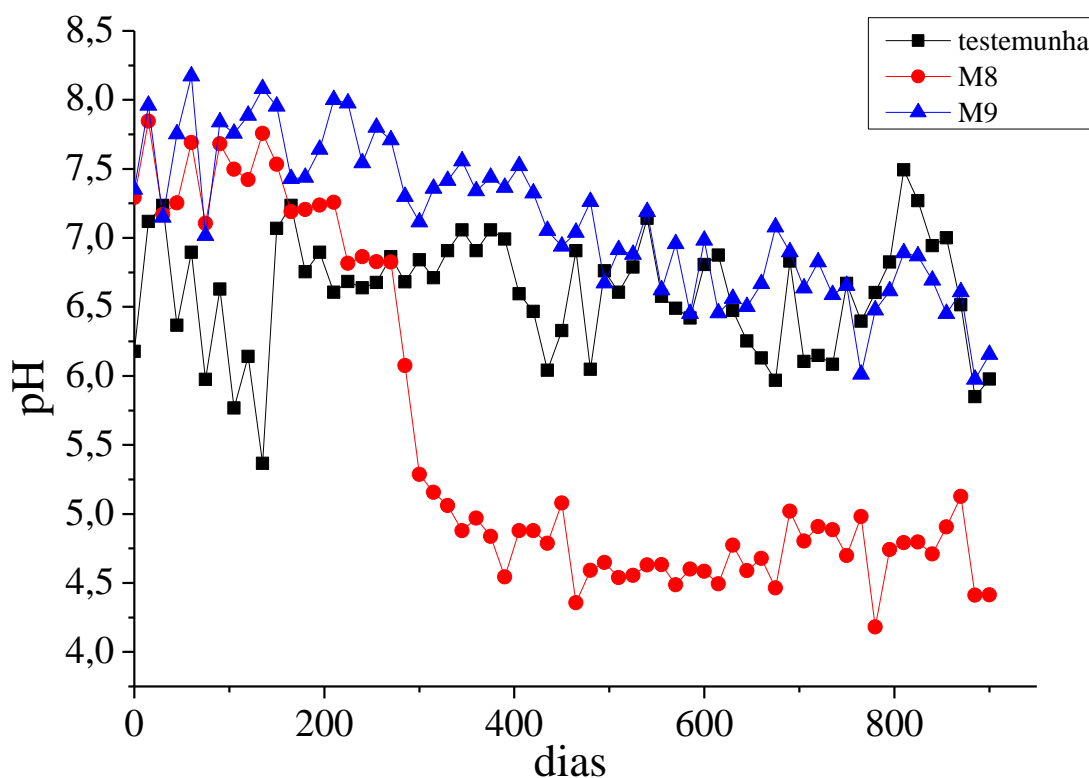


Figura 5: Valores de pH das soluções lixiviadas das colunas, ao longo do experimento (900 dias) para as amostras M8 e M9.

Foram detectadas mobilização de Fe apenas para a amostra M8 (Figura 6a). Para S, tanto a amostra M8 quanto a M9, apresentaram nos lixiviados concentrações acima do LD (Figura 6b). A lixiviação de Fe e S pode indicar a oxidação dos sulfetos da amostra M8. Contudo, ressalta-se que, apesar da possível oxidação dos sulfetos na

amostra, a geração de drenagem ácida foi muito pequena, conforme discutido anteriormente.

A amostra M8 não apresentou mobilização de As ao longo das lixiviações. Por outro lado, a amostra M9 mobilizou altas concentrações de As (Figura 6c). Os valores de As encontrados para esse material, ao longo das lixiviações, variaram entre $0,17 \pm 0,05 \text{ mg L}^{-1}$ e $7,37 \pm 0,14 \text{ mg L}^{-1}$. A concentração máxima de As nessa amostra chegou a atingir valor 14 vezes acima do limite estabelecido pelo CONAMA para lançamento de efluentes, que é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (BRASIL, 2011).

A liberação de Co e Ni foi semelhante nas soluções lixiviadas das duas amostras (Figura 6d e 6e). Nas primeiras lixiviações as concentrações mantiveram-se abaixo do limite de detecção. Entretanto, a partir da 40ª lixiviação, começou a ser detectada a mobilização desses dois elementos.

Em algumas lixiviações, as concentrações de Ni foram ligeiramente maiores que o valor limite máximo permitido pelo CONAMA para lançamento de efluentes (BRASIL, 2011), que é 2 mg L^{-1} . Para o Co a maior concentração encontrada foi de $1,6 \pm 0,14 \text{ mg L}^{-1}$. O CONAMA não restringe a concentração desse elemento para lançamento de efluentes em corpos d'água. Contudo, o CONAMA (2005) determina que a concentração do Co seja no máximo $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ para rios de classe I e II. Portanto, os resultados obtidos nos lixiviados sugerem precaução durante o lançamento em corpos d'água, para evitar a alteração da classificação do rio.

Estudos geoquímicos realizados na região de Maracás apontaram a presença de minerais de platina em corpos magnetíticos, associados a sulfetos e arsenetos (BRITO et al., 2002; SÁ et al., 2005). Foi identificada também, através desses estudos, a presença de alguns sulfo-arsenetos de Ni-Co. Nesse contexto, a presença dos sulfo-arsenetos na amostra M9 explicaria, além da alta concentração de As nos lixiviados, a mobilização de S, Ni e Co.

Considerando que o As ocorre em forma reduzida nos sulfo-arsenetos, sua presença na água requer atenção, uma vez que as formas reduzidas são potencialmente mais tóxicas que as oxidadas (As^{+5}) e orgânicas (SMEDLEY e KINNIBURG, 2002).

Sá et al. (2005), identificaram a presença de minerais sulfetados, principalmente calcopirita (CuFeS_2) e pentlandita ($(\text{Ni,Fe,Co})_9\text{S}_8$) nas rochas da região estudada. Assim, as mobilizações de Co e Ni, possivelmente, se devem à ocorrência da pentlandita na amostra M8. Neste caso, sugere-se uma possível oxidação desses sulfetos e, conseqüentemente, a mobilização dos elementos e a produção de acidez, o que justifica os valores de pH observados nos lixiviados dessa amostra.

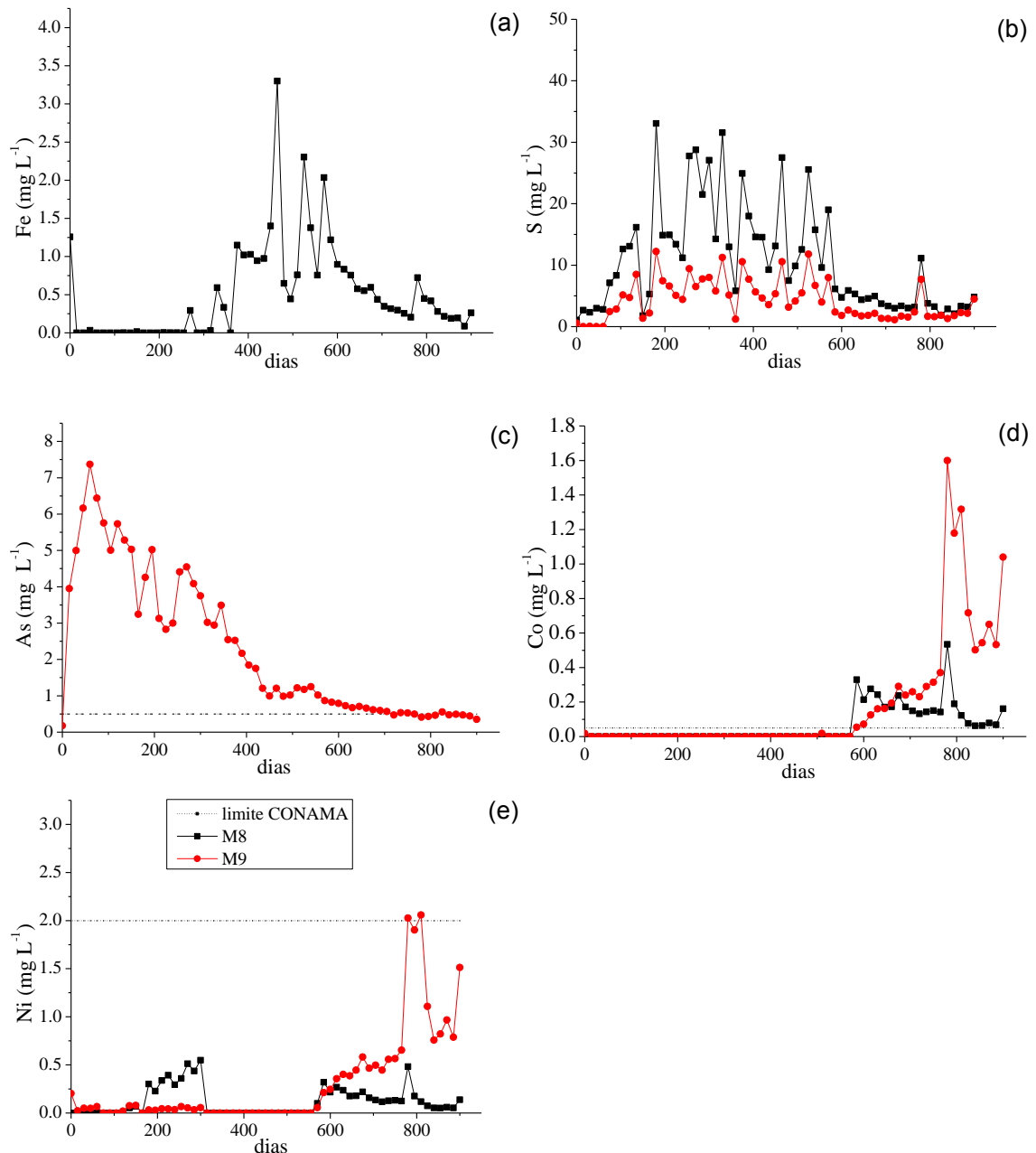


Figura 6: Concentrações de Fe (a), S (b), As (c), Co (d) e Ni (e) das soluções lixiviadas das colunas, ao longo do experimento (900 dias) para as amostras M8 e M9.

1.3.3- Extração sequencial de As

Os resultados das extrações sequenciais da amostra M9 indicaram que grande parte do As presente encontra-se fortemente adsorvido (Fase 2) (Tabela 3). Nessa fase foram extraídos $32,5 \pm 2,9 \text{ mg kg}^{-1}$ de As, correspondendo a 52,5% do As total presente na amostra. Uma parte do As também foi encontrada associada a sulfetos ou na forma de minerais amorfos (As_2S_3) (fase 7). Essa fase representa 22,1% do As presente na amostra.

