

IGOR RODRIGUES DE ASSIS

**MITIGAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE ARSÊNIO, FERRO E
ENXOFRE E REVEGETAÇÃO DE SUBSTRATOS MINERADOS
EM ÁREA DE OCORRÊNCIA DE DRENAGEM ÁCIDA**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2006

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

T

A848m
2006

Assis, Igor Rodrigues de, 1980-

Mitigação da lixiviação de arsênio, ferro e enxofre e
revegetação de substratos minerados em área de ocorrência
de drenagem ácida / Igor Rodrigues de Assis. – Viçosa : UFV,
2006.

x, 90f. : il. ; 29cm.

Orientador: Luiz Eduardo Dias.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 82-90.

1. Recuperação de terra. 2. Revegetação. 3. Minas e recursos
minerais - Aspectos ambientais. 4. Degradação ambiental.
5. Arsênio. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

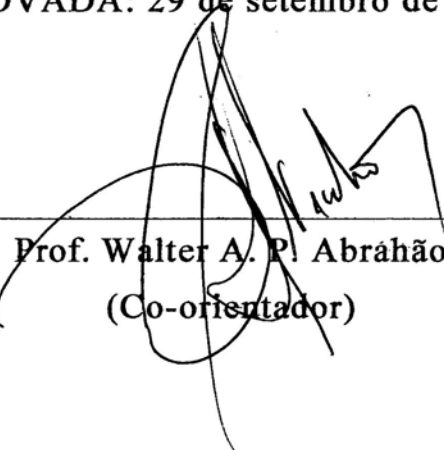
CDD 22.ed. 631.64

IGOR RODRIGUES DE ASSIS

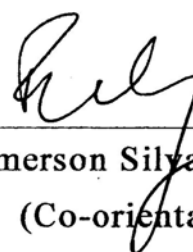
**MITIGAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE ARSÊNIO, FERRO E
ENXOFRE E REVEGETAÇÃO DE SUBSTRATOS MINERADOS
EM ÁREA DE OCORRÊNCIA DE DRENAGEM ÁCIDA**

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

APROVADA: 29 de setembro de 2006



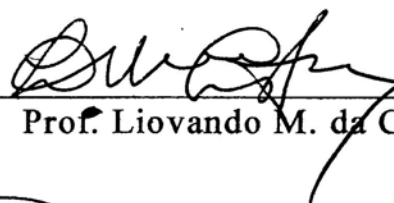
Prof. Walter A. P. Abráhão
(Co-orientador)



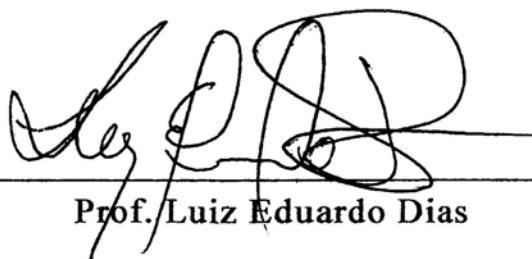
Dr. Emerson Silva Ribeiro Jr.
(Co-orientador)



Prof. Maurício P. F. Fontes



Prof. Liovando M. da Costa



Prof. Luiz Eduardo Dias
(Orientador)

À minha mãe *Elaine*

Ao amigo Marquinhos

Aos meus tios Paulo e Magda

À toda a minha família e amigos

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela sua presença em minha vida.

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

À Coordenação Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao professor orientador Luiz Eduardo Dias, pela amizade, pela paciência e pela dedicação na realização deste trabalho.

Aos professores Walter Antônio Pereira Abrahão, Jaime Wilson Vargas de Mello, Víctor Hugo Alvarez V., Maurício P. Ferreira Fontes e Liovando Marciano da Costa, pelos ensinamentos.

Ao conselheiro e grande amigo, que muito contribui para minha formação e principalmente para realização deste trabalho, sempre muito paciente e compromissado, Dr. Emerson Silva Ribeiro Jr.

Aos amigos Getúlio, Helga, Roseli, Tiago, Renato, Dalyson, Patrícia e Mariana pelas valiosas ajudas e pela amizade.

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

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

BIOGRAFIA

IGOR RODRIGUES DE ASSIS, filho de Márcio Mário de Assis e Elaine Rodrigues Pinto, nasceu em 22 de janeiro de 1980, na cidade de Araxá, Minas Gerais.

Em 2000, iniciou o Curso de Engenharia Agrícola e Ambiental na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, graduando-se em 2005. Foi bolsista de iniciação científica e monitor da disciplina construções rurais.

Em março de 2005, iniciou o Curso de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em 29 de setembro de 2006.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	vi
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1.2. OBJETIVOS	3
1.3. HIPÓTESES	3
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. CONCEITO DE DRENAGEM ÁCIDA	4
2.2. FATORES DETERMINANTES PARA OCORRÊNCIA DE DRENAGEM ÁCIDA	5
2.3. QUÍMICA REDOX DO FERRO E ENXOFRE E FORMAÇÃO DE SULFETOS	6
2.4. OXIDAÇÃO DOS SULFETOS DE FERRO	8
2.4.1. OXIDAÇÃO DOS SULFETOS DE FERRO PELAS BACTÉRIAS	10
2.5. TENDÊNCIA DE OXIDAÇÃO E NEUTRALIZAÇÃO	11
2.6. PRÁTICAS MITIGADORAS DE DRENAGEM ÁCIDA	12
2.7. BARREIRA GEOQUÍMICA	13
3. MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	17
3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	18
3.3. EXPERIMENTO EM LABORATÓRIO	19
3.3.1. MONTAGEM DOS LISÍMETROS	19

3.3.2. APLICAÇÃO DE ÁGUA	21
3.3.3. OBTENÇÃO DOS LIXIVIADOS	22
3.3.4. ANÁLISES QUÍMICAS DOS LIXIVIADOS	23
3.3.5. DESMONTAGEM DOS LISÍMETROS	23
3.4. EXPERIMENTO DE CAMPO (CTB2-2000)	25
3.5. ANÁLISE ESTATÍSTICA	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1. AVALIAÇÃO DO EXPERIMENTO EM LABORATÓRIO – LISÍMETROS	31
4.1.1. NEOFORMAÇÃO DE JAROSITA E, OU, NATROJAROSITA	31
4.1.2. AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DOS TRATAMENTOS	40
4.1.2.1. CAMADA DE COBERTURA	46
4.1.2.2. CAMADA SELANTE	49
4.1.2.3. CAMADA DE QUEBRA DE CAPILARIDADE	52
4.1.2.4. TRATAMENTOS ADICIONAIS À CAMADA DE QUEBRA DE CAPILARIDADE	54
4.1.2.5. EFEITOS GERAIS	56
4.1.2.6. CAMADA DE COBERTURA PARA REVEGETAÇÃO	66
4.2. AVALIAÇÃO DO EXPERIMENTO DE CAMPO	70
4.2.1. BIOMETRIA – AVALIAÇÃO DE 2003	72
4.2.2. BIOMETRIA – AVALIAÇÃO DE 2005	74
4.2.3. AVALIAÇÃO DAS ESPÉCIES	78
5. CONCLUSÕES	80
LITERATURA CITADA	82

RESUMO

ASSIS, Igor Rodrigues de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, setembro de 2006. **Mitigação da lixiviação de arsênio, ferro e enxofre e revegetação de substratos minerados em área de ocorrência de drenagem ácida.** Orientador: Luiz Eduardo Dias. Co-orientadores: Walter Antônio Pereira Abrahão, Emerson Silva Ribeiro Jr. e Jaime Wilson Vargas de Mello.

A exploração de minerais sulfetados apresenta grande risco ao ambiente quando estes são expostos à superfície. Nestas condições estes minerais são oxidados produzindo águas ácidas, que no caso da mineração, principal forma de exposição destes minerais, é conhecida como drenagem ácida de mina. Estas águas podem atingir o lençol freático e cursos d'água, com teores elevados de metais pesados (Pb, Cd, Ni, etc) e metalóides (As, B, etc) solubilizados pelo processo e deletérios para toda a cadeia trófica. Este trabalho teve como objetivo avaliar diferentes práticas mitigadoras de drenagem ácida e de revegetação por meio de experimentos em laboratório e em condições de campo. Para o experimento em laboratório, foram montados lisímetros com diferentes combinações de camadas de cobertura, de selamento e de quebra de capilaridade. Esta última com tratamentos adicionais, como uso de oxalato de sódio (selamento) e indução de formação de barreira geoquímica (neoformação de jarosita e, ou, natrojarosita). As camadas foram compostas por diferentes materiais, todos dispostos acima de uma camada do substrato sulfetado pouco intemperizado (B2), formando doze tratamentos mais testemunha (apenas o substrato B2), num esquema fatorial incompleto e delineamento em blocos casualizados. Foram aplicadas quantidades de água desionizada de acordo com o dobro da precipitação média mensal do município de Paracatu/MG. Este experimento teve duração de 24 meses, sendo obtidas, portanto, 24 amostras de lixiviado por unidade experimental, nas quais foram dosados os teores de As, Fe, S, Na e K, leitura do pH e quantificação do volume total

lixiviado a cada mês. Após término, os lisímetros foram desmontados, coletadas amostras do substrato B2 para verificação da neoformação de jarosita e, ou, natrojarosita e amostras da camada de cobertura para análises químicas no intuito de se avaliar o potencial para revegetação. Os melhores resultados, onde a lixiviação de As, Fe e S foram significativamente menores, foram obtidos nos tratamentos com a indução da barreira geoquímica, sendo constatada a presença de jarosita pelas técnicas de difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer. Embora tenham se obtido menores lixiviações de As, Fe e S com alguns tratamentos, nenhum destes foram eficazes em inibir a geração de acidez, ficando os valores de pH próximo a 3,0. A camada de cobertura teve pouca influência na lixiviação destes elementos, sendo o uso de argila mais indicado para revegetação, por apresentar menores teores de As. O uso de argila como camada selante propiciou melhores resultados (menores lixiviações), possivelmente pela sua capacidade em adsorver arsênio. A presença da camada de quebra de capilaridade foi de fundamental importância, por possivelmente promover um gradiente de umidade, pela diferença de textura, diminuindo significativamente as quantidades lixiviadas de As, Fe e S, mas o uso de oxalato de sódio nesta camada não teve efeito significativo, não apresentando diferença no volume lixiviado para todos os tratamentos analisados. As maiores lixiviações de Na e K foram para os tratamentos que receberam estes elementos para indução da formação da barreira geoquímica, sendo maior a lixiviação de Na, o que parece ter favorecido a formação de jarosita em detrimento a natrojarosita. O experimento de campo foi montado em março de 2000 com o objetivo de avaliar o efeito do substrato B1 (minério com baixo teor de sulfetos) e da argila como camadas selantes e camadas de cobertura para o crescimento de plantas. Foram montados quatro tratamentos com diferentes materiais compondo as camadas selante e superficial, nos quais foram plantadas mudas de nove espécies arbóreas e arbustivas. As avaliações consistiram de medições do diâmetro de colo e da altura das plantas. Foi determinado, ainda, o teor de arsênio disponível na camada de 0 a 20 cm de cada tratamento. A utilização da argila em ambas as camadas propiciou os melhores resultados, favorecendo o maior crescimento e a maior sobrevivência das plantas. A ausência deste material, também em ambas as camadas, propiciou a morte de todas as plantas, além de maior teor de arsênio disponível. Entre as espécies, destaca-se a *Acacia holosericea* com maior produção de biomassa e boa percentagem de sobrevivência. As espécies *Flemingia* sp., *Enterolobium timbauva* e *Acacia polyphylla* apresentaram as menores produções de biomassa.

ABSTRACT

ASSIS, Igor Rodrigues de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, September, 2006. **Mitigation of arsenic, iron and sulfur leachates and revegetation from mined substrates in acid mine drainage occurrence area.** Adviser: Luiz Eduardo Dias. Co-Advisers: Walter Antônio Pereira Abrahão, Emerson Silva Ribeiro Jr. and Jaime Wilson Vargas de Mello.

Sulfide mineral exploration shows large environmental risks when these materials are exposed to the surface. These minerals can be oxidized producing acid waters, known mining activities as acid mining drainage. These waters can reach the water table and channels, with high content of metals (Pb, Cd, Ni, etc.) and metalloids (As, B, etc), becoming solubilized by the process, and toxic to the food chain. The present work aimed to evaluate different acid drainage reducing practices and revegetation procedures, by laboratory and field experiments. In the laboratory experiment, lysimeters were tested with different combinations of cover, saddle and capillarity broken layers. For this last layer, additional treatments were used with sodium oxalic (saddle) and geochemical barrier induction (neof ormation of jarosite and, or natrojarosite). Layers were constructed with different materials, all placed over a low oxidized sulfide containing-substrate (B2), forming 12 treatments, plus the reference (B2 substrate), in a incomplete factorial casualised blocks design. The water application was carried out at twice the monthly rain amount, observed at Paracatu-MG. The experiment was carried out during 24 months, and leached waters were collected from each lysimeter every month, to quantify the total volume and to determine As, Fe, S, Na and K contents, and pH value. After the end of the experimental time, lysimeters were opened to collect samples from B2 substrate, aiming to verify jarosite and, or natrojarosite neof ormation and, from the cover layer, to determine chemical composition in terms of its revegetation potential. The best results the leachates showed

lower amount of As, Fe and S, were found with the geochemical barrier induction-treatments. Jarosite formation could be observed by Mössbauer spectroscopy. Although some treatments have produced lower amounts of As, Fe and S in the leachates, none of those reduced its acidity. The pH of the leachates remained close to 3.0. The cover layer had low influence to the metals leaching, but the use of clay produced better results, probably because its As adsorption capacity. The presence of capillarity broken layers is very important due, probably, to promote a humidity gradient, reducing the amounts the As, Fe and S in the leached. The use of sodium oxalic in this layer did not produce any significant effect, showing no difference among treatments in terms of the amount of leached. The greatest Na and K leaching were obtained with the treatments which received the addition of these elements to geochemical barrier induction, being more intensive Na leaching, favoring jarosite formation instead natrojarosite. The field experiment was set in March, 2000 with the aim to evaluate the effect of the B1 substrate (ore with low sulfide content) and clay as saddle and cover layers, to promote plant growth. Four treatments were set with different combinations of these materials forming the layers, and where shrubs and trees seedlings from nine species were planted. Height and stem diameter were determined along the experimental time. Superficial (0-20 cm) soil available As was also determinate for each treatment. The clay use in both layers showed better results, allowing more survival and growth for plants. The absence of clay in both layers resulted death for all species and more availability of As. Among species, outstanding performance was observed to *Acacia holosericea* with higher biomass production and good survival rate. *Flemingia* sp., *Enterolobium timabuva* and *Acacia polyphylla* showed lowers biomass production.

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A humanidade, para satisfazer suas necessidades e confortos e para se desenvolver, necessita explorar o ambiente em que vive produzindo, em contrapartida, diferentes impactos ambientais. Diferentemente da agricultura, da pecuária e outras atividades que impactam grandes áreas, a exploração mineral causa impacto pontual, em pequenas áreas, mas na maioria das vezes de elevada intensidade.

Em Minas Gerais, um dos principais problemas oriundos da mineração é a poluição de águas superficiais e subsuperficiais, decorrente, principalmente, da grande movimentação de materiais gerados pela atividade. Estes materiais podem conter minerais sulfetados (p.e. pirita) que, quando em contato com a água e o ar, oxidam-se liberando acidez ao sistema. Trata-se de um problema comum em algumas minerações, conhecido como *drenagem ácida*, que pode atingir rios e/ou lençol freático, com teores elevados de metais pesados (Pb, Cd, Ni, etc) e metalóides (As, B, etc), solubilizados pelo processo e deletérios para toda a cadeia trófica.

Atualmente, fazendo-se cumprir as leis existentes para proteção do meio ambiente, as empresas, após o término da exploração, são obrigadas a recuperar a área de acordo com um plano previamente estabelecido. No caso em questão, são de extrema importância os cuidados adicionais a serem tomados para esta recuperação devido à presença dos sulfetos metálicos. É necessário utilizar práticas mitigadoras que visem o isolamento deste material para reduzir o contato com a água e o ar, evitando ou reduzindo a formação da drenagem ácida. Se houver a formação, outras práticas são

necessárias como uso de barreira geoquímica para redução da mobilização dos produtos da oxidação de sulfetos e/ou uso de calcários para neutralização da acidez.

Além da pirita, existem outros minerais sulfetados, que ao oxidarem em ambiente ácido, podem ser facilmente solubilizados e liberar metais potencialmente tóxicos, como a calcopirita (CuFeS_2), tetraedrita $[(\text{Cu},\text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}]$, tenantita $[(\text{Cu},\text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}]$ e arsenopirita (AsFeS).

Dentre estes minerais, um dos que merece destaque é a arsenopirita, pois a oxidação desse mineral tem causado sérios problemas à saúde humana e animal, como na Índia - sul de Bangladesh (DAVE, 1996), fato que parece se repetir no Brasil (MATSCHULLAT et al., 2000). O arsênio é atualmente o primeiro da lista das 20 substâncias mais perigosas, de acordo com a *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*.

Os estudos sobre os problemas ambientais ocasionados pela contaminação por arsênio e pesquisas sobre sua dinâmica nos ciclos biogeoquímicos ainda são muito incipientes. No Brasil, tal problema já foi observado principalmente em regiões industriais e de mineração (MATSCHULLAT et al., 2000).

No estudo de práticas mitigadoras de drenagem ácida, os principais objetivos a serem alcançados são a diminuição da oxidação dos minerais sulfetados, a imobilização dos produtos desta oxidação e a neutralização da acidez gerada. Estas técnicas incluem tratamentos químicos como o uso de calcário, compostos orgânicos e outros materiais, bem como a construção de áreas alagadas e uso de camadas selantes, que podem ser utilizadas isoladamente ou em associação, dependendo das particularidades locais e os custos.

No fechamento das minas, o uso de práticas incorretas ou ineficazes poderá acarretar um processo contínuo de formação de drenagem ácida, que pode perdurar por muito tempo, causando sérios prejuízos a saúde humana. A utilização de práticas adequadas, no entanto, minimiza estes processos, podendo até mesmo cessar sua formação. Portanto, este trabalho visa testar diferentes tratamentos como práticas mitigadoras de drenagem ácida e de revegetação para estas áreas, buscando minimizar os passivos ambientes gerados pela atividade.

1.2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a avaliação de práticas mitigadoras de drenagem ácida e de revegetação por meio de experimentos, com lisímetros em laboratório e em condições de campo, com materiais oriundos do Morro do Ouro (Rio Paracatu Mineração) situado no município de Paracatu/MG.

1.3. HIPÓTESES

1. A aplicação de oxalato de sódio em uma fina camada de areia disposta acima do substrato sulfetado promove a formação de uma camada de selamento, dispersando o solo existente nesta camada, diminuindo o movimento descendente de água;
2. O uso de camadas com materiais mais grosseiros como camada de quebra de capilaridade, disposto logo acima do material sulfetado, diminui ou cessa a ascensão de metais para a camada de cobertura, que tem o objetivo de propiciar condições para o estabelecimento de plantas e da biota do solo;
3. A adição de potássio e sódio induz a formação de jarosita e, ou, natrojarosita (barreira geoquímica) consumindo parte da acidez do sistema e imobilizando parte dos metais e metalóides solubilizados por águas ácidas em decorrência da oxidação de materiais sulfetados;
4. O uso de camadas de selamento e cobertura propiciam melhores condições para o desenvolvimento de plantas, no campo, sobre áreas contendo sulfetos metálicos.

2. REVISÃO DE LITERATURA

A drenagem ácida de mina, embora recentemente bastante discutida, é um problema antigo, já tendo sido referida por Georgius Agrícola, em 1556, no seu trabalho “De Re Metallica”, versando sobre a atividade de mineração (ABRAHÃO, 2002).

2.1. CONCEITO DE DRENAGEM ÁCIDA

Segundo EVANGELOU (1995), designa-se drenagem ácida o processo no qual as águas que são drenadas de material sulfetado, ao dissolverem os sais produzidos pela oxidação deste tornam-se ácidas e com altas concentrações de sulfato e ferro. 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. É resultante de um processo que envolve tanto reações produtoras de acidez, pela oxidação dos sulfetos, quanto reações de dissolução de certos minerais, principalmente carbonatos, capazes de produzirem alcalinidade.

SHINOBE E SRACEK (1997) definem águas ácidas como águas de alcalinidade isenta de carbonatos (pH menor que 4,5) e com íons livres de ácidos fortes, tais como ácido sulfúrico.

O processo de geração de drenagem ácida, segundo SANTANA FILHO (2000), decorre de um conjunto de reações químicas, eletroquímicas e microbiológicas, que são desencadeadas a partir da exposição de corpos geológicos com presença de sulfetos ao oxigênio e à umidade. Como consequência, verifica-se uma série de fatores, podendo-se

destacar a produção de ácido sulfúrico, a queda de pH e o aumento da solubilidade e do risco de lixiviação de metais pesados.

Os bissulfetos de ferro são os principais geradores da drenagem ácida (SINGER E STUMM, 1970). Segundo MONTEIRO (1980), os sulfetos de Fe (pirita e marcassita) são os minerais mais abundantes e ocorrem em uma vasta gama de condições geológicas.

2.2. FATORES DETERMINANTES PARA OCORRÊNCIA DE DRENAGEM ÁCIDA

A presença de pirita ou marcassita (FeS_2) dentro de carvões, lignita ou em depósitos de sulfetos metálicos não pré-determina que a escavação das rochas vá produzir drenagem ácida (LANGMUIR, 1997). A quantidade e a natureza da pirita presente é um fator importante. Quando o carvão é formado em ambientes de água doce, é pobre em enxofre e quando formado em ambientes de água marinha, é rico no elemento devido às altas concentrações de sulfatos presentes nestes ambientes (LANGMUIR, 1997).

O segundo fator importante para ocorrência de drenagem ácida é o tamanho da partícula de FeS_2 . A produção de drenagem ácida foi um sério problema quando as partículas expostas de pirita eram de aproximadamente $0,25 \mu\text{m}$ de diâmetro na pirita “framboidal”. Isto correspondente a uma área superficial de $4,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (CARUCCIO et al., 1976). Para tamanhos de cristais entre 5 a $10 \mu\text{m}$ ($5 \mu\text{m} \equiv 0,24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), a produção de drenagem ácida era extremamente diminuída e se tornaram pouco significativas quando os tamanhos dos cristais excederam $400 \mu\text{m}$. O tamanho das partículas em carvões marinhos é menor que os de carvões lacustrinais (CARUCCIO E FERM, 1974).

Um terceiro fator determinante é a presença e proximidade das rochas calcáreas que podem neutralizar a acidez gerada.

Geralmente depósitos de sulfetos associados a metais de alto valor econômico também possuem importante quantidade de pirita. A pirita em depósitos de minérios hidrotermais é freqüentemente de granulometria grosseira e relativamente pouco reativa. Escavando e triturando a rocha para diminuir os tamanhos das partículas na extração do metal, aumenta-se vastamente a área da superfície da pirita e a expõe nas pilhas de rejeito para oxidação e intemperismo (LANGMUIR, 1997).

A quantidade de pirita exposta que ocorre acima ou abaixo do lençol freático é importante quando se determina o risco de ocorrência do processo. Acima do lençol freático, as taxas de oxidação são geralmente catalisadas por bactérias e podem ser

muito rápidas em pilhas de rejeito de granulometria fina. As taxas em materiais inutilizados (rejeitos) saturados de águas, ou depositadas abaixo do lençol freático, são geralmente mais lentas por causa da indisponibilidade de oxigênio livre (LANGMUIR, 1997).

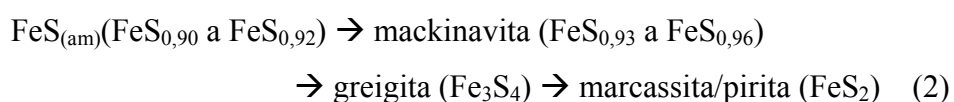
2.3. QUÍMICA REDOX DO FERRO E ENXOFRE E FORMAÇÃO DE SULFETOS

A pirita é o mais abundante mineral de sulfeto, ocorrendo na maioria dos tipos de formações geológicas. Seu polimorfo menos comum, marcassita, é usualmente formado próximo à superfície, em ambientes de baixas temperaturas. Termodinamicamente, a 25°C, a pirita é mais estável que a marcassita (EVANGELOU, 1995)

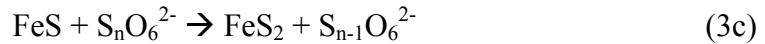
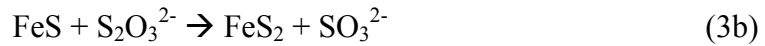
Segundo LANGMUIR (1997), a pirita e a marcassita não se nucleiam e precipitam diretamente de soluções, mas como resultado de sucessiva sulfetização de uma série de sulfetos de Fe(II) metaestáveis. Os resultados experimentais de SCHOONEN E BARNES (1991a, 1991b) sugerem que o FeS amorfo é inicialmente precipitado pela reação de Fe(II) dissolvido com sulfeto de hidrogênio:



A seqüência seguinte de sulfetos que conduzem à pirita/marcassita é:

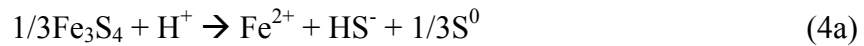


O processo envolve greigita se as condições estiverem levemente oxidativas, embora a greigita possa estar ausente sob condições altamente anaeróbicas. O enxofre presente como sulfato, sulfeto de hidrogênio ou bissulfeto está provavelmente pouco envolvido no processo de sulfetização, porque as taxas de sulfetização são muito lentas quando estas espécies fornecem o enxofre. Se as espécies metaestáveis de enxofre estiverem disponíveis como reagentes, entretanto, a transformação para marcassita ou pirita têm ordens de importância maior. Geralmente as reações de formação de FeS₂ que envolvem íons de polissulfetos, thiosulfatos e polithionatos podem ser descritas como:



A marcassita se forma a pH levemente abaixo de 5. Quando o pH é neutro, ácidos de polissulfetos indissociados dominam, enquanto que a pirita é favorecida a valores de pH acima de 6, quando os ânions de polissulfetos são as espécies principais. SCHOONEN E BARNES (1991a) ofereceram explicações detalhadas para o comportamento de cada complexo.

A dissolução da greigita, pirita e marcassita podem ser descritas como nas equações 4a e 4b:



Estas reações acima têm a mesma expressão de constante de equilíbrio, sendo

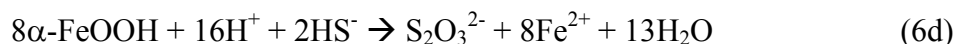
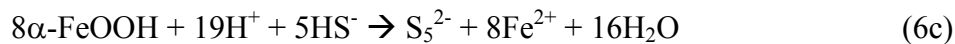
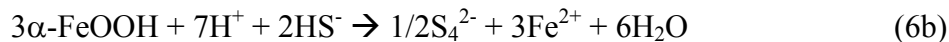
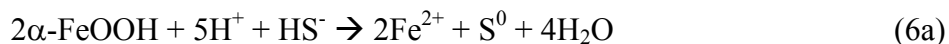
$$k_{eq} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}^+]} \quad (5)$$

facilitando a comparação de suas solubilidades. Os valores de K_{eq} baseados nas energias livres de formação são apresentados a seguir.

Sulfeto	pk_{eq}
FeS (amorfo)	2,96
FeS (mackinavita)	3,69
Fe_3S_4 (griegita)	4,28
FeS_2 (marcassita)	16,05
FeS_2 (pirita)	16,38

Oxihidróxidos de Fe(III) sedimentares, das quais a goethita é a mais comum, é a fonte de ferro para a maioria dos sulfetos ferrosos precipitados (LANGMUIR, 1997). PYZIK E SOMMER (1981) têm proposto inúmeros possíveis mecanismos de reação para a redução da goethita para FeS. Todos envolvem o reagente inicial HS^- , com produção de

Fe^{2+} e S^0 , íons polissulfetos ou thiosulfatos. Estas espécies assim reagem para formar os sulfetos de Fe(II). Suas reações iniciais são:



Assim, a reação completa envolvendo a goethita pode ser escrita:

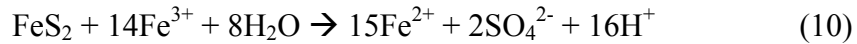
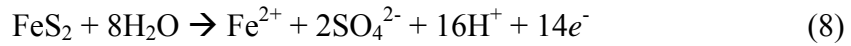


Portanto, em condições tropicais, o fator mais importante para a formação de sulfetos de ferro é a presença de enxofre e das condições redox. A presença do enxofre é mais acentuada quando a formação geológica da região se deu em condições marítimas.

