

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA

Eduardo dos Santos Costa

Modelagem hidrogeoquímica da disponibilidade ambiental de arsênio em uma mina de ouro desativada

São Paulo

2024

Modelagem hidrogeoquímica da disponibilidade ambiental de arsênio em uma mina de ouro desativada

Versão Corrigida

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields.

Orientadora: Profa. Dra. Alexandra Vieira Suhogusoff

São Paulo

2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação na Publicação

Costa, Eduardo dos Santos

Modelagem hidrogeoquímica da disponibilidade ambiental de arsênio
em uma mina de ouro desativada / E. S. Costa -- São Paulo, 2024.
59 p.

Monografia (MBA em MBA em Gestão de Áreas Contaminadas,
Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia
Química.

1. Áreas contaminadas 2. Contaminação do solo 3. Modelagem
Hidrogeoquímica 4. GAC na mineração 5. Arsênio I. Universidade de São Paulo.
Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha gratidão à minha orientadora, Profa. Dra. Alexandra Vieira Suhogusoff, por todo o suporte, orientação e compreensão ao longo da elaboração desta monografia.

À Water Services & Technologies, e aos amigos e colegas de trabalho, expresso meu sincero agradecimento. O incentivo, as discussões técnicas e a paciência com meu (não tão) bom humor neste período foram inestimáveis.

À minha família, por compreenderem minha “ausência” durante as festas de fim de ano, mesmo estando fisicamente presente.

À mineradora que gentilmente permitiu a utilização dos dados do projeto, especialmente à Fernanda, Kênia e Marcos, gostaria de expressar minha gratidão. Sua colaboração foi fundamental e valorizo imensamente sua ajuda no processo de autorização.

RESUMO

Costa, Eduardo dos Santos. Modelagem hidrogeoquímica da disponibilidade ambiental de arsênio em uma mina de ouro desativada. 2024. 59 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2024.

Neste trabalho, foram analisados os aspectos hidrogeoquímicos que controlam a disponibilidade ambiental do arsênio presente nos solos superficiais para o aquífero freático, na antiga área de beneficiamento mineral de uma mina de ouro desativada, especialmente os relacionados aos processos de adsorção e dessorção de arsênio em óxidos/hidróxidos de ferro. Os teores de arsênio e ferro (EPA 3050B), teores de arsênio correspondentes às fases minerais obtidos nos ensaios de extração sequencial e os parâmetros físicos dos solos superficiais foram utilizados na avaliação estequiométrica realizada para a calibração da mineralogia adotada nos modelos hidrogeoquímicos desenvolvidos através dos softwares PHREEQCI-3.7.3 e PHREEPLOT. Os processos de adsorção e dessorção de arsênio em $\text{Fe(OH)}_3(a)$ foram simulados a partir do modelo da dupla camada difusa, onde foi possível definir a densidade de sítios de adsorção de arsênio, as espécies do metal que se encontram predominantemente adsorvidas e os efeitos da diminuição de massa e área superficial de $\text{Fe(OH)}_3(a)$ e da variação do pH na disponibilidade ambiental do arsênio a partir dos solos superficiais. Também foram elaborados diagramas de Pourbaix para as águas subterrâneas locais, considerando o sistema Fe-As-S-H₂O, o que permitiu avaliar a estabilidade e a possibilidade de precipitação de fases minerais no aquífero. Os resultados indicam que, apesar dos solos superficiais apresentarem características oxidantes, devido ao contato com a atmosfera, o $\text{Fe(OH)}_3(a)$ apresenta instabilidade frente ao pH levemente ácido da chuva e sua dissolução acarreta a liberação de arsênio para o aquífero local; entretanto, foi observado que as águas subterrâneas locais estão saturadas no mineral, possibilitando sua precipitação e a readsorção do arsênio, o que confere uma baixa mobilidade do metal no aquífero freático local.

Palavras-chave: Áreas contaminadas. Contaminação do solo. Modelagem hidrogeoquímica. GAC na mineração. Arsênio.

ABSTRACT

Costa, Eduardo dos Santos. Hydrogeochemical Modeling of the Arsenic Environmental Availability in a Deactivated Gold Mine. 2024. 59 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2024.

In this study, the hydrogeochemical aspects controlling the arsenic environmental availability in shallow soils to the phreatic aquifer were analyzed in the former mineral beneficiation plant of a deactivated gold mine were addressed, especially those related to the adsorption and desorption of arsenic on iron oxides/hydroxides. Arsenic and iron contents (EPA 3050B), arsenic contents corresponding to mineral phases obtained in sequential extraction tests, and physical parameters of surface soils were used in the stoichiometric evaluation to calibrate the mineralogy adopted in the hydrogeochemical models developed using the PHREEQCI-3.7.3 and PHREEPLOT software. The adsorption and desorption processes of arsenic on $\text{Fe(OH)}_3(a)$ were simulated using the diffuse double layer model, where it was possible to define the density of arsenic adsorption sites, which metal species are predominantly adsorbed, and the effects of decreasing mass and surface area of $\text{Fe(OH)}_3(a)$ and pH variation on the environmental availability of arsenic from surface soils. Pourbaix diagrams were also developed for local groundwater, considering the Fe-As-S-H₂O system, allowing for the assessment of stability and the possibility of mineral phases precipitating in the aquifer. The results indicate that, although surface soils exhibit oxidizing characteristics due to contact with the atmosphere, $\text{Fe(OH)}_3(a)$ is unstable in the face of the acidic pH of rainfall, and its dissolution leads to the release of arsenic into the local aquifer; however, it was observed that local groundwater is saturated with the mineral, enabling its precipitation and the re-adsorption of arsenic, which results in low mobility of the metal in the local phreatic aquifer.

Keywords: Contaminated sites. Soil contamination. Hydrogeochemical modeling. CSM at mine sites. Arsenic.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	9
2.	OBJETIVOS	11
3.	JUSTIFICATIVA	12
4.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
4.1	Comportamento Hidrogeoquímico do Arsênio	13
5.	MATERIAIS E MÉTODOS	18
5.1	Seleção dos Dados	18
5.2	Tratamento dos Dados Selecionados	20
5.2.1	<i>Solos</i>	20
5.2.1.1	<i>Análise por digestão ácida.....</i>	20
5.2.1.2	<i>Análise por extração sequencial</i>	20
5.2.1.3	<i>Análise Mineralógica</i>	21
5.2.1.4	<i>Análise de Parâmetros Físicos.....</i>	22
5.2.2	<i>Águas Subterrâneas.....</i>	22
5.2.2.1	<i>Cálculo de Erro de Balanço Iônico</i>	23
5.3	Calibração da Mineralogia	24
5.4	Definição da Quantidade de Arsênio Adsorvido em HFOs	25
5.5	Modelagem Numérica Hidrogeoquímica	25
5.5.1	<i>Definição da Densidade de Sítios de Adsorção de Arsênio no Solo Superficial</i>	27
5.5.2	<i>Adsorção de Arsênio no Solo Superficial em Função do pH.....</i>	28
5.5.3	<i>Dessorção de Arsênio com a Redução da Área Superficial de HFO.....</i>	29
5.5.4	<i>Dessorção de Arsênio com a Redução de Massa de HFO.....</i>	29
5.5.5	<i>Solubilidade de Fe(OH)3(a) em Função do pH.....</i>	29
5.5.6	<i>Geração de Diagramas de Pourbaix/Predominância.....</i>	30
6.	RESULTADOS	30
6.1	Definição dos Parâmetros de Entrada do Modelo Hidrogeoquímico	30
6.1.1	<i>Composição Química das Águas Subterrâneas</i>	30
6.1.2	<i>Balanço Iônico das Águas Subterrâneas</i>	32
6.1.3	<i>Composição Química dos Solos (3050B).....</i>	33
6.1.4	<i>Determinação dos tipos de ligação de arsênio no solo (Extração Sequencial)</i>	34
6.1.5	<i>Parâmetros Físicos do Solo</i>	35
6.1.6	<i>Mineralogia (MLA)</i>	36

6.2 Calibração da Mineralogia	38
6.3 Determinação da Quantidade de Arsênio Adsorvido em Fe(OH)3(a).....	41
6.4 Modelagem Hidrogeoquímica	43
6.4.1 <i>Definição da Densidade de Sítios de Adsorção de Arsênio no Solo Superficial</i>	43
6.4.2 <i>Espécies de Arsênio adsorvidas em Fe(OH)3(a) no Solo Superficial</i>	44
6.4.3 <i>Adsorção de Arsênio no Solo Superficial em Função do pH.....</i>	44
6.4.4 <i>Disponibilidade Ambiental de Arsênio com a Diminuição da Área Superficial de Fe(OH)3(a) (Solo Superficial)</i>	46
6.4.5 <i>Disponibilidade Ambiental de Arsênio Com Redução de Massa de Fe(OH)3(a).....</i>	47
6.4.6 <i>Solubilidade de Fe(OH)3(a) em função do pH</i>	47
6.4.7 <i>Especiação Numérica do Estado de Oxidação do Arsênio nas Águas Subterrâneas</i>	49
6.4.8 <i>Diagramas de Predominância para o Sistema Fe-As-S-H₂O</i>	49
7. CONCLUSÕES	54
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

1. INTRODUÇÃO

A área de estudo é localizada sobre uma antiga mina subterrânea de ouro, já exaurida, na região do Quadrilátero Ferrífero, Estado de Minas Gerais, onde ocorria o processo de beneficiamento mineral do minério de ouro. A área encontra-se desativada, tendo grande parte da estrutura da planta de beneficiamento descomissionada no início dos anos 2000.

Historicamente, houve disposição de rejeitos do processo de beneficiamento mineral em cava em duas localidades na área de estudo, tidas como as fontes primárias de contaminação para os solos e águas subterrâneas locais. Após o descomissionamento da planta industrial, as áreas de disposição de rejeito foram delimitadas e escavadas como forma de remediação ambiental, sendo o material removido reprocessado e destinado em uma barragem de rejeitos de propriedade da mineradora, em outra localidade. Após a remoção das fontes primárias de contaminação, chegando a profundidades de até 5 m em alguns pontos, o terreno foi reconformado com solo superficial da própria unidade.

Atualmente, a área está passando pela etapa de investigação ambiental detalhada, dentro do processo de fechamento de mina junto à Federação Estadual do Meio Ambiente do Estado de Minas Gerais (FEAM), pois, mesmo após as escavações, os solos e as águas subterrâneas locais ainda apresentam altas concentrações de arsênio, ferro e outras espécies químicas inorgânicas.

Com o avanço das etapas de investigação ambiental e com o aumento do entendimento do caso, foi elaborado um modelo conceitual hidrogeoquímico teórico, onde foi constatado que os solos superficiais apresentavam maior número de substâncias químicas de interesse (SQIs) em desconformidade ambiental e em maiores concentrações, em relação aos solos subsuperficiais.

Os solos superficiais são tidos como fontes secundárias de contaminação para as águas subterrâneas locais, juntamente aos solos subsuperficiais nas áreas escavadas, onde minerais secundários foram precipitados e/ou espécies químicas foram adsorvidas em óxidos/hidróxidos de ferro (HFO - *Hydrous Ferric Oxide*), devido à lixiviação de metais dos depósitos de rejeito ao longo dos anos, e a uma possível contribuição geológica regional, associada às mineralizações de ouro.

A região do Quadrilátero Ferrífero é conhecida pela abundância de jazimentos de minerais metálicos, dentre os quais, destacam-se as mineralizações de ferro e de ouro, havendo histórico de exploração mineral na região desde o século XVIII (Gair, 1962).

