

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Hairton Costa Ferreira

TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM SOLO E REJEITO DE MINERAÇÃO
POR TESTE EM COLUNA COMPARADO COM MODELAGEM
HIDROGEOQUÍMICA

Belo Horizonte

2023

UFMG/ICEX/DQ. 1.543

D. 838

Hairton Costa Ferreira

**TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM SOLO E REJEITO DE
MINERAÇÃO POR TESTE EM COLUNA COMPARADO COM
MODELAGEM HIDROGEOQUÍMICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Cynthia Lopes Martins Pereira

Coorientador: Dr. Augusto César Fonseca Saraiva

Belo Horizonte

2023

Ficha Catalográfica

F383t
2023
D
Ferreira, Hairton Costa.
Transporte de contaminantes em solo e rejeito de mineração por teste em coluna comparado com modelagem hidrogeoquímica [manuscrito] / Hairton Costa Ferreira. 2023.
69 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Cynthia Lopes Martins Pereira.
Coorientador: Augusto César Fonseca Saraiva.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 64-69.

1. Química ambiental – Teses. 2. Solos – Análise – Teses. 3. Geoquímica analítica – Teses. 4. Resíduos de metal – Teses. 5. Indústria mineral – Eliminação de resíduos – Teses. 6. Resíduos industriais – Aspectos ambientais – Teses. 7. Minas e mineração – Minas Gerais – Teses. 8. Modelagem de dados – Simulação por computador – Teses. I. Pereira, Cynthia Lopes Martins, Orientadora. II. Saraiva, Augusto César Fonseca, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**"Transporte de Contaminantes em Solo e Rejeito de Mineração por Teste em Coluna Comparado Com Modelagem Hidrogeoquímica"****Hairton Costa Ferreira**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Cynthia Lopes Martins Pereira - Orientadora
UFMGDr. Augusto Cesar Fonseca Saraiva - Coorientador
Centrais Elétricas do Norte do BrasilProfa. Letícia Malta Costa
UFMGProf. Jose Galizia Tundisi
UFSCAR

Belo Horizonte, 26 de maio de 2023.

Documento assinado eletronicamente por **Cynthia Lopes Martins Pereira, Professora do Magistério Superior**, em 26/05/2023, às 16:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).Documento assinado eletronicamente por **Letícia Malta Costa, Professora do Magistério Superior**, em 26/05/2023, às 16:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).Documento assinado eletronicamente por **Augusto César Fonseca Saraiva, Usuário Externo**, em 21/07/2023, às 14:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).Documento assinado eletronicamente por **José Galizia Tundisi, Usuário Externo**, em 21/07/2023, às 14:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2331499** e o código CRC **C89B0647**.

AGRADECIMENTOS

À Dra. Cynthia, por ter aceitado embarcar nessa jornada desafiadora comigo e por sua paciência durante o caminho;

Ao Dr. Augusto, por todo o conhecimento, auxílio e paciência nesses anos. Obrigado por ser essa peça fundamental na minha formação;

Ao meu noivo e meus familiares, que suportaram minhas crises, resmungos, lamentações e momentos de estresse nesses anos;

Ao professor José Augusto, de São Carlos, e sua aluna por me disponibilizarem seu laboratório e tão gentilmente me ajudarem;

À Danielle, pelas palavras de conforto e incentivo;

Ao Departamento de Química, por ter sido minha casa nesses últimos anos;

Ao CNPq e todas as instituições de fomento, que possibilitaram e possibilitam a pesquisa no país;

Ao Departamento de Engenharia de Minas, que também me acolheu e me auxiliou nas análises;

A todos os meus incríveis professores que, cada um ao seu modo, contribuíram para minha formação, para me tornar o profissional e a pessoa que sou hoje;

E a todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

“Se você um dia se sentir um fracassado, não olhe seu reflexo no espelho, olhe seu reflexo pelos olhos de quem te ama” – Luide Matos

Parte desse trabalho foi desenvolvido durante a pandemia de COVID-19

RESUMO

A atividade mineradora indiscutivelmente tem sua importância para a economia do país, porém essa atividade também causa diferentes impactos ambientais. O solo dessas regiões é composto por diferentes elementos, alguns deles com características tóxicas. A exploração mineral pode aumentar a concentração desses elementos indesejados ou até mesmo facilitar que eles atinjam recursos hídricos e seres vivos. A mobilidade desses elementos no solo pode auxiliar no entendimento do impacto ambiental causado por essa atividade. Atualmente existem programas de simulação que são capazes de prever o comportamento de metais e outras substâncias em sistemas complexos como o solo, facilitando o estudo dessa mobilidade dos elementos. O presente trabalho teve por objetivo avaliar o transporte de metais potencialmente tóxicos em amostras de solo e de rejeito de mineração através de um teste de coluna e comparar os resultados com simulações realizadas através do software PHREEQC. Foram coletadas amostras de solo e da pilha de estéril de uma mineradora de ouro localizada em Conceição do Pará, em Minas Gerais. As amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas para determinação da sua composição. Colunas verticais foram preenchidas com as amostras e uma solução contendo Ag^+ , Ba^{2+} , Cu^{2+} , As^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} foi passada pelas colunas e o efluente coletado nos dias 01, 04, 10 e 15 após o início do experimento. O efluente da coluna e dos testes de solubilização, lixiviação e digestão da amostra foram determinados por ICP OES para determinação da concentração dos cátions de interesse em solução. As informações de caracterização foram utilizadas como input no *software* PHREEQC para simulação do teste de coluna e os resultados foram comparados. Exceto para arsênio e prata, os demais elementos determinados apresentaram boa correlação dos dados simulados e experimentais. O solo, dentro do tempo analisado, foi capaz de adsorver grande parte do material inserido na coluna, atingindo uma saturação próxima ao décimo dia para os elementos determinados. Em alguns casos, como níquel e chumbo, houve um decaimento no gráfico, indicando um possível processo de dessorção no décimo quinto dia. O rejeito não adsorveu quantidades significativas dos elementos, indicando que o processo de beneficiamento mineral alterou substancialmente os sítios de adsorção antes presentes no solo. O *software* PHREEQC demonstrou boa capacidade preditiva nas simulações quando comparado ao teste de coluna.

Palavras-chave: PHREEQC; transporte de contaminantes; teste de coluna; análise de solo.

ABSTRACT

The mining activity undoubtedly has its importance for the country's economy, but this activity also causes different environmental impacts. The soil of these regions is composed of different elements, some of them with toxic characteristics. Mineral exploration can increase the concentration of these unwanted elements or even make it easier for them to reach water resources and living beings. The mobility of these elements in the soil can help in understanding the environmental impact caused by this activity. Currently, there are simulation programs that are capable of predicting the behavior of metals and other substances in complex systems such as soil, facilitating the study of this mobility of elements. This study aimed to evaluate the transport of potentially toxic metals in soil and mining waste samples through a column test and compare the results with simulations performed using the PHREEQC software. Soil and waste samples were collected from a gold mining company located in Conceição do Pará, in Minas Gerais. The samples were characterized by different techniques to determine their composition. Vertical columns were filled with samples and a solution containing Ag^+ , Ba^{2+} , Cu^{2+} , As^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} was passed through the columns and the effluent collected on days 01, 04, 10 and 15 after the beginning of the experiment. The effluent from the column and the solubilization, leaching and digestion tests of the sample were determined by ICP OES to determine the concentration of the cations of interest in solution. The characterization information was used as input in the PHREEQC software to simulate the column test and the results were compared. Except for arsenic and silver, the other determined elements showed a good correlation between simulated and experimental data. The soil, within the analyzed time, was able to adsorb a large part of the material inserted in the column, reaching a saturation close to the tenth day for the determined elements. In some cases, such as nickel and lead, there was a decay in the graph, indicating a possible desorption process on the fifteenth day. The waste did not adsorb significant amounts of elements, indicating that the mineral beneficiation process substantially altered the adsorption sites previously present in the soil. The PHREEQC software demonstrated good predictive capacity in the simulations when compared to the spine test.

Key-words: PHREEQC; contaminant transport; column test; soil analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Interface do PHREEQC	16
Figura 2 - Experimento do teste de coluna.....	32
Figura 3 - Análise granulométrica do solo	35
Figura 4 - Gráfico da análise granulométrica da amostra de rejeito.	36
Figura 5 - Difratoograma de raios X de pó da amostra de rejeito.	39
Figura 6 - Difratoograma de raios X de pó da amostra de solo.	40
Figura 7 - Curva analítica da prata para análise de ICP OES.	41
Figura 8 - Curva analítica do alumínio para análise de ICP OES	42
Figura 9 - Curva analítica do arsênio para análise de ICP OES	42
Figura 10 - Curva analítica do bário para análise de ICP OES.....	43
Figura 11 - Curva analítica do cádmio para análise de ICP OES	43
Figura 12 - Curva analítica do cobre para análise de ICP OES.....	44
Figura 13 - Curva analítica do ferro para análise de ICP OES	44
Figura 14 - Curva analítica do manganês para análise de ICP OES	45
Figura 15 - Curva analítica do níquel para análise de ICP OES	45
Figura 16 - Curva analítica do chumbo para análise de ICP OES	46
Figura 17 - Curva analítica do zinco para análise de ICP OES	46
Figura 18 - Resultados da concentração dos elementos após digestão da amostra e quantificação por ICP OES.	49
Figura 19 - Resultados da concentração dos elementos após digestão da amostra e quantificação por ICP OES continuação.	50
Figura 20 - Resultado do teste de solubilização.....	51
Figura 21 - Resultado do teste de lixiviação.....	52
Figura 22 - Resultados do teste de lixiviação continuação.....	53
Figura 23 - Resultados do teste de coluna e PHREEQC para o arsênio.	55
Figura 24 - Resultados do teste de coluna e PHREEQC para o bário.....	56
Figura 25 - Resultados do teste de coluna e PHREEQC para o cobre.....	57
Figura 26 - Resultados do teste de coluna e PHREEQC para o níquel.....	57
Figura 27 - Resultados do teste de coluna e PHREEQC para o chumbo.	58
Figura 28 - Resultados do teste de coluna e PHREEQC para o zinco.	59
Figura 29 - Resultados do teste de coluna e PHREEQC para o manganês.	60
Figura 30 - Resultados do teste de coluna e PHREEQC para o alumínio.	60
Figura 31 - Resultados do teste de coluna e PHREEQC para o ferro.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das amostras de solo quanto ao tamanho dos grãos	27
Tabela 2 - Parâmetros instrumentais da análise por ICP OES.....	31
Tabela 3 - Valores da análise granulométrica da amostra de solo.....	34
Tabela 4 - Valores da análise granulométrica da amostra de rejeito	34
Tabela 5 - Numeração das peneiras.....	35
Tabela 6 - Resultados da análise da umidade residual.....	37
Tabela 7 - Resultados da determinação da densidade pelo método da proveta.....	37
Tabela 8 - Resultados da determinação da densidade das partículas por método do balão.....	38
Tabela 9 - Resultados da análise elementar das amostras.....	39
Tabela 10 - Coeficientes de determinação das curvas analíticas e linhas de emissão utilizadas o utilizadas na análise por ICP OES.....	41
Tabela 11 - Limite de detecção, quantificação e taxa de recuperação das amostras.....	47
Tabela 12 - Resultado das análises dos brancos das amostras obtidos por ICP OES.....	48
Tabela 13 - Resultados da abertura de amostra obtidos por ICP OES.....	48
Tabela 14 - Resultados do teste de solubilização.....	51
Tabela 15 - Resultados do teste de lixiviação.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA – Análise de variância

CORMIX - Cornell mixing zone expert system

Hfo_s - óxido férrico hidratado forte

Hfo óxido férrico hidratado

Hfo_w - óxido férrico hidratado fraco

ICP OES - Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

INMETRO - Instituto nacional de metrologia, qualidade e tecnologia

Ipea – Instituto de pesquisa econômica e aplicada

LD – limite de detecção

LQ – limite de quantificação

PHREEQC – pH, redox, equilibrium

QA/QC – garantia de qualidade e controle de qualidade

Ur – umidade residual

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	TEMA	14
1.2	PROBLEMA	14
1.2.1	Objetivo geral	17
1.2.2	Objetivos específicos	17
1.3	JUSTIFICATIVA	17
2	CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1	GERAÇÃO DE RESÍDUOS PELA MINERAÇÃO	19
2.2	FUNDAMENTOS DO TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM SOLO	20
2.3	MODELAGEM NUMÉRICA COM PROGRAMAS DE COMPUTADOR	21
2.4	MODELAGEM MATEMÁTICA NO ESTUDO DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM SOLO	23
2.5	ESTUDOS RELACIONADOS	24
3	METODOLOGIA	26
3.1	COLETA DAS AMOSTRAS	26
3.2	SECAGEM DAS AMOSTRAS	26
3.3	HOMOGENEIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	27
3.4	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	27
3.5	UMIDADE RESIDUAL	28
3.6	DENSIDADE DO SOLO POR MÉTODO DA PROVETA	28
3.7	DENSIDADE DAS PARTÍCULAS	28
3.8	ANÁLISE ELEMENTAR	29
3.9	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	29
3.10	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO	29
3.11	DIGESTÃO PSEUDO-TOTAL DAS AMOSTRAS	31
3.12	TESTE DE SOLUBILIZAÇÃO	31
3.13	TESTE DE LIXIVIAÇÃO	31
3.14	TESTE DE COLUNA	32
3.15	PHREEQC	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34

4.1	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	34
4.2	UMIDADE RESIDUAL.....	36
4.3	DENSIDADE DO SOLO PELO MÉTODO DA PIPETA	37
4.4	DENSIDADE DAS PARTÍCULAS	38
4.5	ANÁLISE ELEMENTAR	38
4.6	DIFRAÇÃO POR RAIOS X	39
4.7	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO	40
4.8	DIGESTÃO PSEUDO-TOTAL DAS AMOSTRAS	48
4.9	TESTE DE SOLUBILIZAÇÃO	50
4.10	TESTE DE LIXIVIAÇÃO.....	51
4.11	TESTE DE COLUNA.....	53
5	CONCLUSÕES	62
	REFERÊNCIAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

A humanidade, desde o seu surgimento até os dias de hoje, está buscando se aperfeiçoar e sobreviver. Diferentes ferramentas e técnicas foram desenvolvidas ao longo dos anos a fim de facilitar a vida do ser humano. Descobriu-se na natureza uma fonte para produção de diferentes materiais com diferentes propriedades, dentre eles, os metais.

Os metais, em sua grande maioria, são encontrados na natureza associados a minerais ou rochas. A mineração surgiu com o objetivo de extrair os metais desses minerais, purificando-os e separando-os dos elementos indesejáveis. O processo de mineração tem sua importância não somente na obtenção de matéria prima para fabricação de diversos materiais, mas também importância econômica.

Os dados mais atualizados do Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (Ipea) mostram que cerca de 3,18% do produto interno bruto do Brasil em 2020 é em decorrência da mineração, isso corresponde a mais do que 51 bilhões de dólares (SANTOS, 2021). Além disso, é um setor de gera emprego em diversas áreas do conhecimento. Diversas cidades do país inclusive, foram construídas ao redor e dependem substancialmente da existência de mineradoras. Somente no estado de Minas Gerais, 480 cidades dependem dos *royalties* gerados pelo setor (CORRÊA, 2019).

Apesar do seu grande papel na economia e na sociedade, a mineração causa danos ao meio ambiente, desde sua instalação até mesmo anos após o encerramento das atividades. Durante o processo de mineração, parte da vegetação local é suprimida, muito material sólido é retirado para extração do metal, um grande volume de água é utilizado e uma grande quantidade de resíduos são gerados. Esses resíduos podem apresentar concentrações significativas de elementos com potencial tóxico como arsênio, mercúrio, chumbo dentre outros (GUSMÃO *et al.*, 2021).

Entender como esses elementos se comportam quando em contato com os solos em áreas de impacto direto de mineradoras se faz importante, pois é uma ferramenta de prevenção e correção para possíveis problemas causados pela instalação do empreendimento na região. Realizar esses estudos em laboratório exclusivamente, porém, pode acarretar a produção de mais resíduos tóxicos. Com o avanço da tecnologia, ferramentas teóricas computacionais cada vez mais tem sido utilizada para prever o comportamento da natureza, a fim de melhorar as tomadas de

decisão e diminuir a produção de resíduos gerados por experimentos práticos. Esses recursos podem inclusive prever reações e transformações a longo prazo.

1.1 Tema

A tecnologia a cada dia se desenvolve mais, programas de computação são criados todo dia com a finalidade de facilitar o entendimento de sistemas complexos e até mesmo realizar simulações de cenários ainda desconhecidos. O estudo do transporte de contaminantes em solo aliados a modelagens hidrogeoquímicas pode facilitar o entendimento de impactos causados pelo processo de mineração bem como antever impactos futuros, possibilitando ações de prevenção ao invés de ações de remediação. Além disso, utilizar experimentos práticos com modelagem teórica pode diminuir a produção de resíduos em laboratório a longo prazo e permite a avaliação de diferentes cenários teóricos, que somente com o experimental não seria possível.

1.2 Problema

A exploração mineral gera resíduos que podem ser tóxicos ou não. Devido à complexidade da composição do solo e sua variação de região para região, o resíduo gerado também se torna complexo. As características morfológicas e o contexto no qual está inserido o solo e o resíduo podem variar até mesmo dentro de um mesmo país. Essa heterogeneidade dificulta que medidas de prevenção ou remediação funcionem a nível global pois cada empreendimento pode necessitar de uma intervenção distinta.

Uma das formas iniciais para realizar ações de prevenção ou remediação envolve a caracterização do solo e do resíduo em questão. Entender sua composição e os potenciais riscos que eles podem oferecer auxiliam na tomada de decisões. Para diminuir o impacto ambiental causado pelo empreendimento, faz-se necessário entender a dinâmica do solo perante variações climáticas, ambientais e ações antropogênicas como por exemplo chuva, vento, retirada do solo, descarte de resíduos, dentre outros. Outro aspecto importante é entender como o transporte de metais se dá nos solos e no rejeito de mineração.

Realizar o estudo do transporte de contaminantes em solo ou até mesmo estudar a capacidade de adsorção desse material perante íons metálicos potencialmente tóxicos em laboratório é de fundamental importância quando se

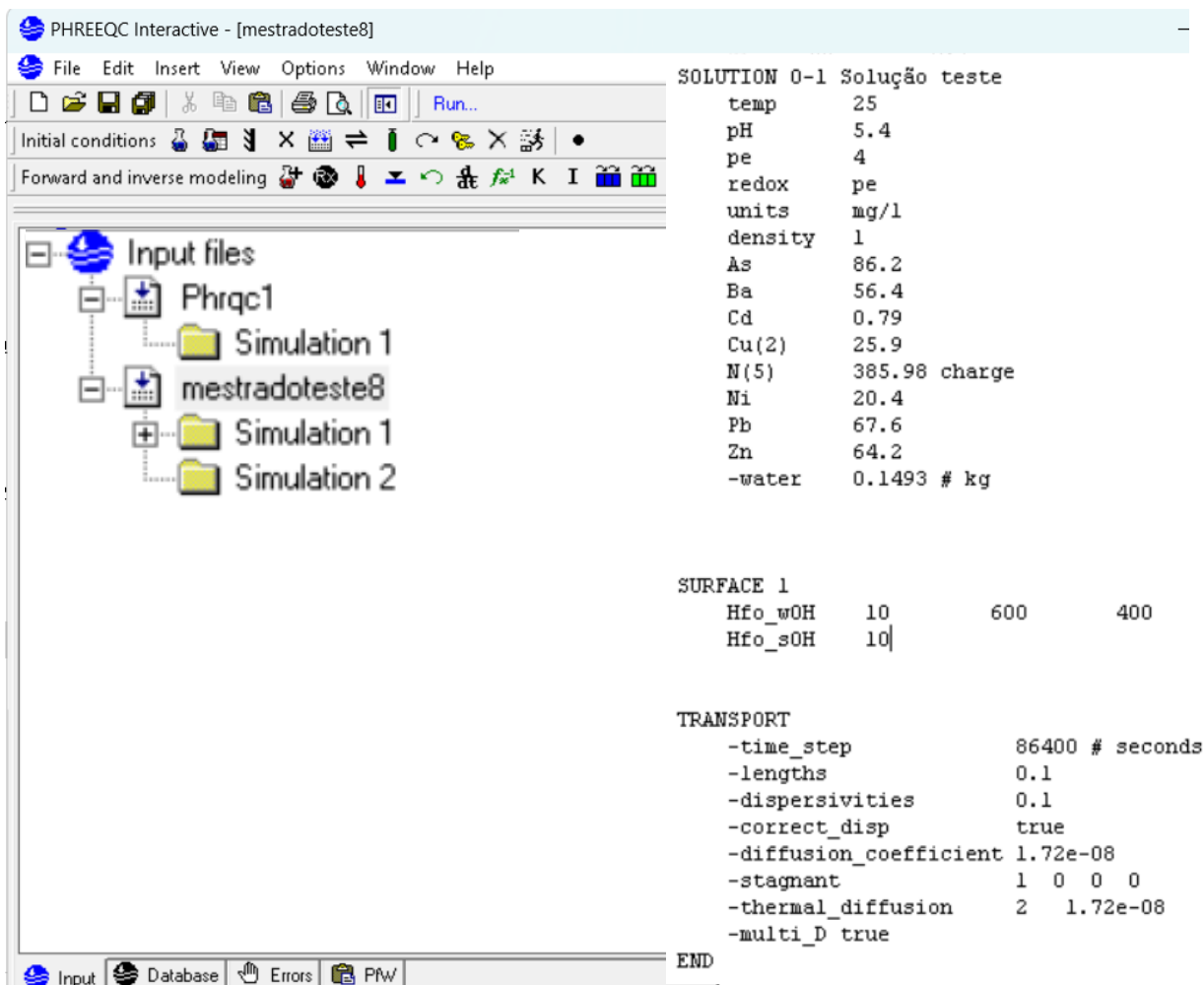
debate um desenvolvimento sustentável de atividades como a mineração. Esse estudo possibilita entender como os metais presentes no solo da região e aqueles inseridos pelo processo de exploração mineral podem se comportar.