A discussão sobre a formação de sulfetos até aqui apresentada baseia-se para ambientes de sedimentação comuns. No Morro do Ouro, particularmente, onde houve algum grau de metamorfismo das rochas sedimentares, a formação dos sulfetos se difere e é intimamente ligada a presença do ouro. A teoria mais aceita é a de que esforços tectônicos teriam induzido a migração de soluções saturadas em sílicas, resultando na formação de veios ou *boudins* silicosos. Nesta migração de soluções silicosas, Fe, As, S, Cu, Pb, Zn, carbonatos e Au teriam sido carregados e depositados com a sílica (ZINI et al., 1988). A formação de determinados minerais nestes veios foi governada, principalmente, pela afinidade geoquímica entre os elementos presentes.

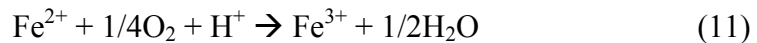
2.4. OXIDAÇÃO DOS SULFETOS DE FERRO

A oxidação da pirita, descrita por LANGMUIR (1997), ocorre primeiro em sua superfície exposta, onde o enxofre pirítico com valência (-1) é oxidado para sulfato (+6) e o ferro ferroso é liberado à solução. A estequiometria da meia reação de oxidação (Eq. 8) sugere que um mol de pirita produza 16 prótons. Entretanto, apenas com a completa reação de oxidação, a qual deve incluir um agente oxidante, pode fornecer uma válida reação estequiométrica (Eqs 9 e 10).



Dessa forma, se o O_2 é o agente oxidante, 2 moles de H^+ são produzidos para cada 1 mol de pirita. Em contraste, a oxidação pelo Fe^{3+} libera os mesmos 2 moles de sulfato e 16 moles de prótons para cada mol de pirita. Obviamente, é essencial saber qual reação domina quando o objetivo é prever a capacidade geradora de acidez de um sistema.

O próximo passo é a oxidação do ferro ferroso para férrico. A taxa da reação de oxidação do Fe(III)-pirita é, na verdade, limitado pela disponibilidade do Fe^{3+} , o qual ele mesmo depende da taxa de oxidação do Fe(II). Abaixo de pH 3, aproximadamente, a reação de oxidação total do Fe^{2+} é



A taxa abiótica desta reação é lenta. Acima de pH 3, aproximadamente, a oxidação de Fe^{2+} é então descrita pela reação total:



Na qual a taxa é aumentada rapidamente com o aumento do pH.

De acordo com a equação 10, tem-se a falsa impressão de que quando o Fe^{3+} passa a ser o oxidante da pirita, há maior geração de acidez. Porém, como 15 mols de Fe^{2+} também são produzidos, a oxidação do ferro ferroso consome 15 mols de H^+ quando apenas o oxigênio é o oxidante. O problema, nesta situação, é que após iniciada, o processo é auto-propagante, ou seja, de ciclo contínuo. Para que o Fe^{3+} seja o principal oxidante (Eq.10) ele deve predominar no ambiente e isso só ocorre quando o pH deste ambiente é menor que 3, portanto, nesta situação ocorrerá oxidação do Fe^{2+} consumindo H^+ , como descrito na eq. 11.

2.4.1. OXIDAÇÃO DOS SULFETOS DE FERRO PELAS BACTÉRIAS

Geralmente as taxas naturais de oxidação são muito mais rápidas que as taxas abióticas laboratoriais.

A oxidação bacteriana do enxofre e do ferro se desenvolve no local oxidado das interfaces redox. Elas são importantes especialmente porque catalisam, e assim aceleram extremamente as reações que são termodinamicamente favorecidas, mas podem ser abioticamente lentas. As Thiobactérias, oxidantes do enxofre, são todas aeróbicas e autótrofas. A Thiobactéria pode oxidar o enxofre de sulfetos, proteínas ou o enxofre elementar, produzindo sulfato e acidez. Dentre suas espécies individuais, estão a *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Ferrobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Elas podem crescer em, e produzir acidez tão grande quanto H₂SO₄ a 10 % (v/v) (pH = 0) (MANAHAN, 1994). KARAMENKO (1969) notou que o ferro, dissolvido da pirita, era duzentas vezes maior quando na presença de bactérias. BAAS BECKING et al. (1969) relataram que quando a pirita foi colocada em água desionizada com pH 6,2, após 24 horas sem bactéria, o pH era 3,1 e Eh = +650 mV. Entretanto, quando as Thiobactérias estavam presentes, o pH decresceu abaixo de 2 e o Eh elevou-se a +860 mV. Por requererem oxigênio, as Thiobactérias são mais importantes para a oxidação do enxofre acima do lençol freático, assim como em rejeitos de minas. Elas catalisam a oxidação do enxofre particularmente onde o oxigênio é o principal oxidante.

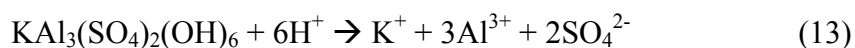
Todas as bactérias que oxidam o ferro são aeróbicas e são ainda autótrofas, heterotróficas ou facultativas. As bactérias específicas são: autótrofas, *Gallionella*; heterotróficas, *Sphaerotilus*, *Siderocapsa* e *L. Crassa*; facultativas, *Crenothrix*, *Polyspora* e algumas *Leptothrix*. O pH favorito é de 5 a 8, o mesmo nível nos quais as taxas das reações inorgânicas são também rápidas, e o produto da oxidação é precipitado como óxidos de ferro. Muitas das bactérias são filamentosas e podem acumular acima de 500 vezes seus pesos celulares em precipitados de óxidos de ferro. (Elas também oxidam o Mn²⁺ para MnO₂). Elas são encontradas onde quer que elas possam alcançar o Fe²⁺ em ambientes oxidantes das interfases redox. Sob condições ácidas, a bactéria oxidante do ferro pode ter um aumento da velocidade de oxidação do Fe(II) acima de 10⁶ vezes (TAYLOR et al., 1984a).

2.5. TENDÊNCIA DE OXIDAÇÃO E NEUTRALIZAÇÃO

Águas ácidas de minas que são formadas pela oxidação da pirita na zona saturada evolui muito diferentemente das que se desenvolvem em materiais insaturados acima do lençol freático. Em seus estudos sobre águas ácidas em áreas de carvão betuminosos do oeste da Pensilvânia, GANG E LANGMUIR (1974) notaram que o Fe(II) advindo da oxidação da pirita permaneceu amplamente inoxidado em águas subterrâneas. Uma vez que a água subterrânea tenha sido descarregada dentro dos córregos, a oxidação do Fe(II) baixou os valores de pH dos córregos, fazendo das águas deste curso d'água mais intempéricas aos materiais geológicos.

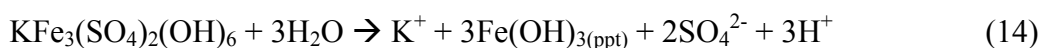
A pirita em pilhas de carvão e rejeitos geralmente possui menor granulometria e deste modo é muito mais reativa do que a pirita em rochas não perturbadas em zona saturada. Sobre estas condições, quando o Fe^{3+} e o O_2 estão prontamente disponibilizados como oxidantes, a decomposição do FeS_2 catalisado pela Thiobactéria é grandemente acelerada. O resultado é frequentemente valores de pH de 0 a 2 e a acumulação de extraordinárias concentrações de ferro total e sulfato. Por exemplo, nos experimentos com coluna de lixiviação envolvendo carvão do leste dos Estados Unidos, HELZ et al. (1987) relataram que os lixiviados possuíam valores de pH abaixo de 2, e continham aproximadamente $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ de ferro total (5.600 mg kg^{-1}) e $0,2 \text{ mol kg}^{-1}$ de sulfato total (aproximadamente $20.000 \text{ mg kg}^{-1}$).

As altas concentrações de alumínio (e sílica) em córregos com elevada acidez, em rejeitos sulfídicos e pilhas, derivam do intemperismo dos minerais aluminossilicatados. A argila caulinita, por exemplo, é comum abaixo do subsolo das jazidas de carvão da Pensilvânia (GANG E LANGMUIR, 1974). Acima de pH aproximadamente 4,6, as concentrações máximas de alumínio são provavelmente limitadas pelas solubilidades da gibbsita microcristalina e/ou do $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo (NORDSTROM E BALL, 1986). O alumínio dissolvido aumenta com o decréscimo do pH quando este possui valores menores que aproximadamente 4,6. Este aumento, freqüentemente paralelo a um aumento no sulfato, sugere que o alumínio é não reativo por não se ligar ao sulfato. Entretanto, sob condições ácidas, concentrações de alumínio podem algumas vezes serem limitadas pelas solubilidades de minerais de sulfato, como a alunita.



Os minerais alunita e jarosita (e os outros sulfatos secundários) se formam, em parte, por causa da evaporação de águas concentradas nos poros e capilares em materiais piríticos, e ainda a profundidades em rejeitos saturados (DUBROVSKY et al., 1985). O grupo de minerais alunita-jarosita também ocorre em zonas de intemperismo nos topos dos depósitos de sulfetos (SCOTT, 1987) e em sedimentos de lagos hipersalinos ácidos (ALPERS et al., 1992).

Os sulfatos de alumínio (por exemplo, alunita, alunogen, basaluminita) não diminuem significativamente os valores de pH. Entretanto, os sulfatos férricos e ferrosos (por exemplo, coquimbita, jarosita, melanterita e szomolnokita) são ácidos o suficiente para diminuir os valores de pH, podendo sustentar valores próximos a 3, ou menos, até que eles sejam dissolvidos. O maior pH esperado quando a jarosita está presente provavelmente reflete o equilíbrio deste com óxidos de ferro, podendo coexistir, a jarosita e o hidróxido de ferro, em tais sistemas como mostrado na equação 14.



2.6. PRÁTICAS MITIGADORAS DE DRENAGEM ÁCIDA

Existe uma série de práticas que visam atenuar o problema da drenagem ácida em solos e substratos, tendo todas elas o mesmo princípio, que é o de conter ou reduzir a oxidação dos minerais sulfetados. Segundo LOGAN (1992), as práticas mitigadoras podem ser agrupadas em obras de engenharia ou obras ecológicas.

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

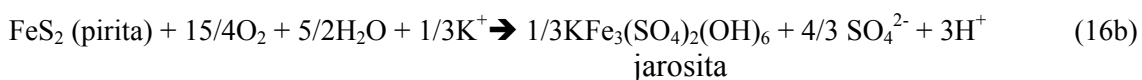
reduzir a mobilidade de elementos potencialmente tóxicos seria um exemplo de técnica de transformação química de solo-substrato quimicamente degradado.

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

2.7. BARREIRA GEOQUÍMICA

Barreira geoquímica consiste na indução de precipitação química com possível adsorção de ânions e/ou troca de cátions, impedindo o fluxo de elementos no ciclo geoquímico. Neste trabalho, consiste na indução de formação do mineral jarosita e/ou natrojarosita. A jarosita é um mineral bastante comum em solos tiomórficos, presentes na região costeira de todo o mundo, inclusive na do Brasil (RESENDE, 1988). Ela é formada da oxidação de compostos piritosos, quando o ambiente é, por alguma razão, drenado e esses compostos entram em contato com o oxigênio atmosférico. A jarosita é formada e se torna estável em detrimento aos óxidos de ferro, em baixo pH (aproximadamente de 2 a 4) num sistema Fe-S-O quando o Eh é alto o suficiente para que o Fe^{3+} seja a forma dominante relativa ao Fe^{2+} (FANNING E FANNING, 1989), conforme a Figura 1.

RESENDE (1988), ao discutir gênese de solos tiomórficos, apresenta resumidamente as reações de oxidação da pirita, mostrando primeiro a reação completa chegando a hidróxido de ferro (Eq. 16a) e em seguida uma alternativa para a formação de jarosita (Eq. 16b):



Nota-se na eq. 16a que para cada mol de pirita oxidado, são liberados ao meio 4 mols de H^+ . Já na eq. 16b para cada mol de pirita são liberados ao meio apenas 3 mol de H^+ , onde a formação de jarosita é responsável pela “captura” de acidez do sistema, sendo que o mineral neoformado pode retirar do sistema, além do H^+ , algum(ns) metal(is) pesado(s) presente(s) em solução.

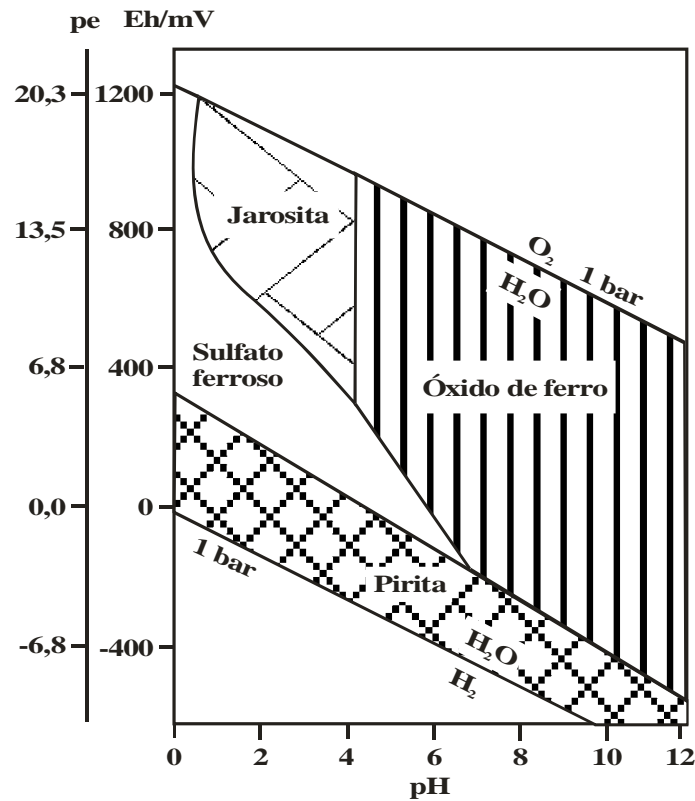


Figura 1 – Diagrama Eh-pH mostrando o campo de estabilidade para os constituintes encontrados em solos ácidos sulfetados, assumindo $pFe = 4$, $pSO_4 = 2,3$ e $pK^+ = 3,3$ (adaptado de FANNING E FANNING, 1989).

A oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} é de natureza microbológica (EVANGELOU, 1995; CARUCCIO E GEIDEL, 1996) e para solos hidromórficos de mangue no Brasil, a presença de matéria orgânica parece de fundamental importância para o sistema (RESENDE, 1988), enquanto para condições de substratos piritosos de áreas mineradas, essa condição já não parece capital para o sistema (FORTIN et al., 1996).

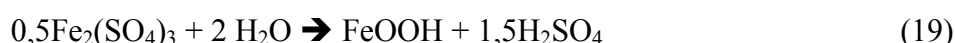
FANNING E BURCH (1997), associando solos ácidos sulfetados à problemas ambientais, caracterizaram detalhadamente a formação de jarosita a partir da oxidação de pirita e formação de sais de sulfato de ferro:



Quando a pirita é colocada em contato com o oxigênio sofre oxidação. Sob condições ácidas, o produto inicial esperado da reação com ácido sulfúrico é o sulfato ferroso.



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

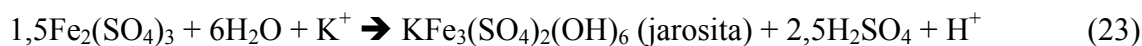
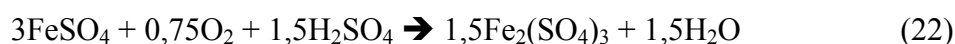


A hidrólise de 1 mol de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ produz 2 mols de FeOOH (goethita ou lepidocrocita)



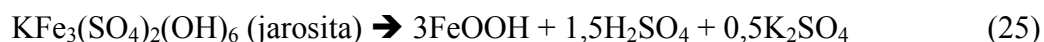
A soma das reações 18 e 19 mostram a oxidação e hidrólise do sulfato ferroso para formar novos minerais como goethita ou leptocrocita. Na equação 20, um mol de H_2SO_4 é produzido a partir de um mol de FeSO_4 oxidado e hidrolizado.

Alternativamente pode-se produzir jarosita a partir da oxidação da pirita e do sulfato ferroso (Eq. 20 e 21).



O $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ pode ser parcialmente hidrolisado para a formação da jarosita (Eq. 23). Observando-se a eq. 24, assumindo que o H^+ a direita não está associado ao SO_4^{2-} , é consumido na reação do intemperismo de algum mineral presente no sistema para a liberação do K^+ , somente 1/3 de mol de H_2SO_4 é produzido por mol de FeSO_4 ,

diferentemente do mol produzido por FeSO_4 quando o produto final é FeOOH (Eq. 20). Porém, como a jarosita pode ser uma “armazenadora” de acidez, a reação em ambiente menos ácido (Fig. 1) pode seguir segundo a eq. 25:



Neste caso 1,5 mol adicionais de H_2SO_4 podem ser liberados de 3 mol de Fe, se a jarosita dissolver-se e precipitar-se como FeOOH .

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

Além do fato de que na formação da jarosita, parte da acidez do sistema ser consumida, metais pesados podem ser retirados do sistema, como chumbo e prata, ou elementos deletérios ao ambiente como o próprio arsênio, co-precipitando com a jarosita em sua formação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área em estudo está localizada no Morro do Ouro, nas proximidades da área urbana do município de Paracatu, no Estado de Minas Gerais. Atualmente ouro e prata são explorados pela empresa Rio Paracatu Mineração (RPM). Predominam na região rochas sedimentares de ambiente marinho raso a profundo das formações Vazante e Paracatu, pertencentes à borda oeste do grupo geológico Bambuí, e são caracterizadas por depósitos miogeossinclinais bordejando o Cráton São Francisco (COSTA et al., 1970).

A rocha explorada como minério constituiu-se de um filito grafitoso argilo-silto-arenoso, com aspecto rítmico pela alternância de lâminas silto-arenosas claras e argilo – grafitosas escuras com veios ou “*boudins*” de quartzo. Quando pouco intemperizada, sua cor é cinza-escura com lâminas claras; porém quando intemperizada, é sericítico e exibe cores de oxidação cinza amarelado (DANIEL, 2000).

O filito é constituído, principalmente, de muscovita (50 %) e quartzo (45 %); acessoriamente ocorrem carbonatos (2 %), plagioclásio (1 %), turmalina, leucoxênio e epidoto. Os opacos são representados por pirita, arsenopirita, pirrotita, galena, blenda, calcopirita, ouro, magnetita, ilmenita e hematita (RIBEIRO JR, 2002).

O clima da região, segundo SOUZA (1978), é do tipo tropical de altitude, com período seco no inverno, de abril a setembro, e o período chuvoso ocorrendo no verão, de outubro a março. A temperatura média anual está em torno de 22 °C. A pluviosidade média anual varia entre aproximadamente 900 e 1.350 mm. Predomina na região a

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

3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Nos experimentos foram utilizados os seguintes materiais:

- *Substrato CTB1(B1)*: é o minério (filito) contendo teores de sulfetos da ordem de $3,0 \text{ g kg}^{-1}$, com granulometria de calhau a argila, bastante intemperizado, sendo hoje encontrado em menor quantidade.
- *Substrato CTB2(B2)*: é o minério (filito) contendo teores de sulfetos da ordem de $10,0 \text{ g kg}^{-1}$, com granulometria de calhau a argila, pouco intemperizado. Este material possui maior quantidade de sulfetos e, portanto, apresenta maior risco de produzir drenagem ácida.
- *Laterita*: material composto por concreções ferruginosas, passado por peneira de 4,0 mm, encontrado em alguns locais dentro da área de estudo.
- *Solo*: horizontes B e C de um Latossolo Vermelho-Amarelo, passado por peneira de 4,0 mm, também encontrado dentro da área de estudo, próximo à barragem de rejeito.
- *Brita*: brita calcárea com granulometria entre 10,0 e 20,0 mm.

As características químicas e físicas de amostras coletadas na mesma área de estudo, descritas por RIBEIRO JR. (2002), são apresentadas nos Quadros 1 e 2.

Quadro 1. Características químicas de amostras de solo e de minério, coletadas na área de estudo (RIBEIRO JR., 2002)

Amostra	pH H ₂ O	P ^{1/}	K ^{1/}	Ca ^{2+ 2/}	Mg ^{2+ 2/}	Al ^{3+ 2/}	H + Al ^{3/}
		-----mg dm ⁻³ -----		-----cmol _c dm ⁻³ -----			
Solo	4,72	1,8	25	0,37	0,60	1,20	3,30
B1	4,18	4,6	9	0,07	0,06	0,24	0,40
B2	4,04	56,6	1	0,08	0,68	9,60	12,28

^{1/} Extrator Mehlich 1

^{2/} Extrator KCl 1 mol/L

^{3/} CTC a pH 7,0 extraída com acetato de cálcio 1 mol/L
Solo – Horizonte B do Latossolo Vermelho-Amarelo.

Quadro 2. Características físicas de amostras de solo e de minério, coletadas na área de estudo (RIBEIRO JR., 2002)

Amostra	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Solo	Dens. Aparente ^{1/}	Equiv. de Umidade ^{1/}
	-----%				g cm ⁻³	%
Solo	1	2	38	59	1,18	37,95
B1	18	7	73	2	-	20,75
B2	51	11	37	1	-	18,25

^{1/} EMBRAPA (1997)

Solo – Horizonte B do Latossolo Vermelho-Amarelo

3.3. EXPERIMENTO EM LABORATÓRIO

Este experimento foi implantado na sala de lisímetros do DPS/UFV, que possui sistema de iluminação, ventilação forçada de ar e abastecimento de água desionizada.

3.3.1. MONTAGEM DOS LISÍMETROS

Foram confeccionados lisímetros (Figura 2) de vidro temperado de 6,0 mm de espessura com seção de 20,0 cm de largura por 20,0 cm de profundidade e 100,0 cm de altura, com o fundo inclinado, a fim de facilitar a saída de água, e forrado na base com lã de vidro para evitar a perda de material sólido.

Diferentes combinações de camadas de cobertura, selante e de quebra de capilaridade, compostas com os materiais citados e dispostos acima de uma camada do material B2, formaram os diferentes tratamentos que foram avaliados neste experimento (Quadro 3). O uso de vidro temperado na confecção dos lisímetros permitiu que as interfaces de contato entre as diferentes camadas fossem facilmente visíveis. O tratamento um ou testemunha compreendeu apenas do substrato B2.

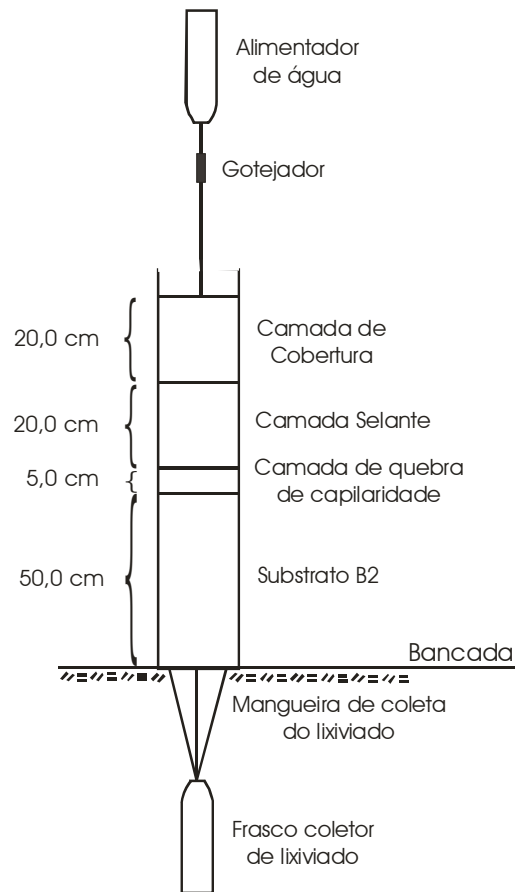


Figura 2. Esquema geral dos lisímetros.

Quadro 3. Descrição dos diferentes tratamentos utilizados nos lisímetros

Tratamento	Identificação	Camada		
		Cobertura	Selante	Quebra de Capilaridade
1	(-)	-	-	-
2	(So/So/-)	Solo	Solo	-
3	(So/So/AOSBG)	Solo	Solo	Areia + O.S. + BG ^{1/}
4	(So/B1/AOS)	Solo	Substrato B1	Areia + O.S. ^{2/}
5	(B1/So/-)	Substrato B1	Solo	-
6	(B1/B1/-)	Substrato B1	Substrato B1	-
7	(B1/B1/A)	Substrato B1	Substrato B1	Areia
8	(B1/B1/ABG)	Substrato B1	Substrato B1	Areia + BG
9	(B1/B1/AOSBG)	Substrato B1	Substrato B1	Areia + O.S. + BG
10	(SoB1/Lt/Br)	Solo + B1	Laterita	Brita ^{3/}
11	(SoB1/Lt/AOS)	Solo + B1	Laterita	Areia + O.S.
12	(SoB1/B1/Br)	Solo + B1	Substrato B1	Brita
13	(SoB1/B1/AOS)	Solo + B1	Substrato B1	Areia + O.S.

^{1/}Barreira geoquímica

^{2/}Oxalato de sódio

^{3/}Brita calcárea

Foram montados, portanto, doze diferentes tratamentos mais a testemunha, com três repetições, perfazendo um total de 39 unidades experimentais (lisímetros) num esquema fatorial incompleto em blocos casualizados.

Os lisímetros foram preenchidos com os materiais referentes aos diferentes tratamentos. Foi adicionado, primeiramente, 30,0 kg de B2 em todos os lisímetros formando uma camada de aproximadamente 50,0 cm. Para a camada de cobertura foram adicionados 20,0 kg do respectivo material (Solo ou substrato B1).

Os tratamentos três, quatro, sete, oito, nove, onze e treze receberam, na camada de quebra de capilaridade, areia (2,0 kg por coluna \cong 5,0 cm de altura).

Os tratamentos três, quatro, nove, onze e treze receberam, na camada de quebra de capilaridade, oxalato de sódio (2,0 g kg⁻¹ de areia solubilizados em água).

Os tratamentos três, oito e nove receberam, na superfície do substrato B2, NaCl + KCl (Na + K = 2 % (m/m)). Valor aplicado para 3,0 kg do substrato B2, correspondente a aproximadamente 5,0 cm de altura na coluna (30,0 g de NaCl e 30,0 g de KCl por coluna) para a formação da barreira geoquímica. A quantidade de NaCl e KCl foi determinada de acordo com os resultados de experimento realizado anteriormente ao experimento com lisímetros, onde, de acordo com análises químicas, foi identificada possível maior quantidade de jarosita e, ou, natrojarosita neoformadas. Neste experimento foram testadas diferentes quantidades destes reagentes, visando maior neoformação destes minerais.

Nos tratamentos que receberam brita, foram pesados 4,0 kg deste material por coluna, correspondendo a uma camada de aproximadamente 5,0 cm de altura.

No tratamento dois foram pesados 30,0 kg de solo para a formação da camada selante e de cobertura. No tratamento seis, foram pesados 40,0 kg do substrato B1, para a confecção das mesmas camadas.

Para confecção da camada selante, foram pesados 15,0 kg de solo e laterita e 20,0 kg de substrato B1, para os devidos tratamentos, de acordo com o Quadro 3.

Os tratamentos dois e seis foram montados dois meses após os demais e portanto possuem vinte e dois meses de lixiviação, e não vinte e quatro como os demais.

