



Número: 378/2007

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

ÁREA: GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

RENATO PEREIRA DE ANDRADE

CONTROLE DA MOBILIDADE GEOQUÍMICA DO ARSÊNIO EM AMBIENTE DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências – Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Bernardino Ribeiro Figueiredo

Co-orientador: Prof. Dr. Jaime Wilson Vargas de Mello

CAMPINAS - SÃO PAULO

MARÇO - 2007

**Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca
do Instituto de Geociências/UNICAMP**

An24c Andrade, Renato Pereira de
Controle da mobilidade geoquímica do arsênio em ambiente de drenagem ácida de mina / Renato Pereira de Andrade.--
Campinas,SP.: [s.n.], 2007.

Orientador: Bernardino Ribeiro de Figueiredo, Jaime Wilson Vargas de Mello
Dissertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.

1. Arsênio. 2. Lixiviação. 3. Sulfetos. 4. Calcário. 5. Óxidos de ferro. 6- Geoquímica. I. Figueiredo, Bernardino Ribeiro de . II. Mello, Jaime Wilson Vargas de III. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. IV. Título.

Título em inglês: Control of the geochemical mobility of arsenic in acid mine drainage by liming.

Keywords: - Arsenic;
- Leaching;
- Sulfides;
- Lime;
- Iron oxide
- Geochemistry.

Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais

Titulação: Mestre em Geociências

Banca examinadora: - Bernardino Ribeiro de Figueiredo
- Jacinta Enzweiler;
- Hermínio Arias Nalini Junior.

Data da defesa: 23/03/2007



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM
GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

AUTOR: RENATO PEREIRA DE ANDRADE

200743126

CONTROLE DA MOBILIDADE GEOQUÍMICA DO ARSÊNIO EM
AMBIENTE DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA

ORIENTADOR: Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo
CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Jaime Wilson Vargas de Mello

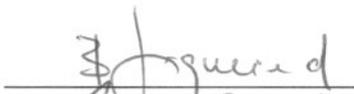
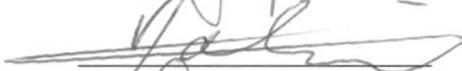
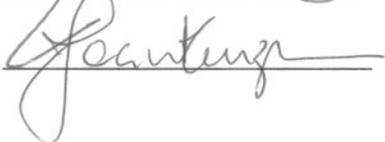
Aprovada em 23/03/07

EXAMINADORES:

Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

Prof. Dr. Hermínio Arias Nalini Junior

Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

 - Presidente



Campinas, 23 de março de 2007

Aos meus pais, Nilo e Ana Célia;

Aos meus demais familiares;

Aos meus amigos;

A todos os mestres que me ensinaram até o presente

À Ciência

DEDICO

AGRADECIMENTO

A realização deste trabalho demandou esforço e dedicação, tendo como resultado o aprendizado e amadurecimento profissional. Entretanto, não poderia ter sido realizado sem a contribuição de algumas pessoas e instituições, que merecem o meu reconhecimento e agradecimento especial.

À Universidade Estadual de Campinas, por intermédio do Instituto de Geociências, pela oportunidade concedida para a realização do Curso de Mestrado.

À Universidade Federal de Viçosa, por intermédio do Departamento de Solos, que cedeu a estrutura para realização de grande parte do meio trabalho.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa Científica (CNPq), pelo apoio financeiro.

Aos professores Bernardino Ribeiro de Figueiredo & Jaime Wilson Vargas de Mello, pela orientação, pela dedicação, pela amizade e pelo estímulo, que muito contribuíram para a elaboração deste trabalho.

Ao professor Cláudio Pereira Jordão – DPS/UFV pelo incentivo, amizade e pelos ensinamentos.

Ao amigo Salomão Santana Filho por me despertar a curiosidade para a Ciência durante minha graduação.

Ao amigo Alan Carlos Costa pela hospitalidade, amizade, paciência e estímulo.

Ao amigo Aloísio José Bueno Cotta pela amizade, compreensão e estímulo durante todo o trabalho.

Aos professores Jacinta Enzweiler e Wanilson Luiz Silva, pelo incentivo, amizade e pelos ensinamentos.

Ao professor Rômulo Angélica (UFPA) pela ajuda e realização das análises mineralógicas.

Aos amigos Júlio Cezar Zamperlini Santos e Lorenza Uliana Zandonadi pela ajuda durante a fase de ensaios e análises em laboratório.

Aos colegas da Pós-graduação em Geociências, em especial, Alexandre Amante, Janaina, Maria Jimena, Paulo Simões, Rafael, Ricardo Spreráfico, Sandra, Sérgio e tantos outros,

pela amizade e pelo incentivo prestado.

Aos funcionários do Instituto de Geociências da UNICAMP, em especial, a Val e Edinalva, que muito me ajudaram durante meu período de trabalho na UFV resolvendo todos os meus problemas no IG.

Aos funcionários do Departamento de Solos da UFV, em especial, Carlinhos, Carlos Fonseca, Chico, Cláudio, Geraldo, Janilson, Luciana, Pedro Lelis, Sônia, Sandra, Tatiana, Zélia, e tantos outros, pela amizade e atenção prestadas.

A todos os meus amigos e companheiros André, Anízio, Braz Jr., Breno, Carlão, Cleber, Deivid, Fernando, Gigi, Guilherme, Ivan, Juscimar (Vera), Magão, Nathália Moreira, Nilson, Oscar, Raphael Tormen, Raul, Rodolfo, Vanessa, Vivian, Vinícius Balbi, Vinícius Mendes, e tantos outros, pela amizade e incentivo.

Aos meus familiares, que sempre me deram estímulo e força para prosseguir.

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

BIOGRAFIA

RENATO PEREIRA DE ANDRADE, filho de Nilo Raimundo Dias de Andrade e Ana Célia Pereira de Andrade, nasceu na cidade de Ubá, Estado de Minas Gerais, em 08 de outubro de 1982.

Em abril de 2001, iniciou o Curso de Bacharelado em Química, na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, graduando-se em fevereiro de 2005.

Durante a graduação foi monitor I da disciplina do Departamento de Química: QUI-113 Química Analítica Qualitativa. De julho de 2002 a fevereiro de 2005, foi bolsista de iniciação científica pelo Convênio PIBIC-CNPq-UFV.

Em março de 2005, iniciou o curso de Mestrado em Geociências – Área de Geologia e Recursos Naturais na Universidade Estadual de Campinas, sendo bolsista do CNPq.

Figuras:

Figura 1: Mapa dos municípios onde foi realizada a coleta de amostras.

Figura 2: Mapa geológico do Quadrilátero Ferrífero com suas principais minas e estruturas tectônicas (Segundo Barrs & Rosière, 1994)

Figura 3: Mapa geológico das áreas de Vazante e Paracatu no Estado de Minas Gerais.

Figura 4: Modelo da unidade experimental usada para lixiviação

Figura 5: Proporção (%) de As e S mobilizados nas colunas de lixiviação em relação aos teores totais desses elementos nas amostras.

Tabelas:

Tabela 1: Relação de amostras de materiais sulfetados coletados

Tabela 2: Resultados das análises de composição química das amostras de materiais sulfetados

Tabela 3: Valores de pH em H₂O e em KCl das amostras de materiais sulfetados

Tabela 4: Principais minerais presentes nos materiais sulfetados

Tabela 5: Composição granulométrica (%) das amostras de materiais sulfetados

Tabela 6: Valores de potencial de acidificação (PA), potencial de neutralização (PN), balanço ácido base (BAB) e pH das amostras

Tabela 7: Valores de pH, Eh e teores acumulados de Fe, Ca, As e S nos lixiviados

Tabela 8: Coeficientes de correlação de Pearson calculados para pH, Eh, e concentrações de ferro, cálcio, arsênio e enxofre nos lixiviados

CONTEÚDO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. Arsênio no Ambiente.....	4
2.2. Contaminações por arsênio.....	4
2.3. Drenagem ácida de mina e a liberação de arsênio para o meio ambiente.....	6
2.4. Mecanismo de retenção do arsênio.....	9
2.5. Um pouco da geologia das áreas de coleta das amostras.....	12
2.5.1. Riacho dos Machados.....	13
2.5.2. Santa Bárbara	14
2.5.3. Paracatu.....	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1. Caracterização das amostras de materiais sulfetados.....	19
3.1.1. Fluorescência de Raios X (FRX).....	19
3.1.1.1. Determinação da Perda ao Fogo - % P.F. ou Loss on ignition - % LOI -.....	19
3.1.2. Determinação de pH.....	19
3.1.3. Difração de Raios X (DRX).....	20
3.1.4. Determinação do potencial de geração de águas ácidas.....	20
3.1.5. Análise granulométrica.....	21
3.1.6. Teste de lixiviação de arsênio	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	24
4.1. Caracterização das amostras de materiais sulfetados.....	24
4.1.1. Fluorescência de Raio-X e Perda ao Fogo.....	24
4.1.2. Potencial Hidrogeniônico (pH) em H ₂ O e em KCl	27
4.1.3. Caracterização mineralógica dos materiais sulfetados.....	28
4.1.4. Análise granulométrica.....	30
4.2.1. Testes de Lixiviação de Arsênio.....	30
4.2.1.1. Seleção de amostras para os ensaios de oxidação.....	30
4.2.1.2. Balanço Ácido-Base (BAB) – <i>Ensaio Estático</i>	31
4.2.1.3. Teste de Lixiviação – <i>Ensaio Dinâmico</i>	33
4.2.1.3.1. Implicações Ambientais.....	37
5. CONCLUSÕES	38
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	39



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Pós-Graduação em Geociências

Área: Geologia e Recursos Naturais

Controle da mobilidade geoquímica do arsênio em ambiente de drenagem ácida de mina

RESUMO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Renato Pereira de Andrade

A drenagem ácida da mina (DAM) resulta da exposição de materiais dos sulfetados à água e ao oxigênio atmosférico. Nestes ambientes, a oxidação da arsenopirita causa a liberação do arsênio (As) para o meio ambiente. Tendo em vista o grande problema ambiental que é a dissolução do arsênio nas águas subterrâneas e superficiais, este trabalho propõe-se a verificar a eficácia do uso de calcário (CaCO_3) para controlar a dispersão desse metalóide no ambiente. Amostras parcialmente oxidadas de materiais sulfetados provenientes de minas de ouro do Brasil foram usadas para avaliar a mobilidade do arsênio em teste de colunas. Foram feitos testes de lixiviação em colunas passando água destilada, com intervalos de 2 semanas durante 156 dias. O comportamento das amostras ao teste estático de oxidação dos sulfetos foi semelhante, valores de balanço ácido-base (BAB) positivo, caracterizando a capacidade de geração de águas ácidas pelos materiais. Nos tratamentos onde o substrato era mais ácido (sem adição de carbonatos) a concentração de As, Fe e S nos lixiviados foram altas, enquanto nos tratamentos com adição de neutralizante ($\text{pH} > 7$) foram encontrados baixos teores para esses elementos. Não obstante, a eficácia do carbonato sobre a mobilização do As foi menor na amostra que tinha maior quantidade de goethita. A alta correlação ($r=0,749$) entre o Fe e As nos lixiviados sugere que o As está sendo adsorvido nos oxi-hidróxidos formados pela oxidação do material sulfetado. A presença de enxofre nos lixiviados foi aumentada com a diminuição no pH devido ao maior poder da catálise bacteriana proporcionada pelo meio ácido. A arsenopirita teve sua velocidade de oxidação aumentada em pH baixo provavelmente devido à ação de bactérias *Acidithiobacillos ferrooxidans*, aumentando assim a geração de águas ácidas, e conseqüentemente, dissolvendo os oxi-hidróxidos de ferro, liberando o As que estava retido na sua estrutura. Os resultados corroboraram o uso do CaCO_3 para controlar a dispersão de As em ambientes afetados por DAM. Entretanto a eficácia do tratamento com carbonato parece ser dependente da presença de óxidos-hidróxidos de ferro na amostra. Estes resultados podem ser usados para a remediação de áreas afetadas por drenagem ácida de mina e mobilização de As em materiais sulfetados parcialmente oxidados.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Pós-Graduação em Geociências

Área: Geologia e Recursos Naturais

Control of the geochemical mobility of arsenic in acid mine drainage by liming

ABSTRACT

MASTER OF SCIENCE DISSERTATION

Renato Pereira de Andrade

Acid mine drainage (AMD) results from the exposure of sulfide materials to atmospheric water and oxygen. In addition to AMD, oxidation of arsenopyrite and other As bearing sulfides can release arsenic (As) into the environment. In view of the risks to living organisms due to arsenic contamination of groundwater and surface water sources this work was carried out in order to evaluate the effectiveness of lime (CaCO_3) to control the dispersion of this metalloid in the environment. Partially oxidized samples of sulfide bearing materials from gold mines in Brazil were used to evaluate the arsenic mobilization by leaching tests. Columns containing ground samples, with and without liming treatments, were leached with distilled water every two weeks during 156 days. The acid-base accounting (ABA) static tests classified the samples as potential acid forming materials. In the treatments without liming, As, Fe and S concentrations in the leachates were higher than those in the treatments with carbonate. Nevertheless, the effectiveness of liming and As mobilization were less in the sample containing goethite. High correlation between Fe and As concentrations in the leachates ($r=0.749$) suggests that iron oxides-hydroxides retained arsenic in the solid phase. Oxidation rates of As bearing sulfides were increased at low pH, probably due to the enhanced activity of bacteria (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) and decreased rate of Fe precipitation, thus reinforcing generation of acid water, and consequently releasing As. Our results corroborate the use of lime to control the dispersion of As in AMD-affected environments. However the effectiveness of the liming treatment seems to be dependent on the presence of iron oxides-hydroxides in the sample. These findings can be useful to remediate areas affected by acid mine drainage and arsenic mobilization in partially oxidized sulfide materials.

Keywords: Arsenic, Leaching, Sulfides, Acid Drainage Mine, Lime, Iron Oxides.

1. Introdução

A geração de drenagem ácida de minas decorre de um conjunto de reações químicas, eletroquímicas e microbiológicas, desencadeadas a partir da exposição de corpos geológicos sulfetados ao oxigênio atmosférico (Sengupta, 1993). Como consequência, verifica-se uma série de reações que levam à produção de ácido sulfúrico, queda de pH e aumento da solubilidade e do risco de lixiviação de elementos tóxicos (Singer & Stumm, 1970; Peppas et al., 2000; Akcil and Koldas, 2006), dentre eles, o arsênio.

A arsenopirita (AsFeS) é um mineral que geralmente ocorre associado a mineralizações de ouro (O'Neill, 1993; Benzaazoua et al., 2004). Dentre seus produtos de oxidação estão incluídos os oxiácidos de As e S (e.i. H_3AsO_3 , H_3AsO_4 , H_2SO_4), sendo os dois primeiros tóxicos a concentrações relativamente baixas no ambiente e o último responsável pela queda do pH do meio (Nesbitt et al., 1995). Há vários fatores que aumentam a taxa de oxidação dos materiais sulfetados (e.g. AsFeS). Os mais relevantes são, baixa granulometria do substrato, calor e exposição contínua à água e ao oxigênio, no entanto, a ação catalítica das bactérias do gênero *Thiobacillus ferrooxidans* torna-se um agravante para o problema em meio ácido (pH<2,8), ótimo para a atividade bacteriana (Jones et al., 2003).

Vários estudos demonstram que a principal via de contaminação humana por As é a ingestão de água. Os casos mais notáveis de contaminações em massa ocorreram em Bangladesh (Nickson et al., 1998; Tondel et al., 1999), Taiwan (Chen et al., 1994; Smith et al., 1995) e Chile (Hopenhayn-Rich et al., 1996). No Brasil uma das áreas mais problemáticas quanto à presença de As em águas de consumo humano é a região do Quadrilátero Ferrífero no Estado de Minas Gerais. Os locais de maior impacto são áreas próximas a minas de ouro, como nos municípios de Nova Lima, Raposos, Mariana e Santa Bárbara (Borba et al., 2003, 2004; Deschamps et al., 2003).

A aplicação de calcários é uma prática comum para tratamento de rejeitos contendo sulfetos, que estão sujeitos à oxidação, porém há dúvidas sobre a eficácia desse método na retenção do As na fase sólida. Vários autores relatam o aumento da solubilidade do arsênio quando o pH do meio ácido é elevado para próximo do neutro. Os resultados de Pierce & Moore (1980), sobre a influência do pH (faixa de 4 a 10) nas isotermas de adsorção do arsenato por hidróxido de ferro, a 25 °C, sugerem maior retenção dos ânions na faixa ácida. Também

Deschamps et al., (2003) verificaram alta taxa de adsorção de As em solos com minerais de Fe e Mn provenientes da região do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais. Neste estudo, o As(III) teve menor retenção por oxihidróxidos férricos em relação à forma pentavalente. Não obstante, a mobilidade de ambas as espécies do metalóide foi maior em $\text{pH} \approx 7$ do que a $\text{pH} \approx 4$. O As(V) é adsorvido principalmente como complexo de esfera interna, ao passo que o As(III) pode formar complexos de esfera interna ou externa (Ladeira et al., 2004).

Por outro lado, alguns autores verificaram que a mobilidade do As é limitada com a elevação do pH. Estudo de isotermas de adsorção de As(III) por troilita (FeS) e pirita (FeS_2) demonstrou que o arsenito foi mais adsorvido em $\text{pH} \approx 6$, com menor retenção a valores menores de pH (Bostick & Fendorf, 2003). Gupta et al., (2005) obtiveram retenção máxima do As(III), em colunas contendo areia revestida com uma camada de óxidos férricos, sob condições ligeiramente alcalinas ($\text{pH} = 7,5$). Os autores consideram o adsorvente apropriado para diminuir a concentração de As(III) nas águas ao valor limite ($10 \mu\text{g/l}$) recomendado para padrões de potabilidade. A avaliação da estabilidade do As em rejeitos de duas minas de ouro abandonadas, na Coréia do Sul, mostrou tendência de diminuição do As disponível (extraível por NaOCl a 5%) quando os rejeitos eram tratados com sais de Fe(III) em pH baixo, com posterior precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pela elevação do pH a valores próximos do neutro. Interessante frisar que os níveis de As nos rejeitos tratados diminuíram mesmo após 1 mês de incubação, demonstrando a estabilização dos compostos formados com o tempo (Kim et al., 2003). Outros estudos também demonstram a eficiência da remoção de arsênio em efluentes de drenagem ácida de minas com a elevação do pH da solução pela redução eletroquímica de H^+ a gás hidrogênio (H_2) e co-precipitação do arsênio com hidróxidos férricos. A remoção do arsênio e do ferro foi obtida para valores de pH do efluente na faixa de 4 a 7. Para valores de pH abaixo de 4, a remoção do As diminuía substancialmente (Wang et al., 2003).