Nem todo elemento presente no solo irá ser absorvido por plantas ou carreado até rios, lagos e mares. Estudos que visam entender a forma na qual se encontra os contaminantes em amostras como solo e resíduos auxiliam na diminuição do impacto ambiental causado por ações antrópicas. Esses estudos, porém, além de serem onerosos, o que não é atrativa para a empresa; se feitos de forma recorrente, podem gerar ainda mais resíduos químicos em laboratório.

A tecnologia atualmente permite, entretanto, que processos e análises, que antes só poderiam ser realizadas em laboratório, possam agora ser simuladas em programas de computador. Essa alternativa pode diminuir a geração de resíduos, visto que diminui a necessidade de experimentos laboratoriais, além de muitas vezes, diminuir os custos do projeto. Esses programas de computador são capazes de simular reações reais, com uma certa quantidade de dados e apresentam uma capacidade preditiva adequada, como é o caso do PHREEQC (pH redox equilíbrio, do inglês - *pH redox equilibrium*).

O PHREEQC é um *software* gratuito desenvolvido pelo departamento de geologia dos Estados Unidos que utiliza dados termodinâmicos de diferentes elementos para realizar simulações, em especial para a área de mineração e geoquímica. O programa tem uma interface simples (Figura 1), onde na tela inicial é possível visualizar todas as suas ferramentas.

Figura 1 - Interface do PHREEQC



O programa permite inserir informações sobre soluções líquidas, soluções sólidas, superfícies, gases, sítios de troca iônica, fases em equilíbrio. Como ferramentas, pode simular mistura de sistemas, reações, transporte em 1 dimensão, advecção e modelagem reversa.

Apesar de diversos estudos terem sido realizados com o objetivo de se comprovar a eficácia do *software*, poucas pesquisas no Brasil foram realizadas com o programa, e a maioria delas, para simular reações em sistemas aquáticos, que é uma das principais utilidades do programa (PARKHURST & APPELO, 2013).

Pouco ainda se comprovou sobre a capacidade preditiva do PHREEQC em simulações de transporte de íons metálicos em amostras de solo brasileiro, em especial, sobre simulações envolvendo diretamente o emprego de resíduos de mineração. O presente trabalho propõe realizar essa análise, comparando testes de

coluna com a modelagem hidrogeoquímica com o objetivo de avaliar se o programa é capaz de gerar resultados similares ao experimental.

1.2.1 Objetivo geral

Analisar o transporte de elementos inorgânicos potencialmente tóxicos em amostras de solo e rejeito de mineração por teste de coluna, e comparar os resultados obtidos com simulações do *software* PHREEQC.

1.2.2 Objetivos específicos

- Coletar amostras de solo e rejeito de mineração e caracterizá-las;
- Classificar as amostras quanto toxicidade e periculosidade perante a norma através do teste de solubilização;
- Avaliar se há ocorrência de lixiviação de metais presentes nas amostras por teste com solução ácida;
- Avaliar o transporte de metais potencialmente tóxicos em colunas contendo solo e rejeito de mineração;
- Comparar os resultados obtidos pelo teste de coluna com os resultados das simulações;
- Avaliar a capacidade preditiva do PHREEQC quanto ao transporte de contaminantes no solo.

1.3 Justificativa

Diferentes estudos ao redor do mundo foram realizados sobre o transporte de contaminantes em solo utilizando o PHREEQC ou *softwares* similares. Entretanto, pouco ou nenhum estudo nessa categoria foi realizado no Brasil, em especial com mais de 03 metais de forma simultânea e com amostras de rejeito de mineração além de amostras de solo. Esse trabalho, além de estudar um solo ainda pouco explorado com essa visão como é o caso do solo brasileiro, possibilita a divulgação de um

programa tão versátil e com ferramentas de pouco domínio no país ainda se comparado com outras localidades.

O PHREEQC é um programa que possibilita avaliação de diversos cenários distintos, o que faz com que pessoas que dominem uma determinada parte do software, desconheçam outra parte. No Brasil, os artigos utilizando o programa, focam em análises de aquíferos, bacias, rios e mares, pouco se explorou ainda sobre matrizes sólidas.

Esse trabalho, portanto, se propõe a avaliar a capacidade de um modelo simples utilizando o PHREEQC de prever o comportamento de diferentes íons metálicos quando em contato com matrizes sólidas como o solo e o resíduo de mineração.

2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Geração de resíduos pela mineração

O processo de beneficiamento de minério envolve técnicas físicas e químicas com o objetivo de modificar a granulometria e a concentração das espécies minerais de interesse, sem modificar sua identidade química. As etapas do processo irão variar de acordo com a espécie química de interesse e os minerais aos quais ela está associada (SCHNEIDER *et al*, 2016).

De todo modo, o processo de beneficiamento mineral produz resíduos sólidos e/ou líquidos que devem ser descartados de forma adequada para não contaminar solo e recursos hídricos. Os resíduos gerados também vão depender da natureza química da espécie explorada, que necessitará de reagentes distintos para separação do metal de interesse (LINS, 2016).

O empreendimento pode realizar o descarte de diferentes formas, sendo as mais utilizadas no país: barragem para rejeito úmido e pilha de estéril para rejeito seco. As pilhas de rejeito são sistemas planejados de estocagem, usadas de modo definitivo ou temporário para armazenar o rejeito sólido saído da lavra (GONTIJO, 2021). A composição morfológica desse material vai depender das etapas do processo de beneficiamento de minério.

A mineração de ouro por exemplo, após os processos físicos para diminuição da granulometria do material e concentração gravítica, pode realizar o processo de flotação para separação de sulfetos associados ao ouro de outros minerais empregando tio-compostos ou compostos sulfidrílicos. Há, portanto, uma concentração de minerais sulfetados, que posteriormente são separados do ouro em si (PERES *et al*, 2002).

Os minerais sulfetados, se descartados de forma indevida, ao longo do tempo podem sofrer o processo chamado de drenagem ácida de mina. Nesse processo, os sulfetos são transformados em ácido sulfúrico. Por conseguinte, o pH do meio diminui, lixiviando diferentes metais que podem chegar até águas subterrâneas e superficiais, contaminando-as (PERES *et al*, 2002).

Dentre os minerais mais comumente encontrados associados ao ouro estão a pirita (FeS_2) e a arsenopirita (FeAsS), sendo que essa última deve ter seu descarte realizado com muito cuidado para evitar liberação de arsênio na natureza, além do fato de ser um mineral sulfetado. O arsênio é um metal tóxico, que se bioacumula no

organismo e funciona como inibidor da respiração celular, podendo causar danos crônicos ou agudos ao organismo (ANDRADE & ROCHA, 2016).

O ouro também pode estar associado a diversos outros elementos potencialmente tóxicos como zinco, cromo, cádmio, chumbo dentre outros. A complexidade do solo e sua composição heterogênea dificulta que uma solução eficiente seja executada para muitas situações. Portanto, o transporte de contaminantes no solo pode variar significativamente variando-se a localidade do solo.

2.2 Fundamentos do transporte de contaminantes em solo

O transporte de contaminantes em solo pode ocorrer por meio de vários processos físicos e químicos, tais como advecção, difusão, dispersão e sorção. Diversos fatores como composição do solo, quantidade de matéria orgânica e o tipo de íon metálico irão influenciar em como se dará esse transporte (LETERME *et al.*, 2014).

Um dos principais fatores que afetam como os contaminantes se deslocam no solo é a heterogeneidade do sólido, que pode levar a uma distribuição não uniforme dos contaminantes. Além disso, outros fatores como a densidade, a porosidade e a permeabilidade também influenciam nesse transporte.

O estudo de Fatkulina *et al.* (2021) analisou o transporte de contaminantes em solo em áreas de mineração de carvão, identificando a presença de metais pesados no solo e na água subterrânea. Os autores destacaram a importância de se compreender os processos de transporte de contaminantes em solos heterogêneos, a fim de se desenvolver estratégias eficazes de remediação.

Outro estudo recente de Zhou *et al.* (2021) investigou o efeito de nanopartículas de prata na mobilidade de metais pesados no solo e na absorção por plantas. Os resultados indicaram que a presença das nanopartículas aumentou a absorção dos metais pesados pelas plantas. Os autores destacaram a relevância de estudos para compreensão da mobilidade de metais no solo e da pesquisa com multicomponentes.

Por fim, um estudo de Mawof *et al.* (2022) avaliou a utilização de biocarvão de cevada para diminuição da retenção pelo solo de metais tóxicos e por parte das plantas durante dois anos. Os resultados foram satisfatórios. Os autores destacaram a importância de se considerar as propriedades do solo e dos materiais de remediação para se obter resultados eficazes na remediação e a indicação de estudos a longo prazo do biocomposto para melhor entender a viabilidade da técnica.

Ainda mais desafiador que estudar o transporte de contaminantes em matrizes sólidas, é o estudo de multicontaminantes. A presença ou não de outros elementos pode influenciar na mobilidade de contaminantes. O sistema se torna ainda mais complexo, mas mais próximo de um sistema real, onde há presença de diversos componentes que irão interagir entre si (BEESLEY *et al.* 2010).

Um estudo recente de Mohammad *et al.* (2022) analisou o transporte de diferentes poluentes no solo e a eficácia de técnicas de eletrocinética na remoção desses contaminantes do solo. Os resultados indicaram que a heterogeneidade do solo influenciou o transporte dos contaminantes, e que a interação entre os componentes também teve um papel importante no processo de transporte e remediação.

Um estudo de Sin e Corvisier (2019) avaliou o transporte de multicomponentes em solos contaminados por fenol, naftaleno e pireno. Os autores destacaram a importância da seleção adequada de técnicas de remediação, considerando a interação entre os componentes e as condições do solo.

A compreensão dos fundamentos do transporte de contaminantes em solo é essencial para o desenvolvimento de estratégias eficazes de remediação e para a prevenção da contaminação ambiental. A fim de auxiliar em estudos desse porte, cada vez mais programas de computador estão sendo utilizados para realizar simulações de cenários reais.

2.3 Modelagem numérica com programas de computador

Atualmente, cada vez mais programas de computador permitem que os pesquisadores prevejam o comportamento de sistemas dinâmicos e complexos sem a necessidade de elaborados experimentos em laboratório, o que muitas vezes, nem é uma opção. Esses programas têm atuação em diversas áreas, inclusive na química ambiental (DRAPEAU *et al.*, 2021). A modelagem pode ser realizada apenas com parâmetros físicos ou acoplar parâmetros químicos também. Muitos desses programas são gratuitos, mas muitas vezes pouco intuitivos, dificultando sua utilização de forma disseminada.

Na área ambiental, a modelagem pode ser utilizada desde o estudo de transporte de sedimentos, transporte de íons metálicos em aquíferos, transporte de metais em matrizes sólidas, simulações de reações por exposição ao tempo dentre diversas outras aplicabilidades.

Devido à complexidade da mineração e de seu dimensionamento, a modelagem numérica pode auxiliar e muito no entendimento do impacto causado pelo empreendimento e o impacto que poderá ser causado futuramente, seja no solo, na água, nos seres vivos ou no ar. Com essas informações, é possível não somente ações de remediação, mas também ações de prevenção.

Diferentes programas de computador estão disponíveis para realizar modelagem numérica de processos de exploração mineral. O CORMIX (do inglês *Cornell mixing zone expert system*) pode ser utilizado para simular plumas de descarte de efluentes em corpos hídricos, o HYDRUS pode ser utilizado para análise de fluxo de água, calor e transporte de soluto. O PHREEQC pode ser utilizado para modelagem de sistemas aquáticos e interação água rochas.

O *software* PHREEQC é um dos programas mais utilizados na modelagem hidrogeoquímica, permitindo a simulação de processos geoquímicos em soluções aquosas e na interface água-rocha. O PHREEQC apresenta diversas ferramentas de simulação, como solução, advecção, fases em equilíbrio, cinética, modelagem inversa e transporte. O programa utiliza uma linguagem C+ e C++, tem diversos bancos de dados que utilizam dados termodinâmicos retirados da literatura (PARKHURST & APELLO, 2013).

O programa também permite a inserção de dados para descrever determina espécies. As informações contidas no PHREEQC são direcionadas em sua maioria para o setor de mineração, apresentando dados de diferentes espécies minerais em seus bancos de dados e possibilitando simular situações reais de um processo de beneficiamento de minério.

O programa foi desenvolvido pelo serviço geológico dos Estados Unidos em parceria com uma universidade local. Ele está disponível de forma gratuita e constantemente é atualizado, já estando na sua terceira versão. Por sua versatilidade e aplicabilidade, diferentes pesquisas já foram realizadas utilizando o programa em suas simulações.

Um estudo recente de Jourde *et al.* (2021) utilizou o PHREEQC para modelar o comportamento do ferro e do manganês em um aquífero raso contaminado por lixiviação de resíduos de mineração. Os resultados indicaram que o modelo hidrogeoquímico foi capaz de prever a evolução temporal da concentração desses metais no aquífero, assim como os principais processos que controlaram a mobilidade deles.

Outro estudo de Olea-olea *et al.* (2022) utilizou o PHREEQC para simular o transporte de contaminantes em um aquífero do sul da Espanha. O modelo foi capaz de prever a variação da concentração dos contaminantes e a sua distribuição espacial no aquífero ao longo do tempo, permitindo identificar as principais fontes de contaminação e avaliar as opções de remediação.

Um estudo de Zhang *et al.* (2019) utilizou o PHREEQC para modelar a interação entre águas subterrâneas e água do mar em uma região costeira da China. Os resultados indicaram que o modelo hidrogeoquímico foi capaz de prever a evolução temporal da salinidade e da concentração de íons na água subterrânea, permitindo avaliar o impacto da intrusão salina no aquífero.

Por fim, um estudo de Liu *et al.* (2018) utilizou o PHREEQC para simular a influência da interação água-rocha na qualidade da água subterrânea em um aquífero da China. O modelo hidrogeoquímico foi capaz de prever a concentração de metais pesados e outros contaminantes no aquífero, sendo possível avaliar o impacto da atividade humana na qualidade da água subterrânea.

O software PHREEQC é uma ferramenta poderosa para a modelagem numérica, permitindo a simulação de processos geoquímicos complexos em soluções aquosas e na interface água-rocha. Estudos recentes têm destacado a capacidade do PHREEQC para prever a evolução temporal e espacial da qualidade da água subterrânea, permitindo avaliar o impacto da atividade humana na qualidade dos recursos hídricos e identificar opções de remediação.

2.4 Modelagem matemática no estudo de transporte de contaminantes em solo

Diversos estudos foram desenvolvidos para avaliar o transporte de contaminantes em amostras de solo através de modelagem numérica. O solo é uma matriz complexa, bastante heterogênea e dinâmica. O estudo do transporte de contaminantes em solo pode auxiliar no entendimento de como o solo se comporta perante os fenômenos naturais e antrópicos. Porém, por se tratar de um sistema complexo e muito heterogêneo, as propriedades do solo variam de acordo com sua localização e contexto, variando, portanto, a dinâmica da mobilidade de contaminantes (LANGE, 2012; LUO *et al.*, 2020; MONTALVO & SMOLDERS, 2019; MUNIRUZZAMAN *et al.*, 2020).

A modelagem hidrogeoquímica é uma ferramenta poderosa para estudar o transporte de contaminantes em solos. Por meio dessa abordagem, é possível entender como os contaminantes se comportam no ambiente subterrâneo, como se movem através do solo e como reagem com as águas subterrâneas (TRAKAL *et al.*, 2013).

Em um estudo, Zhou *et al.* (2021) utilizaram a modelagem para investigar o transporte de chumbo (Pb) em um solo contaminado. Eles construíram um modelo hidrogeoquímico que incluía a distribuição de Pb no solo e a interação entre o Pb e os constituintes do solo. Os resultados mostraram que a adição de matéria orgânica ao solo aumentou a capacidade de adsorção para o Pb, reduzindo a mobilidade no solo.

Outro estudo de Shi *et al.* (2020) utilizou a modelagem para investigar o transporte de arsênio (As) em um solo contaminado. Eles construíram um modelo que considerava a adsorção de As pelo solo, a reação de As com as águas subterrâneas e a dispersão do As no solo. Os resultados mostraram que a adsorção do As pelo solo foi o principal mecanismo de remoção do As do sistema.

2.5 Estudos relacionados

Diversos estudos na área foram realizados nos últimos anos. Em um estudo recente de Escario e colaboradores (2023) foi realizada uma simulação para prever o fluxo dos fluidos utilizados para extração de urânio em uma mina inativa e as reações geoquímicas decorrentes do processo. Os autores conseguiram eficientemente, prever as condições físico-químicas da mina, o fluxo dos fluidos e o impacto causado pelo empreendimento mesmo após anos do fechamento da mina. Os resultados obtidos foram confrontados com o banco de dados da mina ao longo dos anos.

A pesquisa de Ye *et al.* (2022) avaliou através de simulações, o impacto da chuva na mobilidade de cobre e cádmio em diferentes solos da região. O *software* HYDRUS-2D (SIMUNEK *et al.*, 1999) foi utilizado para as simulações. Os resultados encontrados pelos autores demonstraram que o cádmio apresentou maior potencial de contaminação, além de o modelo provou ser capaz de descrever satisfatoriamente a distribuição de cobre e cádmio no solo.

Outro estudo desenvolvido Poshtegal e Mirbagheri (2023) contruiu um modelo qualitativo unidimensional para avaliar o transporte de contaminantes em um rio. O modelo hidrodinâmico Hec-Ras e o modelo qualitativo Qual2kw (PELLETIER *et al.*, 2006) foram usados para determinar os parâmetros hidrodinâmicos e ambientais no

modelo criado. Os autores foram capazes de simular com êxito as condições de transporte dos metais no rio e como parâmetros como pH, oxigênio dissolvido e matéria orgânica afetam esse transporte.

Feng *et al.* (2021) avaliou os impactos causados pela irrigação de plantações de milho com água salgada em condições de drenagem subterrânea utilizando o HYDRUS e o EPIC. Os resultados indicaram que os valores simulados de teor de sal de água no solo, quantidade e concentração de drenagem subterrânea, rendimento de grãos e evapotranspiração estavam em boa concordância com os valores observados.

Amostras de rejeito de uma mina desativada de zinco e chumbo foram submetidas a testes de lixiviação no estudo de Helser e Cappuyns (2021). A dissolução dos minerais contendo chumbo foi simulada pelo PHREEQC e comparada com dados experimentais. As simulações ajudaram no entendimento do processo de lixiviação e na proposição de ações de remediação.

3 METODOLOGIA

3.1 Coleta das amostras

Foram coletadas duas amostras, uma de solo e uma de rejeito de mineração. A amostra de solo foi coletada do horizonte B após retirada da camada superficial. A única amostra foi coletada nas coordenadas -19.742064, -44.881342. A amostra foi retirada com um trado holandês e depositada em saco plástico e devidamente identificado. Foram coletadas aproximadamente 7 kg de amostras de solo.

A amostra de rejeito foi coletada com pá, logo após ser retirada do processo de beneficiamento e antes de ser depositada na pilha de rejeito. Foram coletadas aproximadamente 15 kg de amostras úmidas. O material também foi acondicionado em sacos plásticos e devidamente identificado.

As amostras de solo e de rejeito de mineração foram coletadas na região de Conceição do Pará, em Minas Gerais, em uma mineradora que explora minério de ouro na região.

A cidade de Conceição do Pará está localizada no centro oeste de Minas Gerais, a cerca de 130 km da capital, Belo Horizonte. O município tem clima temperado e índice de pluviosidade anual de 1.400 mm/ano (DADOS, 2023).