3.3.2. APLICAÇÃO DE ÁGUA

No primeiro mês de aplicação de água, foi adicionada quantidade suficiente para obtenção de 2 litros de lixiviado, promovendo assim uma pré-lavagem do material. Em

seguida, foram aplicadas quantidades relativas ao dobro da precipitação média mensal do município de Paracatu/MG, calculadas através das normais climatológicas. Os dados de precipitação média mensal e quantidade de água desionizada mensal aplicada nos lisímetros são apresentados no Quadro 4.

Quadro 4. Precipitação média mensal do município de Paracatu/MG e quantidades de água aplicadas nos lisímetros a cada mês

MÊS	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Precipitação												
Média (mm)	239	206	164	47	25	5	5	20	33	82	217	307
Volume^{*/}												
aplicado (L)	19,12	16,48	13,12	3,76	2,0	0,4	0,4	1,6	2,64	6,56	17,36	24,56

^{*/} Área do lisímetro = 0,04 m² (20 x 20 cm).

Montou-se um sistema de aplicação de água semi-automatizado. Do reservatório de água desionizada localizada na sala de lisímetros, foi bombeada água para garrafas tipo *pet* fixadas no teto da sala, em posição invertida, através de um orifício feito na base da garrafa. Na outra extremidade da garrafa foi fixado gotejadores (gotejador de soró) para que a água pudesse ser aplicada nos lisímetros, por gravidade, em um período médio de 12 horas/dia, com pequena vazão, diminuindo assim o efeito parede (Fotografia 1).

A quantidade de água aplicada em cada mês foi estabelecida de forma que a totalidade fosse aplicada em aproximadamente 20 dias, ficando assim, os 10 dias finais de cada mês sem aplicação, para que o excesso de água pudesse ser drenado.

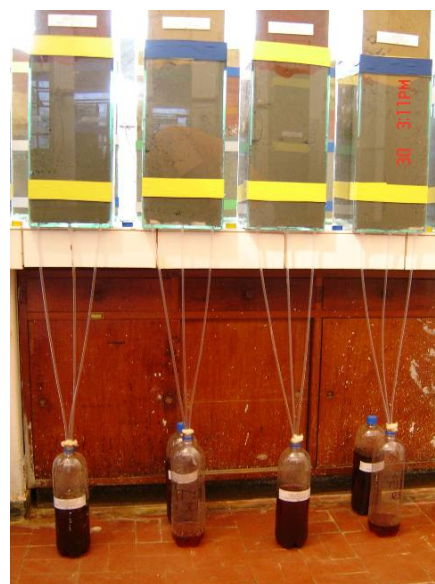
3.3.3. OBTENÇÃO DOS LIXIVIADOS

As soluções de lixiviado foram obtidas mensalmente, durante 24 meses seguidos. Os lixiviados foram coletados em garrafas tipo *pet* de 2 litros (primeira garrafa) previamente lavadas (Fotografia 2). Nos meses em que as quantidades aplicadas de água foram superiores a 2 litros, após o quase enchimento da primeira garrafa de coleta, esta era rapidamente retirada, homogeneizada, e após a quantificação do volume, uma alíquota corresponde a 10 % era transferida para uma segunda garrafa tipo *pet* que também recebeu as demais alíquotas sempre após novo enchimento da

primeira garrafa. Nos meses em que as quantidades aplicadas de água foram superiores a 20 litros, a alíquota transferida para a segunda garrafa foi de 5 %. Estas alíquotas foram estabelecidas de forma a não encher a segunda garrafa. Após término da lixiviação do corrente mês, a segunda garrafa, que recebeu as alíquotas, era homogeneizada e uma nova alíquota tomada para realização das análises químicas.



Fotografia 1. Lisímetros com sistema de aplicação de água e coleta de lixiviado.



Fotografia 2. Coleta do lixiviado.

3.3.4. ANÁLISES QUÍMICAS DOS LIXIVIADOS

As amostras das soluções lixiviadas foram dosadas quanto aos teores de arsênio, ferro e enxofre, por espectrometria de emissão atômica em plasma induzido – ICP-OES (nos comprimentos de onda 193,696; 259,939 e 181,975 nm para As, Fe e S, respectivamente), sódio e potássio por espectrofotometria de chama e leitura de pH com uso de peagâmetro. Ao final, de posse dos valores dos volumes lixiviados, foram calculadas as quantidades destes elementos que foram drenados em cada lisímetro.

3.3.5. DESMONTAGEM DOS LISÍMETROS

Após o período de lixiviação de 24 meses, os lisímetros foram desmontados retirando-se a face frontal do mesmo, de maneira a expor os materiais para a retirada de amostras (Fotografia 3). Nos tratamentos três, oito e nove (presença de BG) e também no tratamento um, foram retiradas amostras grosseiras - calhaus - (Fotografia 4) nos

20,0 cm superiores do substrato B2. Foram coletadas amostras das três repetições de cada um destes tratamentos e misturadas para se obter uma amostra por tratamento. As amostras grosseiras foram raspadas - onde se encontrava material de coloração alaranjada, cor característica da jarosita - moídas em almofariz de ágata, secas a 60°C em estufa de circulação forçada, e colocadas em funil de separação com bromofórmio (densidade = 2,81 g cm⁻³) para concentração dos minerais de densidade superior a 2,81, como jarosita (3,09), natrojarosita (3,09), pirita (5,01) e arsenopirita (6,07). Os funis de separação foram colocados em banho ultra-sônico por vinte minutos para desagregação de possíveis agregados com minerais mais leves, como a muscovita, por exemplo. Após o banho ultra-sônico, os funis foram deixados em repouso por 48 horas e posteriormente o material decantado retirado, filtrado, seco e devidamente acondicionado. As amostras concentradas foram, em seguida, submetidas às análises de difratometria de raios-X e espectroscopia Mössbauer. A difração de raios-X foi realizada com varredura de 4 a 70 graus 2θ, tudo de cobalto, na velocidade de 3,0 graus 2θ/min.

Em todos os lisímetros, na camada de cobertura, foram retiradas amostras que foram posteriormente preparadas e digeridas por ataque ácido (água régia, ácido fluorídrico, ácido nítrico e ácido clorídrico), segundo metodologia proposta por ZAMBELLO (1999) para quantificação dos teores totais de arsênio, ferro e enxofre, por espectrometria de emissão atômica em plasma induzido – ICP-OES. Foram também dosados os teores disponíveis de ferro e arsênio com uso do extrator Mehlich-III, segundo MEHLICH (1984), e enxofre disponível com o extrator Ca(H₂PO₄)₂, 500 mg L⁻¹ de P, em HOAc 2 mol L⁻¹, segundo metodologia proposta por ALVAREZ V. et al. (2001), e dosados por espectrometria de emissão atômica em plasma induzido – ICP-OES.



Fotografia 3. Desmontagem dos lisímetros após 24 meses de lixiviação.



Fotografia 4. Amostras do B2 (calhau) coletadas para posterior concentração e análises mineralógicas.

3.4. EXPERIMENTO DE CAMPO (CTB2-2000)

O experimento de campo foi instalado para avaliar principalmente práticas para revegetação de áreas que contêm sulfetos metálicos e não propriamente a mitigação de drenagem ácida. Foi montado em março de 2000 com o objetivo de avaliar o efeito do substrato B1 e do solo como camadas selantes e camadas de cobertura para o crescimento de plantas (Quadro 5). Trata-se de combinações destes materiais dispostos sobre o substrato B2. Foram construídas quatro faixas de cinco metros de largura e vinte metros de comprimento, sendo o restante da área utilizada para recomposição vegetal (Figura 3 e Fotografia 5). No mês de maio de 2000 foi iniciado o monitoramento do experimento.

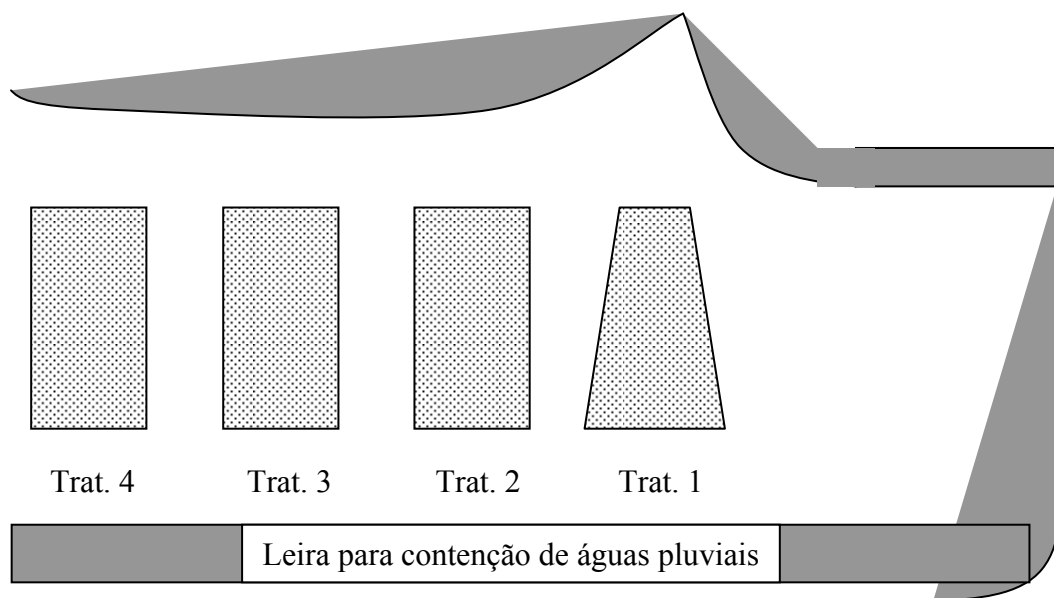


Figura 3. Esquema da disposição dos tratamentos do experimento CTB2-2000.

Quadro 5. Descrição dos tratamentos implantados no experimento CTB2-2000

Trat.	Camada superficial	Camada selante
1	50 cm de B1 com calagem	30 cm de B1 compactado
2	25 cm de B1 com calagem + 25 cm de solo com calagem	30 cm de B1 compactado
3	50 cm de B1 com calagem	20 cm de B1 + 20 cm de solo com calagem e compactação
4	25 cm de B1 com calagem + 25 cm de solo com calagem	20 cm de B1 + 20 cm de solo com calagem e compactação

Colocou-se sobre os tratamentos e em linhas de 1,0 m de largura oito plantas (espaçadas de 1,0 m uma da outra) de nove espécies de árvores e arbustos de diferentes leguminosas (Quadro 6) com três repetições, utilizando-se de uma adubação inicial na cova (30,0 cm de largura por 40,0 cm de profundidade) de 150,0 g de fosfato natural, 50,0 g de KCl e 1,0 L de esterco bovino previamente curtido.

Quadro 6. Relação das espécies utilizadas no experimento

Espécies
- <i>Acacia farnesiana</i>
- <i>A. holosericea</i>
- <i>A. polyphylla</i>
- <i>Albizia lebbek</i>
- <i>Clitoria fairchildiana</i>
- <i>Flemingia sp.</i>
- <i>Mimosa artemisiana</i>
- <i>M. bimucronata</i>
- <i>Enterolobium timbauva</i>

Foram realizadas duas avaliações de sobrevivência e crescimento das plantas, sendo a primeira em agosto de 2003, quarenta meses após início do experimento e a segunda em janeiro de 2005, 17 meses após a primeira avaliação. Estas avaliações consistiram em análises de biometria, sendo tomados os valores do diâmetro do colo (DC) e altura de cada indivíduo, desprezando-se os presentes nas bordas. Para análise de sobrevivência e crescimento, foram avaliados 162 indivíduos em cada tratamento, sendo 54 por bloco. Foi determinado, ainda, o teor de arsênio em amostras dos substratos coletadas a quatro profundidades (0-20; 20-30; 30-40 e 40-60 cm), com uso do extrator Mehlich III.



Fotografia 5. Vista do experimento de campo instalado dentro da área da mina, 24 meses após sua implantação.

3.5. ANÁLISE ESTATÍSTICA

As análises estatísticas foram realizadas verificando-se, na análise de variância, a homogeneidade das variâncias para os diferentes tratamentos em estudo. Os graus de liberdade para tratamentos foram desdobrados em contrastes ortogonais mais contrastes adicionais, não necessariamente ortogonais com todos os demais contrastes (Alvarez V. & Alvarez, 2006). Os coeficientes dos contrastes analisados, para o experimento com lisímetros, são listados no Quadro 7 e as respectivas descrições no Quadro 8. Nos Quadros 9 e 10 são apresentados os coeficientes dos contrastes analisados para o experimento de campo.

Quadro 7. Coeficientes dos contrastes analisados para os tratamentos estudados no experimento com lisímetros

Tratamento	Contrastes															
	Ortogonais												Adicionais			
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C _{A1}	C _{A2}	C _{A3}	C _{A4}
1 (-)	-12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2 (So/So/-)	1	-3	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0
3 (So/So/AOSBG)	1	-3	0	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4 (Ag/B1/AOS)	1	-3	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5 (B1/So/-)	1	1	-4	0	0	-3	-1	0	0	0	0	0	0	0	1	0
6 (B1/B1/-)	1	1	-4	0	0	-3	1	0	0	0	0	0	0	-1	0	0
7 (B1/B1/A)	1	1	-4	0	0	2	0	-2	0	0	0	0	-1	1	0	0
8 (B1/B1/ABG)	1	1	-4	0	0	2	0	1	-1	0	0	0	1	0	0	0
9 (B1/B1/AOSBG)	1	1	-4	0	0	2	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0
10 (SoB1/Lt/Br)	1	1	5	0	0	0	0	0	0	-1	-1	0	0	0	0	-1
11 (SoB1/Lt/AOS)	1	1	5	0	0	0	0	0	0	-1	1	0	0	0	0	0
12 (SoB1/B1/Br)	1	1	5	0	0	0	0	0	0	1	0	-1	0	0	0	1
13 (SoB1/B1/AOS)	1	1	5	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0

Quadro 8. Confronto estabelecido e efeito principal de cada contraste

Contraste	Confronto	Efeito Principal
C ₁	Testemunha vs Tratamentos	Tratamentos
C ₂	Solo vs B1 e Solo + B1 na camada de cobertura	Camada de cobertura
C ₃	B1 vs Solo + B1 na camada de cobertura	Camada de cobertura
C ₄	Sem quebra de capilaridade vs com quebra de capilaridade com solo na camada de cobertura	Camada de quebra de capilaridade
C ₅	Com BG vs sem BG e Solo vs B1 na camada selante com solo na camada de cobertura	Barreira geoquímica e C. selante
C ₆	Sem quebra de capilaridade vs com quebra de capilaridade com B1 na camada de cobertura	Camada de quebra de capilaridade
C ₇	Solo vs B1 na camada selante com B1 na camada de cobertura	Camada selante
C ₈	Sem BG vs com BG com B1 na camada de cobertura e na camada selante	Barreira geoquímica
C ₉	Areia sem O.S. vs Areia com O.S. na camada de quebra de capilaridade com B1 na camada de cobertura	Areia com oxalato de sódio
C ₁₀	Laterita vs B1 na camada selante	Camada selante
C ₁₁	Brita vs Areia com O.S. na camada de quebra de capilaridade com laterita na camada selante	Camada de quebra de capilaridade
C ₁₂	Brita vs Areia com O.S. na camada de quebra de capilaridade com B1 na camada selante	Camada de quebra de capilaridade
C _{A1}	Sem BG vs com BG com B1 na camada de cobertura	Barreira geoquímica
C _{A2}	Sem areia vs com areia na camada de quebra de capilaridade	Camada de quebra de capilaridade
C _{A3}	Solo vs B1 na camada de cobertura	Camada de cobertura
C _{A4}	Laterita vs B1 na camada selante	Camada selante

Quadro 9. Coeficientes dos contrastes analisados para os tratamentos estudados no experimento de campo. Primeira avaliação (2003)

Fonte	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
T1	-1	-1	-1	0	0	-1
T2	1	-1	0	0	-1	1
T3	0	1	1	-1	0	-1
T4	0	1	0	1	1	1

C₁: T1 vs T2; C₂: T1+T2 vs T3+T4; C₃: T1 vs T3; C₄: T3 vs T4; C₅: T2 vs T4; C₆: T1+T3 vs T2+T4

Quadro 10. Coeficientes dos contrastes analisados para os tratamentos estudados no experimento de campo. Segunda avaliação (2005)

Fonte	C ₁	C ₂
T2	0	-1
T3	-1	0
T4	1	1

C₁: T3 vs T4; C₂: T2 vs T4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. AVALIAÇÃO DO EXPERIMENTO EM LABORATÓRIO – LISÍMETROS

4.1.1. NEOFORMAÇÃO DE JAROSITA E, OU, NATROJAROSITA

Apesar das tentativas de se concentrar as amostras para a análise de difração de raios-X, os picos de difração com maiores intensidades foram dos minerais quartzo e muscovita. Estes minerais possuem densidade inferior a $2,81 \text{ g cm}^{-3}$, mas parecem estar fortemente ligados aos minerais mais densos. Os difratogramas de raios-X são apresentados nas Figuras 4, 5, 6 e 7.

Não foi identificado nenhum pico de difração com intensidade superior a 10 % para os minerais pirita e arsenopirita. Provavelmente estes minerais estão presentes, na amostra, em baixas quantidades, assim como a jarosita e, ou, natrojarosita. Nas amostras dos tratamentos três (So/So/AOSBG), oito (B1/B1/ABG) e nove (B1/B1/AOSBG) foi possível verificar picos de difração, de baixa intensidade, da jarosita, e na amostra da testemunha (-), além da jarosita, picos de difração da natrojarosita. As amostras dos tratamentos oito (B1/B1/ABG) e nove apresentaram pico de difração, de baixa intensidade, para a ilmenita (FeTiO_3).

O uso da espectroscopia Mössbauer complementa os resultados obtidos com as análises de difração de raios-X, sendo esta análise específica para identificação de minerais que contêm ferro, quando se usa ^{57}Co como sonda. Além de identificar o mineral, mesmo que em baixas quantidades na amostra, é possível uma semi-quantificação a partir da área relativa. Os espectros Mössbauer são apresentados na

Figura 8 e os parâmetros calculados, assim como a área relativa de cada mineral, apresentados no Quadro 11. A quantidade de cada mineral na amostra é proporcional à área relativa no espectrograma e mostra a proporção entre os minerais que contêm ferro na amostra. A relação de quantidade, de acordo com a área relativa, não demonstra a diferença de quantidade dos minerais para as diferentes amostras, ou seja, não é possível comparar, quantitativamente, as diferentes amostras analisadas. Isto porque os resultados representam as quantidades relativas de cada mineral na amostra analisada e não uma quantidade absoluta, por unidade de massa.

Pode-se observar a presença de pirita e jarosita em todas as amostras analisadas. Não foi identificada a presença de arsenopirita, devido, provavelmente, aos baixíssimos teores deste mineral, já que a sua ocorrência está associada à oclusão de ouro, que possui teores da ordem de $0,4 \text{ g t}^{-1}$ de minério e não por sua quase total dissolução porque a pirita oxida mais rápido que a arsenopirita. A arsenopirita também não foi identificada em amostras de B1, sem prévia oxidação, do mesmo local nos trabalhos realizados por ABRAHÃO (2002). O substrato B2 apresenta uma mistura de pirita e arsenopirita (DANIEL, 2000) a ponto da oxidação de um mineral poder influenciar a oxidação do outro (RIBEIRO JR, 2002), porém as relações de massa, fruto da análise de elementos totais, sugerem que as quantidades de pirita no substrato B2 sejam relativamente maiores. Fato que tem sido observado a partir de análises químicas.

Não foram encontrados, nas diversas publicações de referência para parâmetros Mössbauer, os parâmetros relativos à natrojarosita. Acredita-se que podem ser semelhantes aos da jarosita pelo fato da composição química destes minerais ser semelhantes. Portanto, a identificação da presença somente de jarosita pode ser equivocada, uma vez que pode coexistir também com a natrojarosita. Portanto, a quantificação expressa em jarosita, a princípio, pode ser referida como a soma dos dois minerais em todas as amostras.

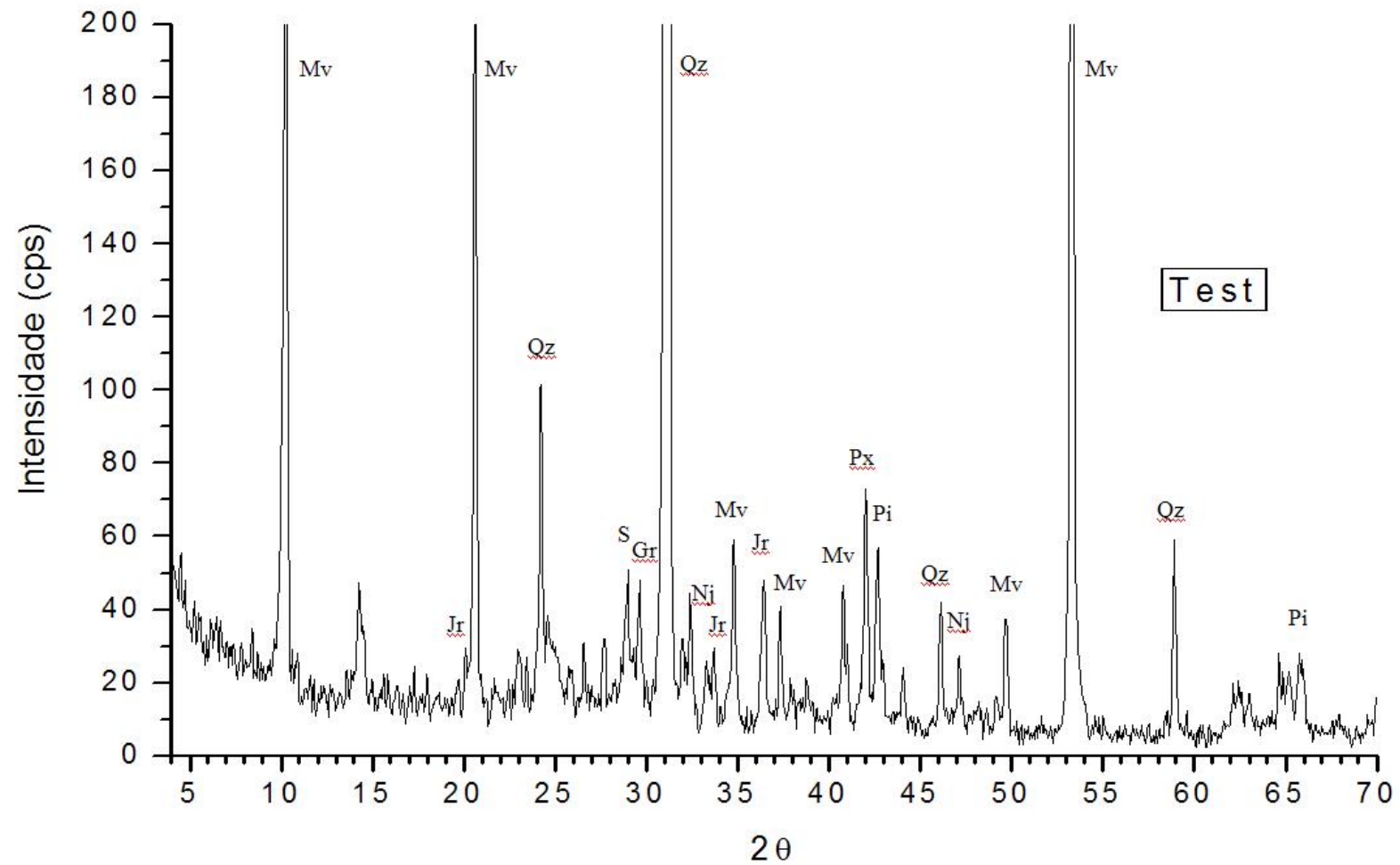


Figura 4. Difratoograma de Raios-X referente à amostra do tratamento um (-). Radiação α Co.
 Qz: Quartzo; Mv: Muscovita; Jr: Jarosita; Nj: Natrojarosita; Pi: Pirita; Gr: Greigita; S: Enxofre elementar; Px: Piroxênio.

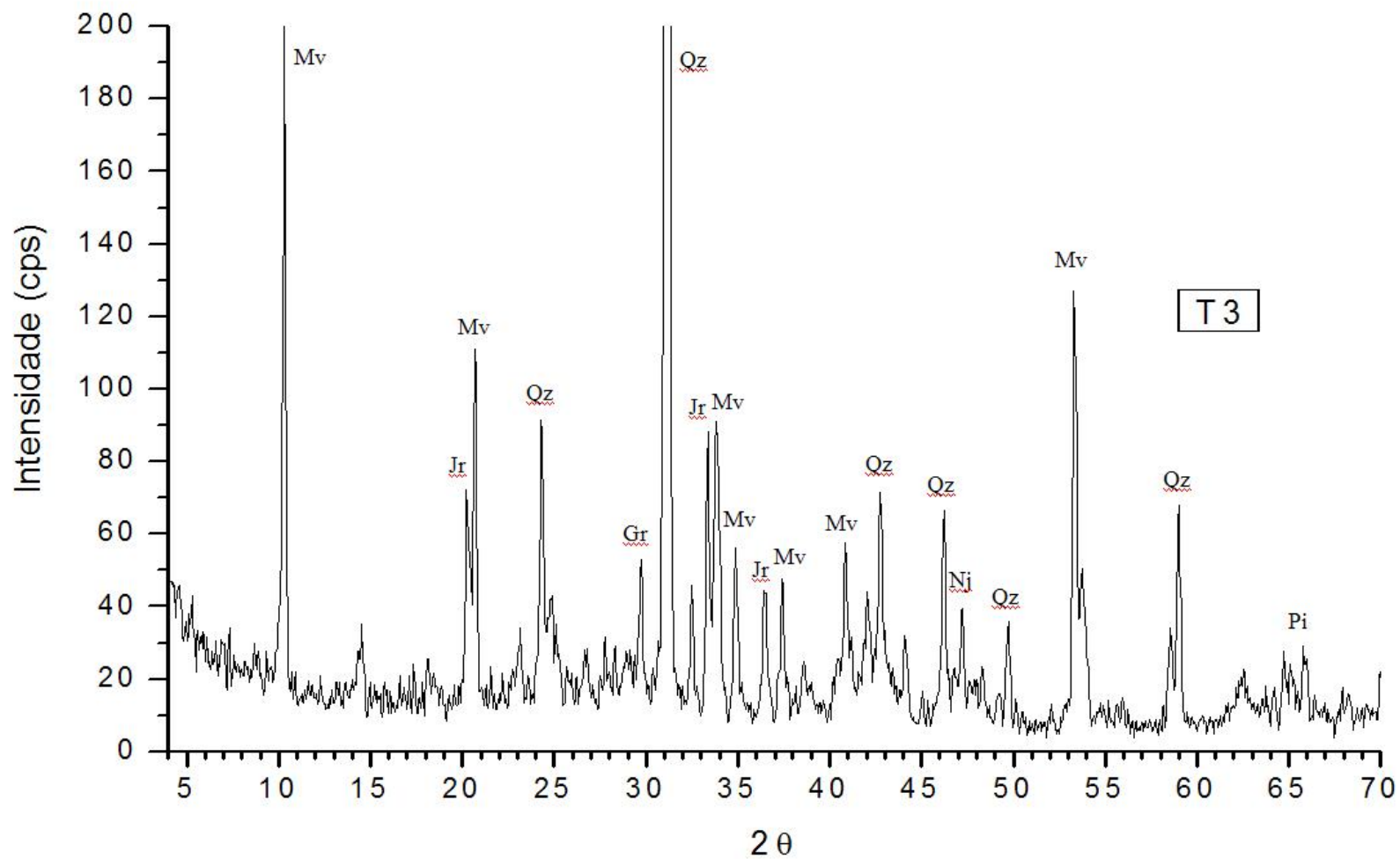


Figura 5. Difratoograma de Raios-X referente à amostra do tratamento três (So/So/AOSBG). Radiação α Co.
 Qz: Quarto; Mv: Muscovita; Jr: Jarosita; Nj: Natrojarosita; Pi: Pirita; Gr: Greigita.