Os resultados contraditórios quanto à influência do pH na mobilização do As provavelmente decorrem de aspectos relacionados com a mineralogia dos solos e sedimentos em ambientes afetados por drenagem ácida. Parece que a eficiência dos tratamentos com carbonatos depende das fases mineralógicas a que o As encontra-se associado. Em solos e sedimentos oxidados, onde o As encontra-se associado a oxihidróxidos férricos, a elevação do pH pode

provocar a dessorção do As adsorvido, com conseqüente liberação para o meio. Por outro lado, em substratos pouco oxidados, a neutralização da drenagem ácida deve limitar a mobilização do As associado às fases sulfetadas. Tendo em vista o impacto ambiental da contaminação de águas subterrâneas e superficiais, o presente trabalho foi proposto para estimar a eficácia do uso de carbonatos (CaCO_3) para controlar a mobilização do As em rejeitos sulfetados de mineração de ouro, parcialmente oxidados. Pretendeu-se, assim, contribuir para esclarecer as condições em que o uso de calcário é recomendável para tratamento de solos e substratos afetadas por drenagem ácida e arsênio.

A presente dissertação contém o conjunto de resultados obtidos ao longo da execução deste projeto de mestrado. Resultados parciais constam no trabalho CONTROLE DA MOBILIDADE GEOQUÍMICA DO ARSÊNIO EM AMBIENTE DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA que foi aceito para apresentação no X ENCONTRO NACIONAL DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS. Esta dissertação também serviu de base para a elaboração do artigo CONTROL OF GEOCHEMICAL MOBILITY OF ARSENIC BY LIMING IN MATERIALS SUBJECTED TO ACID MINE DRAINAGE, submetido ao periódico *Journal of soils and sediments* em 18/12/2006.

2. Revisão de literatura

2.1. Arsênio no ambiente

O arsênio encontra-se disseminado em rochas, minérios, solos, sedimentos, águas e também em organismos vivos. A abundância crustal do arsênio é estimada em $1,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Emsley, 1992), mas em áreas mineralizadas sua concentração em rochas e solos pode ser muito maior.

A associação do arsênio com certos minérios fez deste elemento um importante indicador na prospecção geoquímica de depósitos minerais, em especial, de mineralizações auríferas (O'Neill, 1993). Geralmente, em rochas ígneas encontram-se valores médios de arsênio em torno de 2 mg.kg^{-1} , sendo que em rochas sedimentares de textura fina (argilitos e siltitos) e rochas fosfáticas, os valores podem chegar a $10\text{-}15 \text{ mg.kg}^{-1}$ (O'Neill, 1993).

Valores elevados de arsênio estão associados com a presença de minerais da classe dos sulfetos, como a arsenopirita (Boyle & Jonasson, 1973 citado por O'Neill, 1993; Benzaazoua et al., 2004). O mineral mais comum é a arsenopirita (FeAsS) e o arsênio encontra-se associado com muitos minerais, especialmente em depósitos que incluem mineralizações de sulfetos. Há registros de mais de 200 minerais identificados que contêm arsênio, destes 60% são arsenatos, 20% sulfetos e sulfosais e o restante, 20% , incluem arsenetos, arsenitos, óxidos e arsênio elementar (Onishi, 1969).

Pirita, pirrotita e arsenopirita são os mais importantes sulfetos que ocorrem em corpos de minério aurífero mesotermal. Com o intemperismo, devido à exposição à atmosfera, ocorre a oxidação dos sulfetos e a liberação de arsênio para o meio ambiente. Uma parte do arsênio pode ser retida pelos óxidos e hidróxidos de Fe e Al, produtos do intemperismo das rochas (Borba et al., 1999; Benzaazoua et al., 2004).

2.2. Contaminações por arsênio

O consumo de água contaminada tem sido apontado por diversos estudos, como o de maior contribuição à contaminação do ser humano e por esta razão a qualidade de águas

superficiais e subterrâneas merece atenção especial em áreas propensas à contaminação por arsênio (Deschamps, 2003; Duker et al., 2005).

A presença natural de arsênio na água está associada ao ambiente geoquímico onde podem ocorrer sedimentos, depósitos vulcânicos, entre outros (Jain & Loeppert, 1999). O lençol freático também pode ser contaminado pela lixiviação de rochas ricas em arsênio (Gebel, 2000).

A maior parte do arsênio presente em águas naturais está na forma de As(III) e As(V). Nas águas naturais onde as condições são redutoras e anaeróbicas, há predominância de As(III) na forma de ácido arsenoso (H_3AsO_3). A forma pentavalente As(V) apresenta-se principalmente como H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-} que são estáveis em ambientes aeróbicos ricos em oxigênio (Viraraghavan et al., 1999). A presença e quantidades relativas das diferentes formas em que o arsênio pode estar presente no solo são funções de fatores como pH, Eh, composição e textura do solo e presença de microorganismos (Turpeinen et al., 1999).

Muitos trabalhos relatam problemas de intoxicação humana causada por contaminação com arsênio. Os casos mais notáveis foram as contaminações ocorridas em Bangladesh (Nickson et al., 1998; Tondel et al., 1999), Taiwan (Chen et al., 1994; Smith et al., 1995) e no Chile (Hopenhayn-Rich et al., 1996).

Com relação a impactos por atividades industriais e de mineração, citam-se as contaminações de águas subterrâneas ocorridas em Tacoma, Washington, EUA (Mariner et al., 1996), de solos aluviais, próximos ao Rio Mississipi, EUA (Cooper & Gillespie Jr., 2001), de sedimentos e águas superficiais no estuário do Rio Tinto, Espanha (Elbaz-Poulichet et al., 2000), de solos em Bocholt, província de Limburg, Bélgica (Dutré et al., 1998), de solos e águas superficiais na Província de Salamanca, Espanha (Garcia-Sanchez & Alvarez-Ayuso, 2003), de solos alagados do Rio Mulde, no distrito industrial de Bitterfeld-Wolfen, Alemanha (Kalbitz & Wennrich, 1998) e de solos urbanos na região de Alcalá de Henares, Comunidade Madrilenha, Espanha (Granero & Domingo, 2002), dentre outras regiões no mundo.

No Brasil, os estudos sobre os problemas ambientais ocasionados pela contaminação por arsênio ainda são incipientes, mas já é constatado o problema principalmente em regiões industriais e de mineração nos Estados de São Paulo e Minas Gerais.

Silva (1997) estudando a geoquímica do arsênio no Vale do Ribeira (São Paulo e Paraná) evidenciou contaminação por arsênio nos sedimentos de corrente do rio Ribeira de Iguape cujas concentrações atingiram os níveis mais altos nas proximidades das áreas de mineração de

chumbo. La Rosa (1999), observou também concentrações elevadas de arsênio e metais na região aurífera do Piririca, Vale do Ribeira, São Paulo.

Campos & Hypolito (1999) observaram níveis elevados de arsênio em águas, devido à utilização de pesticidas e fertilizantes fosfatados na atividade agrícola da região de Jundiá.

Também no sul do Brasil, Mirlean, et al. (2003) observaram concentrações elevadas de As (acima de 50 mg.kg^{-1}) em sedimentos coletados na Lagoa dos Patos.

Uma das áreas problemáticas quanto à contaminação por arsênio no Estado de Minas Gerais é, sem dúvida, o Quadrilátero Ferrífero. Os locais de maior impacto são áreas próximas a minerações de ouro, como nos municípios de Nova Lima, Raposos, Mariana e Santa Bárbara (Borba 2002, 2004; Deschamps, 2003).

Matschullat et al. (2000), verificaram risco de contaminação ambiental por arsênio, em áreas próximas a minerações de ouro, nos municípios de Nova Lima e Santa Bárbara, no Quadrilátero Ferrífero. Foram observados valores de arsênio a ordem de $160 \mu\text{g.L}^{-1}$ na água de drenagem superficial, valor este 16 vezes maior que o limite estabelecido pela Organização Mundial da Saúde, com elevado conteúdo de As (III). Borba et al., (1999) observaram concentrações de As acima de 2.830 mg.kg^{-1} em sedimentos fluviais nos municípios de Mariana e Nova Lima (MG).

Santana Filho (2000) observou níveis de arsênio em água acima do limite estabelecido para águas de Classe II em locais próximo a minerações de ouro na Bacia do Rio das Velhas. Daniel (2000) constatou a presença de arsenopirita em amostras provenientes do Quadrilátero Ferrífero e Bambuí, evidenciando o potencial de contaminação por arsênio.

2.3. Drenagem ácida de mina e a liberação de arsênio para o meio ambiente

O processo de geração de drenagem ácida de minas decorre de um conjunto de reações químicas, eletroquímicas e microbiológicas, que são desencadeadas a partir da exposição de corpos geológicos sulfetados ao oxigênio e à umidade (Sengupta, 1993). Como consequência, verifica-se uma série de reações que levam a produção de ácido sulfúrico, queda de pH e aumento da solubilidade e do risco de lixiviação de elementos tóxicos (Singer & Stumm, 1970). Assim, aumenta também o risco de incorporação desses elementos tóxicos aos sistemas biológicos,

podendo ocorrer processos de bioacumulação e biomagnificação na cadeia trófica. Portanto, o processo de drenagem ácida pode, em última análise, afetar de maneira direta e indireta a saúde humana.

A oxidação de sulfetos (exemplo pirita – FeS_2) é uma combinação de reações catalisadas por bactérias (Akcil & Kaldas, 2006). A reação inicial, começa com o desenvolvimento de condições de acidez, sendo o íon ferroso formado relativamente estável. Na seqüência, bactérias como *Thiobacillus ferrooxidans* podem catalisar a oxidação de íons ferrosos a íons férricos. O íon férrico formado sob condições de acidez severa, torna-se solúvel, podendo reagir espontaneamente com mais pirita, oxidando-a e liberando mais ácido. A seqüência de reações envolvidas na oxidação microbiológica da pirita já é bem conhecida embora não se possa ter certeza das etapas abióticas em que ocorrem somente reações químicas. Não obstante, sabe-se que a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} , que ocorre em pH ácido, em velocidade alta somente é possível pela presença das bactérias. A decomposição final de materiais ricos em pirita e a formação de ácido sulfúrico e íons férricos, fazem com que o pH atinja valores abaixo de 2,0. (Brock, et al. 1994; Akcil & Kaldas, 2006).

A oxidação bacteriana de minerais sulfetados é um fato importante na formação de drenagem ácida de mina, sendo um problema ambiental comum em regiões de mineração de carvão (Soares, 1995). Também são bem conhecidos processos tecnológicos de utilização de bactérias como *Thiobacillus ferrooxidans* e *Sulfolobus acidocaldarius* na lixiviação de elementos como ouro, cobre, etc., de pilhas de minérios contendo pirita e arsenopirita (Nagpal et al., 1993; Brock, et al., 1994; Fernandez et al., 1995; Hallberg et al., 1996).

Dentre os vários elementos tóxicos que podem ser solubilizados e lixiviados pelo processo de drenagem ácida, destaca-se o arsênio, pela sua alta toxicidade mesmo em baixas concentrações (Duker et al., 2005).

O ciclo de umedecimento/secagem dos materiais sulfetados é essencial para proporcionar a oxidação propriamente dita dos sulfetos. Malmström et al., (2006) observou, em experimentos de colunas com materiais geológicos, que na etapa de secagem quanto melhor a drenagem das colunas e maior o contato com O_2 , mais intenso é o processo de oxidação da arsenopirita, e conseqüentemente, maior liberação do metalóide.

No processo de oxidação da arsenopirita, inicialmente as bactérias, do gênero *Thiobacillus ferrooxidans*, aderem fortemente à superfície do mineral, ocorrendo uma fraca

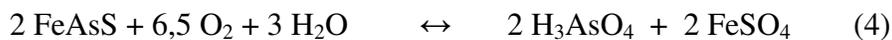
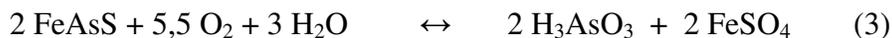
solubilização de Fe (II), As (III) e As (V). O mecanismo de extração de energia da arsenopirita é favorecido em condições de pH < PCZ (ou pH < 2,5), o que favorece por sua vez, a adesão das bactérias, que apresentam cargas negativas, ao mineral com cargas predominantemente positivas (Cruz et al., 2005).

O processo apresenta um típico começo de corrosão, que prossegue nas zonas de fraqueza (fraturas e planos de clivagens) dos minerais. Depois de um breve tempo, as bactérias se multiplicam e começam a se desprender, oxidando íons ferrosos presentes na solução (Cruz et al., 2005).

Existem algumas explicações sobre as reações do processo de oxidação da arsenopirita. As reações abaixo foram descritas por Livesey-Goldblatt et al. (1983) citados por Mandl et al. (1992):



A Equação 1 representa a oxidação bacteriana da arsenopirita, sendo que o Fe (II) é oxidado a Fe (III) em pH baixo. Na equação 2 o As (V) é transferido para o FeAsO₄, como precipitado. A oxidação da arsenopirita pode solubilizar o arsênio na forma de As (III) ou As (V), conforme descrito pelas equações abaixo (Collinet & Morin, 1990, citado por Mandl et al. , 1992):



É possível também a oxidação de As (III) a As (V) pelo Fe (III), de tal modo que a reação ocorre durante intemperismo em presença de bactérias (Barrett et al., 1990 citado por Mandl et al. 1992; Mandl & Vyskovsky, 1994). Pode-se supor que o As (III) é oxidado diretamente pelo oxigênio a As (V) (MANDL et al. 1992) e o FeAsO₄ formado, remove o arsênio da solução.

2.4. Mecanismo de retenção do arsênio

A química do arsênio no solo tem sido estudada em vários trabalhos, sendo demonstrada uma alta capacidade de retenção de solos para esse elemento (Jacobs et al., 1970; Elkhatib et al., 1984, Sakata, 1987; Masscheleyn et al., 1991). O efeito da sorção do arsênio pelo solo e o retardamento do seu movimento sugerem que sua mobilidade depende das propriedades físicas e químicas do solo. A retenção do arsênio em solos está relacionada com o conteúdo de óxidos de Fe e Al, potencial redox, pH, tipo e conteúdo de argila do solo, teores de Ca trocável e competição de aniões (Wauchope & McDowell, 1984). A maior capacidade do solo em reter arsênio depende da sua adsorção por óxidos e hidróxidos de Fe e Al amorfos e criptocristalinos (Jacobs et al., 1970; Pierce & Moore, 1980; Livesey & Huang, 1981; Pierce & Moore, 1982; Elkhatib et al., 1984, Sakata, 1987; Fuller et al., 1993; Wilkie & Hering, 1996, Corwin, 1999).

Sun & Doner (1998), avaliando a adsorção e oxidação de arsenito na presença de goethita e óxido de manganês, observaram que em condições de baixo pH, a proporção As(V)/As(III) na fase sólida era maior que na solução. Esses autores sugerem que sistemas de adsorção-oxidação de arsênio compostos por goethita e óxido de manganês podem reduzir significativamente a toxidez do arsênio em ambientes terrestres.

Wauchope & McDowell (1984), trabalhando com adsorção de fosfato e arsenato em sedimentos de corrente e solos, concluíram que a adsorção do arsênio apresentou forte correlação com o teor de argila e óxidos de Fe. Lenoble et al. (2005) demonstraram a eficiência do uso de FePO_4 na remoção de As^{3+} de efluentes industriais, no entanto, assinalaram que o uso desse mecanismo para remediação de grandes quantidades de resíduos provenientes de mineração torna-se inviável devido ao alto custo do fosfato de ferro.

Deschamps et al., (2003) estudando adsorção de As em solos ricos com minerais de Fe e Mn provenientes da região do Quadrilátero Ferrífero observaram que esse material tem alta capacidade de adsorver As em sua estrutura e que a presença de Mn induz a oxidação de As (III) a As (V). O As (III) apresentou menor retenção que a forma pentavalente, que por sua vez foi mais retido na estrutura dos oxi-hidróxidos de ferro, fato este confirmado pela caracterização com espectroscopia de absorção de Raios X (XANES). O estudo ainda verificou o comportamento (mobilidade) das espécies do metalóide em relação ao pH e observou que a retenção é mais eficiente em $\text{pH} \approx 4$, em comparação com $\text{pH} \approx 7$.

Ladeira et al., (2004) investigando a adsorção e mobilidade (dessorção) de As (III) e de As (V) em um oxisol e nos seus constituintes minerais principais, comprovou a eficácia desse solo para ser usado como camada isolante em barragens de rejeitos de minério do ouro que contem altos teores de arsênio e sulfetos. A ênfase foi dada a uma comparação quantitativa da mobilidade, aqui avaliada pela quantidade de As lixiviada da amostra sob circunstâncias experimentais diferentes. Entre os constituintes do solo, a goethita era o adsorvente mais eficiente no que diz respeito à adsorção do arsênio, seguido pela gibbsita e, posteriormente, pela caulinita que se mostrou praticamente ineficaz para reter o metalóide. A adsorção e a mobilidade foram discutidas também com relação ao pH, sendo a mobilidade do As superior em pH mais alto.

Sabe-se que o arsênio é imobilizado em solos por reações de sorção envolvendo óxi-hidróxidos de metais como Fe e Al, sendo bem caracterizados em sistemas aeróbicos (Onken & Adriano, 1997). A capacidade de sorção de As em solos submetidos a ciclos de umedecimento/secagem pode aumentar pela co-precipitação do As pelos óxidos de Fe durante os ciclos que alteram as condições de oxidação e redução (McGeehan et al., 1998).

Bostick & Fendorf, (2003) investigaram reações de As(III) com troilita (FeS) e pirita (FeS₂) em função da concentração arsênio total, densidade da suspensão, concentração do sulfetos, pH e força iônica. Arsenito dividiu-se em retido em FeS e em FeS₂ sob uma escala das circunstâncias e conformado a uma isoterma de Langmuir em coberturas de superfície baixas; foram calculadas densidades de 2.6 e de 3.7 sítios mais próximos por nm² para FeS e FeS₂, respectivamente. Já o arsenato apresentou adsorção mais forte em pH elevados (5 a 6). A precipitação de As na superfície de FeS e de FeS₂ corrobora a correlação observada entre arsênio e pirita e outros sulfetos do ferro em sedimentos anóxidos.