Segundo dados do Pronasolos (2023), a região de Conceição do Pará é composta majoritariamente por latossolo vermelho e argissolo vermelho-amarelo.

Os latossolos são formados pelo processo de latolização, que consiste em intemperismo químico no qual as bases e a sílica são removidas do perfil do solo. Os minerais que compõe os latossolos são principalmente óxidos de ferro, alumínio e caulinita (SOUSA e LOBATO, 2021).

Os argissolos, assim como os latossolos, apresentam alta acidez e minerais de óxido de ferro e alumínio, porém em menor quantidade que os latossolos. São compostos em sua maioria por argilas (MORITA & WENDLAND, 2018).

3.2 Secagem das amostras

Após coleta, o material foi encaminhado para o laboratório. A primeira etapa de preparo de amostra consistiu na secagem. As amostras foram colocadas em cadinhos de porcelana e secas em estufa com ventilação a 45°C para evitar a decomposição

da possível matéria orgânica presente nas amostras. O tempo mínimo de secagem foi de 12 horas (ALMEIDA *et al.*, 2017).

Após a secagem, as amostras foram acondicionadas em local fechado para evitar a absorção de umidade.

3.3 Homogeneização das amostras

Como a amostra de rejeito ainda estava úmida, optou-se pela secagem antes da realização da homogeneização. O processo escolhido foi o quarteamento, as amostras em sua totalidade foram colocadas em uma superfície limpa e lisa. Foram espalhadas sob toda a superfície. Com o auxílio de um bastão de vidro, as amostras foram divididas em quatro partes iguais, duas dessas partes pertencentes a mesma diagonal foram recolhidas e misturadas.

O processo foi repetido por cerca de 10 vezes até que toda a amostra estivesse homogênea. Após a homogeneização, cerca de 2 kg de amostra seca de solo e de rejeito foram separadas para realização das etapas seguintes.

3.4 Análise granulométrica

A análise granulométrica consiste na determinação do tamanho médio das partículas de solo ou sedimentos, que pode ser realizado por diferentes metodologias para essa análise. Segundo a NBR 6502 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1995), as amostras de solo são classificadas conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação das amostras de solo quanto ao tamanho dos grãos

Classificação	Diâmetro dos grãos
Argila	menor que 0,002 mm
Silte	entre 0,002 e 0,06 mm
Areia	entre 0,06 e 2,0 mm
Pedregulho	entre 2,0 e 60,0 mm

Para a análise granulométrica, foram utilizadas peneiras de 4,75; 1,7; 0,85; 0,425; 0,15; 0,106 e 0,075 mm de abertura. As colunas foram organizadas em uma torre vertical em ordem crescente de abertura da malha sendo que a peneira de maior abertura estava no topo da torre.

Todas as peneiras foram pesadas anteriormente ao procedimento. Cerca de 40 gramas de cada uma das duas amostras foram inseridas no topo da torre de peneiras, as peneiras foram então colocadas em um agitador, e foram agitadas por 30 minutos. Após esse tempo, foram retiradas do agitador e pesadas novamente para determinar a quantidade de amostra retida em cada peneira.

Para as demais análises, o restante das amostras foi peneirado em peneira de 1,7 mm de abertura visto que as análises de caracterização não são realizadas com pedregulhos.

3.5 Umidade residual

Para a determinação da umidade residual, cerca de 15 gramas de cada amostra foi pesada em vidro de relógio e seca novamente em estufa com ventilação a 105°C por no mínimo 12 horas. Após esse período, os vidros de relógio foram colocados em um dessecador a fim de evitar a absorção de umidade.

Após totalmente resfriadas, as amostras foram novamente pesadas para avaliar se houve variação na massa com a realização da secagem a uma temperatura mais elevada e assim, determinar a umidade residual das amostras (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1995).

3.6 Densidade do solo por método da proveta

A determinação da densidade das amostras foi realizada conforme o Manual dos solos da EMBRAPA (ALMEIDA et al., 2017). Para a determinação estimada da densidade foi utilizada uma proveta graduada. A proveta foi inicialmente pesada em balança analítica e seu peso foi anotado. Em seguida, adicionou-se uma pequena quantidade de amostra na proveta, que foi batida contra a bancada para compactação da amostra na proveta. Esse processo foi repetido até que a amostra atingisse a marca de 50 mL na proveta. A proveta foi então pesada novamente e procedeu-se com o cálculo da densidade das amostras.

3.7 Densidade das partículas

Outra forma de se estimar a densidade média das partículas das amostras é utilizando um balão volumétrico. Determina-se o volume do sólido através do

deslocamento causado por ele ao adicioná-lo em um líquido de volume conhecido (ALMEIDA et al., 2017).

Em um balão volumétrico aferido, foi adicionado cerca de 25,0 gramas de amostra. Em uma bureta, foi adicionado álcool etílico até o menisco. O álcool foi adicionado ao balão até cobrir toda a amostra. A mistura foi deixada em repouso por 30 minutos.

Após esse tempo, o álcool foi adicionado ao balão até aferição do menisco. O volume gasto de álcool na bureta foi então registrado. A diferença então entre o volume gasto de álcool e o volume total do balão correspondem ao volume da amostra contida no balão

3.8 Análise elementar

A análise elementar foi realizada em analisador CHNS/O 2400 Series II Perkin-Elmer. Cerca de 3,0 mg de cada amostra foi pesada em microbalança AD-6 Autobalance Perkin-Elmer com sensibilidade de 0,1 microgramas. O procedimento foi realizado em duplicata. A análise permite determinar a quantidade de carbono total da amostra, além da quantidade de hidrogênio e nitrogênio também.

A quantidade de carbono total engloba a quantidade de carbono orgânico e inorgânico presente na amostra e sua quantificação é importante pois a quantidade de matéria orgânica pode influenciar no processo de adsorção de metais.

3.9 Difração de Raios X

As amostras foram analisadas em aparelho Rigaku-Geigerflex a partir das amostras pulverizadas. As análises foram realizadas em 2θ , de 2 a 70° conforme Pansu e Gautheyrou (2006).

3.10 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

As análises oriundas da abertura de amostra, teste de lixiviação, teste de solubilização e teste de coluna foram analisadas por Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectroscopy*). Foi utilizado o ICP OES da marca Thermo, modelo iCAP 6000.

Para garantia da qualidade e confiabilidade dos dados, foram utilizadas ferramentas QA/QC (controle e garantia de qualidade, do inglês – *Quality assurance and quality control*). QA/QC são práticas utilizadas normalmente na mineração que visam garantir que os dados são confiáveis e não sofreram nenhum tipo de manipulação ou fraude.

Dentre as ferramentas de controle e qualidade do QA/QC, estão a utilização de padrões certificados para análise, visando garantir exatidão nas análises; utilização de brancos para diminuir a interferência da matriz ou de contaminantes; duplicatas para avaliar a reprodutibilidade e reprodutibilidade da análise.

Inicialmente, uma solução com a mistura dos padrões certificados de prata, alumínio, arsênio, bário, cádmio, chumbo, zinco, cobre, níquel, manganês e ferro foi feita para construção da curva analítica de calibração de cada metal.

As concentrações de cada metal para construção da curva foram: branco, constituído apenas de água destilada, e soluções de concentrações 0,1000; 0,2500; 0,5000; 1,000; 2,500; 5,000 e 10,00 mg L⁻¹.

As análises das amostras foram realizadas em ordem aleatória para evitar erro sistemático. Ao intervalo de 10 amostras, um padrão foi lido novamente a fim de verificar a repetibilidade da análise. Amostras aleatórias foram escolhidas dentro de cada grupo e foram fortificadas, ou seja, enriquecidas com solução padrão de concentração de 0,5 mg L⁻¹ para avaliação da recuperação do método.

Amostras que apresentaram concentração acima dos limites das curvas analíticas, ou seja, acima de 10,00 mg L⁻¹, foram diluídas em fator de diluição 10 ou 100 a depender da concentração da amostra de forma a apresentarem concentrações de metais próximas ao ponto central da curva analítica.

Amostras de branco também foram analisadas, os brancos do teste de coluna e do teste de solubilização eram constituídos de água destilada e gotas da solução de ácido nítrico utilizada para conservação das amostras. O branco da abertura da amostra era composto pelos reagentes utilizados para solubilização da amostra. E o branco do teste de lixiviação foi composto pela solução de lixiviação antes de entrar em contato com as amostras.

Os parâmetros instrumentais do ICP OES utilizados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros instrumentais da análise por ICP OES.

Parâmetros instrumentais	Condições de operação
Tempo de integração para linha de emissão (s)	5
Taxa de fluxo de introdução da amostra (mL min ⁻¹)	4,2
Taxa de fluxo da amostra durante análise (mL min ⁻¹)	2,1
Tempo de estabilização da bomba peristáltica (s)	25
Potência aplicada da rádio frequência (W)	1200
Taxa de fluxo do gás auxiliar (mL min ⁻¹)	250
Taxa de fluxo do gás de nebulização (mL min ⁻¹)	830
Taxa de fluxo do gás de resfriamento (mL min ⁻¹)	16.000

3.11 Digestão pseudo-total das amostras

A digestão da amostra para análise de metais foi realizada conforme Cheng e Ma (2001). Cerca de 0,5 g da amostra foram pesados em um béquer de 250,0 mL, 12 mL de água régia (3:1) foram adicionados ao béquer e a mistura foi aquecida a 110°C por 3 horas. Após evaporação quase completa do solvente, 20 mL de ácido nítrico 2% (v/v) foram adicionados e a mistura foi transferida para um balão volumétrico de 100,0 mL, após filtração em papel de filtro Whatman nº 42. Adicionou-se água a solução até completar 100 mL.

3.12 Teste de solubilização

O teste de solubilização foi realizado conforme norma NBR 10006 (ABNT, 2004) em cubas de *Jar Test*. Cerca de 250 g de amostra seca foram colocadas em duplicada nas cubas. As cubas foram preenchidas com 1 L de água deionizada cada. O sistema ficou em agitação por 5 minutos. Após esse período, o sistema ficou em repouso por 07 dias. Foi realizada então a coleta do sobree filtrada em membrana de 0,45 µm.

3.13 Teste de lixiviação

O teste de lixiviação foi realizado conforme norma NBR 10005 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004) em cubas de *Jar Test*. Cerca de 100,0 g de cada amostra foram pesadas em duplicata e colocadas dentro da cuba. Uma solução de 8,0 L foi preparada com 22,8 mL de ácido acético glacial e 257,2 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 1 mol L⁻¹. A solução apresentou pH igual a 4,95.

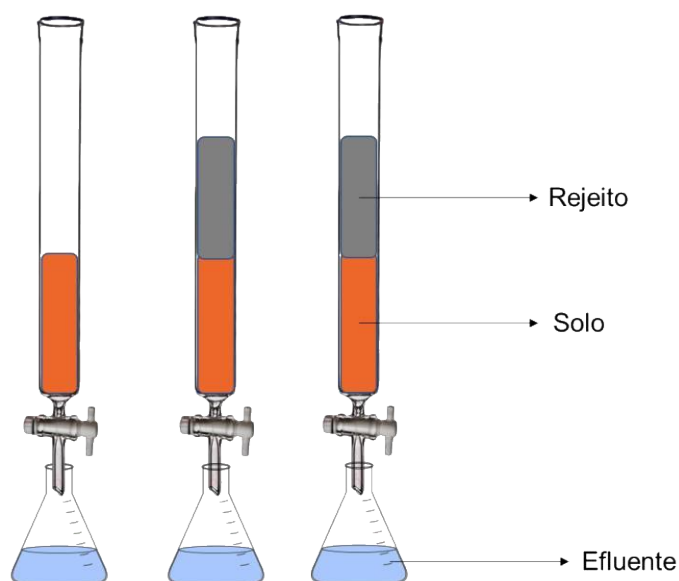
Em cada uma das 4 cubas, foi colocado 2 L da solução preparada. O sistema ficou em agitação durante 19 horas a 31 rotações por minuto. Após esse período, foi

retirada uma alíquota de cada cuba, que foi filtrada em filtro de fibra de vidro de porosidade de 0,6 μm . As amostras foram armazenadas em recipiente de vidro onde foram adicionadas gotas de ácido nítrico para conservação. Posteriormente, foram analisadas por ICP OES.

3.14 Teste de coluna

Para o teste de coluna, 3 colunas cromatográficas de 4,0 centímetros de diâmetro foram preenchidas com as amostras sendo que uma foi preenchida com 10 centímetros de solo e as demais com 10 centímetros de solo e 10 centímetros de rejeito a fim de melhor simular as condições naturais como mostrado na Figura 2. Na saída da coluna, foi colocado um pedaço de gaze e de algodão para filtrar o efluente antes de sair da coluna.

Figura 2 - Experimento do teste de coluna



Fonte: Autoria própria

Uma solução de 0,5 M de KBr foi preparada e inserida nas três colunas para manter a força iônica das amostras constante. A força iônica é um dos fatores que pode influenciar nos processos de transporte de contaminantes no solo. Para evitar que a força iônica fosse alterada durante o experimento, saturou-se a coluna com a solução de brometo de potássio. A solução percorreu a coluna por um total de 02 dias com o objetivo de saturar a coluna com a solução.

Uma solução teste foi preparada contendo aproximadamente 100 mg L⁻¹ dos sais: Ba(NO₃)₂, AgNO₃, Cr(NO₃)₃, Cu(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, As₂O₃, Pb(NO₃)₂ e ZnO. A solução foi colocada nas colunas em quantidades constantes, sempre deixando solução acima do topo da amostra na coluna para que o fluxo fosse constante e a pressão também constante.

A solução do efluente foi coletada nos dias 1, 4, 10 e 15 do início do experimento com a solução teste. As amostras coletadas foram armazenadas em frascos de vidro com a adição de gotas de ácido nítrico para conservação até análise. As amostras foram analisadas por ICP OES.

3.15 PHREEQC

Para realizar as simulações das colunas foram utilizadas as ferramentas SOLUTION, para descrever a solução teste introduzida na coluna. EQUILIBRIUM PHASES foi utilizada para descrever minerais presentes nas amostras como possível fonte de íons metálicos a serem lixiviados. Para simular os sítios de adsorção, utilizou-se SURFACE, essa funcionalidade utiliza em seu banco de dados informações termodinâmicas de uma superfície dupla de camada difusa de óxido férrico hidratado “Hfo” (do inglês - *Hydrous ferric oxide*) (DZOMBAK & MOREL, 1990). Dois tipos de sítios podem ser utilizados, Hfo_s e Hfo_w, sítio de ligação forte e sítio de ligação fraca respectivamente.

Para a simulação do experimento da coluna, foi utilizado o TRANSPORT, onde foram colocadas informações sobre o sólido como tamanho, peso e permeabilidade. Uma das limitações do PHREEQC é que o programa realiza somente simulações em 1D, o que pode aumentar o erro de previsão.

Como o PHREEQC não leva em consideração a cinética do processo, foram realizadas simulações para cada um dos dias de coleta. Variou-se entre uma simulação e outra a quantidade total de solução e o tempo de duração do transporte.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise granulométrica

Conhecer a composição granulométrica de matrizes sólidas complexas como o solo é importante pois essa distribuição influencia diversas propriedades da amostra como compactabilidade, plasticidade, permeabilidade, capilaridade e propriedades relacionadas a água e seus movimentos (PANSU e GAUTHEYROU, 2006).

Os valores obtidos em cada peneira estão mostrados na Tabela 3 para amostra de solo e na Tabela 4 para a amostra de rejeito. A massa inicial de cada amostra foi de aproximadamente 40 g.

Tabela 3 - Valores da análise granulométrica da amostra de solo.

Peneira	Abertura / mm	Massa inicial da peneira	Massa final / kg	Massa de solo retida / g
4	4,8	0,386	0,39	4
12	1,7	0,56	0,566	6
20	0,84	0,386	0,392	6
40	0,4	0,358	0,362	4
100	0,15	0,37	0,378	8
140	0,105	0,336	0,338	2
200	0,075	0,328	0,33	2
Fundo	-	0,37	0,374	4

Tabela 4 - Valores da análise granulométrica da amostra de rejeito

Peneira	Abertura / mm	Massa inicial da peneira	Massa final / kg	Massa de solo retida / g
4	4,8	0,386	-	0
12	1,7	0,56	0,56	0
20	0,84	0,386	-	0
40	0,4	0,358	-	0
100	0,15	0,37	0,372	2
140	0,105	0,336	0,344	8
200	0,075	0,328	0,332	4
Fundo	-	0,37	0,396	26

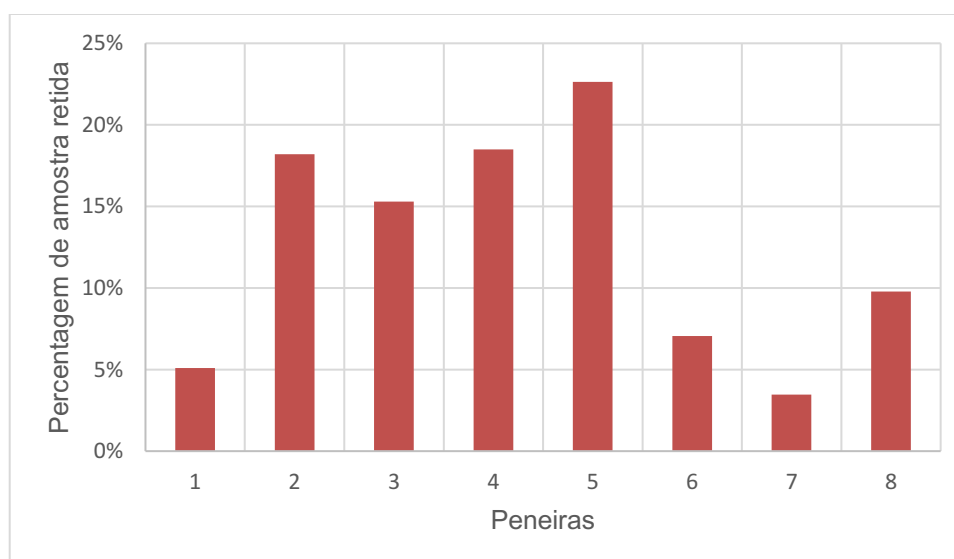
Para facilitar a visualização dos gráficos, as peneiras foram numeradas de 1 a 8 conforme Tabela 5.

Tabela 5 - Numeração das peneiras.

Peneira	Granulometria / mm	Porcentagem retida de solo %	Porcentagem retida de rejeito %
1	4,75	5,09	0,00
2	1,7	18,20	0,01
3	0,85	15,31	0,02
4	0,425	18,49	0,01
5	0,15	22,63	7,10
6	0,106	7,05	18,77
7	0,075	3,46	10,04
8	Fundo	9,78	64,05

Na Figura 3 esta apresentada a distribuição da amostra de solo pelas diferentes peneiras. A amostra de solo tem uma distribuição de grânulos diversa, sendo sua maioria areia. A diferenciação entre silte e argila principalmente não foi possível de ser feita pois peneiras menores que as utilizadas poderiam danificar o equipamento de agitação por entupimento.

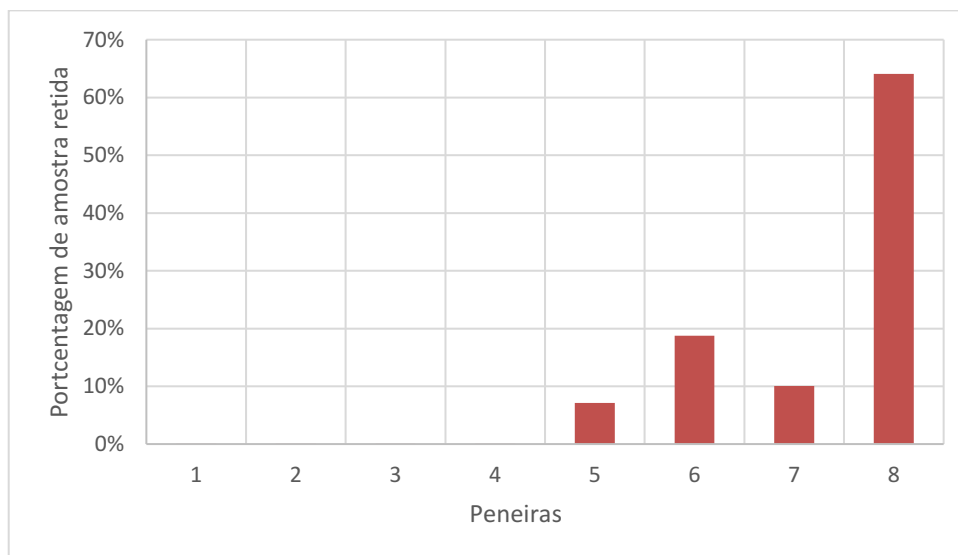
Figura 3 - Análise granulométrica do solo



Na Figura 4 está apresentada a distribuição da amostra de rejeito pelas diferentes peneiras. A amostra de rejeito, diferente da amostra de solo, apresenta maior concentração de partículas classificadas como argila e silte, sendo que não apresenta nenhum pedregulho. Devido aos processos pelos quais é submetido tanto química quanto fisicamente, os tamanhos das partículas de rejeito são menores e menos heterogêneos se comparado as partículas de solo. Isso confere ao rejeito, maior compactabilidade e menor permeabilidade.