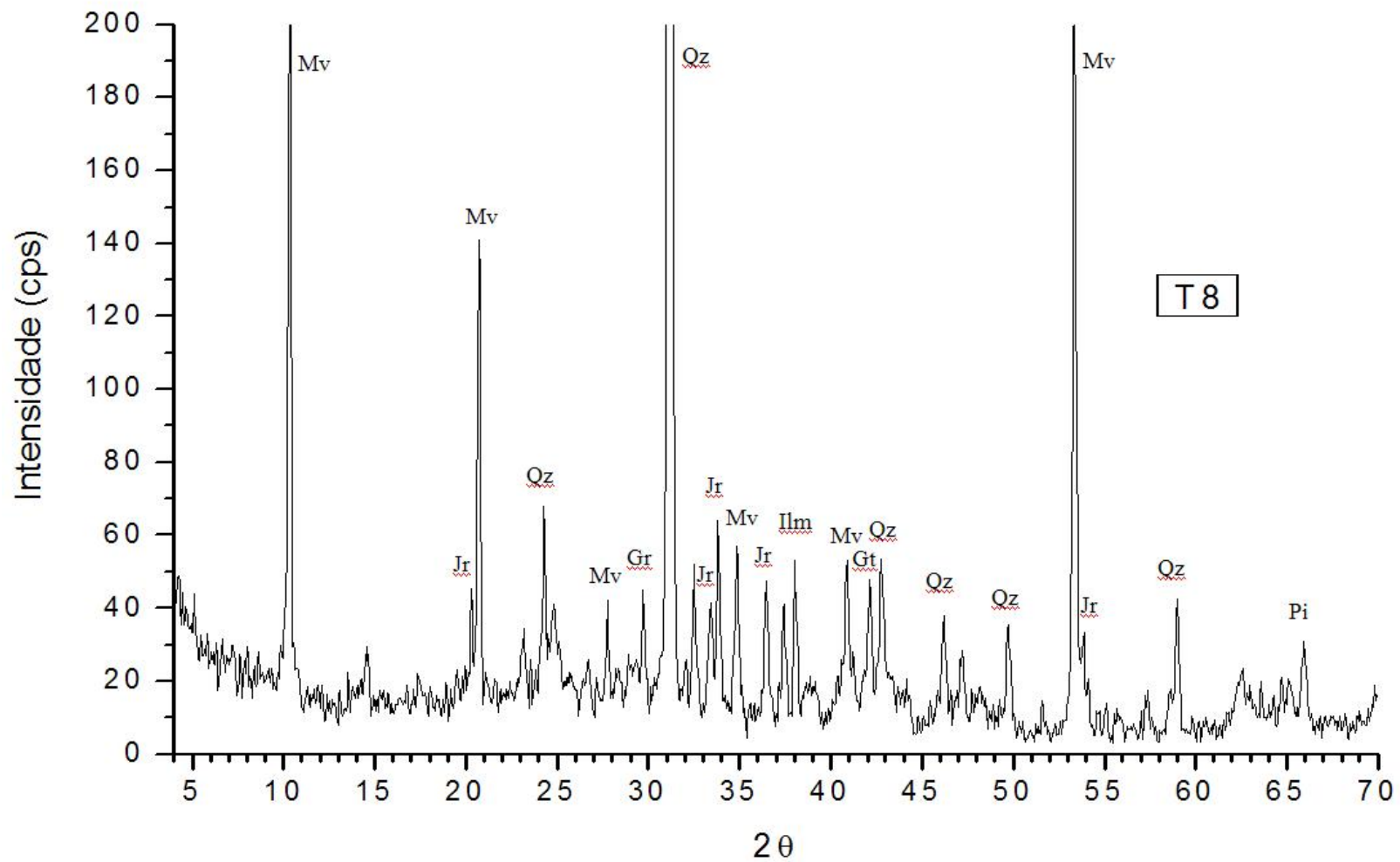


Figura 6. Difratoograma de Raios-X referente à amostra do tratamento oito (B1/B1/ABG). Radiação α Co.

Qz: Quarto; Mv: Muscovita; Jr: Jarosita; Pi: Pirita; Gr: Greigita; Ilm: Ilmenita; Gt: Goethita.

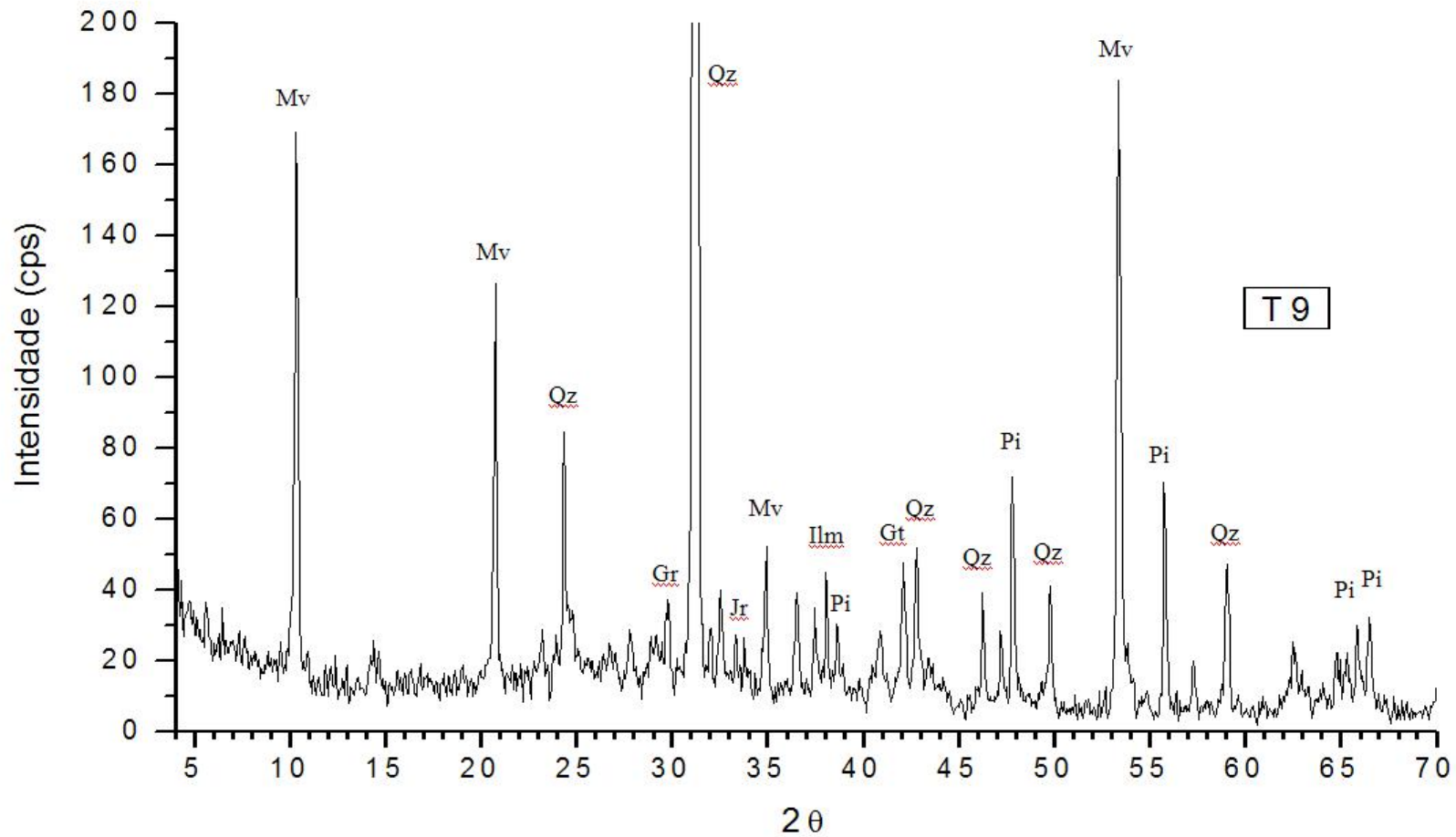


Figura 7. Difratograma de Raios-X referente à amostra do tratamento nove (B1/B1/AOSBG). Radiação α Co.

Qz: Quarto; Mv: Muscovita; Jr: Jarosita; Pi: Pirita; Gr: Greigita; Ilm: Ilmenita; Gt: Goethita.

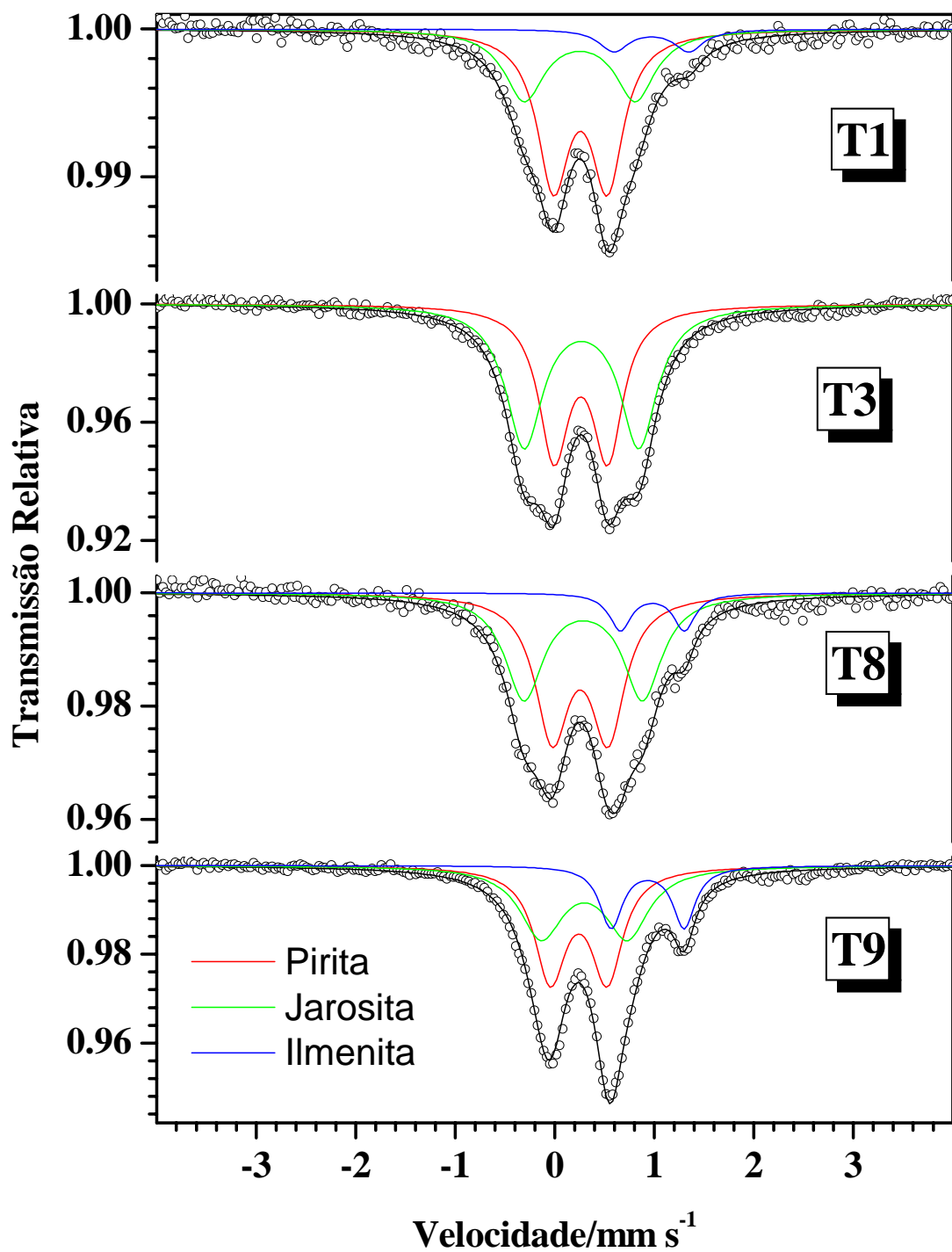


Figura 8. Espectrogramas Mössbauer à temperatura ambiente (298 K) referentes às amostras dos tratamentos um (-), três (So/So/AOSBG), oito (B1/B1/ABG) e nove (B1/B1/AOSBG).

Foi identificada, também, a presença de ilmenita (FeTiO₃) nas amostras dos tratamentos um (-), oito (B1/B1/ABG) e nove (B1/B1/AOSBG), não sendo observado na amostra do tratamento três (So/So/AOSBG), onde a proporção pirita/jarosita foi próxima a um, ou seja, maior quantidade de jarosita. ABRAHÃO (2002) também identificou este mineral, em amostra de B1 coletada na mesma área, nos seus trabalhos com espectroscopia Mössbauer.

Existe uma faixa de variação nos valores dos parâmetros Mössbauer que designa o mesmo mineral devido às particularidades das ligações químicas entre os elementos nos minerais, resultando em diferentes ressonâncias pelo ferro (FABRIS et al., 2002). Isto vem corroborar as variações observadas dentro dos parênteses no Quadro 11, que referem-se ao erro na última casa decimal.

Quadro 11. Parâmetros Mössbauer e área relativa dos minerais nas amostras à temperatura de 298 K

Amostra	Sítio	$\delta^{1/}$	$\Delta^{2/}$	$AR^{3/}$
		mm s ⁻¹	mm s ⁻¹	%
TEST (-)	Pirita	0,365(4)	0,54	58(1)
	Jarosita	0,358(7)	1,11	34(2)
	Ilmenita	1,08(2)	0,75(4)	8(1)
T3 (So/So/AOSBG)	Pirita	0,369(1)	0,54	46,0(5)
	Jarosita	0,376(2)	1,15	54,0(7)
T8 (B1/B1/ABG)	Pirita	0,362(3)	0,56	49(1)
	Jarosita	0,394(4)	1,19	42(1)
	Ilmenita	1,087(8)	0,64(2)	9(1)
T9 (B1/B1/AOSBG)	Pirita	0,348(3)	0,57	44(5)
	Jarosita	0,404(5)	0,86(3)	38(6)
	Ilmenita	1,039(6)	0,73(2)	18(1)

^{1/} (δ) deslocamento isomérico, ^{2/} (Δ) desdobramento quadrupolar e ^{3/} área relativa.

Número entre parênteses refere-se ao erro na última casa decimal.

Fazendo-se a relação Pirita/Jarosita para área relativa, têm-se os valores de 1,70; 0,85; 1,2 e 1,16 para a testemunha (-) e os tratamentos três (So/So/AOSBG), oito (B1/B1/ABG) e nove (B1/B1/AOSBG), respectivamente. Com esta relação pode-se observar maior quantidade de jarosita formada na amostra do tratamento três e menor quantidade na amostra da testemunha.

O fato de a jarosita estar presente também na amostra do tratamento um (Test), mostra que sua formação pode ocorrer naturalmente, após oxidação do material sulfetado desde que o pH seja inferior a quatro e as concentrações de ferro, enxofre e potássio em solução sejam suficientes para tal. Em condições naturais, a principal fonte de potássio neste caso é o mineral muscovita, presente no substrato B2, não sendo uma fonte suficiente para minimização da lixiviação dos produtos da oxidação dos sulfetos, comparando-se ao efeito encontrado quando há adição deste elemento.

Espera-se encontrar menor quantidade de pirita na amostra do tratamento um (Test), de acordo com os resultados das análises químicas e pelas condições que foram submetidas, o que propiciou maior oxidação. Portanto, considerando que a amostra T1 possui menor quantidade de pirita que as demais, a quantidade de jarosita nas demais amostras será superior à quantidade presente no tratamento um (-).

Assim, a quantidade de jarosita presente na amostra do tratamento um (Test) foi menor que nos demais, demonstrando que a adição de sódio e potássio potencializou o processo de sua formação.

A ausência da ilmenita na amostra do tratamento nove (B1/B1/AOSBG) pode ter sido um problema amostral, pois este mineral parece ser muito estável. Como é encontrado, geralmente, em baixas quantidades, nesta amostra a quantidade pode ter sido inferior ao limite de detecção do aparelho.

É interessante observar que nos espectros Mössbauer há campos distintos para minerais que contêm Fe^{2+} e Fe^{3+} . Normalmente minerais que contêm Fe^{2+} possuem valores de deslocamento isomérico (δ) mais elevados, estando os espectrogramas deslocados para a direita da região central do espectro. Isto pode ser visto na Figura 5, onde a jarosita é um mineral que contém Fe^{3+} e a ilmenita o Fe^{2+} . Porém, sulfetos é uma exceção, estando a pirita no campo do Fe^{3+} , apresentando baixos valores de deslocamento isomérico. Isto ocorre porque o ferro na estrutura da pirita apresenta spin baixo, ou seja, a forte ligação ferro-enxofre em sua estrutura propicia o emparelhamento dos elétrons no orbital d , conferindo-lhe propriedades distintas de outros minerais que contenham o Fe^{2+} .

4.1.2. AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DOS TRATAMENTOS

Foi realizada coleta mensal de lixiviado, sendo obtidas, ao final do período, vinte e quatro amostras por unidade experimental. Como foram quantificados os volumes drenados de cada lisímetro, foi possível obter a quantidade lixiviada de cada elemento estudado. Para análise dos dados, foram acumulados os valores de algumas variáveis após os vinte e quatro meses de lixiviação. O conteúdo médio de arsênio, ferro, enxofre, sódio, potássio e acidez, assim como o volume médio lixiviado por coluna são apresentados no Quadro 12. Para determinação da acidez, como não foi feita análise direta, por titulometria, os valores foram estimados através dos resultados de pH.

Este experimento não foi montado em esquema fatorial completo, não sendo possível uma comparação geral entre todos os tratamentos, mas sim, comparações entre grupos, sendo possível avaliar o efeito principal dos tratamentos analisados. Estes confrontos foram apresentados no Quadro 7 e os resultados dos contrastes médios, com as respectivas significâncias no Quadro 13.

Pôde-se observar as menores quantidades lixiviadas de arsênio, ferro e enxofre nas colunas referentes aos tratamentos três (So/So/AOSBG), oito (B1/B1/ABG) e nove (B1/B1/AOSBG), tratamentos estes que receberam adição de sódio e potássio para induzir a formação da barreira geoquímica (Quadro 12). Estes últimos elementos parecem ter sido consumidos durante a neoformação da jarosita e, ou, natrojarosita, pois a quantidade lixiviada de sódio foi de aproximadamente 73 %, em média, em relação à quantidade aplicada a estes tratamentos e para o potássio esse percentual foi de aproximadamente 13 %. As quantidades lixiviadas de sódio e potássio nestes tratamentos foram as maiores quando comparadas aos outros tratamentos devido a grande mobilidade destes elementos. Esta maior mobilidade, principalmente do sódio, pode ter afetado a potencialidade de formação da barreira geoquímica, não estando estes elementos, principalmente sódio, disponíveis em quantidades suficientes durante todo o período do experimento.

O volume médio lixiviado foi de 177,58 L, que corresponde a aproximadamente 82 % do volume total aplicado, ou seja, a maior parte da água aplicada foi percolada e de forma lenta. Comparando-se a testemunha (T1) com os demais tratamentos houve diferença significativa no volume total lixiviado, sendo, em média, 9,83 L/coluna ($p < 0,01$) a mais (Quadro 14), que representa 5,54 % do volume total médio lixiviado. Este resultado manifesta também a maior acidez produzida, sendo em média, 95,76

mmol/coluna ($p < 0,01$) a mais que os demais tratamentos. Portanto, o uso de camadas dispostas acima do substrato sulfetado tem efeito positivo diminuindo a quantidade de água que passa por este material e conseqüentemente a produção de acidez. Observando a cinética dos processos (Figura 9), vê-se a produção de acidez governada pela quantidade de água lixiviada.

Quadro 12. Conteúdos médios de arsênio (As), ferro (Fe), enxofre (S), sódio (Na), potássio (K) e acidez (H^+) no lixiviado, e volume total (VT) lixiviado em cada coluna, acumulados após 24 meses

Tratamento	Conteúdo						
	As	Fe	S	Na	K	H^+	VT
	----- g/coluna-----			----- mg/coluna----		mmol/ coluna	L/coluna
T1 (-)	8,29	84,20	163,25	1.243,51	39,95	525,47	186,65
T2 (So/So/-)	12,36	114,71	214,61	748,47	43,28	457,07	176,30
T3 (So/So/AOSBG)	5,06	43,30	122,44	7.997,11	1.412,30	425,35	176,39
T4 (So/B1/AOS)	9,39	91,38	173,79	1.225,84	230,50	441,04	179,13
T5 (B1/So/-)	8,78	85,72	168,00	1.210,01	295,08	456,12	177,55
T6 (B1/B1/-)	13,96	111,38	220,79	985,49	96,37	475,68	177,25
T7 (B1/B1/A)	7,16	78,33	153,58	1.344,28	438,81	456,39	179,52
T8 (B1/B1/ABG)	5,71	52,16	138,99	8.585,72	2.673,09	428,09	177,08
T9 (B1/B1/AOSBG)	5,64	50,32	137,23	9.176,78	2.147,85	435,41	174,00
T10 (SoB1/Lt/Br)	7,99	83,12	168,94	1.131,70	307,78	381,53	177,31
T11 (SoB1/Lt/AOS)	8,49	81,14	165,73	1.337,50	356,03	393,34	176,67
T12 (SoB1/B1/Br)	7,10	75,84	151,18	1.112,36	257,55	378,62	177,16
T13 (SoB1/B1/AOS)	9,25	87,72	166,72	1.377,77	390,82	427,91	173,55

A elevada produção de acidez até o último mês de lixiviação sugere que o substrato B2 não possui quantidades consideráveis de carbonatos, que poderiam estar neutralizando a geração de acidez com o passar do tempo, uma vez que a cinética das reações de produção de acidez e alcalinidade são diferentes. ABRAHÃO (2002), em experimento de intemperismo simulado, avaliando o efeito de CaCO_3 na produção de S-sulfato, observou que a amostra de filito não houve tamponamento na produção de acidez quando não foi aplicada doses de oxidante durante o período de experimento.

O conteúdo de H^+ no lixiviado do tratamento oito (B1/B1/ABG) foi, em média, 28,29 mmol/coluna menor que o tratamento sete (B1/B1/A) (contraste adicional C_{Al}), que não possui barreira geoquímica, e apesar de a diferença não ter sido significativa, representou redução de aproximadamente 7 %. Portanto, a presença da barreira geoquímica parece não contribuir significativamente para a redução da produção de acidez.

O conteúdo de sódio e potássio no lixiviado da testemunha foi, em média, 1.775,91 e 680,84 mg/coluna menor, respectivamente, que os demais tratamentos. A presença destes elementos é de fundamental importância para os tratamentos propostos. O pequeno conteúdo destes elementos no lixiviado indica que a muscovita, mineral presente em grande quantidade, não é uma fonte suficiente, sendo necessário a adição destes elementos no intuito de se potencializar o efeito da barreira geoquímica, uma vez que foi observada a presença da jarosita na testemunha.

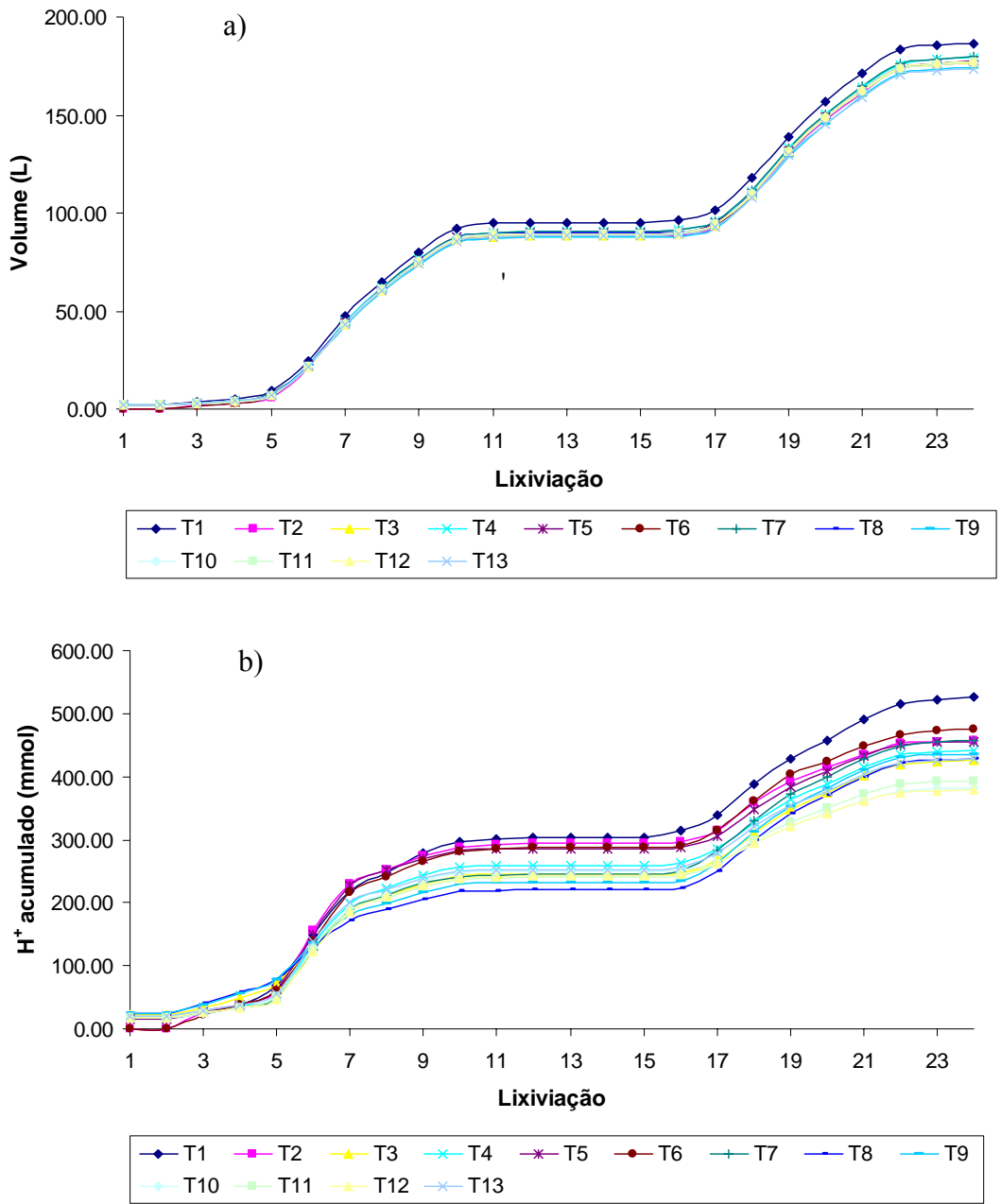


Figura 9. Volume acumulado (a) e acidez produzida acumulada (b) durante os vinte e quatro meses de lixiviação para todos os tratamentos.