Gupta et al., (2005) descreveram a remoção do As (III) em areia com uma camada de óxido ferro em ensaios onde foram observados os parâmetros pH, tempo, concentração inicial de arsênio e dose de adsorvente. A adsorção máxima de As (III) para areia revestida foi maior (28,57 µg/g) comparado com a areia sem revestimento (5,63 µg/g), apresentando retenção máxima em pH 7,5 em 2 horas. Os resultados do mesmo autor indicaram também que a areia revestida com óxidos do ferro é um adsorvente apropriado para se reduzir As (III) a concentração limite (10 µg/l) recomendado por padrões de potabilidade para a água em pH próximo a neutralidade (pH 7,5).

Kim et al., (2003) avaliaram a estabilização do As disponível em rejeitos de minérios contaminados de duas minas de ouro abandonadas do sul Coréia (Myoungbong e Daduck, contendo 6670 e 56600 mg/kg As, respectivamente). Foram investigadas características dos rejeitos e os mesmos foram tratados através da precipitação de compostos amorfos do ferro. A diminuição do As extraível (5% NaOCl) com as adições iniciais crescentes do Fe(III) foi observada em ambos rejeitos tratados. No geral, os rejeitos tratados apresentaram a mais baixa concentração de As extraível em pH 6, inferior às concentrações encontradas a pH mais baixos. Os níveis de As nos rejeitos tratados diminuíram mesmo após um período dormência de mais de 1 mês. Os testes de adsorção/co-precipitação executados com a mistura de As (III) e soluções do Fe (III) demonstraram aumento drástico do seqüestro de As, através da interação com os compostos amorfos do ferro, com o aumento do pH.

Wang et al., (2003) estudaram a remoção de arsênio em DAM elevando o pH da solução pela redução eletroquímica de H^+ a gás hidrogênio (H_2) e co-precipitação do arsênio com hidróxido do ferro (III). A eficiência do processo situou-se em 85% quando o pH do efluente era 4-7; abaixo disso, a remoção era reduzida com o a diminuição do pH. As concentrações residuais do arsênio ficaram perto dos padrões de potabilidade para água estabelecida pela Organização Mundial da Saúde (OMS) de 10 $\mu\text{g/L}$ As, e muito abaixo da concentração do efluente que a saia da mina (500 $\mu\text{g/L}$ As).

Jones et al., (2003) caracterizaram a superfície da arsenopirita após lixiviação ácida e oxidativa na presença de bactérias da espécie *Thiobacillus ferrooxidans*. Observaram que em pH 2,3 a ação bacteriana foi extremamente eficaz na oxidação dos sulfetos e que diminuía com a elevação do pH do meio. Em pH baixo a reação entre a arsenopirita e os *T. ferrooxidans* na solução de sais produziu um sólido uniforme de FePO_4 na camada superficial ($\approx 0.2\text{mm}$ de espessura) da arsenopirita dentro de uma semana, porém não impediu a oxidação do material continuasse a ocorrer, ou seja, o FePO_4 não funcionou como uma barreira eficaz à oxidação no ambiente dos rejeitos sulfetados em pH baixo.

2.5. Um pouco da geologia das áreas de coleta das amostras

No Estado de Minas Gerais é comum a ocorrência de solos e sedimentos fluviais, com elevadas concentrações de As, em áreas com mineralizações auríferas. Três dessas áreas foram selecionadas para o presente estudo: Riacho dos Machados (Norte do Estado), Santa Bárbara (Quadrilátero Ferrífero) e Paracatu (Noroeste do Estado), figura 1.

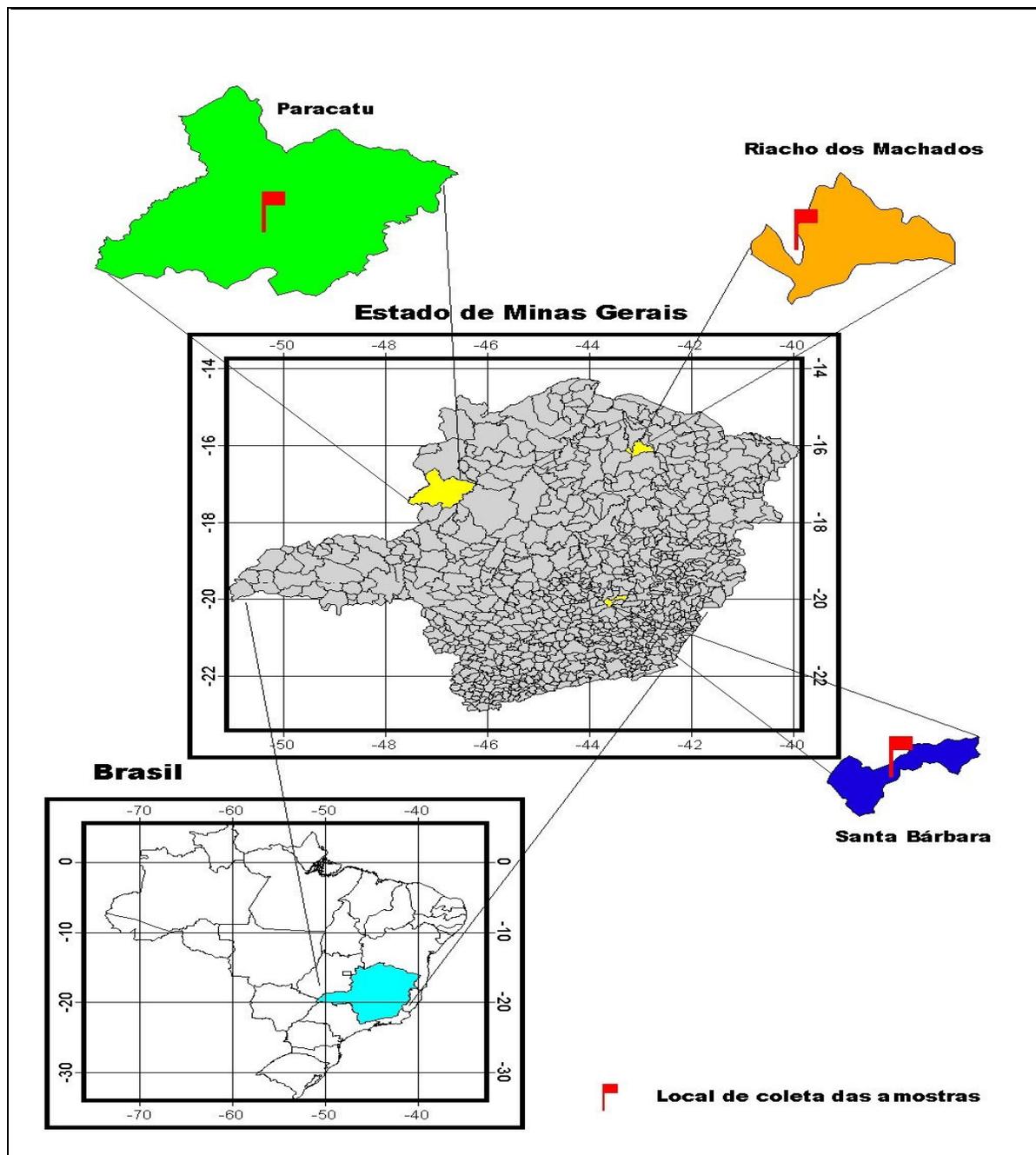


Figura 1: Mapa mostrando os municípios onde foi realizada a coleta de amostras.

Essas três regiões apresentam características geológicas distintas. Riacho dos Machados pertence à Sequência Metavulcanossedimentar Riacho dos Machados representada principalmente por xistos para-derivados e anfibolitos subordinados (Fonseca, 1993). Em Santa Bárbara ocorrem rochas do Grupo Nova Lima - Formação Ferrífera São Bento constituída essencialmente por formação ferrífera bandada (BIF) fácies óxido, carbonato, silicato e sulfeto (Malouf, 1992; Pereira, 1992). Em Paracatu ocorre o Grupo Bambuí – Formação Paracatu, representada por filitos carbonosos com leitos de quartzo boudinados apresentando minerais sulfetados (Dardene, 1979; Silva, 1996)

2.5.1. Riacho dos Machados

A área situa-se na Faixa de Dobramentos Araçuaí da Província da Mantiqueira, na borda sudoeste do Cráton São Francisco.

Segundo Fonseca (1993), no Projeto Leste do Tocantins – Oeste do São Francisco, realizado pela CPRM e Prospec S.A., em 1976, que abrangeu parte do norte de Minas Gerais, foram reconhecidas três grandes unidades pré-cambrianas na área: Associação Pré-Espinhaço, Supergrupo Espinhaço e Supergrupo São Francisco (Grupos Macaúbas e Bambuí). Na região de Riacho dos Machados, as rochas foram agrupadas na unidade Associação Pré-Espinhaço, sob a denominação de Complexo Metamórfico, onde predominam mica xistos e anfibolitos, quartzitos finos cataclásticos subordinados e faixas de cataclasitos e milonitos, constituindo o embasamento dos metassedimentos do Grupo Macaúbas. Essas rochas seriam limitadas por metatexitos correspondentes a gnaisses de composição tonalítica, além de migmatitos heterogêneos, com bandas máficas (anfibolitos) e félsicas (granito-gnáissicas e pegmatóides).

O percentual de sulfetos nessas rochas aumenta consideravelmente predominando pirrotita e arsenopirita. A pirrotita mostra comportamento bastante plástico, ocorrendo em massas irregulares ao longo da foliação ou em filmes interfoliares, por vezes associadas à calcopirita. A arsenopirita ocorre como cristais subedrais a euedrais, sob a forma de romboedros alongados na foliação principal, por vezes fraturados.

De maneira geral os mapeamentos geológicos da região centro norte do Estado de Minas Gerais têm identificado as seguintes unidades: Terrenos granito-“greenstone”, Supergrupo

Espinhaço, Grupo Macaúbas e Grupo Bambuí. Ocorrem também na região coberturas de idade terciária e quaternária.

2.5.2. Santa Bárbara

A mina de São Bento está localizada no Quadrilátero Ferrífero onde ocorre um conjunto de rochas arqueanas e proterozóicas. As rochas pré-cambrianas da região foram agrupadas em três unidades principais, da base para o topo: Supergrupo Rio das Velhas, Supergrupo Minas e Grupo Itacolomi (Figura 2) (Malouf, 1992; Pereira, 1992).

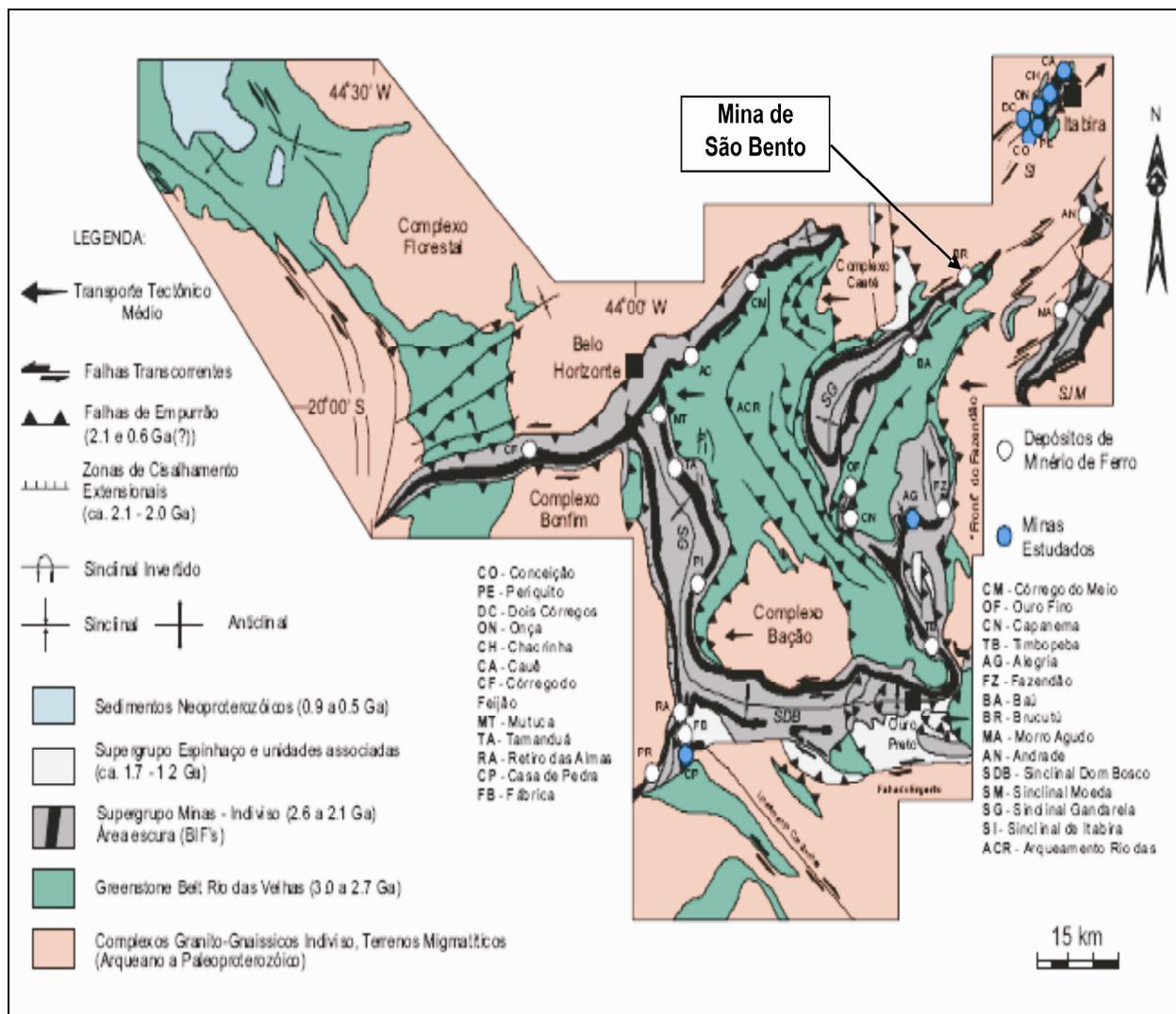


Figura 2: Mapa geológico do Quadrilátero Ferrífero com suas principais minas e estruturas tectônicas (Segundo Barrs & Rosière, 1994)

O Supergrupo Minas e Grupo Itacolomi são constituídos por seqüências essencialmente metassedimentares com quartzitos, metaconglomerados, filitos, dolomitos e formação ferrífera tipo Lago Superior.

O conjunto arqueano, englobando tanto os granito-gnaisses quanto as seqüências vulcano-sedimentares compõem o Supergrupo Rio das Velhas o qual apresenta estrutura do tipo greenstone belt (Rabelo, 1980; Maron & Silva, 1984).

O horizonte principal da mineralização aurífera pode ser informalmente designado como Formação Ferrífera São Bento. Na sua porção superior é observado a presença da fácies óxido (quartzo, magnetita), silicática (estilpnomelana, clorita) e carbonática (ankerita, siderita). Na porção basal, além destas, está presente a fácies sulfetada, constituída principalmente por arsenopirita, pirrotita e pirita, somando mais de 95% dos sulfetos. O ouro está quase que inteiramente associado aos sulfetos, seja como inclusões ou nos interstícios dos mesmos. A proporção de ouro livre é de 3% (Abreu et al., 1988).

As espessuras dos horizontes mineralizados variam entre 0,3 e 0,8 metros, sendo em média 2,8 metros. O ouro contido é bastante regular, apesar dos resultados de amostras isoladas poderem variar de próximo do limite de detecção do aparelho até um pico de 70,0 g.t⁻¹. Os teores médios da grande maioria das interseções variam entre 2 a 20 g.t⁻¹. O minério tem um percentual médio de 18% de sulfetos (os quais contêm aproximadamente 7% de arsênio), apresentando um teor médio de ouro de 11 g.t⁻¹. No minério estão também presentes a prata, numa proporção aproximadamente equivalente a 10% do teor do ouro, arsênio e enxofre com teores médios, respectivamente de 3,25 e 6,0 %.

2.5.3. Paracatu

Os depósitos de ouro primário da região de Paracatu encontram-se nos filitos carbonosos com leitos de quartzo boudinados da Seqüência Paracatu (Silva, 1996), localizado no Grupo Vazante na Faixa Brasília (Figura 3). O intemperismo das rochas proporcionou a formação de depósitos eluvionares e principalmente aluvionares ao longo dos Córregos Rico, Neto e Santo Antônio, que têm suas nascentes no Morro do Ouro, ao norte da cidade de Paracatu (Alecrim, 1982).

Dentro de um contexto geológico amplo, predominam na região de Paracatu tipos litológicos pertencentes às Formações Vazante e Paracatu (Figura 3) (Dardene, 1979). Estas duas unidades, tidas como pertencentes à borda oeste do Grupo Bambuí, são caracterizadas por depósitos miogeossinclinais bordejando o Cráton São Francisco (Costa, 1970), e foram definidas estratigraficamente de maneiras diversas desde Braun (1968) até os dias recentes.

Localmente, as rochas da jazida do Morro do Ouro situam-se na base da Formação Paracatu, cuja seqüência informalmente foi determinada Fácies Morro do Ouro (Souza, 1978). O filito comumente encontrado é constituído principalmente por muscovita, quartzo e clorita. O sulfeto comum, às vezes arranjado alternadamente, configurando um ritmo, é a pirita e raramente a arsenopirita (Silva, 1996).

Os sulfetos são representados predominantemente pela pirita, ocorrendo em bandas ou vênulas quartzosa subparalelas a xistosidade. A arsenopirita ocorre em veios de quartzo e dispersa pela rocha. Outros sulfetos como galena, calcopirita e pirrotita ocorrem subordinadamente em veios. Na porção intemperizada, os sulfetos e carbonatos são muito raros, sendo representados por *boxworks* preenchidos ou revestidos por óxidos hidratados de ferro (Pinto & Nepomuneno, 1998).

