

**GESSO AGRÍCOLA COMO ADJUVANTE DA
LAMA VERMELHA NA RETENÇÃO DE
ARSÊNIO E NEUTRALIZAÇÃO DA
DRENAGEM ÁCIDA**

GUILHERME LOPES

2010

GUILHERME LOPES

**GESSO AGRÍCOLA COMO ADJUVANTE DA LAMA VERMELHA NA
RETENÇÃO DE ARSÊNIO E NEUTRALIZAÇÃO DA DRENAGEM
ÁCIDA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e Uso da Terra, para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientador

Prof. Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2010

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Lopes, Guilherme.

Gesso agrícola como adjuvante da lama vermelha na retenção de arsênio e neutralização da drenagem ácida / Guilherme Lopes. –
Lavras : UFLA, 2010.

87 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2010.

Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme.

Bibliografia.

1. Elementos-traço. 2. Subprodutos. 3. Poluição ambiental. 4.
Mineração. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 628.44

GUILHERME LOPES

**GESSO AGRÍCOLA COMO ADJUVANTE DA LAMA VERMELHA NA
RETENÇÃO DE ARSÊNIO E NEUTRALIZAÇÃO DA DRENAGEM
ÁCIDA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e Uso da Terra, para a obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 25 de fevereiro de 2010

Prof. Dr. José Maria de Lima

UFLA

Prof. Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira

UFLA

Prof. Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

UFLA

(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

Aos meus pais, **Renato e Janinha**, pela educação.

Aos meus irmãos, **Diego, Rodrigo e Luana**,
pelo carinho, amizade e boa convivência.

OFEREÇO

A minha filha, **Maria Luiza**, e a minha esposa,
Érica, pela força, companheirismo e por
torcerem juntas pelo meu sucesso,

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por conceder-me o dom da vida e guiar meus passos, de modo que pudesse chegar até aqui.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Ciência do Solo (DCS), pela oportunidade de cursar o mestrado.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos, e à FAPEMIG, pelo financiamento do projeto.

Ao meu orientador, professor Luiz Roberto Guimarães Guilherme, pelos ensinamentos, dedicação, amizade e profissionalismo.

Aos professores José Maria de Lima e Luiz Carlos Alves de Oliveira, por aceitarem o convite de participar da banca de defesa, além das sugestões apresentadas à dissertação.

Ao Doutor Cláudio Roberto Fonseca Souza Soares, por aceitar o convite de participar como membro suplente da banca de defesa.

A todos os professores do Departamento de Ciência do Solo (DCS) pelos ensinamentos e dedicação na condução das disciplinas, por meio das quais adquiri conhecimentos para a discussão dos resultados.

Aos alunos de iniciação científica Henrique, Rodolfo e André, pela ajuda na condução dos experimentos.

Ao Enio, pelos ensinamentos durante minha iniciação científica e pela amizade.

A todos os amigos de curso, pela amizade, companheirismo e agradável convivência.

Aos funcionários do DCS. Roberto, João, Hilton, Carlos, Manoel, Maria Alice, Simone, Pezão, Humberto e Eliane, e a todos que contribuíram de alguma forma para a realização dos trabalhos.

Muito obrigado!

SUMÁRIO

	Página
RESUMO GERAL	i
GENERAL ABSTRACT	ii
CAPÍTULO 1	01
1 Introdução	01
2 Referencial teórico.....	04
2.1 Arsênio	04
2.2 Drenagem ácida de mina	06
2.3 Amenizantes utilizados para a remediação da drenagem ácida de mina e de áreas contaminadas com elementos-traço	08
2.3.1 Lama vermelha	08
2.3.2 Gesso	12
2.3.3 Cimento	16
3 Referências bibliográficas	18
CAPÍTULO 2: Gesso agrícola como adjuvante da lama vermelha na retenção de arsênio	22
1 Resumo	22
2 Abstract	24
3 Introdução	25
4 Material e métodos	27
4.1 Obtenção das amostras de lama vermelha e gesso	27
4.2 Caracterização das amostras de gesso e lama vermelha	27
4.3 Incubação dos subprodutos	28
4.4 Caracterização mineralógica das misturas dos subprodutos	29
4.5 Adsorção e dessorção de arsênio	30
5 Resultados e discussão	33

5.1 Caracterização da lama vermelha, gesso e de suas misturas	33
5.2 pH e condutividade eletrolítica (CE)	39
5.3 Adsorção e dessorção de arsênio	43
6 Conclusões	56
7 Referências bibliográficas	57
CAPÍTULO 3: Gesso agrícola como adjuvante da lama vermelha na	
neutralização da drenagem ácida de mina	62
1 Resumo	62
2 Abstract	63
3 Introdução	64
4 Material e métodos	66
4.1 Obtenção dos substratos e amenizantes	66
4.2 Caracterização dos substratos e do cimento	67
4.3 Incubação do substrato com os amenizantes	68
5 Resultados e discussão	70
5.1 Caracterização dos substratos	70
5.2 Caracterização do cimento	72
5.3 pH e CE dos substratos	73
5.4 pH, CE e concentração de sódio nos lixiviados	78
6 Conclusões	84
7 Referências bibliográficas	85

RESUMO GERAL

LOPES, Guilherme. **Gesso agrícola como adjuvante da lama vermelha na retenção de arsênio e neutralização da drenagem ácida**. 2010. 87 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.¹

Um dos problemas ambientais mais graves relacionado à mineração de ouro é a drenagem ácida de mina (DAM), a qual geralmente está associada à contaminação por arsênio (As), visto que é comum a presença deste elemento em rochas que contêm ouro. Desta forma, pesquisas em que se avalia o uso de diferentes materiais para a remediação de ambos os problemas assumem grande importância. Objetivou-se com este trabalho: i) caracterizar a lama vermelha (subproduto da indústria de alumínio) e o gesso agrícola (subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados) e avaliar o efeito da adição de gesso na lama, visando melhorar a sua capacidade de retenção de As; e, ii) caracterizar dois substratos coletados em áreas de mineração de ouro e avaliar o potencial de neutralização de um substrato usando diferentes doses de lama vermelha (LA), cimento *portland* (CP) e uma mistura composta de 75% de lama + 25% de gesso (LAG). Após a caracterização química e mineralógica, a lama vermelha e gesso foram misturados, sendo o gesso adicionado à lama vermelha nas doses 0, 1, 2, 5, 10 e 25%. Avaliaram-se nessas misturas, durante a incubação e em lixiviados coletados ao final desta, o pH e condutividade eletrolítica (CE), além de testes de adsorção/dessorção de As. Em outro estudo, a fim de se verificar o potencial de diferentes materiais na neutralização da DAM, os amenizantes LA, LAG e CP foram misturados a um substrato ácido chamado estéril, coletado em uma área de mineração de ouro, nas seguintes proporções: 0, 1, 3, 6, 9 e 12%. Essas misturas, juntamente com outro substrato coletado na mesma área, denominado RPPN (usado neste trabalho como uma referência), foram incubados por 30 dias, sendo determinados, nesses substratos, o pH e a CE, e em lixiviados coletados no final da incubação, o pH, a CE e a concentração de Na. À medida que se aumentaram as porcentagens de gesso na lama vermelha, o pH foi diminuído, a CE foi aumentada até determinada dose de gesso e a capacidade de adsorção de As foi incrementada, sendo observadas menores porcentagens dessorvidas de As nos tratamentos que continham gesso, quando comparados com a lama vermelha pura. Os amenizantes estudados, especialmente o CP, apresentaram potencial para a neutralização da acidez do substrato estéril. O pH, a CE e a concentração de Na aumentaram com o incremento na dose dos amenizantes, exceção feita à CE com o amenizante CP, a qual foi diminuída com o aumento na dose do amenizante em questão.

¹Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme – DCS/UFLA

GENERAL ABSTRACT

LOPES, Guilherme. **Phosphogypsum as an adjuvant of red mud for retention of arsenic and neutralization of acid drainage**. 2010. 87 p. Dissertation (M.Sc. in Soil Science) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.²

One of the most serious environmental problems related to gold mining is acid mine drainage (AMD). This usually occurs in association with arsenic (As) contamination, as this element is frequently found in gold-bearing minerals. Such a situation creates a need for research evaluating the use of different materials for remediating both problems. This work aimed to: i) characterize red mud (an aluminum industry byproduct) and phosphogypsum (a byproduct of the phosphate fertilizer industry) and to evaluate the effect of the addition of phosphogypsum (G) in red mud (RM) in order to improve its arsenic retention capacity; and, ii) characterize two substrates collected in a gold mining area, assessing the neutralization potential of an acidic substrate by using different doses of red mud (RM), *Portland* cement (PC) and a mixture of 75% red mud + 25% phosphogypsum (RMG). Red mud and phosphogypsum samples were first chemically and mineralogically characterized and then mixed, with G being added to RM at the following rates: 0, 1, 2, 5, 10 and 25%. Such mixtures were incubated and tested for pH and electrolytic conductivity (EC), as well as adsorption/desorption capacity of As. Additional pH and EC measurements were made in leachates collected at the end of the incubation. In another study testing the potential of different materials for neutralizing AMD, the amendments RM, RMG, and CP were added to an acidic substratum collected in a gold mining area (hereafter called sterile), in the following proportions: 0, 1, 3, 6, 9 and 12%. These mixtures together with another substrate collected in the same area (a reference sample taken from a Private Natural Reserve), were first incubated for 30 days and then tested for pH and EC. Leachates collected at the end of the incubation were also tested for pH and EC, as well as for their Na concentration. Increasing the percentage of gypsum added to the red mud caused pH to decrease, EC to increase (up to a certain dose of gypsum) and As adsorption capacity to increase. Smaller percentages of desorbed arsenic were observed in red mud samples treated with gypsum when compared with the pure red mud. All amendments, especially the CP, showed a potential for neutralizing the acidity in the sterile substrate. Increasing the doses of all amendments caused pH, EC, and Na concentration to increase, except for EC measured in the CP-amended substrate, which decreased upon increasing the dose of the amendment.

² Advisor: Luiz Roberto Guimarães Guilherme – DCS/UFLA

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a preocupação com a qualidade de vida da população tem sido constante. Nesse sentido, por apresentar sérios riscos à saúde humana e à qualidade do ambiente, a contaminação de solos e corpos d'água vem merecendo destaque. Entre os diversos contaminantes que podem preocupar a população, o arsênio é considerado um dos prioritários, por apresentar alta toxicidade, além de efeitos carcinogênicos.

Apesar da fundamental importância para a obtenção de materiais necessários para a fabricação de bens indispensáveis para o homem e trazer vários benefícios para a sociedade e o desenvolvimento do país, as atividades de mineração podem causar impactos ambientais que levam a danos irreparáveis ao ambiente, comprometendo os ecossistemas, a saúde da população e a vida das gerações futuras.

Essas atividades de mineração, a exemplo da extração do ouro, fragmentam e expõem à superfície do solo material de rocha que contém arsênio e outros elementos-traço, os quais contaminam o meio, sendo essa contaminação capaz de ser expandida para milhares de quilômetros de distância do ponto de origem. A extração deste minério em áreas com a presença de minerais sulfetados (e.g., pirita e arsenopirita) é ainda mais problemática, visto que nesta situação pode ocorrer um grave impacto negativo denominado drenagem ácida de mina (DAM).

A DAM é o resultado da oxidação natural de minerais sulfetados quando expostos à ação combinada da água e oxigênio, na presença de bactérias. Seus efluentes são geralmente caracterizados pela elevada acidez e por conter

elementos-traço (e.g., Cd, Pb, As) e sulfatos. Quando não controlada, a drenagem ácida pode fluir até os corpos d'água adjacentes, causando mudanças substanciais no ecossistema aquático, constituindo-se em uma fonte difusa de poluição.

No Brasil, a DAM tem comprometido a qualidade dos solos e dos recursos hídricos de regiões próximas a minerações de carvão e ouro. Em função disso, existe hoje uma necessidade de se adequarem tecnologias para amenizar esse passivo ambiental dentro de um desenvolvimento sustentável. Nesse contexto, a utilização de amenizantes alcalinos para a remediação da drenagem ácida de mina e de áreas contaminadas com arsênio vem se mostrando bastante viável, e pesquisas avaliando diferentes materiais para essas finalidades assumem grande relevância. Nesse sentido, a lama vermelha, gerada em grandes proporções durante a extração do alumínio, via Processo Bayer, vem se mostrando promissora para uso na remediação, tanto da drenagem ácida de mina (Paradis et al., 2007), como da toxicidade de arsênio (Genç et al., 2003).

Além de seu uso isolado, estudos revelam diferentes materiais (e.g., gesso) que podem ser misturados à lama vermelha a fim de melhorar algumas de suas características quanto à retenção de arsênio. A utilização do cimento visando à neutralização da DAM e à remediação da toxicidade de arsênio também tem sido bastante estudada. Benzaazoua et al. (2004) verificaram que, além de alta capacidade para neutralizar a acidez do efluente provocada pela oxidação de materiais sulfetados, o cimento, quando misturado ao rejeito de mineração, contribui para redução significativa na concentração de arsênio do mesmo.

Assim, no presente trabalho objetivou-se: i) caracterizar a lama vermelha e o gesso e avaliar o efeito deste último sobre a capacidade de adsorção e dessorção de arsênio pela lama vermelha; e, ii) caracterizar quimicamente dois substratos coletados em áreas de mineração de ouro e avaliar o potencial de

neutralização de um substrato ácido por meio do uso de diferentes doses de lama vermelha, cimento *portland* e de uma mistura composta de 75% de lama vermelha com 25% de gesso.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Arsênio

O arsênio (As) foi classificado pela Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças – ATSDR (2007) como o número um na lista de poluentes nocivos à saúde humana. A concentração média deste metal na crosta terrestre é de 2 mg kg⁻¹ (Who, 2003), sendo encontrado em rochas magmáticas, em concentrações que variam de 0,5 a 2,6 mg kg⁻¹ e em rochas sedimentares, de 1 a 13 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Componente de mais de 245 minerais, o arsênio ocorre naturalmente como um metalóide em sistemas terrestres e aquáticos (Mandal & Suzuki, 2002). Com relação ao seu comportamento biogeoquímico, o As possui uma grande afinidade por enxofre (sulfetos), sendo classificado como elemento calcofílico (Alloway, 1990).

Entre as principais fontes de As liberadas no ambiente, estão os pesticidas e preservativos da madeira, além da sua emissão durante a mineração e fundição de ouro, chumbo, cobre e níquel, da produção de ferro e aço e da combustão de carvão. Segundo Baird (2002), a lixiviação de minas de ouro abandonadas também constitui uma fonte de alta relevância para poluição de As em sistemas aquáticos.

O comportamento biogeoquímico do As é dependente das espécies prevaletentes do elemento no solo. Em condições óxicas (Eh > 200mV; pH 5–8), o arsênio é encontrado na forma pentavalente (V), ao passo que o As trivalente (III) é encontrado em condições anóxicas e consiste na forma reduzida (McBride, 1994; Smith et al., 1998). O comportamento do arsenato assemelha-se ao do fosfato e do vanadato (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). O arsenato sofre adsorção em óxidos de ferro e alumínio, aluminossilicatos não cristalinos e, em menor extensão, em argilossilicatos. O arsenato é o ânion do ácido forte

H_3AsO_4 que possui valores de pKa 2,24, 6,94 e 11,5, sendo adsorvido efetivamente em pH baixo (McBride, 1994). Os ânions AsO_2^- , AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} e H_2AsO_3^- são formas móveis de As, sendo sorvidas em condições de pH entre 7–9 (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

O arsênio é medianamente a altamente tóxico para as plantas e altamente tóxico para os mamíferos (McBride, 1994). Entretanto, essa toxicidade depende grandemente da espécie em que o metal se encontra. Nesse contexto, o As trivalente (arsenito) é mais tóxico e mais móvel que a forma pentavalente (arsenato) (Barra et al., 2000). A ordem decrescente de toxicidade dos compostos de arsênio é arsina > arsenito > arsenato > ácidos alquil-arsênicos > arsênio elementar. Os compostos inorgânicos são mais tóxicos aos mamíferos do que as formas parcialmente metiladas, monometilarsênico (MMA) e dimetilarsínico (DMA) (Basu et al., 2001). As formas orgânicas de arsênio presentes em peixes e frutos do mar são consideradas toxicologicamente inertes, um exemplo é a arsenobetaina (Valberg et al., 1997).

A exposição aguda e crônica de humanos ao As provoca danos à saúde, que vão desde mudanças dermatológicas (pigmentação, hiperqueratose e ulcerações), pulmonares, respiratórias, cardiovasculares, gastrointestinais, hematológicas, hepáticas, renais, neurológicas, no desenvolvimento, reprodução, sistemas imunológicos, até efeitos genotóxico, mutagênico e carcinogênico (Mandal & Suzuki, 2002).

Tendo em vista esses efeitos maléficos causados pelo arsênio, preocupações atuais têm sido voltadas para áreas de mineração, principalmente a mineração de ouro, em locais com a presença de minerais sulfetados, como a pirita (FeS_2) e a arsenopirita (FeSAs). Esses minerais, ao serem lançados na superfície atmosférica, são oxidados, gerando a drenagem ácida de mina. A qual, além de propiciar um pH muito ácido nas águas de drenagem (e.g., entre 2,5 a

3,5), faz com que elementos presentes no meio, a exemplo do As contido na arsenopirita, sejam solubilizados e mobilizados.

2.2 Drenagem ácida de mina

A drenagem ácida de mina (DAM) é o resultado da oxidação natural de minerais sulfetados quando expostos à ação combinada da água e oxigênio, na presença de bactérias. Portanto, as técnicas empregadas na mineração de ouro, fragmentando e expondo à superfície do solo material de rocha que contém As e outros elementos-traço, possuem grande potencial para a geração da DAM, principalmente em áreas que contêm os minerais pirita (FeS_2) e arsenopirita (FeSAs).

Os efluentes da DAM são freqüentemente caracterizados pelo baixo pH e elevadas concentrações de ferro, sulfatos e elementos-traço (Sheoran & Sheoran, 2006). Quando não controlada, a drenagem ácida pode fluir até os corpos d'água adjacentes, causando mudanças substanciais no ecossistema aquático, constituindo-se em uma fonte difusa de poluição.

Um estudo a fim de caracterizar um rejeito proveniente da mineração de ouro, conduzido para avaliação de problemas de drenagem ácida e solubilização de metais pesados para fins de planejamento da revegetação, revelou que o rejeito oferecia sérias limitações ao desenvolvimento de plantas, apresentando como restrições os baixos teores de matéria orgânica, fósforo e potássio, elevada acidez e salinidade e alto teor de arsênio. Foi constatado também, neste estudo, um potencial de geração de acidez e solubilização de elementos como As, Fe e S, podendo acarretar problemas ambientais, como drenagem ácida e contaminação de solos e cursos d'água (Silva et al., 2004).

Um dos sérios problemas ambientais associado à atividade de mineração continua sendo a DAM (Sheoran & Sheoran, 2006; Paradis et al., 2007). Esse grave problema consiste no resultado de uma série complexa de reações

químicas que envolvem: a) geração de ácido sulfúrico em razão da oxidação de sulfetos, cuja taxa pode ser acelerada pela ação de microorganismos; e, b) consumo do ácido pelos componentes alcalinos, resultando na precipitação de hidróxidos metálicos e óxi-hidróxidos.

No Brasil, a DAM tem comprometido a qualidade dos solos e dos recursos hídricos de regiões próximas a minerações de carvão e ouro. Foi realizado um estudo para avaliar o problema da DAM no estado de Minas Gerais, com base em um levantamento realizado pela Fundação Estadual de Meio Ambiente - FEAM para identificar minerações cujo substrato está associado a sulfetos. Pelos resultados obtidos por Mello et al. (2006), quatro substratos apresentaram potencial de gerar DAM. Esses materiais representam um potencial de geração de cerca de 3,14 a 10,37 bilhões de metros cúbicos de água a pH 2 ou 31,4 a 103,7 bilhões de metros cúbicos de água a pH 3. Estimativas de custo feitas pelos autores para neutralizar essa acidez com uso de calcário estão entre US\$ 7,8 e 25,9 milhões. Eles ressaltam que essas estimativas estão provavelmente subavaliadas, uma vez que algumas minerações não foram incluídas no levantamento e que as amostras retiradas para avaliar o poder de acidez e de neutralização podem não representar a realidade. Portanto, hoje há uma necessidade de se adequarem tecnologias para amenizar esse passivo ambiental dentro de um desenvolvimento sustentável.

Nesse contexto, as técnicas de mitigação de drenagens ácidas devem ser aprimoradas no que diz respeito aos sistemas preventivos – prevenção das reações que desencadeiam a DAM – e de reparação. Métodos de remediação envolvem a coleta e o tratamento das drenagens mediante processos ativos e passivos. Entre as técnicas de tratamento ativo, a mais utilizada é a neutralização de DAM empregando aditivos químicos alcalinos, como cal (CaO), hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 , hidróxido de sódio (NaOH), calcário (CaCO_3), carbonato de

sódio (Na_2CO_3) ou uma combinação desses reagentes (Sheoran & Sheoran, 2006).

Já os sistemas passivos envolvem a descontaminação dessas correntes em banhados ou sistemas de terras úmidas. Nos últimos anos, essa técnica vem sendo crescentemente utilizada, principalmente nos países industrializados, como uma importante alternativa técnica aos processos convencionais, embora seja eficiente somente no tratamento de efluentes com cargas reduzidas de contaminantes. Tratamento de efluentes de mineração utilizando zeólitas preparadas com cinzas de carvão demonstrou que a água piritosa de mina pode ser eficientemente descontaminada pelo processo de troca iônica. O efluente tratado apresentou-se adequado para ser lançado em corpos receptores, conforme as regulamentações em vigor (Fungaro & Isidoro, 2006).

A utilização de cinzas da combustão de carvão, em combinação com carbonato de cálcio para correção da drenagem ácida decorrente da oxidação de pirita em estéril da mineração de carvão, não se mostrou promissora (Soares et al., 2006). A cinza apresentou baixa capacidade de neutralizar a acidez e reduziu a eficiência do carbonato de cálcio. Segundo os autores, a maior velocidade de oxidação da pirita ocorreu nos dois primeiros meses de intemperismo simulado, indicando que a aplicação do carbonato de cálcio deve ser feita logo após a exposição do estéril, visando minimizar a drenagem ácida. Os autores ressaltaram a necessidade de estudos que visem otimizar as doses de carbonato de cálcio e o uso de outros corretivos para a amenização da drenagem ácida de mina.