Essas características podiam ser notadas visualmente. Enquanto o solo apresentava coloração avermelhada, com pedregulhos e tamanhos de partículas visivelmente diferentes, o rejeito apresentava uma coloração acinzentada com partículas mais uniformes e pulverizadas, semelhante a um cimento.

Figura 4 - Gráfico da análise granulométrica da amostra de rejeito.



O tamanho das partículas da amostra afeta a compactabilidade do material na coluna e conseqüentemente a velocidade de escoamento da solução. Isso interfere no tempo de contato do líquido com a superfície das partículas das amostras (DAMUCHALI *et al*, 2012). Porém, como a composição mineralógica das amostras é diferente, outras características como os sítios de adsorção influenciam majoritariamente o transporte de íons metálicos nas amostras do que o tamanho das partículas

4.2 Umidade Residual

Para a determinação da umidade residual, as massas dos vidros de relógio foram pesadas em três momentos distintos, sem a amostra, com a amostra antes da secagem e com a amostra posterior a secagem. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados da análise da umidade residual.

Massa	Solo / g	Rejeito / g
Vidro de relógio	34,7354	33,6273
Amostra antes da secagem	15,7509	15,4426
Vidro de relógio com amostra	49,2033	49,0497
Amostra após secagem	14,4679	15,4224
Umidade residual	0,0887	0,0013
Fator f	0,081456	0,001308

A umidade residual (U_r) é determinada conforme equação 01, sendo “a” massa da amostra ao ar e “b” massa da amostra seca a 105 °C.

$$U_r = \frac{a-b}{b} \quad \text{Equação 1}$$

O fator f indica a quantidade de umidade residual presente em amostras secas a 45°C, quanto mais próximo a zero, menor a diferença de umidade entre a amostra seca a 45°C e a 105°C. O fator f é obtido pela divisão de a sobre b.

É possível notar que a umidade residual do rejeito é menor que do solo. Em determinadas análises, a secagem da amostra não pode ultrapassar 45 °C pois a matéria orgânica pode ser decomposta, portanto, a determinação da umidade residual e do fator f auxiliam na correção da massa utilizada em análises com essa limitação.

4.3 Densidade do solo pelo método da pipeta

Essa metodologia permite apenas uma estimativa da densidade do solo, visto que o volume medido usando uma proveta não é aferido e, portanto, não pode ser tido como exato. Para essa análise, a massa da proveta foi determinada antes e depois da adição da amostra. Os valores medidos estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados da determinação da densidade pelo método da proveta.

Amostra	Proveta sem amostra / g	Proveta com amostra / g	Volume / mL	Densidade / g.cm⁻³
REJ01	63,4007	129,6286	50	1,33
SOL01	87,7313	150,5315	50	1,26

A densidade do rejeito é maior que a densidade do solo. Um dos fatores que pode contribuir para isso, além da composição dos sólidos, é o tamanho médio dos grãos, que é menor no rejeito.

4.4 Densidade das partículas

Para a determinação da densidade das partículas, as amostras previamente pesadas foram inseridas em um balão volumétrico de 25,00 mL. A diferença entre o volume gasto na bureta para preencher o balão e o volume total do balão correspondem ao volume ocupado pela amostra segundo a lei do empuxo.

Tabela 8 - Resultados da determinação da densidade das partículas por método do balão.

Amostra	Massa de amostra / g	Volume gasto / mL	Volume do balão / mL	Densidade / g.cm ⁻³
SOL01	10,0521	18,60	25,00	1,57
REJ01	10,0124	19,20	25,00	1,73

Com as densidades calculadas, o rejeito apresentou novamente um valor superior ao valor do solo. Como a exatidão na medição do volume das vidrarias utilizadas para a determinação da densidade nas duas metodologias utilizadas é diferente, já se esperava que o valor de densidade não desse próximo. Enquanto o balão é calibrado, o mesmo não ocorre com a proveta.

4.5 Análise elementar

A concentração de matéria orgânica na amostra de solo é baixa. As amostras foram retiradas do horizonte B, que a região de alta concentração de hidróxidos de ferro e alumínio. Nessa região do solo, diferente dos horizontes O e A, acima do horizonte B, há uma concentração baixa de matéria orgânica. Além disso, as amostras foram secas em estufa e o tempo entre coleta e análise pode ter causado degradação da ainda restante matéria orgânica ali presente.

A quantidade de matéria orgânica na amostra de rejeito foi ainda menor, visto que ele passar por diversos processos químicos e físicos para extração do material de interesse.

Na natureza, a quantidade de matéria orgânica presente no solo influencia na adsorção de contaminantes, que podem se ligar a esses compostos através de diferentes processos. Essa análise sugere que a adsorção e transporte de

contaminantes nas amostras analisadas foram influenciadas majoritariamente pela composição inorgânica do material e minoritariamente pela matéria orgânica.

Tabela 9 - Resultados da análise elementar das amostras.

Amostra	Massa / mg	Carbono / %	Hidrogênio / %	Nitrogênio / %
Solo	5,053	0,4	1,58	0,24
Rejeito	7,765	0,11	0,2	0,05

4.6 Difração por raios X

Devido à complexidade da amostra, a determinação exata dos minerais e fases presentes é dificultada. Os resultados obtidos foram analisados pelo programa Match (MATCH, 2019), que sugere os componentes da amostra por comparação dos resultados com banco de dados da literatura. Segundo o programa, a composição majoritária das amostras é sílica (SiO_2) tanto solo quanto rejeito. Devido a origem das amostras, é coerente essa afirmação. Os demais minerais foram selecionados de acordo com os resultados de abertura de amostra e sugestões do programa.

Figura 5 - Difratoograma de raios X de pó da amostra de rejeito.

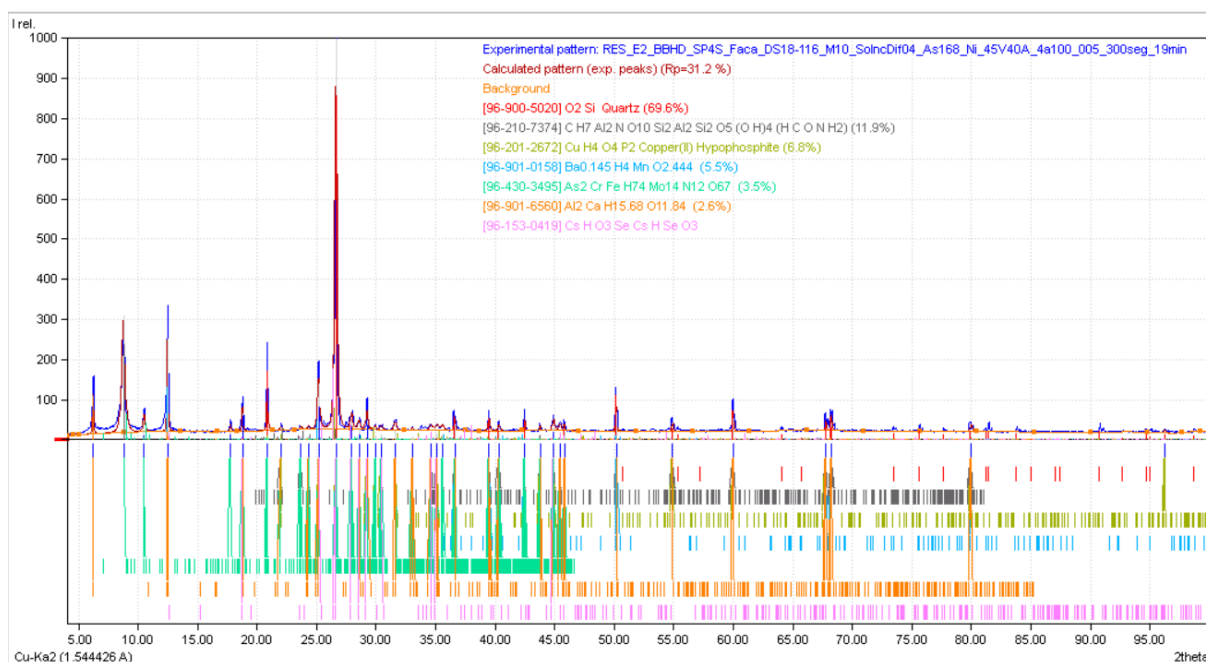
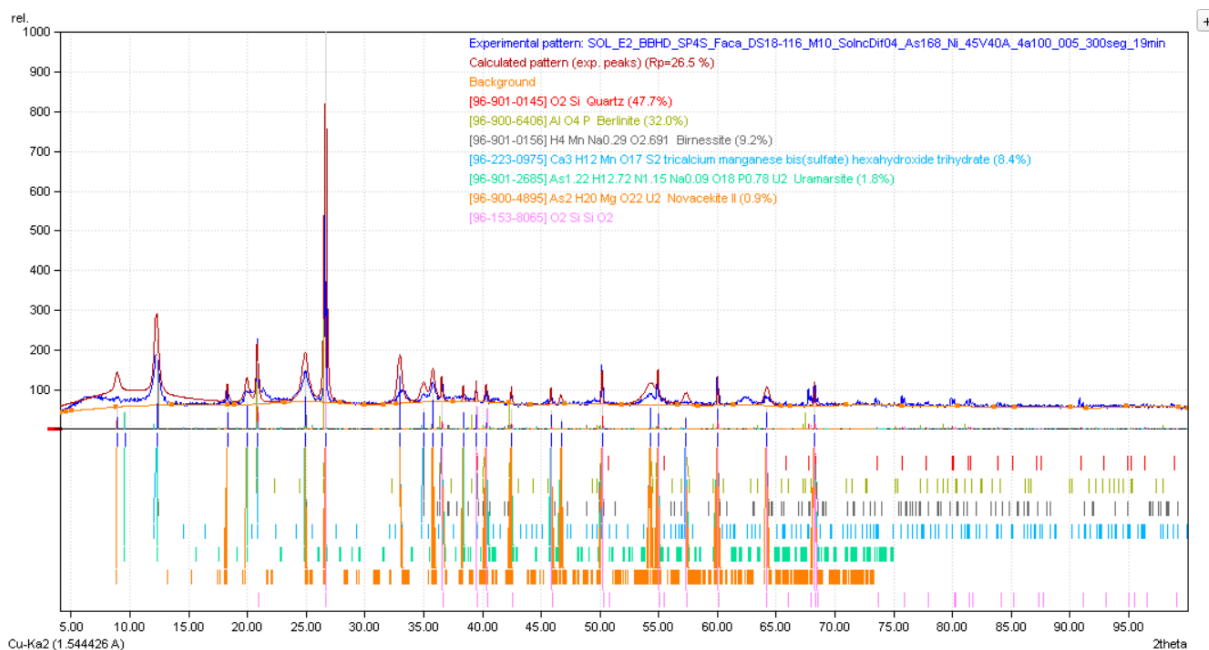


Figura 6 - Difratoograma de raios X de pó da amostra de solo.



A composição mineralógica da amostra tem fundamental importância para o transporte de metais. O tipo de solo analisado apresenta grande concentração de hidróxidos de ferro e alumínio, que são bons sítios de adsorção de cátions metálicos. Isso faz com que o solo tenha uma alta capacidade de adsorção de metais, retardando seu transporte e consequente carreamento até recursos hídricos (HELSEY & CAPPUYNS, 2021).

4.7 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

A curva para cada elemento foi construída conforme os resultados obtidos pelas concentrações.

Dentre os compostos quantificados, somente a prata não apresentou uma distribuição de pontos linear. Esse resultado pode ser decorrente de interferência da presença dos outros metais em solução. Devido a esse fato, os resultados da prata não serão considerados.

Foi utilizada a técnica de Análise de Variância (ANOVA) para avaliação da correlação entre os valores de X (concentrações das soluções padrões) e os valores de Y (sinal analítico da técnica) da construção das curvas analíticas e cálculo do coeficiente de determinação (R^2). Os resultados estão apresentados na Tabela 10 juntamente com as linhas de emissão utilizadas para determinação das concentrações dos elementos.

Tabela 10 - Coeficientes de determinação das curvas analíticas e linhas de emissão utilizadas o utilizadas na análise por ICP OES.

Elemento	Linhas de emissão / nm	Coeficiente de determinação
Al	3961	0,995936
As	1890	0,997827
Ba	4554	0,995537
Cd	2288	0,996481
Cr	2835	0,992663
Cu	3247	0,995879
Fe	2599	0,992899
Mn	2576	0,992228
Ni	2316	0,996734
Pb	2203	0,997082
Zn	2138	0,995319

Figura 7 - Curva analítica da prata para análise de ICP OES.

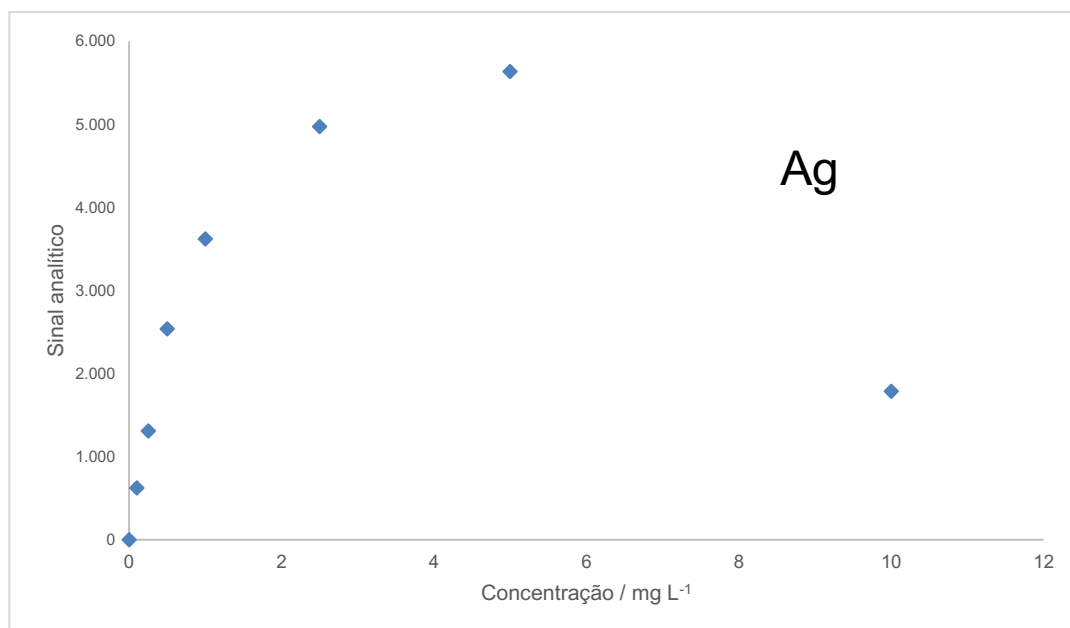


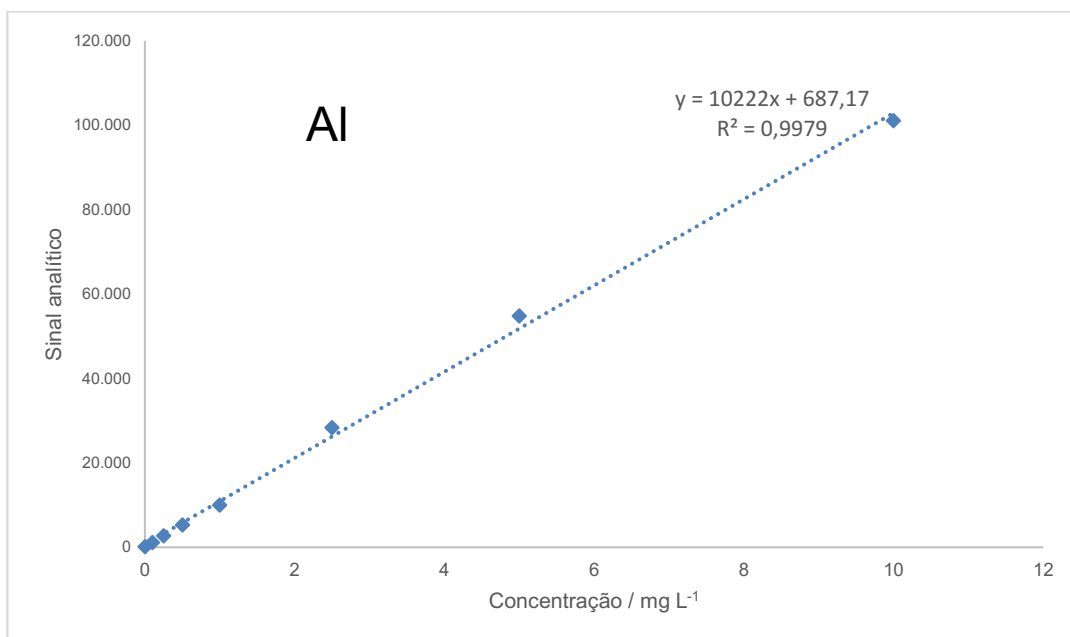
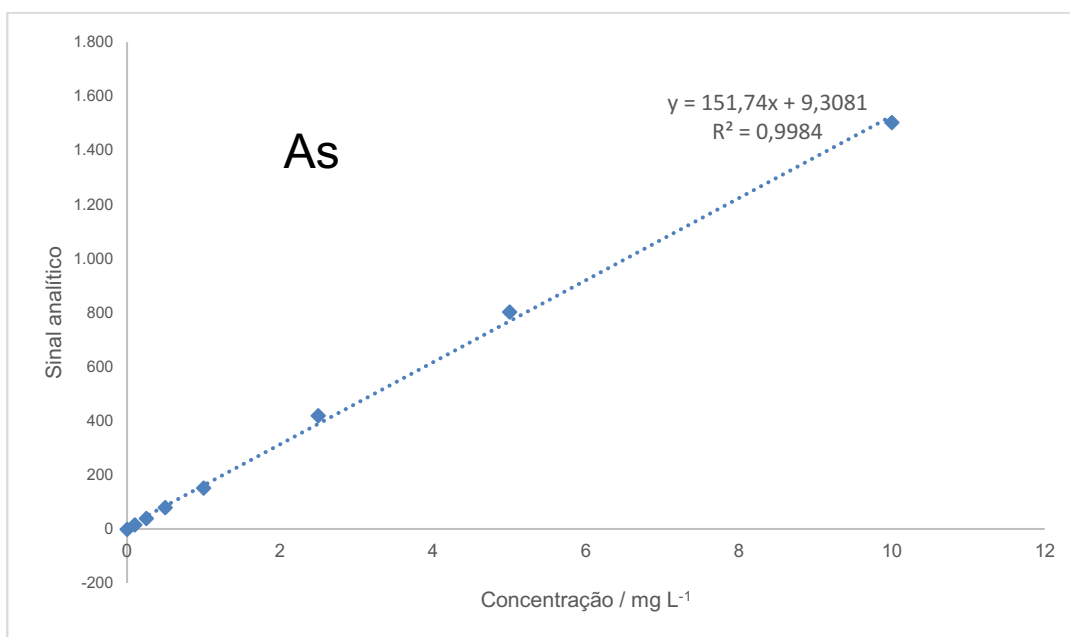
Figura 8 - Curva analítica do alumínio para análise de ICP OES**Figura 9 - Curva analítica do arsênio para análise de ICP OES**