Segundo Zini et al. (1988), sobre a gênese do ouro, uma das hipóteses mais prováveis é que o ouro ingressou no ambiente sedimentar marinho através de fraturas geológicas profundas que teriam permitido manifestações de uma atividade magmática distal, tendo em vista o comportamento tectono-sedimentar de miogeossiclinal no qual se encaixa o Morro do Ouro. Sabe-se que no campo, o ouro ocorre em três formas distintas:

- O ouro livre, em concentração de sílica, como em boudins de quartzo;
- O ouro residual, resultante de decomposição de sulfetos, principalmente pirita e arsenopirita;
- Ouro em sulfetos, distribuídos nas estruturas ou microfraturas de sulfetos de ferro e arsênio.



Figura 3: Mapa geológico das áreas de Vazante e Paracatu no Estado de Minas Gerais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas 17 amostras de materiais sulfetados (minério, rejeito e estéril) em áreas de influência direta das minerações para caracterização, estudos da oxidação dos sulfetos e controle da dispersão do arsênio no ambiente. Os pontos de coleta foram em bota-foras, em pilha de lixiviação e em áreas de “pulmão” da mina. Área “pulmão” refere-se ao local onde eram depositados provisoriamente minérios que abastecem o britador. Nos britadores o minério era fragmentado e encaminhado para as pilhas de lixiviação. Os pontos de coletas e características dos materiais estão descritos na tabela 1.

Tabela 1: Relação de amostras de materiais sulfetados coletados.

Localidade	Amostra	Tipo de Material	Local de Coleta	Observações
Paracatu	18	Estéril	Pilha de Estéril	Topsoil recente
	19	Estéril	Pilha de Estéril	Topsoil antigo
	33	Minério	Pilha “pulmão”	Minério B2 mais oxidado
	34	Minério	Pilha “pulmão”	Minério B2 pouco oxidado
	35	Minério	Pilha “pulmão”	Minério B2 denominado “calha”
Santa Bárbara	58	Rejeito	Barragem	Rejeito recente
	59	Rejeito	Barragem	Rejeito coletado superfície
	60	Rejeito	Barragem	Rejeito coletado sub superfície
	61	Estéril	Pilha de estéril	Material resultante de sondagem Corpo de prova
	62	Minério	Pilha “pulmão”	Entrada do britador
Riacho dos Machados	82	Estéril	Bota Fora 08 B	Coletado na sub superfície
	85	Estéril	Bota Fora NW	Coletado na superfície
	88	Rejeito	Pilha Lixiviação	Coletado na sub superfície
	90	Minério	Área “pulmão”	Coletado na sub superfície
	91	Minério	Bota Fora 08 A	Material oxidado
	92	Minério	Bota Fora NW	Material oxidado
	93	Minério	Área “pulmão”	Material oxidado

3.1. Caracterização das amostras de materiais sulfetados

Foram realizadas análises mineralógicas, químicas e físicas das amostras de minérios, rejeitos e estéreis coletados nas minerações visando caracterizá-las. Posteriormente, foram selecionadas três amostras representativas para ensaios de lixiviação, visando testar a eficiência do uso de calcário para contenção da dispersão do arsênio no ambiente.

3.1.1. Fluorescência de Raios X (FRX) – Esta técnica foi utilizada para determinar a composição química das amostras, tanto para elementos maiores, menores e traços. O aparelho utilizado foi um Espectrofotômetro de Fluorescência de Raios X seqüencial (PW2404, Philips), equipado com tubo de ródio. O equipamento é do tipo WDXRF (dispersão de comprimento de onda). Foram utilizadas pastilhas prensadas que contém 9,0 g de amostras moídas e 1,5 g de cera, e a calibração do aparelho foi feita de acordo com o método descrito por Enzweiler & Vendemiatto, 2004. Para controle de qualidade dos dados gerados foram analisados juntamente com as amostras materiais de referências certificados.

3.1.1.1. Determinação da Perda ao Fogo - % P.F. - A quantidade (%) de perda ao fogo é uma indicação grosseira da quantidade de voláteis na amostra, principalmente CO₂ e H₂O. Em alguns casos pode ser observado ganho de peso nas amostras devido a oxidação de Fe²⁺ a Fe³⁺. Foram pesados, em balança analítica, aproximadamente 2,0 g de amostra seca e colocada em cadinho previamente calcinado e levado à mufla a 1000 °C durante 30 minutos para calcinação da amostra.

Cálculos:

m_i = massa inicial da amostra

m_p = massa da amostra perdida ou volatilizada

%P.F. = % de perda ao fogo

% P.F. = $(m_p / m_i) * 100$

3.1.2. Determinação de pH – As análises do pH do material sulfetado foram feitas utilizando amostras secas e peneiradas (2 mm) em água e em KCl 1mol/L, numa relação de 1:2,5, de acordo com Embrapa (1997). A determinação do pH foi feita transferindo-se 10 cm³ de

material sulfetado para um béquer (3 repetições), adicionando-se 25 mL de solução de KCl 1M ou água deionizada, deixando em contato por 15 minutos. Em seguida, agitou-se a suspensão por 10 minutos e deixando decantar mais 30 minutos. Passando o tempo estipulado foram feitas as medidas no pH-metro.

3.1.3. Difração de Raios X (DRX) – Esta técnica foi utilizada para fornecer dados da composição mineralógica das amostras coletadas. As análises foram feitas em lâminas, com varredura entre 5 a 65° 2θ, em difratômetro Philips, PW 17-10, ajustado com velocidade 1 ° 2θ/minuto no laboratório de mineralogia da UFPA.

3.1.4. Determinação do potencial de geração de águas ácidas

O potencial de geração de águas ácidas dos materiais sulfetados foi obtido pela determinação do balanço ácido - base, dado pela diferença entre o potencial de acidificação e o potencial de neutralização. O resultado desta diferença mostra a potencialidade de geração de águas ácidas caso determinado material seja submetido a condições oxidantes na presença de umidade.

A avaliação da qualidade das análises de potencial de acidificação (PA) e de potencial de neutralização (PN) foi feita analisando, respectivamente, uma amostra de referência de pirita (FeS₂) com 99,5 % de pureza e uma amostra de CaCO₃ com pureza de 99,95 %. Com os resultados foram calculadas as taxas de recuperação (TR %) de cada material:

$$\text{TR (\%)} = (\text{TN} / \text{TO}) * 100$$

TR = Taxa de Recuperação

TN = Teor Natural

TO = Teor Obtido

A técnica utilizada para determinar o PA foi proposta por O'Shay et al. (1990). Foram pesados 2,0 gramas de amostra previamente moída, peneirada e lavada com CaCl₂ 1,0 mol.L⁻¹, em erlenmeyer de 250 mL, adicionando-se, lentamente, 100 mL de H₂O₂ 30 %. A suspensão foi levada à ebulição por 60 minutos em placa aquecedora, com condensador de refluxo nos erlenmeyers. Após este tempo, foram adicionados mais 50 mL de H₂O₂ 30 % e a suspensão foi novamente levada à ebulição por mais 60 minutos.

O conjunto foi resfriado à temperatura ambiente; e adicionou-se, lentamente, 1,0 mL de solução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,0157 \text{ mol. L}^{-1}$. A suspensão foi aquecida à ebulição por mais 15 minutos para garantir a decomposição da H_2O_2 e filtrada ($<0,45\mu\text{m}$) à vácuo após resfriamento à temperatura ambiente. A solução filtrada foi coletada em balão de 200 mL, completando-se o volume com CaCl_2 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Foram retiradas alíquotas de 50 mL de cada extrato e depois fervidas para eliminar o CO_2 dissolvido. Os erlenmeyers foram tampados com filme plástico e resfriados a temperatura ambiente. As alíquotas foram tituladas com solução de NaOH $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ padronizado e isento de CO_2 , para determinar a acidez.

A determinação do potencial de neutralização foi baseada na técnica proposta pela Embrapa (1997) com adaptações de Côrrea (2000). Em erlenmeyers de 250 mL, foram pesados 5,0 gramas de cada amostra, adicionando-se 50 mL de HCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. As amostras foram fervidas por 5 minutos em placa aquecedora e resfriadas à temperatura ambiente. Posteriormente a suspensão foi filtrada e as soluções obtidas foram novamente fervidas, tampadas com filme plástico e resfriadas à temperatura ambiente. Determinou-se o excesso de HCl por titulação potenciométrica com NaOH $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ padronizado e isento de CO_2 .

Todas as análises foram feitas em triplicatas.

O balanço ácido-base foi obtido de acordo com a seguinte fórmula:

$$\text{BAB} = \text{PA} - \text{PN}, \text{ onde:}$$

PA = Potencial de acidificação, em $\text{mol/kg}^{-1} [\text{H}^+/\text{amostra}]$;

PN = Potencial de neutralização, em $\text{mol/kg}^{-1} [\text{OH}^-/\text{amostra}]$.

BAB = balanço ácido – base, em $\text{mol/kg}^{-1} [\text{H}^+/\text{amostra}]$.

3.1.5. Análise granulométrica – foi feito pelo método da pipeta (Embrapa, 1997), foram separadas as frações areia muito grossa (2,00-1,00 mm), areia grossa (1,00-0,50 mm), areia média (0,50-0,25), areia fina (0,25-0,105 mm), areia muito fina (0,105-0,053 mm), silte (0,053-0,002 mm) e argila ($< 0,002$ mm).

3.2. Teste de lixiviação de arsênio

Os materiais coletados nas minerações foram submetidos a testes de lixiviação para a avaliação da velocidade de oxidação de sulfetos e solubilização de As quando o substrato é tratado com carbonato de cálcio. As amostras previamente preparadas (moídas, passadas por peneira de malha de 2 mm e homogeneizadas) foram secas em estufas à 65 °C por 24 horas e depois foram transferidas para dessecador.

Com base nos resultados de BAB, montou-se um experimento de lixiviação, em blocos casualizados, fatorial 3 x 3 (3 materiais sulfetados x 3 doses de CaCO₃) com 3 repetições, mais um branco por repetição. As doses de CaCO₃ utilizadas foram 0, 50 e 100% do BAB. As unidades experimentais constaram de colunas de vidro (Ø = 30 mm; h = 300 mm) contendo 45 g do material sulfetado + 90 g de areia de quartzo inerte, com granulometria adequada (0,5-2,0 mm) para garantir boa permeabilidade na coluna, e a respectiva dose de CaCO₃ (Figura 4). As colunas foram lixiviadas com 108 mL de água deionizada (equivalente a uma precipitação de 150 mm) a cada 14 dias. Ao todo, foram realizadas 12 lixiviações, durante 156 dias de experimento. Os lixiviados foram coletados, pesados e separados em duas alíquotas. Na primeira foram determinados o pH e Eh imediatamente após a coleta. A segunda alíquota foi acidificada com HCl concentrado para prevenir reações de precipitação e utilizada para a determinação dos teores totais de As, Ca, Fe e S por ICP-OES.

Medidas de controle de qualidade incluíram checagem de padrões a cada 30 leituras, além de duplicatas de amostra analíticas e adição de padrão interno em amostras a cada 30 leituras. Baseado nos dados determinou-se o controle de qualidade, os resultados tiveram um erro máximo menor que ± 10% de variação para qualquer amostras em todo o período experimental.

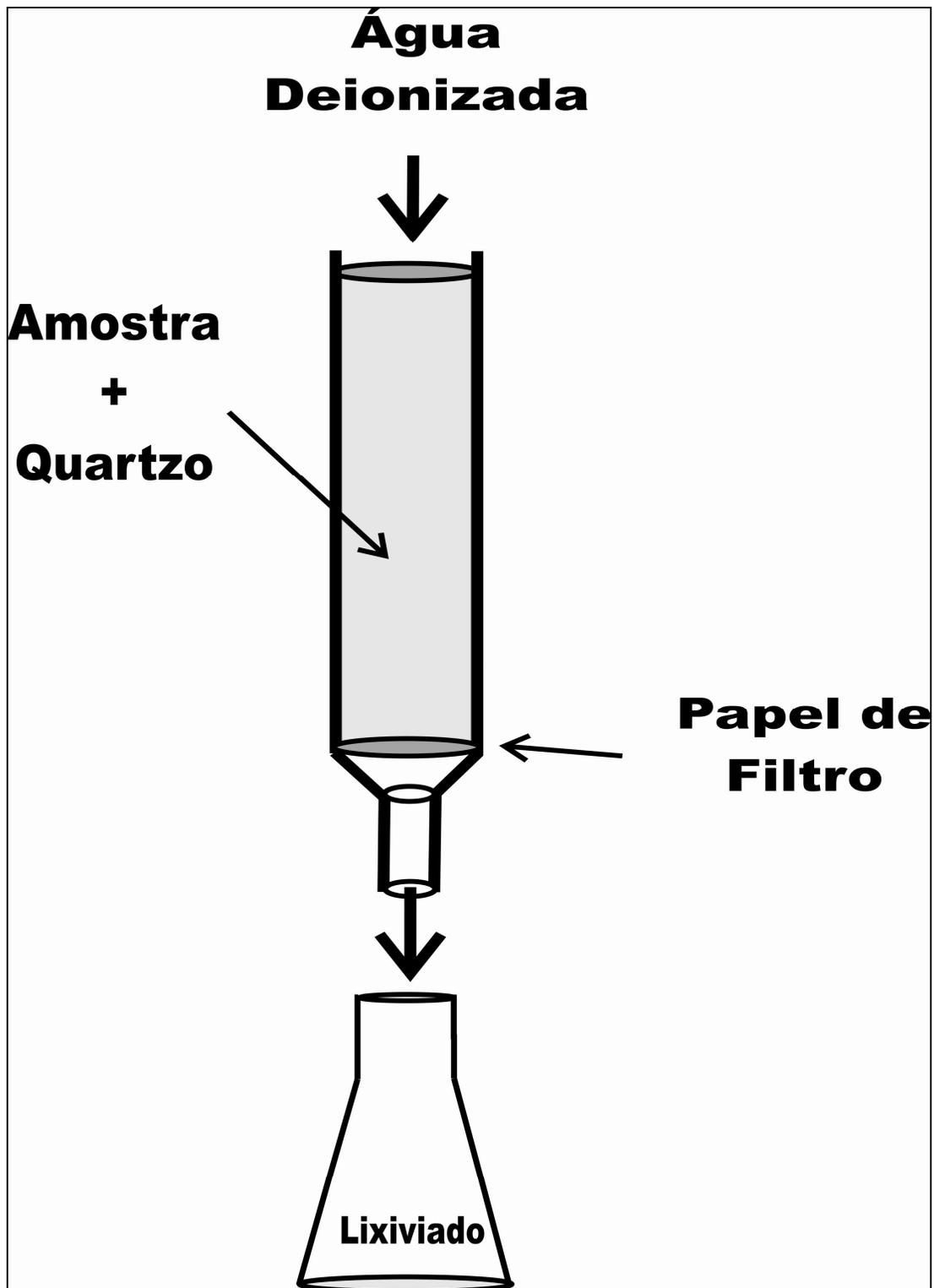


Figura 4: Modelo da unidade experimental usada para lixiviação

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterização das amostras de materiais sulfetados

4.1.1. Fluorescência de Raio-X e Perda ao Fogo

Os teores de As nas amostras das três áreas de coleta de material foram altos para todas as amostras estudadas, variando de 700 a 30800 mg.kg⁻¹, exceto na amostra 58, onde verificou-se a concentração de 24 mg.kg⁻¹ (Tabela 2). Esses valores estão anômalos se considerarmos que sua abundância crustal é estimada em 1,5 mg.kg⁻¹ (Emsley, 1992) e devemos também considerar que as amostras estudadas provêm de três áreas com anomalias geológicas de ouro, que por sua vez também tem anomalias de arsênio (Santana Filho, 2005).

As concentrações de enxofre nos materiais foram altas (Tabela 2), chegando à ordem de percentagem nas amostras de Santa Bárbara. Esses altos teores são devidos as mineralizações sulfetadas do ouro já relatadas.

Os elementos-traço foram determinados com o intuito secundariamente de identificar possíveis anormalidades. Os teores dos demais elementos-traço não revelam anomalias significativas, com exceção para o cromo nas amostras de Riacho dos Machados, cujos teores estão bem acima de 90 mg.kg⁻¹, valor descrito por Faure (1998), considerado normal para rochas pelíticas (shales) semelhantes às rochas da formação geológica de Riacho dos Machados.

A amostra 58 deve ter sido coletada, possivelmente, dentro de uma formação ferrífera bandada (BIF), tendo em vista os altos teores de óxido de ferro (57,8 % Fe₂O₃), baixo teor de enxofre e predominância de picos de hematita na composição mineralógica. Isso explica o baixo teor de arsênio nessa amostra.

Os valores de perda ao fogo foram maiores nas amostras 59, 60 e 62 provenientes de Santa Bárbara, e podem ser atribuídos à presença de carbonatos, sulfetos e minerais hidratados (micas) nas amostras. Estes resultados são coerentes com os valores de Ca, Mg e S detectados na análise elementar. A presença de carbono nos filitos da formação Paracatu, também pode ter contribuído para a perda ao fogo nas amostras 18, 19, 33, 34 e 35. Não obstante, a maior parte dos voláteis das amostras deve ser atribuída às perdas de CO₂ e SO₂ provenientes da

decomposição dos carbonatos e oxidação de sulfetos, respectivamente, além da perda de H₂O dos minerais hidratados.

Os resultados obtidos para o controle de qualidade das análises mostraram boa repetitividade na FRX ficando todos elementos com um coeficiente de variação (CV) < 5%, exceto para Cobalto que foi 8,8 %. Foram obtidos valores aceitáveis para a exatidão, dentro da margem de erro dos materiais de referência, ou muito próximos desses valores.