2.3 Amenizantes utilizados para a remediação da drenagem ácida de mina e de áreas contaminadas com elementos-traço

2.3.1 Lama vermelha

O beneficiamento da bauxita para extração do alumínio é realizado por meio do processo Bayer. Durante esse processo, na etapa de clarificação, é gerado em grandes quantidades o resíduo denominado lama vermelha (*red mud*). Esse material vem sendo depositado sem nenhum tratamento prévio em lagos artificiais duplamente impermeabilizados com argila compactada e membrana de PVC. Provavelmente, representa o principal problema para a produção de alumina e sua deposição constitui um risco devido à sua natureza cáustica, criando, assim, um grande passivo ambiental devido à enorme quantidade de resíduo gerado.

Estima-se que a produção de uma tonelada de alumina gere, durante todo o refinamento da bauxita, aproximadamente, 1 a 1,5 tonelada de lama vermelha (Brunori et al., 2005). A estocagem é economicamente problemática, por causa dos custos elevados para a realização e manutenção da contenção das estruturas e implica em problema ambiental devido ao armazenamento local, por exigir enormes áreas e, principalmente, por colocar em risco todos os organismos vivos em razão de sua natureza cáustica, visto que uma de suas características mais marcantes é a elevada quantidade de NaOH (soda cáustica). Essa característica alcalina da lama vermelha vai de encontro justamente às características necessárias para a neutralização do substrato e amenização da drenagem ácida de mina (DAM).

Atualmente, vários resíduos industriais têm sido testados pelo seu potencial para a remediação da drenagem ácida de mina e de solos contaminados com elementos-traço (e.g., arsênio). Entretanto, para a utilização de um resíduo com essas finalidades, deve-se realizar, inicialmente, uma ampla caracterização do mesmo. Dessa forma, com uma análise detalhada da composição química do material e com base em estudos prévios em condições controladas, será possível prever sobre seu potencial de uso como agente mitigador nessas áreas.

Nesse contexto, estudos revelam que a lama vermelha possui em sua composição química 20,39% de Al_2O_3 , 2,23% de CaO , 36,94% de Fe_2O_3 , 10,10% de Na_2O , 15,74% de SiO_2 , 4,98% de TiO_2 , 0,50% de P_2O_5 , 0,05% de V_2O_5 , 2,04% de CO_2 , 0,08% de S e 8,19% de L.O.I. (perda de ignição 900°C). Na sua composição mineralógica, 32,30% de sodalita, 4,60% de cancrinita, 34,90% de hematita, 2,50% de diásporo, 1,50% de rutilo, 1,20% calcita e bayerita, boehmita, quartzo, anatásio e caulinita, presentes em menores quantidades (teores com base em peso) (Altundogan et al., 2000).

Park & Jun (2005), também avaliando a composição química da lama vermelha, concluíram que ela apresentava 16,60% de Fe_2O_3 , 23,70% de Al_2O_3 , 22,90% de SiO_2 , 11,60% de Na_2O , 6,70% de TiO_2 e 6,70% de CaO . Em outro estudo, Genç et al. (2003) verificaram que a lama vermelha era composta de 34,05% de Fe_2O_3 , 25,45% de Al_2O_3 , 17,06% de SiO_2 , 4,90% de TiO_2 , 3,69% de CaO , 2,74% de Na_2O , 1,86% de MgO , 0,20% de K_2O , 0,15% de P_2O_5 e 0,04% de MnO .

Caracterizações químicas e mineralógicas da lama vermelha também foram realizadas por Costa et al. (2009). Esses autores encontraram, como composição química desse resíduo, 15,76% de SiO_2 , 31,68% de Al_2O_3 , 15,53% de Fe_2O_3 , 3,06% de TiO_2 , 0,20% de P_2O_5 e 3,20% da razão molar de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$. A mineralogia da lama vermelha, determinada neste estudo, revelou a presença dos minerais maghemita, gibbsita, goethita, hematita e quartzo. Os autores ressaltaram que a diferença básica desses resultados com os reportados na literatura internacional, com relação à composição química da lama vermelha, é o seu teor de Fe_2O_3 . Porém, pelo fato de não se conhecer o processo de determinação dos óxidos descritos na literatura internacional, a comparação torna-se subjetiva.

Estudos conduzidos com a lama vermelha misturada com rejeitos de mina demonstraram que a adição de 2 e 5% da lama não aumentou de forma

significativa o pH do rejeito. No entanto, com a adição de 10%, o pH permaneceu neutro durante os primeiros 100 dias, diminuindo para 5, após 200 dias, e para próximo de 4, após um ano (Doye & Duchesne, 2003). Os autores concluíram que essas taxas de adição da lama vermelha foram insuficientes para assegurar a neutralização dos rejeitos reativos e que o uso de 2, 5 e 10% da lama causou um retardamento na oxidação de pirita presente no rejeito de mina.

Outro estudo com o objetivo de avaliar o potencial da lama vermelha em neutralizar a acidez de substratos de minas (*acidic mine tailing*) foi realizado por Paradis et al. (2007). Para isso, coletaram-se amostras na profundidade de 0 a 15 cm e de 15 a 35 cm, e verificaram, para essas profundidades, valores de pH de 3,94 e 6,20, respectivamente. Os autores concluíram que a adição de 10% de lama vermelha ao substrato manteve o pH estável em valores próximos de 8 para a amostra coletada de 0 a 15 cm e de 10 para a coletada de 15 a 35 cm.

Resultados de experimentos de campo indicaram que a adição de calcário e 3% ou 5% de lama vermelha aumentou o pH do solo e, ao mesmo tempo, diminuiu a solubilidade e disponibilidade de metais pesados (e.g., Zn, Pb, Ni, Cd e Cu), reduzindo a absorção pelas plantas e permitindo a revegetação quase completa de um solo contaminado (Gray et al., 2006). Os autores ressaltam que monitoramentos futuros precisam ser feitos para avaliar a longevidade do tratamento com lama vermelha comparado ao calcário.

Além da capacidade de elevar o pH, a lama vermelha atua como um bom adsorvente de diversos elementos, como constatado em um estudo desenvolvido por Komnitsas et al. (2004). Eles avaliaram a capacidade de descontaminação de lixiviados ácidos gerados de mineradoras por meio de barreiras reativas de calcário e lama vermelha e constataram a eficiência de ambos em remover grandes quantidades de metais pesados danosos.

Costa et al. (2008) também avaliaram o potencial adsorvente de Cd e Pb pela lama vermelha e constataram que o seu uso em solos contaminados

apresenta-se como uma técnica não somente eficiente para reduzir a lixiviação desses elementos-traço em solos, mas também para possibilitar um melhor desenvolvimento de plantas.

Diversos trabalhos também reportam o potencial da lama vermelha em adsorver arsênio. Entre esses estudos, os de Altundogan et al. (2002) e Genç et al. (2003), ambos estudando a adsorção de arsênio pela lama vermelha, revelaram que esse adsorvente possui uma alta capacidade de reter o metal, sendo verificado, nos dois trabalhos, valores de capacidade máxima de adsorção do elemento, estimados pelo modelo de Langmuir, próximos de $6,1 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($\sim 457 \text{ mg de As por kg de lama}$).

2.3.2 Gesso

No Brasil, devido à fixação de fósforo em grande parte dos solos, há uma demanda muito grande de utilização desse nutriente. Em diversas situações, são realizadas adubações intensivas para suprir a exigência das plantas, pois grande parte do elemento fica adsorvida na fração argila do solo.

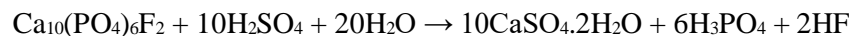
As fontes mais utilizadas de fósforo em nosso país são o superfosfato simples (SS), superfosfato triplo (ST), mono-amônio fosfato (MAP) e di-amônio fosfato (DAP) (Saueia & Mazzilli, 2006). A produção desses fertilizantes é baseada na exploração comercial de alguns depósitos de rochas fosfatadas. Essas rochas recebem a denominação de rocha fosfática, fosfato natural ou concentrado fosfático.

A maioria dos minérios de fósforo dessas rochas pertence ao grupo da apatita, representada pela fórmula $\text{Ca}_5(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})(\text{PO}_4)_3$. Os depósitos de apatita apresentam uma mineralogia extremamente complexa, com impurezas de influência marcante no rendimento de fósforo nas plantas de beneficiamento desses minérios, resultando em altos custos de produção.

Para a obtenção do ácido fosfórico, o concentrado fosfático é atacado com ácido sulfúrico concentrado, em meio aquoso, a uma temperatura de aproximadamente 70 °C. Com isso, é gerado em grandes proporções o resíduo e/ou subproduto denominado gesso.

O termo gesso é frequentemente referenciado na literatura como subproduto gesso, gesso químico, resíduo de gesso, gesso agrícola e gesso sintético, e ainda, por conter fósforo na sua composição (0,7 a 0,9%), pode ser chamado de fosfogesso.

O processo de obtenção do fosfogesso e do ácido fosfórico pode ser exemplificado na reação seguinte (Malavolta, 1992, citado por Raij, 2008):



Segundo Robinson (1980), citado por Raij (2008), nesse processo representado acima (di-hidratado), para cada tonelada de P em ácido fosfórico, são produzidas em torno de 11 toneladas de fosfogesso.

Além de ser produzido pelo processo di-hidratado, o fosfogesso pode ser obtido pelos processos hemi-hidratado e hemi-di-hidratado (Alcordero & Recheigl, 1993). Segundo esses autores, para cada tonelada de P, são produzidos 9,8 t de fosfogesso seco pelo processo hemi-hidratado e pelos processos di-hidratado e hemi-di-hidratado, são produzidos 11,2 t de fosfogesso seco.

Estima-se que a geração de fosfogesso no mundo é da ordem de 100 a 280 milhões de toneladas por ano (Haridasan et al., 2002; Parreira et al., 2003). A quantidade gerada no Brasil é de $4,5 \times 10^6$ toneladas por ano. Desse total obtido no país, $1,7 \times 10^6$ toneladas por ano são usadas na agricultura como condicionador de solo e $0,7 \times 10^6$ toneladas por ano são utilizadas na indústria cimenteira, sendo o restante ($2,1 \times 10^6$ toneladas) armazenado em pilhas ao ar livre (Saueia & Mazzilli, 2006).

Enfim, no mundo todo, inclusive no Brasil, há um desbalanço entre a utilização do ácido fosfórico e o consumo de fosfogesso, resultando em enormes quantidades acumuladas deste último (Raij, 2008), o que gera um grande passivo ambiental devido às quantidades não aproveitadas que são armazenadas.

Uma alternativa interessante e inovadora de utilização do gesso é como adjuvante, misturado à lama vermelha, na amenização dos problemas decorrentes da drenagem ácida de mina e na “descontaminação” de áreas com altos teores de elementos-traço (e.g. arsênio).

Em estudo no qual se avaliou o fosfogesso – subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados – para a revegetação de depósitos de lama vermelha, em casa de vegetação, foi constatado que, além de o gesso reduzir o pH e os conteúdos de Na e Al da lama vermelha, ele sustentou um contínuo suprimento de Ca. Análise no tecido de plantas indicou que a disponibilidade de P, K, Mg e Ca aumentou, ao passo que a de Na e Fe diminuiu quando se utilizou uma dose maior ou igual a 5% de gesso (Wong & Ho, 1993).

Outro trabalho com o objetivo de reduzir a alcalinidade e promover a formação de agregados de lama vermelha em meio aquoso foi avaliado por López et al. (1998). Os autores observaram que a mistura de lama vermelha com 8% de CaSO_4 , com base em peso, resultou na formação de agregados estáveis em meio aquoso, os quais apresentaram forte afinidade com Cu, Zn, Ni e Cd. A capacidade máxima de adsorção avaliada pelas isotermas de Langmuir para um tempo de contato de 48 horas foi de $19,72 \text{ mg g}^{-1}$ para o Cu, $12,59 \text{ mg g}^{-1}$ para o Zn, $10,95 \text{ mg g}^{-1}$ para o Ni e $10,57 \text{ mg g}^{-1}$ para o Cd. Os autores concluíram que esses agregados de lama vermelha são adequados para o tratamento de águas residuais, principalmente aquelas contaminadas com P e metais pesados.

Além de o gesso reduzir o conteúdo de sódio da lama vermelha, trabalhos revelam que a adsorção de arsênio é aumentada na presença desse resíduo, mais especificamente por causa do cálcio. Nesse contexto, estudos

envolvendo o efeito dos íons Ca^{2+} , Cl^- e HCO_3^- na remoção de arsenato pela lama vermelha tratada com água do mar (Bauxsol) revelaram que a presença do HCO_3^- diminui a eficiência de remoção do elemento, a do Cl^- não possui efeito significativo nessa remoção, ao passo que a adição do Ca^{2+} no sistema aumentou consideravelmente a adsorção do As (Genç et al., 2003). Com relação aos ânions, os autores concluíram que ocorre uma competição entre o bicarbonato e o arsenato, fato esse não observado na presença do cloreto. O aumento da adsorção causado pelo cálcio foi atribuído ao fato de que ele altera o balanço de cargas do adsorvente, aumentando as cargas positivas. Os autores mencionaram ainda que esse efeito do Ca^{2+} na remoção do arsênio pode até explicar o fato de a lama vermelha tratada com água do mar (Bauxsol) adsorver mais As, quando comparada à lama vermelha original, visto que esta última é deficiente em cálcio (Altundogan et al., 2000).

Outro experimento por meio do qual se comprova o efeito positivo do cálcio na adsorção de arsênio foi conduzido por Smith et al. (2002). Trabalhando com quatro solos (2 Alfisols, 1 Vertisol e 1 Oxisol), os autores encontraram incrementos na retenção do metal com a presença de Ca, o qual manifestou mudanças nas cargas superficiais características dos solos, aumentando as cargas positivas e conseqüentemente melhorando a capacidade dos solos em fixar o arsênio.

Por fim, trabalhos verificando a influência do tipo de eletrólito ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ou NaNO_3) na adsorção de arsenato em caulinita, evidenciam-se aumentos da adsorção na presença do cálcio (Cornu et al., 2003). Os autores mencionaram que o Ca^{+2} pode formar pontes entre a superfície negativa da caulinita e o ânion arsenato, o que poderia estar incrementando a adsorção de As pela caulinita quando o eletrólito $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ foi utilizado.

2.3.3 Cimento

Tendo em vista que as características alcalinas dos materiais representam as características necessárias para a neutralização da drenagem ácida de mina (DAM), o uso do cimento, um material obtido pela queima do carbonato de cálcio e, portanto, com elevado valor de pH, como um potencial amenizante para a neutralização da DAM, tem sido cada vez mais estudado. Contudo, uma boa caracterização química antes de seu uso como amenizante é indispensável.

Neste contexto, resultados evidenciam que o cimento *portland* possui em sua composição química 2,70% de SO₃, 64,55% de CaO, 0,52% de MgO, 0,05% de Na₂O, 1,08% de K₂O, 4,03% de Fe₂O₃, 21,28% de SiO₂ e 3,96% de Al₂O₃ (Genazzini et al., 2003). Esses autores, também avaliando a quantidade de alguns metais presentes no cimento, encontraram 0,00025% de Cd, 0,00200% de Cr, 0,00100% de Cu, 0,00050% de Pb e 0,00405% de Zn.

Caracterizações químicas efetuadas em um resíduo da produção do cimento *portland* (cement kiln dust - CKD) foram feitas por Moon et al. (2008). Esses autores verificaram que esse resíduo possui 19,04% de SiO₂, 6,12% de Al₂O₃, 2,68% de Fe₂O₃, 3,81% MgO, 55,97% de CaO, 0,68% de Na₂O, 3,81% de K₂O, 8,96% de SO₃ e 8,28% de calcário livre (free lime). Neste estudo, também foi constatado o pH de 12,62 para o CKD, o que comprova as características alcalinas desse material, sendo portanto, favoráveis para a neutralização da DAM.

A utilização do cimento *portland* (CP) como alternativa de estabilização/solidificação em áreas de mineração de ouro foi estudada por Benzaazoua et al. (2004). Avaliando o potencial neutralizante desse material, esses autores concluíram que ele possui uma alta capacidade de neutralizar a acidez do efluente onde há oxidação de materiais sulfetados. Além disso, os autores verificaram que a mistura do rejeito rico em arsênio (aproximadamente 1000 mg kg⁻¹), com 5, 10 e 20% de CP proporcionou uma redução significativa

na concentração do elemento, sendo os menores teores de As observados quando se utilizaram 20% de CP.

Um estudo a fim de verificar a influência do resíduo da produção do cimento *portland* (cement kiln dust – CKD) e da lama vermelha sobre o pH de lixiviados de um substrato ácido foi realizado por Doye & Duchesne (2003). Para avaliar a influência na neutralização da acidez do substrato, os autores empregaram como amenizante a lama vermelha pura, o CKD puro e uma mistura composta com 50% de cada um deles. Ambos os amenizantes foram aplicados ao substrato ácido (pH aproximadamente 2,8) nas dosagens de 0, 2, 5 e 10%. Os autores verificaram que o CKD nas dosagens de 5 e 10% e a mistura de CKD com lama vermelha, na dose de 10%, foram os únicos tratamentos que mantiveram os valores de pH em condições neutras nos 365 dias avaliados. É importante salientar que o tratamento com 10% de lama vermelha também neutralizou a acidez do substrato, elevando seu pH para valores próximos de 6,8 nos primeiros 100 dias de estudo.

Trabalhos com a finalidade de avaliar o uso de cimento em áreas sem a ocorrência de DAM, porém contaminadas com elementos-traço, também têm sido propostos. Nesse contexto, um estudo com o objetivo de avaliar o CKD para a estabilização/solidificação de solos contaminados com arsênio foi realizado por Moon et al. (2008), utilizando-se 0, 10, 15, 20 e 25% de CKD. Foi constatado, por meio de resultados de TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, USEPA 1311), que a concentração de As, tanto arsenito como arsenato, foi diminuída com o incremento da percentagem do CKD.

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY.
Cercla priority list of hazardous substances. Atlanta: ATSDR, 2007.
Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/07list.html>>. Acesso em:
21 dez. 2009.

ALCORDO, I. S.; RECHEIGL, J. E. Phosphogypsum in agriculture: a
review. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 49, p. 55-118, 1993.

ALLOWAY, B. J. The origin of heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B. J.
(Ed.). **Heavy metals in soils.** New York : J. Wiley, 1990. p. 29-39.

ALTUNDOGAN, H. S.; ALTUNDOGAN, S.; TUMEN, F.; BILDIK, M.
Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. **Waste
Management**, Oxford, v. 22, p. 357-363, 2002.

ALTUNDOGAN, H. S.; ALTUNDOGAN, S.; TUMEN, F.; BILDIK, M.
Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. **Waste
Management**, Oxford, v. 20, n. 8, p. 761-767, 2000.

BAIRD, C. **Química Ambiental.** 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 621
p.

BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.; GUARDIA, M.
Especiação de Arsênio: uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, p.58-
70, 2000.

BASU, A.; MAHATA, J.; GUPTA, S.; GIRI, A. R. Genetic toxicology of a
paradoxical human carcinogen, arsenic: a review. **Mutation Research:
Reviews in Mutation Research**, Amsterdam, v. 488, n. 2, p. 171-194, May
2001.

BENZAAZOUA, M.; MARION, P.; PICQUET, I.; BUSSIÈRE, B. The use
of pastefill as a solidification and stabilization process for the control of acid
mine drainage. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 17, p. 233-243, 2004.

BRUNORI, C.; CREMISINI, C.; MASSANISSO, P.; PINTO, V.;
TORRICELLI, L. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on
environmental compatibility. **Journal of Hazardous Materials**,
Amsterdam, v. 117, n. 1, p. 55-63, Jan. 2005.

CORNU, S.; BREEZE, D.; SAADA, A.; BARANGER, P. The influence of pH, electrolyte type, and surface coating on arsenic (V) adsorption onto kaolinites. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 67, p. 1127-1132, 2003.

COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; LOPES, G.; VISIOLI, E. L.; OLIVEIRA, L. C. A. Caracterização de subproduto da indústria de alumínio e seu uso na retenção de cádmio e chumbo em sistemas monoelementares. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 868-874, 2009.

COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; OLIVEIRA, L. C. A.; VISIOLI, E. L.; LOPES, G. Subproduto da indústria de alumínio como amenizante de solos contaminados com cádmio e chumbo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 32, p. 2533-2546, 2008.

DOYE, I.; DUCHESNE, J. Neutralisation of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using batch-leaching tests. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 18, p. 1197-1213, 2003.

FUNGARO, D. A.; ISIDORO, J. C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p.735-740, 2006.

GENAZZINI, C.; ZERBINO, R.; RONCO, A.; BATIC, O.; GIACCIO, G. Hospital waste ashes in portland cement mortars. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 33, p. 1643-1650, 2003.

GENÇ, H.; TJELL, J. C.; McCONCHIE, D.; SCHUILING, O. Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 264, p. 327-334, 2003.

GRAY, C. W.; DUNHAM, S. J.; DENNIS, P. G.; ZHAO, F. J.; McGRATH, S. P. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red mud. **Environmental Pollution**, Boston, v. 142, p. 530-539, 2006.

HARIDASAN, P. P.; MANIYAN, C. G.; PILLAI, P. M. B.; KHAN, A. H. Dissolution characteristics of ²²⁶Ra from phosphogypsum. **Journal of Environmental Radioactivity**, Oxford, v. 62, p. 287-294, 2002.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413 p.

KOMNITSAS, K.; BARTZAS, G.; PASPALIARIS, I. Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 17, p. 183-194, 2004.

LÓPEZ, E.; SOTO, B.; ARIAS, M.; NÚÑEZ, A.; RUBINOS, D.; BARRAL, M. T. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. **Water Research**, New York, v. 32, n. 4, p. 1314-1322, 1998.

MANDAL, B. K.; SUZUKI, K. T. Arsenic around the world: a review. **Talanta**, Oxford, v. 58, n. 1, p. 201-235, Aug. 2002.

McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.

MELLO, J. W. V.; DIAS, L. E.; DANIEL, A. M.; ABRAHÃO, W. A. P.; DESCHAMPS, E.; SCHAEFER, C. E. G. R. Preliminary evaluation of acid mine drainage in Minas Gerais state, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 30, p. 365-375, 2006.

MOON, D. H.; WAZNE, M.; YOON, I. H.; GRUBB, D. G. Assessment of cement kiln dust (CKD) for stabilization/solidification (s/s) of arsenic contaminated soils. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 159, p. 512-518, 2008.

PARADIS, M.; DUCHESNE, J.; LAMONTAGNE, A.; ISABEL, D. Long-term neutralization potential of red mud bauxite with brine amendment for the neutralization of acid mine tailings. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 22, p. 2326-2333, 2007.

PARK, S.; JUN, B. Improvement of red mud polymer-matrix nanocomposites by red mud surface treatment. **Journal of Colloid and Interface**, New York, n. 284, p. 204-209, 2005.

PARREIRA, A. B.; KOBAYASHI, A. R. K.; SILVESTRE JÚNIOR, O. B. Influence of portland cement type on unconfined compressive strength and linear expansion of cement-stabilized phosphogypsum. **Journal of Environmental Engineering**, New York, v. 129, p. 956-960, 2003

RAIJ, B. V. **Gesso na agricultura**. Campinas: Instituto Agronômico, 2008. 233 p.

SAUEIA, C. H. R.; MAZZILLI, B. P. Distribution of natural radionuclides in the production and use of phosphate fertilizers in Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, Oxford, v. 89, p. 229-239, 2006.

SHEORAN, A. S.; SHEORAN, V. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: a critical review. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 19, p. 105-116, 2006.

SILVA, S. R.; PROCÓPIO, S. O.; QUEIROZ, T. F. N.; DIAS, L. E. Caracterização de rejeito de mineração de ouro para avaliação de solubilização de metais pesados e arsênio e revegetação local. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 28, p. 189-196, 2004.

SMITH, E.; NAIDU, R.; ALSTON, A. M. Arsenic in the soil environment: a review. **Advances in Agronomy**, San Diego, v.64, p.149-195, 1998.

SMITH, E.; NAIDU, R.; ALSTON, A. M.; Chemistry of inorganic arsenic in soils: II. Effects of phosphorus, sodium, and calcium on arsenic sorption. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, p. 557-563, 2002.

SOARES, E. R.; MELLO, J. W. V.; SCHAEFER, C. E. G. R.; COSTA, L. M. Cinza e carbonato de cálcio na mitigação de drenagem ácida em estéril de mineração de carvão. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 30, p. 171-181, 2006.

VALBERG, P. A.; BECK, B. D.; BOWERS, J. L.; BERGSTROM, P. D.; BOARDMAN. Issues in setting health-based cleanup levels for arsenic in soil. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, California, v. 26, p. 219-229, 1997.

WHO. **Environmental health criteria series: arsenic**. 2003. n. 224, 11 p. Disponível em: <http://www.who.int/pcs/pcs/ehc/summaries/ehc_224.htm>. Acesso em: 02 jan. 2010.

WONG, J. W. C.; HO, G. E. Use of waste gypsum in the revegetation on red mud deposits: greenhouse study. **Waste Management & Research**, London, v. 11, p. 249-256, 1993.

CAPÍTULO 2

GESSO AGRÍCOLA COMO ADJUVANTE DA LAMA VERMELHA NA RETENÇÃO DE ARSÊNIO

1 RESUMO

O arsênio (As) é considerado poluente prioritário número um na lista de substâncias nocivas à saúde, sendo o efeito carcinogênico desse metal conhecido há muitos anos. Por isso, a preocupação com a contaminação do meio por As vem crescendo a cada dia. Diversos subprodutos de atividades industriais têm sido testados, isoladamente, ou em misturas, como adsorventes de As visando reduzir sua mobilidade e biodisponibilidade no ambiente. O presente estudo foi realizado com os objetivos de caracterizar a lama vermelha (subproduto da indústria de alumínio) e o gesso agrícola (subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados) e avaliar o efeito da adição de gesso na lama vermelha visando melhorar a sua capacidade de retenção de As. Para efeito de comparação de diferentes amostras de gesso, foram obtidas 4 amostras desse subproduto, sendo realizadas nestas, análises de As após digestão em forno micro-ondas e difratometria de raios-X. Essas mesmas determinações foram efetuadas em uma amostra de lama vermelha, a qual foi também caracterizada pelo ataque sulfúrico. Posteriormente, uma das amostras de gesso foi misturada à lama vermelha nas seguintes proporções: 0, 1, 2, 5, 10 e 25%. Essas misturas foram incubadas por 20 dias, sendo feitas durante esse período 3 leituras de pH e condutividade eletrolítica (CE) (início, meio e fim da incubação). Após esse período, foram feitas nessas misturas análises de difratometria de raios-X e testes de adsorção e dessorção de As. Na adsorção, 0,3 g dos adsorventes foram suspensos em 30 mL de solução de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a pH 5,5. Essa solução foi preparada em NaCl 15 mmol L^{-1} , sendo o As adicionado para atingir as seguintes concentrações: 0, 100, 185, 380, 840 e 1.300 $\mu\text{mol L}^{-1}$. As amostras, após 72 horas de reação, alternando 12 horas de repouso e 12 horas de agitação, foram centrifugadas e o sobrenadante coletado para leitura de As por espectroscopia de absorção atômica com forno de grafite, visando calcular a quantidade adsorvida. Na dessorção, adicionaram-se 30 mL de NaCl 15 mmol L^{-1} ao resíduo remanescente da adsorção e, também, após 72 horas de reação, as amostras foram centrifugadas e coletadas para leitura de As. Foi constatado que à medida que se aumentaram as porcentagens de gesso adicionadas à lama

vermelha, os valores de pH da mistura diminuíram e os de CE aumentaram até certo valor. Os resultados de adsorção de As foram bem ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, sendo a quantidade adsorvida aumentada com o incremento da porcentagem de gesso nos adsorventes. A presença do gesso também contribuiu para que os adsorventes permanecessem com o As retido, pois os maiores percentuais de sorvidos do metal foram observados na lama vermelha pura.

2 ABSTRACT

Arsenic (As) is ranked first in the priority list of harmful substances to human health and its carcinogenic effect is known for many years. Because of this, environmental contamination with arsenic has been raising many concerns day after day. Several industrial byproducts have been tested, alone or in mixtures, as adsorbents for arsenic in order to reduce its mobility and bioavailability in the environment. This study was conducted with the aimed to characterize red mud (an aluminum industry byproduct) and phosphogypsum (a byproduct of the phosphate fertilizer industry) and to evaluate the effect of the addition of phosphogypsum (G) in red mud (RM) in order to improve its arsenic retention capacity. For comparison purposes, four samples of phosphogypsum were initially analyzed for As content after microwave digestion, as well as by X-ray diffraction. The same procedure was applied to the red mud, which was also characterized via a sulfuric-attack. One of the G samples was subsequently added to the RM in the following proportions: 0, 1, 2, 5, 10 and 25%. These mixtures were incubated for 20 days, with pH and electrolytic conductivity (EC) being measured 3 times during this period (beginning, middle, and end of incubation). After that, all mixtures were characterized by X-ray analysis and tested for As adsorption/desorption. Adsorption tests used 0.3 g of the adsorbents suspended in 30 mL of a $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ solution at pH 5.5. This solution was prepared in 15 mmol L^{-1} NaCl with As added to meet the following concentrations: 0, 100, 185, 380, 840 and 1300 mmol L^{-1} . The samples were then equilibrated for 72 h (in cycles of 12 h of rest and 12 h of agitation). Supernatant equilibrium solutions were then centrifuged and quantified for arsenic by graphite furnace atomic absorption spectroscopy in order to calculate adsorbed As. Desorption occurred in 30 mL of 15 mmol L^{-1} NaCl, which was added to the remaining residue of adsorption. After 72 hours of reaction, the samples were centrifuged and collected for As analyses. Increasing the percentage of gypsum added to the red mud caused pH to decrease and EC to increase (up to a certain dose of gypsum). Arsenic adsorption fitted very well to both Langmuir and Freundlich isotherms and As adsorption capacity increased upon increasing the percentage of gypsum in the adsorbents. Smaller percentages of desorbed arsenic were observed in red mud samples treated with gypsum when compared with the pure red mud.

3 INTRODUÇÃO

O arsênio (As) foi classificado como o número um na lista de poluentes nocivos à saúde pela Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR (2007). A exposição a esse metal pode provocar danos à saúde humana em diferentes níveis, desde mudanças dermatológicas (pigmentação, hiperqueratose e ulcerações), até efeitos mutagênicos e carcinogênicos (Mandal & Suzuki, 2002).

As principais fontes de As para o ambiente são os pesticidas, preservativos da madeira e sua emissão durante a mineração e fundição de ouro, chumbo, cobre e níquel, produção de ferro e aço e combustão de carvão. Segundo Baird (2002), a lixiviação de minas de ouro abandonadas também constitui uma fonte de alta relevância para poluição de As em sistemas aquáticos.

O As é medianamente a altamente tóxico para as plantas e altamente tóxico para os mamíferos (McBride, 1994). Essa alta toxicidade do elemento para homens e animais faz com que a preocupação com a contaminação do meio ambiente por arsênio cresça a cada dia (Alloway, 1990). É nesse contexto que a remediação de solos e corpos d'água contaminados com As tem se tornado de grande relevância.

Há vários métodos tradicionais utilizados para a remoção de As, porém, nos últimos anos, diversos pesquisadores vêm destacando a utilização de resíduos sólidos como adsorvente de As. Nesse contexto, o subproduto da indústria de alumínio (lama vermelha) tem sido bastante estudado (Altundogan et al., 2000; Genç et al., 2003).

A lama vermelha é um resíduo alcalino gerado em grandes proporções pela extração do alumínio da bauxita via processo Bayer. Estima-se que a produção de 1 tonelada de alumina gere, aproximadamente, 1 a 1,5 tonelada de

lama vermelha (Brunori et al., 2005). Uma característica que a torna vantajosa para uso como adsorvente de As, visto a similaridade desse com o fósforo, é sua constituição rica em óxidos, principalmente os de ferro e alumínio.

Além da lama vermelha *in natura*, diversos são os tratamentos adicionais que podem ser efetuados na mesma visando melhorar alguma de suas características como adsorvente. Tratamentos térmicos e com HCl visando aumentar a capacidade da lama vermelha em adsorver As foram feitos por Altundogan et al. (2002). Com a finalidade de reduzir a alcalinidade da lama vermelha, López et al. (1998) adicionaram a esse resíduo diferentes porcentagens de CaSO₄. Os autores observaram que, além de reduzir o pH da lama vermelha, a mistura dela com 8% de sulfato de cálcio apresentou forte afinidade para a adsorção de elementos-traço.

Diante do exposto e tendo em vista a importância de uma boa caracterização de um resíduo, antes de seu uso como adsorvente, neste trabalho objetivou-se: i) caracterizar o subproduto da indústria de alumínio (lama vermelha); ii) caracterizar o subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados (gesso); iii) avaliar o efeito da mistura do gesso sobre o pH e a condutividade eletrolítica da lama vermelha; e, iv) avaliar a capacidade de adsorção e dessorção de arsênio pela lama vermelha e por suas misturas com o gesso.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Obtenção das amostras de lama vermelha e gesso

O subproduto da indústria de alumínio (lama vermelha) foi obtido da empresa ALCOA localizada na cidade de Poços de Caldas – MG. Já o subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados (gesso) foi coletado na unidade industrial da Fosfértil, localizada na cidade de Uberaba – MG. Nesse local, com o intuito de verificar a homogeneidade nas características mineralógicas e químicas desse subproduto, foram coletadas amostras na base, meio e topo da pilha de gesso. Ainda com a finalidade de comparar diferentes amostras desse material, foi comprada no comércio da cidade de Lavras – MG, outra amostra do subproduto, amostra esta doravante denominada gesso comercial. Após coletadas, as amostras foram transportadas para o Departamento de Ciência do Solo - DCS da Universidade Federal de Lavras - UFLA, sendo todas as análises descritas posteriormente realizadas no DCS.

4.2 Caracterização das amostras de gesso e lama vermelha

As quantidades semitotais de arsênio nas quatro amostras de gesso (base, meio, topo da pilha e gesso comercial) e na amostra de lama vermelha foram determinadas por meio da digestão em forno de micro-ondas, segundo o método 3051A da Agência de Proteção Ambiental dos EUA - USEPA (1998). Para isso, as amostras foram maceradas em gral de ágata e passadas em peneiras de 0,15 mm. Em seguida, pesou-se 1 g do material, ao qual adicionaram-se 10 mL de ácido nítrico concentrado para a digestão. As leituras dos extratos foram realizadas pelo espectrofotômetro de absorção atômica com atomização por chama e/ou com forno de grafite (leituras com concentração em mg L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente). O controle de qualidade das análises foi obtido pelo uso de amostra de solo do *North American Proficiency Test Program da Soil Science*

Society of America, com concentração conhecida de arsênio, sendo encontrada uma recuperação de aproximadamente 80% para esse padrão.

Na amostra de lama vermelha, foi realizado, para a determinação do silício (Si), alumínio (Al), ferro (Fe), titânio (Ti) e fósforo (P), o ataque sulfúrico segundo Vettori (1969) e Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA (1997). Os valores percentuais dos elementos determinados por meio dessa análise foram expressos na forma de óxidos, sendo SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 e P_2O_5 para Si, Al, Fe, Ti e P, respectivamente. A razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ foi calculada com base nos valores expressos em percentagens de Al_2O_3 e Fe_2O_3 , divididos pelos seus respectivos pesos moleculares.

As amostras de gesso também foram submetidas à difração de raios-X pelo método do pó, conforme metodologia preconizada por Jackson (1979). O intervalo de varredura utilizado foi de 10 a $60^\circ 2\theta$, em aparelho Philips, modelo PW 1830/40, utilizando a radiação cobalto $K\alpha$ com filtro de níquel.

4.3 Incubação dos subprodutos

O subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados (gesso) foi misturado ao subproduto da indústria de alumínio (lama vermelha), para posteriores testes de adsorção. A amostra de gesso utilizada nessa mistura foi o gesso comercial, sendo este misturado à lama vermelha nas seguintes proporções: 0, 1, 2, 5, 10 e 25% em massa.

Após a mistura dos subprodutos, eles foram incubados por um período de 20 dias, sendo, durante esses dias, mantidos na umidade próxima da capacidade de campo, para que se processassem suas reações. Com a finalidade de avaliar o poder neutralizante da lama vermelha e de suas misturas com o gesso, foram feitas, durante o período de incubação, três leituras de pH e CE (condutividade eletrolítica). Para isso, utilizaram-se 10 cm^3 do subproduto (lama

vermelha ou suas misturas com o gesso) para 25 mL de água destilada (relação solo:água destilada de 1:2,5).

Ao final da incubação, os saquinhos onde estavam os subprodutos foram perfurados e, neles, foi adicionada uma quantidade de água suficiente para promover lixiviação. Esse lixiviado, após coletado, também foi submetido às leituras de pH e CE.

O delineamento experimental foi o inteiramente casualizado (DIC) com três repetições, totalizando 18 parcelas (6 porcentagens de gesso com 3 repetições). Para as análises estatísticas dos valores de pH e CE determinados durante o período de incubação, considerou-se o esquema como fatorial com parcelas divididas no tempo, visto que, além dos subprodutos (porcentagem de gesso misturado à lama vermelha), as leituras realizadas em diferentes épocas (0, 10 e 20 dias após o início do período de incubação) constituíram-se nos fatores experimentais em estudo.

As análises estatísticas foram realizadas por meio do software Sisvar (Ferreira, 2000). Os dados experimentais de pH e CE foram submetidos à análise de variância, a 5% de probabilidade, utilizando-se o teste de F. Quando houve efeito significativo dos tratamentos, bem como da interação das porcentagens de gesso *versus* tempo de leituras, foi feito o desdobramento e estudado, por meio de regressão, o efeito das porcentagens do subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados dentro de cada nível de leitura.

4.4 Caracterização mineralógica das misturas dos subprodutos

Depois de coletado o lixiviado no final da incubação, as amostras do subproduto da indústria de alumínio e de suas misturas ao subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados foram submetidas à difração de raios-X pelo método do pó, conforme metodologia preconizada por Jackson (1979). O intervalo de varredura, aparelho e radiação utilizados foram os mesmos descritos

nas caracterizações das amostras de gesso. As descrições dos tratamentos e suas respectivas identificações encontram-se na tabela 1.

TABELA 1 Identificação dos tratamentos

Identificação	Tratamento
100% LA	Lama vermelha pura
99% LA + 1% G	1% de gesso misturado à lama vermelha
98% LA + 2% G	2% de gesso misturado à lama vermelha
95% LA + 5% G	5% de gesso misturado à lama vermelha
90% LA + 10% G	10% de gesso misturado à lama vermelha
75% LA + 25% G	25% de gesso misturado à lama vermelha

4.5 Adsorção e dessorção de arsênio

Os subprodutos descritos na tabela 1, após o período de incubação, foram submetidos a testes de adsorção e dessorção de arsênio, sendo que esses subprodutos constituíram os adsorventes em estudo. Para isso, 0,3 g deles, previamente secos ao ar e passados em peneira de 2 mm de diâmetro, foram suspensos em 30 mL de solução de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, solução essa preparada em NaCl 15 mmol L^{-1} e com o pH ajustado para 5,5 ($\pm 0,2$), por meio da adição de HCl ou NaOH 10 mmol L^{-1} . Vale ressaltar que após o contato dessa solução com a lama vermelha e com suas misturas com gesso, o valor de pH obtido na suspensão foi muito superior a 5,5, visto que a lama vermelha é um material bastante alcalino.

As soluções de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ utilizadas nas suspensões foram adicionadas nas seguintes doses de As: 0, 100, 185, 380, 840 e 1.300 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Essas doses foram escolhidas pelo fato de que, segundo Campos et al. (2007), após análise de especiação no programa MINTEQ, a maior dose de As, em pH 5,5, que poderia ser utilizada sem que houvesse precipitação de sais de arsenato é de 1.500 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Sabendo disso, e tendo em vista que o pH das suspensões foi maior que 5,5, ele foi determinado aproximadamente 10 minutos após o

contato dos adsorventes com as soluções. Todas as amostras foram avaliadas em triplicata e a relação adsorvente:solução final foi de 1:100.

Com a finalidade de verificar a ocorrência de precipitação de sais de arsenato (e.g., arsenato de cálcio), foi realizada uma análise de especiação no programa Visual Minteq, versão 2.6, conforme Gustaffson (2007). Essa especiação foi efetuada para três concentrações adicionadas de As (100, 380 e 1300 $\mu\text{mol L}^{-1}$) com seus respectivos valores de pH determinados nas suspensões. Ressalta-se que as diferentes porcentagens de gesso utilizadas foram incluídas nessa especiação por meio da adição desse material como sólidos finitos. Porém, nessa análise, desconsiderou-se a presença da lama vermelha.

As amostras permaneceram por 72 horas de contato, alternando-se 12 horas de repouso e 12 horas de agitação, sendo esse tempo e esquema de agitação suficientes para se atingir o equilíbrio entre as fases líquida e sólida. Após esse período, as suspensões foram centrifugadas durante 20 minutos a 3.000 rpm e o sobrenadante, coletado para leitura da quantidade de As adsorvida, a qual foi calculada por diferença entre a quantidade de arsênio adicionada e a remanescente na solução de equilíbrio, conforme as equações abaixo:

$$AS_{adc} = \frac{(C_i) \cdot (V)}{P_s} \quad (1)$$

$$AS_{ads} = \frac{(C_i - C_e) \cdot (V)}{P_s} \quad (2)$$

em que AS_{adc} é o arsênio adicionado em mg kg^{-1} de adsorvente, C_i é a concentração inicial de arsênio (mg L^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio após as 72 horas de reação (mg L^{-1}), P_s é o peso do adsorvente (g) e V é o volume final (mL).

Os resultados de adsorção foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich. O primeiro modelo, a isoterma de Langmuir, permite estimar a capacidade máxima de adsorção de As (CMADS_{AS}), sendo essa isoterma muito usada para descrever a adsorção de arsenato na lama vermelha (Altundogan et al., 2002; Genç et al., 2003). As equações de Langmuir para a adsorção (equação 3) e sua forma linearizada (equação 4) são:

$$q = \frac{K_L * Ce * b_{m\acute{a}x}}{1 + (K_L * Ce)} \quad (3)$$

$$\frac{Ce}{q} = \frac{1}{K_L * b_{m\acute{a}x}} + \frac{1 * Ce}{b_{m\acute{a}x}} \quad (4)$$

em que q é a quantidade de arsênio adsorvido (mg kg⁻¹), k_L é uma constante relacionada à força de ligação (L mg⁻¹), Ce é a concentração de equilíbrio após as 72 horas de reação (mg L⁻¹) e b_{máx} é a CMADS_{AS} estimada pelo modelo (mg kg⁻¹).

Primeiramente, os resultados de adsorção de arsênio foram ajustados à forma linearizada da equação de Langmuir. Para isso, foram ajustados modelos lineares em gráficos em que a relação Ce/q corresponde ao eixo das ordenadas e a Ce, ao eixo das abscissas. Depois, de acordo com a equação gerada nessa linearização e baseados na equação 4 descrita acima, calcularam-se os parâmetros k_L e b_{máx} do modelo de Langmuir e aplicaram-se esses parâmetros na equação 3, obtendo-se o valor de q.

Para obtenção da isoterma de Langmuir, esse valor de q foi colocado no eixo y em função da concentração de equilíbrio (Ce), no eixo x. Vale ressaltar que os valores de q representam a capacidade de adsorção estimada pelo modelo em cada ponto de Ce.

O raciocínio para o ajuste dos dados ao modelo de Freundlich foi o mesmo descrito para o modelo de Langmuir, sendo as equações de Freundlich para a adsorção (equação 5) e sua forma linearizada (equação 6) descritas a seguir:

$$q = K_F * C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$\log q = \log K_F + (1/n) * \log C_e \quad (6)$$

em que q é a quantidade de arsênio adsorvido (mg kg^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}) e K_F e n são constantes de ajustes do modelo de Freundlich.