Para o restante das possíveis fases, a extração sequencial identificou baixos teores de As. Além disso, não foram detectadas a presença de As coprecipitado com Fe cristalino (fase 5) e com silicatos (fase 6). Destaca-se que o LD para o método de extração do As coprecipitado com silicatos, foi muito alto em relação às outras fases. Assim sendo, os As presente nessa fase deve ser inferior ao LD, de $16,18 \text{ mg kg}^{-1}$ de As. Esse valor representaria até 26 % do total de As presente na amostra.

O alto valor do LD encontrado na fase 6 foi decorrente da matriz da solução extratora do método, que utiliza apenas HF concentrado como extrator. Segundo Petrick & Krivan (1987), o HF em alta concentração influencia na geração de hidreto, pois forma o íon $[\text{AsF}_5\text{OH}]^-$ que não reage com o NaBH_4 , impossibilitando a formação de arsina (AsH_3). Deve-se também considerar a possibilidade de contaminação do HF utilizado na análise.

Segundo Pierce & Moore (1982) os óxidos de Fe possuem grande capacidade de adsorção de As, o que explicaria os altos teores de As fortemente adsorvido encontrados na amostra. De acordo com o relatório desenvolvido por Brandt (2008) a amostra M9 apresenta a magnetita como principal constituinte da amostra. Nesse caso, o As pode estar fortemente adsorvido em magnetitas presente no material.

O fato de 22,1% do As da amostra ser proveniente de fases coprecipitadas com minerais sulfetados e amorfas (As_2S_3) pode estar relacionado à presença dos sulfetos e sulfo-arsenitos identificados por Sá et al. (2005) em seu estudo na região.

Considerando os resultados encontrados para a extração sequencial, pode-se sugerir que o As mobilizado ao longo das lixiviações foi inicialmente proveniente de fases adsorvidas, já que a lixiviação de As não foi acompanhada por Co e Ni. Com o

tempo, os sulfo-arsenetos de Co e Ni também passaram a contribuir para a liberação do As, Co e Ni, através da oxidação do mineral.

Assim como nos estudos de Brannon & Patrick (1987) em sedimentos, a mobilização de As para a amostra M9 não estava associada à dissolução de óxidos de ferro. Isso porque não houve liberação de ferro concomitante a liberação de As durante as lixiviações realizadas.

Uma explicação para a mobilização do As adsorvido, seria o As^{5+} presente na amostra. Essa espécie de As em óxidos de ferro, ao contrário do As^{3+} , diminui a sorção com o aumento do pH o que altera a carga da superfície do óxido e a forma do As^{5+} (JAIN & LOEPPERT, 2000; PIERCE & MOORE 1982). Na presença de cargas negativas na superfície do óxido em pH elevado, ocorre a repulsão das espécies de As^{5+} ($H_2AsO_4^-$ e $HAsO_4^{2-}$), que predominam nessa faixa de pH (RAVEN et al., 1998).

Tabela 3: Extração sequencial realizada para a amostra M9 e limites de detecção (LD) para cada fase.

Fase	Extrator	As		LD
		mgkg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹
1	MgCl ₂	3,4 ± 1,0	5,5	0,10
2	NaH ₂ PO ₄	32,5 ± 2,9	52,5	1,67
3	HCl	5,2 ± 2,3	8,4	0,16
4	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + H ₂ C ₂ O ₄	2,5 ± 0,5	4,0	0,12
5	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + C ₆ H ₈ O ₆	< LD*	0,0	0,11
6	HF	< LD	0,0	16,18
7	HNO ₃	13,7 ± 0,2	22,1	1,89
8	3050B	4,6 ± 0,8	7,5	0,07

*< LD = Valores abaixo do limite de detecção do método analítico

1.3.4- Testes de solubilização e Lixiviação

Os limites de detecção (LD) para os elementos analisados nos testes de solubilização e lixiviação foram: 7,5 µg L⁻¹ para Al, 25,1 µg L⁻¹ para As, 1,2 µg L⁻¹ para Ba, 22,5 µg L⁻¹ para Cd, 1,02 µg L⁻¹ para Cr, 16,1 µg L⁻¹ para Fe, 0,5 µg L⁻¹ para Mn, 37,5 µg L⁻¹ para Pb e 1,45 µg L⁻¹ para Zn.

De modo geral, as concentrações encontradas para todos os elementos no teste de lixiviação (Tabela 4) estavam abaixo do LD. Somente algumas amostras apresentaram concentrações de Al, As, Fe e Mn acima do LD. Entretanto, estes valores estavam abaixo do limite máximo permitido para o teste de lixiviação. Desta forma, todas as amostras foram consideradas como resíduos não perigosos (classe II) pela NBR 10.004/04 (ABNT, 2004).

Tabela 4: Concentrações de As, Ba, Cd, Cr e Pb no teste de lixiviação das 12 amostras de Maracás e valores máximos desses elementos, estabelecidos pela ABNT NBR 10.004.

	As	Ba	Cd	Cr	Pb
Limite máximo	1,00	70,0	0,50	5,00	1,00
Amostras	-----mg L⁻¹-----				
M 1	< LD*	< LD	< LD	< LD	0,37 ± 0,00
M 2	< LD	< LD	< LD	0,02 ± 0,00	< LD
M 3	< LD	< LD	< LD	< LD	0,03 ± 0,00
M 4	< LD	< LD	< LD	< LD	0,33 ± 0,04
M 5	< LD	< LD	< LD	< LD	0,32 ± 0,01
M 6	< LD	< LD	< LD	< LD	0,32 ± 0,09
M 7	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
M 8	< LD	0,12 ± 0,00	< LD	0,03 ± 0,00	< LD
M 9	0,79 ± 0,02	< LD	< LD	< LD	0,34 ± 0,06
M 10	0,07 ± 0,00	< LD	< LD	< LD	0,47 ± 0,09
M 11	< LD	< LD	< LD	< LD	0,06 ± 0,03
M 12	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

*< LD = Valores abaixo do limite de detecção do método analítico

As concentrações obtidas no teste de solubilização para todas as amostras de Maracás foram abaixo do LD para Cd, Pb e Zn (Tabela 5). Diferentemente, o Al apresentou concentrações acima do LD para todas as amostras, porém esses valores estavam abaixo de 0,2 mg L⁻¹, que é o limite máximo permitido para o teste de solubilização.

As amostras M1, M2, M7, M11 e M12 foram consideradas como resíduos inertes, segundo ABNT NBR 10.004/04, posto que, apresentaram valores abaixo do limite máximo permitido, para todos os elementos analisados no teste de solubilização. Contudo, as demais amostras foram consideradas como não inertes. Nas amostras M3, M4, M5, M6, M8 M9 e M10 foram obtidos valores acima do limite máximo permitido

para Fe no teste de solubilização. Além do Fe, o valor de As também foi superior ao limite máximo permitido, na amostra M9.

As concentrações encontradas acima do limite permitido para Fe podem ser explicadas pela solubilização de minerais de ferro, principalmente os óxidos, que devem ter sido solubilizados. Para a amostra M9, que apresentou além do Fe, o As acima do limite, possivelmente ocorreu solubilização dos minerais de arsênio presentes na amostra, como os arsenetos e sulfo-arsenetos identificados por Sá et al. (2005), discutido anteriormente.

Tabela 5: Concentrações de Al, As, Cd, Fe, Mn, Pb e Zn no teste de solubilização das amostras de Maracás e valores máximos desses elementos, estabelecidos pela ABNT NBR 10.004/04.

	Al	As	Cd	Fe	Mn	Pb	Zn
Limite máximo	0,2	0,01	0,005	0,3	0,1	0,01	5,0
Amostras	-----mg L ⁻¹ -----						
M 1	0,01 ± 0,00	< LD	< LD	0,24 ± 0,02	0,07 ± 0,02	< LD	< LD
M 2	0,03 ± 0,00	< LD	< LD	0,27 ± 0,01	0,01 ± 0,00	< LD	< LD
M 3	0,04 ± 0,00	< LD	< LD	0,52 ± 0,1	0,01 ± 0,00	< LD	< LD
M 4	0,02 ± 0,00	< LD	< LD	0,95 ± 0,04	0,02 ± 0,01	< LD	< LD
M 5	0,03 ± 0,00	< LD	< LD	0,70 ± 0,00	0,01 ± 0,00	< LD	< LD
M 6	0,03 ± 0,00	< LD	< LD	0,69 ± 0,01	0,01 ± 0,00	< LD	< LD
M 7	< LD*	< LD	< LD	0,24 ± 0,01	0,03 ± 0,01	< LD	< LD
M 8	0,03 ± 0,01	< LD	< LD	1,01 ± 0,01	0,01 ± 0,00	< LD	< LD
M 9	0,02 ± 0,01	0,15 ± 0,07	< LD	0,59 ± 0,00	0,01 ± 0,00	< LD	< LD
M 10	0,01 ± 0,00	< LD	< LD	0,96 ± 0,04	0,03 ± 0,00	< LD	< LD
M 11	0,02 ± 0,00	< LD	< LD	0,30 ± 0,00	0,01 ± 0,00	< LD	< LD
M 12	0,02 ± 0,00	< LD	< LD	< LD	0,04 ± 0,00	< LD	< LD

*< LD = Valores abaixo do limite de detecção do método analítico

1.3.5- Extração sucessiva

O método de extrações sucessivas foi realizado apenas para a amostra M9, pois foi à única que apresentou problemas de mobilização de alguns elementos. Assim a finalidade das extrações sucessivas foi simular a mobilização de As, Co, Fe, Mn, Ni e S ocorrida durante as lixiviações feitas em colunas para a amostra M9. O número de

extrações correspondeu a 20 no total para cada extrator. Foram utilizadas duas soluções extratoras com concentrações de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 para verificar qual simularia melhor os resultados obtidos das colunas de lixiviação.

Os valores de pH das soluções de H_2O_2 , antes da aplicação, foram de 5,2 e 4,8, respectivamente, para as concentrações de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. Ao entrar em contato com a amostra, a maioria dos extratos apresentaram aumentos de pH em relação às soluções originais (Figura 7). Isso indica que não ocorreu oxidação do material capaz de acidificar o extrato. Ao contrário, a amostra contribuiu para aumentar o pH da solução na maioria dos extratos. Estes resultados são coerentes com o que ocorreu nas colunas de lixiviação.