Quadro 13. Análise de variância para os conteúdos de As, Fe, S, Na, K e H⁺ nos lixiviados por coluna, e volume total (VT) lixiviado, acumulados após 24 meses de lixiviação

F.V.	GL	QM						
		As	Fe	S	Na	K	H ⁺	VT
Blocos	2	-	-	-	-	-	-	-
C ₁	1	0,0367	58,7067	10,1429	8733772,3785**	1283652,5937**	25392,3109**	267,2400**
C ₂	1	3,3610	150,2395°	313,8056*	1111835,2067**	302460,0264**	1570,6357	2,3852
C ₃	1	0,0116	270,7772*	2,2015	60827909,7750**	4290096,0763**	20158,3564**	5,4421
C ₄	1	52,7793**	4488,5381**	8841,5166**	29845718,2736**	1210931,0939**	1140,0313	4,2827
C ₅	1	28,0900**	3467,0055**	3955,7935**	68775146,1194**	2094953,2241**	369,8920	11,2614
C ₆	1	97,4004**	5275,1050**	9409,9100**	100027092,4244**	8733170,3921**	2421,5510	1,0390
C ₇	1	40,1735**	988,0614**	4180,4771**	75609,3553	59228,4962	573,4993	0,1320
C ₈	1	4,4303°	1467,6784**	478,8192**	113611833,5618**	7774952,0333**	1214,0949	31,6543°
C ₉	1	0,0066	5,0570	4,6162	524039,7067*	413810,3340**	80,3004	14,2604
C ₁₀	1	0,0130	0,3657	211,1771°	328,7580	178,5637	752,0833	8,0197
C ₁₁	1	0,3762	5,8889	15,4671	63528,4020	3491,6113	209,3323	0,6144
C ₁₂	1	6,9527*	211,7349°	362,3819*	105661,0481	26641,3394	3643,7633°	19,5482
C _{A1}	1	3,1766	1027,4133**	319,5531*	78657607,4960**	7488055,3633**	1201,0520	8,9060
C _{A2}	1	69,2961**	1638,6851**	6775,1041**	193091,8083	175890,8817*	557,9633	7,6840
C _{A3}	1	19,2081**	1261,3115**	3258,6216**	319528,7574°	95102,3420°	1,3443	2,3563
C _{A4}	1	1,1935	79,5042	473,5065**	560,8600	3784,0771	12,6440	0,0338
Resíduo	24	1,9995	51,3346	56,6647	104232,5479	25360,9261	928,8165	9,0220
CV (%)		13,04	8,96	4,56	11,20	23,83	6,97	1,69

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

Quadro 14. Contrastes médios e suas significâncias para os conteúdos de As, Fe, S, Na, K e H⁺ nos lixiviados por coluna, e volume total (VT) lixiviado, calculados com os totais de tratamentos acumulados após 24 meses de lixiviação

Contraste	Contrastes Médios						
	As	Fe	S	Na	K	H ⁺	VT
	----- g/coluna-----			----- mg/coluna-----		mmol/ coluna	L/coluna
C ₁	0,12	-4,60	1,91	1775,91**	680,84**	-95,76**	-9,83**
C ₂	-0,71	-4,72°	-6,82*	-405,85**	211,68**	-15,25	-0,59
C ₃	-0,04	6,37*	-0,57	-3020,63**	-802,19**	-54,99**	-0,90
C ₄	-5,14**	-47,37**	-66,49**	3863,01**	778,12**	-23,88	1,46
C ₅	4,33**	48,08**	51,35**	-6771,27**	-1181,79**	15,70	2,74
C ₆	-5,20**	-38,28**	-51,13**	5271,18**	1557,53**	-25,94	-0,54
C ₇	5,18**	25,67**	52,79**	-224,51	-198,71	19,56	-0,30
C ₈	-1,49°	-27,09**	-15,47**	7536,97**	1971,67**	-24,64	-3,98°
C ₉	-0,07	-1,84	-1,75	591,07*	-525,24**	7,32	-3,08
C ₁₀	-0,07	-0,35	-8,39°	10,47	-7,71	15,83	-1,63
C ₁₁	0,50	-1,98	-3,21	205,80	48,25	11,81	-0,64
C ₁₂	2,15*	11,88°	15,54*	265,41	133,27	49,29°	-3,61
C _{A1}	-1,46	-26,17**	-14,60*	7241,43**	2234,28**	-28,29	-2,44
C _{A2}	-6,80**	-33,05**	-67,21**	358,79	342,44*	-19,29	2,26
C _{A3}	-3,58**	-29,00**	-46,61**	461,54°	251,80°	-0,95	1,25
C _{A4}	-0,89	-7,28	-17,77**	-19,34	-50,22	-2,90	-0,15
CV (%)	13,04	8,96	4,56	11,20	23,83	6,97	1,69

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

C₁ (T1 vs T2+T3+T4+T5+T6+T7+T8+T9+T10+T11+T12+T13); C₂ (T2+T3+T4 vs T5+T6+T7+T8+T9+T10+T11+T12+T13); C₃ (T5+T6+T7+T8+T9 vs T10+T11+T12+T13); C₄ (T2 vs T3+T4); C₅ (T3 vs T4); C₆ (T5+T6 vs T7+T8+T9); C₇ (T5 vs T6); C₈ (T7 vs T8+T9); C₉ (T8 vs T9); C₁₀ (T10+T11 vs T12+T13); C₁₁ (T10 vs T11); C₁₂ (T12 vs T13); C_{A1} (T7 vs T8); C_{A2} (T6 vs T7); C_{A3} (T2 vs T5) e C_{A4} (T10 vs T12)

Não foi observada diferença significativa para o conteúdo de arsênio, ferro e enxofre no lixiviado entre a testemunha e os demais tratamentos (contraste C_1). De acordo com este contraste, pode-se observar diferença entre a testemunha e a média de todos os demais tratamentos, não sendo uma informação correta afirmar que não fazer nenhum tratamento é uma solução. Há tratamentos que obtiveram resultados melhores que a testemunha, ou seja, menor lixiviação destes elementos, mas há tratamentos em que a quantidade lixiviada foi maior que a testemunha. Nos demais contrastes foi possível verificar efeito positivo de alguns tratamentos, mostrando suas importâncias na lixiviação destes elementos.

Os demais contrastes foram discutidos de acordo com o efeito principal (Quadro 8), buscando facilitar o entendimento num contexto geral.

4.1.2.1. CAMADA DE COBERTURA

A lixiviação de arsênio, ferro e enxofre foram significativamente maiores quando solo foi usado como camada de cobertura contra uso do substrato B1, quando se tinham solo como camada selante e ausência da quebra de capilaridade, de acordo com o contraste adicional C_{A3} (Quadro 14). Este aumento foi em média, 3,58 ($p < 0,01$); 29,00 ($p < 0,01$) e 46,61 ($p < 0,01$) g/coluna para arsênio, ferro e enxofre, respectivamente. Este resultado não era esperado, uma vez que o substrato B1 contém quantidades significativas destes elementos. Neste contraste foram confrontados os tratamentos dois (So/So/-) e cinco (B1/So/-), e o fato da ausência da camada de quebra de capilaridade e conseqüente ausência de um gradiente de umidade parece ter sido o efeito mais importante. No tratamento dois (So/So/-), provavelmente, houve maior acúmulo de água, devido a maior capacidade deste material em reter água, comparado ao substrato B1. O solo com maior quantidade de água, estando em contato direto com o substrato B2 pode ter propiciado maior oxidação deste material, maior até que a testemunha, onde a água aplicada foi rapidamente lixiviada e o tempo de contato com o material foi menor.

A camada de cobertura, de acordo com os resultados obtidos e pelas discussões apresentadas nos itens a seguir, parece ter pouca influência na quantidade lixiviada dos elementos analisados, sendo maior influência dada pelas demais camadas. Outro ponto em questão é que os lisímetros referentes ao tratamento dois (So/So/-) foram montados dois meses após início do experimento, tendo, portanto, vinte e dois meses de

lixiviação. Neste tratamento, assim como nos tratamentos cinco (B1/So/-) e seis (B1/B1/-), a ausência da camada de quebra de capilaridade parece ter sido o fator que mais contribuiu para os resultados encontrados.

De acordo com o contraste C_2 , houve efeito positivo do solo como camada de cobertura, mas neste caso este efeito não era isolado, ou seja, como houve variação nas demais camadas analisadas, estas podem constituir o efeito mais importante na lixiviação dos elementos analisados. De acordo com este contraste, a redução na lixiviação de ferro e enxofre foi, em média, 4,72 ($p < 0,1$) e 6,82 ($p < 0,05$) g/coluna, respectivamente, quando o solo estava presente na camada de cobertura. Neste caso, a comparação foi realizada para a média geral entre os tratamentos que contêm solo e substrato B1 ou Solo + B1 na camada de cobertura. Apesar dos resultados da análise estatística mostrar efeito positivo do solo como camada de cobertura, a redução da lixiviação neste caso foi menor, confirmando a hipótese de que os demais fatores, como camada selante e de quebra de capilaridade foram de fundamental importância para o controle da lixiviação destes elementos.

A lixiviação de sódio foi significativamente maior na presença de solo como camada de cobertura [405,85 g/coluna ($p < 0,01$)] e menor para o potássio [211,68 g/coluna ($p < 0,01$)] nesta mesma camada (contraste C_2). Estes valores, como discutido anteriormente, referem-se às médias dos tratamentos que compõem os grupos em contraste, não sendo os efeitos conclusivos. Entretanto, de acordo com o contraste adicional C_{A3} , verificou-se que as maiores lixiviações de ambos elementos, sendo, em média, 461,54 ($p < 0,1$) e 251,80 ($p < 0,1$) g/coluna a mais de sódio e potássio, respectivamente, ocorreram quando o substrato B1 compunha a camada de cobertura, comparando-se com o solo. Isto mostra que a camada de cobertura tem algum efeito na lixiviação de elementos químicos, mesmo que não seja o efeito mais importante. Esta maior lixiviação se deve, provavelmente, pelo fato do substrato B1 conter elevada quantidade de minerais primários, como a muscovita. De acordo com o contraste C_3 , este argumento é comprovado, mostrando que no grupo em que a maior parte dos tratamentos contêm substrato B1 nas diferentes camadas, a lixiviação de sódio e potássio foi significativamente maior.

Ainda, de acordo com o contraste C_3 , a lixiviação de ferro foi significativamente maior para os tratamentos que continham Solo + B1 como camada de cobertura que com apenas o substrato B1. Este fato contribuiu para as informações geradas pelo contraste C_2 , mas, neste caso, dois dos tratamentos que contêm Solo + B1 como camada

de cobertura, apresentam também a laterita como camada selante. A laterita constitui-se de concreções ferruginosas, devendo, portanto, apresentar maiores teores de ferro, contribuindo para as maiores lixiviações nestes tratamentos e aumentando a média geral dos tratamentos que contêm Solo + B1 como camada de cobertura. Isto mostra a importância do uso de uma combinação adequada dos materiais sobrepostos ao substrato B2, pela influência de cada camada sobre a outra.

Com os contrastes estabelecidos, isolando-se o efeito principal da camada de cobertura, não foi possível obter informações conclusivas, objetivando-se conhecer o material mais eficaz para diminuição da lixiviação dos elementos estudados. Esta informação não é tão relevante como para as demais camadas, uma vez que o objetivo principal desta camada é a revegetação e não a mitigação de drenagem ácida.

Segundo DIAS et al. (1999; 2000), o uso de solo como material de cobertura parece ser mais favorável para o desenvolvimento de mudas quando comparado ao plantio sobre substratos pouco reativos.

O uso do substrato B1 como camada superior deve ser avaliado com ressalvas, pois este substrato possui altos teores de As disponíveis que poderão tornar-se fitotóxicos para algumas culturas (RIBEIRO JR., 2002).

Apenas o contraste adicional C_{A3} isola o efeito da camada de cobertura, sendo comparados os tratamentos dois (So/So/-) e cinco (B1/So/-). Em ambos os tratamentos, a camada selante é composta por solo e ausência de quebra de capilaridade. A Figura 10a mostra a quantidade média de arsênio, ferro e enxofre lixiviadas das colunas referentes a estes tratamentos e a Figura 10b mostra a quantidade média de sódio e potássio para os mesmos tratamentos.

Portanto, como a camada de cobertura parece ter tido pouca influência na lixiviação dos elementos oriundos da oxidação de sulfetos, os teores totais e disponíveis nesta camada são informações mais importantes, já que o objetivo desta camada é a de dar condições adequadas ao desenvolvimento de plantas. Os resultados das análises da camada de cobertura são apresentados no item 4.1.3.

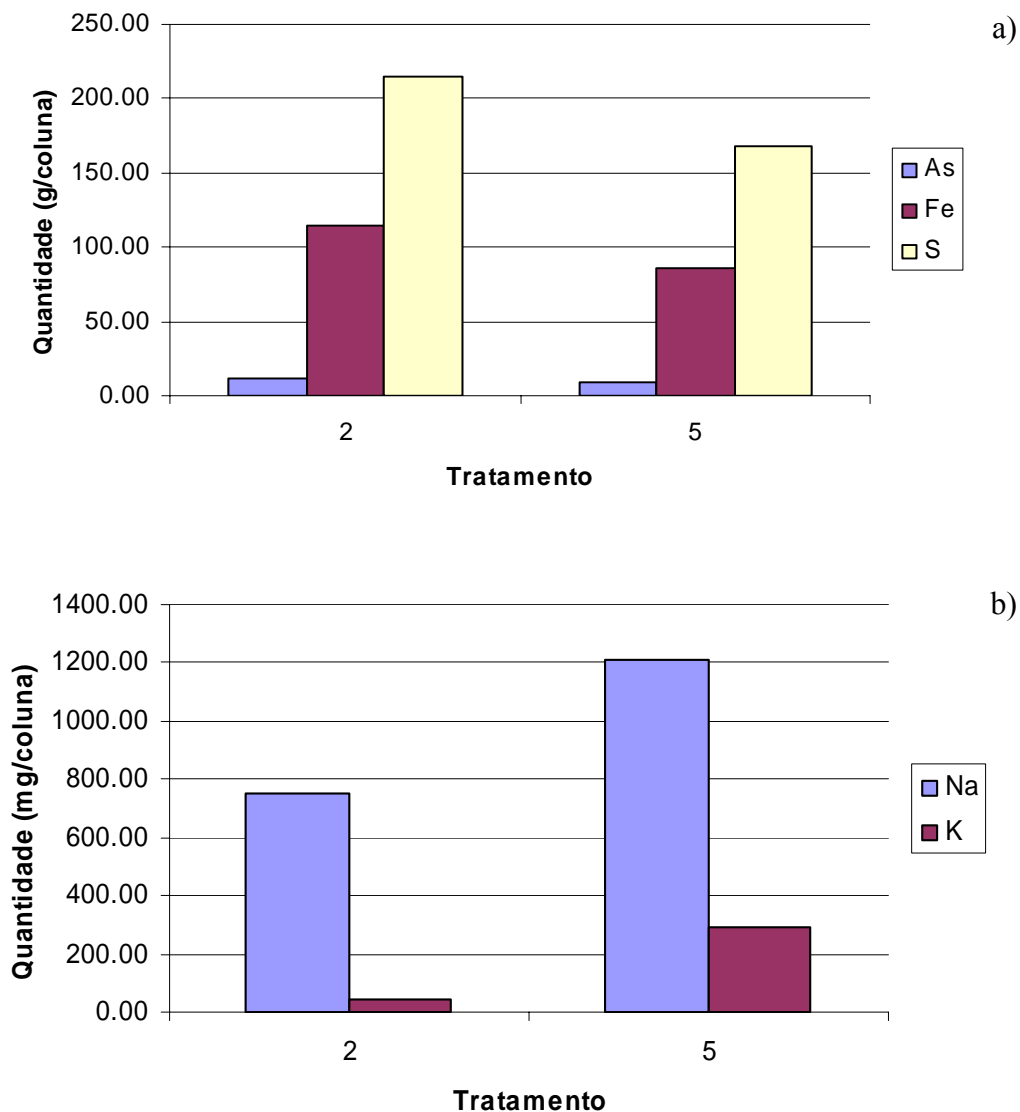


Figura 10. Quantidade média de arsênio, ferro e enxofre no lixiviado (a) e quantidade média de sódio e potássio (b), para os tratamentos dois e cinco, acumulados após 24 meses.

4.1.2.2. CAMADA SELANTE

Todos os contrastes estabelecidos para se obter o efeito da camada selante o isolam, mantendo as demais condições constantes. De acordo com o contraste C_7 (B1/So/-) vs (B1/B1/-), a quantidade de arsênio, ferro e enxofre no lixiviado é significativamente menor quando esta camada é composta por solo, sendo em média 5,18 ($p < 0,01$); 25,67 ($p < 0,01$), 52,79 ($p < 0,01$) g/columna menor, respectivamente. Neste caso, as camadas de cobertura são compostas pelo substrato B1 e ausência da camada de quebra de capilaridade. Como era de se esperar também na camada de cobertura, a

presença do substrato B1 comparativamente ao solo aumenta a quantidade lixiviada destes elementos por este material os conter em quantidades expressivas. Apesar destes dois tratamentos não possuírem a camada de quebra de capilaridade e conseqüente ausência de gradiente de umidade e o fato do tratamento cinco (B1/So/-) possuir solo em contato direto com o substrato B2, podendo fornecer água para este material por mais tempo, como comentado anteriormente, a presença do substrato B1 em todas as camadas sobrepostas ao B2 propiciou maior lixiviação de arsênio, ferro e enxofre, sendo a presença destes elementos neste material mais importante, para a lixiviação, que a capacidade do solo fornecer água aos poucos para oxidação dos sulfetos no substrato B2. No tratamento cinco (B1/So/-), também, o solo está presente somente na camada selante, sendo a quantidade de água armazenada menor que nas condições anteriormente discutidas.

Wasay et al., 2000; Pichler et al., 1999 e Cox and Ghosh, 1994 destacam, ainda, as vantagens do uso de solo oxidico como camada selante pela possibilidade de adsorção de arsênio e metais pesados pelos óxidos de ferro e alumínio.

A quantidade de ferro no lixiviado é significativamente maior quando a laterita compõe a camada selante (contraste C_{10}) e o uso deste material em comparação ao substrato B1 não obteve efeito significativo para as quantidades lixiviadas dos demais elementos. De acordo com o contraste adicional C_{A4} ((SoB1/Lt/Br) vs (SoB1/B1/Br)), houve aumento na lixiviação de enxofre, em média, 17,77 g/coluna ($p < 0,01$), quando a laterita compunha a camada selante comparando-se ao substrato B1. Este aumento da lixiviação de enxofre com uso da laterita não era esperado, uma vez que o substrato B1 contém este elemento em grande quantidade e também por uma possível adsorção de sulfato pelos óxidos de ferro, principalmente encontrados na laterita.

Para enfatizar os resultados até então obtidos, o quarto contraste, C_5 , confirma o efeito positivo do solo como camada selante diminuindo significativamente a quantidade lixiviada de arsênio, ferro e enxofre. De acordo com este contraste, ainda, a quantidade lixiviada de sódio e potássio é significativamente maior quando o solo constitui esta camada. Porém, isto provavelmente se deve ao efeito da barreira geoquímica (T3), que também pode ser considerado como efeito principal e discussão mais abrangente será exposta adiante.

As quantidades médias lixiviadas de arsênio, ferro e enxofre, para os tratamentos cinco (B1/So/-) e seis (B1/B1/-) e para os tratamentos dez (SoB1/Lt/AOS) e doze (SoB1/B1/Br) são apresentadas na Figura 11.

Não houve variação significativa dos volumes acumulados lixiviados após a vigésima quarta lixiviação, para os diferentes tratamentos propostos como camada selante, ao contrário do que propôs RIBEIRO JR. (2002), argumentando sobre a textura do substrato B1, que é um minério composto, principalmente, de filito que, quando quebrado, concentra sua granulometria na fração silte. Como o filito é, por sua vez, constituído de minerais micáceos, pode ser facilmente orientado e compactado, formando uma camada selante, pouco permeável ao fluxo de água e oxigênio.

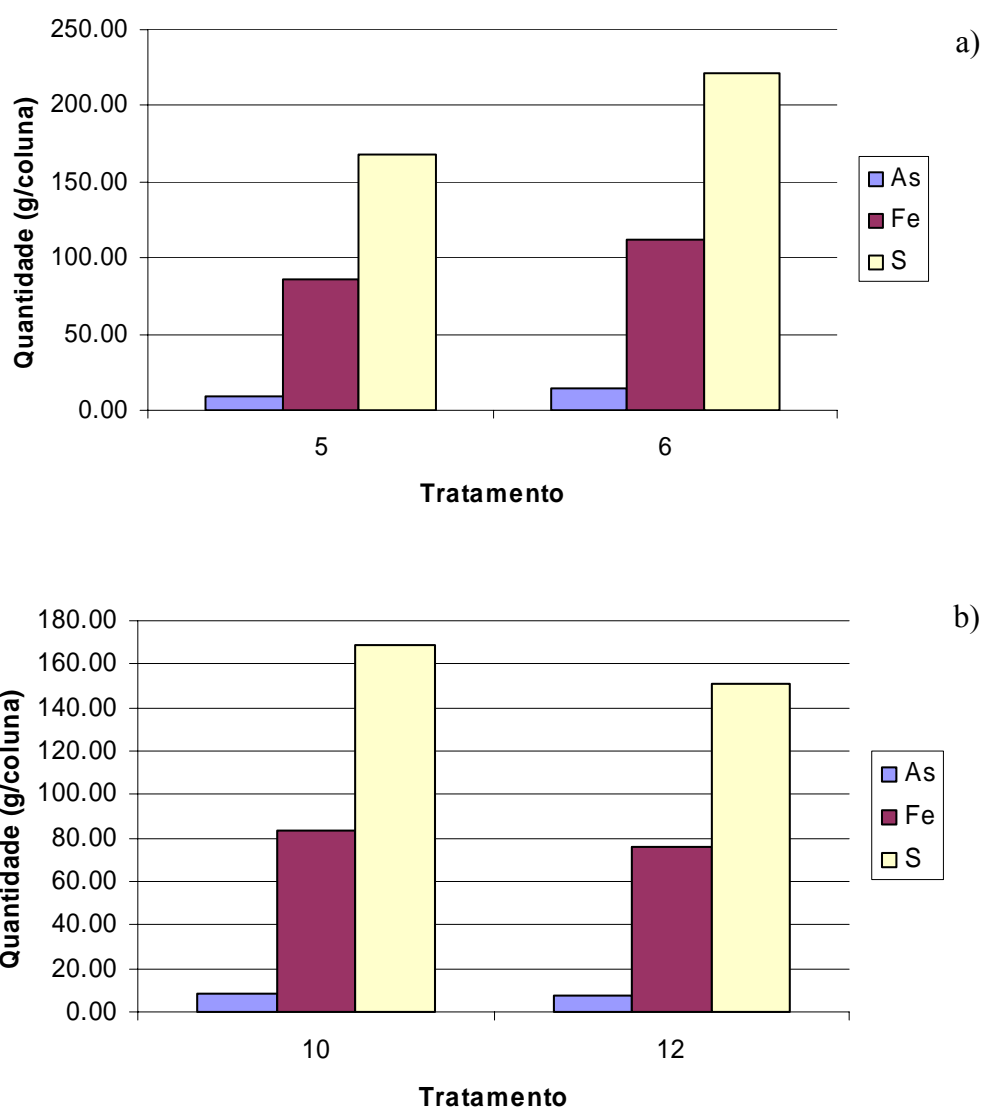


Figura 11. Quantidade média de arsênio, ferro e enxofre no lixiviado para os tratamentos (a) cinco e seis e (b) dez e doze, acumulados após 24 meses.

4.1.2.3. CAMADA DE QUEBRA DE CAPILARIDADE

A camada de quebra de capilaridade constitui-se de fina camada com material de maior granulometria, sendo esta areia ou brita. Nesta camada foram acrescentados dois tratamentos; o primeiro consiste na adição de oxalato de sódio com o objetivo de formar uma camada menos permeável no topo do substrato B2, diminuindo a quantidade de água que passa por este substrato e conseqüentemente lixiviação dos elementos estudados que se encontram acima desta camada; e adição de cloreto de sódio e cloreto de potássio, objetivando-se a indução de formação da barreira geoquímica, imobilizando parte dos produtos da oxidação dos minerais sulfetados. Nesta primeira parte foi avaliado apenas o uso de materiais de diferentes granulometrias, como camada de quebra de capilaridade propriamente dita, e posteriormente o efeito dos tratamentos adicionais aplicados a esta camada.

Os contrastes C_{11} e C_{12} comparam o uso de brita com a areia com oxalato de sódio como camada de quebra de capilaridade, sendo, nestes casos, a camada de cobertura composta por Solo + B1 e a camada selante composta de laterita e substrato B1, respectivamente.

Quando a laterita compunha a camada selante, não houve diferença significativa entre as quantidades lixiviadas de todos os elementos analisados quanto ao uso de brita ou areia com oxalato de sódio como quebra de capilaridade. Entretanto, quando o substrato B1 estava presente como camada selante, houve efeito significativo e positivo para a brita, ou seja, as quantidades lixiviadas de arsênio, ferro e enxofre foram, em média, menores na presença da brita, sendo 2,15 ($p < 0,05$); 11,88 ($p < 0,1$) e 15,54 ($p < 0,05$) g/coluna, respectivamente. Isto ocorreu possivelmente porque houve precipitação de ferro e enxofre devido à reação da brita calcárea, elevando o pH nesta camada, com provável adsorção de arsênio pelos óxidos de ferro ou co-precipitação.

O contraste adicional C_{A2} compara os tratamentos seis (B1/B1/-) e sete (B1/B1/A), onde em ambos a camada de cobertura e a camada selante constituíram-se do substrato B1. Este contraste mostra a importância da presença da camada de quebra de capilaridade, sem nenhum tratamento adicional. As quantidades lixiviadas de arsênio, ferro e enxofre foram significativamente maiores na ausência desta camada. O problema relatado para o tratamento dois (So/So/-), quando foi avaliado o uso da camada de cobertura, ocorre também no tratamento seis (B1/B1/-). Estes dois tratamentos foram montados juntos, dois meses após os demais.

O mesmo efeito é observado no contraste C₄, onde a ausência da quebra de capilaridade propiciou lixiviações significativamente maiores de arsênio, ferro e enxofre, mas neste caso, a lixiviação de sódio e potássio foi significativamente maior na presença desta camada. Porém, nos tratamentos confrontados que possuem esta camada, havia presença dos tratamentos adicionais, com oxalato de sódio e barreira geoquímica e por isso propiciaram maiores lixiviações de sódio e potássio.

Numa abordagem geral, o contraste C₆ confronta tratamentos que não possuem a camada de quebra de capilaridade com tratamentos que a possuem, sendo que em todos estes tratamentos a camada de cobertura era composta por substrato B1 e as demais camadas com uma combinação dos diferentes materiais utilizados. A ausência desta camada propiciou lixiviações significativamente maiores de arsênio, ferro e enxofre e significativamente menores de sódio e potássio, provavelmente pelos mesmos fatores descritos anteriormente.

Portanto, a presença da camada de quebra de capilaridade, independentemente da presença de tratamentos adicionais propicia menores lixiviações de arsênio, ferro e enxofre, não sendo significativas as diferenças nas lixiviações de sódio e potássio na ausência destes tratamentos. O uso de brita em detrimento a areia apresentou melhores resultados.

Os tratamentos seis (B1/B1/-), sete (B1/B1/A), doze (SoB1/B1/Br) e treze (SoB1/B1/AOS) pertencem aos contrastes em que o efeito da quebra de capilaridade pôde ser isolado, desprezando-se os tratamentos adicionais. As quantidades médias lixiviadas de arsênio, ferro e enxofre para estes tratamentos são apresentadas na Figura 12.

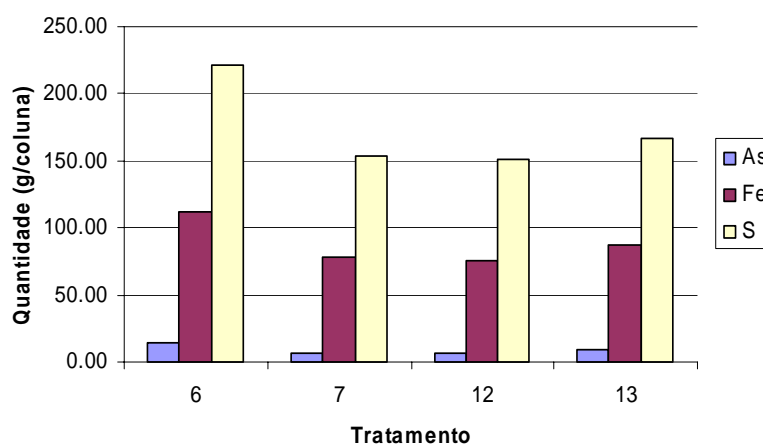


Figura 12. Quantidade média de arsênio, ferro e enxofre no lixiviado para os tratamentos seis, sete, doze e treze.

4.1.2.4. TRATAMENTOS ADICIONAIS À CAMADA DE QUEBRA DE CAPILARIDADE

O uso de oxalato de sódio, aplicado logo acima da camada de quebra de capilaridade, não foi eficiente para redução do volume de água lixiviada. O objetivo deste tratamento era de dispersar a argila presente com a areia, promovendo o entupimento de macroporos na superfície desta camada, diminuindo assim o fluxo de água por este material. De acordo com o contraste que isola o efeito da presença do oxalato de sódio na areia (contraste C₉), pode afirmar que houve redução na quantidade de água lixiviada na presença deste tratamento, mas esta redução não foi significativa. A areia utilizada como camada de quebra de capilaridade constituiu-se de partículas com dimensões inferiores a 2,0 mm, mas, provavelmente, a quantidade de argila presente nesse material não foi suficiente para promover o efeito esperado.