Para verificar a dessorção do arsênio previamente retido, após a coleta do sobrenadante para se determinar a concentração de equilíbrio da adsorção, adicionaram-se, ao resíduo remanescente, 30 mL de NaCl 15 mmol L^{-1} . As amostras permaneceram por mais 72 horas de reação, alternando-se 12 horas de agitação e 12 horas de repouso e, em seguida, foram centrifugadas, durante 20 minutos a 3.000 rpm, e o sobrenadante, coletado, para leitura da quantidade dessorvida. Esta foi calculada descontando-se o arsênio retido na solução de equilíbrio proveniente da adsorção prévia. As leituras das quantidades adsorvidas e dessorvidas foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama e/ou forno de grafite, para as leituras na faixa de concentração em mg L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da lama vermelha, gesso e de suas misturas

As quantidades semitotais de arsênio encontradas nas amostras de gesso e lama vermelha estão descritas na tabela 2. Vale ressaltar que as quantidades

são ditas semitotais porque o método 3051A não extrai os elementos presentes nas estruturas de silicatos. Nota-se que as quatro amostras do subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados (gesso) possuem teores semitotais de arsênio bem próximos, variando de 92 a 113 $\mu\text{g kg}^{-1}$ nas amostras coletadas na base e meio da pilha, respectivamente.

Além de próximos, os valores semitotais de As encontrados nas amostras de gesso no presente trabalho estão muito abaixo do limite permitido pela legislação. Segundo a instrução normativa número 27 (Brasil, 2006), o valor máximo de As admitido em condicionadores de solo é de 20 mg kg^{-1} , sendo assim, a utilização do gesso como condicionante ou até mesmo como um amenizante de solo (em misturas com a lama vermelha) não possui nenhuma restrição no que diz respeito à contaminação do solo por arsênio.

TABELA 2 Teores semitotais de As nas amostras de gesso e lama vermelha

Material ⁽¹⁾	As (mg kg^{-1}) ⁽²⁾
Gesso base da pilha	0,092 \pm 0,005
Gesso meio da pilha	0,113 \pm 0,008
Gesso topo da pilha	0,095 \pm 0,002
Gesso comercial	0,100 \pm 0,009
Lama vermelha	19,26 \pm 2,62

⁽¹⁾ Gesso base, meio e topo da pilha referem-se às posições onde foram coletadas as amostras de gesso na indústria de fertilizantes fosfatados em Uberaba – MG. Gesso comercial refere-se à amostra de gesso comprada na cidade de Lavras – MG. A lama vermelha foi coletada na empresa ALCOA localizada em Poços de Caldas – MG. ⁽²⁾ Determinações das quantidades semitotais de arsênio pelo método USEPA 3051A foram feitas em triplicata, sendo descrito após cada média seu respectivo desvio padrão.

Comparando-se o valor semitotal de As determinado na lama vermelha (19,26 mg kg^{-1}) com a mesma instrução normativa descrita anteriormente, percebe-se que o teor do elemento nesse subproduto encontra-se próximo ao limite máximo admitido em condicionadores de solo (20 mg kg^{-1}). Dessa forma, e tendo em vista que a lama vermelha, devido à sua riqueza em óxidos, é um

bom material para reter arsênio, seu uso como amenizante de solo em áreas contaminadas também não possui barreiras quanto à possibilidade de contaminação do solo pelo elemento em questão.

Ressalta-se que as doses de lama vermelha propostas em estudos nos quais se avaliam sua utilização para aplicação em solos contaminados com elementos-traço são bastante elevadas (e.g., 60 t ha⁻¹). Portanto, além de se preocupar com o teor de As nos subprodutos, é muito importante a verificação da carga do elemento que está sendo acumulada no solo no decorrer dos anos. Nesse contexto, fazendo-se uma analogia com a resolução número 375 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (2006), a qual trata do uso de lodo de esgoto e seus derivados, a carga máxima permitida para acumulação de As no solo é de 30 kg ha⁻¹, valor esse que pode ser alcançado com 25 aplicações de 60 t ha⁻¹ de lama vermelha, considerando que ela apresenta 20 mg kg⁻¹ de As.

O subproduto da indústria de alumínio (lama vermelha), segundo resultados do ataque sulfúrico (tabela 3), apresentou ser um material rico em óxidos, destacando-se os de alumínio, ferro e silício. Entre esses, o óxido de alumínio foi encontrado em maior quantidade na lama vermelha (26,15%), sendo os valores percentuais dos óxidos de ferro e silício nesse amenizante praticamente os mesmos (19,48 e 19,40, respectivamente).

Park & Jun (2005), avaliando a composição química da lama vermelha, concluíram que ela apresentava 16,60% de Fe₂O₃, 23,70% de Al₂O₃, 22,90% de SiO₂, 11,60% de Na₂O, 6,70% de TiO₂ e 6,70% de CaO. Em outro estudo, encontraram para esse mesmo subproduto, 15,74% de SiO₂, 20,39% de Al₂O₃, 36,94% de Fe₂O₃, 4,98% de TiO₂, 0,50% de P₂O₅, 2,23% de CaO, 10,10% de Na₂O, 0,05% de V₂O₅, 2,04% de CO₂ e 0,08% de S (Altundogan et al., 2000). Genç et al. (2003), também trabalhando com a lama vermelha, verificaram que a mesma era composta de 34,05% de Fe₂O₃, 25,45% de Al₂O₃, 17,06% de SiO₂,

4,90% de TiO_2 , 3,69% de CaO , 2,74% de Na_2O , 1,86% de MgO , 0,20% de K_2O , 0,15% de P_2O_5 e 0,04% de MnO .

TABELA 3 Atributos químicos da lama vermelha resultante do ataque sulfúrico.

Determinação⁽¹⁾	Porcentagem (%)
SiO_2	19,40
Al_2O_3	26,15
Fe_2O_3	19,48
TiO_2	3,32
P_2O_5	0,19
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,11

⁽¹⁾ Conforme Vettori (1969) e Embrapa (1997).

Costa et al. (2009) encontraram resultados de composição química da lama vermelha semelhantes aos verificados no presente trabalho. Os autores mencionaram que a diferença básica desses resultados com os reportados na literatura internacional é o seu teor de Fe_2O_3 . Porém, pelo fato de não se conhecer o processo de determinação dos óxidos descritos na literatura internacional, a comparação torna-se subjetiva.

Com relação à caracterização mineralógica das amostras de gesso, nota-se que seus picos foram coincidentes (figura 1), concluindo, desta forma, que as diferentes amostras de gesso estudadas não variam quanto à mineralogia. Nesse contexto, os difratogramas de raios-X (DRX) desses materiais apresentaram picos bem evidentes, indicando a presença de gesso e anidrita (sulfato de cálcio anidro). Kaziliunas et al. (2006), submetendo amostra de fosfogesso à difração de raios-X, verificaram neste material somente a presença do mineral $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dantas et al. (2007), trabalhando com amostra de gesso, encontraram também, por meio de resultados do difratograma de raios-X, apenas o mineral sulfato de cálcio em diferentes graus de hidratação.

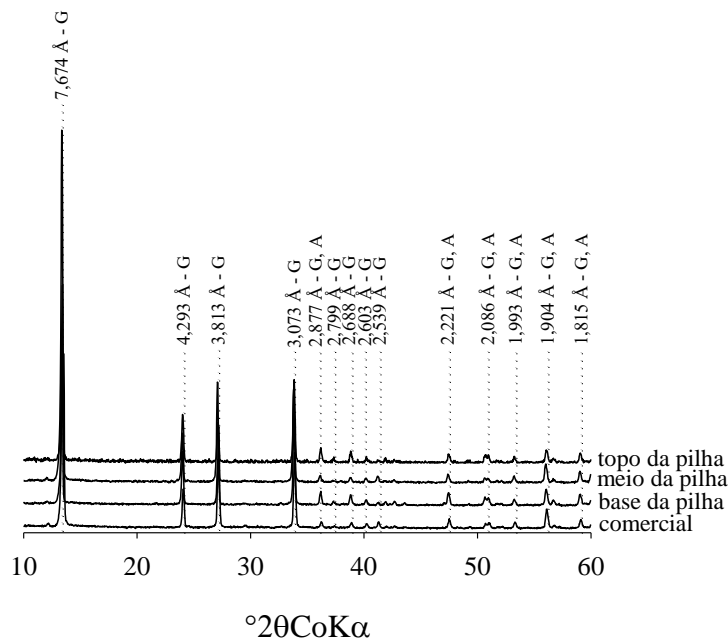


FIGURA 1 Difratoograma de raios-X das diferentes amostras de gesso estudadas. Topo, meio e base da pilha referem-se às posições onde foram coletadas as amostras de gesso em Uberaba – MG e comercial refere-se à amostra de gesso comprada em Lavras – MG. Os números acima dos picos representam os espaçamentos em angstrom com seus respectivos minerais, G – gesso e A - anidrita.

Os difratogramas de raios-X da lama vermelha e de suas misturas com o gesso estão representados na figura 2. Com relação à lama vermelha pura, sua composição mineralógica revelou a presença de maghemita, gibbsita, goethita, hematita e quartzo. Costa et al. (2009), caracterizando a mineralogia desse mesmo material, também verificaram esses minerais na constituição da lama vermelha. Em outros estudos, também envolvendo a mineralogia da lama vermelha, constatou-se a presença de hematita, cancrinita, goethita, rutilo, anatase e quartzo (Gupta & Sharma, 2002).

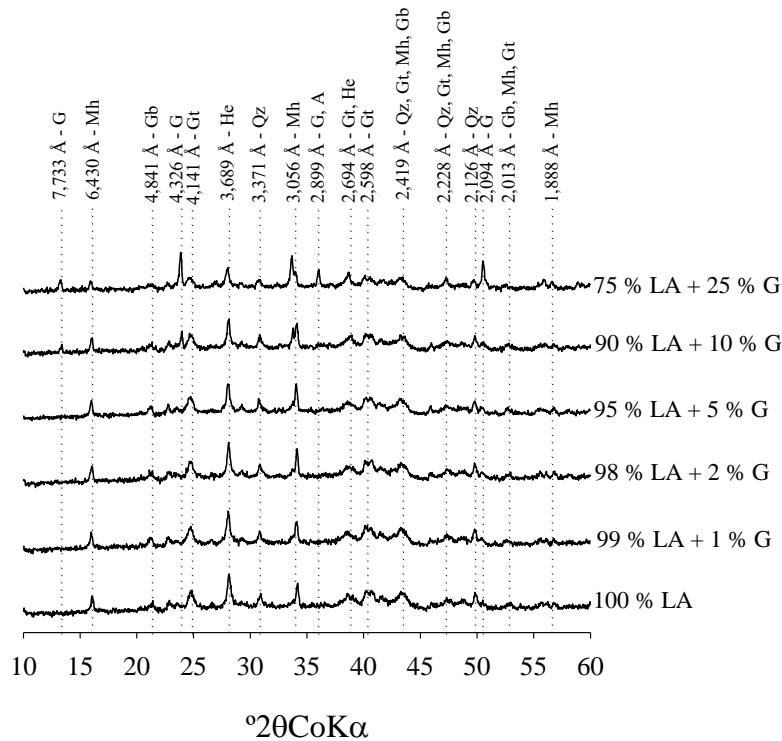


FIGURA 2 Difratoograma de raios-X da lama vermelha (100% LA) e de suas misturas ao gesso. As identificações contidas em cada difratoograma estão descritas na tabela 1. Os números acima dos picos representam os espaçamentos em angstrom com seus respectivos minerais, G – gesso, Mh – maghemita, Gb – gibbsita, Gt – goethita, He – hematita, Qz – quartzo e A – anidrita.

A composição mineralógica da lama vermelha, avaliada por meio da difração de raios-X, segundo Snars et al. (2003), revelou a presença dos minerais muscovita, hematita, goethita, quartzo, calcita, anatase, sodalita, gibbsita e maghemita. Genç et al. (2003) detectaram na lama vermelha a presença de hematita, boehmita, gibbsita, sodalita, quartzo e cancrinita, ao passo que Liu et al. (2007) encontraram, como seus principais constituintes mineralógicos, 41,9% de calcita, 10,9% de perovskite, 6,63% de illita, 7,43% de hematita e 5,27% de magnetita.

À medida que se aumentaram as porcentagens de gesso misturado à lama vermelha, houve uma tendência de aparecer os dois minerais (gesso e anidrita) encontrados nas amostras de gesso (figura 1). Esse fato foi bem evidenciado na presença de 10 e 25% de gesso na mistura, em que se nota o surgimento desses picos nos espaçamentos 7,733; 4,326; 2.899 e 2,094 Å (figura 2).

5.2 pH e condutividade eletrolítica

Os valores de pH e condutividade eletrolítica (CE) determinados durante o período de incubação encontram-se na figura 3. Nota-se que, tanto os valores de pH quanto os de CE tenderam a estabilizar-se aos 10 dias após o início do período de incubação, não sendo verificadas muitas diferenças dessas leituras para as realizadas no vigésimo dia após o início da incubação.

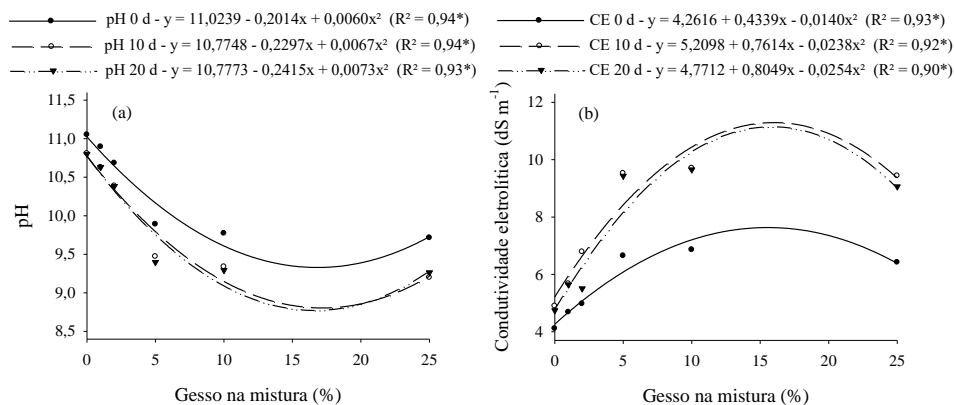


FIGURA 3 Valores de pH (a) e CE (b) durante a incubação em função de doses de gesso misturado ao subproduto da indústria de alumínio. O extrato de leitura foi preparado com 10 cm³ do subproduto para 25 mL de água destilada (relação solo:água de 1:2,5). pH e CE 0 d = leitura realizada no início do período de incubação; pH e CE 10 d = leitura realizada 10 dias após o início da incubação e pH e CE 20 d = leitura realizada 20 dias após o início da incubação. * significativo a 5% de probabilidade pelo teste de F.

Ao final do período de incubação, o pH da lama vermelha pura (0% de gesso misturado à ela) foi de aproximadamente 10,7 (figura 3), mostrando o caráter alcalino desse material. Costa et al. (2009), submetendo a lama vermelha à análise padrão de fertilidade do solo a fim de usá-la como um substrato, verificaram que o seu alto valor de pH ($10,0 \pm 0$) e a alta concentração de sódio ($27526,4 \pm 624,5 \text{ mg dm}^{-3}$) não permitiriam o desenvolvimento da grande maioria das plantas cultivadas. Os autores ressaltaram também que a pobreza desse material em nutrientes limita mais ainda o seu uso como substrato.

O alto valor de pH da lama vermelha tem sido relatado por vários autores (Wong & Ho, 1993; Ippolito et al., 2005; Liu et al., 2007; Silva Filho et al., 2007). Segundo Lin et al. (2002), a natureza alcalina desse material faz com que ele tenha um grande potencial para a neutralização de meios ácidos.

Estudos nos quais se avaliam a capacidade de neutralização da acidez da lama vermelha por meio de titulações com HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, concluíram que o amenizante teve capacidade de neutralizar aproximadamente $10 \text{ mol H}^+ \text{ kg}^{-1}$, sendo essa neutralização reduzida à medida que aumenta o tempo de estocagem da lama vermelha. Essa diminuição do poder neutralizante do amenizante em questão foi atribuída, segundo os autores, à remoção parcial do NaOH da lama vermelha com o passar do tempo de armazenamento (Liu et al., 2007).

O valor de condutividade eletrolítica (CE) da lama vermelha pura, no final do período de incubação, ficou em torno de $4,8 \text{ dS m}^{-1}$. Diversos valores para a CE têm sido reportados na literatura. Os autores Ippolito et al. (2005), Wong & Ho (1993) e Liu et al. (2007) determinaram, na lama vermelha, valores de CE de 3,77; 3,92 e $20,3 \text{ dS m}^{-1}$, respectivamente. Entretanto, a comparação desses valores com o encontrado no presente trabalho é subjetiva, visto que, nesses estudos, não se conhece a metodologia realizada para a leitura da CE.

Ainda na figura 3, nota-se que, à medida que se aumentaram as doses de gesso misturado à lama vermelha, o pH diminuiu e a CE aumentou, ambos de forma quadrática. Resultados semelhantes foram encontrados por Wong & Ho (1993). Esses autores atribuíram que a redução no valor do pH seria devido à precipitação de hidróxidos e carbonatos de cálcio (Ca) e que o aumento da CE, dado pelo incremento da porcentagem de gesso misturado à lama vermelha, seria devido a um excesso de Ca na solução, o que aumentaria a quantidade de íons presentes no sistema. Vale ressaltar que embora a formação de hidróxidos e carbonatos de Ca seja possível, não foi observado, neste estudo, pico evidente desses minerais nos difratogramas de raios-X das misturas (figura 2).

A condutividade eletrolítica reduziu-se nas maiores doses de gesso (figura 3). Esse resultado foi encontrado porque quanto maior a quantidade de gesso, menor é a quantidade de lama vermelha e, conseqüentemente, menor é o teor de Na existente na mistura. Além disso, isso pode estar associado ao fato de o excesso de cálcio e sulfato favorecer a precipitação de alguns íons, pois, de acordo com Costa et al. (2008), em altos valores de pH, a precipitação iônica é mais facilitada.

Um experimento foi realizado a fim de verificar o potencial de quatro amenizantes químicos em reduzir o pH e o conteúdo de Na da lama vermelha. Este estudo revelou que o gesso (um dos amenizantes testados), quando misturado à lama vermelha, possui um bom potencial para reduzir tanto o pH quanto o conteúdo de Na desta (Ippolito et al., 2005).

Os valores de pH e condutividade eletrolítica (CE) do lixiviado coletado no final do período de incubação encontram-se na figura 4. Observa-se que tanto o pH quanto a CE tiveram comportamentos semelhantes aos observados na figura 3, porém, os valores de CE do lixiviado foram aproximadamente três vezes maior que os observados durante a incubação.

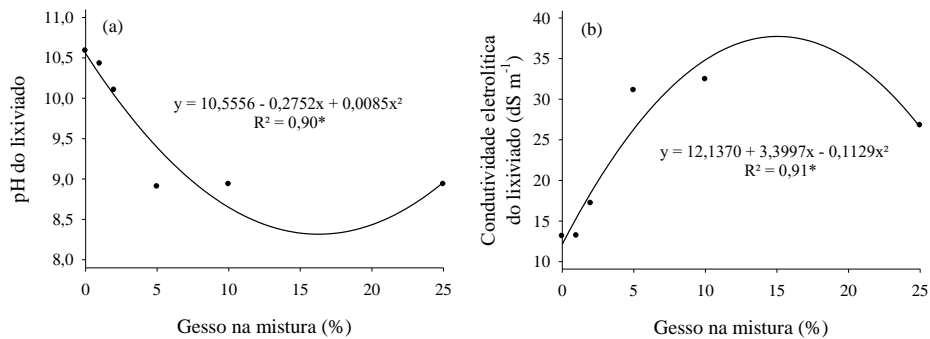


FIGURA 4 Valores de pH (a) e CE (b) do lixiviado coletado no final da incubação em função de doses de gesso misturado ao subproduto da indústria de alumínio. * significativo a 5% de probabilidade pelo teste de F.

A explicação de a condutividade eletrolítica do lixiviado ser maior, quando comparada às leituras efetuadas no decorrer do período de incubação, provavelmente está relacionada à relação solo (subproduto):água utilizada. No decorrer da incubação, as leituras de CE dos subprodutos foram feitas na relação solo:água 1:2,5 (10 cm³ de subproduto para 25 mL de água destilada). Para as leituras no lixiviado, não foram preparados extratos como anteriormente, somente foi forçada, por meio de adição de água, a sua percolação. Conclui-se, dessa forma, que a quantidade de água adicionada para ocasionar a lixiviação foi, em proporção, menor que 1:2,5, porém, suficiente para lixiviar uma alta quantidade de Na, concentrando-o e, conseqüentemente, aumentando a CE.

Bertocchi et al. (2006) misturaram a lama vermelha e cinzas com rejeito de mina contaminado com a finalidade de verificar o poder alcalinizante desses materiais. Os autores concluíram que, na coluna contendo o rejeito contaminado, o pH variou de 1,94 a 3,03; na coluna que tinha presente a lama vermelha, o pH variou de 4,8 a 6,9 e, quando o rejeito de mina foi misturado com cinzas, a variação de pH foi de 5,7 a 7,6.

Estudos em que se avaliou o efeito do calcário, beringita e lama vermelha na redução da mobilidade e disponibilidade de elementos-traço concluíram que a aplicação de 2% de lama funcionou tão bem quanto a aplicação de 5% de calcário. Entretanto, os lixiviados do tratamento com lama vermelha tiveram sua condutividade eletrolítica aumentada devido à alta quantidade de NaOH presente nesse material (Lombi et al., 2002).

5.3 Adsorção e dessorção de arsênio

A distribuição das espécies de arsênio com as respectivas quantidades adicionadas do elemento e valores de pH das suspensões encontram-se na tabela 4. Observa-se que os valores de pH foram diminuídos com o aumento da percentagem de gesso misturado à lama vermelha, variando para a concentração de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de As, de 10,36 a 9,13 nos adsorventes 100% LA e 75% LA + 25% G, respectivamente. Nota-se, ainda, para todos os adsorventes, que o pH abaixou com o incremento na concentração de As adicionada.