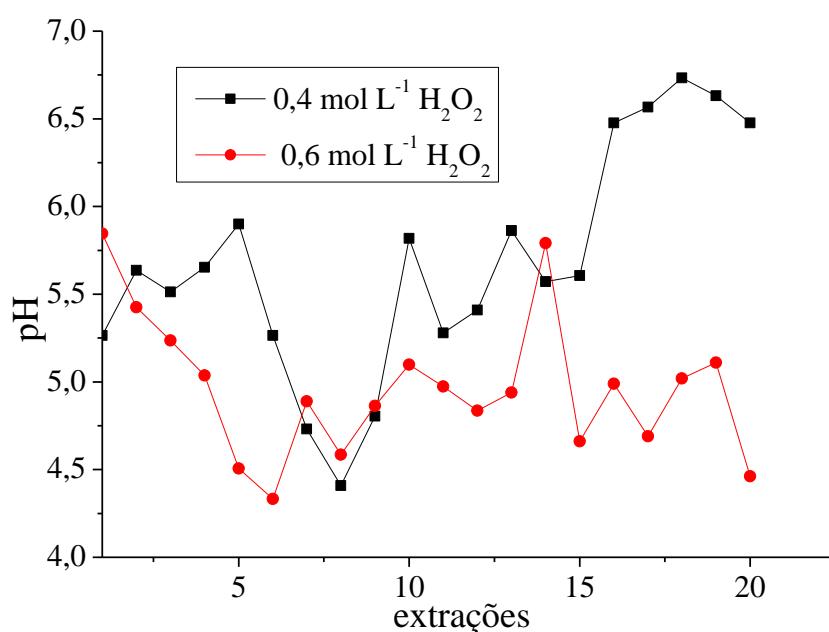


Figura 7: Valores de pH nas extrações sucessivas para as duas doses de H_2O_2 , ao longo das 20 extrações realizadas.

Observou-se que ocorreram liberações de Al, As, Co, Fe, Mn, Ni e S ao longo das extrações sucessivas. Os teores acumulados desses elementos aumentaram de acordo com as doses de H_2O_2 , com maior taxa de mobilização na maior dose (Figura 8).

Os teores de Co e Ni, obtidos no processo de extrações sucessivas, apresentaram valores superiores aos teores liberados pelas colunas de lixiviação desde a primeira extração realizada, para ambas as concentrações de H_2O_2 utilizadas (Figura 8a e 8c). Os valores de Al, Fe e Mn que ficaram abaixo do limite de detecção nas colunas de

lixiviação, também apresentaram valores superestimados nas extrações sucessivas (Figura 9). Isso provavelmente se deve à maior acidez das soluções de H_2O_2 em relação à água utilizada nas colunas de lixiviação. Tais resultados, obviamente impossibilitam avaliar a correspondência entre os valores obtidos nas extrações sucessivas e nas colunas de lixiviação. Para tanto, uma possibilidade, seria a realização das extrações sucessivas com concentração de H_2O_2 menor que $0,4 \text{ mol L}^{-1}$.

Por outro lado, o teor acumulado de S nas lixiviações foi similar às extrações sucessivas realizadas com concentração de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 (Figura 8b). Os teores de As mobilizados nas colunas de lixiviação também foram semelhantes aos obtidos nas extrações sucessivas com H_2O_2 na dose de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 8d). Além disso, ao fim das lixiviações, os teores liberados de As encontravam-se estabilizados, representando bem o que ocorreria no ambiente. Assim, para o S e As, foi possível simular a correspondência entre número de extrações e o tempo de realização das lixiviações.

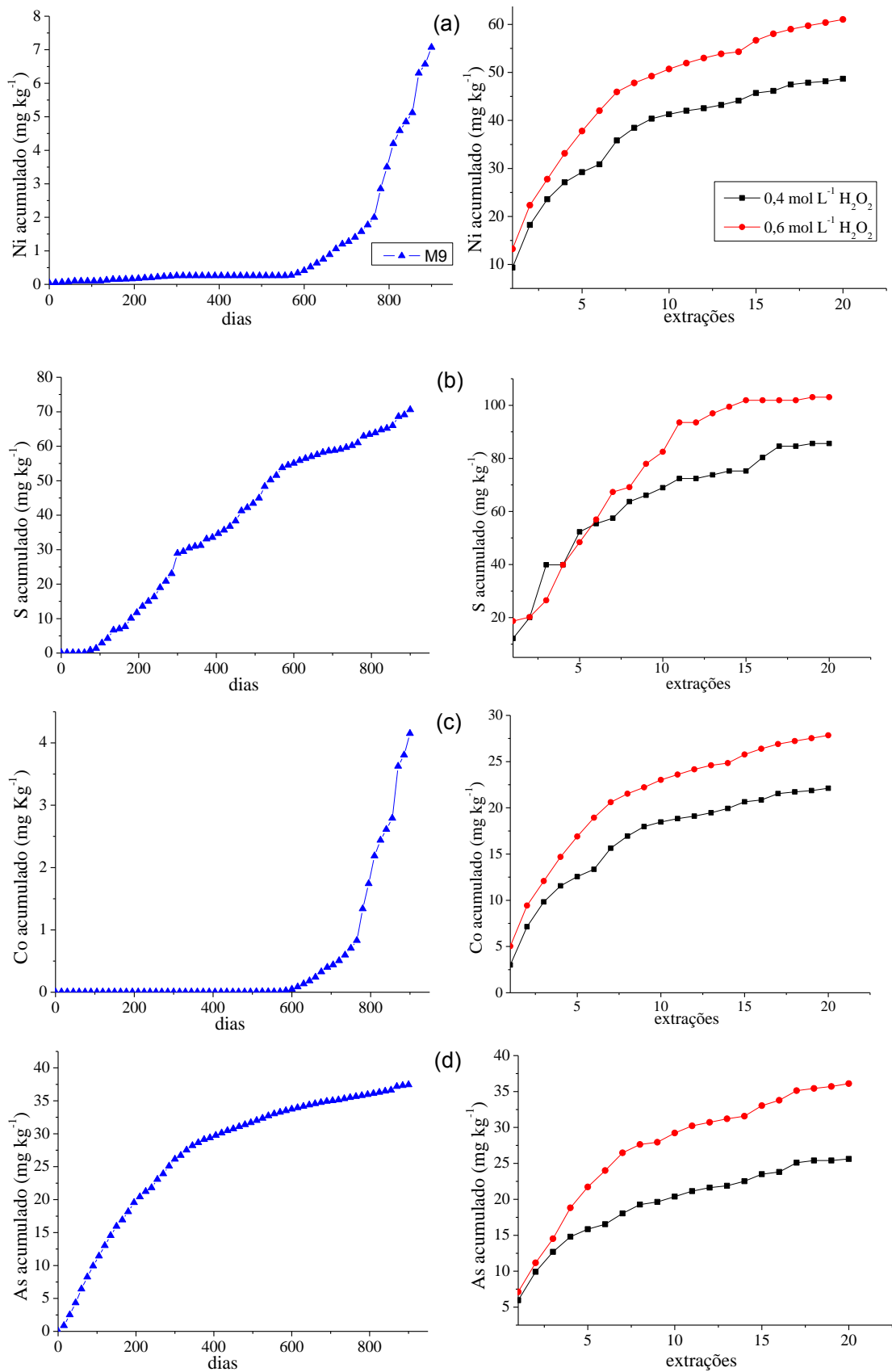


Figura 8: Teores acumulados de Ni (a), S (b), Co (c) e As (d) mobilizado das colunas de lixiviação ao longo do experimento (900 dias) e das 20 extrações sucessivas para as duas dosagens de H_2O_2 .

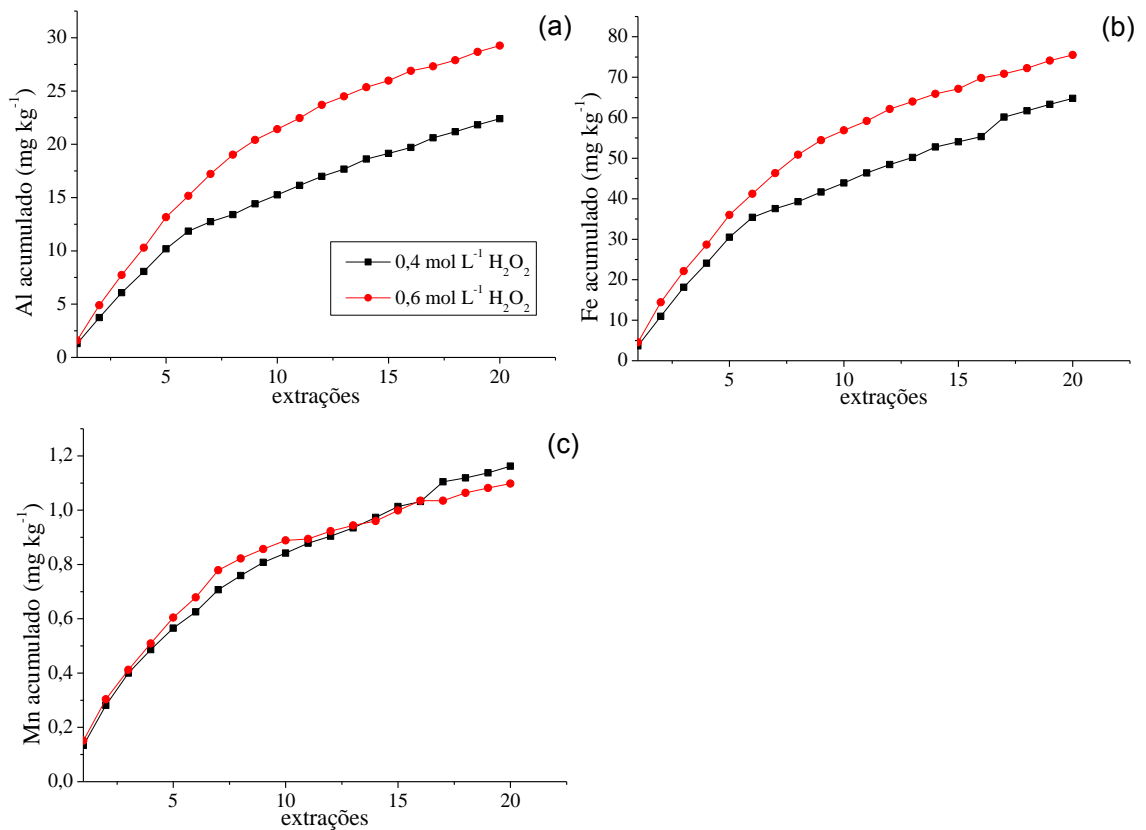


Figura 9: Teores acumulados de Al (a), Fe (b) e Mn (c) liberados das 20 extrações sucessivas realizadas.

1.3.5.1- Correspondência entre dias (colunas de lixiviação) e n° de extrações sucessivas

A correspondência da mobilização de As e S entre colunas de lixiviação e extrações sucessivas foi feita a partir das equações de regressão ajustadas para os teores desses elementos, mobilizados das colunas de lixiviação e das extrações sucessivas (Tabela 6). O modelo sigmoidal de Boltzmann foi o que melhor se ajustou às observações para ambos os métodos (Figura 10).