Em áreas onde, historicamente, houve exploração de minério de ouro, não é incomum a ocorrência natural (*background*) de teores anômalos de arsênio nas matrizes ambientais (solo,

sedimento, água subterrânea e água superficial), devido ao caráter calcófilo do ouro, que ocorre comumente associado a minerais sulfetados que contém arsênio, como a arsenopirita (FeAsS).

Impactos ambientais por arsênio costumam ocorrer nestas áreas, especialmente quando o beneficiamento mineral é realizado no local, usualmente relacionados ao lançamento de efluentes do processo produtivo nos corpos hídricos e à disposição de rejeitos e estéreis contendo o metaloide arsênio (As) em sistemas de contenção não impermeabilizados, como barragens, cavas e pilhas.

Quando se trata de contaminantes inorgânicos, a abordagem convencional utilizada no gerenciamento de áreas contaminadas, que é majoritariamente voltada a contaminantes orgânicos, tende a ser insuficiente, sendo necessária uma abordagem geoquímica e hidrogeoquímica para a correta caracterização e entendimento do comportamento dessas substâncias em subsuperfície.

Modelos numéricos hidrogeoquímicos capazes de simular as diversas reações que ocorrem da interação água-rocha/solo, utilizando bancos de dados termodinâmicos de fases minerais e aquosas, como o PHREEQCI-3.7.3 (Parkhurst & Appelo, 2013), são de grande valia para a validação dos modelos conceituais envolvendo contaminantes inorgânicos, podendo ser utilizados para previsões futuras de concentrações de contaminantes através de simulações físico-químicas e termodinâmicas diversas. Tais modelos podem ser utilizados, inclusive, na definição das possíveis técnicas de remediação aplicáveis, sendo possível simular as reações que podem ocorrer na interação das fases minerais e solutos presentes no meio físico com os reagentes selecionados e definir as doses ótimas e tempo de consumo/reposição destes, possibilitando a otimização de recursos e maior eficiência na remediação.

Ressalta-se que, a área está em processo de investigação ambiental, visando sua reabilitação para o uso futuro pretendido. Portanto, muitas informações são sigilosas e não poderão ser reportadas neste estudo.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral a realização de uma modelagem numérica hidrogeoquímica, através dos softwares PHREEQCI-3.7.3 (PHREEQC) e PHREEPLOT (Kinniburgh & Cooper, 2023), para entender a disponibilidade ambiental do arsênio em uma antiga área de beneficiamento mineral de ouro, localizada no Quadrilátero Ferrífero (MG).

Os objetivos específicos são:

- Avaliar a estabilidade termodinâmica do HFO identificado, que contém arsênio complexado, frente às condições físico-químicas das águas meteóricas que percolam pela zona vadosa;
- Definir os parâmetros de complexação superficial do arsênio em HFO e sua estabilidade frente a possíveis mudanças físico-químicas do meio.
- Simular numericamente a especiação química do arsênio nas águas subterrâneas locais.
- Elaborar diagramas de *Pourbaix* para o sistema Fe-As-S-H₂O, visando a compreensão dos efeitos das variações sazonais nas concentrações de arsênio nas águas subterrâneas locais.

3. JUSTIFICATIVA

No Brasil, abordagens numéricas hidrogeoquímicas, no contexto do gerenciamento de áreas contaminadas, ainda são pouco adotadas, seja por não serem amplamente conhecidas, seja pela dificuldade de aquisição dos dados necessários, seja pela complexidade teórica que envolve tal abordagem.

Este trabalho visa explicitar a importância dos modelos hidrogeoquímicos para o gerenciamento de áreas contaminadas em áreas da mineração, onde há predomínio de contaminantes inorgânicos, e demonstrar que, a partir de uma boa caracterização geoquímica do meio físico, é possível endereçar de forma assertiva a problemática ambiental e acelerar o processo de reabilitação da área.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Comportamento Hidrogeoquímico do Arsênio

De acordo com Castro et al. (2020), as mineralizações de ouro no Quadrilátero Ferrífero são associadas majoritariamente a sulfetos, dentre eles a arsenopirita (FeAsS) e que há, de forma natural, correlação positiva entre os teores de ouro e de arsênio na região.

O arsênio (As) é o vigésimo elemento mais abundante na crosta terrestre. Mais de 99% de todo o arsênio no meio ambiente é presente nas rochas (Bhumbla & Keefer, 1994). Os minerais de arsênio mais comuns são a arsenopirita (FeAsS), o realgar (AsS), o ouropigmento (As_2S_3) e a escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). O Arsênio também ocorre naturalmente nas formas de ácido arsênico (H_3AsO_4) e seus derivados dissociativos ($\text{H}_2\text{As}_3\text{O}_4^{2-}$, HASO_4^{2-} , e HAsO_3^{2-}), arsenitos, arsenatos, ácidomonometilarsênico (MMAA) e ácido dimetilarsênico (DMAA) (Bodek et al., 1988).

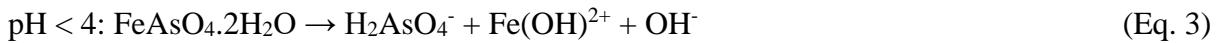
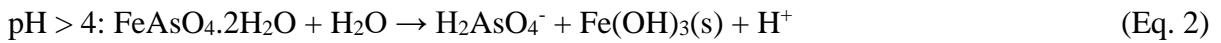
A presença de arsênio nas águas subterrâneas e superficiais pode ser tanto de origem geogênica (intemperismo), quanto antrópica, devido ao uso de pesticidas e preservantes de madeira (CCA – arseniato de cobre cromado) e a atividades de mineração, metalurgia e combustão de carvão (Bodek et al., 1988).

As concentrações de arsênio na crosta terrestre e em folhelhos são de 1,8 mg/kg e 13 mg/kg, respectivamente (Iimura, 1981). Concentrações de arsênio variam de 1,7 a 400 mg/kg em rochas sedimentares e de 1,3 a 3 mg/kg em rochas ígneas (Tamaki & Frankenberger, 1992). As concentrações médias de arsênio no solo são de 5 a 6 mg/kg, com um intervalo de variação típico de 0,1 a 40 mg/kg (Tamaki & Frankenberger, 1992). Entretanto, Warren et al. (1964) reportaram concentrações extremamente altas de arsênio, de até 4.600 mg/kg no horizonte A2 de solos próximos a veios mineralizados na província de British Columbia, no Canadá.

Segundo Dove & Rimstidt (1985), a arsenopirita é oxidada na presença de Fe^{3+} , formando escorodita (Equação 1), em proporção de 1:1 (mol/mol), liberando íons sulfato para a solução, mas sem a liberação de arsênio. Já a escorodita pode ser intemperizada de forma incongruente ($\text{pH} > 4$) e congruente ($\text{pH} < 4$), dependendo do pH da solução, conforme as equações 2 e 3, respectivamente.

No intemperismo incongruente da escorodita, há a formação de hidróxido de ferro (Fe(OH)_3) e a liberação de arsênio em solução, que pode ser parcialmente recapturado por meio de processos de adsorção em hidróxidos de ferro previamente presentes no meio e/ou

neoformados (Bluteau & Demopoulos, 2007). Já no intemperismo congruente da escorodita, não há neoformação de hidróxidos de ferro, somente a liberação de arsênio e ferro para a solução.



O arsênio inorgânico geralmente é mais tóxico e móvel do que suas formas orgânicas. Dentre as formas inorgânicas, o arsenito trivalente (As^{3+}) é considerado mais tóxico, solúvel e móvel do que o arsenato pentavalente (As^{5+}). Concentrações de arsênio superiores à 10 µg/l nas águas destinadas ao consumo humano são consideradas tóxicas pela Organização Mundial da Saúde (OMS, 2022). O mesmo limite de 10 µg/l é adotado como critério de potabilidade das águas pela Portaria GM/MS nº 888 (Ministério da Saúde, 2021), sejam elas subterrâneas, superficiais ou de abastecimento público.

De acordo com Bhumbra & Keebler (1994), em sistemas naturais, o arsênio existe, essencialmente, em quatro estados oxidativos: -III, 0, +III e +V. No entanto, As^{5+} e As^{3+} são as principais espécies presentes no solo e em águas naturais (dependendo do pH e das condições redox (Eh) no ambiente), enquanto concentrações de arsênio orgânico são geralmente baixas.

As principais formas iônicas de As^{5+} nas águas subterrâneas são os ácidos H_2AsO_4^- (pH < 6,9) e HAsO_4^{2-} (pH > 6,9), podendo ocorrer raramente como ácido H_3AsO_4 , sem carga. Já para o As^{3+} , sua principal apresentação é o ácido H_3AsO_3 , que ocorre em pH < 9,2. Entretanto, para pH > 9,2, a forma iônica H_2AsO_3^- pode ocorrer (Appelo & Postma, 2005).

4.2 Complexação Superficial do Arsênio em Óxidos/Hidróxidos de Ferro (HFO)

Segundo Appelo & Postma (2005), quando elementos-traço são liberados nas águas subterrâneas, sua mobilidade é largamente controlada por processos de sorção. Parte desses processos de sorção ocorrem devido a trocas iônicas em argilominerais. No entanto, a imobilização dos elementos-traço é principalmente controlada pela sua ligação a superfícies específicas de minerais com sítios de adsorção de carga elétrica variável, pertencentes a óxidos, hidróxidos e matéria orgânica.

Sólidos com carga elétrica variável adsorvem íons da solução sem a liberação de outros íons em proporção equivalente. As cargas elétricas superficiais podem ser carregadas positivamente ou negativamente, dependendo do pH e composição da solução, sendo um fator importante para a adsorção de cátions como chumbo e cádmio, e para a adsorção de oxiâions como H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-} .

Oxiâions são adsorvidos por superfícies carregadas positivamente e repelidos por superfícies carregadas negativamente, e portanto, apresentarão maior adsorção em pH ácido e menor adsorção em pH básico. Tanto o cátion As^{5+} quanto o As^{3+} , em meio aquoso são apresentados na forma de ácidos capazes de doar prótons, por meio de dissociação, podendo formar espécies ácidas aniônicas, conforme apresentado anteriormente.

Segundo Merkel & Nordstrom (2012), o termo sorção é utilizado tanto para processos de sorção na matriz porosa do meio (absorção), quanto nas superfícies entre fases/grãos (adsorção). Os processos de sorção superficial/adsorção podem decorrer de ligações físicas (Van Der Waals, fisiosorção), ligações químicas (força de Coulomb) ou de ligações de hidrogênio (quimiosorção), sendo a sorção física reversível e a sorção química dificilmente reversível.

Dentre os exemplos citados pelo autor, encontram-se as equações empíricas como as isotermas de adsorção, de caráter simplista, e os modelos mecanísticos mais sofisticados, baseados em complexação superficial para a determinação dos potenciais elétricos dos minerais, como a capacidade constante, de tripla camada, o modelo da distribuição de cargas pela complexação de multissítios (CD-MUSIC) e o modelo de dupla camada difusa (DDLM – *Diffuse Double Layer Model*), o qual foi adotado neste trabalho.

O modelo DDLM foi escolhido, dentre os modelos numéricos disponíveis, pois os dados ambientais disponíveis (mineralogia, concentrações etc.) são suficientes para a simulação, não sendo necessário a utilização de dados atualmente indisponíveis como valores de capacidade para cada superfícies de adsorção, valores esses requeridos para o modelo CD-MUSIC.