A adição de oxalato no tratamento nove (B1/B1/AOSBG) propiciou quantidades significativamente maiores de sódio no lixiviado, sendo a quantidade lixiviada de potássio significativamente menor. Os tratamentos confrontados, oito (B1/B1/ABG) e nove (B1/B1/AOSBG) têm, ainda, presença da barreira geoquímica. O aumento da lixiviação de potássio na ausência do oxalato de sódio mostra que, de alguma forma, a maior concentração de sódio no sistema mobiliza maior quantidade de potássio, ou seja, menor concentração de sódio no sistema propiciou maior lixiviação de potássio.

A presença ou não do oxalato de sódio não teve efeito significativo na lixiviação de arsênio, ferro e enxofre.

O segundo tratamento adicional foi a indução de formação da barreira geoquímica, com a neoformação de jarosita e, ou, natrojarosita. Este tratamento propiciou as menores lixiviações de arsênio, ferro e enxofre (Quadro 12 e Figura 13).

O uso de práticas que possibilitem a síntese de jarosita como atenuante da drenagem ácida apresenta outra vantagem adicional: a reação de formação de jarosita envolve o consumo de Fe³⁺ da solução que, embora possa liberar alguma acidez ao sistema, limita a hidrólise do Fe³⁺ com menor geração de acidez. Consumindo o Fe³⁺ da solução pela formação de jarosita, poder-se-ia inibir a reação de reoxidação da pirita na ausência de oxigênio, haja visto o papel estratégico do Fe³⁺ nestas situações (RIBEIRO JR., 2002). Destaque-se também o consumo de enxofre para formação deste mineral.

A adição de sódio, no intuito de induzir a neoformação da natrojarosita pode, também, ter atuado como bactericida, já que os *Acidithiobacilos acidófilos* têm sua atividade inibida por cloreto de sódio, em concentração semelhante à água do mar

(CAMERON et al., 1984). A ação detalhada destas espécies na oxidação de sulfetos e conseqüente produção de águas ácidas é detalhadamente discutida por RIBEIRO JR. (2002).

Comparando-se os tratamentos sete (B1/B1/A) e oito (B1/B1/ABG) é possível isolar o efeito da barreira geoquímica (contraste adicional C_{A1}) propiciando redução significativa de ferro e enxofre, sendo em média, 26,17 ($p < 0,01$) e 14,60 ($p < 0,05$) g/coluna, respectivamente, menor no tratamento oito (B1/B1/ABG). Observa-se maior importância para a redução da lixiviação de ferro. A barreira geoquímica, por si só, não contribuiu significativamente para a redução de arsênio, como se esperava, devido ao processo de formação de jarosita retirar o arsênio da solução por adsorção e, ou, co-precipitação. Porém, analisando-se os demais contrastes, onde é possível avaliar o efeito da barreira geoquímica, a redução deste elemento foi significativa. O resultado do contraste C_8 mostra uma redução significativa de arsênio na presença deste tratamento, porém, a presença do oxalato de sódio em um dos tratamentos confrontados pode ter contribuído para esta redução.

A redução de arsênio, ferro e enxofre foi significativamente menor na presença da barreira geoquímica quando a camada de quebra de capilaridade era composta por areia com oxalato de sódio (contraste C_5), porém, neste caso, a presença de solo na camada selante parece ter contribuído mais significativamente na redução da lixiviação de arsênio que a presença da barreira geoquímica.

As quantidades lixiviadas de ferro, enxofre, sódio e potássio nos tratamentos com presença da barreira geoquímica contribuem para mostrar que realmente foram formados os minerais jarosita e, ou, natrojarosita, como discutido anteriormente. Porém, a menor lixiviação de sódio na presença da barreira geoquímica (contraste C_{A1}) mostra que, provavelmente, os dois minerais estão sendo formados.

O processo de adsorção de arsênio por estes minerais é o que poderia contribuir para a redução de sua mobilização no sistema, sendo que este processo parece ocorrer, mas não de forma significativa, de acordo com os resultados das quantidades lixiviadas deste elemento.

Portanto, a presença da barreira geoquímica diminui significativamente as quantidades lixiviadas de ferro e enxofre e parece contribuir para a redução da mobilização de As, elementos estes produtos da oxidação de sulfetos metálicos. A mesma significância não pôde ser observada para a redução da acidez produzida pelo processo.

4.1.2.5. EFEITOS GERAIS

O arsênio em concentrações elevadas (acima de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de água potável, segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS)), pode causar vários tipos de cânceres, como o de pele, pâncreas e pulmão, além de abalos ao sistema nervoso, mal formação neurológica e abortos. A concentração média deste elemento na água lixiviada, para todos os tratamentos, na primeira lixiviação foi de $2.383,32 \text{ mg L}^{-1}$, sendo quase 24.000.000 % superior ao limite estabelecido. Se os valores de pH das águas de drenagem são baixos no sistema (mina), este elemento embora menos móvel, pode ainda ser solúvel, podendo atingir corpos d'água, havendo diluição, mas podendo comprometer a qualidade desta água. Porém estes altos teores foram observados para as primeiras lixiviações, onde possivelmente maior parte dos sulfetos foram oxidados. Na sexta lixiviação o teor de arsênio reduziu a $7,47 \text{ mg L}^{-1}$, em média, tendendo a reduzir-se a zero até o final do experimento. Esta diminuição brusca dos teores em um curto intervalo de tempo se deu, provavelmente, pelas maiores quantidades de água terem sido aplicadas nos primeiros seis meses de experimento e por o arsênio ser pouco móvel em baixos valores de pH, por estar naturalmente presente no ambiente como ânion, tornando-se importante quando as quantidades presentes já são baixas. Portanto é claro a necessidade de um acompanhamento e de tratamentos eficazes para imobilização deste elemento logo que este tipo de material é exposto.

A simples utilização de calcáreo para elevar o pH e precipitar alguns dos elementos solubilizados, quando a arsenopirita está presente, não é adequado, porque o arsênio tem sua solubilidade aumentada com aumento do pH. Assim, a utilização da barreira geoquímica conjuntamente com outros tratamentos se mostra uma alternativa promissora.

A relação de massa e a relação molar Fe/S no lixiviado pode ser comparada com a relação estequiométrica destes elementos em alguns minerais, possibilitando assim conhecer o mineral que controla as suas solubilidades no sistema. No Quadro 15 são apresentados valores de relação de massa e molar Fe/S para a pirita, jarosita (natrojarosita), além de outros minerais que ao solubilizar em ambiente ácido, podem ser facilmente solubilizados e liberar metais potencialmente tóxicos. No Quadro 16 são apresentadas as mesmas relações referentes às quantidades acumuladas presentes nos lixiviados para os tratamentos analisados. A relação mais importante é a da pirita, uma

vez que, como mostrado por ABRAHÃO (2002), trabalhando com o substrato B1, este é o mineral mais comumente encontrado.

Quadro 15. Relação de massa e molar ferro/enxofre para os principais minerais sulfetados e para a jarosita (natrojarosita)

Mineral	Fe/S	Fe/S
	g g ⁻¹	mol mol ⁻¹
Pirita (marcassita)	0,87	0,50
Arsenopirita	1,74	1,00
Calcopirita	0,87	0,50
Tetraedrita	1,61	0,92
Tenantita	1,61	0,92
Jarosita (natrojarosita)	2,62	1,50

Quadro 16. Relação de massa e molar ferro/enxofre no lixiviado após vinte e quatro meses de experimento

Tratamento	Fe/S	Fe/S
	g g ⁻¹	mol mol ⁻¹
1	0,52	0,30
2	0,53	0,31
3	0,35	0,20
4	0,53	0,30
5	0,51	0,29
6	0,50	0,29
7	0,51	0,29
8	0,38	0,22
9	0,37	0,21
10	0,49	0,28
11	0,49	0,28
12	0,50	0,29
13	0,53	0,30

A relação molar Fe/S para os tratamentos que não têm a presença da barreira geoquímica foi de, em média, igual 0,29, sendo este valor mais próximo à relação molar Fe/S da pirita, mostrando que este mineral deve ser predominante no material. Outros minerais poderiam estar controlando a solubilidade destes elementos, mas como apresentam valor de relação Fe/S superior ao da pirita, esta relação, no lixiviado,

deveria ser intermediária aos minerais que controlam a solubilidade. Porém, como a mobilidade do sulfato é superior ao do Fe^{3+} , resultaram menores valores desta relação no lixiviado.

Como a relação molar Fe/S para a jarosita é muito superior a da pirita, esta relação tende a diminuir no lixiviado quando a jarosita e a natrojarosita estão presentes em maior quantidade. A relação molar Fe/S para os tratamentos que contêm a barreira geoquímica foi, em média, igual a 0,21.

O percentual de redução de arsênio, ferro e enxofre, em relação à testemunha é apresentado na Figura 13, facilitando a visualização dos efeitos dos tratamentos na lixiviação destes elementos.

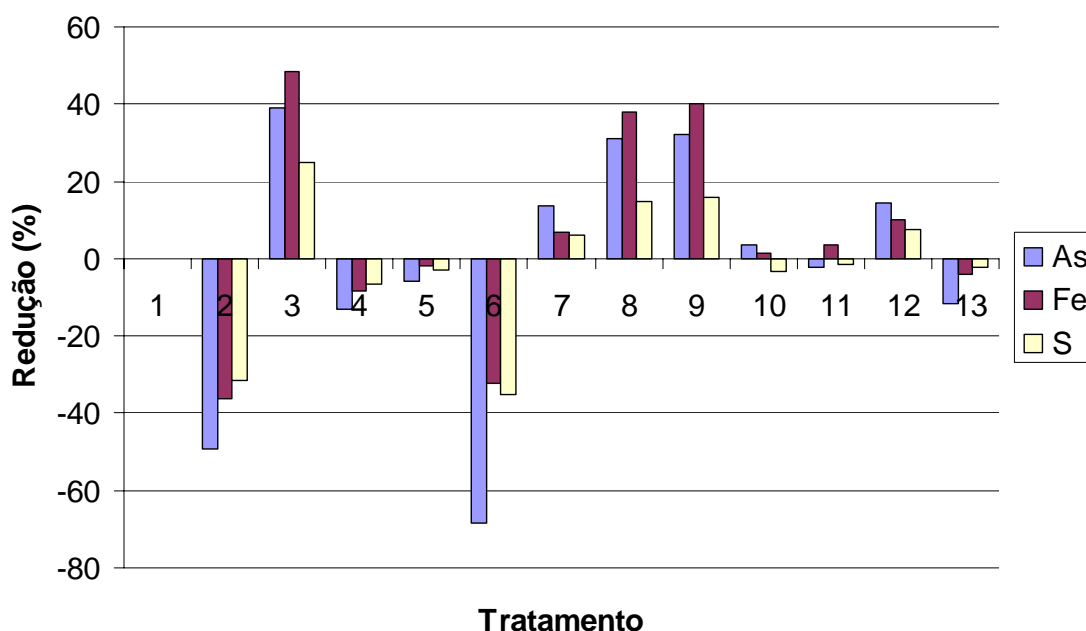


Figura 13. Percentual de redução da quantidade lixiviada de arsênio (As), ferro (Fe) e enxofre (S), em relação à testemunha (T1), após vinte e quatro meses de lixiviação.

Sinais negativos de redução significam que, ao invés de redução, houve acréscimo na lixiviação destes elementos em relação à testemunha.

Os tratamentos dois (So/So/-), cinco (B1/So/-) e seis (B1/B1/-) não possuem camada de quebra de capilaridade, estando a camada selante em contato direto com o substrato B2, não havendo, portanto, um gradiente de umidade, o que parece ter contribuído para maiores lixiviações de arsênio, ferro e enxofre, comparativamente a testemunha. Os tratamentos dois (So/So/-) e seis (B1/B1/-) apresentaram maior

destaque, podendo o fato de terem sido montados dois meses após os demais ter tido grande influência nos resultados obtidos (Figura 13).

É possível observar o efeito positivo da presença da barreira geoquímica, resultando nas maiores reduções na lixiviação de arsênio, ferro e enxofre, independentemente da combinação das demais camadas utilizadas, porém, como discutido anteriormente, é de fundamental importância a combinação correta dos materiais para eficácia na redução da mobilização de arsênio, principalmente.

A maior redução na lixiviação de arsênio no tratamento três (So/So/AOSBG) se deve não apenas a presença da barreira geoquímica, mas também da presença de solo na camada de cobertura e selamento neste tratamento.

Outro ponto importante, neste estudo, é a dinâmica dos processos envolvidos, mostrando o potencial do uso dos tratamentos propostos como prática mitigadora a longo prazo, e também para nortear futuros experimentos semelhantes, mostrando a importância do período de duração destes tipos de experimentos para se obter resultados satisfatórios. As Figuras 14, 15 e 16 mostram as quantidades lixiviadas de arsênio, ferro e enxofre acumulados mês a mês até a vigésima quarta lixiviação. Através destas figuras, observa-se que a maior parte da lixiviação dos produtos da oxidação dos minerais sulfetados ocorreu até o quinto mês de lixiviação, sendo um novo aumento representativo ocorrendo após o décimo quarto mês, que representa o fim do segundo período de seca. A lixiviação iniciou-se no mês de junho, período de seca, aumentando gradativamente a quantidade de água aplicada até a sétima lixiviação. Este aumento gradativo da quantidade de água aplicada implicou maior lixiviação dos elementos nos primeiros meses. O maior aumento na quantidade lixiviada destes elementos nos primeiros meses se explica pela “lavagem” do material, após oxidação das formas framboidais, que ocorre sempre no início, sendo a cinética dos processos envolvidos lenta após esta lavagem ou, ainda, a expectativa de que a presença de sulfetos, principalmente pirita, de forma maciça, e de maior tamanho, somente se fará sentir após a oxidação dos cristais de maior superfície específica, podendo o processo oxidativo se prolongar por longo período, sob baixas taxas. Portanto, verificou-se aumento na lixiviação dos elementos sempre que se aumentava o volume de água aplicada, mostrando que a condução destes tipos de experimentos requer longo tempo.

ABRAHÃO (2002) argumenta sobre o fato de o filito ser uma rocha de baixo grau metamórfico, mostrando que a amostra deste material, em ensaio de intemperismo simulado, apresentou baixa taxa de produção de sulfato a despeito da presença de piritas

com pequeno tamanho de partículas da forma framboidal. Neste caso, o autor apresenta outras razões para a baixa taxa de oxidação dos sulfetos, como o baixo teor de ferro (menor quantidade de Fe^{3+} para oxidar o mineral) e alto teor de As, elemento biotóxico, podendo inibir a atividade microbiana na oxidação dos sulfetos.

Porém, quando avaliadas as quantidades lixiviadas de todos os elementos estudados, acumulados para os seis e doze primeiros meses, houve pouca mudança nos resultados obtidos na análise estatística, mostrando que a maior parte destes resultados poderiam ter sido obtidos com seis meses de experimento, menos o potencial de acidificação.

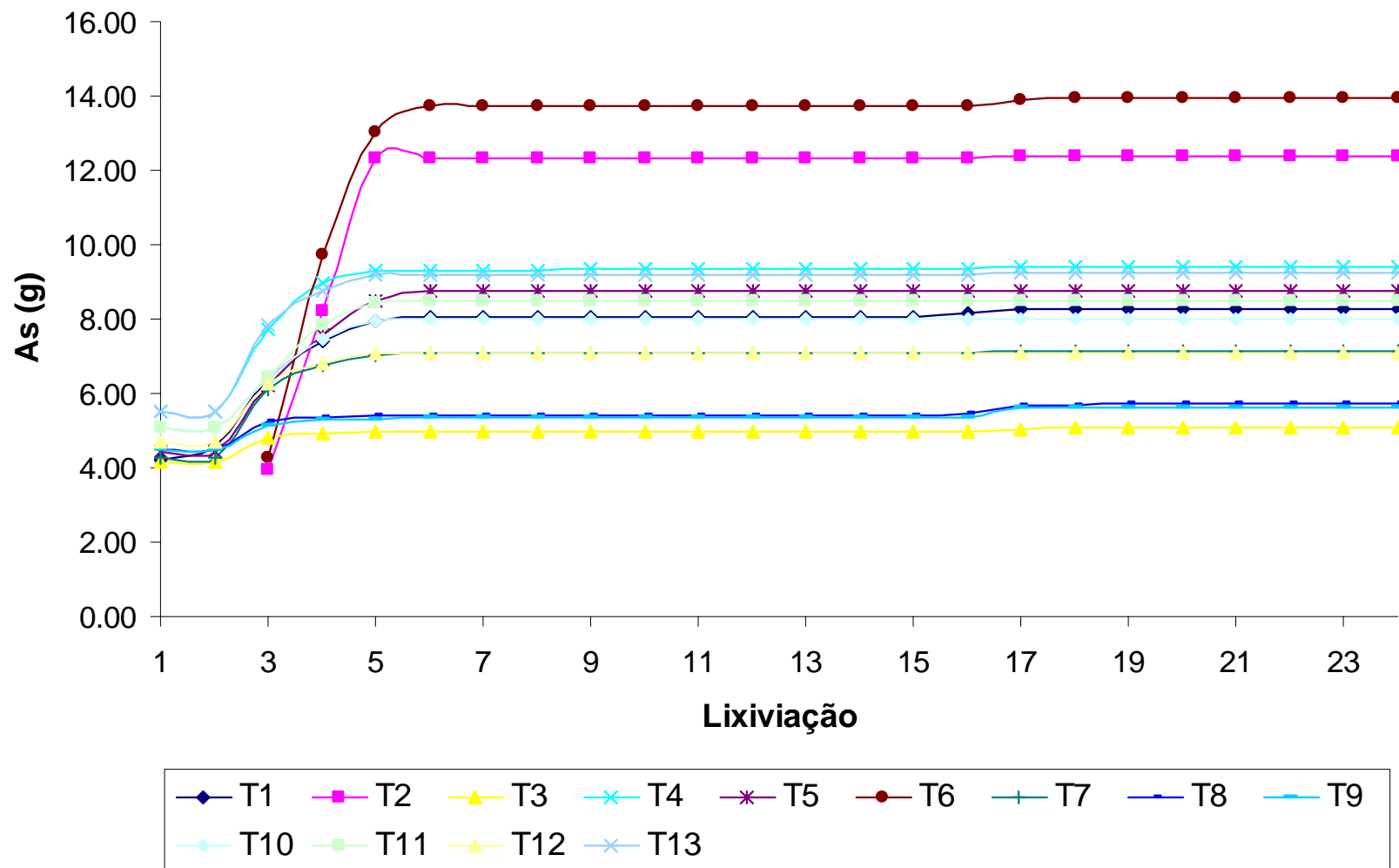


Figura 14. Quantidade média de arsênio nas soluções lixiviadas, acumulados mês a mês até a vigésima quarta lixiviação.

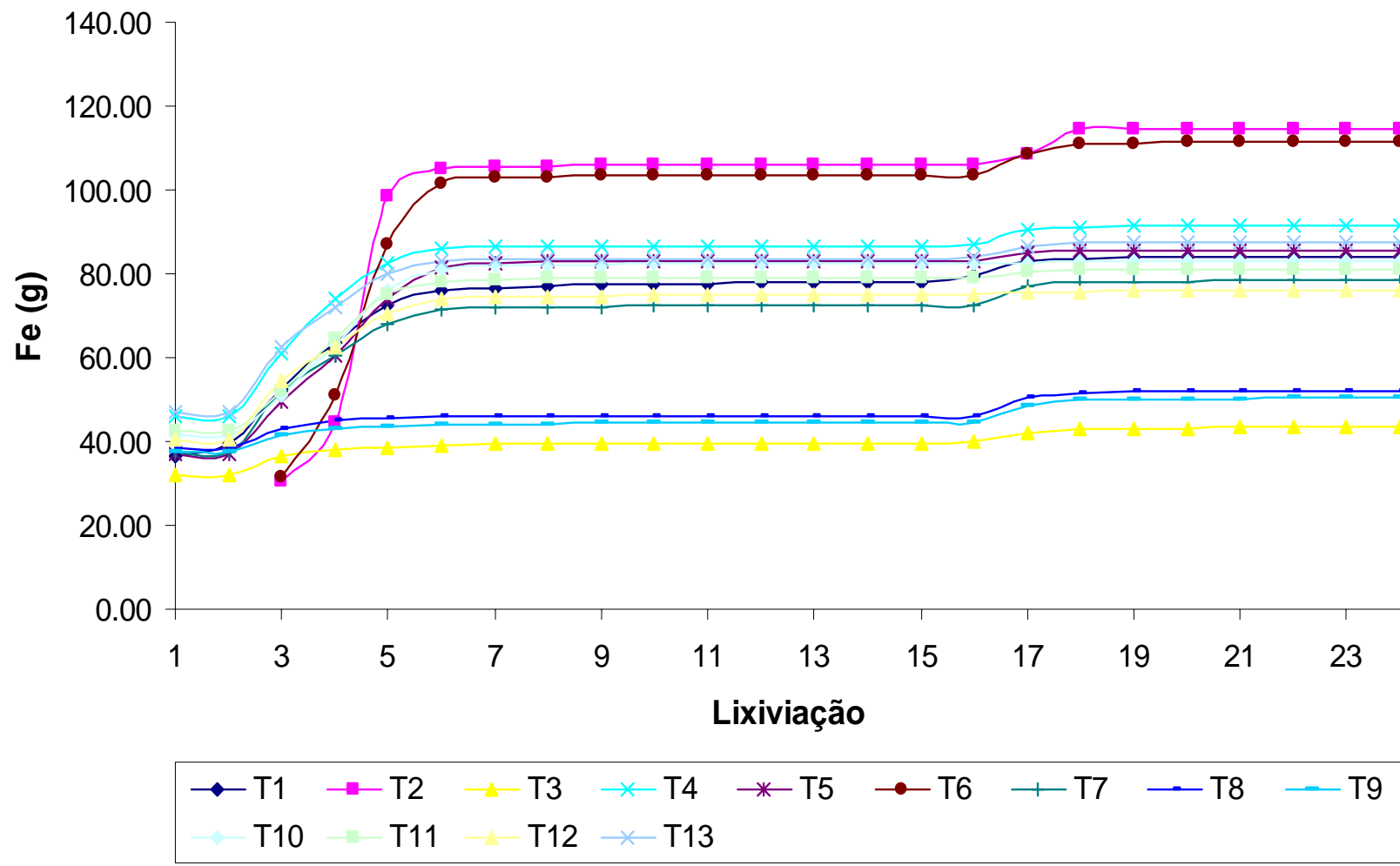


Figura 15. Quantidade média de ferro nas soluções lixiviadas, acumulados mês a mês até a vigésima quarta lixiviação.

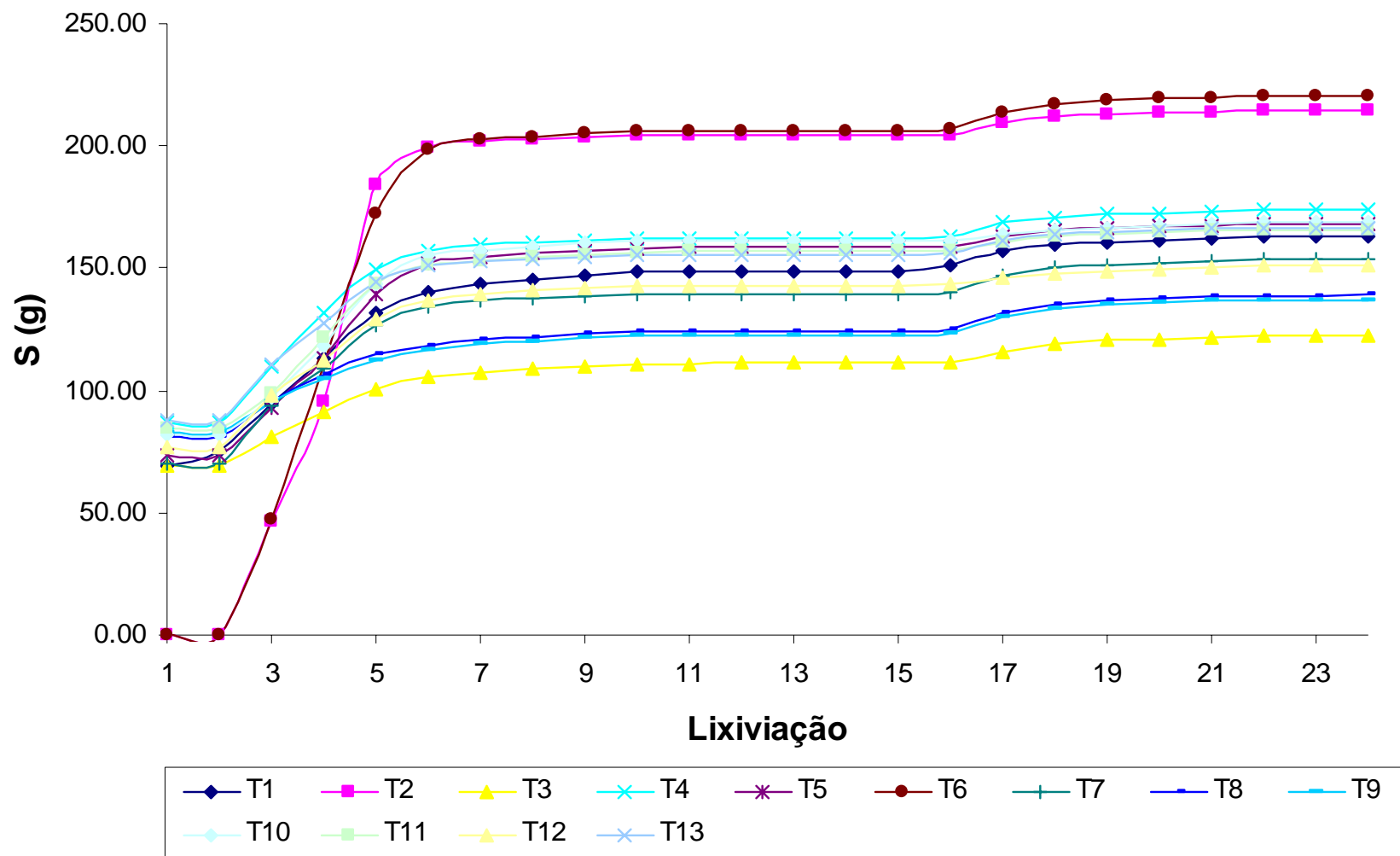


Figura 16. Quantidade média de enxofre nas soluções lixiviadas, acumulados mês a mês até a vigésima quarta lixiviação.

A quantidade de potássio no lixiviado aumentou consideravelmente do quinto para o sexto mês (Figura 17b) para os tratamentos três (So/So/AOSBG), oito (B1/B1/ABG) e nove (B1/B1/AOSBG); onde a quantidade de água aplicada passou de 6,56 para 17,36 L. A quantidade de sódio no lixiviado, para os mesmos tratamentos, aumentou logo após a segunda lixiviação (Figura 17a), aumentando consideravelmente até o fim da estação chuvosa (décima sétima lixiviação). A quantidade aplicada de cloreto de sódio e cloreto de potássio nestes tratamentos foi igual, havendo, portanto, uma quantidade superior de potássio em relação ao sódio (maior peso molecular), porém, observou-se maior lixiviação de sódio. Além disso, os materiais utilizados, naturalmente, possuem maiores quantidades de potássio em relação ao sódio. A mais rápida lixiviação de sódio não permitiu que ficasse no material, favorecendo, provavelmente, a formação de jarosita a natrojarosita. Os menores conteúdos de sódio e potássio no lixiviado, entre os tratamentos com presença de barreira geoquímica, foi no tratamento três (So/So/AOSBG), em que maiores quantidades de jarosita e, ou, natrojarosita foram formadas.