Com relação às espécies de As, à medida que se aumentou a concentração adicionada do metal, foram observados pequenos incrementos nas formas H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-} , ao passo que a espécie AsO_4^{3-} foi diminuída. Esse mesmo comportamento com as diferentes espécies de As foi também verificado com o aumento da percentagem de gesso misturado à lama vermelha. Apesar de existir as três espécies na especiação, mais de 90% do arsênio, em todos os adsorventes, encontram-se na forma de HAsO_4^{2-} , o que pode ser explicado pelas constantes de dissociação do ácido arsênico ($\text{pK}_1 = 2,24$; $\text{pK}_2 = 6,94$; $\text{pK}_3 = 11,5$) (McBride, 1994).

TABELA 4 Distribuição das espécies de As de acordo com a concentração adicionada do metal (As adc) e o pH da suspensão, estimadas pelo Visual Minteq (Gustaffson, 2007)

Subproduto	As adc ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	pH	Espécies de As (%)		
			AsO_4^{3-}	HAsO_4^{2-}	H_2AsO_4^-
100% LA	100	10,36	6,33	93,64	0,03
	380	10,19	4,43	95,53	0,04
	1.300	9,80	1,93	97,97	0,10
99% LA + 1% G	100	10,25	5,15	94,81	0,03
	380	10,09	3,66	96,28	0,05
	1.300	9,58	1,21	98,63	0,17
98% LA + 2% G	100	10,14	4,16	95,79	0,04
	380	9,92	2,58	97,35	0,07
	1.300	9,36	0,75	98,98	0,27
95% LA + 5% G	100	9,59	1,30	98,55	0,16
	380	9,40	0,85	98,91	0,24
	1.300	8,93	0,30	98,99	0,70
90% LA + 10% G	100	9,34	0,80	98,93	0,27
	380	9,22	0,61	99,04	0,35
	1.300	8,74	0,21	98,76	1,03
75% LA + 25% G	100	9,13	0,59	99,02	0,39
	380	8,97	0,41	99,03	0,56
	1.300	8,34	0,10	97,57	2,33

Genç et al. (2003) mencionaram que a espécie de As predominantemente encontrada em pH 6,3 é H_2AsO_4^- . Os mesmos autores ressaltaram que, em valores de pH entre 7,1 a 11,5, HAsO_4^{2-} é a forma do metal mais encontrada, sendo esse fato evidenciado no presente trabalho, visto que os valores de pH obtidos em todos os adsorventes e concentrações de As enquadram-se dentro da faixa de pH descrita acima.

A formação ou não de precipitados de sais de arsenato não foi descrita na tabela 4, porém, na análise de especiação de todos os adsorventes, 100% dos elementos estavam dissolvidos, ou seja, nenhum precipitado foi formado. Esse fato permite concluir que, apesar do elevado pH encontrado em suspensão, a

precipitação de arsenato de cálcio não constitui uma barreira para a interpretação dos resultados de adsorção.

As equações linearizadas de Langmuir e Freundlich para a adsorção de arsênio na lama vermelha e suas misturas com o gesso, com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), encontram-se nas figuras 5 e 6, respectivamente. Nota-se, pelos coeficientes de determinação das equações linearizadas, que os resultados de adsorção ajustaram-se bem aos dois modelos, sendo observado, no geral, um melhor ajuste dos dados ao modelo de Freundlich. Genç-Fuhrman et al. (2005), verificando a capacidade de remoção de arsênio pela lama vermelha tratada com água do mar (Bauxsol), encontraram altos coeficientes de determinação para o ajuste dos dados de adsorção ao modelo de Langmuir, único testado no trabalho.

Estudos visando avaliar a possibilidade de utilização da lama vermelha, na sua forma original e ativada, como um adsorvente para a remoção de nitrato, foram realizados por Cengeloglu et al. (2006). Esses autores ajustaram os dados de adsorção aos modelos de Langmuir e Freundlich e verificaram que, para a lama vermelha ativada, a isoterma de Langmuir proporcionou um melhor ajuste (R^2), enquanto, para a lama vermelha na sua forma original, a isoterma de Freundlich, como verificado neste trabalho, foi a que melhor representou os dados de adsorção.

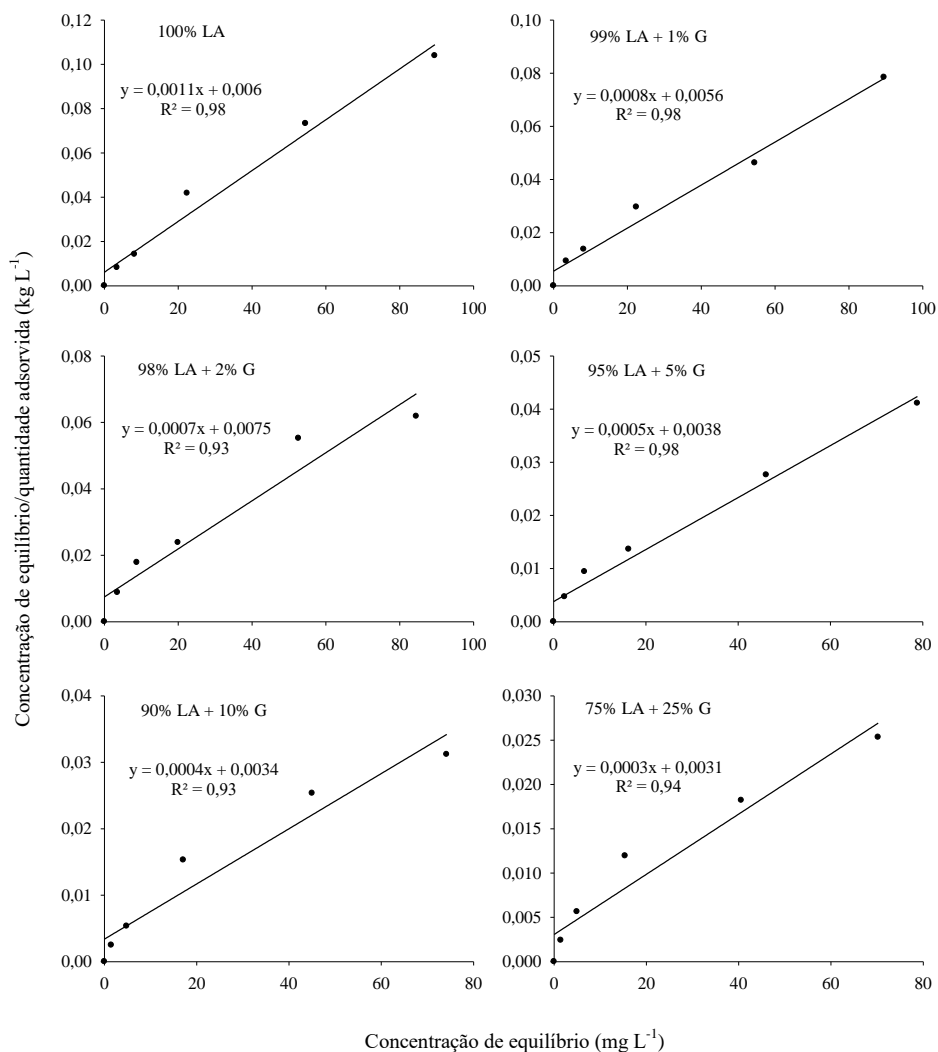


FIGURA 5 Linearizações da equação de Langmuir obtidas por meio dos resultados de adsorção de arsênio na lama vermelha e suas misturas ao gesso. As descrições das identificações dos adsorventes encontram-se na tabela 1.

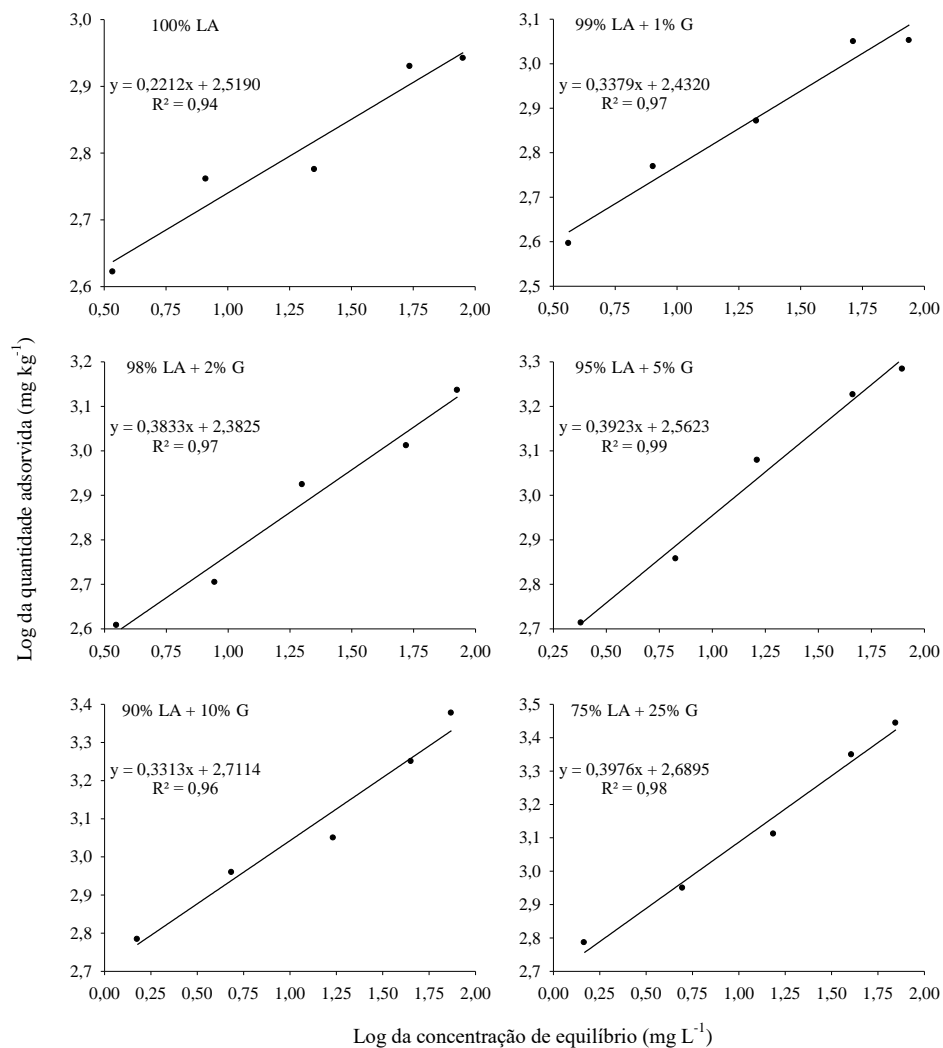


FIGURA 6 Linearizações da equação de Freundlich obtidas por meio dos resultados de adsorção de arsênio na lama vermelha e suas misturas ao gesso. As descrições das identificações dos adsorventes encontram-se na tabela 1.

Os parâmetros K_L e $b_{máx}$ da isoterma de Langmuir e K_F e n da isoterma de Freundlich estão apresentados na tabela 5. Observa-se que a capacidade máxima de adsorção de As ($b_{máx}$) estimada pelo modelo de Langmuir aumentou com o aumento da porcentagem de gesso misturado à lama vermelha, variando de 909 mg kg⁻¹ na lama vermelha pura para 3333 mg kg⁻¹ na mistura de 75% de lama vermelha com 25% de gesso.

TABELA 5 Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção de arsênio nos diferentes adsorventes estudados.

Subprodutos	Langmuir ⁽¹⁾		Freundlich ⁽²⁾	
	$b_{máx}$ (mg kg ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	n	k_F (L kg ⁻¹)
100 % LA	909	0,180	4,52	330,37
99 % LA + 1 % G	1250	0,143	2,96	270,40
98 % LA + 2 % G	1428	0,093	2,61	240,99
95 % LA + 5 % G	2000	0,132	2,55	364,75
90 % LA + 10 % G	2500	0,118	3,02	514,04
75 % LA + 25 % G	3333	0,097	2,52	488,65

⁽¹⁾ Linearização da equação de Langmuir: $y = a + bx$, sendo $y = Ce/q$, $a = 1/K_L b_{máx}$, $b = 1/b_{máx}$ e $x = Ce$. ⁽²⁾ Linearização da equação de Freundlich: $y = a + bx$, sendo $y = \log q$, $a = \log k_F$, $b = 1/n$ e $x = \log Ce$;

Altundogan et al. (2002), estudando a adsorção de arsenato pela lama vermelha, concluíram que a capacidade máxima de adsorção do elemento estimada pelo modelo de Langmuir foi de 6,86 µmol g⁻¹, o que corresponde a 514 mg kg⁻¹. Outros autores, também avaliando a retenção de arsênio pelo mesmo material, verificaram que 6,08 µmol g⁻¹ (456 mg kg⁻¹) foi a quantidade máxima que o subproduto adsorveu do elemento (Genç et al., 2003).

Percebe-se que os valores de capacidade máxima de adsorção de arsênio citados anteriormente são menores que o valor encontrado para a lama vermelha no presente trabalho (909 mg kg⁻¹). No entanto, a comparação desses valores não constitui um bom parâmetro para avaliar a eficiência da lama vermelha em reter o elemento, pois a relação solo:solução final, o pH e a concentração inicial

adicionada de As podem e sofrem variações nos diferentes trabalhos que envolvem adsorção.

O parâmetro K_F da isoterma de Freundlich corresponde à capacidade de saturação da superfície do adsorvente em estudo (Cengeloglu et al., 2006). Esses autores definem a constante n dessa isoterma como um parâmetro empírico. Porém, de acordo com Sparks (1995), o valor de n separa o coeficiente de distribuição (K_d) do parâmetro K_F , sendo esse último igual ao K_d , quando $n = 1$. Contudo, a comparação desses parâmetros (K_F e K_d) somente é pertinente quando a quantidade adsorvida é aumentada de forma proporcional (seguindo uma reta) com o aumento da concentração de equilíbrio, ou seja, quando n é igual a um, fato esse não observado no presente trabalho.

Os valores de n encontrados em todos os adsorventes que receberam gesso foram semelhantes, variando de aproximadamente 2,5 a 3,0 (tabela 5). Para esses adsorventes, nota-se que à medida que se aumentaram as porcentagens de gesso em misturas com a lama vermelha, o K_F tendeu a se aumentar, o que demonstra o efeito positivo do gesso em aumentar a afinidade da superfície adsorvente pelo adsorvato.

Os valores de K_d determinados em todos adsorventes e com todas as concentrações de As estão descritos na tabela 6. Observa-se que os valores de K_d aumentaram com o incremento da porcentagem de gesso nos adsorventes e que eles foram diminuídos com o aumento da concentração adicionada de arsênio.

Por um lado, o fato de o incremento da porcentagem de gesso nos adsorventes aumentar o valor de K_d comprova o efeito positivo da presença do gesso na adsorção de As, pois, valores de K_d mais altos significam que o adsorvente possui maior afinidade com o adsorbato. Por outro lado, e tendo em vista que o K_d refere-se à relação entre a quantidade adsorvida e a concentração de equilíbrio, a diminuição do K_d com o aumento da concentração de As

adicionada é devida à saturação da superfície do adsorvente, pois nota-se, para todos os adsorventes, que à medida que se têm aumentos proporcionais na concentração de equilíbrio, verificam-se aumentos cada vez menores na quantidade adsorvida (figura 7).

TABELA 6 Coeficientes de distribuição determinados nos adsorventes

Adsorventes	Concentrações adicionadas de arsênio ($\mu\text{mol L}^{-1}$)					
	0	100	185	380	840	1.300
	-----L kg ⁻¹ -----					
100% LA	-	121,98	70,63	26,57	15,61	9,15
99% LA + 1% G	-	108,06	73,18	35,44	21,65	12,95
98% LA + 2% G	-	114,40	57,25	42,01	19,52	16,18
95% LA + 5% G	-	214,61	106,94	73,54	36,50	24,37
90% LA + 10% G	-	404,00	187,62	65,44	39,50	32,10
75% LA + 25% G	-	415,42	178,42	83,79	55,00	39,51

As quantidades adsorvidas de arsênio obtidas experimentalmente e estimadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich estão descritas na figura 7. Observa-se que houve um incremento na quantidade de arsênio adsorvido com o aumento da concentração do adsorbato para todos os adsorventes testados. Verifica-se ainda que à medida que se aumentaram as porcentagens de gesso misturado à lama vermelha, as quantidades adsorvidas, estimadas tanto pela isoterma de Langmuir como pela de Freundlich, foram progressivamente aumentadas.

Trabalhos envolvendo o efeito dos íons Ca^{2+} , Cl^- e HCO_3^- na remoção de arsenato pela lama vermelha tratada com água do mar (Bauxsol) revelaram que a presença do HCO_3^- diminui a eficiência de remoção do elemento, a do Cl^- não possui efeito significativo nessa remoção, ao passo que a inserção do Ca^{2+} no sistema aumentou consideravelmente a adsorção do As (Genç et al., 2003). Com relação aos ânions, os autores concluíram que ocorre uma competição entre o bicarbonato e o arsenato, fato esse não observado na presença do cloreto. O

aumento da adsorção causado pelo cálcio foi atribuído ao fato de que ele altera o balanço de cargas do adsorvente, diminuindo as negativas. Os autores mencionaram ainda que esse efeito do Ca^{2+} na remoção do arsênio pode até explicar o fato de a lama vermelha tratada com água do mar (Bauxsol) adsorver mais As, quando comparada à lama vermelha original, visto que esta última é deficiente em cálcio (Altundogan et al., 2000).

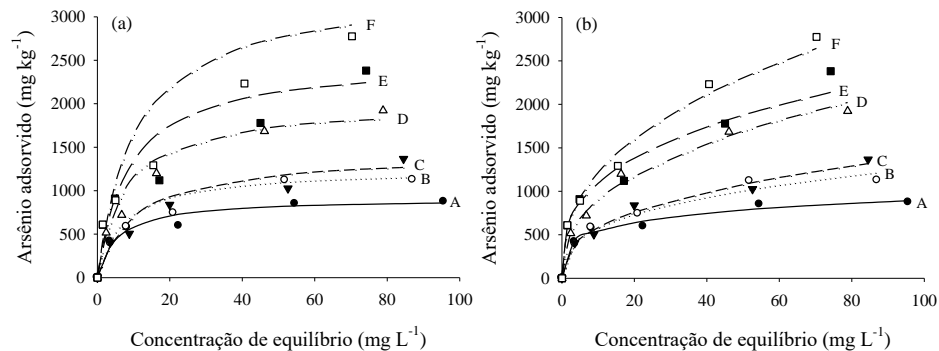


FIGURA 7 Arsênio adsorvido (mg kg^{-1}) na lama vermelha e suas misturas ao gesso em função da concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}) para diferentes concentrações adicionadas do elemento. Os pontos indicam dados experimentais observados em triplicata e as linhas foram obtidas por meio das equações de Langmuir (a) e Freundlich (b). As letras após as linhas referem-se aos adsorventes, sendo A = 100% LA; B = 99% LA + 1% G; C = 98% LA + 2% G; D = 95% LA + 5% G; E = 90% LA + 10% G e F = 75% LA + 25% G, conforme descritos na tabela 1.

Wilkie & Hering (1996), avaliando o efeito do sulfato e do cálcio na adsorção de arsênio em óxidos-hidróxidos de ferro (HFO), observaram que a presença do Ca aumentou a retenção de arsenato pelos materiais adsorventes. Eles concluíram que a adição do cálcio aumentou a quantidade de cargas positivas, favorecendo, portanto, a adsorção de ânions (e.g., arsenato) e verificaram ainda que a densidade de cargas da superfície permaneceu positiva

em valores de pH de 6 – 11, com a presença de 3 mmol L⁻¹ de Ca. Com relação ao efeito do sulfato, os autores notaram que, em baixas concentrações, ele não interfere na remoção de As, porém, com a presença de 2,6 e 10 mmol L⁻¹ de SO₄²⁻, houve um decréscimo significativo na adsorção do arsenato.

Outro experimento comprovando o efeito positivo do cálcio na adsorção de arsênio foi conduzido por Smith et al. (2002). Trabalhando com quatro solos (2 Alfisols, 1 Vertisol e 1 Oxisol), eles encontraram incrementos na retenção do metal com a presença de Ca, o qual ocasionou mudanças nas cargas superficiais características dos solos, aumentando as cargas positivas e conseqüentemente melhorando a capacidade dos solos em fixar o arsênio.

Em trabalhos nos quais se aborda a influência do tipo de eletrólito (Ca(NO₃)₂ ou NaNO₃) na adsorção de arsenato em caulinita, evidenciaram-se aumentos da adsorção na presença do cálcio (Cornu et al., 2003). Os autores mencionaram que o Ca⁺² pode formar pontes entre a superfície negativa da caulinita e o ânion arsenato, o que poderia estar incrementando a adsorção de As pela caulinita quando o eletrólito Ca(NO₃)₂ foi utilizado.

A eficiência da utilização do gesso em misturas com a lama vermelha para a adsorção de As certamente foi conseguida pela presença do Ca. O efeito positivo desse íon, na retenção de As, foi proporcionalmente superior ao efeito negativo da competição do sulfato com o arsenato. Além disso, estudos verificando o efeito da competição de ânions na adsorção de As pela lama vermelha ativada concluíram que a presença do sulfato não alterou a quantidade adsorvida pelo material (Genç-Fuhrman et al., 2004).

As quantidades dessorvidas de arsênio (mg kg⁻¹) aumentaram com o incremento das concentrações adicionadas do elemento (figura 8). Observa-se que o As dessorvido aumentou das menores para as maiores porcentagens de gesso utilizado nos materiais adsorventes. Esses resultados não se constituem em um bom parâmetro para comparar qual adsorvente possui maior capacidade de

permanecer com o metal retido, pois a quantidade adsorvida do mesmo também foi diferente nos amenizantes testados. Nesse contexto, na figura 9 retrata-se o percentual de As desorvido, o qual foi calculado em relação à quantidade adsorvida do elemento.