O DDLM é baseado na teoria de Gouy-Chapman (Equação 4), em que “na região de interface entre sólido e líquido, independentemente da carga superficial, há uma camada difusa com concentrações maiores de cátions e ânions por causa das superfícies eletrostáticas” (Merkel & Nordstrom, 2012).

$$\sigma_{DL} = 0,1174 I^{0,5} \sinh(F\psi_0 / 2RT) \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

σ_{DL} : Carga da camada dupla (C/m^2)

I : Força iônica (mol/L)

F : Constante de Faraday (C/mol)

ψ_0 : Potencial redox (V) no ponto x_0

R : constante dos gases (J/mol/K)

T : Temperatura absoluta (K)

Segundo Appelo & Postma (2005), o DDLM considera a presença de uma camada dupla difusa imediatamente ao redor de uma superfície sólida imersa em uma solução. Essa camada dupla consiste em duas regiões: a camada difusa e a camada compacta. A camada difusa contém íons da solução, que são atraídos para a superfície carregada, levando a um acúmulo de cargas próximas à superfície. Já a camada compacta é composta por contra-íons que equilibram a carga na camada difusa, formando uma região de carga oposta.

Segundo os autores, na camada dupla difusa a ligação superficial pode ser puramente elétrica (íons na camada dupla difusa), ou uma combinação de complexação superficial e ligações elétricas; entretanto, o modelo não leva em consideração a composição da camada dupla difusa.

Para calcular a carga superficial, a densidade de sítios de adsorção deve ser derivada de dados experimentais de adsorção (mol/kg) e da área superficial do sólido (m^2/kg), gerando o número específico de sítios de adsorção (sítios/nm^2 , mol/m^2 ou $\text{mol/mol metal-óxido}$).

No modelo da camada dupla difusa, a densidade de sítios de adsorção é correspondente à concentração de sítios disponíveis para adsorção de íons ou moléculas na interface sólido-líquido. Neste modelo, a interface entre a fase sólida (adsorvente) e a fase líquida (solução) é considerada como tendo duas regiões distintas, a camada difusa externa (sítios de adsorção fracos) e a camada difusa interna (sítios de adsorção fortes).

Na camada difusa externa, os íons da solução são atraídos eletrostaticamente para a superfície do sólido, formando uma região onde a concentração de íons é maior do que na solução ao seu redor. A densidade de sítios de adsorção nessa região depende da carga superficial do sólido, da concentração de íons na solução e das propriedades do eletrólito presente.

Na camada difusa interna, os íons adsorvidos na superfície do sólido interagem com a estrutura do adsorvente, podendo formar ligações químicas ou interações de curto alcance. A densidade de sítios de adsorção nessa região está relacionada à estrutura da superfície do sólido, à natureza das interações superficiais e à capacidade de retenção de íons.

Estudos de adsorção de arsênio (V) em óxidos metálicos mostraram que a adsorção de arsênio (V) em Al(OH)₃ amorfo, α-Al₂O₃, ferrihidrita (Fe(OH)₃) e hematita é maximizada em valores de pH ácido de 3 a 5 (Anderson et al. 1976; Pierce & Moore 1982; Xu et. Al., 1988; Hisa et. al., 1994). No entanto, a adsorção de arsênio (III) em ferrihidrita, goethita, caulinita, ilita, montmorilonita e óxidos de alumínio amorfo aumenta gradualmente de pH 3,5 a 8,5 (Pierce & Moore 1982; Sun & Doner 1996; Manning & Goldberg 1997).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho consiste em um estudo de caso acerca dos processos hidrogeoquímicos que controlam a disponibilidade ambiental do elemento arsênio em subsuperfície, na área industrial de uma antiga mina de ouro desativada, no Quadrilátero Ferrífero, Estado de Minas Gerais.

A maior parte dos dados aqui utilizados foram obtidos em decorrência do processo de gerenciamento de áreas contaminadas da área de estudo, que atualmente se encontra em curso. Também foram obtidos dados de estudos ambientais realizados internamente pela mineradora proprietária da área estudada.

Por motivos de confidencialidade, a nomenclatura das amostras analisadas, dos poços de monitoramento e demais dados utilizados foi modificada, e serão apresentados de forma que não se faça referência à mineradora ou ao empreendimento avaliado.

5.1 Seleção dos Dados

Dentre a vasta gama de dados disponíveis, foram avaliados resultados analíticos dos constituintes químicos das matrizes ambientais solo e água subterrânea, além da caracterização mineralógica e física dos solos.

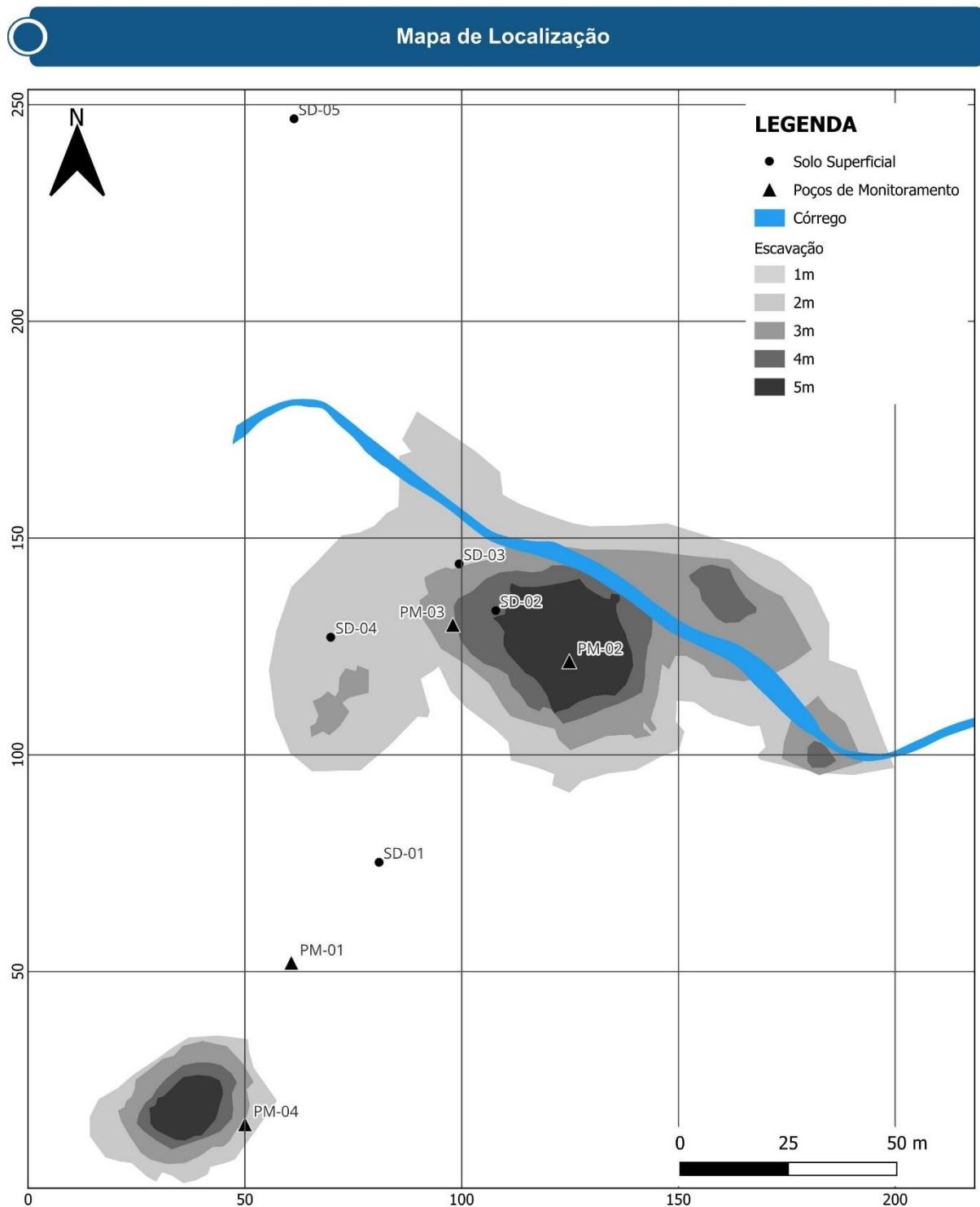
Para a matriz ambiental solo, foram selecionadas cinco amostras de solo superficial (< 1 m de profundidade), denominadas SO-01, SO-02, SO-03, referentes às localidades das antigas áreas-fonte de contaminação, onde historicamente houve disposição de rejeito em cava, e SO-04 e SO-05, em demais localidades da área de estudo, devido às suas altas concentrações de arsênio e por possuírem caracterização mineralógica e ensaios de extração sequencial focada na liberação de arsênio.

Para as águas subterrâneas, foram selecionados os resultados analíticos de quatro poços de monitoramento, denominados PM-01, PM-02, PM-03 e PM-04, que apresentavam concentrações de arsênio e ferro dissolvido acima dos valores orientadores estabelecidos pela Deliberação Normativa COPAM nº 166 (COPAM, 2011), para o Estado de Minas Gerais. A Figura 1 apresenta o mapa esquemático da área de estudo, com a localização das áreas escavadas e localização das amostras de solo superficial e água subterrânea selecionadas.

Ressalta-se que foram selecionados apenas os resultados analíticos da última campanha de amostragem das águas subterrâneas locais, realizada em 2023, devido ao escopo analítico contemplar, além dos metais estipulados na legislação, os cátions e ânions maiores, necessários para o cálculo de erro analítico do balanço iônico e para as simulações numéricas realizadas.

Também foram selecionados os resultados de densidade aparente e porosidade total, coletados na zona vadosa dos solos locais, em pontos adjacentes aos poços de monitoramento selecionados. Tais resultados foram necessários para a calibração dos modelos numéricos elaborados.

Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo e amostras coletadas.



5.2 Tratamento dos Dados Selecionados

5.2.1 Solos

Conforme descrito anteriormente, cinco amostras de solo superficial que possuíam caracterização física, química e mineralógica foram selecionadas para o presente estudo. Os métodos analíticos empregados para as amostras de solo estão descritos nos subtópicos a seguir.

Como este trabalho relaciona-se ao comportamento hidrogeoquímico do arsênio, que está ligado às altas concentrações de ferro na área de estudo, apenas as concentrações das espécies químicas desses dois elementos serão apresentadas.

5.2.1.1 Análise por digestão ácida

As amostras foram analisadas pelo laboratório da SGS Geosol, conforme o método analítico 3050B “*Acid digestion of sediments, sludges, and soils*” (EPA, 1996), o qual promove a digestão ácida parcial da amostra, excetuando as frações minerais silicáticas cristalinas, liberando os metais que estariam ambientalmente disponíveis em tais condições.

Para a modelagem numérica hidrogeoquímica, especialmente para a definição dos sítios de adsorção de arsênio em HFOs e validação da mineralogia, foram utilizadas as concentrações médias de arsênio e ferro obtidas para os cinco pontos selecionados.

5.2.1.2 Análise por extração sequencial

As análises de extração sequencial foram realizadas pelo Laboratório de Análises Químicas (LAQ) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. O protocolo de extração sequencial utilizado foi o proposto por Pantuzzo e Ciminelli (2010), conforme apresentado na Tabela 1.

Conforme o nome sugere, cada amostra é extraída sequencialmente, utilizando extratantes específicos que vão solubilizar fases minerais específicas. De acordo com o preconizado pelo método, cada amostra foi analisada em tubo centrífugo, para as etapas 1 a 6, mantidas sob agitação e temperatura controladas em incubadora. A cada etapa, o extrato lixiviado foi analisado através de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

Os resultados de cada fase de extração, para cada espécie química, são apresentados em porcentagem em relação a composição química total da amostra. Para a modelagem numérica

hidrogeoquímica, assim como realizado para os resultados dos ensaios de 3050B, foram considerados os teores médios obtidos para as cinco amostras avaliadas.