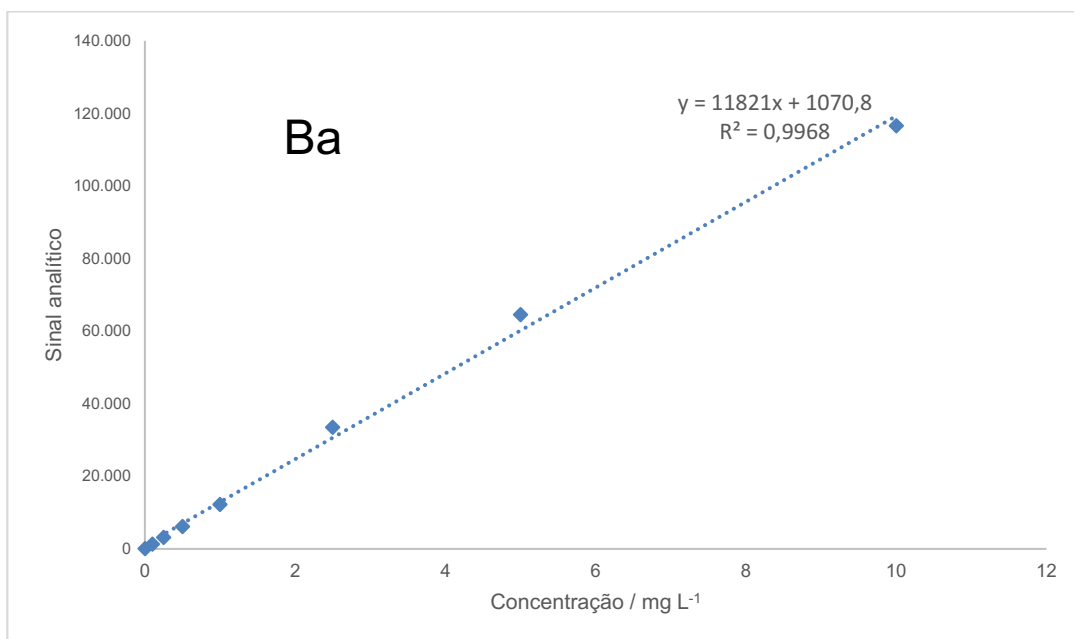
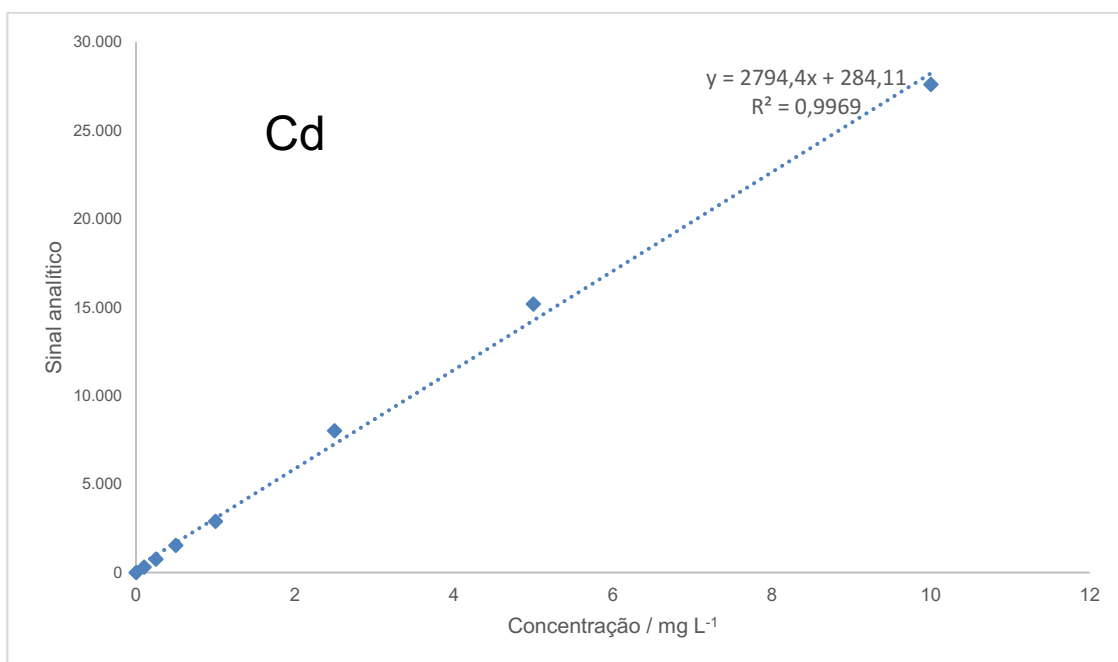
Figura 10 - Curva analítica do bário para análise de ICP OES**Figura 11 - Curva analítica do cádmio para análise de ICP OES**

Figura 12 - Curva analítica do cobre para análise de ICP OES

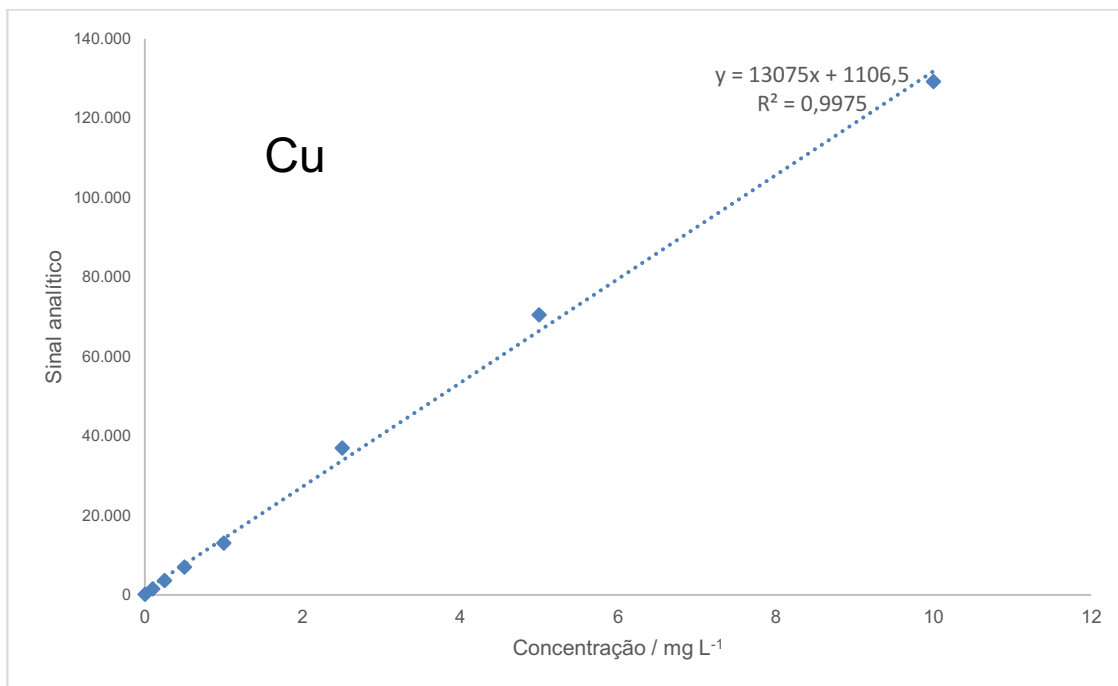


Figura 13 - Curva analítica do ferro para análise de ICP OES

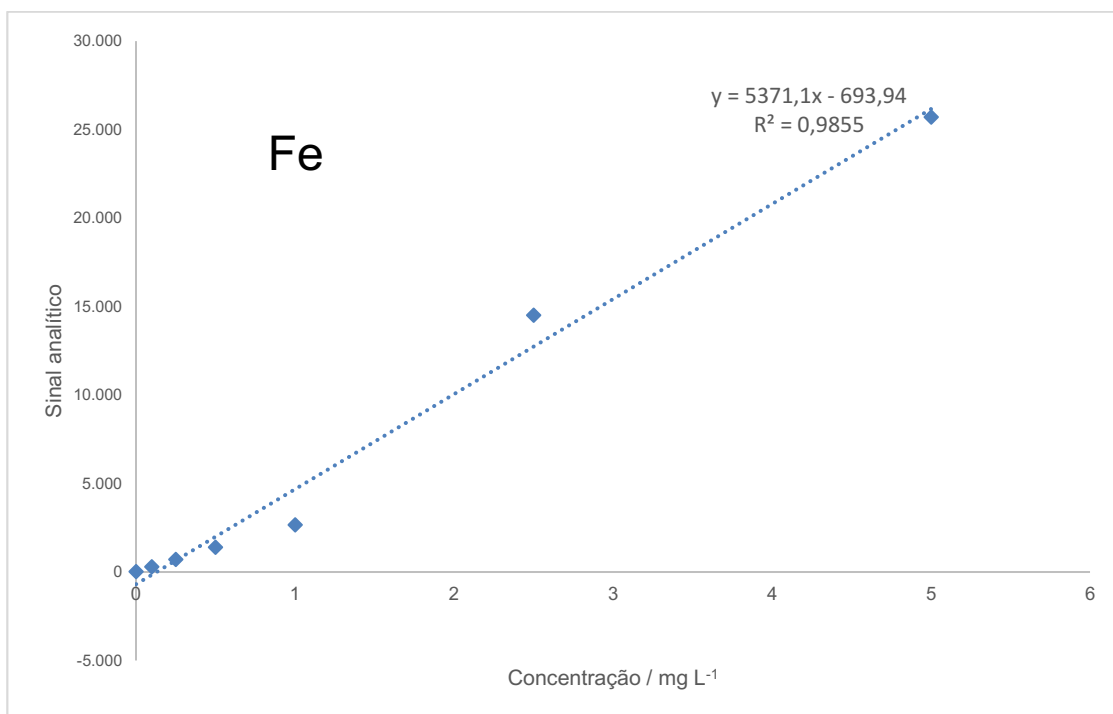


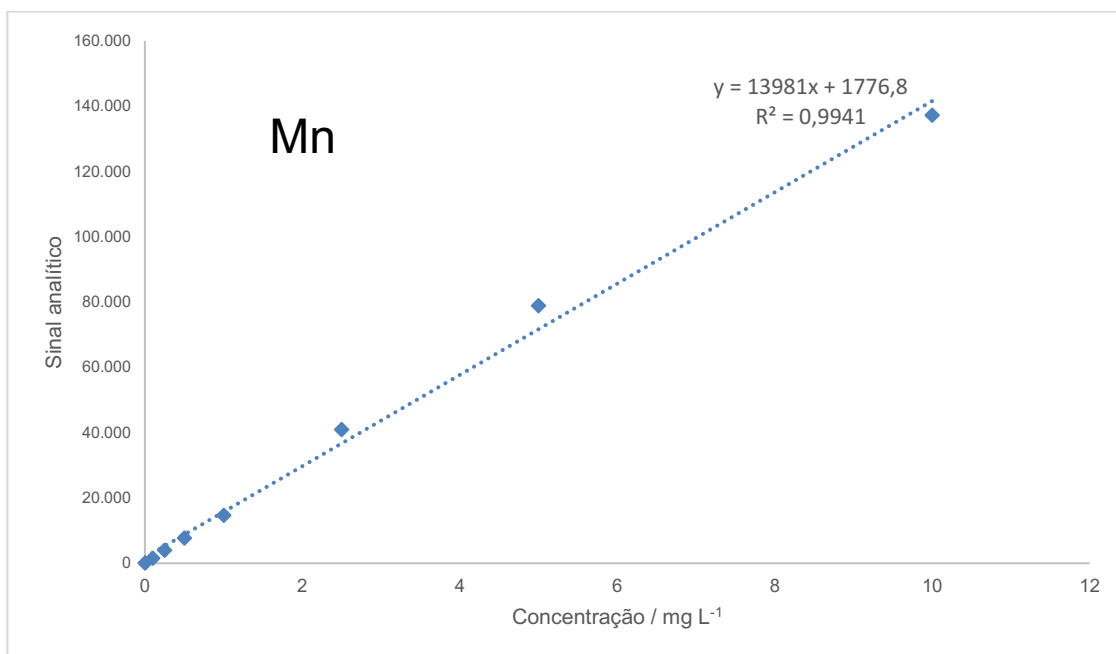
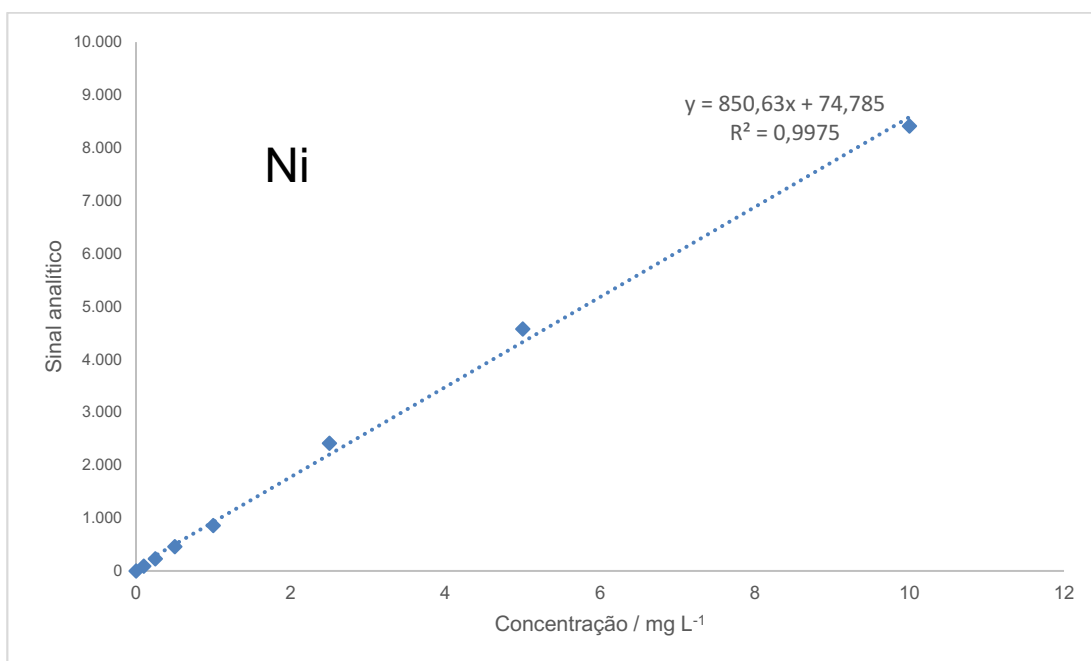
Figura 14 - Curva analítica do manganês para análise de ICP OES**Figura 15 - Curva analítica do níquel para análise de ICP OES**

Figura 16 - Curva analítica do chumbo para análise de ICP OES

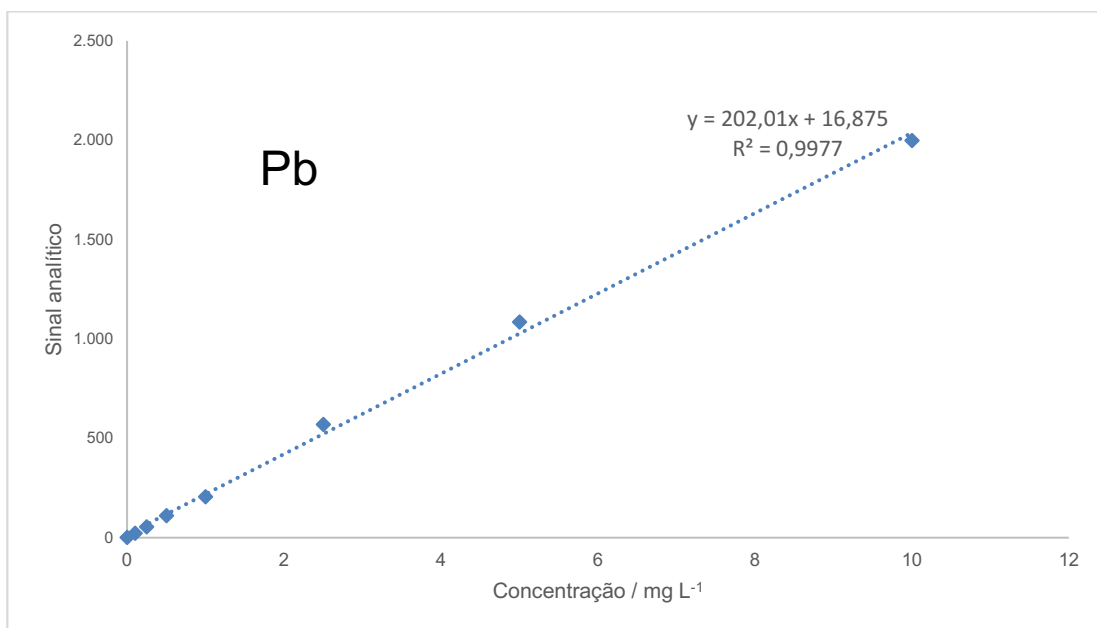
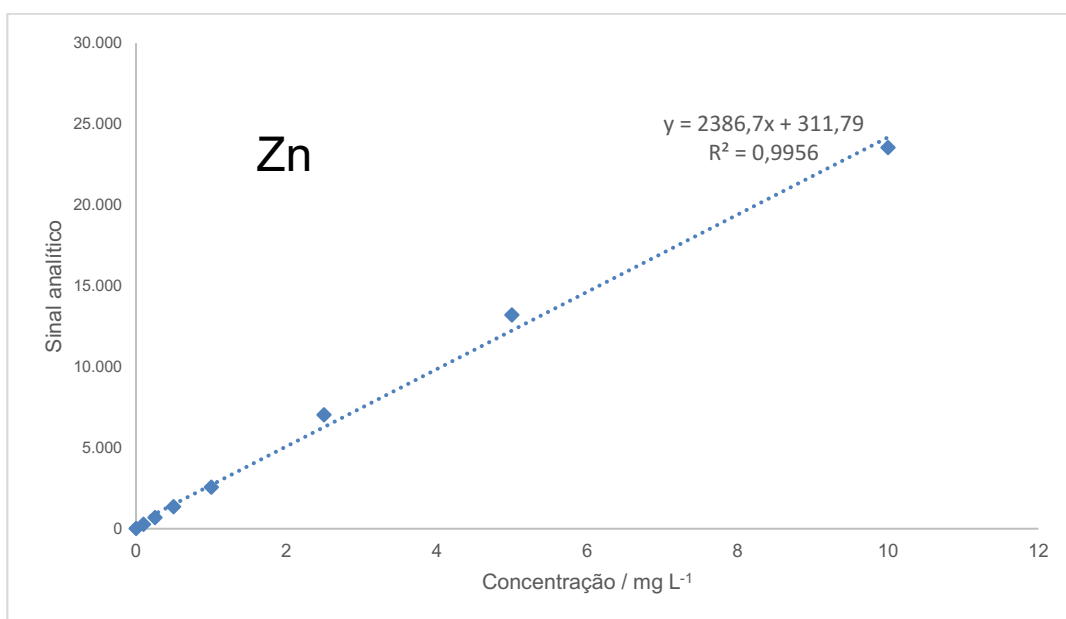


Figura 17 - Curva analítica do zinco para análise de ICP OES



Algumas figuras de mérito do manual de orientações para validação de métodos analíticos do INMETRO (Instituto nacional de metrologia, qualidade e tecnologia) foram utilizadas para avaliar os resultados obtidos na determinação dos elementos. Foram determinados os limites de detecção e quantificação (LD e LQ respectivamente) e a porcentagem de recuperação.

O limite de detecção (LD) foi determinado utilizando a equação 2. Para a determinação do LD, foram utilizados os resultados da determinação dos brancos.

$$LD = 3,3 \text{ s/b}$$

Equação 2

Onde “s” é o desvio padrão dos brancos e “b” a inclinação da curva analítica. O limite de quantificação (LQ) foi determinado utilizando a equação 3

$$LQ = 10 s/b \quad \text{Equação 3}$$

A porcentagem de recuperação foi determinada adicionado 0,5 mg L⁻¹ da solução padrão a 03 amostras distintas. As amostras fortificadas foram analisadas. Para a determinação da recuperação, utilizou-se a equação 4:

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Onde C₁ é a concentração do analito na amostra fortificada, C₂ a concentração do analito na amostra não fortificada e C₃ a concentração de analito adicionado a amostra.

Para a unidade de mg L⁻¹, o manual recomenda uma porcentagem de recuperação entre 80 e 110%. Apenas cromo e níquel apresentaram valores de recuperação fora desse intervalo (Tabela 11).

Tabela 11 - Limite de detecção, quantificação e taxa de recuperação das amostras.

Metal	Limite de detecção / mg L ⁻¹	Limite de quantificação / mg L ⁻¹	Recuperação
Al	0,0009	0,0029	102%
As	0,0057	0,0171	95%
Ba	0,0011	0,0032	88%
Cd	0,0001	0,0004	94%
Cr	0,0106	0,0322	78%
Cu	0,0003	0,0010	90%
Fe	0,0248	0,0753	84%
Mn	0,0014	0,0042	81%
Ni	0,0050	0,0152	79%
Pb	0,0067	0,0202	84%
Zn	0,0005	0,0015	101%

Ferramentas QA/QC também foram utilizadas para assegurar a confiabilidade dos dados. Os dados apresentados na Tabela 12 correspondem ao branco 1 (branco do teste de coluna e solubilização) e branco 2 (do teste de lixiviação) e seus respectivos intervalos de confiança a 95% e número de replicatas igual a 3.

Tabela 12 - Resultado das análises dos brancos das amostras obtidos por ICP OES.