O percentual de As desorvido verificado na lama vermelha pura foi maior que o percentual encontrado nesta quando o gesso esteve presente (figura 9). Com esse fato evidencia-se que a presença do gesso, além de aumentar as quantidades adsorvidas do arsênio, faz com que maiores porcentagens dessas permaneçam retidas aos adsorventes. O gesso adicionado à lama vermelha nas proporções de 1, 2 e 5% originou os melhores adsorventes no que diz respeito à capacidade de manter o arsênio retido.

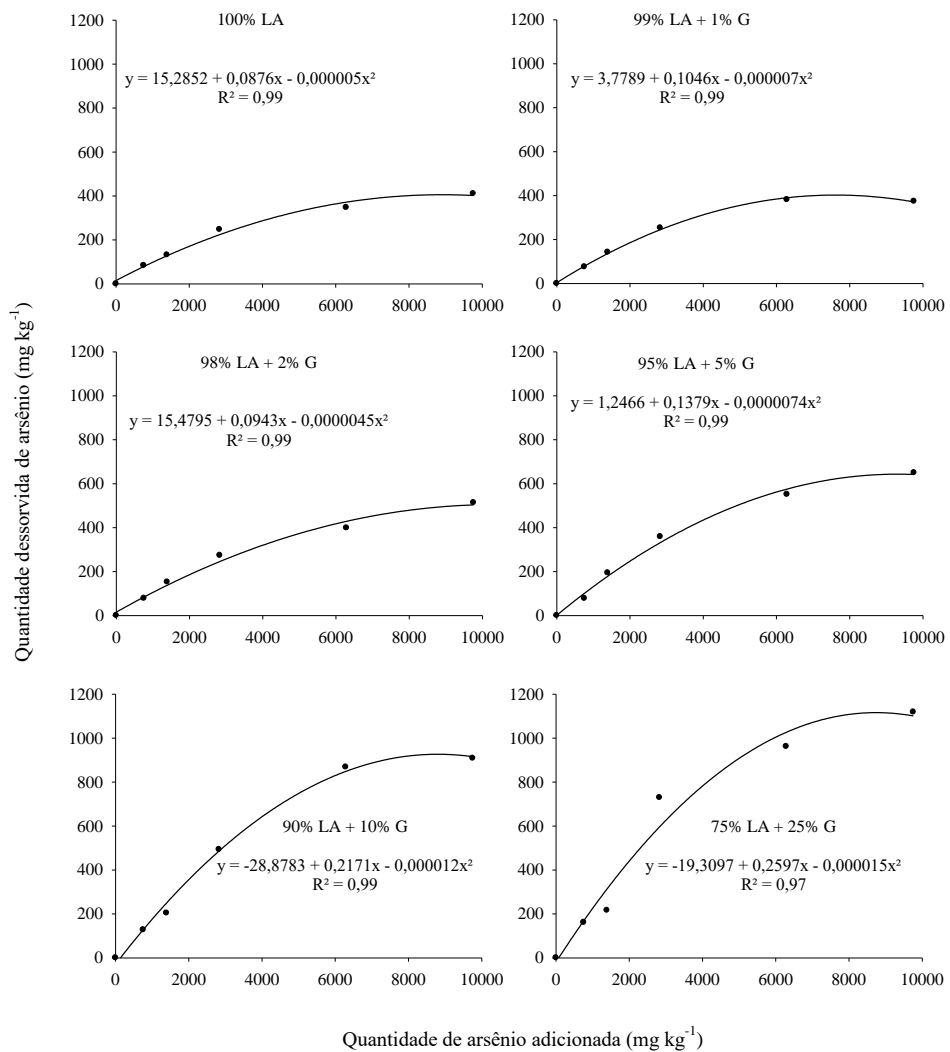


FIGURA 8 Arsênio desorvido (mg kg⁻¹) na lama vermelha e suas misturas ao gesso em função das concentrações do elemento adicionadas na adsorção (mg kg⁻¹). As descrições das identificações dos adsorventes encontram-se na tabela 1.

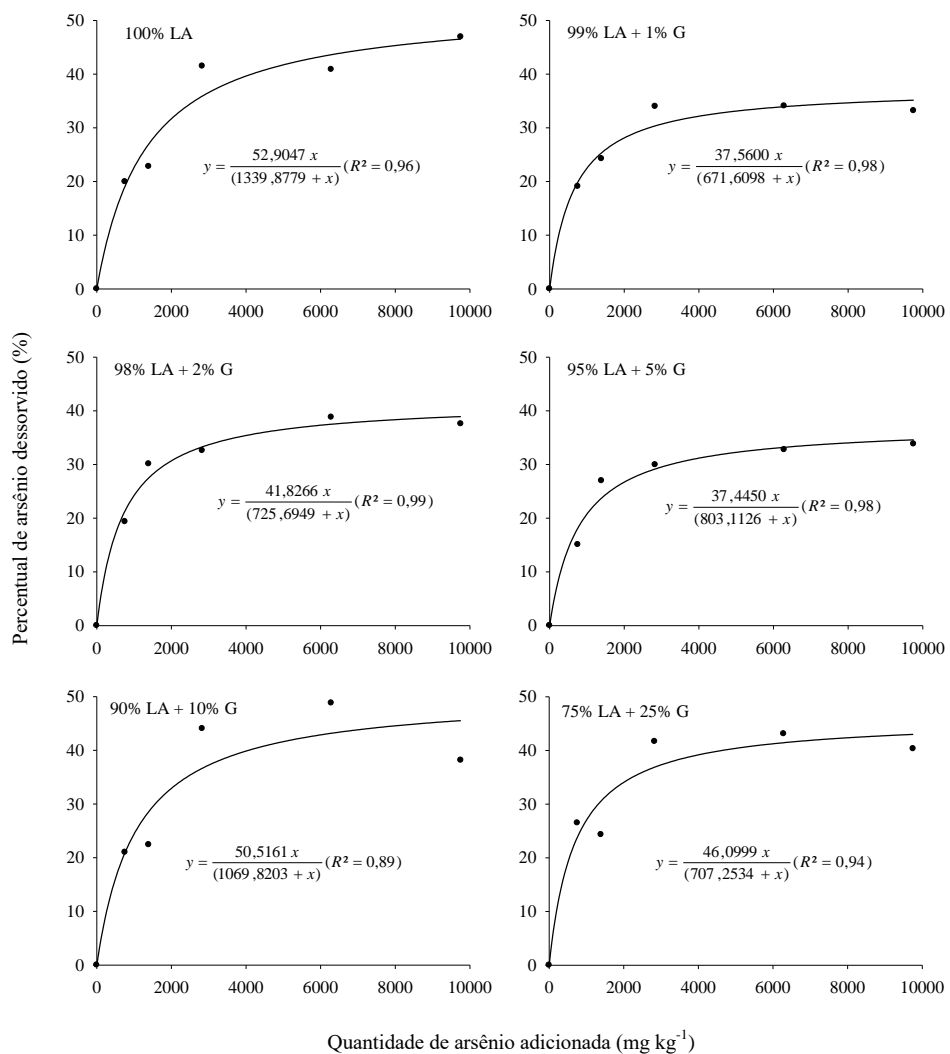


FIGURA 9 Percentual de arsênio desorvido na lama vermelha e suas misturas ao gesso em função das concentrações do elemento adicionadas na adsorção (mg kg^{-1}). As descrições das identificações dos adsorventes encontram-se na tabela 1.

6 CONCLUSÕES

As quantidades semitotais de arsênio determinadas nas amostras de gesso e lama vermelha foram pequenas, o que permite o seu uso em áreas contaminadas, sem causar contaminação do solo pelo arsênio.

À medida que se aumentaram as porcentagens de gesso em misturas com a lama vermelha, o pH dessas misturas foi diminuído, ao passo que a condutividade eletrolítica foi aumentada até determinado valor.

A lama vermelha demonstrou ser um material rico em óxidos, constituindo-se em um bom adsorvente de ânions, especificamente o arsenato.

A capacidade máxima de adsorção de arsênio estimada pelo modelo de Langmuir foi aumentada com o incremento da quantidade de gesso contida nos adsorventes.

O gesso teve efeito positivo sobre a adsorção de arsênio pela lama vermelha, sendo as quantidades adsorvidas do metal aumentadas com o aumento das porcentagens deste.

O percentual de arsênio desorvido foi maior na lama vermelha, quando comparado com os demais tratamentos que receberam gesso.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY.

Cercla priority list of hazardous substances. Atlanta: ATSDR, 2007.

Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/07list.html>>. Acesso em: 21 dez. 2009.

ALLOWAY, B. J. The origin of heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy metals in soils.** New York: J. Wiley, 1990. p. 29-39.

ALTUNDOGAN, H. S.; ALTUNDOGAN, S.; TUMEN, F.; BILDIK, M. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. **Waste Management**, Oxford, v. 22, p. 357-363, 2002.

ALTUNDOGAN, H. S.; ALTUNDOGAN, S.; TUMEN, F.; BILDIK, M. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. **Waste Management**, Oxford, v. 20, n. 8, p. 761-767, 2000.

BAIRD, C. **Química Ambiental.** 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 621 p.

BERTOCCHI, A. F.; GHIANI, M.; PERETTI, R.; ZUCCA, A. Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 134, p. 112-119, 2006.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 27**, de 5 de junho de 2006. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=16951>>. Acesso em: 17 dez. 2009.

BRUNORI, C.; CREMISINI, C.; MASSANISSO, P.; PINTO, V.; TORRICELLI, L. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 117, n. 1, p. 55-63, Jan. 2005.

CAMPOS, M. L.; GUILHERME, L. R. G.; LOPES, R. S.; ANTUNES, A. S.; MARQUES, J. J. G. S. M.; CURI, N. Teor e capacidade máxima de adsorção de arsênio em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 31, p. 1311-1318, 2007.

CENGELÖGLU, Y.; TOR, A.; ERSOZ, M.; ARSLAN, G. Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. **Separation Purification Technology**, v. 51, p. 374-378, 2006.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 375 de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>>. Acesso em: 26 jan. 2010.

CORNU, S.; BREEZE, D.; SAADA, A.; BARANGER, P. The influence of pH, electrolyte type, and surface coating on arsenic (V) adsorption onto kaolinites. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 67, p. 1127-1132, 2003.

COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; LOPES, G.; VISIOLI, E. L.; OLIVEIRA, L. C. A. Caracterização de subproduto da indústria de alumínio e seu uso na retenção de cádmio e chumbo em sistemas monoelementares. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 868-874, 2009.

COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; OLIVEIRA, L. C. A.; VISIOLI, E. L.; LOPES, G. Subproduto da indústria de alumínio como amenizante de solos contaminados com cádmio e chumbo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 32, p. 2533-2546, 2008.

DANTAS, H. F.; MENDES, R. A. S.; PINHO, R. D.; SOLEDADE, L. E. B.; PASKOCIMAS, C. A.; LIRA, B. B.; SCHWARTZ, M. O. E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, L. M. G. Characterization of gypsum using TMDSC. **Journal of Thermal Analysis and Colorimetry**, Dordrecht, v. 87, n. 3, p. 691-695, 2007.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa em Solos, 1997. 212 p.

FERREIRA, D. F. Análises estatísticas por meio do Sisvar para Windows versão 4.0. In: REUNIÃO ANUAL DA REGIÃO BRASILEIRA DA SOCIEDADE INTERNACIONAL DE BIOMETRIA, 45., 2000, São Carlos. **Anais...** São Carlos: UFSCAR, 2000. p.255-258.

GENÇ-FUHRMAN, H.; BREGNHOJ, H.; McCONCHIE, D. Arsenate removal from water using sand-red mud columns. **Water Research**, New York, v. 39, p. 2944-2954, 2005.

GENÇ-FUHRMAN, H.; TJELL, J. C.; McCONCHIE, D. Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Bauxsol). **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 271, p. 313-320, 2004.

GENÇ, H.; TJELL, J. C.; McCONCHIE, D.; SCHUILING, O. Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 264, p. 327-334, 2003.

GUPTA, V. K.; SHARMA, S. Removal of cadmium and zinc from aqueous solutions using red mud. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 36, n. 16, p. 3612-3617, Aug. 2002.

GUSTAFFSON, J. P. **Visual Minteq, ver. 2.6**. 2007. Disponível em: <<http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>>. Acesso em: 28 dez. 2009. Software.

IPPOLITO, J. A.; REDENTE, E. F.; BARBARICK, K. A. Amendment effects on pH and salt content of bauxite residue. **Soil Science**, Baltimore, v. 170, n. 10, p. 832-841, 2005.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis: advanced course**. Madison: Prentice-Hall, 1979. 895 p.

KAZILIUNAS, A.; LESKEVICIENE, V.; VEKTARIS, B.; VALANCIUS, Z. The study of neutralization of the dihydrate phosphogypsum impurities. **Ceramics**, London, v. 50, n. 3, p. 178-184, 2006.

LIN, C.; CLARK, M. W.; McCONCHIE, D.; LANCASTER, G.; WARD, N. Effects of bauxsolTM in the immobilization of soluble acid and environmentally significant metals in acid sulfate soils. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 40, p. 556-563, 2002.

LIU, Y.; LIN, C.; WU, Y. Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 146, p. 255-261, 2007.

LOMBI, E.; ZHAO, F. J.; ZHANG, G.; SUN, B.; FITZ, W.; ZHANG, H.; McGRATH, S. P. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 118, n. 3, p. 435-443, 2002.

LÓPEZ, E.; SOTO, B.; ARIAS, M.; NÚÑEZ, A.; RUBINOS, D.; BARRAL, M. T. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. **Water Research**, New York, v. 32, n. 4, p. 1314-1322, 1998.

MANDAL, B. K.; SUZUKI, K. T. Arsenic around the world: a review. **Talanta**, Oxford, v.58, p. 201-235, 2002.

McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.

PARK, S.; JUN, B. Improvement of red mud polymer-matrix nanocomposites by red mud surface treatment. **Journal of Colloid and Interface**, New York, n. 284, p. 204-209, 2005.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 2, p. 322-338, 2007.

SMITH, E.; NAIDU, R.; ALSTON, A. M.; Chemistry of inorganic arsenic in soils: II. Effects of phosphorus, sodium, and calcium on arsenic sorption. **Journal Environmental Quality**, Madison, v. 31, p. 557-563, 2002.

SNARS, K.; GILKES, R.; HUGHES, J. Effect of soils amendment with bauxite Bayer process residue (red mud) on availability of phosphorus in very sandy soils. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 41, n. 6, p. 1229-1241, 2003.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego, Academic Press, 1995. 267 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. In: **SW-846**: test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods. Washington: Environmental Protection Agency, 1998. p. 1-20.

VETTORI, L. **Métodos de análise de solos**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura-Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24 p. (Boletim Técnico, 7).

WILKIE, J. A.; HERING, G. J. Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. **Colloids and Surfaces**, Amsterdam, v. 107, p. 97-110, 1996.

WONG, J. W. C.; HO, G. E. Use of waste gypsum in the revegetation on red mud deposits: greenhouse study. **Waste Management & Research**, London, v. 11, p. 249-256, 1993.

CAPÍTULO 3

GESSO AGRÍCOLA COMO ADJUVANTE DA LAMA VERMELHA NA NEUTRALIZAÇÃO DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA

1 RESUMO

A drenagem ácida de mina (DAM) é considerada um dos problemas ambientais mais graves associado à extração mineral, estando geralmente relacionada com as atividades de mineração em áreas com presença de minerais sulfetados. Atualmente, vários materiais alcalinos estão sendo testados como neutralizantes da acidez provocada pela DAM nessas áreas. No presente estudo objetivou-se caracterizar quimicamente dois substratos coletados em áreas de mineração de ouro e avaliar o potencial de neutralização de um substrato ácido, por meio do uso de diferentes doses de lama vermelha (LA), cimento *portland* (CP) e de uma mistura de 75% de lama vermelha com 25% de gesso (LAG). Foram coletados dois substratos na área de mineração de ouro em Paracatu, MG, sendo eles denominados de estéril – principal alvo de estudo devido à possibilidade de ocorrência da DAM – e, reserva particular de patrimônio natural (RPPN), o qual foi coletado em uma área de reserva da mina e usado no presente trabalho como uma referência de uma área sob condições nativas. Nesses substratos, foram realizadas análises de fertilidade de solo e digestão em forno de micro-ondas. Posteriormente, os amenizantes LA, LAG e CP foram misturados ao substrato estéril nas seguintes proporções: 0, 1, 3, 6, 9 e 12% em massa. Essas misturas e o RPPN puro foram colocados para incubar por um período de 30 dias, sendo, durante esse período, feitos acompanhamentos no pH, o qual foi estabilizado ao trigésimo dia de incubação. No final da incubação, além de pH, foi realizada também uma leitura de condutividade eletrolítica (CE) nos substratos (relação substrato: água 1:2,5). Posteriormente, foram coletados lixiviados, sendo nesses feitas leituras de pH, CE e concentração de Na. Foi constatado que o estéril apresenta elevados teores de Fe, S e As e baixo valor de pH. Os amenizantes estudados apresentaram potencial para a neutralização da acidez, destacando-se o cimento *portland*. À medida que se aumentaram as doses dos amenizantes, além do pH, a CE e a concentração de Na foram também incrementadas, exceto a CE com o amenizante CP, a qual foi diminuída com o aumento na dose do amenizante.

2 ABSTRACT

Acid mine drainage (AMD) is considered one of the most serious environmental problems associated with mining activities and is frequently found in areas containing sulfide-bearing minerals. Several alkaline materials are currently being tested as neutralizing agents for the acidity caused by AMD in these areas. The present study aimed to characterize two substrates collected in a gold mining area, and to assess the neutralization potential of an acidic substrate by using different doses of red mud (RM), Portland cement (PC) and a mixture of 75% red mud + 25% phosphogypsum (RMG). The two substrates were collected in a gold mining area located in Paracatu, Minas Gerais State, Brazil. One substrate is called sterile – the major focus of this study because of the possibility of AMD occurrence – and the other is a reference sample taken from a Private Natural Reserve (hereafter called RPPN). These substrates were analyzed for soil fertility and microwave digested for semi total analyses. After that, the amendments RM, RMG, and PC were mixed with the acidic substrate (sterile) in the following proportions: 0, 1, 3, 6, 9 and 12% by weight. These mixtures along with the RPPN were incubated and tested regularly for pH to determine the end of the incubation period, which lasted for 30 days. At the end of incubation, pH, as well as electrolytic conductivity (EC) were measured in all substrates using a substrate:water ratio of 1:2.5. Leachates collected at the end of the incubation were also tested for pH and EC, as well as for their Na concentration. Results showed high concentrations of Fe, S, and As and a low value of pH for the acidic substrate (sterile). All amendments, especially the CP, showed a potential for neutralizing the acidity in the sterile substrate. Increasing the doses of all amendments caused pH, EC, and Na concentration to increase, except for EC measured in the CP-amended substrate, which decreased upon increasing the dose of the amendment.

3 INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento da agricultura, dos centros urbanos e das atividades industriais e de mineração vem aumentando a produção de resíduos, os quais podem vir a constituir fontes de contaminação ambiental. Nesse contexto, atenção especial tem sido destinada para a poluição do solo nos últimos anos, pois esse problema apresenta sérios riscos à saúde humana e à qualidade do ambiente (Guilherme, 1999).

Apesar dos diversos benefícios advindos dos materiais oriundos das atividades de mineração, essas podem causar impactos ambientais que levam a danos ao ambiente, comprometendo os ecossistemas, a saúde da população e a vida das gerações futuras. Destacam-se como impactos negativos oriundos dessas atividades a drenagem ácida de mina (DAM) e o aumento da concentração de elementos-traço no solo.

A DAM é o resultado da oxidação natural de minerais sulfetados quando expostos à ação combinada da água e oxigênio, na presença de bactérias. Com isso, as técnicas empregadas na mineração de ouro, fragmentando e expondo à superfície do solo material de rocha que contém o As e outros elementos-traço, possuem grande potencial para a geração da DAM, principalmente em áreas que contêm os minerais pirita (FeS_2) e arsenopirita (FeSAs).

Os efluentes da DAM são frequentemente caracterizados pelo baixo pH e elevadas concentrações de ferro, sulfatos e elementos-traço (Sheoran & Sheoran, 2006). Quando não controlada, a drenagem ácida pode fluir até os corpos d'água adjacentes, causando mudanças substanciais no ecossistema aquático, constituindo-se em uma fonte difusa de poluição.

Tendo em vista o enorme passivo ambiental causado pela DAM, vários estudos têm sido propostos para resolver esse problema, sendo verificado nessas pesquisas que a utilização de materiais alcalinos para a neutralização da acidez

vem se mostrando vantajosa. Nesse contexto, a lama vermelha, gerada em grandes proporções no processamento da bauxita, via Processo Bayer, para a extração do alumínio, vem sendo satisfatoriamente usada para a remediação da drenagem ácida de mina (Paradis et al., 2007), pois além de sua elevada alcalinidade, vários trabalhos revelam sua alta capacidade de adsorver arsênio (Altundogan et al., 2000; Genç et al., 2003; Genç-Fuhrman et al., 2004).

Outro material que também tem sido bastante estudado visando à neutralização da DAM, devido seu elevado valor de pH, é o cimento. Benzaazoua et al. (2004) verificaram que, além de alta capacidade para neutralizar a acidez do efluente provocada pela oxidação de materiais sulfetados, o cimento, quando misturado ao rejeito de mineração, contribui para uma redução significativa na concentração de arsênio do mesmo.

Diante do exposto, no presente trabalho tiveram-se como objetivos caracterizar quimicamente dois substratos coletados em áreas de mineração de ouro e avaliar o potencial de neutralização de um substrato ácido por meio do uso de diferentes doses de lama vermelha, cimento *portland* e de uma mistura composta de 75% de lama vermelha com 25% de gesso. Além disso, objetivou-se com este estudo avaliar o efeito dos amenizantes sobre a condutividade eletrolítica e a concentração de sódio em lixiviados.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Obtenção dos substratos e amenizantes

As amostras dos substratos foram coletadas em julho de 2008, nas dependências da mina aurífera situada no município de Paracatu, região noroeste de Minas Gerais, Brasil (Figura 1).