Tabela 2: Resultados das análises de composição química das amostras de materiais sulfetados

Amostra	18	19	33	34a	34b	35	58	59	60	61	62	82	85	88	90	91	92	93	WPR-1	WMG-1		
SiO ₂ (%)	47,9	58,1	61,3	59,3	59	59,3	32,7	40,8	19,5	50,7	43,2	56,8	52	54,4	52,3	54,9	52,5	53,2	36,5*	36,2±0,4**	38,5	40,3±0,6
TiO ₂ (%)	0,66	1,14	0,64	0,57	0,56	0,6	0,36	0,13	0,15	0,53	0,22	0,53	0,59	0,54	0,57	0,67	0,63	0,55	0,21	0,29±0,02	0,54	0,68±0,05
Al ₂ O ₃ (%)	18,9	19,3	20,8	19	19,2	19,7	5,4	5,1	4,5	17,8	10	17	16,8	16,8	17,3	21,4	19,8	18,4	2,8	2,95±0,15	8,8	8,32±0,24
Fe ₂ O ₃ (%)	14,7	10	5,5	7,3	7,3	7,1	57,6	26,7	29,3	12,6	22,9	8,3	10,1	8,8	9,3	7,1	7,6	8,4	11,8	14,6±0,3	16,2	17,52±0,29
MnO (%)	0,07	0,01	0,04	0,08	0,08	0,12	0,41	0,27	0,14	0,13	0,24	0,1	0,1	0,09	0,09	0,04	0,06	0,06	0,14	0,166±0,006	0,14	0,151±0,005
MgO (%)	1,93	0,7	0,94	1,1	1,11	1,08	0,12	3,72	1,9	5,3	3,94	4,43	4,5	3,27	3,98	2,41	3,23	1,65	34,75	31±2	13,26	11,86±0,28
CaO (%)	2,59	0,07	0,02	0,21	0,22	0,17	0,03	6,99	17,4	2,82	3,71	0,37	0,32	0,71	0,26	0,07	0,17	0,11	1,71	2,07±0,11	14,08	15,0±0,8
Na ₂ O (%)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,12	0,37	<0,03	1,1	0,32	0,52	0,35	<0,03	<0,03	0,38	0,44	<0,03	0,06	0,041±0,016	<0,03	0,174±0,013
K ₂ O (%)	3,44	4,13	4,97	4,65	4,67	4,71	0,31	0,6	0,58	2,31	1,24	3,38	3,6	4,15	4,29	5,68	4,87	4,92	0,1	0,12±0,03	0,09	0,09±0,02
S (%)	0,66	0,04	0,35	0,94	0,95	0,67	0,02	2,21	14,8	0,37	2,28	0,98	2,31	2,71	2,95	1,58	3,16	3,46	0,92	0,94±0,06	3,5	3,7±0,2
P ₂ O ₅ (%)	0,05	0,07	0	0,14	0,15	0,13	0,1	0,11	0,07	0,08	0,06	0,09	0,11	0,08	0,09	0,09	0,07	0,07	0,02	0,037±0,012	0,13	0,13±0,03
Perda 105°C	0,6	0,47	0,12	0,17	0,17	0,14	0,22	0,29	5,3	0,04	0,08	1,7	1,5	1	1	0,4	0,66	0,8				
P.F.(1000°C)	8,1	5,6	5	6,2	6,2	6,1	2,4	12,3	12	5,8	10,8	5,4	7,2	6,9	7,5	5	6,5	5,5		10,2±0,3		4,0±0,9
As (µg g ⁻¹)	2060	1570	1260	1490	1520	785	24	4840	30800	700	8060	1370	1510	2880	3000	1390	2930	21700	<12	1,4±0,8	<12	7±1
Ba (µg g ⁻¹)	444	540	640	568	554	586	56	<40	<40	329	88	386	345	430	424	532	330	339	<40	22±4	86	114±8
Co (µg g ⁻¹)	27	18	12	15	17	17	169	20	51	38	37	30	32	26	20	9,4	17	24	130	180±9	156	200±12
Cr (µg g ⁻¹)	131	210	139	128	129	131	212	196	212	427	245	445	534	472	456	444	483	457	2570	3300±500	719	770±50
Cu (µg g ⁻¹)	32	25	24	37	38	22	34	18	71	45	68	82	129	92	81	35	34	99	1330	1640±80	5140	5900±300
Ni (µg g ⁻¹)	<10	<10	24	20	21	20	123	<10	49	136	31	133	155	115	95	35	85	112	2430	2900±200	2050	2700±200
Pb (µg g ⁻¹)	189	68	42	79	82	27	<6	9	<6	29	43	45	105	108	73	65	35	63	<6	6±3	6	15±10
Sr (µg g ⁻¹)	38	43	28	35	35	28	<6	178	660	94	77	59	52	66	51	143	55	41	<6	7±2	36	41±4
Zn (µg g ⁻¹)	432	53	86	95	94	100	31	148	270	223	563	134	333	248	186	59	89	92	76	95±11	108	110±10
Zr (µg g ⁻¹)	186	245	198	172	177	209	66	<7	<7	102	27	130	150	137	144	149	136	127	12	18±3	36	43±8
	Paracatu					Santa Bárbara					Riacho dos Machados					Materiais de Referências Certificados						

*Valores obtidos

**Valores certificados a nível de probabilidade 5% de erro.

4.1.2. Potencial Hidrogeniônico (pH) em H₂O e em KCl

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3 observa-se que as amostras provenientes de Santa Bárbara estão com o pH variando da neutralidade à alcalinidade. Este efeito tampão se deve principalmente a presença de carbonatos na rocha matriz, confirmado pelos resultados das análises elementares (Tabela 2) que demonstrou altos teores de álcalis (Ca e Mg) nas amostras.

Tabela 3: Valores de pH em H₂O e em KCl das amostras de materiais sulfetados

Áreas	Amostra	pH	
		KCl	H ₂ O
Riacho dos Machados	82	4,20 (± 0,02)	3,99 (± 0,02)
	85	4,19 (± 0,02)	3,62 (± 0,04)
	88	4,17 (± 0,06)	3,48 (± 0,03)
	90	4,16 (± 0,05)	3,19 (± 0,05)
	91	4,26 (± 0,03)	3,88 (± 0,06)
	92	3,72 (± 0,06)	3,14 (± 0,02)
	93	3,63 (± 0,01)	2,80 (± 0,05)
Santa Bárbara	58	6,56 (± 0,07)	7,68 (± 0,03)
	59	7,22 (± 0,03)	8,30 (± 0,03)
	60	7,58 (± 0,03)	8,39 (± 0,02)
	61	8,09 (± 0,04)	8,63 (± 0,02)
	62	8,01 (± 0,01)	8,37 (± 0,03)
Paracatu	18	7,10 (±0,04)	8,08 (± 0,03)
	19	7,30 (±0,02)	7,63 (± 0,10)
	33	4,88 (±0,01)	4,71 (± 0,03)
	34	5,19 (±0,06)	4,78 (± 0,04)
	35	4,92 (±0,03)	4,60 (± 0,03)

As amostras de Riacho dos Machados apresentaram pH baixo, em torno de pH 4 (tabela 3), exceto as amostras 92 e 93 que apresentam acidez mais pronunciada chegando a pH 2,80. Nesta região já se tem o efeito da drenagem ácida de minas (DAM) o que é relevante, visto que esses valores de pH indicam que está havendo em campo as reações oxidação dos sulfetos. As amostras 92 e 93 apresentam efeitos mais críticos devido às maiores quantidades de sulfetos presentes, como inferido pelos teores de enxofre indicados na Tabela 2, analisados e apresentados como enxofre. Os resultados estão de acordo com Santana Filho (2005), que trabalhando com amostras da mesma área observou que efeitos de abaixamento de pH e solubilização de metais eram denunciados no local devido a DAM.

Em relação ao pH das amostras coletadas em Paracatu observa-se uma variação considerável. Há um grupo dos minérios, incluindo as amostras 33, 34 e 35, que apresentaram pH variando em torno de 5; e um grupo dos estéreis, representado pelas amostras 18 e 19 que apresentaram pH tamponado em torno da neutralidade. Os minérios estão em início de processo de DAM, já os estéreis de mineração recebem adição de calcários como neutralizante para minimizar os efeitos da DAM.

4.1.3. Caracterização mineralógica dos materiais sulfetados

Quartzo, caulinita e muscovita foram os minerais predominantes detectados por difração de raios X na amostras provenientes de Paracatu (18, 19, 33, 34 e 35) (Tabela 4). Além destes, também aparecem sulfetos (arsenopirita e pirita), goethita e siderita em pequenas quantidades.

Nas amostras coletadas em Santa Bárbara o material não se mostrou tão homogêneo na composição mineralógica quanto o de Paracatu. Na amostra 58 foi detectada predominantemente, hematita e goethita, tendo quartzo e clorita em menor quantidade. Esta amostra é, possivelmente, um material pertencente a uma BIF, sendo a sua composição mineral muito coerente com a sua composição química (Tabela 2), visto que os teores de Fe_2O_3 estão próximos a 60 % do total. As composições das amostras 59, 60, 61 e 62 são muito parecidas, tendo como minerais predominantes quartzo, clorita, muscovita e dolomita (carbonato), e em menores quantidades, albita (remanescente de feldspato), sulfetos (arsenopirita e pirita), siderita e materiais oxidados, como jarosita e goethita. A grande quantidade de dolomita detectada juntamente com o baixo teor de siderita explicam o alto pH (Tabela 3) das amostras de Santa Bárbara. A amostra 60 se

diferencia das demais devido a grande quantidade de gipsita (gesso). Este fato indica que grande parte dos sulfetos existentes inicialmente nessa amostra já foi oxidado e houve reação com carbonato existente naturalmente no meio, vindo a neutralizar os efeitos da drenagem ácida.

Tabela 4: Principais minerais presentes nos materiais sulfetados

Minerais/Amostras	18	19	33	34	35	58	59	60	61	62	82	85	88	90	91	92	93
Albita									X	X							
Arsenopirita	X	X	X	X	X			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Caulinita	X	X	X	X	X						X	X	X	X	X	X	X
Clorita						X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Dolomita							X	X	X	X							
Feldspato											X	X	X	X	X	X	X
Gipsita								X									
Goethita	X	X	X	X	X	X	X										
Hematita						X											
Jarosita							X		X	X	X	X	X	X	X	X	X
Muscovita	X	X	X	X	X		X		X	X	X	X	X	X	X	X	X
Pirita	X	X	X	X	X		X	X	X		X	X	X	X	X	X	X
Quartzo	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Siderita	X	X	X	X	X		X	X	X	X							

Nos materiais sulfetados provenientes de Riacho dos Machados todas as amostras apresentaram a mesma composição. Em maior abundância foram detectados caulinita, clorita, muscovita e quartzo. Além destes, também aparecem sulfetos (arsenopirita e pirita), feldspato, jarosita e siderita em pequenas quantidades (Tabela 4). Entre os minerais com menores teores destacam-se os sulfetos em todas as amostras, minerais estes responsáveis pela drenagem ácida. Não foram detectados óxidos de ferro, mas apenas jarosita com principal produto de alteração dos sulfetos. A presença desse mineral atesta a condição de oxidação parcial das amostras. Não obstante, em nenhuma amostra foi detectado escorodita, um arsenato férrico relativamente comum entre os produtos de alteração da arsenopirita, possivelmente em decorrência da baixa sensibilidade da técnica para constituintes em proporções relativamente baixas nas amostras.

4.1.4. Análise granulométrica

Os resultados das análises granulométrica demonstram que as amostras de materiais sulfetados 85 e 92 provenientes de Riacho dos Machados variam de areia a franco-arenoso, apresentando teores de argila muito baixos. No entanto, na amostra 34 proveniente de Paracatu foi observado elevado percentual de silte e argila (Tabela 5). Teores elevados de silte e argila nos materiais sulfetados de Paracatu estão relacionados com o material de origem: filitos carbonosos.

Tabela 5. Composição granulométrica (%) das amostras de materiais sulfetados

Amostra	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	Classe Textural
34	1	10	30	59	Argilosa
85	47	27	20	6	Franco-Arenosa
92	68	20	11	1	Areia

A determinação da granulometria do material sulfetado é importante para a caracterização dos mesmos. Quanto menor o tamanho dos minerais presentes nos materiais, maior a superfície específica e, conseqüentemente, maior será a reatividade. Espera-se que o processo de oxidação de sulfetos seja mais rápido e, conseqüentemente, maior quantidade de As lixiviado em amostras com maior teor de argila. Obviamente, outros fatores devem ser considerados, quando o material é extremamente fino e se tem uma grande quantidade de minerais argila, como é o caso da amostra de Paracatu, há também maior CTC, e enfim, maior retenção de metais na fase sólida por adsorção por cargas superficiais.

4.2. Testes de Oxidação de Sulfetos e Liberação de Arsênio

Seleção de amostras para os ensaios de oxidação

A seleção de três amostras foi feita baseando-se nos dados de pH em água e difração de raios X e teores de As e S nas amostras. Inicialmente, descartou-se as amostras com $\text{pH} \geq 7$, visto que não apresentam problemas de drenagem ácida de minas. Dentre estas estão todas as amostras provenientes de Santa Bárbara (58, 59, 60, 61 e 62) e as amostras 18 e 19 de Paracatu. Posteriormente, foi levada em conta a composição mineralógica, agrupando-se as amostras

restantes em três grupos com características semelhantes. A partir da diferenciação dos grupos selecionou-se uma amostra de cada grupo para fazer os ensaios de lixiviação. A seleção deu-se com base nos maiores teores de arsênio e enxofre que foi medido por fluorescência de raios X na etapa de caracterização dos materiais. A triagem visou diminuir o tamanho do experimento, ou seja, reduzir gastos de reagentes e minimizando custos finais do projeto, mas sem perder a qualidade do ensaio (representatividade). As amostras selecionadas foram 34, 85 e 92.

4.2.1. Balanço Ácido-Base (BAB) – *Ensaio Estático*

Obteve-se uma taxa de recuperação entre 90 e 96 % para a análise do potencial de acidificação (PA) da amostra padrão de pirita. Estes valores encontram-se abaixo dos padrões de qualidade aceitáveis em química analítica, que seriam acima de 99 %. Entretanto, para esse tipo de análise os valores podem ser considerados muito bons em relação aos resultados obtidos por outros autores usando a mesma técnica em materiais sulfetados. Corrêa (2000) obteve taxas de recuperação na ordem de 80% para a amostra padrão de pirita. As baixas taxas de recuperação podem ser creditadas principalmente a dois fatores: (1) perda de H^+ na forma de gás sulfídrico (H_2S), durante a digestão das amostras em chapa, visto que o sistema não é fechado; (2) dificuldade de visualização do ponto final, devido à precipitação de hidróxidos férricos durante a titulação. Por outro lado, a taxa de recuperação obtida para o carbonato de cálcio P.A. foi superior a 99%, o que atesta a exatidão do método de potencial de neutralização (PN).

O comportamento das amostras ao teste estático de oxidação dos sulfetos foi semelhante, valores de BAB positivo, entre 0,40 e 0,94 mol kg^{-1} , caracterizando a capacidade de geração de águas ácidas pelas amostras (Tabela 6). Os baixos valores de pH (< 5,0) (Tabela 3) corroboram os resultados de BAB e sugerem a oxidação parcial dos sulfetos presentes quando da coleta das amostras.

Tabela 6: Valores de potencial de acidificação (PA), potencial de neutralização (PN) e balanço ácido base (BAB)

Amostra	Tipo Material	PA	PN	BAB
		------(mol kg ⁻¹)-----		
34	Minério B2	1,48 (± 0,03)	1,08 (± 0,02)	0,40 (± 0,01)
85	Estéril	1,36 (±0,03)	0,64 (±0,02)	0,72 (± 0,05)
92	Minério	1,51 (± 0,04)	0,57 (± 0,01)	0,94 (± 0,03)

Fonseca (1993) observou que os minérios da região de Riacho dos Machados são representados principalmente por quartzo-muscovita-xisto contendo sulfetos (arsenopirita e pirrotita), remanescentes de plagioclásio, clorita e biotita, além de minerais acessórios como rutilo, turmalina, carbonato, epídoto, zircão e titanita. A presença de carbonato semente como mineral acessório, explicam os valores de PN relativamente baixos nestas amostras. Por outro lado, o BAB positivo sugere que os sulfetos (pirrotita e arsenopirita) estão presentes em quantidades suficientes para superar o efeito neutralizante do carbonato, daí os baixos valores de pH observados.

Análises petrográficas de amostras de minérios da Formação Paracatu revelaram a presença dos seguintes minerais: sericita (50-70%), quartzo (10–20%), carbonato (2-15%), feldspato (1-3%), opacos (arsenopirita, pirita, calcopirita, pirrotita e ilmenita) (~5%) e outros minerais (~1%). Portanto, a presença de sulfetos explica o valor de PA mais elevados na amostra 34, ao passo que a presença de carbonatos responde pelos valores de PN (Fonseca, 1993).

A determinação do BAB é uma técnica preditiva da drenagem ácida que permite determinar a quantidade de material alcalino necessária para neutralizar a acidez gerada pelos materiais sulfetados. Segundo Mello et al., (2003) a estimativa é pouco confiável em materiais que apresentam valores de BAB próximos de zero. Os autores alertam que os sulfetos podem gerar águas ácidas mesmo na presença de carbonato em amostras com BAB negativo, pois a oxidação de sulfetos é normalmente mais rápida que a dissolução de carbonato. Por outro lado, a drenagem pode não ser ácida em amostras com valores baixos e positivos de BAB, se os sulfetos presentes forem muito estáveis, de oxidação muito lenta. Neste tipo de amostras é importante a realização de testes dinâmicos de lixiviação ou intemperismo simulado.

4.2.2. Teste de Lixiviação – *Ensaio Dinâmico*

A adição de CaCO_3 nos materiais sulfetados mostrou-se eficiente para conter a geração de águas ácidas, visto que o pH dos lixiviados ficou estável, próximo do neutro, durante as 12 lixiviações, para todas as amostras nas doses de 50% e 100% do BAB (Tabela 7). O Eh foi menor nos tratamentos alcalinos, ou seja, a adição de CaCO_3 contribuiu para manutenção de um ambiente menos oxidante. A diminuição do Eh pela calagem se reflete na menor taxa de oxidação dos sulfetos, com menor lixiviação de sulfatos, conforme verificado para as amostras 85 e 92, de Riacho dos Machados.

A quantidade acumulada de As lixiviado, durante todo o período experimental, foi significativamente menor nos tratamentos com adição de CaCO_3 , não havendo diferença significativa entre as doses equivalentes a 50 e 100 % do BAB (Tabela 7). Não obstante, a quantidade de As mobilizado na amostra 34 foi desprezível em relação às demais amostras, independentemente do tratamento com carbonato. Isto pode ser creditado à granulometria mais fina da amostra 34, derivada de filitos grafitosos da Formação Paracatu. As amostras 85 e 92, provenientes de Riacho dos Machados, apresentaram granulometria mais grosseira, de areia a franco-arenoso, com teores de argila muito baixos (Tabela 5). Por outro lado, a amostra 34, proveniente de Paracatu, apresentou grandes quantidades de silte e argila. O predomínio da fração argila nessa amostra dificultou a percolação de água na coluna e, possivelmente, proporcionou maior retenção do As por processo de adsorção na fase sólida.