Metal	Branco 1 / mg L⁻¹	IC a 95%	Branco 2 / mg L⁻¹	IC
Ag	0,11	0,01	0,09	0,03
Al	0,020	0,001	1,99	0,01
As	0,049	0,002	0,26	0,01
Ba	0,0047	0,0001	0,0856	0,0001
Cd	-0,0003	0,0002	0,002	0,001
Cr	-0,0035	0,0003	0,001	0,002
Cu	0,0050	0,0004	0,2689	0,0004
Fe	0,015	0,004	0,064	0,001
Mn	0,00027	0,00003	0,0067	0,0001
Ni	-0,001	0,002	0,067	0,001
Pb	0,002	0,001	0,03	0,01
Zn	0,021	0,001	0,112	0,003

O alumínio apresentou uma concentração de $1,99 \pm 0,01$ mg L⁻¹ no branco 2. Além desse metal, o zinco, cobre e o metaloide arsênio tiveram resultados acima de 0,1 mg L⁻¹. Isso pode indicar uma contaminação desses elementos na água, nos reagentes ou na vidraria utilizada para o teste de lixiviação.

4.8 Digestão pseudo-total das amostras

Tabela 13 - Resultados da digestão da amostra obtidos por ICP OES.

Metal	Rejeito / g.kg⁻¹	Solo / g.kg⁻¹
As	4,28	0,28
Ba	0,12	0,12
Cd	0,04	< LD
Cr	0,49	0,86
Cu	0,14	0,23
Mn	0,78	4,43
Ni	0,32	0,39
Pb	0,09	0,05
Zn	0,85	0,37
Al	38,41	54,77
Fe	83,62	128,35

Para os elementos quantificados, apenas o cádmio apresentou resultado abaixo do limite de detecção do aparelho. O solo é composto majoritariamente por ferro e alumínio, como é característico da região (latossolo e argissolo).

Comparando as amostras, as concentrações de metais no rejeito em sua maioria, são menores que no solo, exceto para arsênio, chumbo e zinco (Figura 18). As maiores diferenças de concentração são arsênio e manganês, sendo que o arsênio está mais presente no rejeito e o manganês, no solo.

O ouro está normalmente associado a minerais sulfetados, dentre eles, a pirita e arsenopirita, que contém quantidades variadas de arsênio. Como o processo de extração de ouro requer uma grande quantidade de material sólido para obtenção de uma pequena concentração do metal de interesse, o rejeito formado pelo processo de extração é alto (FOTH, 1999). Isso pode explicar o fato de a concentração de arsênio no rejeito ser alta se comparada ao solo.

O manganês, por sua vez, pode estar sendo solubilizado no processo de extração e saindo no lixiviado.

Figura 18 - Resultados da concentração dos elementos após digestão da amostra e quantificação por ICP OES.

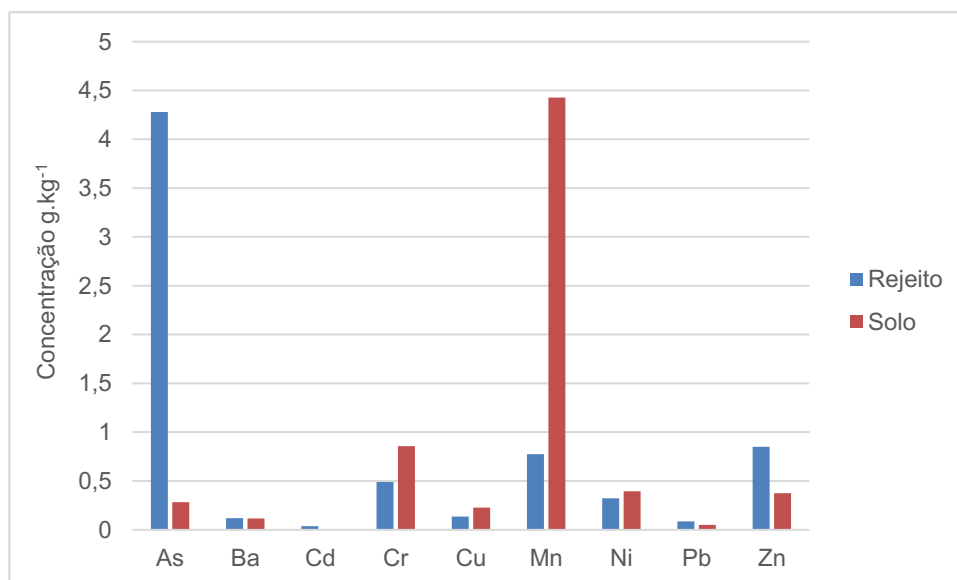
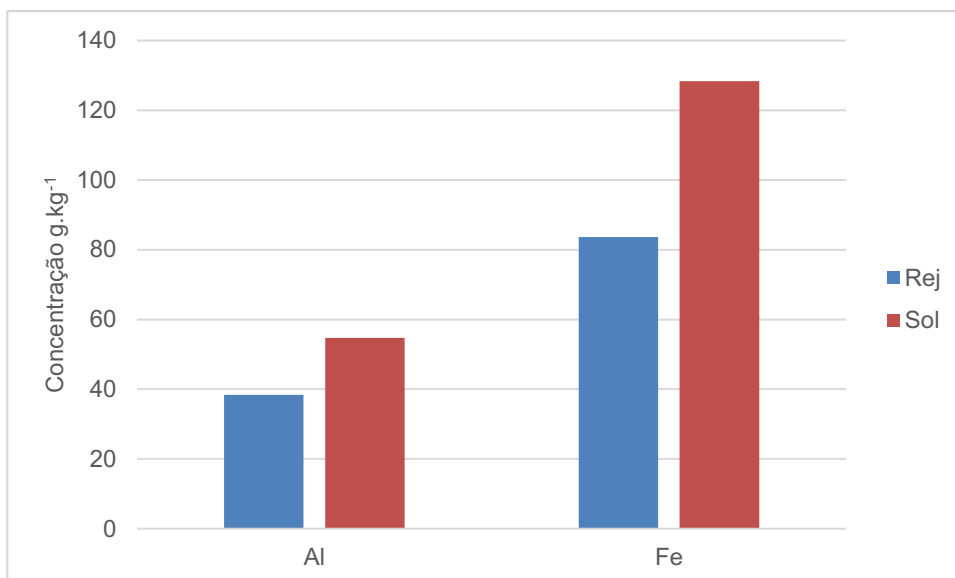


Figura 19 - Resultados da concentração dos elementos após digestão da amostra e quantificação por ICP OES continuação.



4.9 Teste de solubilização

O teste de solubilização é realizado com o objetivo de avaliar se o resíduo sólido é solubilizado por água, sem adição de nenhum outro solvente, em condições brandas. O teste de solubilização é um dos critérios utilizados para classificação do resíduo sólido quanto a sua periculosidade conforme estabelecido na norma da ABNT NBR 10.004 (2004).

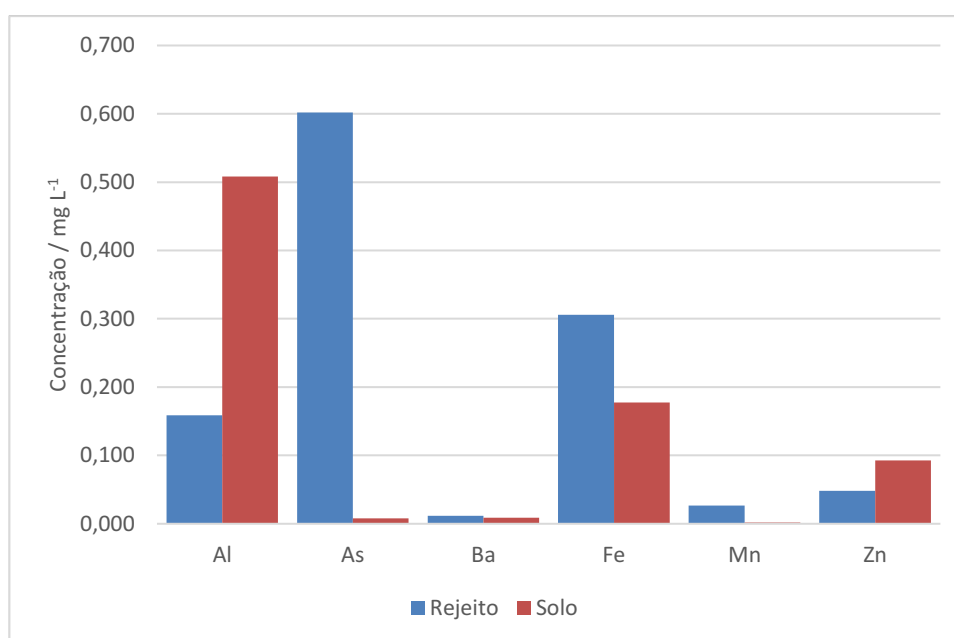
Essa mesma legislação estabelece os limites máximos permitidos para diferentes metais e metaloides para concentração no extrato solubilizado. Segundo análise da Tabela 14 e da Figura 20, é possível constatar que arsênio, alumínio e ferro estão com concentrações nas amostras acima do permitido para a legislação que são 0,01; 0,2 e 0,3 mg L⁻¹ respectivamente, sendo que arsênio e ferro ficaram acima do permitido no rejeito e alumínio no solo.

Ambas as amostras, portanto, foram classificadas como não inerte classe II A, ou seja, apresenta concentrações de elementos potencialmente tóxicos no extrato solubilizado acima do máximo permitido pela legislação vigente (ABNT, 2004).

Tabela 14 - Resultados do teste de solubilização.

	Rejeito		Solo	
	Média	IC	Média	IC
Al	0,159	0,002	0,508	0,006
As	0,60	0,01	0,008	0,007
Ba	0,01168	0,00006	0,00882	0,00001
Fe	0,31	0,01	0,178	0,002
Mn	0,0267	0,0003	0,0018	0,0004
Zn	0,048	0,001	0,0928	0,0007
Cd	0,0054	0,0003	< LD	-
Cu	0,0013	0,0003	0,0045	0,0001
Ni	0,0019	0,0005	< LD	-
Pb	0,002	0,005	< LD	-

Figura 20 - Resultado do teste de solubilização.



4.10 Teste de lixiviação

O teste de lixiviação é realizado em meio ácido e visa avaliar se o resíduo sólido libera quantidades significativas de metais quando exposto a pH ácido.

Tabela 15 - Resultados do teste de lixiviação.

Amostra	Rejeito		Solo	
	Metal	Média / mg L ⁻¹	Média / mg L ⁻¹	IC
Fe		3,8	0,036	0,001
Al		7,07	3,45	0,03
As		1,78	0,282	0,005
Ba		0,405	0,347	0,005
Cd		0,0208	0,0025	0,0002
Cr		0,023	0,011	0,002
Cu		0,0396	0,335	0,007
Mn		0,447	0,240	0,003
Ni		0,142	0,0148	0,0007
Pb		0,040	0,063	0,002
Zn		0,640	0,442	0,002

Figura 21 - Resultado do teste de lixiviação.

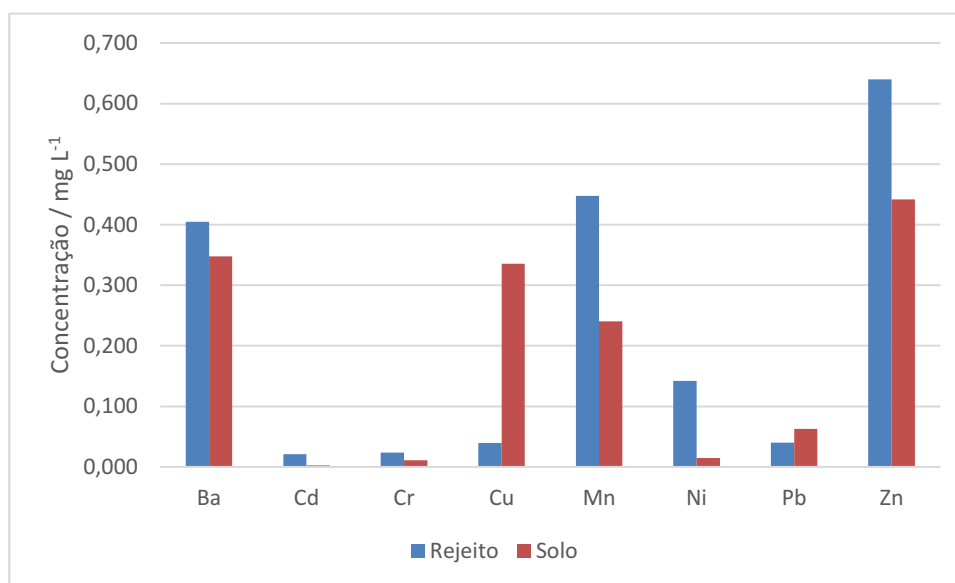
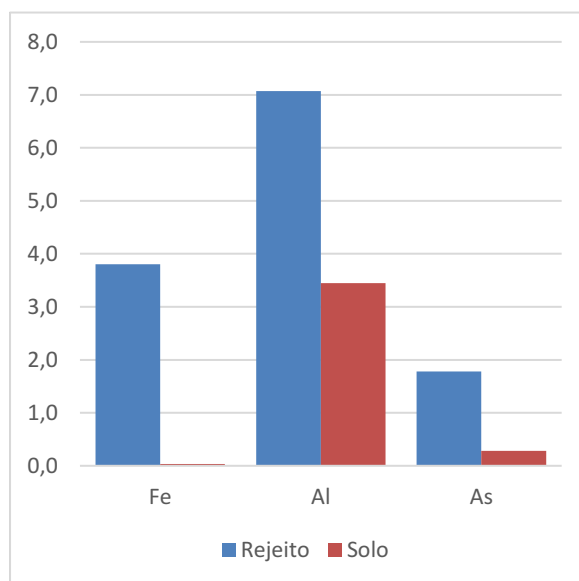


Figura 22 - Resultados do teste de lixiviação continuação.



Apesar do rejeito ter apresentado valores elevados de lixiviação de ferro, alumínio, bário, zinco e manganês, dentre os metais para os quais a norma NBR 10004 (2004) estipula limite máximo de concentração, apenas o arsênio ultrapassou esse limite (1,0 mg/L). Nesse caso, pela mesma norma, o resíduo sólido é classificado como tóxico. Portanto, esse rejeito, caso armazenado ou descartado de forma inadequada, em condições naturais, pode lixiviar arsênio e contaminar águas superficiais, plantas, animais ou águas subterrâneas.

4.11 Teste de coluna

Como o experimento foi realizado vertendo uma solução contendo diferentes íons metálicos, o solo, em especial adsorveu grande parte dos metais passados por ele. O mecanismo de adsorção pode envolver troca catiônica ou adsorção em sítios. O solo, por ser latossolo, é rico em óxidos/hidróxidos de ferro e alumínio, que são ótimos sítios de adsorção, principalmente de arsênio.

Para facilitar a visualização dos resultados, os dados das colunas 01 (solo), a média das colunas 02 e 03 (rejeito + solo) e o resultado das simulações no PHREEQC estão apresentados no mesmo gráfico para cada íon metálico cujas concentrações ficaram acima do limite de quantificação do método. Como a absorção pelas colunas contendo solo e rejeito foi semelhante a coluna contendo somente solo, os resultados estão apresentados em função da quantidade total de íon metálico adsorvido pelo tempo, não levando em consideração a quantidade de amostra presente na coluna. Optou-se por essa abordagem com o objetivo de evidenciar a proximidade dos

resultados, mesmo a quantidade em massa total de amostra ser o dobro de uma coluna para outra.

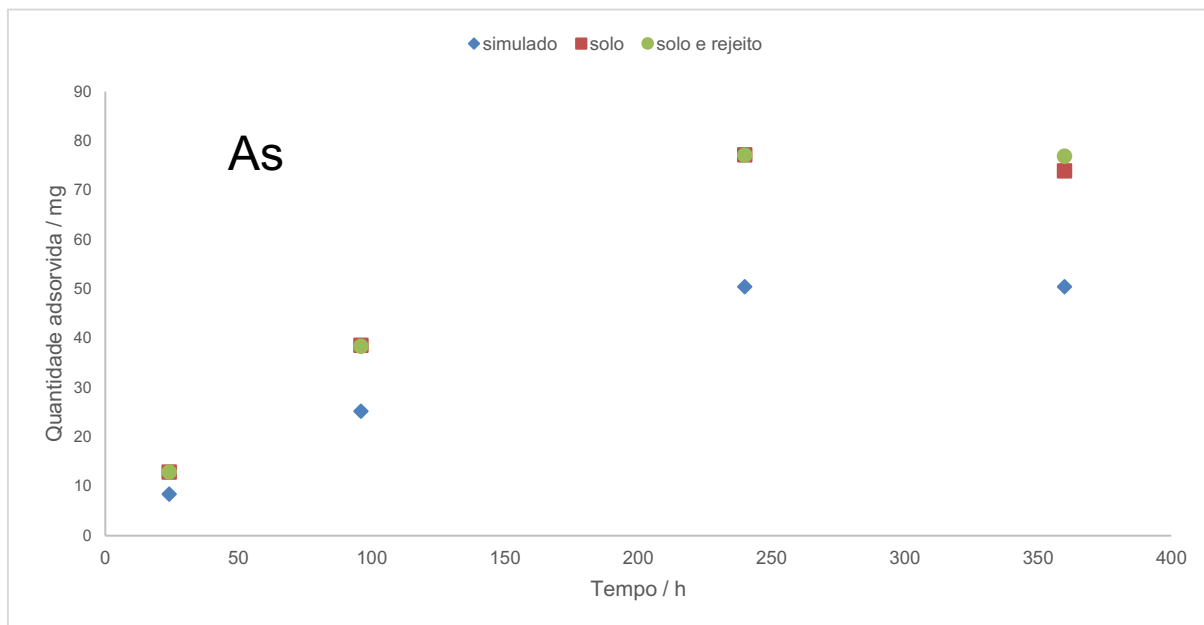
Os resultados demonstram também que o rejeito adsorveu pouco dos metais se comparado ao solo. As concentrações das colunas 01 e 02 foram muito próximas. Durante o processo de extração, os sítios de adsorção contidos no solo podem ter sido destruídos, visto que a coloração avermelhada, característica de óxidos de ferro, não se vê no rejeito, isso explicaria o fato dos resultados não demonstrarem uma adsorção significativa por parte do rejeito.

As amostras não demonstram que houve lixiviação dos metais determinados, exceto ferro, alumínio e manganês. Outros metais não determinados, em especial cátions como sódio, magnésio e potássio, podem ter sido liberados pela coluna em processo de troca catiônica no processo de adsorção dos metais determinados. As amostras, após o décimo dia, pelos dados, atingiram a saturação e estabilidade e não aumentaram a quantidade de metal adsorvido em quantidade significativa. O chumbo foi o único elemento avaliado que apresentou um declínio na quantidade adsorvida após o décimo dia.

O estudo atual não tem capacidade de avaliar se, continuado o experimento por mais dias, os íons metálicos adsorvidos passariam a ser liberados no efluente por dessorção.

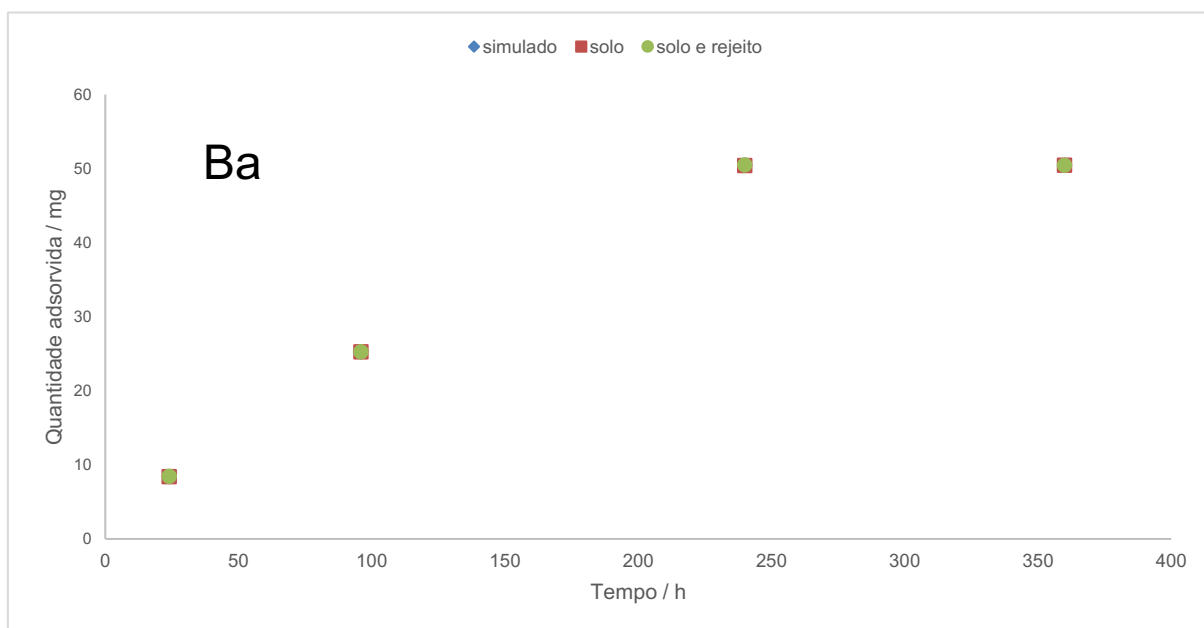
Comparando os resultados do experimental com a simulação, o PHREEQC mostrou-se capaz de prever adequadamente o cenário estudado. Estudos a longo prazo podem ser realizados para avaliar se essa assertividade permanece.