Ressalta-se que os métodos analíticos utilizados assumem uma incerteza expandida em torno de 9%; dessa forma, as extrações que não atingiram 100% de recuperação em relação à composição química total da amostra foram normalizadas para 100%.

Tabela 1 - Protocolo de extração sequencial, adaptado de Pantuzzo & Chiminelli (2010).

Extratante	Fases(s)-Alvo
F1 - Nitrato de sódio – 1 mol L ⁻¹ , 25°C, 1h	Arsênio fracamente ligado
F2- Acetato de sódio – 1 mol L ⁻¹ , pH = 5, 25°C, 1h (acetato)	Compostos de cálcio (CaO, possíveis Ca-arsenatos)
F4 – Hidroxilamina (0,4 mol L ⁻¹ , NH ₂ OH.HCl/0,25 mol L ⁻¹ ,HCl), T =70°C; 1h (HClHid)	Arsênio associado/coprecipitado em oxihidróxidos de ferro/alumínio amorfos
F5 –(4,2mol L ⁻¹ HCl/ 0,66% ácido ascórbico +0,88% citrato de sódio), T =80°C; 2h30 (citrato)	Arsênio associado a óxidos cristalinos (e.g., hematita, goethita)
F6 - Resíduo: Digestão em água régia	Arsênio associado às fases sulfetadas e outras

5.2.1.3 Análise Mineralógica

As análises mineralógicas foram realizadas pelo LAQ utilizando o método MLA - *Mineral Liberation Analyzer*, que consiste em um sistema automatizado de análise digital de imagens, acoplado a um microscópio eletrônico de varredura equipado com espectrômetros de raios-x por dispersão de energia (MEV/EDS).

De acordo com o relatório emitido pelo LAQ (LAQ, 2022),

o sistema MLZ combina análise de imagens de elétrons retroespelhados (BSE) com análises de raios-X característico via EDS, para a identificação de fases minerais/compostos. Em imagens de BSE, o tom de cinza apresentado em cada pixel é proporcional ao número atômico médio da amostra naquele ponto. Nesse caso, é possível distinguir uma fase mineral de outra pela faixa de tons de cinza, desde que não possuam número atômico médio semelhantes.

O MLA identifica as diferentes regiões, homogêneas nos tons de cinza, nas imagens BSE e posteriormente realiza coletas de espectros de raios-X nas diferentes regiões. Os espectros coletados nestes pontos são comparados com espectros pertencentes a uma lista mineral de referência, pré-definida, cadastrada no banco de dados do MLA. Dessa forma, o sistema consegue identificar a composição mineralógica e, consequentemente, a fase mineral correspondente, para cada região homogênea em tom de cinza.

Quatorze fases minerais distintas foram quantificadas, embora cinco delas não tenham apresentado uma correspondência exata com o banco de dados disponível, sendo identificadas pelo laboratório como filossilicato, HFO sem arsênio, HFO com arsênio, comp 1 (As, Fe e O em diferentes proporções) e carbonato.

Para a realização da modelagem hidrogeoquímica, é necessário estabelecer todas as fases minerais que serão adicionadas ao modelo. Desta forma, as cinco fases minerais não identificadas foram interpretadas de acordo com as fases minerais presentes no banco de dados termodinâmicos adotado (Wateq4f).

Assim como realizado para as análises químicas do solo e na extração sequencial, as concentrações médias das fases minerais identificadas foram adotadas na modelagem hidrogeoquímica.

5.2.1.4 Análise de Parâmetros Físicos

Foram obtidos dados de porosidade total e densidade aparente dos solos na zona vadosa, coletados justapostos aos poços de monitoramento selecionados para a modelagem hidrogeoquímica e em um ponto na proximidade do córrego que cruza a área de estudo.

Os resultados foram obtidos a partir de amostras de solo indeformadas, coletadas utilizando amostradores do tipo *Shelby*, e analisadas pelo laboratório “Arquema – Análises Ambientais”.

A determinação da densidade aparente (anel volumétrico) e da porosidade total das amostras de solo foram realizadas conforme Manual de métodos de análises de solo (EMBRAPA, 2017).

A densidade aparente média e a porosidade total média foram empregadas na calibração das fases minerais selecionadas e como dados de entrada na modelagem hidrogeoquímica, conforme será apresentado nos itens 5.3 e 5.5, respectivamente.

5.2.2 Águas Subterrâneas

Conforme explicitado anteriormente, quatro poços de monitoramento (PM-01 a PM-04) que apresentaram concentrações acima dos valores de referência foram selecionados para a elaboração do modelo hidrogeoquímico.

Foi optado pela utilização dos resultados analíticos referentes à última campanha de amostragem das águas subterrâneas locais, realizada em 2023, por laboratório certificado

quanto à ABNT NBR ISO/IEC 17.025 (ABNT, 2017), sob supervisão do autor deste estudo, por contemplarem os parâmetros necessários para a realização do balanço iônico e entrada no modelo hidrogeoquímico (cátions e ânions maiores).

As amostras foram coletadas pelo laboratório responsável utilizando o método da baixa vazão, seguindo as diretrizes da ABNT NBR 15.847 - Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento – Métodos de purga (ABNT, 2010).

5.2.2.1 Cálculo de Erro de Balanço Iônico

O balanço iônico visa verificar o equilíbrio de cargas em uma solução. Portanto, é realizada a comparação entre o somatório de cátions e ânions majoritários, em termos de miliequivalência.

O balanço de cátions e ânions, em teoria, deve ser igual. No entanto, não é incomum a identificação de disparidades/erros no balanço. Tais erros podem ocorrer devido ao limite de detecção e quantificação do método analítico, à incerteza analítica expandida intrínseca na quantificação de cada espécie iônica, à desconsideração de espécies químicas em menores concentrações (e.g. metais dissolvidos), à presença de sólidos (coloides) não retidos no filtro de 0,45 µm utilizado na amostragem, ou à ocorrência de elementos em concentrações relevantes cuja valência pode variar (e.g. ferro, manganês e arsênio).

O erro do balanço iônico admitido depende da condutividade elétrica da amostra. Amostras de água com altas concentrações de sais dissolvidos apresentam maiores valores de condutividade elétrica, da ordem de 10³ µS/cm e por tanto, consideram-se erros menores.

Para amostras menos concentradas, entende-se que a determinação hidroquímica é mais suscetível a erros analíticos, devido aos limites de quantificação praticável do método analítico adotado. Portanto, neste caso, admitem-se erros relativamente maiores.

Para a análise do balanço iônico, admitiram-se os erros estabelecidos por Custodio & Llamas (1983), conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Erro admitido de acordo com a condutividade elétrica.

Condutividade Elétrica (µS/cm)	50	200	500	2000	>2000
Erro Admitido (%)	30	10	8	4	<4

Fonte: Custodio e Llamas (1983).

O cálculo do balanço iônico foi realizado com o auxílio do software PHREEQCI-3.7.3 (Parkust & Appelo, 2013), utilizando o banco de dados minteq4f.dat, o mesmo utilizado na modelagem hidrogeoquímica.

Para o cálculo do balanço iônico, consideraram-se as concentrações de cátions (cálcio, magnésio, potássio e sódio) e ânions (alcalinidade de bicarbonatos, cloro, fósforo e sulfato) majoritários, que apresentaram resultados quantificáveis em fase dissolvida. O cálculo do erro do balanço iônico realizado pelo *software* é apresentado na Equação 5.

$$\%_{\text{error}} = [\Sigma C^+ - |\Sigma C^-|] / [\Sigma C^+ + |\Sigma C^-|] \times 100\% \quad (\text{eq. 5})$$

Onde:

$\%_{\text{error}}$ = Índice de carga (balanço iônico), sem unidade;

ΣC^+ = Somatório das concentrações de cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+});

$|\Sigma C^-|$ = Somatório das concentrações de ânions (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}), expresso em módulo.

As concentrações das espécies químicas foram inseridas no PHREEQC através do comando *SOLUTION_SPREAD*, onde é possível gerar uma planilha contendo todos os parâmetros de entrada (colunas) para cada amostra (linhas) a ser avaliada.

De modo a facilitar a visualização dos resultados, foi utilizado o comando *SELECTED_OUTPUT*, que permite a criação de um arquivo com os resultados de interesse para cada simulação realizada. Nesta avaliação, foi selecionado apenas o resultado de erro percentual, definido pelo comando *-percent_error true*.

5.3 Calibração da Mineralogia

Visando a diminuição das incertezas dos dados de entrada do modelo hidrogeoquímico, foi realizada a validação/calibração das médias das fases minerais estabelecidas pelo sistema MLA e das fases estabelecidas com base no banco de dados termodinâmicos.

A calibração foi realizada utilizando-se os dados previamente tratados da composição química das amostras (3050B), extração sequencial e densidade aparente medida.

Para a validação e calibração da mineralogia adotada, primeiramente, foi necessário calcular a quantidade de mols de cada mineral presente na amostra e, para isso, foi estipulada uma massa de solo de 1.000 g, devido às concentrações serem reportadas em g/kg, e para cada mineral, a massa total de solo foi dividida pela respectiva porcentagem e multiplicada pela massa molar do mineral (g/mol), obtendo-se assim, a quantidade de mol de cada fase mineral presente na amostra.

O segundo passo da calibração foi realizado apenas para os minerais que continham ferro em sua composição. Nesta etapa, foi contabilizada a quantidade de mols de ferro presente por mol de cada fase mineral e, posteriormente, multiplicada pela massa molar do ferro (55,845 g/mol), de modo a se obter a massa de ferro em gramas, para cada mineral identificado.

A terceira validação realizada corresponde à diferença percentual e numérica entre a densidade aparente média adotada e a densidade específica calculada a partir das fases minerais.

O cálculo da densidade específica da amostra foi realizado a partir da densidade específica (g/cm^3) de cada mineral, as quais foram divididas pelas respectivas porcentagens na amostra e, posteriormente, multiplicadas pelo teor de sólidos da amostra.

5.4 Definição da Quantidade de Arsênio Adsorvido em HFOs

Após a calibração da mineralogia adotada, procedeu-se com a avaliação da quantidade de arsênio adsorvido em óxido/hidróxido de ferro.

De forma semelhante à calibração da mineralogia frente às concentrações laboratoriais e estequiométricas de ferro, realizou-se uma avaliação estequiométrica da quantidade de ferro presente nos minerais que possuíam arsênio em sua composição, frente aos resultados de 3050B.

A segunda avaliação consistiu na quantificação de arsênio extraído em cada fase do ensaio de extração sequencial frente ao total de arsênio quantificado (3050B), e à comparação com a mineralogia adotada.

5.5 Modelagem Numérica Hidrogeoquímica

O banco de dados wateq4f.dat foi selecionado para a modelagem numérica hidrogeoquímica, por conter maior quantidade de dados termodinâmicos de arsênio. O banco de dados foi complementado, com a adição de novas superfícies (SURFACE_MASTER_SPECIES) e espécies (SURFACE_SPECIES) de complexação, através das reações de complexação e nos valores de logK obtidos por Stolze et al (2019), a partir da avaliação da complexação superficial da Ferrihidrita e da revisão dos valores de logK padrão definidos por Dzombak & Morel (1991), os quais são definidos como padrão no banco de dados wateq4f.dat.