Tabela 7: Valores de pH, Eh e teores acumulados de Fe, Ca, As e S nos lixiviados

Amostra	Dose	pH*	Eh*	Fe**	Ca**	As**	S**
	CaCO ₃		mV	------(mg/kg)-----			
34	0%	3,4-5,0a***	450-492a	1252±180a	424±12,5a	2,9±0,2a	3602±131a
	50%	7,8-8,1b	342-350b	423±70b	3288±638b	1,7±0,15b	3325±426a
	100%	7,6-8,3b	329-342b	319±71b	3374±875b	1,8±0,15b	3709±398a
85	0%	3,1-3,9a	487-617a	16,5±9,9a	1161±59a	168±60a	2792±147a
	50%	7,8-8,1b	260-317b	17,2±23,1b	1936±170b	34,2±7,2b	2457±861ab
	100%	8,0-8,5b	264-331b	3,9±0,5b	2086±78b	32,3±2,4b	1865±235b
92	0%	2,0-2,7a	587-760a	2045±436a	1113±142a	1089±298a	8124±1258a
	50%	7,6-8,0b	257-337b	5,5±3,0b	5222±502b	34,9±4,9b	4403±459b
	100%	8,0-8,3b	283-329b	4,8±1,2b	4833±385b	49,4±6,7b	4142±196b

*Intervalo de variação do pH e Eh durante as 12 lavagens nos lixiviados

** Média de três repetições com respectivo desvio-padrão.

*** Médias seguidas pela mesma letra não há diferença estatística pelo teste de Tukey em 5% nível de probabilidade.

Os altos teores de sulfato nos lixiviados sugerem que a mobilidade do As não deve ter sido limitada pela taxa de oxidação dos sulfetos na amostra 34. Além disso, a presença de goethita, detectada por DRX nessa amostra, reforça a hipótese de retenção do As por adsorção na fração argila, posto que os oxi-hidróxidos de Fe são, reconhecidamente fortes adsorventes de As (Pierce & Moore, 1980; Deschamps et al., 2003). Outro ponto a ressaltar é que o pH, na amostra 34, se manteve acima de 3,4 durante todo o experimento, sendo ligeiramente superior em relação às demais amostras. Este fato pode ter sido decisivo na maior estabilidade dos oxi-hidróxidos férricos.

Da mesma forma, nas demais amostras (85 e 92) a imobilização do As, nos tratamentos com CaCO₃, não pode ser atribuída exclusivamente ao ambiente menos oxidante (Eh mais baixo). Embora os tratamentos com carbonato tenham provocado um decréscimo nas taxas de oxidação, a mobilização de As foi muito mais limitada pelo uso do CaCO₃ do que a lixiviação dos sulfatos (Figura 5). Portanto, há que se atribuir tais resultados principalmente à retenção do As pelos óxidos de Fe que precipitam dentro das colunas, imediatamente após a oxidação de sulfetos (Pierce & Moore, 1980; Deschamps et al., 2003; Gupta et al., 2005), em consequência dos valores de pH elevados nos tratamentos com carbonato. Isto revela um mecanismo de concentração do

metalóide na fase sólida, na medida em que o material é oxidado, ressaltando o papel dos óxidos de Fe na retenção do As por adsorção ou co-precipitação (Corwin et al., 1999).

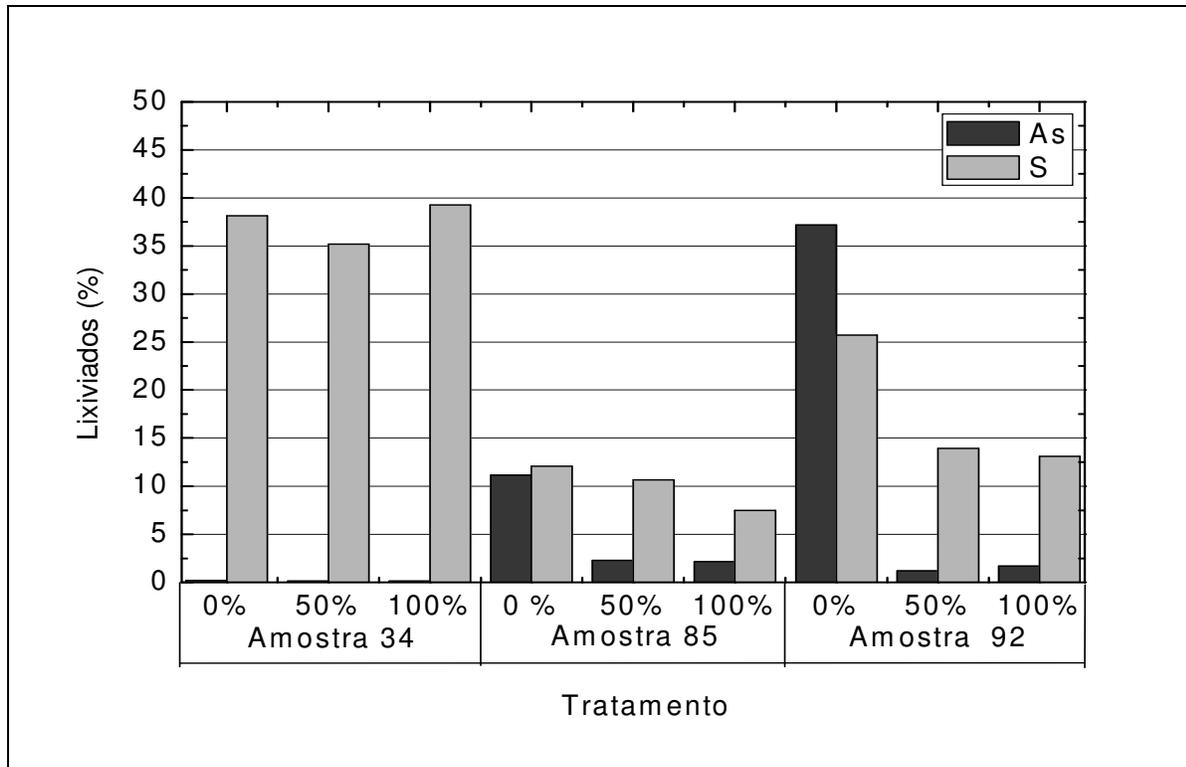


Figura 5: Proporção (%) de As e S mobilizados nas colunas de lixiviação em relação aos teores totais desses elementos nas amostras.

O decréscimo na taxa de oxidação dos sulfetos, provocado pelo uso de carbonato, também pode ser explicada pela maior estabilidade do Fe na fase sólida, na forma de oxi-hidróxidos férricos, em pH neutro. Isso facilita a formação de uma camada protetora (isolante) na superfície dos cristais (Nesbitt et al., 1995; Evangelou, 1995; Nicholson & Gillham, 1990), diminuindo assim a interação dos sulfetos com a água e O₂ atmosférico.

Apesar das semelhanças, em termos de procedência (Tabela 1) e mineralogia (Tabela 4), as proporções de As, Fe e S lixiviados foram muito maiores na amostra 92 do que na amostra 85, para os tratamentos sem carbonato. Isso possivelmente se deve à maior atividade bacteriana na amostra 92, cujo pH se manteve sempre inferior a 2,7 no tratamento sem carbonato (Tabela 7). Vários autores postulam que a oxidação dos sulfetos é catalisada por bactérias do gênero *Acidithiobacillus* (Jones et al., 2003), cuja atividade aumenta consideravelmente a valores de pH

inferiores a 2,8 (Cruz et al., 2005). É importante ressaltar que o mecanismo de extração de energia da arsenopirita, pelas bactérias, é favorecido em condições de $\text{pH} < \text{PCZ}$ (ou $\text{pH} < 2,5$). Nestas condições, a superfície do mineral apresenta cargas predominantemente positivas, favorecendo a adesão das bactérias, carregadas negativamente (Cruz et al., 2005). Por outro lado, a manutenção de valores de pH mais elevados, pela adição de carbonato, propicia um ambiente desfavorável à atividade das bactérias catalisadoras da reação de oxidação de sulfetos. Nestas condições a reação se processa de forma mais lenta, com menor liberação de As, Fe e S. A ação catalítica do meio biótico (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) é reduzida em até duas ordens de magnitude quando o pH do meio é elevado do ponto ótimo ($\text{pH}=1,8$) até 7,0 (Jones et al., 2003; Langmuir, 1997).

Foram calculados os coeficientes de correlação entre as concentrações de As, S e Fe, Eh e pH nos lixiviados (Tabela 8). Verifica-se que a lixiviação de As correlaciona-se positivamente com a liberação de S e Fe, mas a correlação é negativa com o pH. Esses resultados corroboram que o processo de oxidação de sulfetos (em especial a arsenopirita) provoca a mobilização de As, Fe e S além de produzir acidez. A correlação positiva entre Eh e concentrações de Fe, S e As nos lixiviados indica que o ambiente mais oxidante favorece a oxidação dos sulfetos e, conseqüentemente, a mobilização de Fe, As e sulfato. Por outro lado, a correlação negativa com o Ca lixiviado decorre do efeito do uso de carbonato no potencial redox, conforme comentado anteriormente. Os tratamentos com carbonato apresentaram menor taxa de oxidação de sulfetos nas amostras 85 e 92, com precipitação de oxi-hidróxidos férricos e, conseqüentemente, menor lixiviação de As.

Tabela 8: Coeficientes de correlação de Pearson calculados para pH, Eh, e concentrações de ferro, cálcio, arsênio e enxofre nos lixiviados

	pH	Eh	Fe	Ca	As	S
pH	1					
Eh	-0.97875	1				
Fe	-0.75051	0.770269	1			
Ca	0.679233	-0.6752	-0.51635	1		
As	-0.78352	0.827622	0.784545	-0.34137	1	
S	-0.60424	0.626325	0.779835	-0.01131	0.852042	1

Implicações Ambientais

Altas taxas de oxidação dos sulfetos foram observadas nas amostras com pH baixo (<3), aumentando a mobilização de As para o meio. Nos tratamentos com adição de CaCO_3 , que tiveram alta capacidade de tamponamento ($\text{pH}\approx 7$), a oxidação do material sulfetado foi significativamente menor. A redução da taxa de oxidação implica em diminuir a disponibilidade de produtos oriundos desse processo, dentre eles, vários elementos tóxicos ao ambiente (e.g. Arsênio).

O presente trabalho confirma que o uso de calcário para neutralização da drenagem ácida também limita a dispersão do As em materiais sulfetados parcialmente oxidados. Nestas condições, a prática era questionável, posto que vários autores relatam aumento na mobilidade do As adsorvido por óxidos de Fe e Al, com a elevação do pH do meio (Pierce & Moore, 1980; Deschamps et al., 2003; Ladeira et al., 2004; Borba & Figueiredo, 2004; Sun & Doner, 1998). Por outro lado, há relatos de limitação da mobilidade do As associado a sulfetos com a elevação do pH (Bostick & Fendorf, 2003; Gupta et al., 2006; Kim et al., 2003; Wang et al., 2003). Nossos resultados sugerem que a eficiência do tratamento com calcário em amostras parcialmente oxidadas depende das proporções de óxidos de Fe e sulfetos presentes na amostra.

5. Conclusões:

(1) A mobilidade do As nas colunas sem tratamento com CaCO_3 foi maior devido, principalmente, à maior taxa de oxidação dos sulfetos e menor pH dos lixiviados. Com o uso de carbonato, os valores de pH mais elevados favoreceram a precipitação do Fe e, conseqüentemente, limitaram a mobilização do As por adsorção ou co-precipitação nos oxi-hidróxidos férricos.

(2) Os resultados destes experimentos indicam claramente que a aplicação de calcário pode atenuar a dispersão de As no ambiente a partir de pilhas de estéreis ou rejeitos sulfetados de mineração, parcialmente oxidados. Não obstante, a presença de óxidos de ferro nas amostras parece competir com a eficiência do calcário.

(3) A granulometria muito fina e a presença de oxihidróxidos férricos nas amostras de materiais sulfetados contribuem para limitar a mobilização de As.

6. Referências Bibliográficas

- Abreu, A. S., Santos, S. P., Prado, M. G., Diniz, H. G. 1988. Mina de Ouro de São Bento, Santa Bárbara, Minas Gerais. In: Principais depósitos minerais do Brasil. Belo Horizonte: DNPM, .3: 393p.
- Akcil, A.; Koldas, S. 2006. Acid Mine Drainage (ADM): Causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*. 14: 1139-1145.
- Alecrim, J. D. 1982. Recursos minerais do Estado de Minas Gerais. METAMIG – Metais de Minas Gerais S.A. Belo Horizonte 298p.
- Andrade, R. P., Figueiredo, B. R., Mello, J. W. V., Santos, J. C. Z., Zandonadi, L. U. 2006 Controle da mobilidade geoquímica do arsênio em ambiente de drenagem ácida. X Encontro Nacional de Contaminantes Inorgânicos. 274-277.
- Andrade, R. P., Figueiredo, B. R., Mello, J. W. V., Santos, J. C. Z., Zandonadi, L. U. 2006 Control of Geochemical Mobility of Arsenic by Liming in Materials Subjected to Acid Mine Drainage. *Journal of Solis and Sediments*. Submetido em 18/12/2006.
- Barrs, F.J. & Rosière, C. A. 1994. Geological map of the Quadrilátero Ferrífero. In: Barrs, F. J. The São Francisco Craton. In: De Witt, M. J.; Ashwal, L. A. (Eds) Greenstone Belts Oxford Monographs on Geology and Geophysics Series, Oxford University Press. 529-557.
- Benzaazoua, M., Marion, P., Picquet, I., Bussière, B. 2004. The use of pastefill as a solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage. *Minerals Engineering*. 17(4): 233-243.
- Borba, R. P., Figueiredo, B. R., Rawlins, B. G., Matschullat, J. 1999 Arsenic in waters and sediments in Quadrilátero Ferrífero (MG), Brazil. In: Abstract Workshop Arsenic and other toxic waste of mineral industry – effects on environment human health and remediation strategies in tropical regions. Unicamp. Campinas-SP.
- Borba, R. P. 2002 Arsênio em ambiente superficial: Processos geoquímicos naturais e antropogênicos em uma área de mineração aurífera. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 113 p.
- Borba, R. P., Figueiredo, B. R., Matschullat, J. 2003. Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from Iron Quadrangle, Brazil. *Environmental Geology*, 4:39-52.

- Borba, R. P., Figueiredo, B. R. 2004. A influência das condições geoquímicas na oxidação da arsenopirita e na mobilidade do arsênio em ambientes superficiais. *Revista Brasileira de Geociências*, 34(4):489-500.
- Borba, R. P., Figueiredo, B. R., Cavalcanti, J. A. 2004 Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). *Revista da Escola de Minas*, 57(1):45-51.
- Bostick, B. C., Fendorf, S. 2003. Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS₂). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(5):909-921.
- Braun, O. P. G. 1968. Contribuição à estratigrafia do Grupo Bambuí. In Sociedade Brasileira de Geologia. Anais do XXII Congresso. Belo Horizonte 155-166p.
- Brock, T. D., Madigan, M. T.; Martinko, J.; Parker, J. 1994. Biology of microorganisms. New Jersey: Prentice-Hall, Inc. 17^a. ed. Chapter 17 909 p.
- Campos, V. & Hypolito, R. 1999. Arsenate competitive adsorption in soils. In: Abstract Workshop Arsenic and other toxic waste of mineral industry – effects on environment human health and remediation strategies in tropical regions. Unicamp. Campinas-SP.
- Chen, S. L., Dzung, S. R., Yang, M. H., Chiu, K. H., Shieh, G. M., Wai, C. M. 1994. Arsenic species in groundwaters of the blackfoot disease area, Taiwan. *Environmental Science Technology*. 28:877-881.
- Cooper, C. M.; Gillespie Jr.; W. B. 2001. Arsenic and mercury concentrations in major landscape components of an intensively cultivated watershed. *Environmental Pollution*. 111:67-74.
- Côrrea, M. L. T. 2000. Métodos de análise e cinética de oxidação de sulfetos em amostras de rochas e sedimentos. Dissertação de Mestrado. Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa. 131 p.
- Corwin, D.L., David, A., Goldberg, S. 1999. Mobility of arsenic in soil from the Rocky Mountain Arsenal area. *Journal of Contaminant Hydrology*. 39:35-58 p.
- Costa, L. A. M. 1970. Novos conceitos sobre o Grupo Bambuí e sua divisão em Tectonogrupos. In: Boletim de Geologia. Rio de Janeiro. 5:3-34.
- Cruz, R., Lázaro, I., Gonzáles, I.; Monroy, M. 2005. Acid dissolution influences bacterial attachment and oxidation of arsenopyrite. *Minerals Engineering*. 18:1024-1031.
- Daniel, A. M. 2000. Avaliação preliminar do potencial de geração de águas ácidas por atividades minerárias no Estado de Minas Gerais. Dissertação de Mestrado. Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa. 93 p.

- Dardene, M. A. 1979. Les mineralisations de plomb, zinc, fluor du Proterozoique Superieur dans le Brésil Central. Tese Doutorado. Paris. 123 p.
- Dardenne, M. A. & Schobbenhaus, C., 2000. The Metallogenesis of the South American Platform. In: Cordani, U.G.; Thomaz Filho, A.; Campos, D.A. (eds) *Tectonic evolution of South America*, Rio de Janeiro, Intern. Geol. Congr., 31, p. 231-263.
- Deschamps, M. E. 2003. Avaliação da contaminação humana e ambiental por As e sua imobilização em óxidos de Fe e Mn. Tese Doutorado. Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal de Minas Gerais. 139 p.
- Deschamps, M. E., Ciminelli, V. S. T., Weidler, P. G., Ramos, A. Y. 2003. Arsenic sorption onto soils enriched in Mn and Fe minerals. *Clays and Clay Minerals*, 51(2):197-204.
- Drumond, J. B. V., Spering, E., Raposo, F. O. 1980. Projeto Porteirinha – Monte Azul. Relatório Final. Geologia. CPRM. Belo Horizonte. 559 p.
- Duker, A. A., Carranza, E. J. M.; Hale, M. 2005. Applied geochemistry and health. *Environmental International*. 31:631-641.
- Dutré, V., Kestens, C., Shaep, J., Vandecasteele, C. 1998. Study of the remediation of a site contaminated with arsenic. *The Science of the Total Environment*. 220:185-194.
- Elbaz-Poulichet, F., Dupuy, C., Cruzado, A., Velasquez, Z., Achterberg, E. P., Braungardt, C. B. 2000. Influence of sorption processes by iron oxides and algae fixation on arsenic and phosphate cycle in an acidic estuary (Tinto River, Spain). *Water Research*. 34:3222-3230.
- Elkhatib, E.A., Bennet, O. L.; Wright, R. J. 1984. Arsenite sorption and desorption in soils. *Soil Science Society American Journal*. 48: 1025-1029.
- Embrapa. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo. 1997. Manual de métodos de análises de solo. Rio de Janeiro-RJ.
- Emsley, J. 1992. The Elements. Oxford University Press; Oxford, 23p.
- Enzweiler, J., Vendemiato, M. A. 2004. Analysis of sediments and soils by X Ray Fluorescence Spectrometry using matrix corrections based on fundamental parameters. *Geostandards and Geoanalytical Research*. 28(1):103-112.
- Evangelou, V.P. 1995. Pyrite oxidation and Its control. New York: CRC Press, 263 p.
- Fernández, M. G. M., Mustin, C., Donato, P., Barres, O., Marion, P., Berthelin. 1995. Occurrences at mineral – bacteria interface during oxidation of arsenopyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnology and Bioengineering*. 46:13-21.