Tabela 6: Equações de regressão dos teores de As e S acumulados nas colunas de lixiviação e da extração sucessiva e seus respectivos R².

Coluna de lixiviação		Extração sucessiva		
	Eq. Regressão	R ²	Eq. de Regressão	R ²
As	$y=37,74 - 713,62/(1+\exp((x+716,13)/250,99))$	0,999	$y=36,74 - 28498,56/(1+\exp((x+42,41/6,32))^*$	0,991
S	$y=71,92 - 89,23/(1+\exp((x+329,23)/198,48))$	0,994	$y=87,42 - 100416,32/(1+\exp((x+44,3)/6,28))^**$	0,980

*Eq. de regressão das extrações sucessivas realizada com solução oxidante de 0,6 mol L⁻¹ H₂O₂.

**Eq. de regressão das extrações sucessivas realizada com solução oxidante de 0,4 mol L⁻¹ H₂O₂.

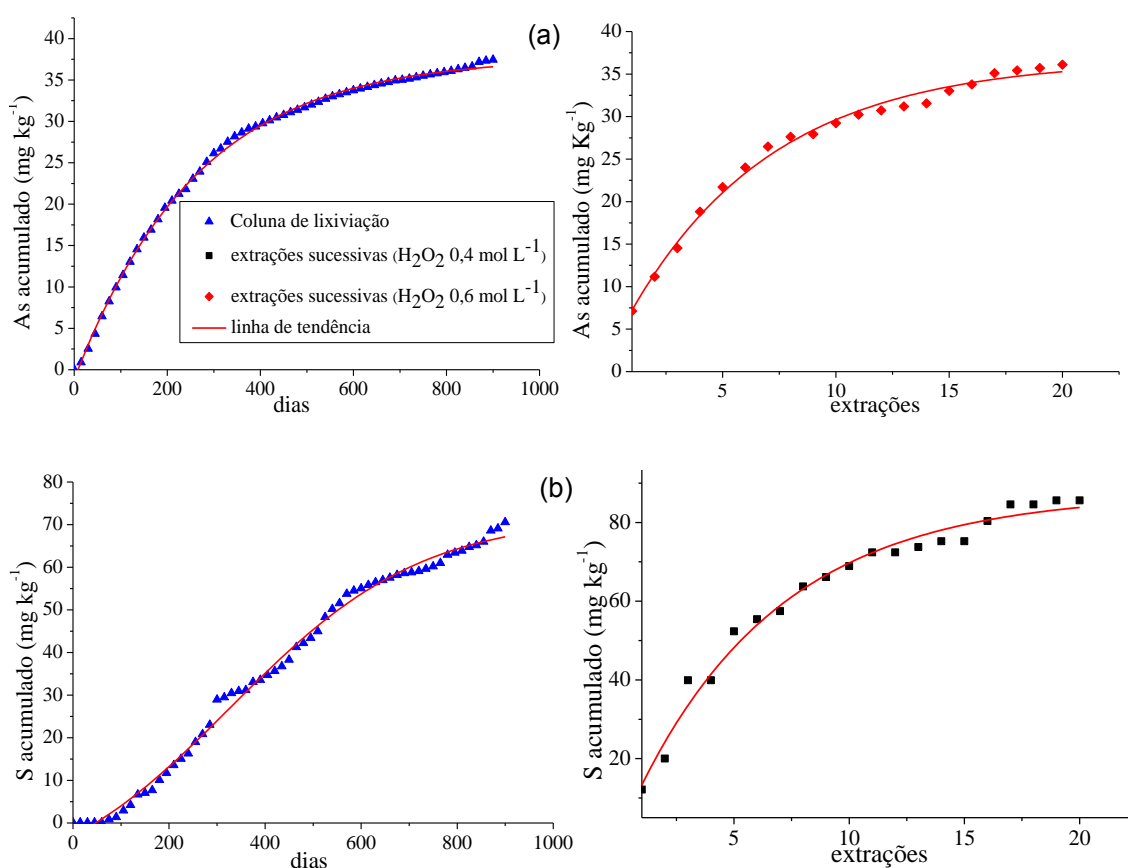


Figura 10: Linha de tendência para a curva de As(a) e S(b) acumulados na coluna de lixiviação e nas extrações sucessivas.

Igualando-se as equações de regressão dos teores das colunas de lixiviação aos teores das extrações sucessivas, obteve-se uma nova equação que indicou a correspondência entre número de extrações e tempo das lixiviações na coluna, sendo uma equação para As (Equação 1) e outra para o S (Equação 2), no qual x = número de extrações sucessivas e y = número de dias (colunas de lixiviação).

Equação 1:
$$y_1 = 250,99 \ln \left(\frac{713,63}{1 + \left(\frac{28498,56}{1 + \exp\left(\frac{x_1 + 42,41}{6,32}\right)}\right)} - 1 \right) - 716$$

Equação 2:
$$y_2 = 198,48 \ln \left(\frac{89,23}{-15,5 + \left(\frac{100416,32}{1 + \exp\left(\frac{x_2 + 44,30}{6,28}\right)}\right)} - 1 \right) + 392,7$$

A partir dessas novas equações pode-se estabelecer uma relação entre dias (colunas de lixiviação) e número de extrações sucessivas, para a mobilização do As e S (Figura 11).

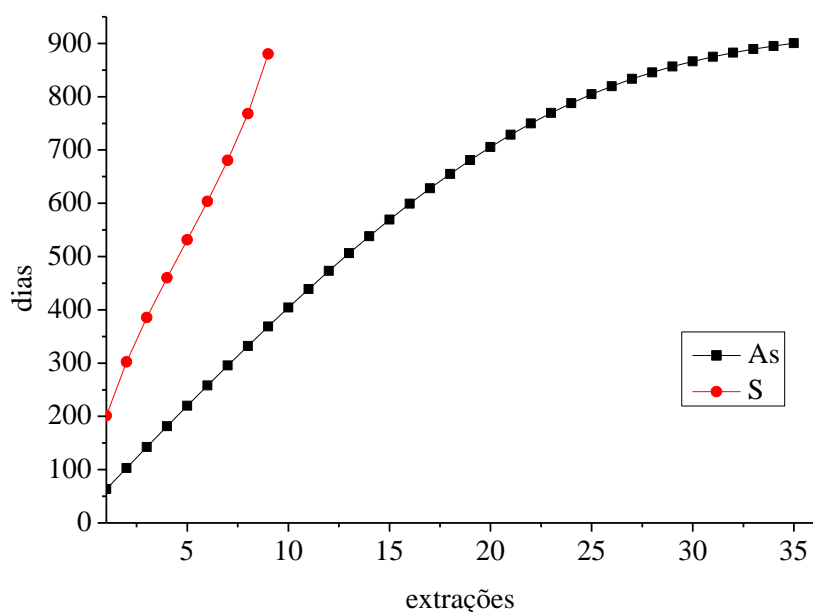


Figura 11: Relação entre dias (colunas de lixiviações) e número de extrações (extração sucessiva) para As e S.

As extrações sucessivas conseguiram simular a mobilização de As, até aproximadamente a 47ª lixiviação (700 dias) ocorrida nas colunas da amostra M9. Isso se deve a quantidade de As liberado ao fim das extrações que foi inferior ao teor acumulado a partir dessa lixiviação. A partir da 20ª extração sucessiva os valores foram

extrapolados. Percebeu-se assim que seriam necessárias 35 extrações para que os valores de As fossem próximos aos teores acumulados ao fim das lixiviações. No entanto, para que se confirmem esses valores extrapolados, seriam necessárias mais extrações sucessivas. Uma alternativa seria a utilização de concentração de H_2O_2 maior que $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, mobilizando mais As em uma menor quantidade de extrações.

Para o S, poucas extrações já foram suficientes para simular a liberação de S das colunas de lixiviação. Para abranger um número maior de extrações na correspondência do S, seria necessária a utilização de uma solução de H_2O_2 com concentração menor do que $0,4 \text{ mol L}^{-1}$

O menor número de extrações necessárias para a liberação de S também sugere que a extração de As não foi apenas devido à oxidação dos sulfetos presente na amostra, uma vez que foi preciso mais extrações para a liberação de As nas mesmas quantidades liberadas das colunas de lixiviação.

1.4- CONCLUSÕES

O teste dinâmico indicou geração de drenagem ácida apenas para a amostra de piroxênio (M8) de profundidade entre 53,2 e 58,3 da mina de vanádio em Maracás – BA.

A amostra M9, correspondente a um magnetitito com profundidade entre 167,3 e 170,3 na região estudada, apesar do teste dinâmico não ter indicado geração de drenagem ácida, apresentou altas concentrações de As e também de Co e Ni nos lixiviados das colunas.

O modelo sigmoidal de Boltzmann foi o que melhor se ajustou as concentrações mobilizadas de As e S para os métodos de colunas de lixiviação e extrações sucessivas.

A mobilização de As nas extrações sucessivas, realizadas com concentração de H_2O_2 de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, apresentou melhor correspondência com a liberação desse elemento nas lixiviações da amostra M9.

Para a mobilização do S, foi possível a correspondência das lixiviações da amostra M9 e as extrações sucessivas realizadas com concentração de H₂O₂ de 0,4 mol L⁻¹.

Os resultados sugerem que o As mobilizado nas colunas de lixiviação não se deve, exclusivamente, à oxidação dos sulfetos presentes na amostra M9.

LITERATURA CITADA

- ATSDR, **Agency for Toxic Substances and Disease Registry; Arsenic**; Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=3>; Acesso em 02 de julho de 2013.
- AKER SOLUTIONS; **Technical report of feasibility study for the Maracás vanadium project**, Brasil; 2009
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas; **NBR 10.004: Resíduo Sólido – Classificação**. 2ª edição. 71p. 2004.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas; **NBR 10.005: Lixiviação de resíduos – procedimento**. 2ª edição. 7p. 2004b.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas; **NBR 10.004: Solubilização de resíduos – procedimento**. 2ª edição. 3p. 2004c.
- BRANDT; **Relatório técnico sobre predição de drenagem ácida – projeto vanádio de Maracás**; Bahia; 2008.
- BRANNON, J.M. and PATRICK Jr, W.H.; **Fixation, transformation, and mobilization of arsenic in sediments**; Environ. Sci. Technol. 21: 450-459. 1987.
- BRASIL, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução N° 357. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. 17 de março de 2005.

BRASIL, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução N° 430. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluente, altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA.** 13 de maio de 2011.