Os valores médios de pH são mostrados na Figura 18, onde é possível observar que não houve grandes variações entre os tratamentos avaliados, sendo estes valores inferiores a 3,0. Uma vez que a água passa pelo material sulfetado, promovendo a oxidação, a produção de acidez não pára mais, até que todos os minerais sulfetados sejam oxidados ou que o material seja novamente isolado das condições atmosféricas (presença de água e oxigênio). Valores de pH inferiores a 3,0 implicam na presença do Fe^{3+} como íon, livre na solução, e, portanto, disponível como principal oxidante da pirita, constituindo um processo auto-propagante ou de ciclo contínuo, produzindo acidez por longo tempo. A não continuidade das linhas, na segunda lixiviação e entre a décima terceira e décima quinta, significa, que nestes meses não houve produção de lixiviado porque a quantidade de água aplicada foi menor que a capacidade do material em reter esta água.

Porém, o aumento do pH destas águas é relativamente fácil, fazendo-as passar por canal de drenagem com material calcáreo, o que é feito no local. Se a água que passa por este material apresentar altas concentrações de ferro, este, com o aumento do pH, se precipita, promovendo o encapsulamento do material, diminuindo assim sua vida útil e causando outro problema – onde dispor este material. Portanto, alguns dos tratamentos propostos conseguem diminuir significativamente a quantidade de ferro que sai junto às águas de drenagem, além do enxofre e principalmente arsênio, minimizando

os impactos ambientais decorrentes da exploração do ambiente. Assim, os tratamentos aumentariam a vida útil de filtros calcáreos, propiciando menor consumo de britas calcáreas.

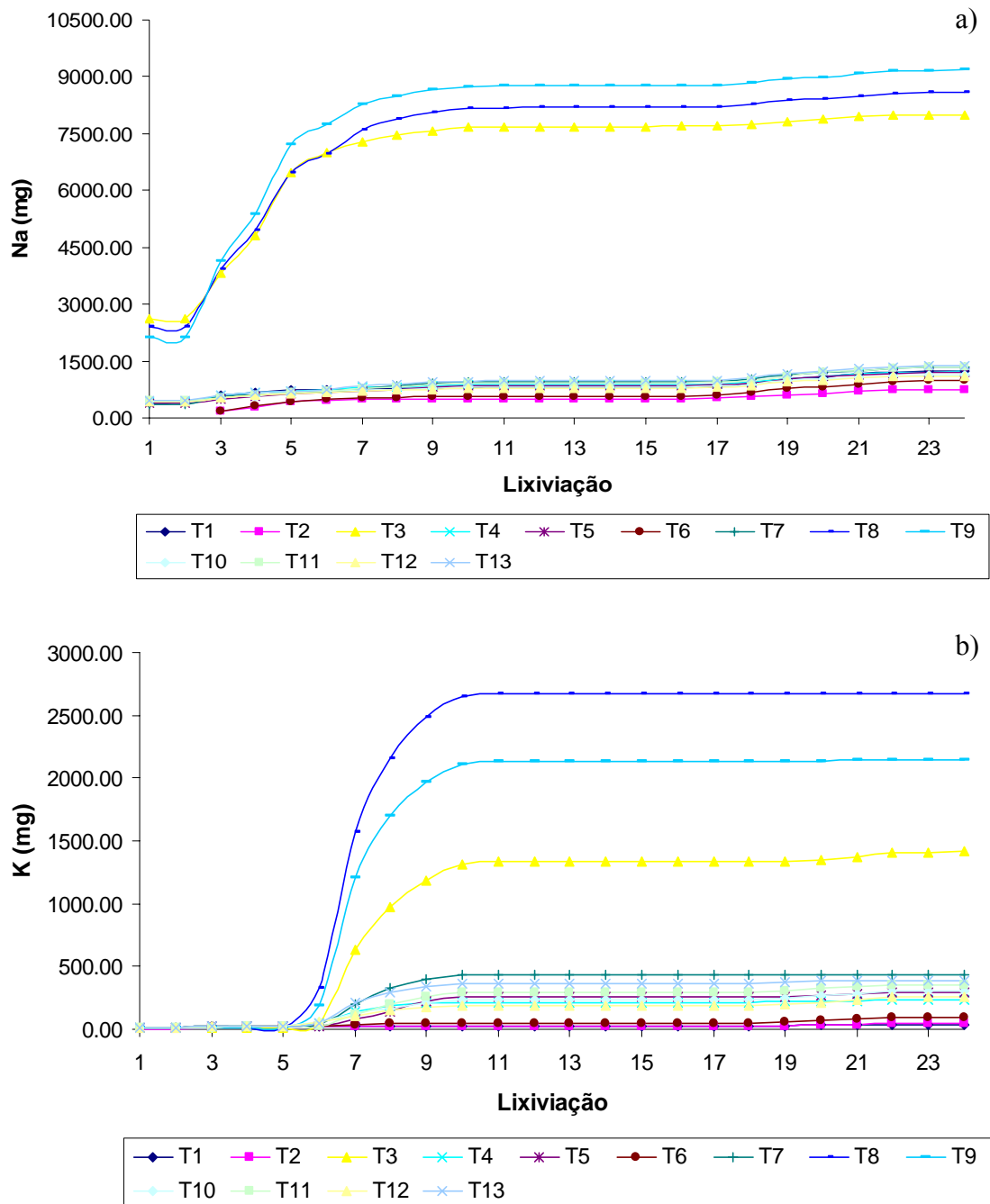


Figura 17. Quantidade média de (a) sódio e (b) potássio nos lixiviados, acumuladas mês a mês até a vigésima quarta lixiviação.

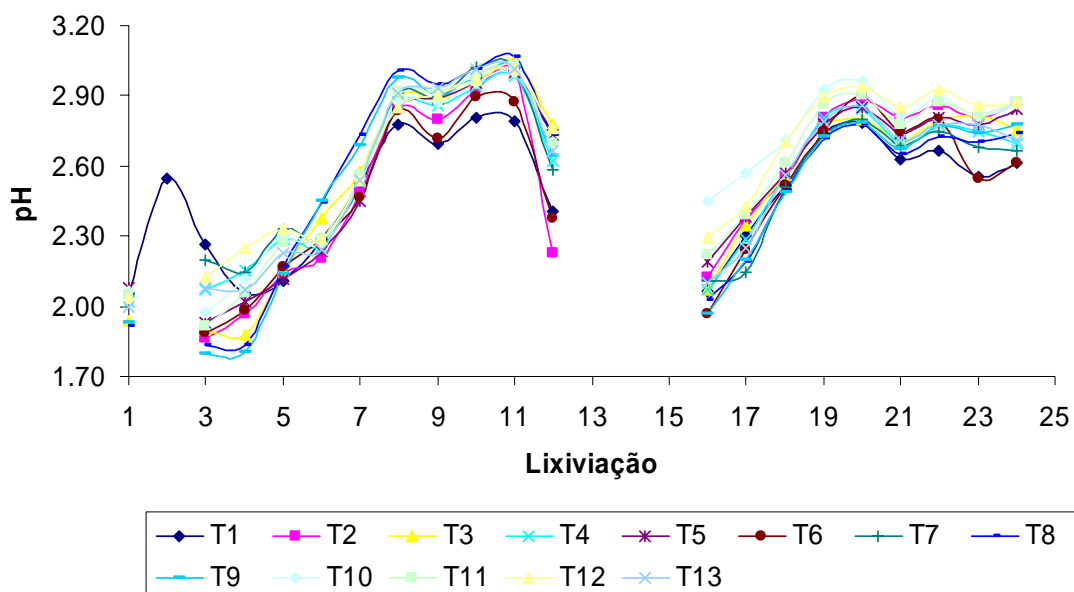


Figura 18. Valores médios de pH para os vinte e quatro meses de lixiviação.

A partir do quinto mês de lixiviação, começou a desenvolver-se, nas paredes dos lisímetros e na superfície, microalgas. Elas se desenvolveram apenas nos tratamentos que continham o substrato B1 e o crescimento foi exclusivamente neste material. Amostras destas microalgas foram coletadas e cultivadas em meios de cultura BG-11 com e sem nitrogênio e foram identificadas as espécies dos gêneros *Nostoc sp.*; *Chlorococcum sp.*; *Chlorella sp.*; *Stigeoclonium sp.*; *Hapalosiphon sp.*; *Bulbochaete sp.*; *Gloeothece sp.* e *Cyanothece sp.*; cujas espécies predominantes são cianobactérias e clorófitas. Algumas espécies são fixadoras de nitrogênio e a maioria de ocorrência comum em solos úmidos.

4.1.2.6. CAMADA DE COBERTURA PARA REVEGETAÇÃO

Amostras das camadas de cobertura de todos os lisímetros foram retiradas para análise de arsênio, ferro e enxofre, objetivando-se verificar os teores totais e disponíveis presentes nesta camada, importante para o estabelecimento da vegetação neste material, e para verificação de ascensão, por efeito de capilaridade, advindos do substrato B2.

Apesar da camada de cobertura não ter influenciado diretamente a quantidade lixiviada dos elementos estudados, o movimento descendente de água parece ter sido muito mais expressivo que qualquer movimento ascendente que por ventura tenha

ocorrido, principalmente pelo fato da finalização do experimento ter ocorrido em maio, final do período chuvoso, propiciando uma lavagem final dos materiais.

Os teores disponíveis, assim como os totais, para arsênio, ferro e enxofre foram maiores no substrato B1 e menores no solo, havendo um efeito de diluição quando estes dois materiais compuseram a camada de cobertura. Devido a fitotoxicidade do arsênio à maioria das espécies vegetais, salvo raras exceções, como algumas espécies hiperacumuladoras como as samambaias (MA et al., 2001; ZHANG et al., 2004) por exemplo, o uso do substrato B1 como camada de cobertura não parece adequado para a revegetação. O uso de samambaias pode ser interessante no sentido de imobilizar, por algum tempo, o arsênio, mas não é expressiva sua acumulação pelo fato de não produzir grandes quantidades de biomassa. Outras espécies vêm sendo avaliadas quanto a seus potenciais para fitorremediação de áreas contaminadas por arsênio (MELO, 2006).

Observaram-se teores médios de ferro total semelhantes entre o solo e o substrato B1 (Quadro 17), sendo estes teores altos. Isto é importante devido a capacidade deste solo em adsorver o arsênio, não sendo facilmente liberado a solução do solo para absorção pelas plantas. A grande adsorção de arsênio pelos minerais que contêm ferro pode ser observada para os tratamentos com presença do substrato B1 na camada de cobertura, sendo o teor total deste elemento igual a 1967,49 mg kg⁻¹, em média, sendo o teor de ferro neste material, em média, igual a 69325,12 mg kg⁻¹. Este arsênio é residual, não sendo advindo da dissolução de possível arsenopirita presente no momento em que foi realizada a determinação. Provavelmente é advindo da oxidação de arsenopirita que ocorreu muito antes, pelo processo natural de intemperismo ocorrido neste substrato, antes mesmo de sua escavação. Isto pode ser explicado pelos baixos teores de enxofre total, elemento mais móvel que os demais e que possivelmente maior parte já tenha sido lixiviada.

RIBEIRO JR. (2002) encontrou teores médios de arsênio total igual a 15,6 mg kg⁻¹ no Latossolo de Paracatu, na caracterização deste material, aqui denominado solo, sendo a média para os tratamentos que continham solo igual a 8,92 mg kg⁻¹. Portanto, não houve migração ascendente deste elemento, advindo do substrato B2, independentemente da presença de material de maior granulometria como camada de quebra de capilaridade. Os teores médios totais de arsênio no substrato B1, segundo este autor, foi de 2.418,0 mg kg⁻¹, sendo o teor médio encontrado no experimento com lisímetros, para todos os tratamentos que continham substrato B1 como camada de

cobertura igual a 1.967,49 mg kg⁻¹, demonstrando novamente que, possivelmente, não houve ascensão de arsênio para a camada de cobertura.

Quadro 17. Teores médios totais de arsênio (As), ferro (Fe) e enxofre (S) nas camadas de cobertura dos diferentes tratamentos

Tratamento	Camada de Cobertura	As ^{1/}	Fe ^{1/}	S ^{1/}
		-----mg kg ⁻¹ -----		
T2 (So/So/-)	Solo	6,75	67790,72	47,41
T3 (So/So/AOSBG)	Solo	20,02	54962,82	59,73
T4 (So/B1/AOS)	Solo	Nd*	71264,02	41,30
T5 (B1/So/-)	Substrato B1	2299,63	83154,85	67,60
T6 (B1/B1/-)	Substrato B1	1477,40	60911,29	76,50
T7 (B1/B1/A)	Substrato B1	2067,49	74096,06	88,98
T8 (B1/B1/ABG)	Substrato B1	2008,08	57081,74	64,08
T9 (B1/B1/AOSBG)	Substrato B1	1984,82	71381,66	55,94
T10 (SoB1/Lt/Br)	Solo + B1	75,80/2.028,73	67920,41/71715,27	49,66/61,41
T11 (SoB1/Lt/AOS)	Solo + B1	124,53/2.154,28	71434,21/72797,60	70,36/71,83
T12 (SoB1/B1/Br)	Solo + B1	12,99/1.762,91	65335,40/68335,40	44,19/63,46
T13 (SoB1/B1/AOS)	Solo + B1	7,96/1.600,06	55202,72/58857,67	41,15/70,42

* Não detectado

^{1/}Ataque ácido (Água régia e ácido fluorídrico)

Resultados semelhantes foram encontrados para teores disponíveis de arsênio, cujos valores médios encontrados por RIBEIRO JR. (2002) foi de 0,0 e 26,9 mg kg⁻¹, para solo e substrato B1, respectivamente. Os teores médios disponíveis de arsênio, ferro e enxofre para as camadas de cobertura de todos os tratamentos são apresentados no Quadro 18.

O teor médio de arsênio para os tratamentos que continham solo como camada de cobertura foi de aproximadamente 0,05 mg kg⁻¹ e no substrato B1 aproximadamente 8,03 mg kg⁻¹. Os valores semelhantes para solo podem ser atribuídos a erros devido aos baixos valores encontrados e mesma tendência dos teores totais é observada para os teores disponíveis no substrato B1, sendo menores em virtude das lixiviações.

Como a aplicação de água pela parte superior fez com que houvesse um movimento descendente de água, sendo a quantidade aplicada, em alguns meses, muito alta, não foi possível avaliar o uso de camadas com materiais de maior granulometria

para cessar o movimento ascendente de metais e metalóides advindos do substrato B2. Porém, a presença de plantas poderia contribuir para a ascensão de alguns elementos, devido à evapotranspiração que provocaria um gradiente de umidade no perfil da coluna.

Quadro 18. Teores médios disponíveis de arsênio (As), ferro (Fe) e enxofre (S) nas camadas de cobertura dos diferentes tratamentos

Tratamento	Camada de Cobertura	As ^{1/}	Fe ^{1/}	S ^{2/}
		-----mg kg ⁻¹ -----		
T2 (So/So/-)	Solo	0,03	60,04	Nd*
T3 (So/So/AOSBG)	Solo	0,05	59,33	0,25
T4 (So/B1/AOS)	Solo	0,08	58,42	0,11
T5 (B1/So/-)	Substrato B1	10,97	127,35	17,88
T6 (B1/B1/-)	Substrato B1	4,62	109,92	18,06
T7 (B1/B1/A)	Substrato B1	7,77	135,71	18,03
T8 (B1/B1/ABG)	Substrato B1	8,01	110,05	17,55
T9 (B1/B1/AOSBG)	Substrato B1	8,77	103,68	17,27
T10 (SoB1/Lt/Br)	Solo + B1	0,15/9,44	62,89/145,68	2,92/19,73
T11 (SoB1/Lt/AOS)	Solo + B1	0,07/9,98	66,28/113,60	0,32/16,27
T12 (SoB1/B1/Br)	Solo + B1	0,15/7,97	62,69/105,59	0,11/17,75
T13 (SoB1/B1/AOS)	Solo + B1	0,02/7,91	67,95/109,43	0,22/16,03

* Não detectado

^{1/}Extrator Mehlich III

^{2/}Extrator Ca(H₂PO₄)₂, 500 mg L⁻¹ de P, em HOAc 2 mol L⁻¹

Portanto, o uso de solo como camada de cobertura se mostra mais adequado principalmente por possuir menores teores de arsênio residual, ou seja, adsorvido possivelmente por óxidos de ferro e não resultante da oxidação de arsenopirita durante o período do experimento; além de apresentar diversas outras características desejáveis para a revegetação, como maior capacidade de armazenamento de água, melhor estrutura para o desenvolvimento de raízes entre outras. Atualmente é discutida a utilização de camadas evapotranspirativas (constituída de materiais de diferentes granulometrias ou mesmo de uma única granulometria, com uma fina camada de material de maior granulometria entre a camada superior e o substrato sulfeto, como a camada de quebra de capilaridade usada no experimento com lisímetros), que teriam

como objetivo principal o armazenamento da água da chuva, não permitindo ou minimizando que esta água chegue ao material sulfetado, tendo as plantas papel fundamental neste processo.

4.2. AVALIAÇÃO DO EXPERIMENTO DE CAMPO

Na primeira avaliação realizada em agosto de 2003, quarenta meses após início do experimento, observou-se presença de 69 indivíduos no tratamento um, ou seja, sobrevivência de aproximadamente 43 %, sendo que não sobreviveu nenhum indivíduo das espécies *Clitoria fairchildiana*, *Flemingia sp* e *Acacia polyphylla*. Na segunda avaliação, realizada em janeiro de 2005, cinquenta e sete meses após início do experimento, foi constatada morte de todos os indivíduos. Este tratamento consistiu da presença de substrato B1 como camada superficial e selante, sendo com calagem na primeira camada e compactado na segunda. Foi verificada, visualmente, a formação de crostas de sais na superfície deste tratamento, com os maiores teores de arsênio disponível, sendo encontrados teores de 14,69 mg kg⁻¹ na amostra da camada de 0-20 cm, sendo o maior a esta profundidade entre os tratamentos estudados. Os teores de arsênio disponível nas amostras dos tratamentos dois, três e quatro, na camada de 0-20 cm, foram de 0,0; 10,41 e 0,00 mg kg⁻¹, respectivamente, porém, não foi observada a presença de crostas de sais no tratamento três, que possui teor de arsênio disponível próximo ao encontrado no tratamento um. Portanto, a fitotoxicidade por arsênio, provavelmente, não foi a única causa para a morte de todos os indivíduos do tratamento um.

O percentual de sobrevivência para os tratamentos dois, três e quatro foi de aproximadamente 66, 83 e 90 %, respectivamente, na primeira avaliação. Já na segunda avaliação, estes percentuais decresceram para 58, 72 e 80 % para os tratamentos dois, três e quatro, respectivamente (Quadro 19).

Na primeira avaliação, as espécies *Albizia lebbbeck* e *Acacia farnesiana* obtiveram maior índice de sobrevivência analisando-se todos os tratamentos, sendo aproximadamente 93 e 94 %, respectivamente. Os menores percentuais foram para as espécies *Flemingia sp.* e *Clitoria fairchildiana*, aproximadamente 15 e 50 %, respectivamente. Na segunda avaliação, os menores percentuais de sobrevivência foram para as mesmas espécies da primeira avaliação e o maior, aproximadamente 71 % para as espécies *Acacia farnesiana* e *Mimosa bimucronata* (Quadro 20).

Quadro 19. Percentual de sobrevivência das espécies utilizados no experimento de campo nas duas avaliações realizadas, para cada tratamento

Espécie	Sobrevivência							
	Tratamento 1		Tratamento 2		Tratamento 3		Tratamento 4	
	2003	2005	2003	2005	2003	2005	2003	2005
	----- % -----							
<i>A. farnesiana</i>	83,33	0,00	100,0	94,44	100,0	100,0	94,44	88,89
<i>A. holosericea</i>	33,33	0,00	83,33	83,33	100,0	94,44	88,89	88,89
<i>A. polyphylla</i>	0,00	0,00	61,11	61,11	77,78	77,78	88,89	72,22
<i>A. lebeck</i>	88,89	0,00	88,89	83,33	100,0	100,0	94,44	88,89
<i>C. fairchildiana</i>	0,00	0,00	33,33	0,00	72,22	33,33	94,44	50,00
<i>Flemingia</i> sp.	0,00	0,00	0,00	0,00	11,11	0,00	50,00	50,00
<i>M. artemisiana</i>	44,44	0,00	72,22	50,00	88,89	50,00	94,44	88,89
<i>M. bimucronata</i>	66,67	0,00	94,44	88,89	100,0	100,0	100,0	94,44
<i>E. timbauva</i>	66,67	0,00	61,11	61,11	100,0	88,89	100,0	94,44
Média Geral	42,59	0,00	66,05	58,02	83,33	71,60	89,50	79,63

Quadro 20. Percentual de sobrevivência das espécies utilizados no experimento de campo nas duas avaliações realizadas, relativos a todos os tratamentos analisados

Espécie	1ª avaliação (2003)	2ª avaliação (2005)
	%	%
<i>Acacia farnesiana</i>	94,44	70,83
<i>A. holosericea</i>	76,39	66,67
<i>A. polyphylla</i>	56,94	52,78
<i>Albizia lebeck</i>	93,06	68,06
<i>Clitoria fairchildiana</i>	50,00	20,83
<i>Flemingia</i> sp.	15,28	13,89
<i>Mimosa artemisiana</i>	75,00	47,22
<i>M. bimucronata</i>	90,28	70,83
<i>Enterolobium timbauva</i>	81,94	61,11
Média Geral	70,37	52,47

Para analisar o efeito de tratamento no crescimento das espécies foi utilizada análise estatística através de contrastes (Quadros 21 e 23) para as duas avaliações realizadas, não havendo ortogonalidade entre eles. Para tanto, foram utilizadas as médias dos valores de diâmetro do colo (DC) e altura das plantas de todas as espécies utilizadas em cada tratamento. Na segunda avaliação, como o tratamento um apresentou 100 % de mortalidade, foi possível estabelecer apenas dois contrastes.

4.2.1. BIOMETRIA – AVALIAÇÃO DE 2003

Quadro 21. Contrastes médios para diâmetro do colo (DC) e altura das plantas para as espécies utilizadas no experimento de campo. Primeira avaliação (2003)

Fonte	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
T1	-1	-1	-1	0	0	-1
T2	1	-1	0	0	-1	1
T3	0	1	1	-1	0	-1
T4	0	1	0	1	1	1
DC (mm)	7,10*	3,72°	5,40°	3,73	2,03	5,41*
Altura (cm)	34,61°	41,62**	46,87*	24,11	36,37°	29,36*

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

De acordo com o contraste C₁, houve maior crescimento das plantas, independente das espécies, no tratamento dois, em que metade da espessura total era composta por B1 com calagem e a outra metade com solo com calagem, como camada superficial e a camada selante com substrato B1 compactado. Neste tratamento, o DC foi, em média, 7,10 mm maior (p<0,05) e a altura da planta 34,61 cm maior (p<0,1), comparando-se com o tratamento um. Observou-se, portanto, o efeito positivo do solo com calagem, propiciando melhores condições para o crescimento das plantas das diferentes espécies.

O efeito positivo do solo pôde ser observado também na camada selante, sendo que sua presença propiciou maior crescimento das plantas, independente da combinação utilizada como camada superficial. O DC foi, em média, 3,72 mm maior (p<0,1) e a altura da planta 41,62 cm maior (p<0,01), quando solo compactado com calagem foi utilizado juntamente com o substrato B1 na camada selante (contraste C₂). Ainda, de acordo com o contraste C₃, mesmo a camada superficial sendo composta apenas com

substrato B1 com calagem, a presença de solo compactado com calagem na camada selante propiciou melhores condições para o crescimento das plantas, sendo o mais expressivo. O DC foi, em média, 5,40 mm maior ($p < 0,1$) e a altura 46,87 cm maior ($p < 0,05$).

Quando solo compactado com calagem foi utilizado conjuntamente com o substrato B1 na camada selante e comparando-se sua presença ou não na camada superficial (T3 vs T4), não houve diferença significativa entre os tratamentos para DC e altura das plantas. Isto mostra que a presença do solo compactado com calagem na camada selante parece fazer mais efeito no crescimento das plantas que sua presença na camada superficial. Porém, quando solo com calagem estava presente na camada superficial e foi comparado à presença ou não de solo compactado com calagem na camada selante, não houve diferença significativa entre tratamentos para DC, mas a altura das plantas foi 36,37 cm ($p < 0,1$), em média, maior quando o solo estava presente na camada selante (contraste C_5).

Independente da combinação utilizada na camada selante, a presença do solo com calagem na camada superficial, comparando-se com a utilização de apenas o substrato B1 com calagem (contraste C_6), propiciou maior crescimento das plantas, sendo as menores diferenças observadas, confirmando a maior importância do solo na camada selante que na camada superficial.

Quadro 22. Diâmetro médio do colo (DC) e altura média de plantas (Alt.) para as nove espécies utilizadas no experimento de campo. Primeira avaliação (2003)

Espécie	Tratamento 1		Tratamento 2		Tratamento 3		Tratamento 4	
	DC	Alt.	DC	Alt.	DC	Alt.	DC	Alt.
	mm	cm	mm	cm	mm	cm	mm	cm
<i>A. farnesiana</i>	18,59	129,1	29,93	182,2	28,20	174,6	36,76	222,5
<i>A. holosericea</i>	56,38	234,2	68,48	299,7	75,92	298,3	87,21	346,5
<i>A. polyphylla</i>	-	-	14,52	113,9	13,93	128,8	9,44	87,56
<i>A. lebeck</i>	26,44	98,6	28,89	127,8	48,20	206,8	43,24	192,0
<i>C. fairchildiana</i>	-	-	39,47	60,2	33,95	92,0	35,34	118,5
<i>Flemingia</i> sp.	-	-	-	-	9,45	90,0	15,62	171,0
<i>M. artemisiana</i>	19,53	91,0	20,93	127,2	21,82	140,9	35,65	209,8
<i>M. bimucronata</i>	48,66	199,2	53,35	239,5	41,05	242,3	53,48	286,3
<i>E. timbauva</i>	13,04	91,6	22,37	119,7	21,84	165,2	21,57	157,6

4.2.2. BIOMETRIA – AVALIAÇÃO DE 2005

O fato da perda do tratamento um nesta avaliação não permitiu realizar análises detalhadas como na avaliação de 2003. Nesta avaliação foi constatada, apenas, o efeito positivo do solo compactado com calagem na camada selante, comparando com a utilização de apenas substrato B1 compactado nesta camada. A presença do solo propiciou aumento significativo da biomassa, sendo o DC, em média, 11,25 mm ($p < 0,05$) e a altura de plantas, 30,98 cm maior ($p < 0,05$) que na presença do substrato B1 compactado. O mesmo efeito foi observado na camada superficial, onde houve aumento significativo da biomassa com a mistura solo mais substrato B1 com calagem na camada superficial comparado a presença de apenas o substrato B1. Neste caso, a camada selante era composta por substrato B1 mais solo compactado com calagem.

Quadro 23. Contrastes médios para diâmetro do colo (DC) e altura de plantas para as espécies utilizadas no experimento de campo. Segunda avaliação (2005)

Fonte	C ₁	C ₂
T2	0	-1
T3	-1	0
T4	1	1
DC (mm)	6,08*	11,25**
Altura (cm)	25,14°	30,98*

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

Os coeficientes de variação para DC e altura das plantas na primeira avaliação foram de 8,46 e 11,04, respectivamente. Na segunda avaliação estes valores foram de 5,78 para DC e de 6,47 para altura de planta.