- Fonseca, E. 1993. Depósito aurífero de Riacho dos machados, Minas Gerais: Hidrotermalismo, Deformação e Mineralização associados. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. 133 p.
- Fripp, R. E. P. 1976. Stratabound, Gold Deposits in Archean Banded Iron Formation, Rhodesia. *Economic Geology*. 71: 58.
- Fuller, C. C., Davis, J. A., Waychunas, G. A. 1993. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2 Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57:2271-2282.
- Gebel, T. 2000. Confounding variables in the environmental toxicology of arsenic. *Toxicology*. 144:155-162.
- Garcia-Sanches, A., Alvarez-Ayuso, E. 2003. Arsenic in soils and waters and its relation to geology and mining activities (Salamanca Province, Spain). *Journal Geochemical Exploration*. 80:69-79.
- Granero, S., Domingo, J. L. 2002. Levels of metals in soils of Alcalá de Henares, Spain: Human health risks. *Environmental International*. 28:159-164.
- Groves, D. I., Phillips, G. N., Ho, S. E., Houston, S. M. 1985. The nature, genesis and regional controls of gold mineralisations in Archean Greenstone Belts of the Western Australian Shield: a Brief Review. *Trans.Geol. Soc. South Africa*. 71:1.
- Gupta, V. K., Saini, V. K., Jain, N. 2005. Adsorption of As(III) from aqueous solutions by iron-oxidized sand. *Journal of Colloid and Interface Science*. 288:55-60.
- Hallberg, K. B., Sehlín, H. M., Lindström, E. B. 1996. Toxicity of arsenic during high temperature bioleaching of gold-bearing arsenical pyrite. *Applied Microbiology and Biotechnology* 45:212-216.
- Hopenhayn-Rich, C., Biggs, M. L., Kalman, D. A., Moore, L. E., Smith, A. H. 1996. Arsenic methylation patterns before and after change from high to lower arsenic concentrations in drinking water. *Environmental Health Perspectives*, 104:1200-1207.
- Jacobs, L. W., Syers, J. K., Keeney, D. R. 1970. Arsenic adsorption by soils. *Soil Science Society American Process*. 34: 750-754.
- Jain, A., Loeppert, R. H. 1999. Effect of competing anions on the adsorption of ferrihydrite: surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry. *Environmental Science Technology*. 33:1179-1184.

- Jones, R. A., Koval, S. F.; Nesbitt, H. W. 2003. Surface alteration of arsenopyrite (FeAsS) by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67(5):955-965.
- Kalbitz, K., Wennrich, R. 1998. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. *The Science of the Total Environment*. 209:27-39.
- Kim, J. Y., Davis, A. P., Kim, K. W. 2003. Stabilization of Available Arsenic in Highly Contaminated Mine Tailings Using Iron. *Environmental Science Technology*. 37:189-195.
- Langmuir, D. 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*, Ney Jersey, 600 p.
- La Rosa, R. 1999. Arsênio e metais associados na região aurífera do Piririca, Vale do Ribeira, São Paulo, Brasil. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas. 85 p.
- Ladeira, A. C. Q., Ciminelli, V. S. T. 2004. Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. *Water Research*. 38:2087-2094.
- Lenoble, V., Laclautre, C., Deluchat, V., Serpaud, B., Bollinger, J. C. 2005. Arsenic removal by adsorption on iron (III) phosphate. *Journal of Hazardous Materials*. B123:262-268.
- Livesey, N. T.; Huang, P. M. 1981. Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions. *Soil Science*. 134:88-94.
- Malmström, M. E., Gleisner, M., Herbert, R. B. 2006. Element discharge from pyritic mine tailings at limited oxygen availability in column experiments. *Applied Geochemistry*. 21:184-202.
- Malouf, R.F. 1992. Ouro no Supergrupo Rio das Velhas. Centro Integrado de estudos Geológicos. Monografia Especialização em Metalogênia do Ouro. Universidade Federal de Ouro Preto. 80 p.
- Mandl, M., Vyskovský, M. 1994. Kinetics of arsenic (III) oxidation by iron (III) catalysed by pyrite in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnology Letters*. 16:1199-1204.
- Mandl, M., Matulová, P., Dočekalová, H. 1992. Migration of As (III) during bacterial oxidation of arsenopyrite in chalcopyrite concentrate by *Thiobacillus ferrooxidans*: effects on arsenopyrite bioleaching. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 38:429-431.
- Mariner, P. E., Holzmer, F. J., Jackson, R. E., Meinardus, H. W. 1996. Effects of high pH on arsenic mobility in a shallow sandy aquifer and on aquifer permeability along the adjacent

- Shoreline, Commencement Bay Superfund site, Tacoma, Washington. *Environmental Science & Technology*. 30:1645-1651.
- Maron, M. A. C., Silva, A. R. B. 1984. Perfil analítico do ouro. Ministério das Minas e Energia. DNPM. Brasília. 143 p.
- Masscheleyn, P. H., Delaune, R. D., Patrick Jr, W. H. 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environmental Science & Technology*. 25:1414-1418.
- Matschullat, J., Borba, R. P., Deschamps, E., Figueiredo, B. R., Gabrio, T.; Schwenk, M. 2000. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. *Applied Geochemistry*. 15:193-202.
- McGeehan, S. L., Fendorf, S. E., Naylor, D. V. 1998. Alteration of arsenic sorption in flooded-dried soils. *Soil Science Society American Journal*. 62:828-833.
- Mello, J. W. V., Dias, L. E., Corrêa, M. L. T. 2003. Drenagem ácida: Avaliação do potencial de ocorrência, mitigação e revegetação de substratos sulfetados. *Tópicos em ciência do solo*. Vol.III. SBCS, Viçosa-MG. 401-430 p.
- Mirlean, N., Andrus, E. V., Baisch, P., Griep, G., Casartelli, R. M. 2003. Arsenic pollution in Patos Lagoon estuarine sediments, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. 46(11):1480-1484.
- Nagpal, S., Dahlstrom, O. T. 1993. Effect of carbon dioxide concentration on the bioleaching of a pyrite-arsenopyrite ore concentrate. *Biotechnology and Bioengineering*. 4:459-464.
- Nesbitt, H. W., Muir, I. J., Pratt, A. R. 1995. Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 59(9):1773-1786.
- Nicholson, R. V., Gillham, R. W., Reardon, E. J. 1990. Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 2. Rate control by oxide coatings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 54:395-402.
- Nickson, R., Macarthur, J., Burgess, W., Ahmed, K. M., Ravenscroft, P., Rahman, M. 1998. Arsenic poisoning in Bangladesh groundwater. *Nature (London)*. 395:338.
- O'Neill, P. 1993. *Arsenic. In: Heavy metals in soils*; Alloway, B.J. Ed.; John Wiley & Sons; New York. 83-99 p.
- Onken, B. M., Adriano, D. C. 1997. Arsenic availability in soil with time under saturated and subsaturated conditions. *Soil Science Society American Journal*. 61:746-752.

- O'Shay, T., Hossner, L. R., Dixon, J. B. 1990. A modified hydrogen peroxide oxidation method for determination of potential acidity in pyritic overburden. *Journal Environment Quality*. 19(6): 778.
- Onishi, H. 1969. *Handbook of Geochemistry*. Wedepohl, K.H., Ed.; Springer-Verlag, New York
- Peppas, A., Kominitas, K., Halikia, I. 2000. Use of organic covers for acid drainage mine control. *Minerals Engineering*. 13(5):563-574.
- Pereira, S. M. P. 1992. An overview on the geology of the São Bento gold deposit, Santa Bárbara, Minas Gerais. In. Workshop Gold deposit: modeling course. Ed. Thorman, C. H., Souza, H. A., Ladeira, E. A., Marques, V. Unesco. Belo Horizonte.
- Pierce, M. I., Moore, C. B. 1982. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research*. 16:1247-1253.
- Pierce, M. I., Moore, C. B. 1980. Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution. *Environmental Science & Technology*. 14:214-216.
- Pinto, A. C. P. & Nepomuceno, A. L. 1998. Testes de predição e controle do processo de drenagem ácida na Rio Paracatu Mineração. In: Dias, L. E. & Mello, J. W. V. Recuperação de Áreas Degradadas. Viçosa, MG. Editora Folha Viçosa. 45 p.
- Rabelo, A. E. 1980. Metallogenetic aspects of Central Brazil. Dissertação de Mestrado. Mineral Exploration, University of London. 110 p.
- Sakata, M. 1987. Relationship between adsorption of arsenic (III) and boron by soil and soil properties. *Environmental Science Technology*. 21:1126-1130.
- Santana Filho, S. 2005. Distribuição de arsênio e oxidação de materiais sulfetados de áreas de mineração de ouro no Estado de Minas Gerais. Tese de Doutorado. Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa. 177 p.
- Santana Filho, S. 2000. Impactos do processo de drenagem ácida sobre recursos hídricos no Estado de Minas Gerais. Dissertação de Mestrado. Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa. 173 p.
- Sengupta, M. 1993. Environmental impacts of mining – Monitoring, Restoration and Control. Boca Raton: Lewis Publishers. 494 p.
- Silva, F. H. F. 1996. Metalogênese do depósito do morro do ouro, Paracatu – MG. Tese de Doutorado. Departamento de Geologia, Universidade de Brasília.

- Silva, R. H. P. 1997. Geoquímica e Impacto Ambiental do Arsênio no Vale do Ribeira (SP-PR). Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas.
- Singer, P. E. & Stumm, W. 1970. Acid mine drainage: The rate determining step. *Science*. 167:1121-1123.
- Smith, A. H., Biggs, M. L., Hopenhayn, C.; Kalman, D. 1995. Arsenic risk assessment [letter]. *Environmental Health Perspectives*. 103: 13-15.
- Soares, E. R. 1995. Mobilidade de metais pesados em materiais provenientes do complexo carboenergético de Candiota-RS. Dissertação de Mestrado. Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa. 58 p.
- Souza, A. 1978. Relatório final de Pesquisa do Morro do Ouro, Paracatu, MG. Enjex Mineração Ltda. 112 p.
- Sun, X., Doner, H. E. 1998. Adsorption and oxidation of arsenite on goethite. *Soil Science*. 163:278-287.
- Suszczynski, E. F. 1975. Os recursos minerais reais e potenciais de Brasil e sua metalogênia. Rio de Janeiro. Interciência. 536 p.
- Tondel, M., Rahman, M., Magnuson, A., Chowdhury, I. A., Faruquee, M. H., Ahmad, A. 1999. The relationship of arsenic levels in drinking water and the prevalence rate of skin lesions in Bangladesh. *Environmental Health Perspectives*. 107:727-729.
- Turpeinem, R., Pansar, K. M., Haggblom, M., Kairesato, T. 1999. Influence of microbes on the mobilization, toxicity and biomethylation of arsenic in soil. *Science Total Environmental*. 5(236): 173-180.
- Viraraghavan, T., Subramanian, K. S., Aruldoss, J. A. 1999. Arsenic in drinking water-problems and solutions. *Water Science Technology*. 40(2):69-79.
- Wang, J. W., Bejan, D., Bunce, N. J. 2003. Removal of Arsenic from Acid Mine Drainage by Electrochemical pH Adjustment and Coprecipitation with Iron Hydroxide. *Environmental Science and Technology*. 37:4500-4506.
- Wauchope, R. D., McDowell, L. L. 1984. Adsorption of phosphate, arsenate, methanearsonate and cacodylate by lake and stream sediments: comparisons with soils. *Journal Environmental Quality*. 13:499-504.

- Wilkie, J. A. & Hering, J. G. 1996. Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 107:97-110.
- Zini, A., Forlim, R., Andreazza, P., Souza, A. 1988. Depósito de Ouro de Morro do Ouro, Paracatu, Minas Gerais. In: Principais Depósitos Minerais do Brasil. Vol. 3, 479-489.

ANEXOS

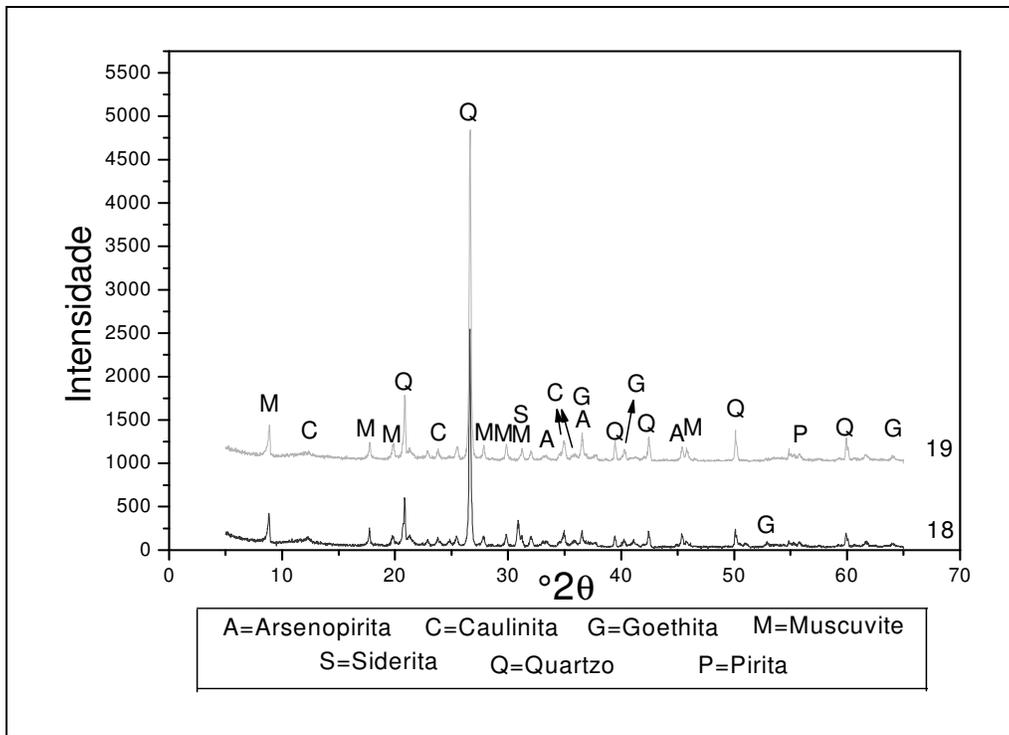


Figura 04: Difratoograma de Raios X das amostras 18 e 19.

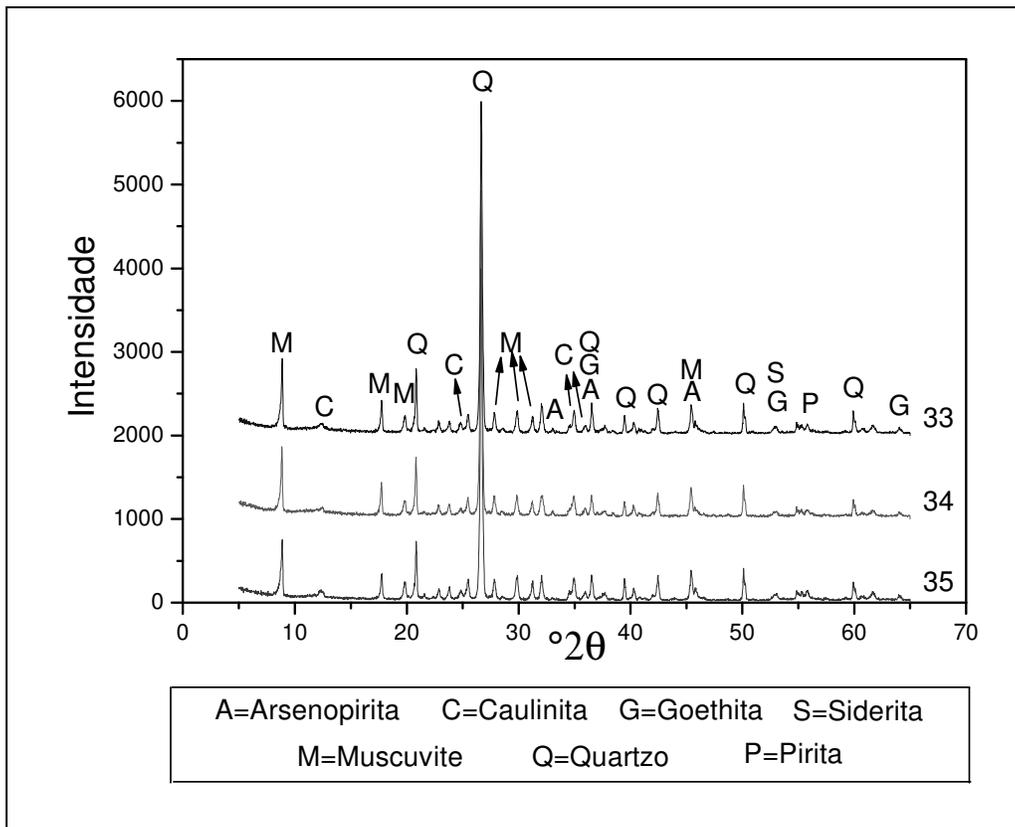


Figura 05: Difratoograma de Raios X da amostras 33, 34 e 35.