Outros estudos já haviam demonstrado a capacidade preditiva do *software* para reações em ambientes similares ao estudado.

Figura 23 - Resultados do teste de coluna e PHREEQC para o arsênio.

Dentre os elementos determinados, o arsênio apresentou os valores mais distantes entre simulação e o experimental (Figura 23). Estudos anteriores já demonstraram que o arsênio tanto +3 quanto +5 são facilmente adsorvidos, em especial em solos ricos em ferro (MANNING & GOLDBERG 1997; SMITH *et al.* 1999; SMITH & NAIDU, 2002; ARCO-LÁZARO, *et al.*, 2016; WU *et al.*, 2022). A adsorção pode chegar a valores superiores a 95% em até 96 horas após a exposição (RAVEN *et al.*, 1998).

Isso pode explicar os dados observados, o arsênio, na solução teste, mesmo em concentrações elevadas se comparado aos demais metais, foi adsorvido a uma taxa elevada alcançando um patamar no décimo dia, próximo a um valor de 85 mg de metal adsorvido. No caso da diferença entre os dados experimentais e os dados do PHREEQC, não é possível afirmar o que pode ter causado essa diferença.

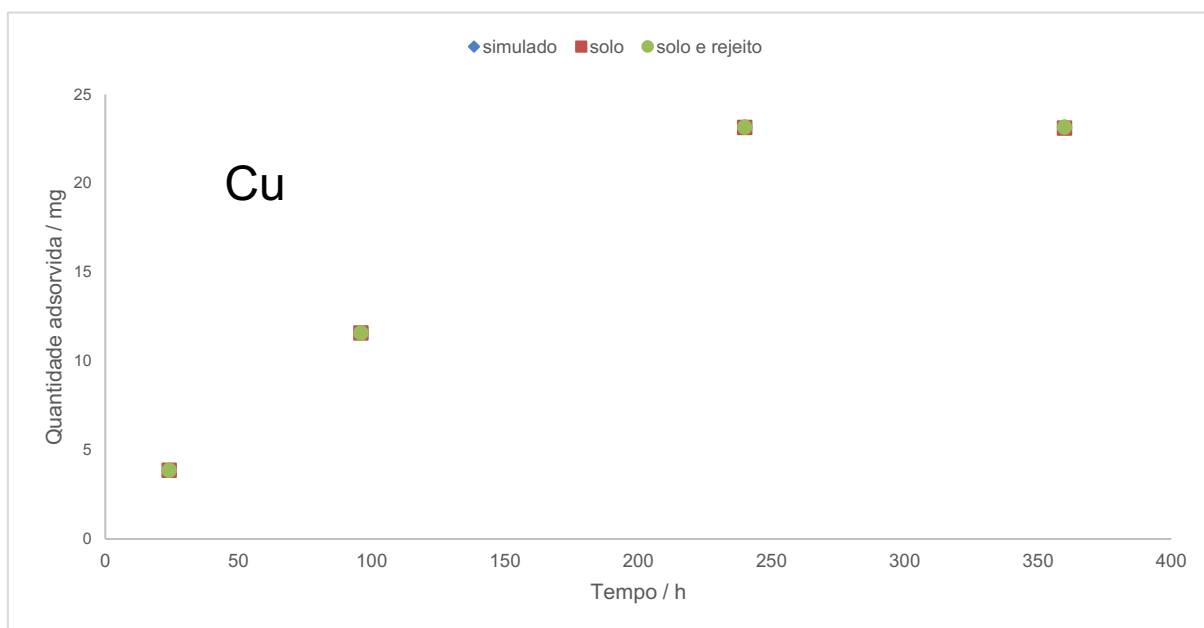
Figura 24 - Resultados do teste de coluna e PHREEQC para o bário(II).

De forma similar ao que ocorre com o arsênio, estudos demonstram que o solo rico em hidróxidos de ferro, em especial a ferridrita, tem capacidade de adsorver o íon bário (SAJIH, *et al.*, 2014; MENDEZ & HIEMSTRA, 2020).

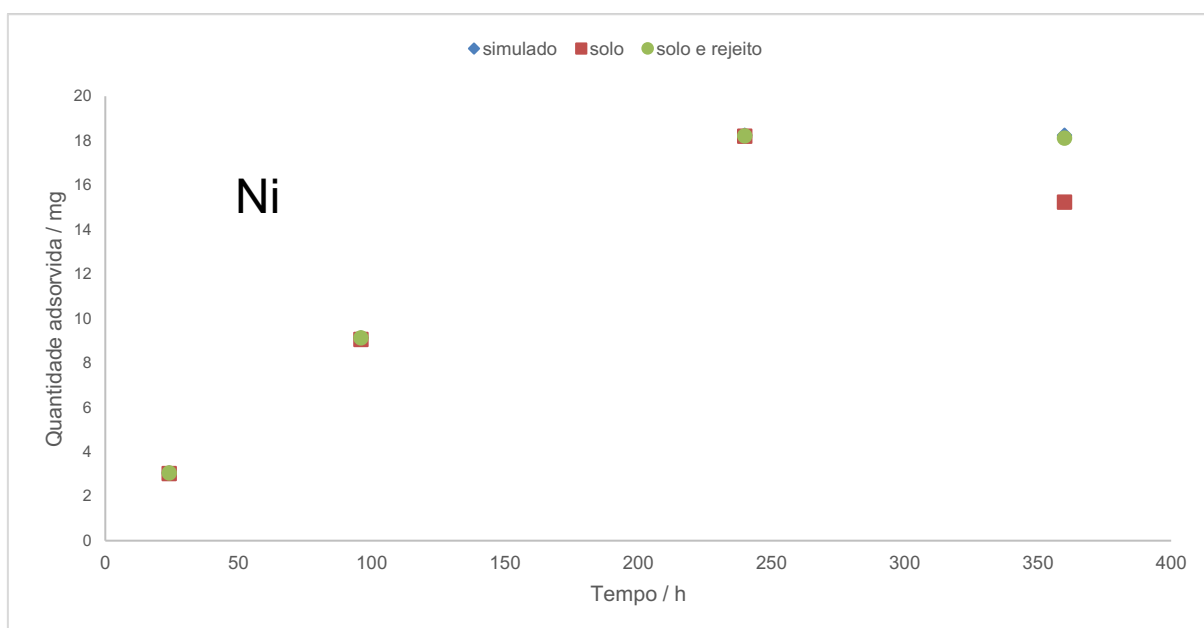
Segundo esses estudos, a ligação entre o cátion e os sítios de adsorção se dá pela formação de complexos bidentados de esfera interna, a uma taxa média de 3 íons metálicos por partícula de ferridrita.

Os dados observados então podem ser decorrentes da presença desses hidróxidos de ferro e alumínio presentes na amostra de solo, o que permitiu uma adsorção de íons Ba^{2+} .

O bário é um elemento alcalino terroso, da coluna 2 e apresenta número de oxidação +2. Esse íon pode ser facilmente adsorvido também pelo solo. Os resultados do PHREEQC se alinham com os resultados experimentais, que foram coincidentes para os dois tipos de colunas (Figura 24).

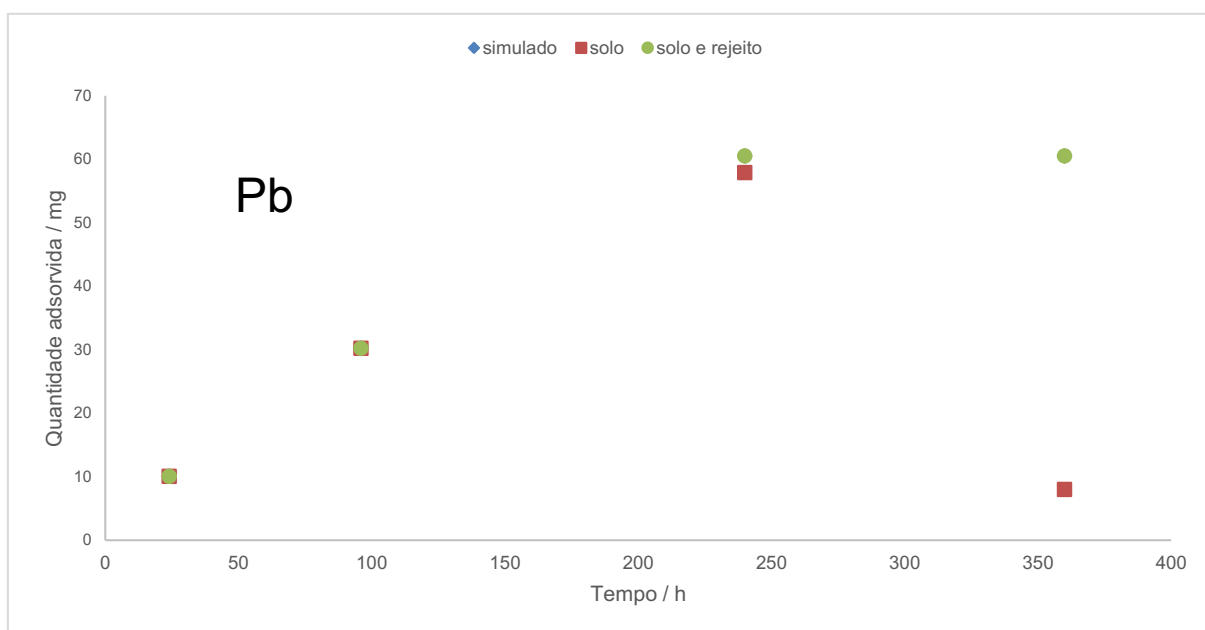
Figura 25 – Resultados do teste de coluna e PHREEQC para o cobre(II).

Segundo a pesquisa de Komy *et al.*, a adsorção do cobre por minerais é favorável, pode ser afetada pela presença de outros cátions e é otimizada quando em pH neutro ou básico (2014). Semelhante a outros metais, a adsorção nas duas colunas foi similar assim como o previsto pelo *software* (Figura 25). Devido a presença de outros cátions, a adsorção de cobre poderia ter sido maior, o estudo demonstra que a presença de outros cátions, em especial de mesma valência do cobre, pode afetar sua adsorção pela amostra.

Figura 26 - Resultados do teste de coluna e PHREEQC para o níquel (II).

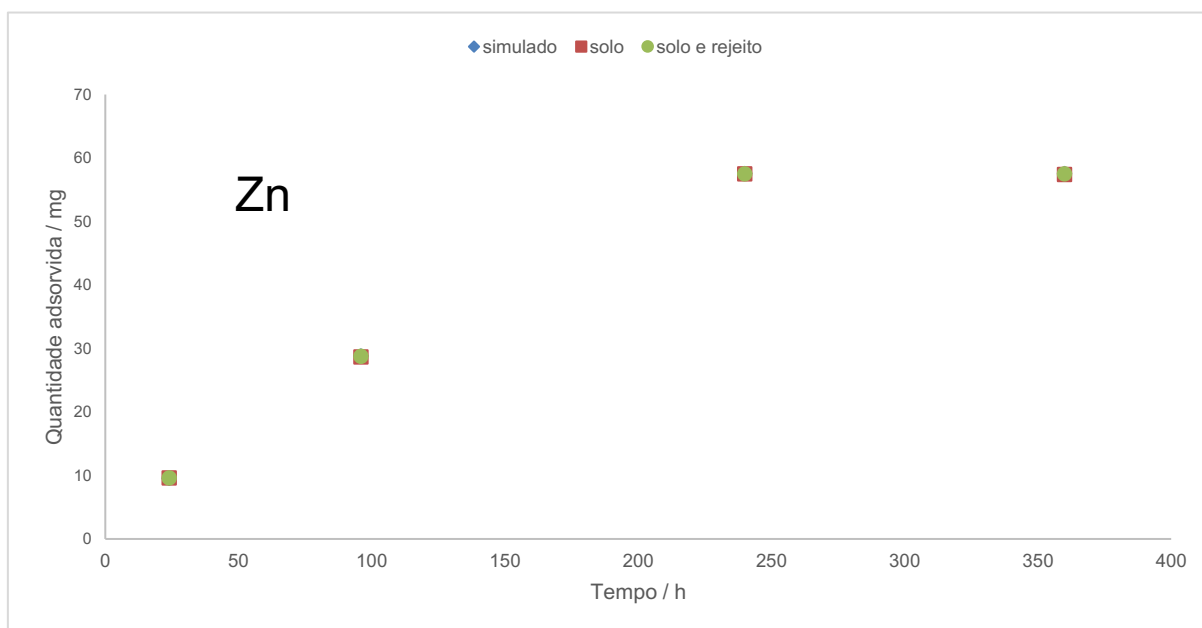
O estudo de Mamindy-Pajany *et al.* (2014) concluiu que o níquel é mais bem adsorvido em solo alcalino e que o processo de dessorção aumenta com o aumento da quantidade de matéria orgânica. Possivelmente por esse fator, na coluna de solo no último dia do teste de coluna, uma dessorção do íon metálico além da quantidade de metal adsorvido ter sido inferior a outros metais. O pH do meio reacional é ácido e a quantidade de matéria orgânica do solo e do rejeito são muito baixas.

Figura 27 - Resultados do teste de coluna e PHREEQC para o chumbo(II).



Segundo o gráfico dos resultados para o chumbo, houve uma diminuição da quantidade adsorvida após 360 horas do início do experimento, isso pode indicar que o íon metálico atingiu o limite de adsorção, passado inerte pela coluna, com sua taxa de adsorção caindo. Além da possível saturação do solo, é possível também que tenha ocorrido competição pelos sítios de adsorção com os diferentes íons metálicos presentes em solução.

Figura 28 – Resultados do teste de coluna e PHREEQC para o zinco(II).



Os elementos alumínio, manganês e ferro não estavam presentes na solução inicial que foi vertida nas colunas, porém eles foram determinados pois são íons facilmente encontrados em solos brasileiros e durante o experimento, poderiam ser liberados em solução. O ferro analisado foi ferro total, sem especificação. Por esse motivo, os seus gráficos apresentam uma distribuição de dados diferente dos anteriores.

Os gráficos apresentam a concentração total de cada um dos íons metálicos no efluente das colunas ao longo do tempo. Para os três elementos, em especial o solo, houve um aumento da concentração deles em solução, principalmente após o décimo dia.

Como demonstrou os testes de lixiviação e de solubilização, ferro, alumínio e manganês foram tanto solubilizados quanto lixiviados no solo e no rejeito. As concentrações dos três nos testes foram maiores na amostra de solo, sendo uma possível explicação do porquê no teste de coluna, os resultados na coluna contendo somente solo também serem maior.

No caso desses elementos, o PHREEQC não apresentou uma capacidade preditiva satisfatória. Diferente dos demais elementos, a concentração simulada depende exclusivamente das informações contidas na EQUILIBRIUM PHASES, onde são inseridas espécies que podem estar presentes na amostra sólida ou que podem ser formadas por precipitação. Nesse caso, as informações sobre esses elementos

não foram tão precisas quanto as inseridas na solução, levando à uma maior margem de erro quando comparado com o resultado experimental.

Figura 29 - Resultados do teste de coluna e PHREEQC para o manganês.

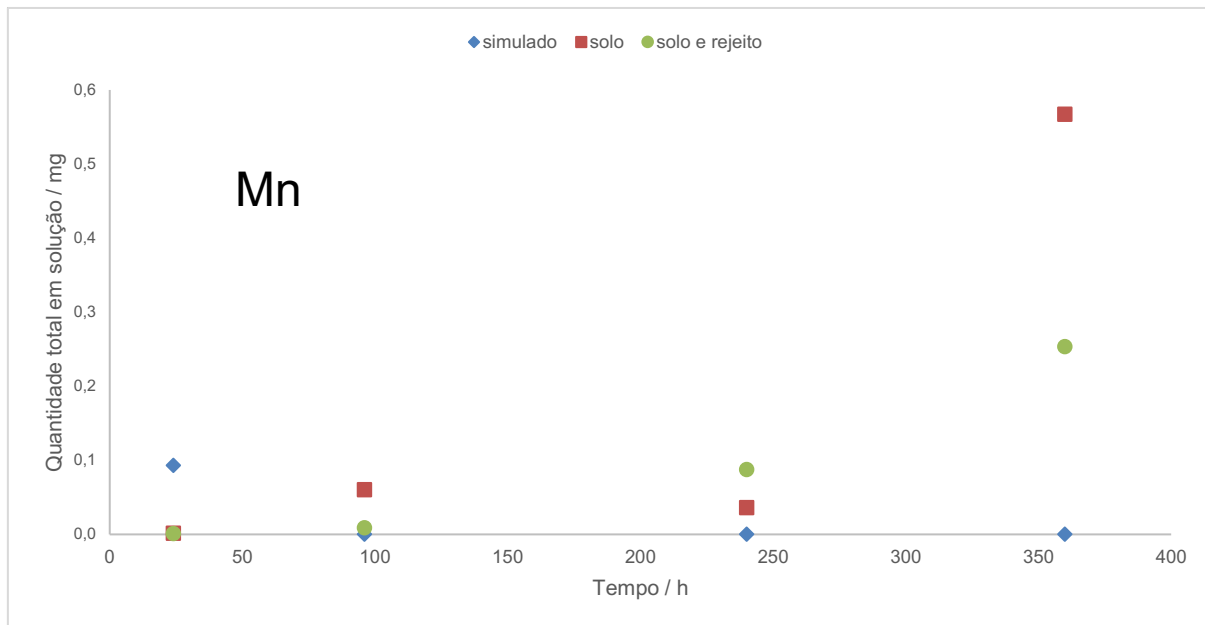


Figura 30 - Resultados do teste de coluna e PHREEQC para o alumínio(III).

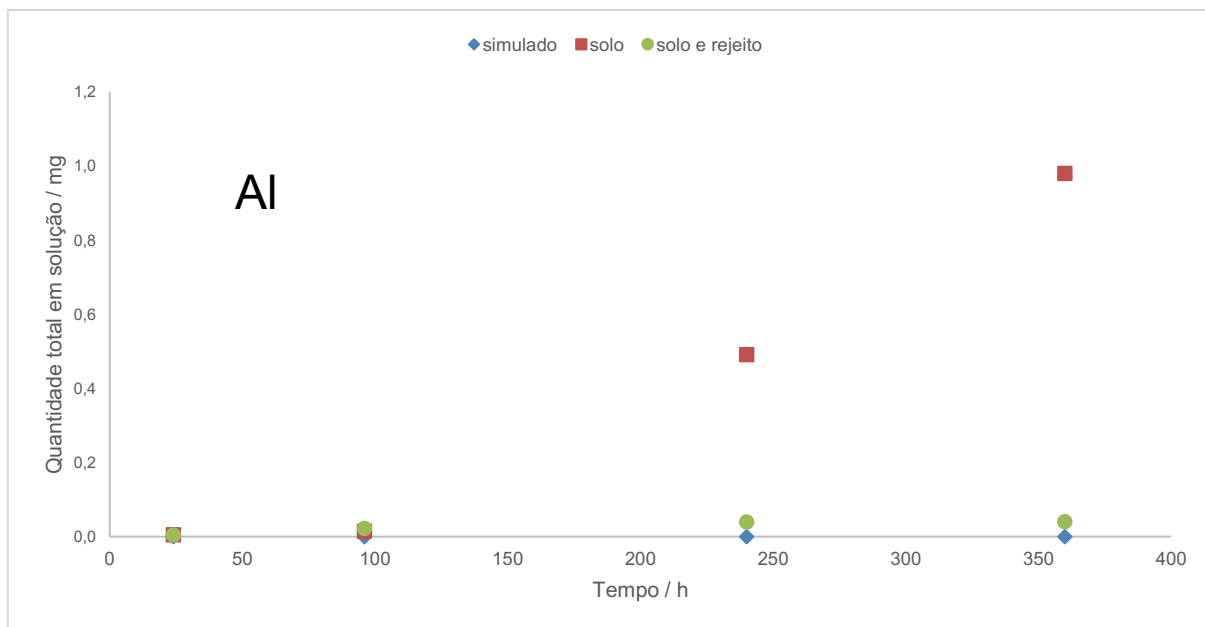
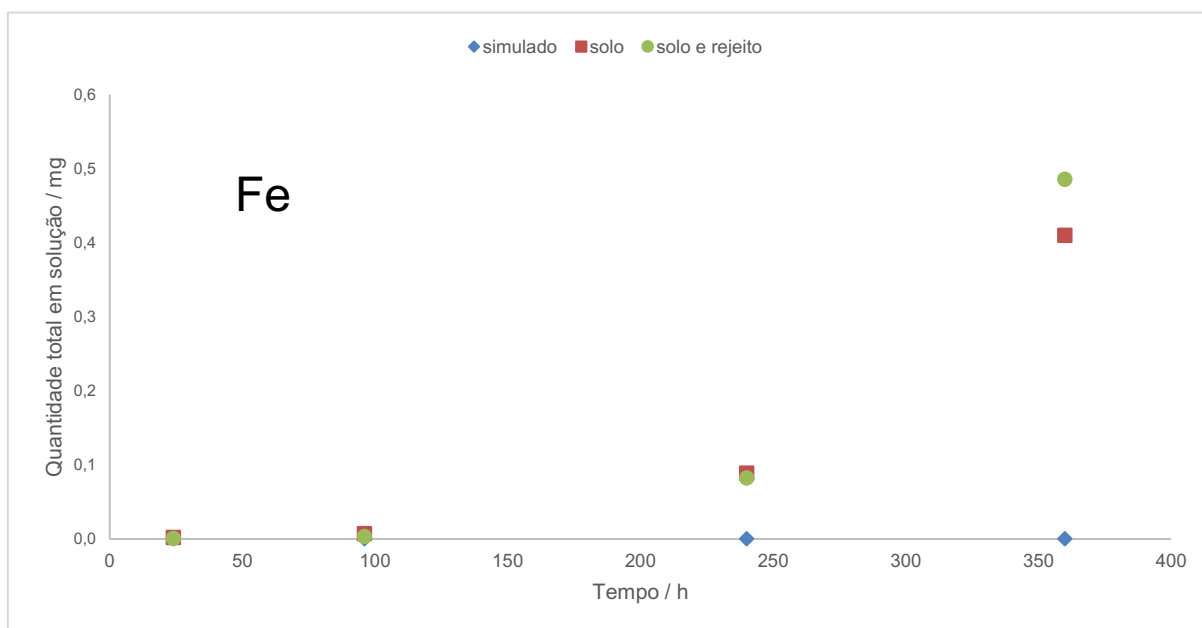


Figura 31 - Resultados do teste de coluna e PHREEQC para o ferro(III).