BRITO, R. S. C.; NILSON, A. A.; LAFLAME, G.; **PGM and Complex Ni-Fe-Cu-Co Arsenide-Sulfide Paragenesis Associated with Fe-Ti-V Oxides of the Gulçari Magnetite Pod, Rio Jacaré Sill, Bahia, Brazil.** Evento: IX International platinum symposium; Billings-Montana-USA, 2002.

CORRÊA, M. L. T.; **Métodos de análise e cinética de oxidação de sulfetos em amostras de rochas e sedimentos.** Universidade federal de Viçosa; Dissertação (mestrado em Solos e nutrição das plantas); 131p; 2000.

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, 212p. 1997.

JAIN, A.; LOEPPERT, R. H. J.; **Effect of competing ions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite; Environ. Qual.; 29:1422-1430; 2000.**

KAKSONEN, A.H; PUHAKKA, J.A.; **Sulfate reduction based bioprocesses for the treatment of acid mine drainage and the recovery of metals.** Eng. Life Sci., v.7, no 6, p. 541-564, 2007.

KEON, N. E.; SWARTZ, C. H.; BRABANDER, D. J; HARVEYL, C; HEMOND, H. F.; **Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluation mobility in sediments; Environ. Sci. Technol; 35: 2778-2784; 2001.**

LARGO RESOURCES, **vanadium-PGE project Maracás, Brazil.** Disponível em: <http://www.largoresources.com/projects/maracas>. Acesso em 02 de julho de 2013.

O'SHAY, T.; HOSSNER, L.R. & DIXON, J.B.; **A modified hydrogen peroxide oxidation method for determination of potential acidity in pyritic overburden; J. Environ. Qual., 19:778-782, 1990.**

PETRICK, K.; KRIVAN, V.; **Radiotracer Investigation of the Interference of Hydrofluoric Acid in the Determination of Arsenic and Antimony by Hydride**

Generation Atomic Absorption Spectrometry; Analytical Chemistry; V 59, N° 20, 2476-2479; 1987.

PIERCE, M. L.; MOORE, C. B.; **Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide**; Water Res; 16:1247–1253. 1982.

RAVEN, K. P.; JAIN, A.; LOEPPERT, R.H. **Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes**. Environ. Sci. Technol. 32:344–349. 1998.

SÁ, J. H. S.; BARNES, S. J.; PRICHARD, H. M. and FISHER, P.C.; **The Distribution of Base Metals and Platinum-Group Elements in Magnetite and Its Host Rocks in the Rio Jacaré Intrusion; Northeastern Brazil**; Economic Geology 100(2), 333-348; 2005.

WENZEL, W. W.; KIRCHBAUMER, N.; PROHASKA, T.; STINGEDER, G.; LOMBI, E.; ADRIANO, D.; **Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure**; Analytica Chimica Acta; 436, 309–323; 2001.

CAPÍTULO 2

*Drenagem ácida e mobilização de elementos traço em uma mina de urânio em
Caldas, Minas Gerais*

2.1- INTRODUÇÃO

O Brasil possui grande potencial para a extração de urânio. De acordo com o Instituto Brasileiro de Mineração o país dispõe da 7ª maior reserva mundial desse minério. A extração de urânio teve início em 1982, na mina Osamu Utsumi, localizada em Caldas, Minas Gerais. Essa mina esteve em operação até 1995 quando ocorreu a paralisação definitiva de suas atividades, entrando na fase de descomissionamento e reabilitação.

Para o fechamento da mina de Caldas, o principal passivo ambiental encontrado foi a drenagem ácida de mina (DAM) (NÓBREGA et al., 2008). A presença da DAM nessa área é decorrente da exposição de materiais sulfetados ao ambiente, principalmente, por não ter sido realizada a caracterização mineralógica detalhada do material, que foi retirado antes da exploração do minério (FLORES, 2006).

A DAM é um problema que pode ocorrer em áreas de mineração em que minerais sulfetados são expostos a água e oxigênio. Na oxidação desses minerais, ocorre a produção de acidez e, conseqüentemente, mobilização de metais pesados associados as matrizes rochosas, gerando impacto ambiental. Nesse contexto, o “Bota fora 4” (BF-4), um dos depósitos de estéril da Mina Osamu Utsumi, por apresentar minerais sulfetados, é um dos principais responsáveis pela geração da DAM na área de mineração (NÓBREGA et al., 2008).

A pilha BF-4 é composta por material do decapeamento e pela rocha estéril resultante da área de mineração, coletados em diferentes profundidades e áreas. Essa pilha apresenta na sua composição, granulometria variável, sendo que as frações mais grosseiras estão na base e as frações mais finas na parte superior (NÓBREGA et al., 2008). Vale salientar, que esse tipo de disposição facilita a permeabilidade ao ar e a água e, conseqüentemente, favorece a geração de DAM. Além disso, o BF-4 foi depositado sobre o vale e o leito de um córrego da região, exigindo que o curso d’água fosse desviado posteriormente (CIPRIANI, 2002). Essa disposição facilita a mobilização de Al, Mn, Fe e S no corpo d’água, conforme verificado por Fagundes (2005) em seu estudo.

Diante do exposto, o presente trabalho buscou avaliar o risco de geração de DAM e contaminação ambiental pela mobilização de elementos como Al, As, Fe, Mn e S em

materiais provenientes da mina Osamu Utsumi, no “Bota fora 4”. Comparou-se também, o método de extrações sucessivas com o teste dinâmico na geração de drenagem ácida e mobilização dos elementos estudados dessa área.

2.2- MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1- Local de coleta

Foram coletadas duas amostras (C1 e C2) de estéril em Caldas, Minas Gerais. O município localiza-se ao lado de Poços de Caldas, a cerca de 460 km de Belo Horizonte. A área da coleta foi na mina Osamu Utsumi, que é uma área de mineração de urânio. As amostras são provenientes do mesma pilha, porém, foram coletadas em épocas diferentes, sendo a amostra C1 em 2010 e a amostra C2 em 2011.

A mina está localizada no complexo alcalino de Poços de Caldas, uma das mais importantes intrusões alcalinas do mundo (FERNANDES et al., 1995). A rocha predominante é o fonolito, encaixada em granito de idade pré-cambriana (BRASIL, 1983). Estudo realizado por Abrahão (2005) identificou a presença de anortoclásio, caulinita, microclínio, muscovita, nefelina, ortoclásio, quartzo e pirita em amostras semelhantes às utilizadas nesse estudo.

O local de coleta foi a pilha de estéril “Bota fora 4” (BF-4), composta por material do decapeamento da área de lavra e pela rocha estéril da mina (NÓBREGA, 2008) (Figura 1). Essa pilha contém $12,4 \times 10^6 \text{ m}^3$ de material, ocupando uma área de 56,9 ha. O BF-4 foi depositado sobre o vale e o leito do córrego da Consulta, exigindo que o curso d’água fosse desviado posteriormente (CIPRIANI, 2002). A técnica utilizada para a construção da pilha foi a disposição do material em camadas horizontais, gerando segregação granulométrica, em que frações mais grosseiras ficaram na base e as frações mais finas na parte superior (NÓBREGA, 2008). Essa disposição facilita a entrada de ar e água, contribuindo para a geração da drenagem ácida.

Devido à presença de materiais sulfetados na pilha BF-4 ocorrem, há algum tempo, estudos relacionados à geração de acidez e a mobilização de elementos tóxicos nessa área (FERNANDES et al.,1995; SOUZA, 1996; CIPRIANI, 2002; ABRAHÃO, 2005; TEDESCHI, 2005; LEITE et. al., 2013).



Figura 1: Imagem da área de coleta, “Pilha de estéril Bota fora 4”.

O clima da região foi classificado como tropical de altitude, com duas estações bem marcadas. Entre os meses de outubro e março, o verão é quente e chuvoso com temperaturas mais brandas. No restante dos meses, o inverno é ameno de forte estiagem, e temperaturas baixas. A precipitação média anual é de 1700 mm (CIPRIANI, 2002). A temperatura média anual é de 18 °C (TEDESCHI, 2010).

2.2.2- Testes estáticos

Foram determinados o potencial de geração ácida (PA) e o potencial de geração alcalina (PN), para estimar o balanço ácido-base (BAB) das amostras coletadas.

O PA foi determinado pelo método proposto por O’Shay et al. (1990) e o PN realizado pelo método proposto para solos da EMBRAPA (1997).

A partir dos valores de PA e PN foi calculado o BAB para estimar o potencial de geração de acidez do material. O BAB foi calculado a partir da diferença entre os valores obtidos nas análises do PA e PN, ou seja, $BAB = PA - PN$. Valores negativos indicam que o material não apresenta potencial de geração de acidez, devido à oxidação de sulfetos. Ao contrário, valores positivos indicam o potencial de geração de drenagem ácida da amostra.

Foram utilizados reagentes de alto grau de pureza e água ultrapura (Milli-Q Element, 18 MΩ cm⁻¹) para preparo de todas as soluções e padrões nas determinações analíticas.

2.2.3- Testes dinâmicos

Os testes estáticos apresentam limitações como técnica preditiva da qualidade das águas de drenagem, pois não levam em consideração a cinética das reações. Assim, os resultados obtidos por esses testes podem levar a erros de previsão em amostras que apresentam, conjuntamente, sulfetos e material calcário. Para evitar tal problema, utilizou-se como alternativa os testes dinâmicos por meio de lixiviações realizadas em colunas e em pilhas.

2.2.3.1- Colunas de lixiviação – Amostra C1

A amostra C1 foi triturada e passada em peneira de 4,0 mm de malha. Em seguida, o material triturado foi disposto em unidade experimental constituída de coluna de PVC, medindo 2,54 cm de diâmetro e 35 cm de altura. A quantidade de material adicionada foi de 74 g. As amostras foram colocadas nas colunas entre camadas de 10 cm³ de quartzo (granulometria menor que 4 mm), para evitar a perda do material ao longo das lixiviações. Foram realizadas três repetições.

Em cada coluna foram aplicados 200 ml de água ultrapura (Milli-Q, 18 MΩ), volume equivalente a 1,5 vezes a precipitação média mensal na região da mina. Esse volume foi utilizado para simular o potencial de lixiviação promovido por eventos de precipitações na região. As lixiviações foram realizadas periodicamente, a cada duas semanas.

Após cada lixiviação, o volume dos lixiviados foi medido. Imediatamente após a coleta dos lixiviados, foram determinados os valores de pH e condutividade elétrica (CE). Uma alíquota do lixiviado foi acidificada até a concentração de 2% (v/v) com HNO₃ concentrado. Nessa alíquota foram determinadas as concentrações de Al, As, Fe, Mn e S por espectrofotometria de emissão ótica com plasma induzido (ICP/OES, Perkin Elmer, modelo Optima 7300 DV).