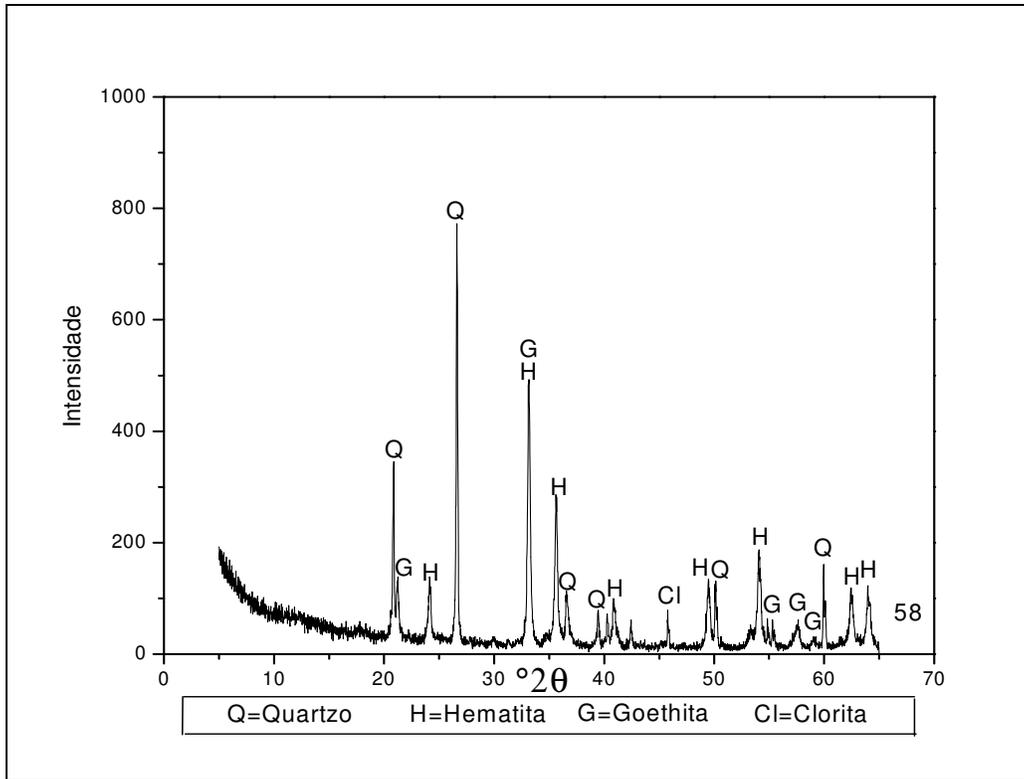


Figura 06: Difratoograma de Raios X da amostras 58.

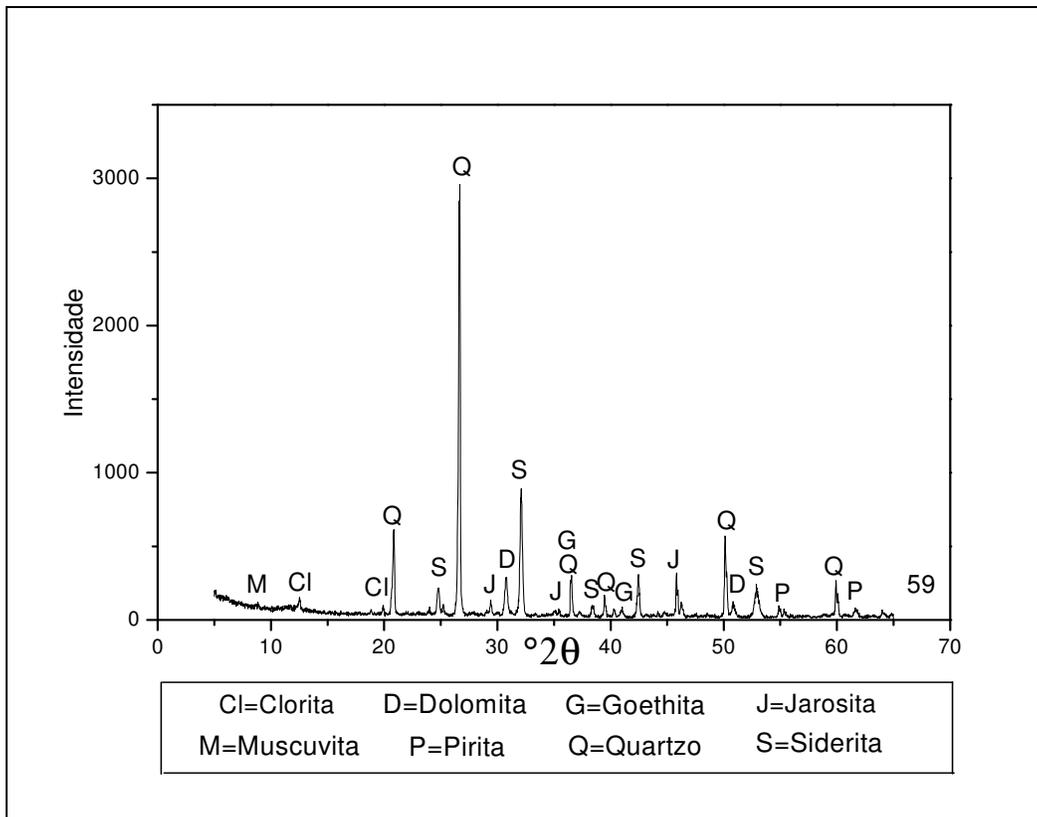


Figura 07: Difratoograma de Raios X da amostra 59.

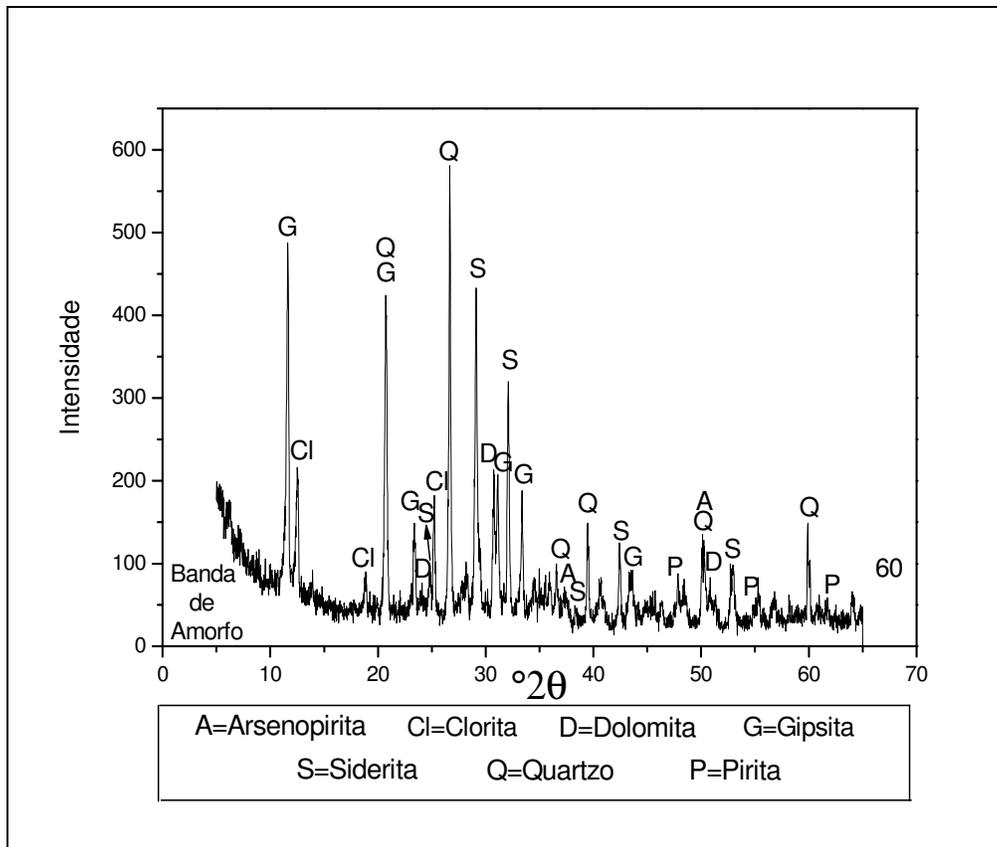


Figura 08: Difratoograma de Raio-X da amostra 60.

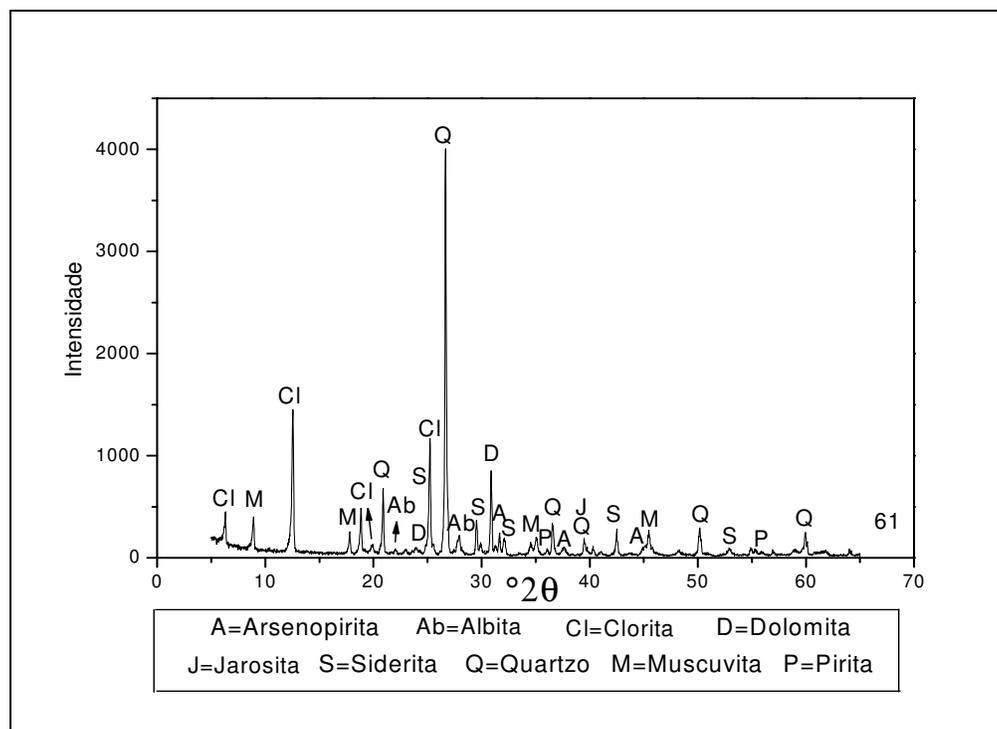


Figura 09: Difratoograma de Raio-X da amostra 61.

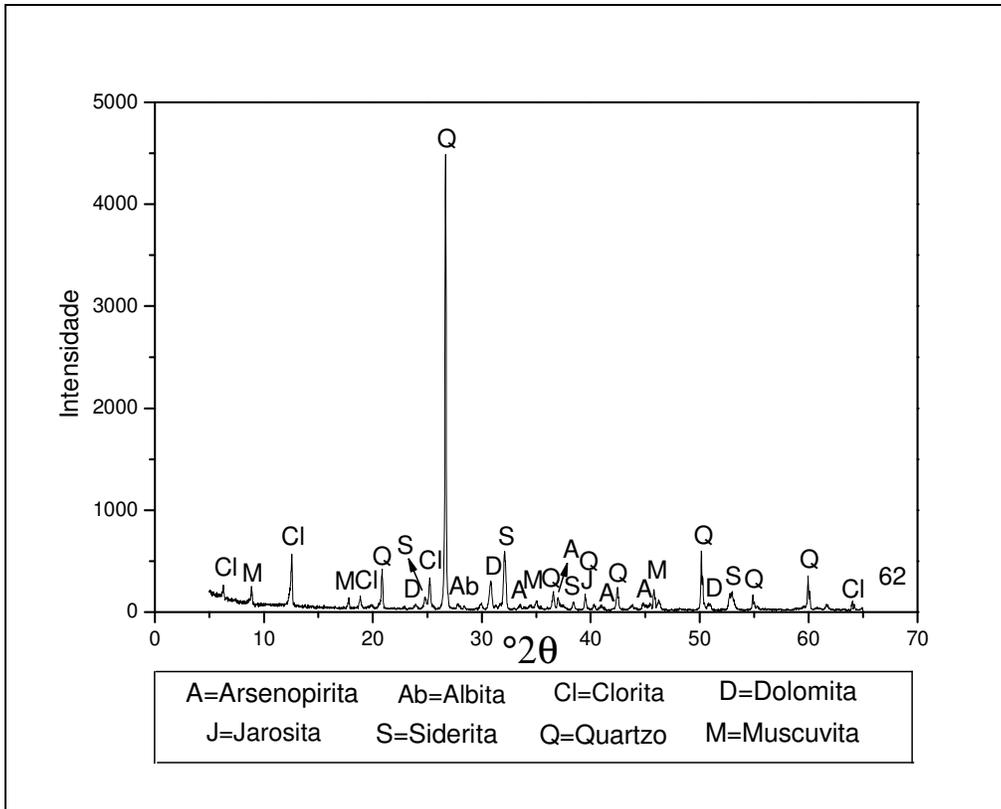


Figura 10: Difratoograma de Raios X da amostra 62.

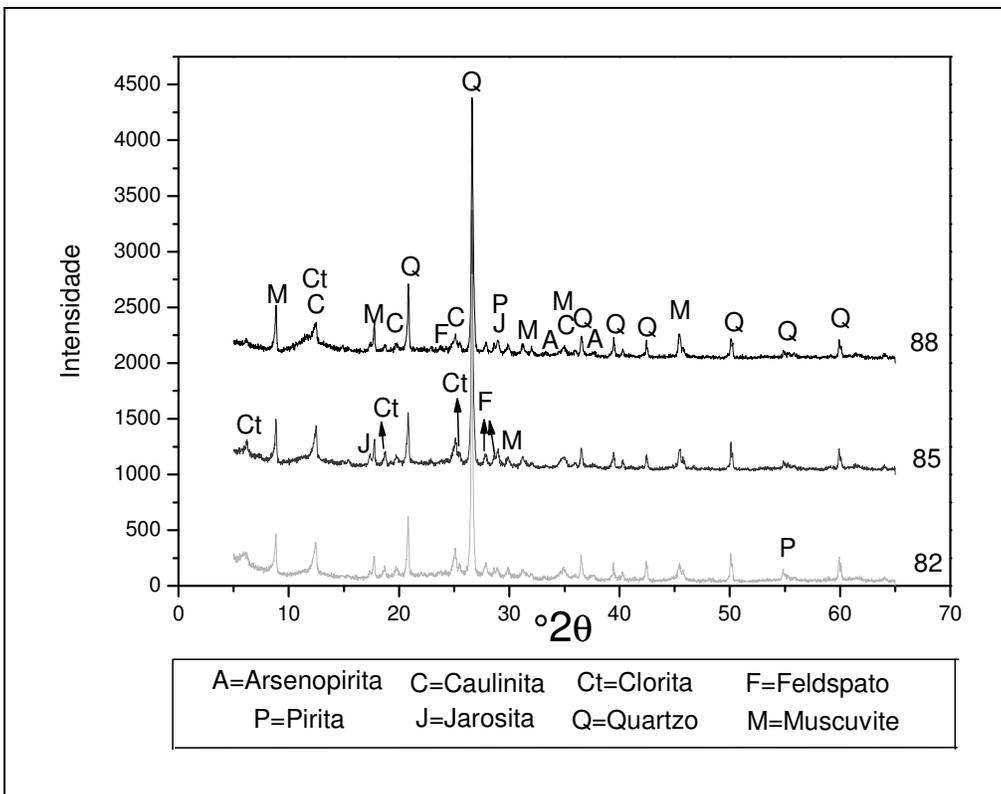


Figura 11: Difratoograma de Raio-X das amostras 82, 85 e 88.

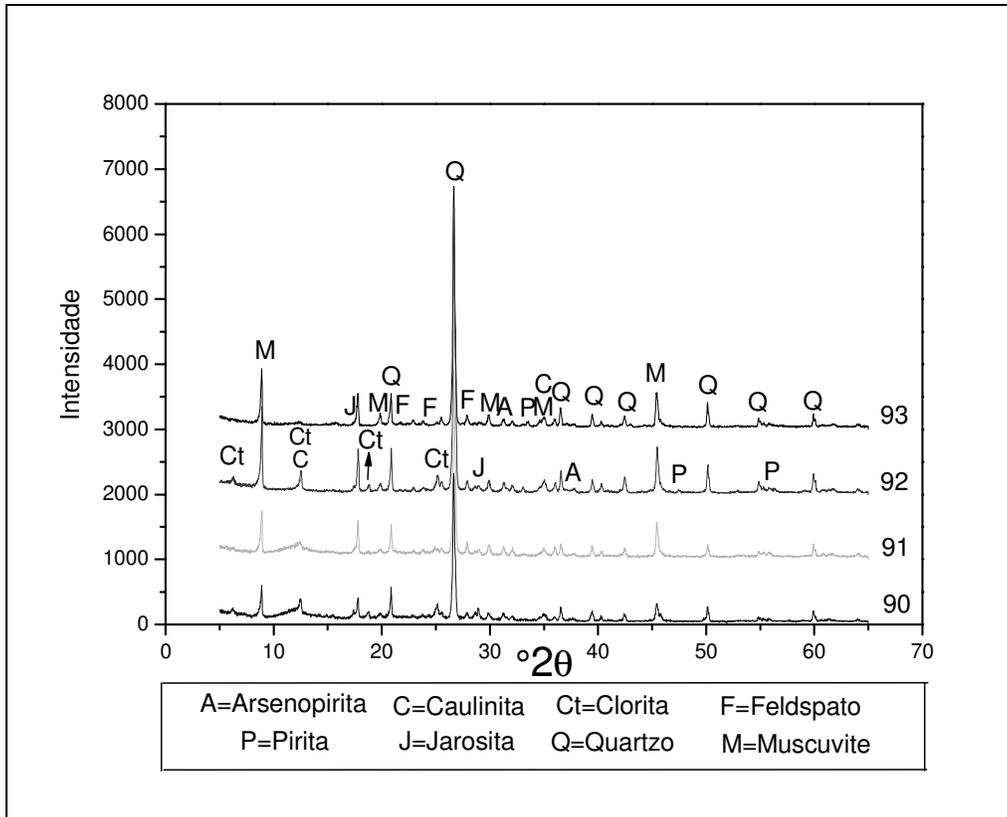


Figura 12: Difratoograma de Raios X das amostras 90, 91, 92 e 93.