Os dados inseridos no banco de dados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 Superfícies de complexação superficial em hidróxidos de ferro adicionadas ao modelo hidrogeoquímico (Stolze et al., 2019).

Surface complexation reaction	log K	logK _{opti}
Hfo _w OH + H ⁺ = Hfo _w OH ₂ ⁺ + H ₂ O	7.29	7.29
Hfo _w OH = Hfo _w O ⁻ + H ⁺	-8.93	-8.93
Hfo _w OH + AsO ₄ ³⁻ + 3H ⁺ = Hfo _w H ₂ AsO ₄ + H ₂ O	[28.29 ^(a) ; 31.47 ^(b)]	28.29*
Hfo _w OH + AsO ₄ ³⁻ + 2H ⁺ = Hfo _w HAsO ₄ ⁻ + H ₂ O	[23.33 ^(a) ; 26.05 ^(b)]	23.82*
Hfo _w OH + AsO ₄ ³⁻ + H ⁺ = Hfo _w AsO ₄ ²⁻ + H ₂ O	[19.37 ^(b) ; 19.63 ^(b)]	19.5
Hfo _w OH + AsO ₄ ³⁻ = Hfo _w OHA ₃ AsO ₄ ³⁻	[10.01 ^(a) ; 11.99 ^(b)]	11.92
Hfo _w OH + AsO ₃ ³⁻ + 3H ⁺ = Hfo _w H ₂ AsO ₃ + H ₂ O	[38.76 ^(c) ; 43.83 ^(a)]	39.04*
Hfo _w OH + AsO ₃ ³⁻ + 2H ⁺ = Hfo _w HAsO ₃ ⁻ + H ₂ O	[31.87 ^(c) ; 36.15 ^(b)]	33.13*
Hfo _w OH + PO ₄ ³⁻ + 3H ⁺ = Hfo _w H ₂ PO ₄ + H ₂ O	31.29 [28.41 ^(a) ; 34.17 ^(a)]	31.29
Hfo _w OH + PO ₄ ³⁻ + 2H ⁺ = Hfo _w H ₂ PO ₄ ⁻ + H ₂ O	25.39 [25.22 ^(a) ; 25.56 ^(a)]	25.39
Hfo _w OH + PO ₄ ³⁻ + H ⁺ = Hfo _w HPO ₄ ⁻ + H ₂ O	17.72 [17.21 ^(a) ; 18.23 ^(a)]	17.72
Hfo _w OH + CO ₃ ²⁻ + H ⁺ = Hfo _w CO ₃ ⁻ + H ₂ O	12.78 [12.3 ^(d) ; 13.26 ^(d)]	12.78
Hfo _w OH + CO ₃ ²⁻ + 2H ⁺ = Hfo _w HCO ₃ + H ₂ O	20.37 [20.17 ^(d) ; 20.57 ^(d)]	20.37
Hfo _w OH + Fe ²⁺ = Hfo _w OFe ⁺ + H ⁺	-2.98 [-3.28 ^(d) ; -2.68 ^(d)]	-2.98
Hfo _w OH + Fe ²⁺ + H ₂ O = Hfo _w OFeOH + 2H ⁺	-11.55 [-11.78 ^(d) ; -11.32 ^(d)]	-11.55
Hfo _w OH + Mg ²⁺ = Hfo _w OMg ⁺ + H ⁺	-4.6 ^(e)	-4.6
Hfo _w OH + Ca ²⁺ = Hfo _w OCa ⁺ + H ⁺	-5.85 ^(e)	-5.85
Hfo _w OH + SO ₄ ²⁻ = Hfo _w OHSO ₄ ²⁻ + H ⁺	0.79 ^(e)	0.79
Hfo _w OH + SO ₄ ²⁻ + H ⁺ = Hfo _w SO ₄ ⁻ + H ₂ O	7.78 ^(e)	7.78
Hfo _w OH + H ₄ SiO ₄ = Hfo _w H ₃ SiO ₄ + H ₂ O	4.28 [4.15 ^(f) ; 4.41 ^(f)]	4.28
Hfo _w OH + H ₄ SiO ₄ = Hfo _w H ₂ SiO ₄ ⁻ + H ⁺ + H ₂ O	-3.22 [-3.77 ^(f) ; -2.67 ^(f)]	-3.22
Hfo _w OH + H ₄ SiO ₄ = Hfo _w H _{SiO₄} ²⁻ + 2H ⁺ + H ₂ O	-11.69 [-11.82 ^(f) ; -11.56 ^(f)]	-11.69
Hfo _s OH + H ⁺ = Hfo _s OH ₂ ⁺ + H ₂ O	7.29	7.29
Hfo _s OH = Hfo _s O ⁻ + H ⁺	-8.93	-8.93
Hfo _s OH + Ca ²⁺ = Hfo _s OHCa ⁺²	4.97 ^(e)	4.97
Hfo _s OH + Fe ⁺² = Hfo _s OFe ⁺ + H ⁺	[-1.45 ^(d) ; -0.45 ^(d)]	-0.95

O software PHREEQC possui três modelos de complexação superficial, acessados a partir do módulo SURFACE:

- No electrostatics – Este modelo considera apenas a densidades de sítios de adsorção por mol de HFO (sites/mol) e a diferenciação entre sítios fortes e fracos.
- Double Diffusive Layer (DDL) – Modelo de dupla camada difusa, definido originalmente por Dzombak & Morel (1991), onde são considerados os tipos de sites de adsorção (fortes e fracos), densidade de sítios por mol e área superficial (m²/mol) de HFO.
- CD_MUSIC – Considera os mesmos parâmetros do modelo DDL, com a adição de dois planos eletrostáticos de adsorção, onde são utilizados os dados de capacidade desses planos.

O modelo CD_MUSIC é considerado o modelo mais completo; entretanto, devido à ausência de valores específicos de capacitância na área de estudo, optou-se pela utilização do modelo DDL, pois ele apresenta boa resposta para modelos de adsorção de arsênio em hidróxidos de ferro amorfo e ferrihidrita (Stolze et al, 2019).

Para todos os módulos, é possível associar a densidade de sites à uma fase mineral, desde que previamente definida nos módulos EQUILIBRIUM_PHASES ou KINETIC, a depender do tipo e velocidade de reação do mineral, e é possível equilibrar o modelo de adsorção com uma solução predefinida pelo usuário, como, por exemplo, a água da chuva ou a água de um poço de monitoramento.

5.5.1 Definição da Densidade de Sítios de Adsorção de Arsênio no Solo Superficial

A definição da densidade de sítios de adsorção de arsênio em HFO foi realizada no *software* PHREEQC, através do módulo *SURFACE*, utilizando o modelo DDL.

A área superficial de adsorção fraca (HfowOH) foi definida com um valor fixo de 600 m²/mol, conforme preconizado por Dzombak & Morel (1991), e em equilíbrio com a fase mineral Fe(OH)₃(a) (*EQUILIBRIUM_PHASES*) e com a solução 1 (*SOLUTION 1*).

A densidade de sítios de adsorção foi definida por tentativa e erro, com valores entre 0,05 e 0,4 mol/mol, variando em intervalos regulares de 0,01 mol/mol, totalizando 36 simulações. Cada uma das 36 simulações foi enumerada de forma consecutiva, de 1 a 36, permitindo identificar as diferentes simulações realizadas.

A *SOLUTION 1* foi inserida através do módulo *SOLUTION*, considerando a temperatura (25°C), pH (5) e pe (4) compatíveis com a água da chuva. Foi definida a concentração de arsênio correspondente à quantidade adsorvida, e a quantidade de ferro presente na fase mineral Fe(OH)₃(a). Ressalta-se que a concentração de ferro foi adicionada à solução apenas para que não houvesse dissolução de Fe(OH)₃(a) durante as simulação.

O Fe(OH)₃(a) foi adicionado à simulação através do módulo *EQUILIBRIUM_PHASES*, com numeração e 1 a 36, correspondendo ao número de simulações realizadas. Foi admitido um índice de saturação 0 para o mineral, de modo que ele estivesse em equilíbrio com a solução. Adicionalmente, foi utilizado o comando *-force_equality*, para que não viesse a ocorrer variação de massa no mineral.

Por fim, empregou-se o comando *SELECTED_OUTPUT*, que gera um arquivo .txt contendo os resultados selecionados para cada simulação.

Parte do *script* construído para a simulação é apresentado abaixo.

```
"SOLUTION 1
    temp      25
    pH        5
    pe        4
    redox     pe
    units     mol/l
    density   1
    As         0.01234
    Fe         0.20025
    -water    1 # kg

EQUILIBRIUM_PHASES 1-36
    Fe(OH)3(a) 0 0.20025
    -force_equality

USE Solution none

END

SURFACE 1
    -equilibrate with solution 1
    HfowOH  Fe(OH)3(a)      equilibrium_phase 0.005 600
END

SURFACE 2
    -equilibrate with solution 1
    HfowOH  Fe(OH)3(a)      equilibrium_phase 0.006 600
END

SURFACE 3
    -equilibrate with solution 1
    HfowOH  Fe(OH)3(a)      equilibrium_phase 0.007 600
END"
```

Com o resultado, foi escolhida a densidade de sítios de adsorção cuja soma das molalidades das espécies de adsorção de arsênio equivalesse à a razão entre a quantidade de arsênio adsorvido (mol) e a quantidade Fe(OH)₃(a) (mol), definidas nas etapas anteriores.

5.5.2 Adsorção de Arsênio no Solo Superficial em Função do pH

Após a definição da densidade de sítios de adsorção, uma segunda simulação foi realizada, através do *software* PHREEPLOT (Kinniburgh & Cooper, 2023), que permite realizar simulações sequenciais a partir da variação de parâmetros predefinidos e gera um arquivo gráfico com o resultado obtido.

A simulação foi realizada utilizando-se valores fixos de densidade de sítios de adsorção e área superficial fixas, concentração de arsênio adsorvido e mol de Fe(OH)₃(a), variando-se o pH entre 2 e 14, em intervalos regulares de 0,1, visando o entendimento da capacidade do Fe(OH)₃(a) em adsorver o arsênio em diferentes condições de acidez.

5.5.3 Dessorção de Arsênio com a Redução da Área Superficial de HFO

Foi realizada uma simulação da liberação de arsênio em solução em função da diminuição da área superficial de Fe(OH)₃(a), tendo em vista que os processos de adsorção ocorrem devido à presença de cargas elétricas na superfície do mineral.

A simulação foi conduzida com o *software* PHREEPLOT, considerando-se uma massa de 1 g de Fe(OH)₃(a), área superficial inicial de 600 m²/mol, densidade de sítios de adsorção de 0,31 mol/mol e uma massa molar de 106,867 para o mineral.

A variação da área superficial foi estipulada para variar de 600 m²/mol até 30 m²/mol, variando em intervalos regulares de 6 m²/mol.

A concentração inicial de arsênio foi estipulada em apenas 1 µg/l, de modo que o arsênio liberado fosse representado de acordo com a capacidade máxima de retenção/liberação do metal em Fe(OH)₃(a), conforme o banco de dados termodinâmicos utilizado.

5.5.4 Dessorção de Arsênio com a Redução de Massa de HFO

A simulação foi realizada no *software* PHREEQC, utilizando-se a mesma solução adotada na definição da densidade de sítios de adsorção; a densidade de sítios de adsorção (0,31mol/mol) e área superficial (600m²/mol) foram mantidas fixas no módulo *SURFACE*, variando-se apenas a quantidade de mols de Fe(OH)₃(a) no módulo *EQUILIBRIUM_PHASES*.