2.2.3.2- Pilhas de lixiviação – Amostra C2

A amostra C2 foi passada em peneira de 1 mm para descartar o material mais fino presente. Em seguida, o material retido na peneira foi novamente passado em peneira de 2 mm, separando o material mais grosseiro (> 2 mm) do material de granulometria entre 1 mm e 2 mm. Após o peneiramento, o material foi homogeneizado na proporção 3:1 ($d > 2$ mm : 1 mm $< d < 2$ mm). Posteriormente, 15 dm³ do material foram dispostos em caixas de plásticos de 30 litros formando pilhas, com topo plano e um dos lados com ângulo de 35° de inclinação, com três repetições.

Em cada caixa foram aplicados 10 L de água. Esse volume foi equivalente à precipitação média mensal da região da mina. As lixiviações foram realizadas periodicamente, a cada duas semanas.

Após cada lixiviação, foram determinados os valores de pH e CE nas soluções lixiviadas. Uma alíquota do lixiviado foi acidificada até a concentração de 2% (v/v) com HNO₃ concentrado. Em seguida, foram determinadas as concentrações de Al, As, Fe, Mn e S por espectrofotometria de emissão ótica com plasma induzido (ICP/OES, Perkin Elmer, modelo Optima 7300 DV).

2.2.4- Extração sequencial

Realizou-se a extração sequencial para identificar as fases associadas ao arsênio, presente na amostra C2. Para a amostra C1 não foi possível realizar tal análise, pois não havia sobrado material na época da análise. Para tal análise, foi utilizada uma adaptação dos métodos de Keon et al. (2001) e Wenzel et al. (2001).

Uma alíquota da amostra foi triturada e passada em peneira de 200 mesh (0,074 mm). Em seguida, a amostra foi seca a 40 °C por 24 h em estufa de ventilação forçada. Posteriormente, 0,4 g da amostra foram colocados em tubo de centrífuga de 50 mL. Em cada passo da extração sequencial foram aplicados 40 mL de solução extratora nos tubos. Em um dos tubos de centrífuga foi feita uma prova em branco, com apenas as soluções extradoras, na ausência da amostra. Foram realizadas três repetições para a amostra analisada.

As etapas da extração sequencial foram:

(1) Fase trocável – solução de MgCl_2 1 mol L^{-1} , pH 8, com agitação por 2 h a 25 °C. Duas repetições e uma lavagem com água;

(2) Fase fortemente adsorvida – solução de NaH_2PO_4 1 mol L^{-1} , pH 5, com agitações de 16 e de 24 h a 25 °C. Uma repetição para cada duração, seguida de uma lavagem com água;

(3) Fase carbonatos e óxidos de Fe e Mn mal cristalizados – solução de HCl 1 mol L^{-1} , com agitação por 1 h a 25 °C. Uma repetição seguida de uma lavagem com água;

(4) Fase óxidos de Fe amorfos – solução de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,2 mol L^{-1} , pH 3, ajustado com solução de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 mol L^{-1} , com agitação por 2 h a 25 °C no escuro. Uma repetição e uma lavagem com água.

(5) Fase óxidos de Fe e Al cristalinos – solução de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,2 mol L^{-1} e ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 0,1 mol L^{-1} , pH 3, ajustado com solução de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 mol L^{-1} . Banho-maria por 2 h a 95 °C, seguido de agitação por 2 h. Uma repetição e uma lavagem com água.

(6) Fase coprecipitado com silicatos – solução de HF 10 mol L^{-1} , com agitações de 1 e 24 h a 25 °C, após 16 h aplicação de 5 g de H_3BO_3 . Uma repetição para cada duração, seguida de uma lavagem com água fervendo.

(7) Fase coprecipitado com pirita (FeS_2) e amorfo (As_2S_3) – Solução de HNO_3 16 mol L^{-1} , com agitação por 2 h a 25 °C. Duas repetições e uma lavagem com água.

(8) Fase residual – solução de HNO_3 16 mol L^{-1} , HCl 10 mol L^{-1} e H_2O_2 a 30%. Solubilização ácida pelo método EPA 3050B.

Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura (Milli-Q Element, 18 $\text{M}\Omega \text{ cm}^{-1}$).

Após a realização de cada extração, as suspensões foram centrifugadas a 2500 rpm por 10 min e os sobrenadantes filtrados diretamente para balão de 200 mL. Antes de completar o volume do balão, foram adicionados 2 mL de HNO_3 concentrado, para garantir a acidez do meio.

Em todos os extratos, o As foi determinado por espectrometria de fluorescência atômica, com geração de hidreto (AFS-HG, PSA 10.055 Millenium Excalibur). Para tanto, foi realizado um pré-tratamento dos extratos com 1% (m/v) KI e 0,2 % ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$), de modo que reduzisse as formas de As presentes a As^{3+} .

2.2.5- Extrações sucessivas

Foram realizadas extrações sucessivas na amostra C2, com o intuito de avaliar a mobilização de Al, As, Fe, Mn e S nas amostras de Caldas. Para a amostra C1 não foi possível realizar tal análise, pois na havia quantidade de material suficiente. Este procedimento foi empregado pela rapidez em gerar resultados e por conseguir simular a oxidação dos sulfetos que ocorre no ambiente, ao longo do tempo. O método consiste em realizar várias extrações, com a aplicação de um extrator oxidante, que acelera a oxidação dos sulfetos na amostra.

O método foi realizado de acordo com a metodologia utilizada por Abrahão (2005) em seu estudo, com algumas modificações. Foram pesados 8,00 g da amostra, em tubos de centrífugas de 50 mL, nas mesmas condições de granulometria das pilhas de lixiviação. Também foi realizada uma prova em branco para verificar possibilidade de contaminação da solução extratora durante o procedimento. A cada extração, os tubos receberam 40 mL de solução oxidante. Os frascos foram colocados em mesa agitadora horizontal (50 oscilações por minuto) por 30 min e aquecidos, sem tampa, em banho-maria (80 °C) por mais 30 min. Em seguida, cada tubo foi centrifugado por 5 min a 3000 rpm. Como solução oxidante foi utilizada H_2O_2 em duas concentrações, 0,05 mol L^{-1} e 0,15 mol L^{-1} para verificar qual das concentrações simularia melhor as lixiviações.

Nos extratos coletados foi determinado o pH. Uma alíquota do extrato foi acidificada até a concentração ácida de 2% (v/v) com HNO_3 concentrado, e posteriormente, determinada as concentrações de Al, As, Fe, Mn, e S, por espectrofotometria de emissão ótica com plasma induzido (ICP/OES, Perkin Elmer, modelo Optima 7300 DV).

2.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1- Teste estático – balanço ácido-base

Os valores do balanço ácido-base (BAB) para as amostras de Caldas foram positivos, indicando potencial para geração de acidez e, conseqüentemente, drenagem ácida (Tabela 1).

Tabela 1: Valores do PA, PN e o BAB das amostras de Caldas.

Amostra	PA	PN	BAB (PA – PN)
	-----mmol kg ⁻¹ -----		
C1	840	40	800
C2	160	0	160

As amostras não apresentaram BAB semelhantes, mesmo sendo provenientes da mesma área, sendo que C1 possui potencial de acidez (PA) cerca de 5 vezes maior que C2. Essa diferença encontrada para o BAB sugere que as amostras, ao serem coletadas, se encontravam em estágios diferentes de oxidação e, portanto, de geração de acidez.

2.3.2- Teste dinâmico - Colunas de lixiviação e pilhas de lixiviação

Os testes dinâmicos para a amostra C1 foram realizados em colunas de lixiviação, submetidas a 17 lixiviações ao longo de 240 dias. Para a amostra C2, os testes dinâmicos foram realizados por meio de pilhas de lixiviação, submetidas a 3 lixiviações, ao longo de 30 dias.

A maioria dos valores de pH foram abaixo de 3,5 para a amostra C1 e próximos de 4,3 para a amostra C2, nas lixiviações realizadas (Figura 2a). Esses valores de pH indicam geração de acidez pela oxidação dos sulfetos, conforme sugerido pelo BAB positivo encontrado para as amostras. Além disso, os valores de pH para as duas amostras estão fora do limite estabelecido na resolução n° 430 de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA para o lançamento de efluentes nos corpos d'água (pH entre 5 – 9).

As amostras C1 e C2 apresentaram valores de condutividade elétrica (CE) variando de 0,1 mS cm⁻¹ a 8,0 mS cm⁻¹, ao longo das lixiviações (Figura 2b). Os valores

mais altos de CE sugerem maior mobilização de íons na amostra C1 nas primeiras lixiviações.

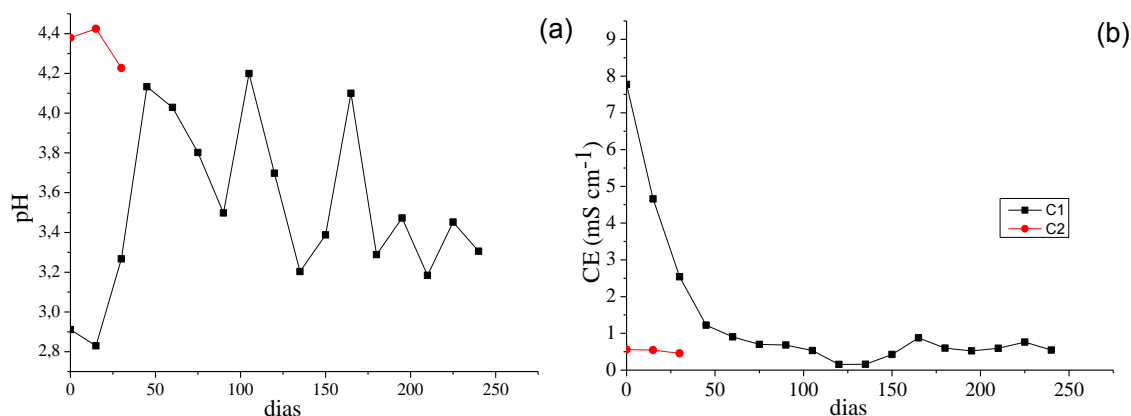


Figura 2: Valores de pH (a) e CE (b) das soluções lixiviadas, ao longo do experimento das amostras de Caldas.

As concentrações de Al, Fe e S, foram maiores na amostra C1 do que na amostra C2 ao longo das lixiviações (Figura 3a, 3b e 3d). Diferentemente, o Mn foi mais móvel na amostra C2 que na amostra C1 (Figura 3c).

Essas diferenças encontradas entre amostras na mobilização desses elementos podem ser atribuídas ao fato das amostras estarem em estágios diferentes de oxidação. Isso porque as coletas das amostras na pilha BF-4 foram realizadas em épocas diferentes. Além disso, a pilha de estéril BF-4 não é homogênea, pois apresenta granulometria variável, contendo materiais provenientes de diferentes locais e profundidades da área de lavra. Além disso, as proporções de amostra/solução, utilizadas durante as lixiviações foram diferentes para cada experimento. Nas pilhas de lixiviação da amostra C2, a proporção amostra/água foi cerca de 4 vezes maior do que nas colunas de lixiviação utilizadas para a amostra C1.