Quadro 24. Diâmetro médio do colo (DC) e altura média de plantas (Alt.) para as nove espécies utilizadas no experimento de campo. Segunda avaliação (2005)

Espécie	Tratamento 1		Tratamento 2		Tratamento 3		Tratamento 4	
	DC	Alt.	DC	Alt.	DC	Alt.	DC	Alt.
	mm	cm	mm	cm	mm	cm	mm	cm
<i>A. farnesiana</i>	-	-	29,25	188,4	30,05	173,6	42,19	237,1
<i>A. holosericea</i>	-	-	75,85	383,5	87,45	360,2	107,93	390,6
<i>A. polyphylla</i>	-	-	13,22	137,8	11,68	128,6	9,91	96,9
<i>A. lebeck</i>	-	-	28,97	129,0	49,23	199,7	43,21	202,9
<i>C. fairchildiana</i>	-	-	-	-	29,20	95,5	47,02	189,2
<i>Flemingia</i> sp.	-	-	-	-	-	-	23,57	177,0
<i>M. artemisiana</i>	-	-	21,50	117,8	27,60	218,0	42,24	278,9
<i>M. bimucronata</i>	-	-	43,64	274,1	39,54	256,6	60,00	301,9
<i>E. timbauva</i>	-	-	18,37	126,4	21,66	167,7	20,45	169,7

A presença de solo com calagem na camada de cobertura e solo compactado com calagem na camada selante (T4) apresentou os melhores resultados para o crescimento das plantas, independente das espécies utilizadas. Porém foi observado efeito mais expressivo de sua presença na camada selante, tornando-se uma prática quase indispensável para a revegetação destes ambientes. Os valores médios de DC e altura das plantas para os quatro tratamentos analisados, nas duas avaliações, são mostrados nas Figuras 19 e 20.

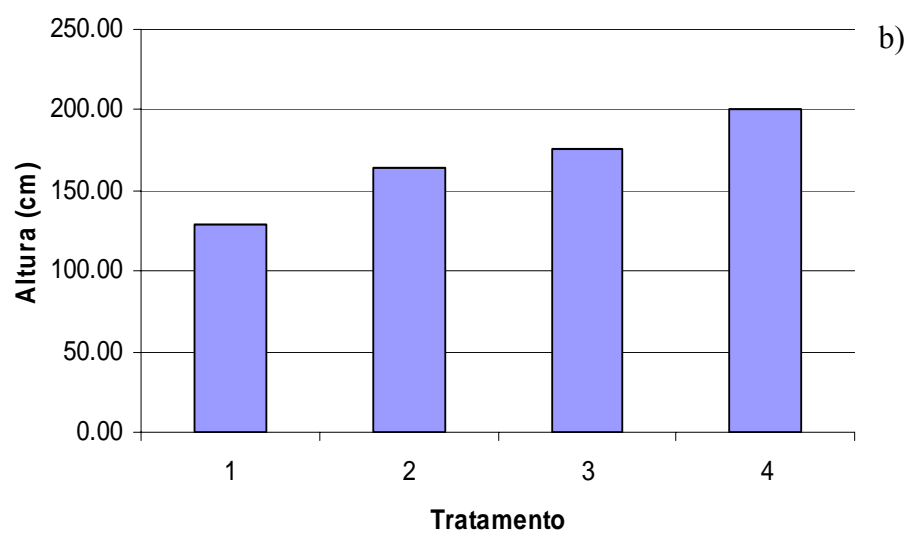
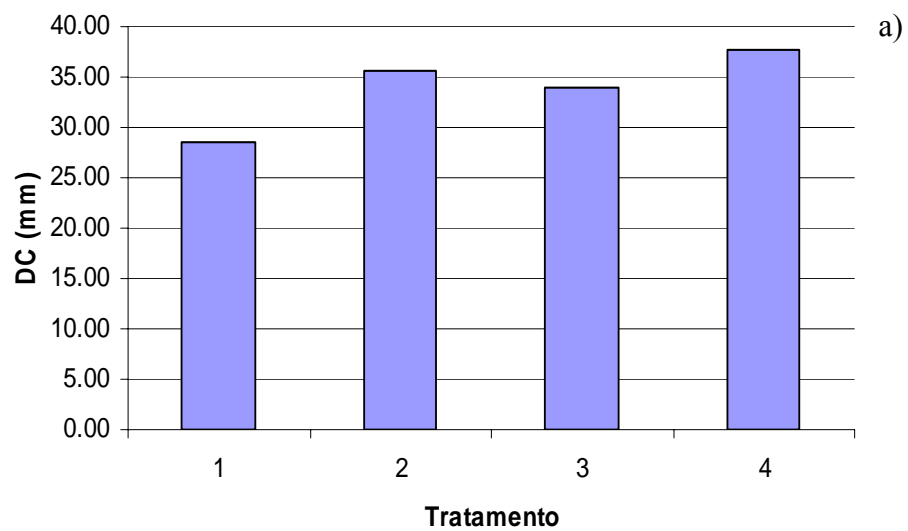


Figura 19. Diâmetro médio do colo – DC (a) e altura média de planta (b) para os tratamentos testados no experimento de campo. Primeira avaliação (08/2003).

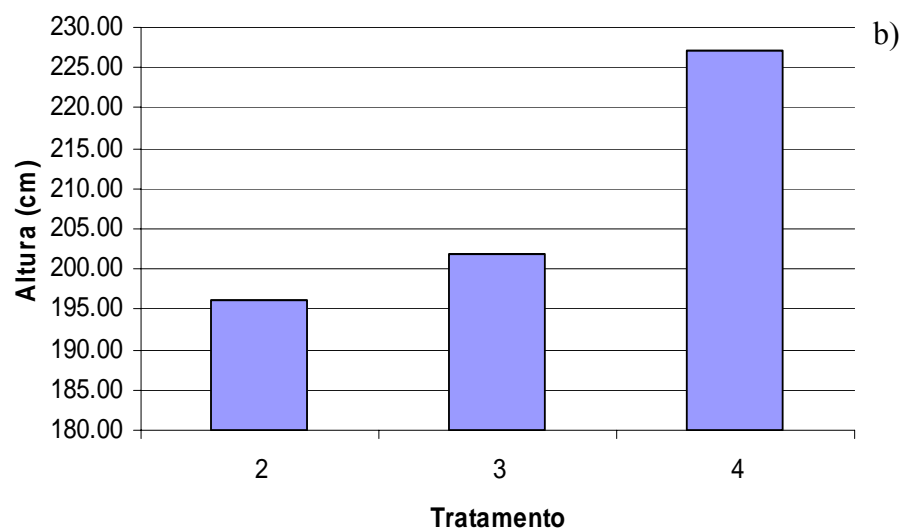
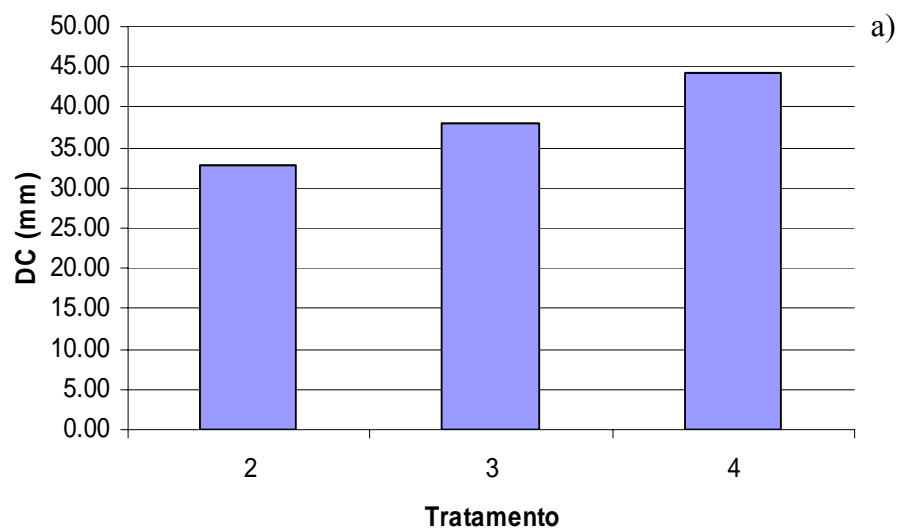


Figura 20. Diâmetro médio do colo – DC (a) e altura média de planta (b) para os tratamentos testados no experimento de campo. Não houve sobrevivência de nenhum indivíduo no tratamento um. Segunda avaliação (01/2005).

4.2.3. AVALIAÇÃO DAS ESPÉCIES

Para avaliação das espécies, estas foram agrupadas pelo teste de Scott – Knott a 5 % de probabilidade. Os resultados para as duas avaliações realizadas são apresentados nos Quadros 25 e 26. As espécies que crescem nestes ambientes, produzindo grandes quantidades de biomassa são de grande interesse, procurando estabelecer a vegetação em um substrato bastante agressivo. Neste sentido, destaca-se a espécie *Acacia holosericea* com os maiores valores de DC e altura de planta, compondo isoladamente o primeiro grupo.

De acordo com a primeira avaliação, observou-se grande diferenciação entre as espécies, sendo divididas em até seis grupos distintos. Já, pelos resultados da segunda avaliação, estas foram divididas em até quatro grupos, sendo apenas três grupos se analisado somente altura de plantas, destacando-se, isoladamente, como na primeira avaliação, a *Acacia holosericea*, com maior produção de biomassa. Nas duas avaliações foi constatada menor produção de biomassa para as espécies *Enterolobium timbauva*, *Flemingia* sp. e *Acacia polyphylla*, sendo estas espécies não indicadas para a revegetação deste ambiente, nas condições estabelecidas.

A *Acacia holosericea* respondeu bem às diferenças de tratamento, sendo seus DC, em média, igual a 56,38; 68,48; 75,90 e 87,21 mm e alturas de plantas, em média, igual a 234,17; 299,67; 298,33 e 346,50 cm, para os tratamentos um, dois, três e quatro, respectivamente, na primeira avaliação (Quadro 26). Mesmo comportamento foi observado na segunda avaliação. A percentagem de sobrevivência, para esta espécie, não variou expressivamente nos diferentes tratamentos (Quadro 19).

De modo geral, as espécies *Clitoria fairchildiana*, *Acacia polyphylla* e *Enterolobium timbauva* não manifestaram sensibilidade às variações do ambiente, tanto para crescimento quanto para sobrevivência. As demais espécies apresentaram diferentes comportamentos de crescimento, mostrando-se sensíveis às variações do ambiente, sendo que a espécie *Flemingia* sp. mostrou-se bastante sensível a estas variações quanto ao percentual de sobrevivência.

Destacam-se, ainda, os maiores crescimentos da espécie *Mimosa artemisiana* e *Acacia farnesiana* no tratamento quatro, sendo expressivamente menor nos demais tratamentos.

Quadro 25. Diâmetro médio do colo (DC) e altura média de plantas para as nove espécies utilizadas no experimento de campo, agrupadas pelo teste de Scott – Knott. Primeira Avaliação (08/2003)

Espécie	DC ^{1/}	Altura ^{1/}
	mm	cm
<i>Acacia holosericea</i>	69,10a	290,67a
<i>Mimosa bimucronata</i>	51,47b	247,92b
<i>Albizia lebeck</i>	35,82c	156,04c
<i>Clitoria fairchildiana</i>	32,90c	60,37d
<i>Acacia farnesiana</i>	28,04d	173,14c
<i>Mimosa artemisiana</i>	23,27d	139,35c
<i>Enterolobium timbauva</i>	18,97e	133,53c
<i>Acacia polyphylla</i>	8,87f	85,71d
<i>Flemingia</i> sp.	6,15f	104,97d
CV (%)	10,35	14,24

^{1/}Média de três repetições

Quadro 26. Diâmetro do colo (DC) e altura de plantas para as diferentes espécies utilizadas no experimento de campo, agrupadas pelo teste de Scott – Knott. Segunda Avaliação (01/2005)

Espécie	DC ^{1/}	Altura ^{1/}
	mm	cm
<i>Acacia holosericea</i>	88,43a	377,26a
<i>Mimosa bimucronata</i>	49,88b	285,44b
<i>Albizia lebeck</i>	40,04c	174,41c
<i>Acacia farnesiana</i>	33,91c	194,58c
<i>Clitoria fairchildiana</i>	33,32c	120,88c
<i>Mimosa artemisiana</i>	29,38c	189,16c
<i>Enterolobium timbauva</i>	19,34d	159,69c
<i>Flemingia</i> sp.	15,86d	153,84c
<i>Acacia polyphylla</i>	11,48d	123,98c
CV (%)	10,11	9,72

^{1/}Média de três repetições

5. CONCLUSÕES

1. O oxalato de sódio, aplicado a camada de quebra de capilaridade não afetou a quantidade de água lixiviada entre os diferentes tratamentos.
2. A camada de quebra de capilaridade, com materiais de maior granulometria, possivelmente promoveu um gradiente de umidade, sendo importante na dinâmica de oxidação do substrato B2, mas seu uso visando a não ascensão de metais e metalóides advindos deste substrato não pôde ser avaliado, devido às quantidades de água aplicadas, tornando o movimento descendente mais expressivo e importante, e pelo fato da ausência de plantas no sistema, que promoveria algum fluxo ascendente, principalmente nos períodos de seca.
3. Foi constatada a neoformação de jarosita (natrojarosita) no substrato B2, sendo um processo natural depois de um longo período de oxidação deste material. Entretanto, a adição de sódio e potássio acelerou o processo, resultando em menores lixiviações de arsênio, ferro e enxofre. A redução de arsênio só foi significativa em combinação com outros tratamentos.
4. Nenhum tratamento proposto no experimento com lisímetros conseguiu elevar os valores de pH das soluções lixiviadas.

5. O uso de camadas de selamento e superficial sobre materiais sulfetados possibilitou o crescimento de plantas, sendo o que o uso de solo em pelo menos uma destas camadas propiciou as maiores percentagens de sobrevivência e os maiores crescimentos para as diversas espécies testadas.

6. A utilização de solo como camada selante apresentou os melhores resultados, comparando-se aos demais materiais utilizados nesta camada, tanto para mitigação de drenagem ácida como para revegetação de áreas quem contêm sulfetos metálicos. Sua presença propiciou maior diminuição da lixiviação de arsênio e maiores crescimentos e percentagens de sobrevivência das espécies estudadas.

LITERATURA CITADA

ABRAHÃO, W.A.P. Aspectos químicos e mineralógicos relacionados à geração experimental de drenagem ácida em geomateriais sulfetados. Viçosa, MG: UFV, 125p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2002.

ALPERS, C.N.; NORDSTROM, D.K.; BALL, J.W. Solubility of jarosite solid solutions precipitated from acid mine waters, Iron Mountain, Califórnia, U.S.A. *Sci. Geol. Bull. (Strasbourg)* 42:281-98. 1989.

ALVAREZ V., V.H.; DIAS, L.E.; RIBEIRO JR, E.S.; SOUZA, R.B.; FONSECA, C.A. Métodos de análises de enxofre em solos e plantas. Viçosa: UFV, 2001. 131p.

ALVAREZ V., V.H. & ALVAREZ, G.A.M. Comparação de médias ou teste de hipóteses? *Contrastes! Bol. Inf. SBCS*, 31:24-34, 2006.

BAAS BECKING, L.G.M.; KAPLAN, I.R.; MOORE, D. Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *J. Geol.*68:243-84. 1969.

CAMERON, F.; JONES, M.V.; EDWARDS, C. Effects of salinity on bacterial iron oxidation. *Curr. Microbiol.* 10: 353-356. 1984.

- CARUCCIO, F.T., GEIDEL, G. Acid mine drainage; The laboratory and field setting. In: Annual National Meeting of American Society for Surface Mining and Reclamation. Proceedings. Knoxville, 64p. 1996.
- CARUCCIO, F.T.; FERM, J.C. Paleoenvironment-predictor of acid mine drainage problems. *Proc. 5th symp. on coal mine drainage*. Washington, DC: Natl. Coal Assoc. 1974. p. 5-10.
- CARUCCIO, F.T.; GEIDEL, G. SEWELL, J.M. The character of drainage as a function of the occurrence of framboidal pyrite and ground water quality in eastern Kentucky. *Proc. 6th symp. on coal mine drainage*. Washington, DC: Natl. Coal Assoc. 1976. p. 1-16.
- CORRÊA, M.L.T. Métodos de análise e cinética de oxidação de sulfetos em amostras de rochas e sedimentos. Viçosa, MG: UFV, 131p. Tese (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- CORRÊA, M.L.T., MELLO, J.W.V., RIBEIRO, A.C. e COSTA, L.M. Métodos de análise de sulfetos em amostras de rochas e sedimentos. *R. Bras. Ci. Solo*, 26(1):103-116.2002
- COSTA, L. A. M. Novos Conceitos sobre o Grupo Bambuí e sua divisão em Tectonogrupos. In: *Boletim de Geologia*. Rio de Janeiro. (5): p.3-34. 1970.
- COX, C.D.; GHOSH, M.M. Surface complexation of methylated arsenates by hydrous oxides. *Water Research*. 28 (5), p.1181-1188. 1994.
- DANIEL, A.M. Avaliação preliminar do potencial de geração de águas ácidas por atividades minerárias no Estado de Minas Gerais. Viçosa, MG: UFV, 110p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- DARDENE, M. A. Síntese sobre a Estratigrafia do Grupo Bambuí no Brasil Central. In: *Soc. Bras. Geologia. XXX Cong. Bras. Geol. Recife. Anais v. 2*, p.597-610. 1978.

- DAVE, J.M. Arsenic contamination of drinking water in Bangladesh. World Health organization Project. BAN CWS 001. p. 3-5. 1996.
- DAVIS, A.; RUNNELLS, D.D. Geochemical interactions between acidic tailings fluid and bedrock: use of the computer model MINTEQA. *Applied Geochem.* 2:231-41. 1987.
- DIAS, L.E.; CAMPELLO, E.F.C.; RIBEIRO Jr.; E.S.; MELLO, J.W.V. Initial Growth of Leguminous Trees and Shrubs in a Cut Gold Mined Area In Minas Gerais State, Brazil. In: American Society for Surface Mining and Reclamation - 16th Annual National Meeting Proceedings... v(1), p. 316-321. 1999.
- DIAS, L.E.; CAMPELLO, E.F.C.; RIBEIRO Jr.; E.S.; MELLO, J.W.V. Reconstrução Topográfica e Crescimento de Leguminosas Arbóreas e Arbustivas em Substrato Contendo Sulfetos Metálicos In: IV Simpósio Nacional de Recuperação de Áreas Degradadas. Anais... e CD ROM. Blumenau - SC. p. 114. 2000.
- DUBROVSKY, N.M.; CHERRY, J.A.; REARDON, E.J.; LIM, T.P.; VIVYURKA, A.J. Geochemical evolution of inactive pyritic tailings in the Elliot Lake Uranium District: 1. The groundwater zone. 1985. *Canadian Geotech. J.* 22(1):110-28.
- EVANGELOU, V.P. Pyrite oxidation and its control. Boca Raton: CRC PRES, 293p. 1995.
- FABRIS, J.D. & COEY, J.M.D. Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe e Medidas Magnéticas na Análise de Geomateriais. In: ALVAREZ V., V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R.; BARROS, N.F. de; MELLO, J.W.V. de & COSTA, L.M. da (eds). Tópicos em Ciências do Solo. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2:47-102, 2002.
- FANNING, D.S. and BURCH, S.N. Acid Sulphate Soils and Some Associated Environmental Problems. *Advances in GeoEcology* 30, p.145-158. 1997.

- FANNING, D.S. and FANNING, M.C.B. Soil: Morfology, Genesis, and Classification. John Wiley & Sons. New York. 395p. 1989.
- FELMY, A.R.; PETERSON, S.A.; SERNE, R.J. Interactions of acidic uranium mill tailings solution with sediments: Predictive modeling of precipitation/dissolution reactions. *Uranium* 4:25-41. 1987.
- FILIPEK, L.H.; NORDSTROM, D.K.; FICKLIN, W.H. Interaction of acid mine drainage with waters and sediments of West Squaw Creek in the West Shasta Mining District, California. *Envir. Sci & Technol.* 21(4):388-96. 1987.
- FORTIN, D.; DAVIS, B.; BEVERIDGE, T.J. Role of *Thiobacillus* and sulfate-reducing bacteria in iron biocycling in oxid and acidic mine tailings. *FEMS Microbiology Ecology*, 21, p.11-24. 1996.
- GANG, M.A.; LANGMUIR, D. Controls on heavy metals in surface and ground waters affected by coal mine drainage. *Proc. 5th symp. coal mine drainage research*, pp. 39-69. Washington, DC: Natl. Coal Assoc. 1974.
- GRUBE JR, W.E.; E.M. JENCKS, R.M. SINGH, R.M. SMITH, and H.A. WILSON. 1971. Mine spoil potentials for water quality and controlled erosion. USEPA/OWR proj. 14010 E.J.E. West Virginia Univ., Morgantown, WV.
- HELZ, G.R.; DAÍ, J.H.; KIJAK, P.J.; FENDINGER, N.J. Processes controlling the composition of acid sulfate evolved from coal. *Applied Geochem.* 2:427-36. 1987.
- HUANG, P.M. Retention of arsenic by hydroxi-aluminum on surface of micaceous mineral colloids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 39:271-274. 1975.
- KARAMENKO, L.Y. Biogenic factors in the formations of sedimentary ores. *Intl. Geol. Rev.* 11:271-81. 1969.
- LOGAN, T.J. Reclamation of Chemically Degraded Soils. *Advances in Soil Science*, 17, p. 13-35. 1992.

- LANGMUIR, D. Aqueous environmental geochemistry. New Jersey: Simon & Schuster, 1997. 600p.
- MA, L.Q.; KOMAR, K.M.; TU, C.; ZHANG, W.; CAI, Y.; KENNELLEY, E.D. A fern that hyperaccumulates arsenic. *Nature*, 409-579, 2001.
- MALEY, K.M. Characterization and modeling of surface water geochemistry at the Rawley Twelve mine and Mill Site, Bonanza Mining District, Saguache County, Colorado. M.S. thesis, T-4574, Colorado School of Mines, Golden, CO. 1994.
- MANAHAN, S.E. Environmental chemistry. 6th ed. Chelsea, MI: Lewis Publ. Co. 1994.
- MATSCHULLAT, J.; BORBA, R.P.; DESCHAMPS, E.; FIGUEIREDO, B.R.; GABRIO, T.; SCHWENK, M. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. *Appl. Geochem.*, 15, (2), p.181-190. 2000.
- McWHORTER, D.B.; SKOGERBOE, R.K.; SKOGERBOE, G.V. Water pollution potential of mine spoils in the Rocky Mountain region. *Proc. 5th symp. coal mine drainage research*, pp. 25-38. Monroeville, PA: Bituminous Coal Research, Inc. 1974.
- MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant a modification of Mehlich 2 extractant. *Comm. Soil Science Plant Analysis*, 15(2):1409-16, 1984.
- MELLO, J.W.V., ABRAHÃO, W.A.P. Geoquímica da drenagem ácida. In: DIAS, L.E., MELLO, J.W.V. Recuperação de áreas degradadas. Viçosa, MG. Folha de Viçosa, 1998. p. 45-57.
- MELLO, J.W.V.; DIAS, L.E.; CORREA, M.L.T. Drenagem Ácida: Avaliação do potencial de ocorrência, mitigação e revegetação de substratos sulfetados. In: Tópicos em Ciência do Solo. Viçosa, MG. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Vol. III. 2003. 430p.

MELO, R. F. Potencial de espécies vegetais para fitorremediação de um solo contaminado por arsênio. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, Imprensa Universitária. Tese de doutorado. 119p. 2006.

MONTEIRO, J. L. F. Decomposição térmica da pirita em leito fluidizado. Rio de Janeiro: UFRJ, 1980. 144p. Tese (Doutorado em Solos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1980.

MORTH, A.H.; SMITH, E.E.; SHUMATE, K.S. Pyritic systems: A mathematical model. *Envir. Protection Technol. Ser. Rept. EPA-R2-72-002*. Washington, DC: U.S.EPA. 1972.

NORDSTROM, D.K.; BALL, J.W. The geochemical behavior of aluminum in acidified surface waters. *Science* 232:54-56. 1986.

OSCARSON, D.W.; HUANG, P.M.; LIAW, W.K.; HAMMER, U.T. Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47:644-648. 1983.

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.*, v. 19, n. 6, p. 778, 1990.

PETERSON, S.R.; FELMY, A.R.; SERNE, R.J.; GEE, G.W. Predictive geochemical modeling of interactions between uranium mill tailings solutions and sediments in flow-through system. NUREG/CR-3404, PNL-4782. U.S.Nuclear Regulatory Commission. 1983.

PICHLER, T.; VEIZER, J.; HALL, G.E.M. Natural input of arsenic into a coral-reef ecosystem by hydrothermal fluids and its removal by Fe(III) oxyhydroxides. *Environmental Science and technology*. 33 (9), p.1373-1378. 1999.

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

- PYZIK, A.J.; SOMMER, S.E. Sedimentary iron monosulfides: Kinetics and mechanisms of formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45:687-98. 1981.
- RESENDE, M. Caracterização dos Solos Tropicais Brasileiros. Curso de agricultura tropical. Assoc. Brasileira de Educ. Agríc. Superior (ABEAS). Brasília - DF. 182p. 1988.
- RIBEIRO JR, E.S. Adsorção e dessorção de arsênio em solos e substratos de mineração de ouro e práticas de mitigação de drenagem ácida em colunas de lixiviação. Viçosa, MG: UFV, 117p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2002.
- SCHOONEN, M.A.; BARNES, H.L. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55:1505-14. 1991a.
- SCHOONEN, M.A.; BARNES, H.L. Mechanisms of pyrite and marcasite formation from solution: III. Hydrothermal processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55:3491-504. 1991b.
- SCOTT, K.M. Solid solution in, and classification of, gossan-derived members of the alunite-jarosite family, northwest Queensland, Austrália. *Am. Mineral.* 72:178-87. 1987.
- SHINOBE, A., SRACEK, A. Drenagem ácida e seu impacto ambiental. *Brasil Mineral*, v. 156, p.38-41, 1997.
- SHUMATE, K.S.; SMITH, E.E. Development of a natural laboratory for the study of acid mine drainage production. *Proc. 2d symp. coal mine drainage research*, pp. 223-45. Monroeville, PA: Coal Research, Inc. 1968.
- SINGER, P. E., STUMM, W. Acid mine drainage: the rate determining step. *Sci.*, v. 167, p. 1121-1123, 1970.

- SOARES, E. R. Mobilização de metais pesados em materiais provenientes do complexo carboenergético de Candiota-RS. Viçosa, MG: UFV, 95p. Tese (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, 1995.
- SOUZA, A. Relatório Final de Pesquisa do Morro do ouro. Paracatu - MG. Enjex Mineração Ltda. 1978.
- STUMM, W.; MORGAN, J.J. Aquatic chemistry. 2d ed. New York: John Wiley & Sons. 1981.
- SULLIVAN, P.J.; SOBEK, A.A.; RYBARCZYK, J. Evaluating mineral dissolution in laboratory weathering experiments using leachate data. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50:251-54. 1986.
- TAYLOR, B.E.; WHEELER, M.C.; NORDSTROM, D.K. Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48:2669-78. 1984.
- TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. Análise de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre : UFRGS, 1995. 174 p.
- YONEDA, S. 1961. Studies on polder soils in Japan. XVI. rapid method for determining oxidizable sulfur and change of soil reaction of sea muds and polder soils. *Soil Sci. Rep., Faculty Agric. Okayama Univ.* 17:39-46.
- WASAY, S.A.; PARKER, W.; VAN GEEL, P.J.; BARRINGTON, S.; TOKUNAGA, S. Arsenic pollution of a loam soil: Retention form and decontamination. *Jornal of Soil Contamination*, 9 (1), p.51-64. 2000.
- ZAMBELLO, F.R. Determinação de arsênio em sedimentos e águas por HG-AAS para aplicação ambiental. Campinas, SP: UNICAMP, 9p. Dissertação de mestrado. Universidade de Campinas, 1999.

ZHANG, W. CAI, Y.; DOWNUM, K. R.; MA, L. Q. Thiol synthesis and arsenic hyperaccumulation in *Pteris vittata* (Chinese brake fern) *Environmental Pollution* 131:337-345, 2004.

ZINI, A.; FORLIN, R.; ANDREAZZA, P.; SOUZA, A. de. Depósito de Ouro do Morro do Ouro, Paracatu, Minas Gerais. In: *Principais Depósitos Minerais do Brasil*. Departamento Nacional da Produção Mineral. Brasília, 1988. 4v. (v.3) il. 670p.