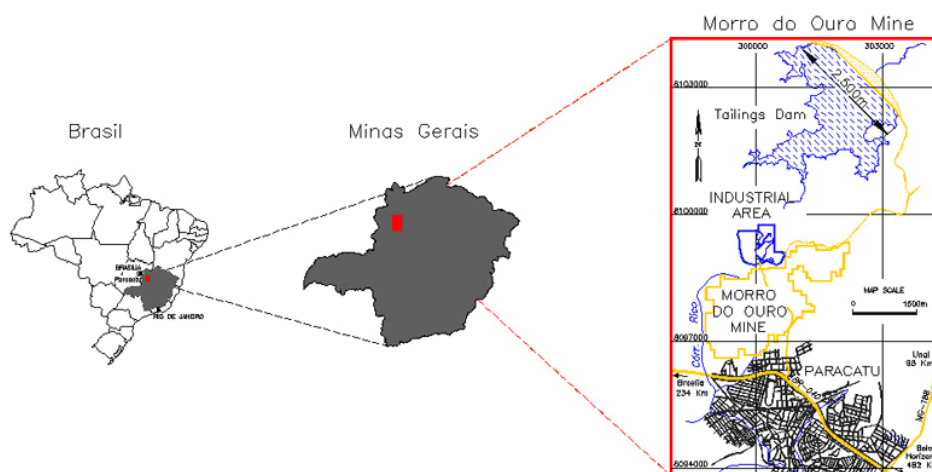


FIGURA 1 Localização da área de mineração de ouro (Paracatu, MG, Brasil).

Foram coletadas nessa área amostras de 2 substratos na profundidade de 0 a 20 cm, sendo eles denominados de Estéril e Reserva Particular de Patrimônio Natural - RPPN. O estéril corresponde a um material não aproveitável economicamente, devido seu baixo teor de ouro (Au), ao passo que o RPPN trata-se de uma área de reserva permanente da mina com vegetação de cerrado.

Os materiais testados como amenizantes neste trabalho foram: 1) lama vermelha; 2) lama vermelha misturada com 25% de gesso e 3) cimento *portland*. Os dois primeiros amenizantes são os mesmos que foram estudados no capítulo 2, sendo neste descrito suas caracterizações e locais de coleta. O cimento foi adquirido por meio de uma parceria estabelecida com a professora Beverley

Hale da “University of Guelph” – Canadá, dentro do Projeto de Pesquisa intitulado “*Portland cement and red mud as amendments of metal-contaminated soils: reduction of leachable metals, and selection of plant species for colonization of these amended soils*”, do Programa *Kinross Canada-Brazil Network for Advanced Education and Research in Land Resource Management*.

Após coletadas as amostras dos substratos e dos amenizantes, elas foram transportadas para o Departamento de Ciência do Solo - DCS da Universidade Federal de Lavras - UFLA. No DCS, os substratos e amenizantes foram secos ao ar em temperatura ambiente e, em seguida, passados em peneiras de 4 e 2 mm de diâmetro, respectivamente.

4.2 Caracterização dos substratos e do cimento

Para a caracterização mineralógica do cimento, ele foi submetido à difração de raios-X pelo método do pó, conforme metodologia preconizada por Jackson (1979). O intervalo de varredura utilizado foi de 10 a 60° 2 θ , em aparelho Philips, modelo PW 1830/40, utilizando a radiação cobalto K α com filtro de níquel.

Para caracterizar quimicamente os substratos (Estéril e RPPN), foram preparadas amostras desses para análise padrão de fertilidade do solo, segundo metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA (1997). Além disso, esses materiais foram submetidos a determinações das quantidades semitotais de arsênio por meio da digestão em forno micro-ondas, segundo o método 3051A da Agência de Proteção Ambiental dos EUA - USEPA (1998). Para isso, as amostras dos substratos foram maceradas em gral de ágata e passadas em peneiras de 0,15 mm. Em seguida, pesou-se 1 g do material e adicionaram-se 10 mL de ácido nítrico concentrado para a digestão. As leituras dos extratos foram realizadas pelo espectrofotômetro de absorção atômica de chama e/ou com forno de grafite (leituras com concentração em mg

L⁻¹ e µg L⁻¹, respectivamente). O controle de qualidade das análises foi obtido por meio do uso de amostra de solo do *North American Proficiency Test Program da Soil Science Society of America*, com concentração conhecida de arsênio, sendo encontrada uma recuperação de aproximadamente 87% para esse padrão.

4.3 Incubação do substrato com os amenizantes

Os amenizantes lama vermelha (LA), lama vermelha com 25% de gesso (LAG) e cimento *portland* (CP) foram misturados ao substrato estéril, nas seguintes proporções: 0, 1, 3, 6, 9 e 12%. Em seguida, as misturas, juntamente com o RPPN puro, foram incubadas em sacos plásticos por um período de 30 dias, sendo, durante esse período, mantidos com umidade próxima da capacidade de campo, para que se processassem as reações dos amenizantes com o substrato Estéril. Com a finalidade de avaliar o potencial dos amenizantes em reduzir a acidez provocada pela drenagem ácida de mina, os valores de pH foram determinados de cinco em cinco dias, sendo o pH estabilizado na sexta leitura (30 dias de incubação). Esses valores de pH foram determinados em extratos preparados com 10 cm³ de substrato para 25 mL de água destilada (relação solo:água 1:2,5). Para efeito de comparação, o RPPN, sem a aplicação de qualquer amenizante, foi inserido no experimento como uma referência de uma área onde não ocorre a drenagem ácida de mina. A descrição de todos os tratamentos usados e suas respectivas identificações estão representadas na tabela 1.

No mesmo extrato onde foi realizada a sexta leitura de pH, foi feita também uma leitura de condutividade eletrolítica (CE), a fim de verificar a influência dos amenizantes no conteúdo de sais do substrato. Terminado o período de incubação, 1 dm³ das amostras foi retirado dos sacos plásticos e colocado em garrafas de polietileno tereftalato (PET), as quais foram cortadas

aproximadamente ao meio, de modo a se obter um vaso, no qual foi acondicionado o substrato na parte superior, e um coletor de lixiviados, na parte inferior. As tampas das garrafas foram perfuradas e, antes de serem preenchidas com o substrato, foi colocada uma lã de vidro para minimizar a passagem de sólidos através dos furos, possibilitando a coleta de um lixiviado com menor quantidade de materiais particulados.

TABELA 1 Identificação dos tratamentos.

Identificação	Tratamento
RPPN	Reserva Particular de Patrimônio Natural
Estétil (Est)	Estétil com 0% de amenizante
Est + LA 1%	Estétil com 1% de lama vermelha
Est + LA 3%	Estétil com 3% de lama vermelha
Est + LA 6%	Estétil com 6% de lama vermelha
Est + LA 9%	Estétil com 9% de lama vermelha
Est + LA 12%	Estétil com 12% de lama vermelha
Est + LAG 1%	Estétil com 1% da mistura de lama vermelha com gesso
Est + LAG 3%	Estétil com 3% da mistura de lama vermelha com gesso
Est + LAG 6%	Estétil com 6% da mistura de lama vermelha com gesso
Est + LAG 9%	Estétil com 9% da mistura de lama vermelha com gesso
Est + LAG 12%	Estétil com 12% da mistura de lama vermelha com gesso
Est + CP 1%	Estétil com 1% de cimento <i>portland</i>
Est + CP 3%	Estétil com 3% de cimento <i>portland</i>
Est + CP 6%	Estétil com 6% de cimento <i>portland</i>
Est + CP 9%	Estétil com 9% de cimento <i>portland</i>
Est + CP 12%	Estétil com 12% de cimento <i>portland</i>

Após a montagem dos vasos descritos acima, foi aplicada uma lâmina d'água em excesso, visando à drenagem da água para o coletor de lixiviados. Esse lixiviado, após coletado, foi submetido a leituras de pH, condutividade eletrolítica (CE) e sódio (Na). Em função da variação do volume de água lixiviado em cada vaso, esse foi medido no momento da coleta com o auxílio de uma proveta.

As análises estatísticas foram realizadas por meio do software Sisvar (Ferreira, 2000). Os dados experimentais foram submetidos à análise de variância, a 5% de probabilidade, utilizando-se o teste de F. Quando houve efeito significativo dos tratamentos, bem como da interação dos amenizantes *versus* doses, foi feito o desdobramento e estudado, por meio de regressão, o efeito das doses dentro de cada amenizante.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos substratos

As análises químicas realizadas nos substratos estéril e RPPN estão descritas na tabela 2. Observa-se que o pH em água de 3,0, determinado no estéril, reflete a elevada acidez desse material. Esse baixo pH, aliado aos altos teores de enxofre e ferro encontrados no estéril, podem ser atribuídos à oxidação de sulfetos, mais precisamente da pirita ou arsenopirita.

Jung (2001), trabalhando com rejeito de mineração de ouro (Au) e prata (Ag), encontrou valores de pH em água variando de 1,9 a 7,4. Essa variabilidade nos valores de pH foi atribuída, segundo o autor, a diferenças na mineralogia dos minérios, sendo os altos valores de pH atribuídos a reações com carbonatos e cianeto, e os baixos valores de pH, ao intemperismo de minerais sulfetados.

Estudos com a finalidade de caracterizar um rejeito do minério de ouro para avaliação de problemas de drenagem ácida de mina (DAM) concluíram que o rejeito apresentou potencial de geração de acidez e de solubilização de elementos como As, Fe e S, o que pode acarretar problemas ambientais graves, como, por exemplo, a DAM e a contaminação de solos e corpos d'água (Silva et al., 2004).

Percebe-se ainda que o substrato estéril apresenta sérias restrições ao desenvolvimento de plantas, destacando-se além da elevada acidez, os baixos

teores de potássio e matéria orgânica. Silva et al. (2004) também concluíram que o rejeito da mineração de ouro é inapto ao desenvolvimento da maioria das plantas, principalmente pelos baixos teores de K, P e matéria orgânica.

TABELA 2 Atributos químicos dos substratos.

Atributos ⁽¹⁾	Unidade	RPPN	Estéril
pH	-	5,1	3,0
P	mg dm ⁻³	1,2	20,6
K	mg dm ⁻³	97	2,0
Ca	cmol _c dm ⁻³	0,1	0,7
Mg	cmol _c dm ⁻³	0,3	2,3
Al	cmol _c dm ⁻³	1,3	3,7
H + Al	cmol _c dm ⁻³	6,3	17,1
SB	cmol _c dm ⁻³	0,7	3,0
CTC efetiva	cmol _c dm ⁻³	2,0	6,7
CTC a pH 7,0	cmol _c dm ⁻³	7,0	20,1
V	%	9,4	15,0
m	%	67,0	55,0
MO	dag kg ⁻¹	3,0	0,4
P-rem	mg L ⁻¹	17,4	18,8
Zn	mg dm ⁻³	1,2	5,2
Fe	mg dm ⁻³	182,8	564,6
Mn	mg dm ⁻³	7,8	30,5
Cu	mg dm ⁻³	2,2	3,2
B	mg dm ⁻³	0,3	0,5
S	mg dm ⁻³	7,1	188,9

⁽¹⁾ Atributos: pH – pH em água (relação 1:2,5); P (fósforo), K (potássio) – extrator Mehlich 1; Ca (cálcio), Mg (magnésio), Al (alumínio) – extrator KCl 1 mol L⁻¹; H + Al (hidrogênio + alumínio) – extrator SMP; SB (soma de bases trocáveis); CTC efetiva (capacidade de troca catiônica efetiva); CTC a pH 7,0 (capacidade de troca catiônica a pH 7,0); V (índice de saturação de bases); m (índice de saturação de alumínio); MO (matéria orgânica) – oxidação Na₂Cr₂O₇ 0,67 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 5 mol L⁻¹. P-rem (fósforo remanescente), Zn (zinco), Fe (ferro), Mn (manganês), Cu (cobre), B (boro), S (enxofre). O atributo MO foi feito segundo Vettori (1969) e os demais atributos foram feitos conforme EMBRAPA (1997).

A quantidade semitotal de arsênio determinada para o RPPN foi de 9,42 mg kg⁻¹. Isso permite a conclusão de que o RPPN pode ser considerado um solo não contaminado com As, pois, segundo o Conselho Nacional do Meio

Ambiente – CONAMA (2009), o valor orientador para prevenção quanto à contaminação por As é de 15 mg kg^{-1} . Esse resultado já era esperado, visto que o RPPN corresponde a uma área de reserva com vegetação de cerrado e, por esta razão, esse substrato está sendo usado como controle neste trabalho.

Ao contrário do RPPN, a quantidade semitotal de As encontrada para o estéril foi muito elevada ($699,89 \text{ mg kg}^{-1}$). Esse fato reforça, para esse substrato, a possibilidade de ocorrência de oxidação de materiais sulfetados, especialmente da arsenopirita, pois, além desse elevado teor de As, observam-se altos teores de Fe e S e baixo valor de pH (tabela 2), características essas que vão de encontro a ocorrência de um sério problema ambiental denominado drenagem ácida de mina (DAM). Valores sugeridos como padrões acima dos quais existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado (valores de investigação) para concentração de As no solo (em mg kg^{-1}) atualmente utilizados no Brasil, são: área agrícola = 35; área residencial = 55; área industrial = 150 (CONAMA, 2009).

5.2 Caracterização do cimento

A caracterização mineralógica do cimento, por meio do difratograma de raios-X, encontra-se na figura 2. Observa-se na análise de difratometria de raios-X que esse material apresentou picos indicando a presença de gesso (sulfato de Ca) calcita (carbonato de Ca), óxido de Ca, monticellita (silicato de Ca e Mg), larnita (silicato de Ca), periclásio (óxido de Mg), aragonita (carbonato de Ca com estrutura cristalográfica diferente da calcita), magnesita (carbonato de Mg) e portlandita (hidróxido de Ca).

Trabalhos envolvendo a difratometria de raios-X de cimento em misturas com solo contaminado com elementos-traço verificaram a presença dos minerais portlandita, quartzo, ettringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$), silicatos

de cálcio, carbonatos de Ca e gesso, além da presença de minerais, como $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ca}_2\text{Pb}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ (Ganjidoust et al., 2009).

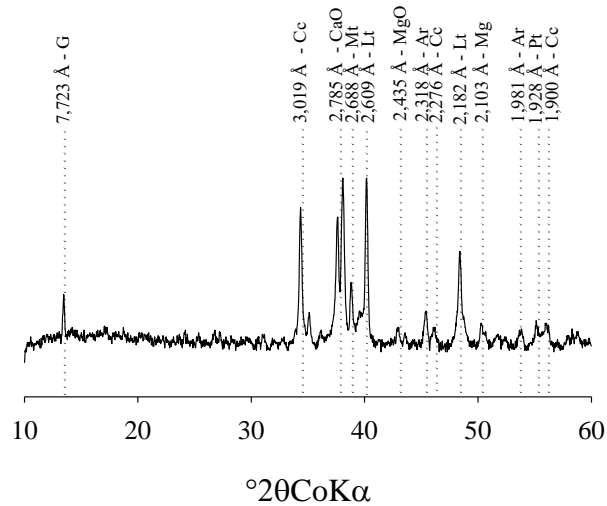


FIGURA 2 Difratograma de raios-X do cimento. Os números acima dos picos representam os espaçamentos em angstrom com seus respectivos minerais, Cc – calcita, CaO, Mt – monticellita, Lt – larnita, MgO – periclásio, Ar – aragonita, Mg – Magnesita e Pt – portlandita.

5.3 pH e condutividade eletrolítica dos substratos

À medida que se aumentaram as doses dos amenizantes, houve um incremento nos valores de pH determinados no substrato estéril aos 30 dias após o início da incubação (figura 3). Observa-se que todos os amenizantes (LA, LAG e CP) possuem potencial para a neutralização da acidez provocada pela drenagem ácida de mina, porém, o efeito alcalinizante foi diferenciado entre os amenizantes em estudo. Nesse contexto, o cimento *portland* (CP) teve uma maior capacidade para neutralizar a acidez do substrato, elevando seu pH de 2,49 no estéril puro (pH muito menor que o valor de aproximadamente 5,0

observado para o RPPN) para 11,86, quando foi aplicado 12% do material. Com relação aos amenizantes LA e LAG, os efeitos deles não foram muito diferentes, sendo observado, por meio da aplicação de 12% desses materiais, valores de pH de 7,83 e 7,28 para os amenizantes LA e LAG, respectivamente.

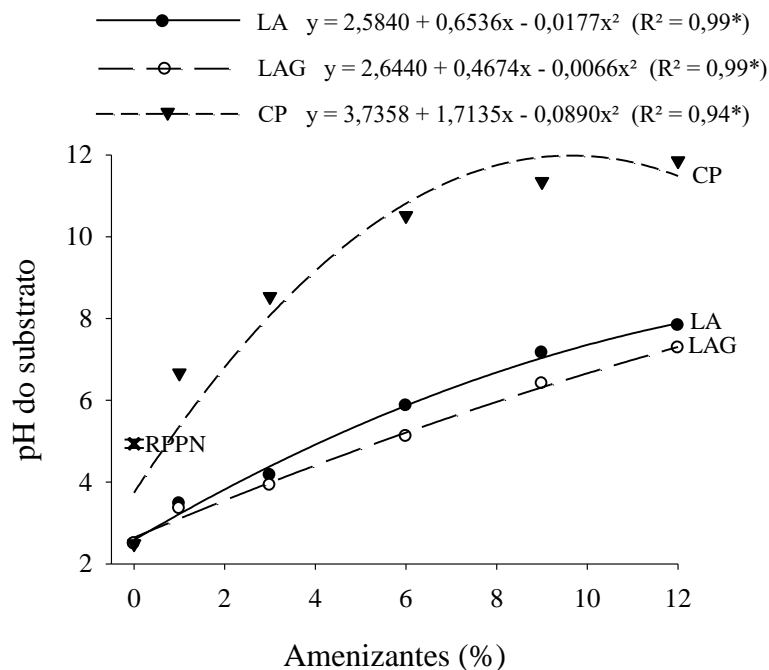


FIGURA 3 Valores de pH determinados nos substratos aos 30 dias após o início da incubação (final da incubação) em função das doses dos amenizantes estudados. O extrato de leitura foi preparado com 10 cm³ do substrato para 25 mL de água destilada (relação solo:água 1:2,5). LA = lama vermelha, LAG = lama vermelha misturada com 25% de gesso, CP = cimento *portland* e RPPN = reserva particular de patrimônio natural. * significativo a 5% de probabilidade pelo teste de F.

Tendo em vista os altos coeficientes de determinação (R^2) das equações descritas na figura 3, a quantidade dos amenizantes LA, LAG e CP, em

porcentagem, necessária para se atingir os valores de pH de 4, 5, 6 e 7, estimadas por tais equações, se encontra na tabela 3. Observa-se que para se atingir valores de pH mais elevados são necessárias maiores doses dos amenizantes estudados. A superioridade do poder alcalinizante do CP, em comparação com os demais amenizantes, é bastante evidente nessa tabela, visto que a dose de CP necessária para atingir um pH de 7 (2,150%) foi, ainda, menor que as doses dos amenizantes LA e LAG necessárias para elevar o pH do estéril para 4.

TABELA 3 Porcentagens dos amenizantes necessárias para elevar o pH do estéril para valores de 4, 5, 6 e 7, estimadas pelas equações descritas na figura 3

pH	Amenizantes ⁽¹⁾		
	LA	LAG	CP
	----- % -----		
4,0 ± 0,1	2,417	3,166	0,211
5,0 ± 0,1	4,135	5,325	0,783
6,0 ± 0,1	6,294	8,190	1,447
7,0 ± 0,1	8,855	11,056	2,150

⁽¹⁾ LA = lama vermelha; LAG = lama vermelha misturada com 25% de gesso e CP = cimento *portland*.

Estudos com a lama vermelha avaliando a capacidade de neutralização da acidez por meio de titulações com HCl 0,1 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, concluíram que o amenizante teve capacidade de neutralizar aproximadamente 10 mol H⁺ kg⁻¹, sendo essa neutralização reduzida à medida que aumenta o tempo de estocagem da lama vermelha. Essa diminuição do poder neutralizante do amenizante em questão foi atribuída, segundo os autores, à remoção parcial do NaOH da lama vermelha com o passar do tempo de armazenamento (Liu et al., 2007)

Em trabalhos nos quais se abordou a utilização de cimento *portland* (CP) como alternativa de estabilização/solidificação em áreas de mineração de

ouro, concluiu-se que o CP possui uma alta capacidade de neutralizar a acidez do efluente provocada pela oxidação de materiais sulfetados. Além disso, os autores verificaram que a mistura do rejeito rico em arsênio (1000 mg kg^{-1}), com 5, 10 e 20% de CP proporcionou uma redução significativa na concentração do elemento, sendo os menores teores de As observados quando se utilizou 20% de CP (Benzaazoua et al., 2004).

Os efeitos dos amenizantes sobre a condutividade eletrolítica (CE) do estéril e o valor de CE do RPPN estão representados na figura 4. Nota-se que a CE do RPPN ($0,184 \text{ dS m}^{-1}$) é bastante inferior à observada para o estéril puro ($5,51 \text{ dS m}^{-1}$). Essa elevada CE do substrato estéril foi aumentada à medida que se aumentaram as doses dos amenizantes LA e LAG e diminuída com o incremento das doses de cimento *portland* (CP). O efeito dos amenizantes LA e LAG sobre a CE do estéril foi praticamente o mesmo, porém, foi verificado um menor valor de CE quando foram aplicados 12% de LAG em comparação com a CE na aplicação da mesma dose de LA. Isso pode estar associado ao fato de o cálcio e sulfato (LAG – 25% gesso) favorecer a precipitação de alguns íons, reduzindo, assim, a CE.

Alto valor de condutividade eletrolítica em áreas de mineração também foi verificado por Silva et al. (2004). Esses autores, caracterizando quimicamente um rejeito proveniente do beneficiamento do minério de ouro, encontraram um valor de CE de $6,5 \text{ dS m}^{-1}$. Esse resultado, aliado à acidez e aos baixos teores de fósforo, potássio e matéria orgânica encontrados também no referido trabalho, constituíram os fatores pelos quais os autores concluíram que o rejeito apresentava sérias restrições ao desenvolvimento da maioria das plantas.