Realizaram-se 21 simulações, com a massa de Fe(OH)₃(a) inicial de 0,20025 sendo reduzida em 0,01 mol até a concentração mínima de 0,00025 mol do mineral.

5.5.5 Solubilidade de Fe(OH)3(a) em Função do pH

A solubilidade do Fe(OH)₃(a) em função do pH foi simulada pelo *software* PHREEPLOT, adotando-se a massa do mineral no solo superficial em contato com a composição da água da chuva em um sistema aberto, em equilíbrio com a atmosfera ($\log fO_2 = -0,68$), com variação de pH a cada 0,1 unidade.

5.5.6 Geração de Diagramas de Pourbaix/Predominância

Nesta etapa, foram gerados diagramas de predominância mineral/Pourbaix para os sistemas Fe-As-S-H₂O, com variação de predominância do ferro e o arsênio, para os quatro poços de monitoramento selecionados.

Os gráficos foram gerados no *software* PHREEPLOT, com a abordagem HT1 (*Hunt and Track*), onde todas as possíveis combinações de X (pH) e Y (Eh), dentro de um intervalo de variação e resolução predefinidas, são exploradas. Os minerais ou espécies químicas aquosas que apresentam maior predominância (maior precipitação mineral ou maior concentração na fase aquosa), dentro de um determinado intervalo de X e Y, são dispostos dentro de um polígono que representa tal intervalo.

Nessa abordagem, é necessário definir a composição química da solução inicial e as possíveis fases minerais que serão interpoladas. Tendo em vista que este trabalho teve foco nos processos de adsorção de arsênio em HFO, as fases de complexação superficial também foram adicionadas na simulação em equilíbrio com o hidróxido de ferro e com a solução definida.

6. RESULTADOS

6.1 Definição dos Parâmetros de Entrada do Modelo Hidrogeoquímico

6.1.1 Composição Química das Águas Subterrâneas

A Tabela 4 apresenta os resultados analíticos para a matriz ambiental água subterrânea utilizados como dados de entrada para as modelagens realizadas. As concentrações de metais dissolvidos, em negrito, ultrapassaram os respectivos valores de investigação segundo a Resolução COPAM nº 166.

Tabela 4 – Resultados analíticos das amostras de água subterrânea.

Metais Dissolvidos (mg/L)								
COPA M 166	0,01	0,7	0,5	0,01	2,45	0,4	0,02	1,05
Poço	As	Ba	B	Pb	Fe	Mn	Ni	Zn
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
PM-01	1,964	0,139	<0,05	<0,002	2,572	0,326	<0,005	<0,01
PM-02	0,02	0,026	<0,05	0,004	21,782	7,789	0,031	0,026
PM-03	0,895	0,027	0,124	0,004	10,064	5,075	0,013	0,017
PM-04	0,078	0,078	0,054	0,003	10,309	3,87	<0,005	0,033

Poço	Ca^{2+}	K^+	Mg^+	Na^+	Cl^-	Alcalinidade (HCO_3^-)	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}
	mg/l	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
PM-01	70,84	4,92	19,22	14,56	17,51	307,71	42,3	0,27
PM-02	307,3	1,7	71,7	21,6	9,98	31,25	971,8	<0,15
PM-03	58,2	1,76	27,33	8,56	5,9	20,43	234,9	<0,15
PM-04	38,9	0,43	10,15	4,18	6,63	68,51	76,7	<0,15
Parâmetros Físico-Químicos Estabilizados <i>in situ</i>								
Poço	Nível d'água	CE	OD	pH	Eh	pe	Temp.	
	m	$\mu\text{S}/\text{cm}$	mg/L	-	mV	-	°C	
PM-01	4,66	810	2,67	6,41	359	6,0683	22,8	
PM-02	1,61	1.670	2,15	5,83	381,8	6,4537	22	
PM-03	2,48	530	1,75	5,33	434,8	7,3496	21,7	
PM-04	3,58	389	1,08	6,56	338,4	5,7201	23,6	

De forma geral, as águas subterrâneas locais apresentam características oxidantes e óxicas, indicando ambiente em contato com a atmosfera, e possuem caráter levemente ácido.

A água subterrânea do poço de monitoramento PM-01 é classificada, quanto aos seus constituintes iônicos maiores, como uma água bicarbonatada cálcica, enquanto as águas dos poços PM-02, PM-03 e PM-04 são classificadas como águas sulfatadas cálcicas.

Os quatro poços de monitoramento avaliados apresentaram concentrações de arsênio dissolvido acima do valor de investigação (0,01 mg/L), sendo a maior concentração identificada no poço PM-01 (1,964 mg/L), quase duzentas vezes acima do valor de referência, enquanto o poço de monitoramento PM-02 apresentou a menor concentração de arsênio dissolvido (0,02 mg/L).

Foram detectadas concentrações de ferro dissolvido acima do valor de investigação (2,45) mg/L nos quatro poços de monitoramento, sendo a maior concentração identificada no poço de monitoramento PM-02 (21,782 mg/L) e a menor no poço de monitoramento PM-01 (2,572 mg/L), ligeiramente acima do valor de investigação.

Também foram identificadas concentrações de manganês dissolvido acima do valor de investigação (0,4 mg/L) nos poços de monitoramento PM-02 (7,789 mg/L), PM-03 (5,075 mg/L) e PM-04 (3,87 mg/L). Quanto ao níquel dissolvido, apenas o poço de monitoramento PM-02 (0,031 mg/L) ultrapassou o valor de investigação (0,02 mg/L).

Foram detectadas concentrações em fase dissolvida de bário, boro, chumbo e zinco, entretanto, todas abaixo dos respectivos valores de investigação.

É possível observar que a maior concentração de ferro dissolvido ocorre juntamente à menor concentração de arsênio dissolvido, no poço de monitoramento PM-02. Em contrapartida, a menor concentração de ferro dissolvido ocorre associada à maior concentração de arsênio dissolvido (PM-01).

Ressalta-se que o íon fosfato foi detectado apenas no poço de monitoramento PM-01, o poço que apresentou maior concentração de arsênio dissolvido, e que o fosfato possui alta afinidade com hidróxidos de ferro, assim como o arsênio, podendo gerar “competição” na adsorção de arsênio em HFO, tendo em vista que ambos (na forma de oxiâniões) possuem raios iônicos e cargas elétricas semelhantes.

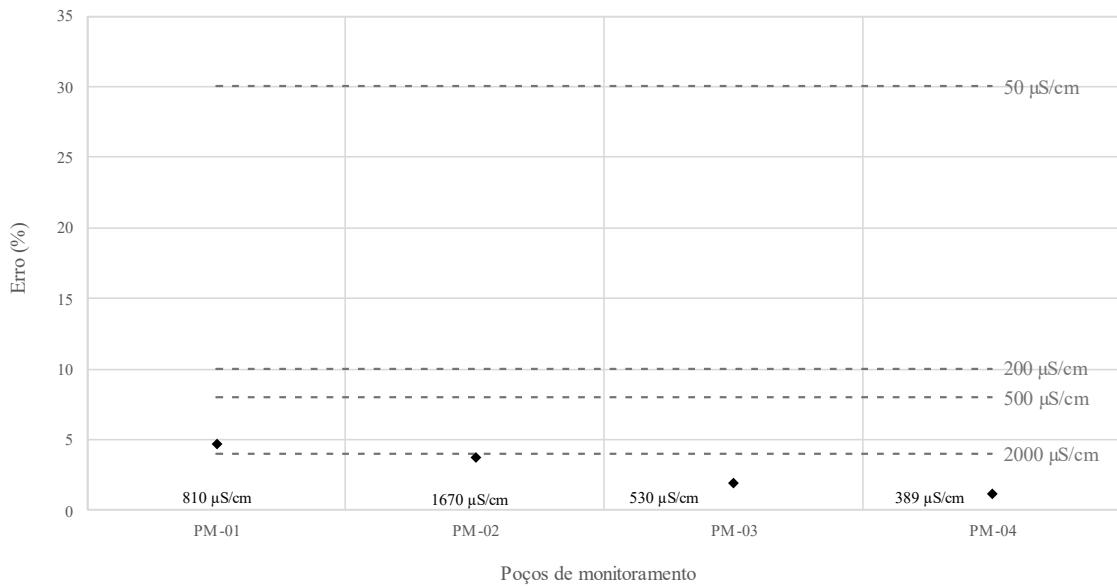
Entretanto, estudos mostram que, mesmo em concentrações semelhantes de arsênio e fosfato, o fosfato parece apresentar preferência em relação ao arsênio na adsorção superficial em HFO (Manning and Goldberg, 1996), o que pode explicar as altas concentrações de arsênio nesse poço de monitoramento.

6.1.2 Balanço Iônico das Águas Subterrâneas

Os erros de balanço iônico foram calculados no *software* PHREEQC, utilizando-se as concentrações em fase dissolvida das espécies químicas apresentadas na Tabela 4.

Segundo os critérios de erro definidos (Tabela 2) por Custódio & Llamas (1983), todas as amostras apresentaram erro dentro do limite aceitável para suas respectivas condutividades elétricas, conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Balanço Iônico - Faixas de Erro Admitidas (Custodia & Llamas, 1983)



6.1.3 Composição Química dos Solos (3050B)

Todas as cinco amostras de solo avaliadas (Tabela 5) apresentaram concentrações de arsênio superiores ao valor de investigação para o cenário residencial (0,055 g/kg) estabelecido pela Resolução COPAM n° 166.

Tabela 5 - Composição de arsênio e ferro nas amostras de solo e composição média dos pontos, em g/kg.

	Fe (g/kg)	As (g/kg)
SO-01	68,80	1,483
SO-02	77,80	1,513
SO-03	99,60	2,697
SO-04	82,00	3,698
SO-05	67,70	0,592
Média	79,18	1,997

A maior concentração de arsênio foi detectada na amostra SO-04 (3,698 g/kg) e a menor concentração foi obtida na amostra SO-05 (0,592 g/kg), enquanto a concentração média calculada para o metal foi de 1,997 g/kg.

Já para o ferro, a maior concentração foi detectada na amostra SO-03 (99,60 g/kg) e a menor na amostra SO-05 (67,70 g/kg), com média calculada em 79,18 g/kg.

Conforme indicado anteriormente no item 5.3, as concentrações médias de arsênio e ferro foram utilizadas para a calibração da mineralogia a ser adotada como entrada para as modelagens hidrogeoquímicas.

6.1.4 Determinação dos tipos de ligação de arsênio no solo (Extração Sequencial)

O protocolo de extração sequencial desenvolvido por Pantuzzo & Ciminelli (2010), tem como foco principal a determinação dos tipos de ligações que o arsênio apresenta nos solos. Esta determinação é realizada utilizando uma mesma amostra submetida a aberturas químicas, de forma sequencial, com reagentes (extratantes) específicos, que são capazes de extrair o arsênio ligado a determinados grupos minerais, idealmente, sem extrair o arsênio contido nas fases de extração subsequentes.

Este ensaio se mostra particularmente importante para a compreensão dos processos de retenção do arsênio no solo, além de complementar as informações obtidas na determinação da mineralogia, sendo possível determinar a quantidade do metaloide que se encontra, por exemplo, fortemente ou fracamente ligado a óxidos/hidróxidos de ferro ou alumínio, sejam eles amorfos ou cristalinos, ou como constituinte essencial de fases minerais fases sulfetadas.

As porcentagens de arsênio contido em cada fase de extração são apresentadas em relação à composição química total da amostra. Para a modelagem numérica hidrogeoquímica, assim como realizado para os resultados dos ensaios de 3050B, foram considerados os teores médios obtidos para as cinco amostras avaliadas.