Para as duas amostras, somente em poucas lixiviações o As apresentou concentração detectável ($LD = 36,70 \mu\text{g L}^{-1}$). Mesmo assim, os valores de As encontravam-se abaixo de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, que é o valor máximo estabelecido pelo CONAMA para lançamento de efluentes nos corpos d'água (BRASIL, 2011).

A pequena liberação de As nos lixiviados da amostra C2, é decorrente do baixo teor de As presente no material, cerca de 30 mg kg^{-1} , encontrado durante a análise de

extração sequencial (Tabela 2). Além disso, o As presente na amostra, encontra-se principalmente associado à fase de óxidos e Fe cristalino (Fase 5), perfazendo 61,88% do total. Essa fase não é facilmente mobilizada, se comparada ao As associado aos minerais sulfetados (Fase 7), que são oxidados nas condições atmosféricas. O As nessa fase (sulfetada), correspondeu a apenas 11,88% do total presente na amostra. Embora não tenha sido realizada a extração sequencial para a amostra C1, provavelmente, esta também apresenta grande parte do As na mesma fase que C2, explicando assim a pouca mobilização que ocorreu durante as lixiviações.

A mobilização de Al nos lixiviados, principalmente da amostra C1, é decorrente da litologia da região, que apresenta rochas alcalinas de origem vulcânica, com pouco silício e ricas em Al (SOUBIÈS et al.,1991). Essas rochas, compostas de feldspatos alcalinos, em condições de baixo pH, solubilizam, liberando o Al presente (WABER et al.,1992).

Para o Mn, a mobilização pode ser explicada pela presença da pirolusita (MnO_2) na região de Poços de Caldas (WABER et al.,1992). Esse mineral catalisa a oxidação dos íons de ferro, que acelera o processo de drenagem ácida e libera o Mn em valores de pH menores que 5,5 (EVANGELOU, 1995).

O Fe e S são os principais elementos envolvidos na geração da drenagem ácida (EVANGELOU, 1995). Isso indica que a liberação desses elementos, durante as lixiviações das amostras C1 e C2, estão associados a tal problema. Além disso, Abrahão (2005) estudando amostras semelhantes, identificou a presença de pirita (FeS_2) como principal mineral sulfetado. Assim, sugere-se que a mobilização de Fe e S nas amostras foram decorrentes, principalmente, da oxidação da pirita. Para tal oxidação é de se esperar, além da mobilização dos elementos, a produção de acidez, o que de fato ocorreu, pois ambas as amostras apresentaram pH ácido ao longo das lixiviações.

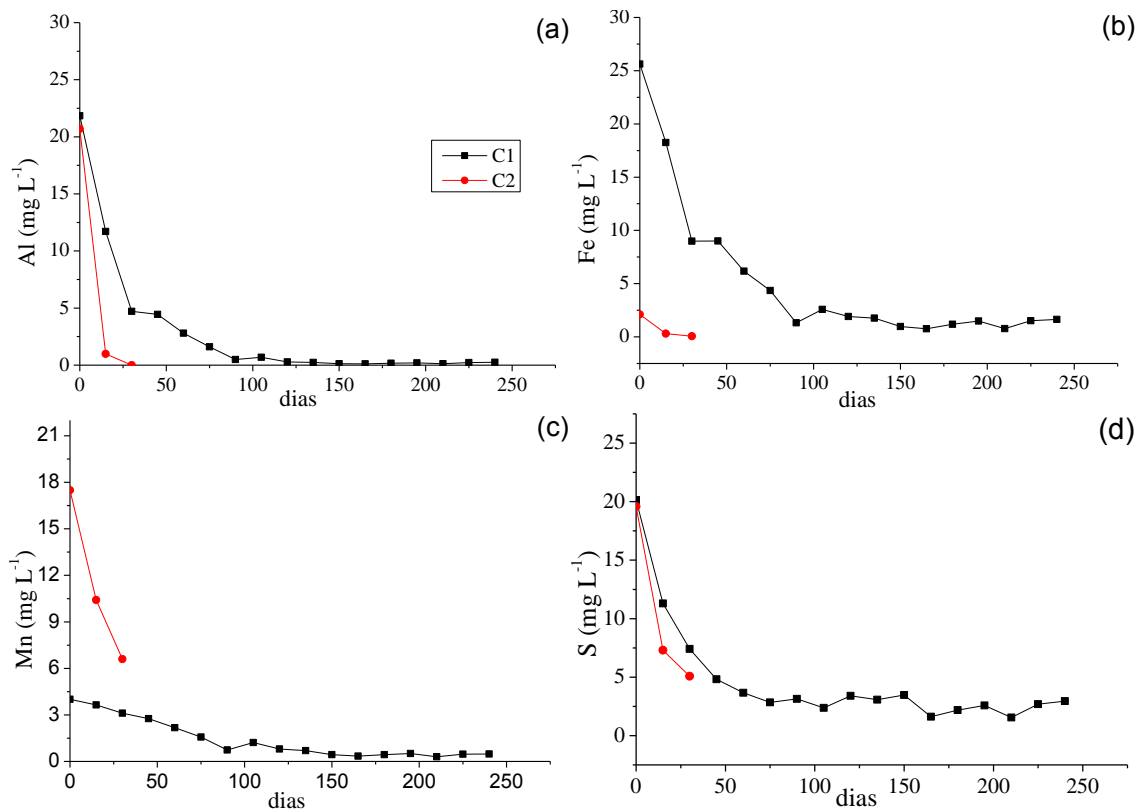


Figura 3: Concentrações de Al (a), Fe (b), Mn (c) e S (d) das soluções lixiviadas das amostras de Caldas.

Tabela 2: Extração sequencial realizada para a amostra C2 de Caldas e limites de detecção (LD) para cada fase.

Fase	Extrator	As		LD
		mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹
1	MgCl ₂	0,15 ± 0,9	0,54	0,10
2	NaH ₂ PO ₄	2,46 ± 0,6	8,77	1,67
3	HCl	0,9 ± 0,7	3,19	0,16
4	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + H ₂ C ₂ O ₄	1,85 ± 0,8	6,57	0,12
5	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + C ₆ H ₈ O ₆	19,68 ± 2	61,88	0,11
6	HF	< LD *	0,00	16,18
7	HNO ₃	3,34 ± 0,3	11,88	1,89
8	3050B	2,01 ± 1,2	7,16	0,07
TOTAL		28,1 ± 5,7	100	-

*Valor abaixo do limite de detecção do método analítico

2.3.3- Extração sucessiva

As extrações sucessivas foram realizadas para a amostra C2, para simular a mobilização do Al, As, Fe, Mn e S, que ocorreu nas lixiviações das amostras de Caldas. As concentrações de H_2O_2 utilizadas nas soluções extratoras foram $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, realizando 20 extrações para cada solução extratora. A finalidade de utilizar duas concentrações diferentes de H_2O_2 foi verificar qual simularia melhor o comportamento das lixiviações. Foram realizadas também, extrações apenas com água, para verificar a ação do H_2O_2 na amostra.

Os valores de pH das soluções de H_2O_2 , antes da aplicação, foram próximos a 4,5 (Figura 4). Ao entrar em contato com as amostras, os extratos apresentaram diminuição do pH em consequência da acidez gerada pela oxidação dos sulfetos. Para ambas as concentrações de H_2O_2 utilizadas nas extrações, os resultados encontrados para o pH foram próximos aos obtidos nas lixiviações das amostras.

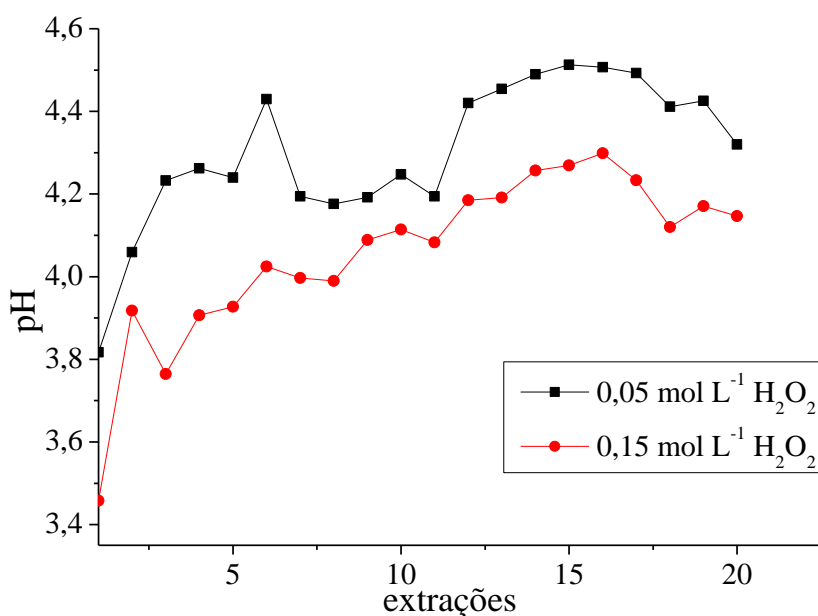


Figura 4: Valores de pH nas extrações sucessivas para as duas concentrações de H_2O_2 utilizadas como solução extratora, ao longo das 20 extrações realizadas na amostra C2.

O As apresentou teores acumulados próximos a $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ao fim das extrações sucessivas com as duas concentrações de H_2O_2 utilizadas. Para as extrações realizadas apenas com água, não ocorreu mobilização de As detectável ($\text{LD} = 36,7 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Os valores de Al, Fe, Mn e S acumulados aumentaram de acordo com o aumento da

concentração de H_2O_2 , com maior taxa de mobilização para as extrações sucessivas realizadas com concentração de $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 4).

Os teores mobilizados de Al, Fe, Mn e S na primeira das extrações sucessivas, já foram superiores aos teores acumulados ao fim das lixiviações da amostra C2 (Figura 5). Isso ocorreu para as duas concentrações de H_2O_2 utilizadas nas extrações. Apesar da extração sucessiva realizada só com água ter liberado menor concentração desses elementos, os valores na primeira extração também foram superiores aos teores mobilizados nas lixiviações.

Possivelmente, a alta mobilização desses elementos nas extrações sucessivas, foi decorrente da maior proporção solução/material utilizada. Nas lixiviações essa proporção foi cerca de 7 vezes menor do que nas extrações sucessivas realizadas. Além disso, o tempo de contato nas extrações, entre solução e material, foi maior.