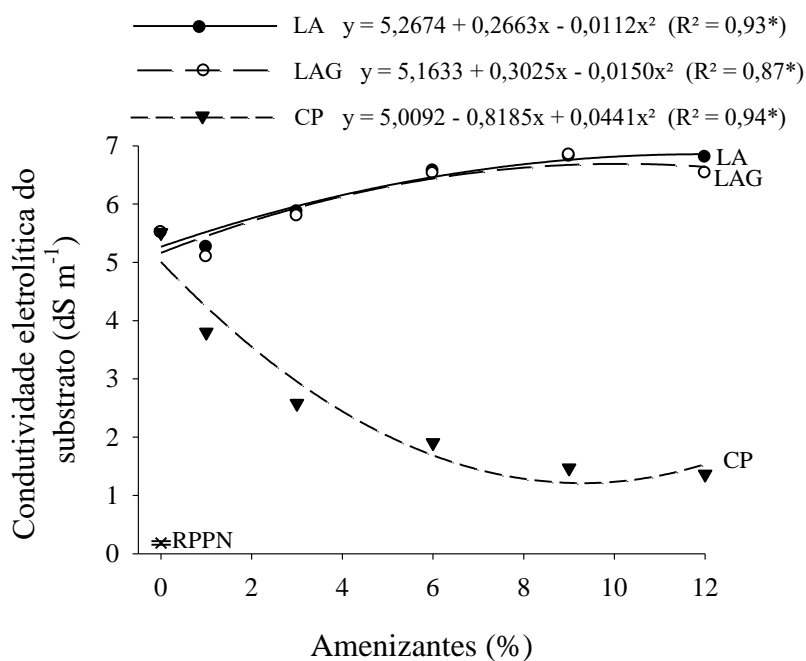


FIGURA 4 Valores de condutividade eletrolítica (CE) determinados nos substratos aos 30 dias após o início da incubação (final da incubação) em função das doses dos amenizantes estudados. O extrato de leitura foi preparado com 10 cm³ do substrato para 25 mL de água destilada (relação solo:água 1:2,5). LA = lama vermelha, LAG = lama vermelha misturada com 25% de gesso, CP = cimento *portland* e RPPN = reserva particular de patrimônio natural. * significativo a 5% de probabilidade pelo teste de F.

Sete diferentes mineradoras, incluindo a exploração de urânio, níquel, ouro e zinco, foram avaliadas quanto ao seu potencial de geração da drenagem ácida de mina (Mello et al., 2006). Os valores de CE determinados nas amostras dessas mineradoras variaram grandemente, sendo a menor e a maior CE de 0,04 dS m⁻¹ e 17,56 dS m⁻¹, respectivamente. Os autores ressaltaram que maiores valores de CE são encontrados em amostras que contêm sulfetos, sendo associado com o processo de DAM, pois a oxidação de sulfetos envolve reações

de solubilização, as quais aumentam a atividade iônica e, conseqüentemente, a CE.

5.4 pH, condutividade eletrolítica e concentração de Na nos lixiviados

O efeito dos amenizantes sobre o pH do lixiviado (figura 5) foi praticamente o mesmo verificado no pH determinado no próprio substrato. Desse modo, o cimento *portland* foi o amenizante que teve a maior capacidade de neutralizar a acidez das águas de drenagem de áreas de mineração de ouro. Vale ressaltar que os outros dois amenizantes em estudo (LA e LAG) também tiveram efeitos positivos na alcalinização das águas de drenagem, elevando seu pH inicial de 2,1 para valores próximos de 7 com o uso de 12% dos amenizantes.

Um estudo no qual se avaliou o potencial da lama vermelha em neutralizar a acidez de substratos de minas (*acidic mine tailing*) foi realizado por Paradis et al. (2007). Para isso, coletaram-se amostras na profundidade de 0 a 15 cm e de 15 a 35 cm, tendo sido verificados, para essas profundidades, valores de pH de 3,94 e 6,20, respectivamente. Os autores concluíram que a adição de 10% de lama vermelha ao substrato manteve o pH estável em valores próximos de 8 para a amostra coletada de 0 a 15 cm e de 10 para a coletada de 15 a 35 cm.

Costa et al. (2008), avaliando a utilização da lama vermelha como amenizante de solos contaminados, verificaram seu potencial em amenizar o pH de lixiviados de solos (Latosolo Vermelho e Neossolo Quartzarênico). Os autores observaram, para ambos os solos, maiores valores de pH nos tratamentos que receberam as maiores doses de lama vermelha (2%).

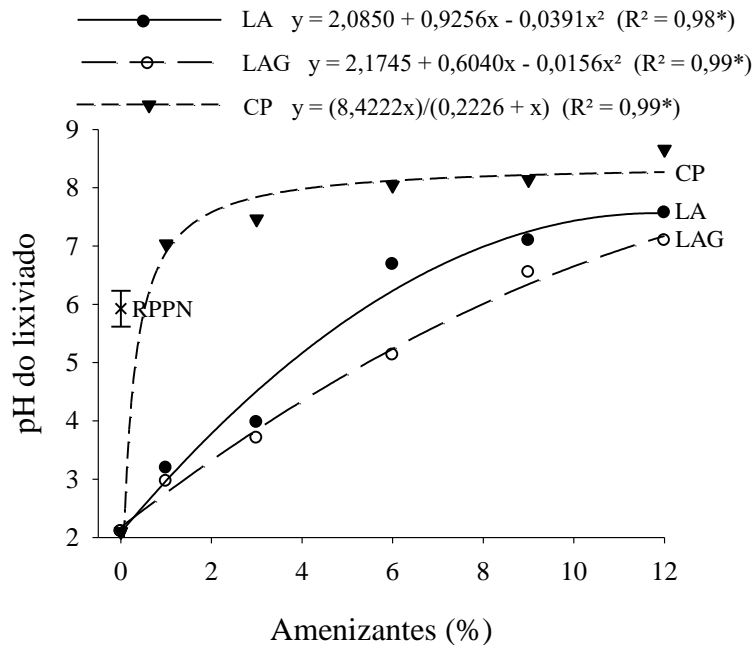


FIGURA 5 Valores de pH determinados no lixiviado em função das doses dos amenizantes estudados. LA = lama vermelha, LAG = lama vermelha misturada com 25% de gesso, CP = cimento *portland* e RPPN = reserva particular de patrimônio natural. * significativo a 5% de probabilidade pelo teste de F.

Estudos a fim de verificar a influência da lama vermelha e um resíduo da produção do cimento *portland* (cement kiln dust – CKD) sobre o pH de lixiviados de um substrato ácido foi realizado por um período maior de tempo (Doyes & Duchesne, 2003). Para avaliar a influência na neutralização da acidez do substrato, utilizaram-se como amenizante a lama vermelha pura, o CKD puro e uma mistura composta com 50% de cada um deles. Ambos os amenizantes foram aplicados ao substrato ácido (pH aproximadamente 2,8) nas dosagens de 0, 2, 5 e 10%. Os autores verificaram nesse estudo que o CKD nas dosagens de 5 e 10% e a mistura de CKD com lama vermelha na dose de 10% foram os únicos tratamentos que mantiveram os valores de pH em condições neutras nos 365 dias avaliados. É importante salientar que o tratamento com 10% de lama vermelha

também neutralizou a acidez do substrato, elevando seu pH para valores próximos de 6,8 nos primeiros 100 dias de estudo.

A condutividade eletrolítica (CE) e o volume coletado de lixiviado (mL vaso⁻¹) estão representados na figura 6. Nota-se uma grande variabilidade nos volumes de lixiviado coletado, o que, de certa maneira, contribui para mascarar os efeitos dos amenizantes nos valores de CE. Dessa forma, espera-se que um maior volume coletado de lixiviado apresente um valor menor de CE, o que não foi possível de visualizar no presente trabalho, pois a variação nos volumes de lixiviado coletado ocorre em diferentes tratamentos (doses de amenizantes).

Redução nos valores de CE com o aumento do volume da solução percolante foi observado em um estudo, com colunas de lixiviação, conduzido por Bertocchi et al. (2006). Os autores constataram, na primeira coluna contendo rejeito contaminado de mina, variações na CE de 0,6 a 11,13 dS m⁻¹, na segunda coluna contendo rejeito de mina misturado com lama vermelha, variações de 0,59 a 12,69 dS m⁻¹ e, na terceira coluna contendo rejeito de mina com cinzas, a variabilidade observada na CE foi de 0,15 a 6,63 dS m⁻¹.

Pode-se observar, da mesma forma que nos resultados de CE no substrato – Figura 4, que os valores de CE determinados no lixiviado foram aumentados com o incremento nas doses dos amenizantes LA e LAG e diminuídos com o aumento na dose do amenizante CP. Entretanto, é possível verificar que os valores de CE foram bem maiores no lixiviado quando comparado com os determinados no substrato. Esse fato foi evidenciado até mesmo pelo substrato RPPN, no qual foram observados valores de CE de 0,184 e 1,700 dS m⁻¹ para as determinações realizadas no substrato e no lixiviado, respectivamente.

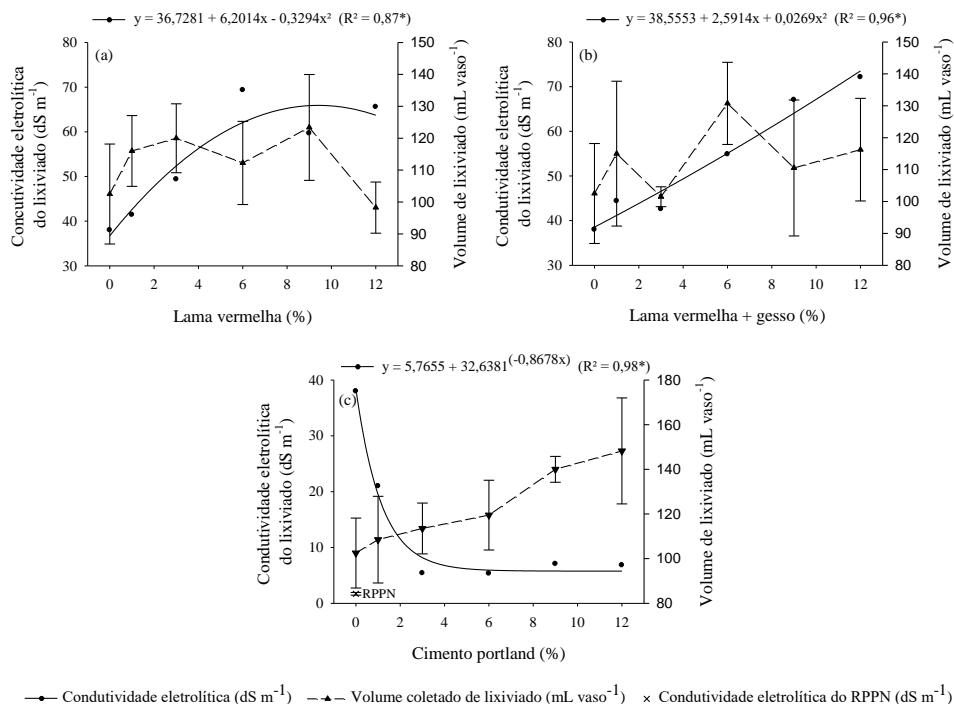


FIGURA 6 Condutividade eletrolítica (dS m^{-1}) do lixiviado e volume de lixiviado coletado (mL vaso^{-1}) em função das doses dos amenizantes LA (a), LAG (b) e CP (c). LA = lama vermelha, LAG = lama vermelha misturada com 25% de gesso, CP = cimento *portland* e RPPN = reserva particular de patrimônio natural. O ponto representado pelo RPPN (c) faz correspondência ao eixo da condutividade eletrolítica (dS m^{-1}), sendo que foi coletado 119 mL de lixiviado neste substrato. * significativo a 5% de probabilidade pelo teste de F.

O fato de a condutividade eletrolítica do lixiviado ser maior que a determinada no próprio substrato pode ser atribuído à relação solo (substrato):água utilizada. As leituras de CE dos substratos foram feitas na relação solo:água 1:2,5 (10 cm^3 de substrato para 25 mL de água destilada). Para as leituras no lixiviado, não foram preparados extratos como anteriormente, somente foi forçado, por meio de adição de água, a sua percolação. Conclui-se,

dessa forma, que a quantidade de água adicionada para ocasionar a lixiviação foi, em proporção, menor que 1:2,5, porém, suficiente para lixiviar alta quantidade de íons, concentrando a solução percolante e, conseqüentemente, aumentando a CE.

A elevação da condutividade eletrolítica verificada pelo aumento da dose de lama vermelha está relacionada aos altos teores de Na (NaOH) que esse material possui. O maior valor de CE no lixiviado foi atingido com a aplicação de 12% do amenizante LAG. Esse fato é observado devido à presença de 25% de gesso neste amenizante, pois, de acordo com Wong & Ho (1993), essa mistura proporciona um excesso de Ca na solução, o que aumenta a quantidade de íons presentes no sistema e, conseqüentemente, a CE.

O fato de o cimento *portland* (CP) ter reduzido os valores de condutividade eletrolítica do lixiviado pode ser explicado pela agregação que esse material proporciona ao substrato. Dessa forma, a superfície de contato do substrato é reduzida e conseqüentemente menores quantidades de íons ficam livres para serem lixiviados juntamente com as águas de drenagem. Indiretamente, esse efeito do CP em conferir uma melhor agregação ao substrato pode ser observado pelos volumes coletados de lixiviado, o qual foi aumentado com o incremento na dose de CP misturada ao substrato.

A concentração de sódio no lixiviado (mg L^{-1}) do tratamento com RPPN foi semelhante à do tratamento com o estéril puro (figura 7). Nota-se, para o estéril, que o teor de Na foi aumentado à medida que se aumentaram as doses dos amenizantes estudados. Observam-se elevadas concentrações de Na onde se utilizaram os amenizantes LA e LAG, sendo que, para esses amenizantes, na dose de 12%, as concentrações de Na atingiram valores de cerca de 14 e 16 g L^{-1} , respectivamente. A concentração de Na também foi aumentada com o aumento na dose de utilização do cimento *portland*. Entretanto, o máximo valor dessa concentração observada para esse amenizante foi de 287 mg L^{-1} .

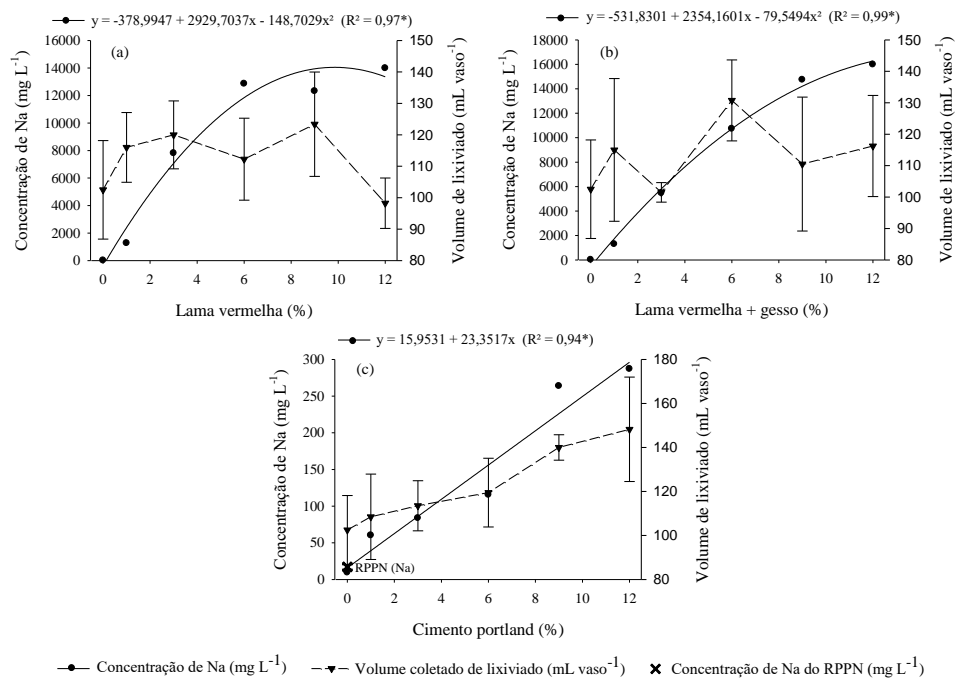


FIGURA 7 Concentração de Na (mg L^{-1}) do lixiviado e volume de lixiviado coletado (mL vaso^{-1}) em função das doses dos amenizantes LA (a), LAG (b) e CP (c). LA = lama vermelha, LAG = lama vermelha misturada com 25% de gesso, CP = cimento *portland* e RPPN = reserva particular de patrimônio natural. O ponto representado pelo RPPN (c) faz correspondência ao eixo da concentração de Na (mg L^{-1}), sendo que foi coletado 119 mL de lixiviado neste substrato. * significativo a 5% de probabilidade pelo teste de F.

Por um lado, o aumento da concentração de sódio dado pelo incremento das doses dos amenizantes LA e LAG é pertinente, visto que a lama vermelha possui uma alta quantidade desse elemento (NaOH). Por outro lado, a maior lixiviação de Na encontrada no tratamento com LAG, quando comparado com o LA, pode ser explicada pela presença de 25% de gesso neste material, mais

especificamente pela presença do ânion sulfato. O SO_4^{2-} em excesso pode combinar com o Na, formando sulfato de sódio e servindo como um ânion de carregamento do Na na água de drenagem.

Estudos avaliando, entre outras variáveis, o efeito de diferentes amenizantes na concentração de Na em lixiviados de solos oriundos de áreas de mineração foram realizados por Doye & Duchesne (2003). Utilizando como amenizantes a lama vermelha pura, o CKD (resíduo da produção de cimento *portland*) e uma mistura composta de 50% de cada um deles, os autores verificaram maiores concentrações de Na nos lixiviados dos tratamentos que receberam amenizantes, quando comparado com o tratamento contendo somente o rejeito da mineração. Neste estudo, entre os tratamentos que continham amenizantes, a ordem crescente da concentração de Na foi: CKD puro < CKD + lama vermelha < lama vermelha pura.

6 CONCLUSÕES

O substrato estéril apresentou elevados teores de Fe, S e As e baixo valor de pH, o que possibilita nesse rejeito a ocorrência da drenagem ácida de mina.

Os três amenizantes foram eficientes para a neutralização da acidez verificada no substrato estéril, sendo o cimento *portland* o amenizante que mais elevou o pH do substrato.

A condutividade eletrolítica do estéril foi aumentada pelo incremento dos amenizantes lama vermelha e lama vermelha com 25% de gesso e diminuída com a elevação na dose do cimento *portland*.

A concentração de sódio no lixiviado aumentou à medida que se aumentaram as porcentagens dos amenizantes, sendo constatados elevados teores de Na nos lixiviados dos tratamentos que receberam os amenizantes lama vermelha e lama vermelha com 25% de gesso.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALTUNDOGAN, H. S.; ALTUNDOGAN, S.; TUMEN, F.; BILDIK, M. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. **Waste Management**, Oxford, v. 20, n. 8, p. 761-767, 2000.
- BENZA AZOUA, M.; MARION, P.; PICQUET, I.; BUSSIÈRE, B. The use of pastefill as a solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 17, p. 233-243, 2004.
- BERTOCCHI, A. F.; GHIANI, M.; PERETTI, R.; ZUCCA, A. Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 134, p. 112-119, 2006.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução N° 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 02 fev. 2010.
- COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; CURTI, N.; OLIVEIRA, L. C. A.; VISIOLI, E. L.; LOPES, G. Subproduto da indústria de alumínio como amenizante de solos contaminados com cádmio e chumbo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 32, p. 2533-2546, 2008.
- DOYE, I.; DUCHESNE, J. Neutralisation of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using batch-leaching tests. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 18, p. 1197-1213, 2003.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa em Solos, 1997. 212 p.
- FERREIRA, D. F. Análises estatísticas por meio do Sisvar para Windows versão 4.0. In: REUNIÃO ANUAL DA REGIÃO BRASILEIRA DA SOCIEDADE INTERNACIONAL DE BIOMETRIA, 45., 2000, São Carlos. **Anais...** São Carlos: UFSCAR, 2000. p. 255-258.

GANJIDOUST, H.; HASSANI, A.; ASHKIKI, A. R. Cement-based solidification/stabilization of heavy metal contaminated soils with of objective of achieving high compressive strength for the final matrix. **Civil Engineering**, [S.l.], n. 2, v. 16, p. 107-115, 2009.

GENÇ-FUHRMAN, H.; TJELL, J. C.; McCONCHIE, D. Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Bauxsol). **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 271, p. 313-320, 2004.

GENÇ, H.; TJELL, J. C.; McCONCHIE, D.; SCHUILING, O. Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 264, p. 327-334, 2003.

GUILHERME, L. R. G. Poluição do solo e qualidade ambiental. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 27., 1999, Brasília. **Anais...** Brasília: SBCS, 1999. 1 CD-ROM.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis**: advanced course. Madison: Prentice-Hall, 1979. 895 p.

JUNG, M. C. Heavy metal contamination of soils and wasters in and around the Imcheon Au-Ag mine, Korea. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 16, p. 1369-1375, 2001.

LIU, Y.; LIN, C.; WU, Y. Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 146, p. 255-261, 2007.

MELLO, J. W. V.; DIAS, L. E.; DANIEL, A. M.; ABRAHÃO, W. A. P.; DESCHAMPS, E.; SCHAEFER, C. E. G. R. Preliminary evaluation of acid mine drainage in Minas Gerais state, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 30, p. 365-375, 2006.

PARADIS, M.; DUCHESNE, J.; LAMONTAGNE, A.; ISABEL, D. Long-term neutralization potential of red mud bauxite with brine amendment for the neutralization of acid mine tailings. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 22, p. 2326-2333, 2007.

SHEORAN, A. S.; SHEORAN, V. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: a critical review. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 19, p. 105-116, 2006.

SILVA, S. R.; PROCÓPIO, S. O.; QUEIROZ, T. F. N.; DIAS, L. E.
Caracterização de rejeito de mineração de ouro para avaliação de solubilização de metais pesados e arsênio e revegetação local. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 28, p. 189-196, 2004.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. In: **SW-846**: test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods. Washington: Environmental Protection Agency, 1998. p. 1-20.

VETTORI, L. **Métodos de análise de solos**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura-Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24 p. (Boletim Técnico, 7).

WONG, J. W. C.; HO, G. E. Use of waste gypsum in the revegetation on red mud deposits: greenhouse study. **Waste Management & Research**, London, v. 11, p. 249-256, 1993.