Ressalta-se que os métodos analíticos utilizados para quantificação de arsênio assumem uma incerteza expandida em torno de 9%; dessa forma, as extrações que não atingiram 100% de recuperação em relação à composição química total da amostra, foram normalizadas para 100%, conforme a coluna “Média Corrigida” da Tabela 6.

Tabela 6 – Extração sequencial para arsênio, conforme protocolo proposto por Pantuzzo & Ciminelli (2010).

Extracão		SO-01	SO-02	SO-03	SO-04	SO-05	Média	Média Corrigida
Reagente		Arsênio (%)						
Tipo de Ligação								
Trocável	NaNO ₃	0	0	0	0	0	0	0
Fortemente Adsorvido	Fosfato	22	18	23	21	26	22	22,36
HFO Amorfo	HCl	30	35	43	39	38	37	37,60
HFO Cristalino	Citrato	33	38	31	35	34	34,2	34,76

Resíduo	Água Régia	9	10	4	0	3	5,2	5,28
Soma		94	101	101	95	101	98,4	100

A extração sequencial apontou a presença de arsênio fortemente adsorvido em hidróxidos de ferro (22,36 %), adsorvido em HFO amorfo (37,60 %), adsorvido em HFO cristalino (34,76 %) e ligado a fase residual (sulfetos e óxidos cristalinos) (5,28%).

6.1.5 Parâmetros Físicos do Solo

A Tabela 7 apresenta os resultados dos parâmetros físicos dos solos insaturados e os valores médios de densidade aparente e porosidade total adotados para a modelagem realizada.

Tabela 7 – Densidades aparentes e porosidades totais obtidas para a zona vadosa.

Referência	Profundidade m	Densidade Aparente g/cm ³	Porosidade Total %
PM-01	0,0	1,77	36,0
	2,0	1,63	44,5
PM-02	0,0	1,13	61,5
PM-03	0,0	1,55	50,3
	1,5	1,45	48,8
PM-04	0,0	1,63	48,6
	3,0	1,40	53,7
Córrego	0,0	1,57	44,4
Média		1,516	48,5

É possível observar que nos pontos onde houve coleta de amostras indeformadas em mais de uma profundidade, há uma leve diminuição na densidade aparente e ligeiro aumento da porosidade total dos solos com o aumento da profundidade.

As médias calculadas para a densidade aparente e porosidade total da zona vadosa foram de 1,516 g/cm³ e 48,5%, respectivamente.

A Tabela 8 mostra os resultados dos cálculos de volume de vazios, volume de sólidos e volume total do solo obtidos a partir da densidade média e porosidade média do solo, considerando uma massa de solo de 1.000 g.

Tabela 8 – Volume de solo calculado.

Densidade Média do Solo g/cm ³	Porosidade Média do Solo %	Volume de Vazios cm ³	Volume de Sólidos cm ³	Volume Total cm ³	Massa de Solo g
1,516	48,5	621,21	659,63	1280,84	1.000

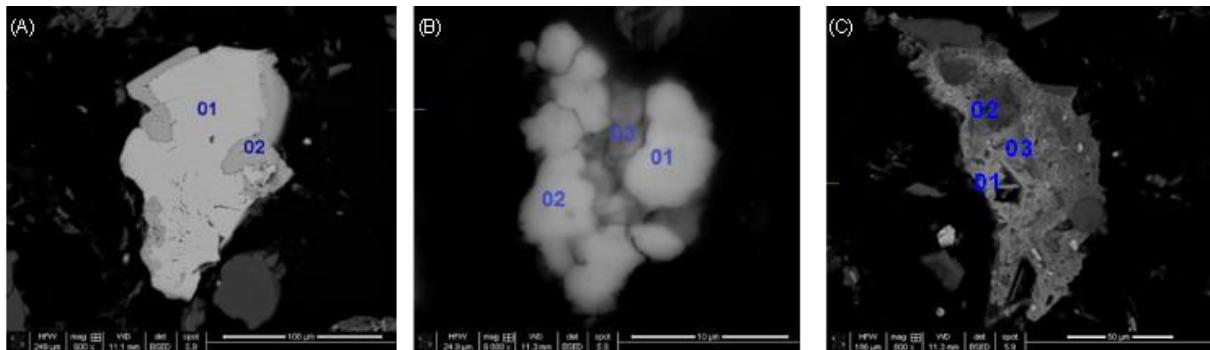
Considerando as médias calculadas de densidade aparente e porosidade total em uma massa de 1 kg de solo, foi obtido um volume total de solo de 1280,84 cm³, com volume de sólidos de 659,63cm³ e volume de vazios de 621,21 cm³. Este volume de solo obtido, equivale a um cubo com 10,86 cm de aresta.

6.1.6 Mineralogia (MLA)

Conforme apresentado anteriormente, o sistema MLA de análise mineral não foi capaz de distinguir cinco fases minerais, por não coincidirem com as fases minerais presentes no banco de dados utilizado, sendo necessário estipular essas fases minerais com base nas informações disponíveis. A mineralogia definida pelo sistema MLA é apresentada na Tabela 9.

A Figura 3 apresenta exemplos de imagens obtidas para pelo sistema MLA para as amostras SO-01 (A), SO-03 (B) e SO-04 (C):

Figura 3 - Imagens de elétrons retroespalhados obtidas por microscopia eletrônica (MEV/EDS).



A) SO-01 - partícula de pirita parcialmente oxidada (FeS₂): 01 - Fe=49% e S=51%, 02 - óxidos de ferro Fe=67%, Ca=0,4%, S=0,4%, Si=0,6% O=31%; (B) SO-03 - partícula de Comp. 01 – Fe= 37% As=47% O=16%; 02 - Fe= 38% As=45% O=17%; 03 - Fe= 51%, As=25%, Ca=1%, O=23%; (C) 9-Oficina Mec Trás-HM19 - partícula de FeOx-As com mica/filosilicatos: 01 - Fe= 56%, As=6%, Si=2,3%, Al=2,6%, S=1,4%, O=31%; 02 – quartzo; 03 – Al 18%, Si 19%, Fe 9%, K 9%, As 0,7%. Fonte: LAQ (2022).

Tabela 9 – Fases minerais identificadas no sistema MLA.

Amostra	SO-01	SO-02	SO-03	SO-04	SO-05	Média
Minerais Identificados	%	%	%	%	%	%
Quartzo	41	44	39	40	32	39,20
Filossilicato ¹	42	41	40	42	54	43,80
CH ₂ O (matéria orgânica)	0,5	0,58	0,65	0,65	0,65	0,61
HFO Sem Arsênio ¹	8	8,9	13,1	9,2	5,3	8,90
HFO Com Arsênio ¹	1,4	1,9	2,1	4,7	0,6	2,14
Comp 1 ^{1,2}	0,02	0,02	0,01	0,36	0,01	0,08
Carbonato ¹	2,53	1,5	0,79	0,16	6	2,20
Gipsita	1,64	0,02	0,74	1,3	0	0,74
Pirita	0,25	0,02	0,25	0	0,01	0,11
Arsenopirita	0,32	0,17	0,27	0,07	0	0,17
Jarosita	0,02	0,02	0,04	0,65	0,04	0,15
Gibbsita	0,44	0,01	0,04	0,06	0,01	0,11
Pirolusita	0,78	0,36	0,76	0,41	0,25	0,51
Rutilo	1,1	1,5	2,25	0,44	1,13	1,28
Total	100%	100%	100%	100%	100%	100%

¹ Fases minerais sem correspondência exata no sistema MLA;

² Composto por ferro, arsênio e oxigênio, em diferentes proporções.

A fase identificada como comp 1, que é composta por ferro, arsênio e oxigênio, foi definida como escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), por ser um produto intempérico da arsenopirita, mineral comumente encontrado associado à mineralizações de ouro, além de estar presente na mineralogia identificada pelo sistema MLA.

Tendo em vista que há duas fases minerais de óxido/hidróxido de ferro, a fase contendo arsênio adsorvido foi definida como ferrihidrita ($\text{Fe(OH)}_3(a)$), um mineral resultante do intemperismo incongruente da escorodita em condições de pH acima de 4 (Eq. 2), como as observadas na área de estudo. Já a fase sem arsênio adsorvido foi definida como hematita (Fe_2O_3), por ser um mineral comum em rejeitos oriundos do beneficiamento mineral de ouro.

A fase mineral carbonática foi definida como ankerita, por ter sido apontada como uma das possíveis fases carbonáticas presentes nas amostras avaliadas.

Já o filossilicato foi definido como muscovita, uma vez que na extração sequencial não foi identificada a presença de arsênio trocável, que é uma indicação da capacidade de troca catiônica dos filossilicatos/argilominerais e, tipicamente, a muscovita não possui tal propriedade.

A Tabela 10 apresenta as fases minerais interpretadas.

Tabela 10 – Fases minerais interpretadas.

Fase Mineral	Fórmula Química	Massa molar (g.mol-1)	Densidade Específica (g.cm-3)	Média %
Quartzo	SiO ₂	60,0843	2,66	39,2
Filissilicato	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	398,3081	2,88	43,8
CH ₂ O	CH ₂ O	30,0310	0,815	0,606
Hematita	Fe ₂ O ₃	159,6882	5,26	8,9
Fe(OH) ₃ (a)	Fe(OH) ₃ (a)	106,8670	3,32	2,14
Escorodita	FeAsO ₄ :2H ₂ O	230,7948	3,27	0,084
Ankerita	(Ca _{0,3} Fe _{0,5} Mg _{0,2})CO ₃	140,1746	3,015	2,196
Gipsita	CaSO ₄ :2H ₂ O	154,1549	2,32	0,74
Pirita	FeS ₂	119,9750	5	0,106
Arsenopirita	FeAsS	162,8300	6,07	0,166
Jarosita(ss)	(K _{0,77} Na _{0,03} H _{0,2})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	500,8100	3,08	0,154
Gibbsita	Al(OH) ₃	78,0036	2,42	0,112
Pirolusita	MnO ₂	86,9369	5,08	0,512
Rutilo	TiO ₂	79,8658	4,23	1,284

Fonte: Mindat (2023)

6.2 Calibração da Mineralogia

A primeira validação e calibração da mineralogia adotada foi realizada a partir do cálculo da quantidade de mols presente em cada mineral, a partir da composição mineral média estabelecida. A Tabela 11 apresenta a fórmula química de cada fase mineral, massa molar, densidade específica, porcentagem e quantidade de mols calculada.

O segundo passo da calibração foi realizado apenas para os minerais que continham ferro em sua composição, sendo eles a hematita, Fe(OH)₃(a), escorodita, ankerita, pirita, arsenopirita e jarosita(ss), e consistiu na avaliação estequiométrica da massa de ferro presente em cada mineral e na comparação com a concentração média de ferro obtida laboratorialmente, conforme apresentado na Tabela 12.

A soma das massas de ferro calculadas para cada mineral foi de 79,5878 g/kg, valor muito próximo à composição química obtida laboratorialmente, de 79,18 g/kg de solo, com uma diferença percentual de apenas -0,515%.

Tabela 11 – Cálculo de mol das fases minerais interpretadas.