O PHREEQC demonstrou boa capacidade preditiva para o processo de adsorção dos íons metálicos por parte da amostra de solo. Isso demonstra que o *software* tem potencial para ser utilizado no entendimento do comportamento e distribuição de espécies químicas em regiões de exploração mineral a curto prazo e possivelmente a médio e longo prazo também, o que demanda estudos mais prolongados.

O solo em especial, foi capaz de adsorver grande parte dos íons inseridos na coluna. Os latossolos apresentam essa característica, mesmo em pH ácido (Baker *et al.*, 1995 ; Elbana *et al.*, 2018 ; Huang *et al.*, 2020 ; Imoto e Yasutaka, 2020). Essa capacidade do solo de adsorver contaminantes pode evitar que esses elementos potencialmente tóxicos contaminem diferentes recursos hídricos, porém, essa presença no solo pode acarretar contaminação de plantas ao absorverem esse material. Estudos de análise de risco a saúde humana e ecológica em regiões próximas a mineradoras podem auxiliar no dimensionamento do impacto causado pelo empreendimento e se animais e/ou plantas estão sendo afetados pela atividade local.

Segundo Nakamura *et al.* (2017), quanto maior o pH, maior a capacidade de adsorção dos metais pelo solo. No caso de um pH ácido, há competição entre os cátions metálicos e o próton pelos sítios de adsorção, enquanto em pH básico, os sítios ficam carregados negativamente, aumentando sua capacidade de adsorção dos metais.

5 CONCLUSÕES

Os testes de caracterização das amostras de solo e rejeito demonstram maior heterogeneidade do tamanho das partículas do solo do que do rejeito, sendo que ambas são compostas em sua maioria por argila ou silte. A amostra de rejeito apresentou maior densidade que a amostra de solo.

Ambas as amostras tiveram resultados de matéria orgânica baixos, com porcentagem de carbono menores que 0,5%.

O resultado das análises de difração de raios X de pó das amostras demonstrou uma composição majoritária de ambas as amostras de sílica e uma variedade de outros minerais, com predominância também de hidróxidos de ferro e alumínio na amostra de solo.

O efluente solubilizado da amostra de rejeito apresentou concentração de arsênio e ferro respectivamente de $0,60 \pm 0,01$ e $0,31 \pm 0,01$ mg L⁻¹. O solo apresentou resultado de alumínio igual a $0,508 \pm 0,006$ mg L⁻¹. Esses valores para os três elementos estão acima do máximo permitido pela legislação vigente, portanto ambas as amostras são classificadas como não inerte classe II.

No teste de lixiviação, o resíduo foi classificado como tóxico pois apresentou concentração de arsênio no efluente lixiviado acima de 1,0 mg L⁻¹, que é o limite máximo permitido pela legislação

A amostra de solo foi capaz de adsorver quantidades significativas dos íons metálicos introduzidos nas colunas através da solução teste. As amostras de rejeito não demonstram a mesma capacidade, sendo os resultados das colunas contendo solo e rejeito muito próximas a coluna contendo somente solo.

O PHREEQC demonstrou boa capacidade preditiva quanto a adsorção de íons metálicos pelas colunas, sendo os resultados de arsênio, os mais discrepantes entre experimental e simulado para os íons metálicos introduzidos na coluna.

Os elementos ferro, alumínio e manganês não apresentaram boa correlação entre os resultados experimentais e simulados, esses elementos não foram introduzidos na coluna na solução teste, sua origem na solução se deve ao processo de lixiviação das amostras.

Para perspectivas futuras do trabalho, podem ser realizados testes de lixiviação somente em meio ácido, sem a adição de íons metálicos, com as amostras para avaliar se em caso de chuva ou mesmo de processo de drenagem ácida de mina na

região, quantidades significativas de contaminantes serão liberados. Além disso, os resultados podem ser novamente comparados com o PHREEQC para validação de método preditivo utilizando o *software* para esse cenário analisado.

Outra perspectiva futura de trabalho envolve a análise de como a variação da concentração de íons metálicos na solução teste inserida na coluna pode afetar o transporte dos demais íons metálicos nas amostras.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Brivaldo G.; VIANA, João H. M.; TEIXEIRA, Wenceslau G; DONAGEMMA, Guilherme K. **Capítulo 7 – Densidade dos solos**. 2 ed. Embrapa Solos, Brasília, 2017.

ANDRADE, Daiene; ROCHA, Marcia. A toxicidade do arsênio e a sua natureza. **Revista acadêmica Oswaldo Cruz**, v. 3, n. 10, 2016.

ARCO-LÁZARO, E., AGUDO, I., CLEMENTE, R., BERNAL, M. P. Arsenic(V) adsorption-desorption in agricultural and mine soils: Effects of organic matter addition and phosphate competition. **Environmental Pollution**, 216, p. 71–79, 2016. doi:10.1016/j.envpol.2016.05.054

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004 Resíduos sólidos - Classificação**. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005 Procedimento para obtenção de extrato lixiviado**. 2 ed. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10006 Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. 2 ed. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6502 Rochas e Solo: Terminologia**. Rio de Janeiro, 2002.

BAKER, J. F.; BURROWS, N. L.; KEOHANE, A. E.; FILIPPIS, L. F. Chemical root pruning of kangaroo paw (*Anigozanthos flavidus*) by selected heavy metal carbonates. **Scientia Horticulturae**, v. 62(4), p. 245–253, 1995. doi:10.1016/0304-4238(95)00768-o.

BEESLEY, Luke et al. Mobility of arsenic, cadmium and zinc in a multi-element contaminated soil profile assessed by in-situ soil pore water sampling, column leaching and sequential extraction. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 1, p. 155–160, 2010.

CHEN, Ming; MA, Lena Q. Comparison of Three Aqua Regia Digestion Methods for Twenty Florida Soils. **Soil Science Society of America Journal**. Vol. 65, p. 491-499, 2001.

CORRÊA, Fábio. Em Minas Gerais, 480 cidades dependem dos royalties da mineração. **Jornal O Tempo**. Publicado em 04 de fev. 2019. Disponível em: <<https://www.otempo.com.br/cidades/em-minas-gerais-480-cidades-dependem-dos-royalties-da-mineracao-1.2131108>> Acesso em 22 de fev. 2023.

DADOS Geográficos. **Conceição do Pará: unidos por uma cidade melhor**, Conceição do Pará. Disponível em: < <https://conceicaodopara.mg.gov.br/dados-geograficos/>> Acesso em: 23 de jan. de 2023.

DRAPEAU, Clémentine et al. Anc–bnc titrations and geochemical modeling for characterizing calcareous and siliceous mining waste. **Minerals**, v. 11, n. 3, p. 1–16, 2021.

ELBANA, T. A.; MAGDI SELIM, H.; AKRAMI, N.; NEWMAN, A.; SHAHEEN, S. M.; RINKLEBE, J. Freundlich sorption parameters for cadmium, copper, nickel, lead, and zinc for different soils: Influence of kinetics. **Geoderma**, v. 324, p. 80–88, 2018. doi:10.1016/j.geoderma.2018.03.019.

ESCARIO, S.; SEIGNEUR, N.; COLLET, A.; REGNAULT, O.; BOISSEZON, H. de; LAGNEAU, V.; DESCOSTES, M. A reactive transport model designed to predict the environmental footprint of an ‘in-situ recovery’ uranium exploitation. **Journal of Contaminant Hydrology**. v. 254, 2023.

FATKULINA, A. V. *et al.* Environmental problems in the coal mining industry in Russia. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 867, n. 1, 2021.

FENG, Genxiang *et al.* Evaluating the impacts of saline water irrigation on soil water-salt and summer maize yield in subsurface drainage condition using coupled HYDRUS and EPIC model. **Agricultural Water Management**, v. 258, n. February, p. 107175, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.agwat.2021.107175>>.

FOTH, H. Ecotoxicology. In: Marquardt, H; Schäfer, SG; McClellan, RO; Welsch, F. (Org) **Toxicology**, Academic Press, cap.45, 1067-1085, 1999.

GONTIJO, Marcos Delgado. Manuseio e aproveitamento de estéreis em mineração. **Revista Engenharia de Interesse Social**, v. 6, n. 8, p. 104–116, 2021.

GUSMÃO, Izabele Cristina Dantas *et al.* **Os Impactos Ambientais Causados Pela Atividade Mineradora**. Congresso técnico científico da engenharia e agronomia. Angicos, Rio Grande do Norte, 2021.

HELSER, Jillian; CAPPUYNS, Valérie. Trace elements leaching from Pb[sbnd]Zn mine waste (Plombières, Belgium) and environmental implications. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 220, n. September 2020.

HUANG, B.; YUAN, Z.; LI, D.; ZHENG, M.; NIE, X.; LIAO, Y. Effects of soil particle size on the adsorption, distribution and migration behaviors of heavy metal(loid)s in soil: a review. **Environmental Science: Processes & Impacts**. 2020. doi:10.1039/d0em00189a

IMOTO, Y., & YASUTAKA, T. Comparison of the impacts of the experimental parameters and soil properties on the prediction of the soil sorption of Cd and Pb. **Geoderma**, v. 376, 114538. 2020. doi:10.1016/j.geoderma.2020.114538

JOURDE, H., MASSEI, N., MAZZILLI, N., BINET, S., BATIOU-GUILHE, C., LABAT, D, ARFIB, B. SNO KARST: A French Network of Observatories for the Multidisciplinary Study of Critical Zone Processes in Karst Watersheds and Aquifers. **Vadose Zone Journal**, v. 17(1), 2021. doi:10.2136/vzj2018.04.0094.

KOMY, Z. R.; SHAKER, A. M.; HEGGY, S. E. M.; EL-SAYED, M. E. A. Kinetic study for copper adsorption onto soil minerals in the absence and presence of humic acid. **Chemosphere**, v. 99, p. 117–124, 2014. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.10.

LANGE, C N. Contaminação do solo e mobilidade de As, Cd, Mo, Pb e Zn em colunas de solo franco arenoso com cinzas de carvão. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas. São Paulo-SP, v. 165, 2012.

LETERME, Bertrand; BLANC, Philippe; JACQUES, Diederik. A reactive transport model for mercury fate in soil—application to different anthropogenic pollution sources. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 21, p. 12279–12293, 2014.

LINS, Fernando A Freitas. Água e energia na mineração. **Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios**. Centro de tecnologia mineral. p. 279-281, 2016.

LUO, Chen et al. Distribution and mobilization of heavy metals at an acid mine drainage affected region in South China, a post-remediation study. **Science of the Total Environment**, v. 724, 2020.

MAMINDY-PAJANY, Y.; SAYEN, S.; GUILLON, E. Impact of sewage sludge spreading on nickel mobility in a calcareous soil: adsorption–desorption through column experiments. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20(7), p. 4414–4423, 2012. doi:10.1007/s11356-012-1357-3.

MANNING, B. A.; GOLDBERG, S. Arsenic(III) and arsenic(V) adsorption on three California soils. **Soil Science**, v. 162, p. 886–895, 1997.

MAWOF, A.; PRASHER, S. O.; BAYEN, S.; ANDERSON, E. C.; Nzediegwu, C.; Patel, R. Barley Straw Biochar and Compost Affect Heavy Metal Transport in Soil and Uptake by Potatoes Grown under Wastewater Irrigation. **Sustainability** 14, no. 9: 5665. <https://doi.org/10.3390/su14095665>

MENDEZ, J. C., & HIEMSTRA, T. High and low affinity sites of ferrihydrite for metal ion adsorption: Data and modeling of the alkaline-earth ions Be, Mg, Ca, Sr, Ba, and Ra. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 286, p. 289-305, 2020, doi:10.1016/j.gca.2020.07.032.

MOHAMMAD, N., MOGHAL, A.A.B., RASHEED, R.M. *et al.* Critical review on the efficacy of electrokinetic techniques in geotechnical and geoenvironmental applications. **Arabian Journal of Geosciences** 15, 781, 2022 <https://doi.org/10.1007/s12517-022-10037-1>

MONTALVO, Daniela; SMOLDERS, Erik. Metals and Metalloid Removal by Colloidal Humic Acid–Goethite: Column Experiments and Geochemical Modeling. **Vadose Zone Journal**, v. 18, n. 1, p. 1–9, 2019.

MORITA, Alice Kimie Martins; WENDLAND, Edson Cezar. Caracterização Hidrogeoquímica De Área Impactada Por Depósito De Resíduos Desativado Em Zona De Recarga Do Aquífero Guarani. *Geosciences = Geociências*, v. 38, n. 4, p. 1017–1028, 2020.SIBCS. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. [S.l.: s.n.],

2018. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1094003/sistema-brasileiro-de-classificacao-de-solos>>.

MUNIRUZZAMAN, Muhammad et al. Multiphase and multicomponent simulation of acid mine drainage in unsaturated mine waste: Modeling approach, benchmarks and application examples. **Applied Geochemistry**, v. 120, n. April, p. 104677, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104677>>.

OLEA-OLEA, Selene; ALCOCER, Javier; ARMIENTA, María Aurora; OSEGUERA Luis A., Geochemical modeling unravels the water chemical changes along the largest Mexican river, **Applied Geochemistry**. v. 137, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105157>.

PANSU, Marc; GAUTHEYROU, Jacques. **Handbook of soil analysis – Mineralogical, organic and inorganic methods**. Berlim, Springer, 2006.

PANSU, Marc; PANSU, Marc. Mineralogical , Organic. [S.l: s.n.], [S.d.]. TIRUTA-BARNA, L. Using PHREEQC for modelling and simulation of dynamic leaching tests and scenarios. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2–3, p. 525–533, 2008.

PARKHURST David L; APPELO, C. A. J. User guide to PHREEQC (version 3) A computer program for speciation, batch reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculation. **USGS Water-Resources Investigation Report 99–4259**, Washington DC, EUA, 2013

PELLETIER, GJ; CHAPRA, C. S; TAO, H. QUAL2Kw, A framework for modeling water quality in streams and rivers using a genetic algorithm for calibration. **Environmental Modelling and Software**, vol. 21, p. 419-425, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2005.07.002>.

PEREIRA, Thiago T C et al. a Mineralogia Dos Solos Tropicais: Estado Da Arte E Relação Com O Uso E Manejo. **Geonomos**, v. 28, n. 1, p. 1–14, 2020. Disponível em: <<https://periodicos.ufmg.br/index.php/revistageonomos/article/view/29650>>.

PERES, Antônio Eduardo Clark *et al.* Beneficiamento de minérios de ouro. **Extração de Ouro – Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente**. p. 15-50, Rio de Janeiro/RJ, 2002.

POSHTEGAL, Maryam Khalilzadeh; MIRBAGHERI, Seyed Ahmad. Simulation and modelling of heavy metals and water quality parameters in the river. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 0–28, 2023.

RAVEN, K. P.; JAIN, A.; LOEPPERT, R. H. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium and adsorption envelopes. **Environmental Science and Technology**, v. 32, p. 344–349, 1998.

SAJIH, M.; BRYAN, N. D.; LIVENS, F. R.; VAUGHAN, D. J.; DESCOSTES, M.; PHROMMAVANH, V.; MORRIS, K. Adsorption of radium and barium on goethite and ferrihydrite: A kinetic and surface complexation modelling study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 146, p. 150–163. doi:10.1016/j.gca.2014.10.008.

SANTOS, Rodrigo César de Vasconcelos dos Santos. Contribuição Do Setor Mineral No Produto Interno Bruto Brasileiro. **Radar: tecnologia, produção e comércio exterior**, n. 65, p. 33–36, 2021.

SCHNEIDER, Claudio L. *et al.* Beneficiamento de minérios. **Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios**. Centro de tecnologia mineral. p. 257-262. 2016

SIMUNEK, J.; SEJNA, GENUCHTEN, M. Th. Van. The Hydrus-2D software package for simulating two-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably saturated media. Version 2.0, IGWMC - TPS - 53, **International Ground Water Modeling Center**, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, 251pp., 1999.

SIN, Irina; CORVISIER, Jérôme. Multiphase Multicomponent Reactive Transport and Flow Modeling. **Reactive Transport in Natural and Engineered Systems**, v. 85, p. 143–196, 2019.

SMITH, E., NAIDU, R. Chemistry of inorganic arsenic in soils: kinetics of arsenic adsorption–desorption. **Environ Geochem Health** 31 (Suppl 1), 49–59 (2009). <https://doi-org.ez27.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s10653-008-9228-z>

SMITH, E.; NAIDU, R.; ALSTON, A. M. Chemistry of inorganic arsenic in soils: II. Effect of P, Na and Ca. **Journal of Environment Quality**, v. 31, p. 557–563, 2002.

SOUSA, Djalma M. G.; LOBATO, Edson. **Latossolos**. Bioma Cerrado. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/tematicas/bioma-cerrado/solo/tipos-de-solo/latossolos#:~:text=São%20solos%20com%20alta%20permeabilidade,como%20silte%20e%20areia%20fina.>> Acesso em: 23 de jan. de 2023.

TRAKAL, Lukáš; KODEŠOVÁ, Radka; KOMÁREK, Michael. Modelling of Cd, Cu, Pb and Zn transport in metal contaminated soil and their uptake by willow (*Salix × smithiana*) using HYDRUS-2D program. *Plant and Soil*, v. 366, n. 1–2, p. 433–451, 2013.

TRIANAFYLLIDIS, Stavros; PSARRAKI, Despoina. Implementation of geochemical modeling in post-mining land uses, the case of the abandoned open pit lake of the Kirki high sulfidation epithermal system, Thrace, NE Greece. *Environmental Earth Sciences*, v. 79, n. 23, p. 1–17, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12665-020-09265-z>>.

VAZIRI, Vahid *et al.* Mathematical modeling for optimized mine waste rock disposal: Establishing more effective acid rock drainage management. *Journal of Cleaner Production*, v. 288, p. 125124, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125124>>.

WU, Qianhua *et al.* Effects and Mechanisms of Copper Oxide Nanoparticles with Regard to Arsenic Availability in Soil-Rice Systems: Adsorption Behavior and Microbial Response. **Environmental Science and Technology**, v. 56, n. 12, p. 8142–8154, 2022.

YE, Yanyong; LI, Yanpeng; CAO, Zhaolin; LIU, Siyu; ZHAO, Yan. Effects and Mechanisms of Copper Oxide Nanoparticles with Regard to Arsenic Availability in Soil-Rice Systems: Adsorption Behavior and Microbial Response. **Environmental Science and Technology**, v. 56, n. 12, p. 8142–8154, 2022.

ZHOU, Tianai *et al.* Impact of Silver Nanoparticles in Wastewater on Heavy Metal Transport in Soil and Uptake by Radish Plants. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 232, n. 7, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11270-021-05227-8>>. Acesso em 22 de mai. 2022.