Por meio dos teores dos elementos mobilizados nos métodos de extrações sucessivas e lixiviações, seria impossível encontrar alguma correspondência, uma vez que os valores dos elementos mobilizados foram diferentes para cada método. Para que essa correspondência fosse possível, seria necessário modificar o método de extração sucessiva. Uma alternativa seria a realização de extrações sucessivas apenas com água, utilizando uma menor quantidade de água em relação à utilizada nesse trabalho durante as extrações. Isso porque nas extrações realizadas apenas com água a liberação dos elementos já era maior que nas lixiviações. Um menor tempo de contato entre amostra e água durante as extrações, também poderia ser o suficiente para que ocorresse a correspondência.

Como na amostra C1 não foram realizadas extrações sucessivas, foi impossível fazer correspondência com as lixiviações realizadas.

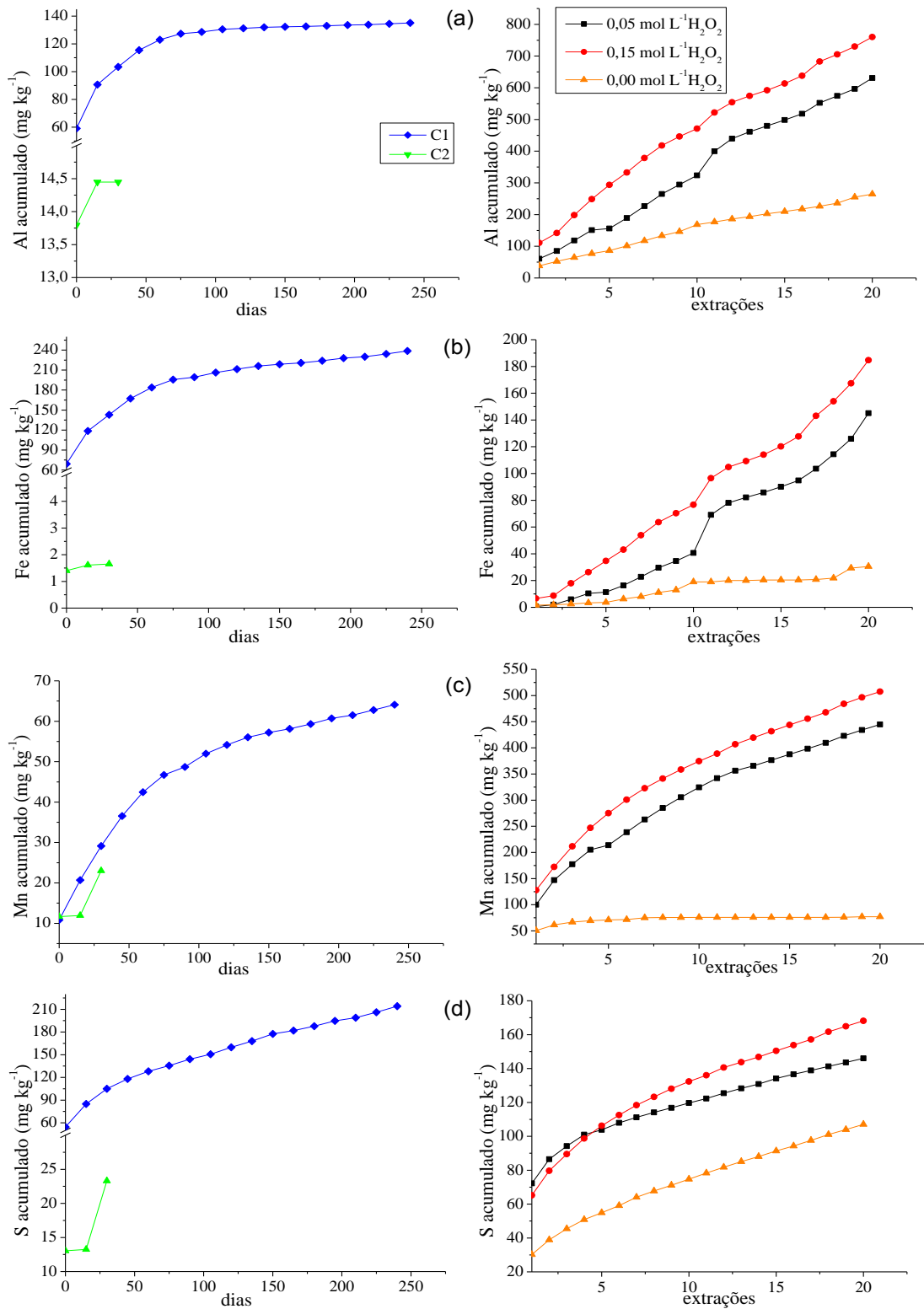


Figura 5: Teores totais de Al (a), Fe (b), Mn (c) e S (d) acumulado das lixiviações realizadas nas amostras C1 e C2 e também das extrações sucessivas realizadas para a amostra C2.

2.4- CONCLUSÕES

O teste dinâmico indicou a ocorrência da drenagem ácida nas amostras C1 e C2, correspondentes a pilha de estéril “Bota fora 4” da mina de urânio em Caldas – MG.

O pH durante a realização das lixiviações para as amostras C1 e C2 foi abaixo do limite estabelecido pelo CONAMA. Além disso, foram detectadas concentrações de Al, Fe, Mn e S nos lixiviados.

Pelas extrações sucessivas realizadas, não houve correspondência entre as mobilizações dos elementos nas extrações e nas pilhas de lixiviação, para a amostra C2.

LITERATURA CITADA

ABRAHÃO, W. A. P.; **Aspectos químicos e mineralógicos relacionados à geração experimental de drenagem ácida em diferentes geomateriais sulfetados**; Universidade federal de Viçosa; Tese (doutorado em Solos e Nutrição de Plantas); 125p; Viçosa-MG, 2002.

BRASIL, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução N° 430. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluente, altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA.** 13 de maio de 2011.

BRASIL; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. SECRETARIA - GERAL. Projeto RADAM BRASIL. **Folha SD. 23/24 Rio de Janeiro/Vitória; geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra.** Rio de Janeiro, 1983.

CIPRIANI, M.; **Mitigação dos Impactos Sociais e ambientais Decorrentes do Fechamento Definitivo de Minas de Urânio.** Tese (Doutorado em Geociências Administração e Política de Recursos Minerais) – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

CORRÊA, M. L. T.; **Métodos de análise e cinética de oxidação de sulfetos em amostras de rochas e sedimentos.** Universidade federal de Viçosa; Dissertação (mestrado em Solos e nutrição das plantas); 131p; 2000.

- 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, 212p. 1997.
- EVANGELOU, V. P.; **Pyrite oxidation and it's control**; New York: CRC, 1995. 293p.
- FAGUNDES, J. R. T.; **Balço Hídrico do Bota-Fora BF4 da Mina Osamu Utsumi, INB, como Subsídio para Projetos de Remediação de Drenagem Ácida.** Dissertação (Mestrado). Escola de Minas - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005.
- FERNANDES, H. M.; VEIGA, L. H. S.; FRANKLIN, M. R.; PRADO, V. C. S.; and TADDEI, J. F.; **Environmental impact assessment of uranium mining and milling facilities: A study case at the Poços de Caldas uranium mining and milling site, Brazil**; Journal of Geochemical Exploration, Vol. 52, pp. 161-173; 1995.
- FLORES, J. C. C.; **Fechamento de Mina: Aspectos Técnicos, Jurídicos e Socioambientais**; Tese (Doutorado em Geociências – Administração e Política de Recursos Minerais) – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- KEON, N. E.; SWARTZ, C. H.; BRABANDER, D. J.; HARVEYL, C.; HEMOND, H. F.; **Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluation mobility in sediments**; Environ. Sci. Technol; 35: 2778-2784; 2001.
- LEITE, C. M.; CARDOSO, L. P.; MELLO, J. W. V.; **Use of steel slag to neutralize acid mine drainage (AMD) in sulfidic material from a uranium mine**; R. Bras. Ci. Solo; 37:804-811; 2013.
- NÓBREGA, F. A.; LIMA, H. M.; LEITE, A. L.; **Análise de múltiplas variáveis no fechamento de mina – Estudo de caso da pilha de estéril BF-4, Mina Osamu Utsumi, INB-Caldas, Minas Gerais**; R. Esc. Minas, Ouro Preto; 61(2): 197-202, abr. jun. 2008.

- O'SHAY, T.; HOSSNER, L.R. & DIXON, J.B.; **A modified hydrogen peroxide oxidation method for determination of potential acidity in pyritic overburden**; J. Environ. Qual., 19:778-782, 1990.
- SOUBIÈS, F.; MELFI, A. J.; DELVIGNE, J.; SARDELA, I. A.; **Mobilidade do zircônio na bauxitização de rochas alcalinas do maciço de Poços de Caldas, Minas Gerais**; Revista Brasileira de Geociências; 21, 17-22; 1991.
- SOUZA, V. P.; **Drenagens ácidas do estéril piritoso da mina de Urânio de Poços de Caldas: Interpretação e implicações ambientais**; Dissertação (mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; São Paulo, 142p; 1995
- TEDESCHI, L. R. **Hidrogeoquímica e Hidrologia do Reservatório na cava da Mina Osamu Utsumi do Complexo Minerário-Industrial do Planalto de Poços de Caldas, Minas Gerais, MG**; Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos); Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental; Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 234 p; 2005.
- WABER, N.; SCHORSCHER, H.D. & PETERS, T.; **Hydrothermal and supergene uranium mineralization at the Osamu Utsumi mine, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil**; Journal of Geochemical Exploration; 45, 53-112; 1992.
- WENZEL, W. W.; KIRCHBAUMER, N.; PROHASKA, T.; STINGEDER, G.; LOMBI, E.; ADRIANO, D.; **Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure**; Analytica Chimica Acta; 436, 309–323; 2001.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar das duas áreas estudadas ter indicado a geração de drenagem ácida, apenas as amostras de Caldas apresentaram geração expressiva de drenagem ácida.

Ocorreram mobilizações de alguns elementos abordados nesse trabalho acima dos limites dos padrões estabelecidos pelo CONAMA, sendo que o As foi o principal elemento tóxico mobilizado, identificado em uma das amostras de Maracás.

Percebeu-se também no estudo realizado, que não houve uma concentração de H_2O_2 nas extrações sucessivas que fosse suficiente para simular ao mesmo tempo, de forma eficiente, a mobilização dos elementos ocorrida nas lixiviações. Para cada elemento foi necessário uma concentração específica de H_2O_2 na extração sucessiva.

O modelo sigmoidal de Boltzmann foi o que melhor se ajustou as concentrações mobilizadas dos elementos estudados para os métodos de colunas de lixiviação e extrações sucessivas.