Fase Mineral	Fórmula Química do Mineral	Massa molar (g/mol)	Densidade Específica (g/cm ³)	% Média da Fase Mineral	Mol Mineral Calculado
Quartzo	SiO ₂	60,0843	2,66	39,2	6,52419
Muscovita	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	398,308	2,88	43,8	1,09966
CH ₂ O	CH ₂ O	30,031	0,815	0,606	0,20179
Hematita	Fe ₂ O ₃	159,688	5,26	8,9	0,55734
Fe(OH) ₃ (a)	Fe(OH) ₃ (a)	106,867	3,32	2,14	0,20025
Escorodita	FeAsO ₄ :2H ₂ O	230,795	3,27	0,084	0,00364
Ankerita	(Ca _{0,3} Fe _{0,5} Mg _{0,2})CO ₃	140,175	3,015	2,196	0,15666
Gipsita	CaSO ₄ :2H ₂ O	154,155	2,32	0,74	0,048
Pirita	FeS ₂	119,975	5	0,106	0,00884
Arsenopirita	FeAsS	162,83	6,07(a)	0,166	0,0102
Jarosita(ss)	(K _{0,77} Na _{0,03} H _{0,2})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	500,81	3,08(a)	0,154	0,00308
Gibbsita	Al(OH) ₃	78,0036	2,42(a)	0,112	0,01436
Pirolusita	MnO ₂	86,9369	5,08(a)	0,512	0,05889
Rutilo	TiO ₂	79,8658	4,23(a)	1,284	0,16077

A terceira validação foi realizada a partir da comparação da densidade aparente média calculada a partir do ensaio do anel volumétrico e a densidade específica obtida a partir das densidades específicas de cada fase mineral, as quais foram normalizadas conforme apresentado na Tabela 13.

A densidade média calculada pela mineralogia foi de 1,564 g/cm³, com uma diferença percentual de 3,19% em relação à densidade aparente média do solo, de 1,516 g/cm³.

Com base nas avaliações realizadas, a mineralogia adotada foi considerada satisfatória e calibrada frente aos dados laboratoriais disponíveis.

Tabela 12 – Calibração da mineralogia a partir dos teores de ferro calculados e medidos.

Fase Mineral	Fórmula Mineral	Densidade específica g/cm ³	Mineral %	Mineral mol	Mol de Ferro / mol de mineral	Teor de Ferro no Mineral mol	Mol Ferro %	Teor de Ferro Calculado g/kg	Média de Ferro (3050B) g/kg	
Fe(OH) ₃ (a)	Fe(OH) ₃ (a)	3,32	2,14	0,20025	1	0,20025	14,0511	11,182934	11,1256	
Hematita	Fe ₂ O ₃	5,26	8,9	0,55734	2	1,11468	78,2146	62,249305	61,9303	
Scorodita	FeAsO ₄ :2H ₂ O	3,27	0,084	0,00364	1	0,00364	0,2554	0,2032539	0,20221	
Jarosita(ss)	(K _{0,77} Na _{0,03} H _{0,2})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	3,08	0,154	0,00308	3	0,00923	0,6473	0,5151748	0,51254	
Ankerita	(Ca _{0,3} Fe _{0,5} Mg _{0,2})CO ₃	3,015	2,196	0,15666	0,5	0,07833	5,4963	4,3744013	4,35199	
Arsenopirita	FeAsS	6,07	0,166	0,01019	1	0,01019	0,7153	0,5693237	0,56641	
Pirita	FeS ₂	5	0,106	0,00884	1	0,00884	0,6199	0,4934018	0,49087	
						soma	1,42516	100	79,5878	79,1800
						Diferença percentual			-0,515	

Tabela 13 – Calibração da mineralogia a partir da densidade do solo e cálculo da densidade mineral.

Fase Mineral	Densidade Específica do Mineral g/cm ³	% Mineral Média	Densidade Mineral Ponderada pela % g/cm ³	Densidade Corrigida Pelo Teor de Sólidos g/cm ³
Quartzo	2,66	39,2	1,043	0,537
Muscovita	2,88	43,8	1,261	0,65
CH ₂ O	0,815	0,606	0,005	0,003
Hematita	5,26	8,9	0,468	0,241
Fe(OH) ₃ (a)	3,32	2,14	0,071	0,037
Escorodita	3,27	0,084	0,003	0,001
Ankerita	3,015	2,196	0,066	0,034
Gipsita	2,32	0,74	0,017	0,009
Pirita	5	0,106	0,005	0,003
Arsenopirita	6,07	0,166	0,01	0,005
Jarosita(ss)	3,08	0,154	0,005	0,002
Gibbsita	2,42	0,112	0,003	0,001
Pirolusita	5,08	0,512	0,026	0,013
Rutilo	4,23	1,284	0,054	0,028
				Densidade Calculada (g/cm ³) 1,564
				Densidade Aparente Média (g/cm ³) 1,516
				Diferença Percentual (%) 3,090

6.3 Determinação da Quantidade de Arsênio Adsorvido em Fe(OH)3(a)

Conforme apresentado anteriormente, a extração sequencial apontou a presença de arsênio fortemente adsorvido em hidróxidos de ferro (22,36%), adsorvido em HFO amorfo (37,60%), adsorvido em HFO cristalino (34,76%) e ligado a fase residual (sulfetos e óxidos cristalinos) (5,28%).

A primeira avaliação consistiu no cálculo estequiométrico da massa de arsênio contido na arsenopirita e escorodita, mesmo procedimento empregado na avaliação estequiométrica do ferro.

Foi obtida uma concentração de 0,27269 g de arsênio para a escorodita e de 0,76380 g de arsênio para a arsenopirita, totalizando 1,03649 g de arsênio, conforme apresentado na Tabela 14.

A diferença numérica entre o teor médio de arsênio no solo (1,997 g) e do arsênio contido nas fases minerais escorodita e arsenopirita (1,03649 g), é de 0,9601 g (0,01281 mol), sendo

este o teor de arsênio possivelmente adsorvido em HFOs, já que não foi identificada na mineralogia outras fases minerais contendo arsênio.

Tabela 14 – Cálculo do teor de arsênio presente nos minerais que contém arsênio em sua estrutura.

Fase Mineral	Fórmula Mineral	Mineral %	Mineral mol	Arsênio / mineral (mol/mol)	Teor de Arsênio calculado mol	Teor de Arsênio Calculado g
Escorodita	FeAsO ₄ :2H ₂ O	0,084	0,00364	1	0,00364	0,27269
Arsenopirita	FeAsS	0,166	0,01019	1	0,01019	0,76380
			soma		0,01383	1,03649

A segunda avaliação foi a quantificação de arsênio correspondente a cada fase da extração sequencial (Tabela 15) em relação ao total de arsênio quantificado (3050B).

Tabela 15 – Teores de arsênio nas diferentes fases de extração sequencial.

Fase de Extração	Extração %	3050B g	3050B mol
Fortemente Adsorvido	22,36	0,44639	0,00596
HFO Amorfo	37,60	0,75075	0,01002
HFO Cristalino	34,76	0,69394	0,00926
Residual	5,28	0,10551	0,00141
Soma		1,99659	0,02665

Observa-se que as fases de extração HFO Cristalino e Residual somam 0,01067 mol de arsênio, valor semelhante à quantidade de mols de arsênio presente na arsenopirita (0,01019 mol); portanto, assume-se que ambas as fases de extração são referentes à arsenopirita e que não há arsênio ligado ao hidróxido de ferro cristalino (hematita).

Ressalta-se que, na mineralogia, foi identificado a presença de HFO com e sem arsênio. Portanto, a hematita foi definida como a fase mineral correspondente ao HFO sem arsênio.

As fases de extração de arsênio Fortemente Adsorvido e Ligado à HFO amorfo somam 0,01598 mol de arsênio e, ao subtrair a quantidade de mol de arsênio referente à escorodita (0,00364 mol), obtém-se um total de 0,01234 mol (0,9245 g) de arsênio ligado ao Fe(OH)₃(a), uma diferença de 3,67% quando comparado ao valor obtido pela estequiometria (0,01281 mol).

Desta forma, considerando-se a incerteza analítica expandida inerente à quantificação do arsênio, que é de aproximadamente 9%, a concentração de 0,01234 mol de arsênio adsorvido em $\text{Fe(OH)}_3(\text{a})$ foi considerada como válida e adotada para a elaboração do modelo numérico.

6.4 Modelagem Hidrogeoquímica

Nesta seção serão apresentados os principais resultados obtidos na modelagem hidrogeoquímica realizada.

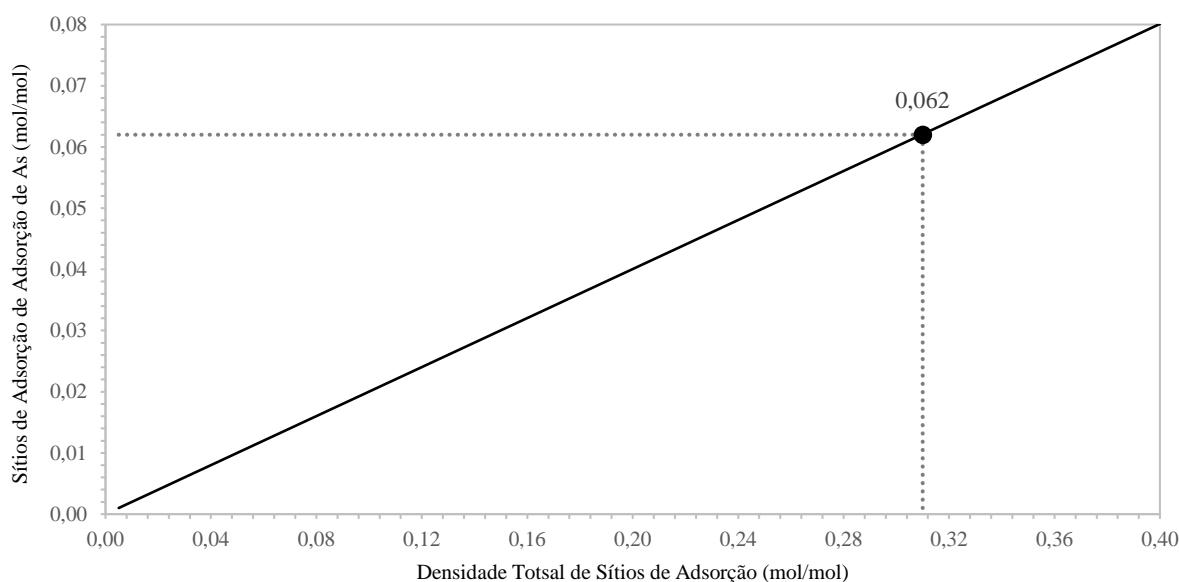
6.4.1 Definição da Densidade de Sítios de Adsorção de Arsênio no Solo Superficial

Conforme discutido no tópico 6.3, há um total de 0,01234 mol de arsênio adsorvido na fase mineral $\text{Fe(OH)}_3(\text{a})$, que, por sua vez, possui 0,20025 mol/kg de solo. Desta forma, foi obtida uma razão de arsênio/ $\text{Fe(OH)}_3(\text{a})$ de 0,062 mol.

Após rodar as 36 simulações com diferentes densidades de sítios de adsorção no PHREEQC, o arquivo de saída do *software* com os resultados obtidos foi avaliado. Procedeu-se com a soma das molalidades (mol/l) das seis possíveis espécies de adsorção de arsênio, para cada uma das simulações.

A simulação de número 27 apresentou densidade de sítios de adsorção de arsênio de 0,062 mol/l, correspondente à uma densidade total de sítios de adsorção de 0,31 mol/mol. A Figura 4 apresenta o gráfico elaborado com os resultados das simulações realizadas.

Figura 4 – Definição da densidade de sítios de adsorção de arsênio em $\text{Fe(OH)}_3(\text{a})$.

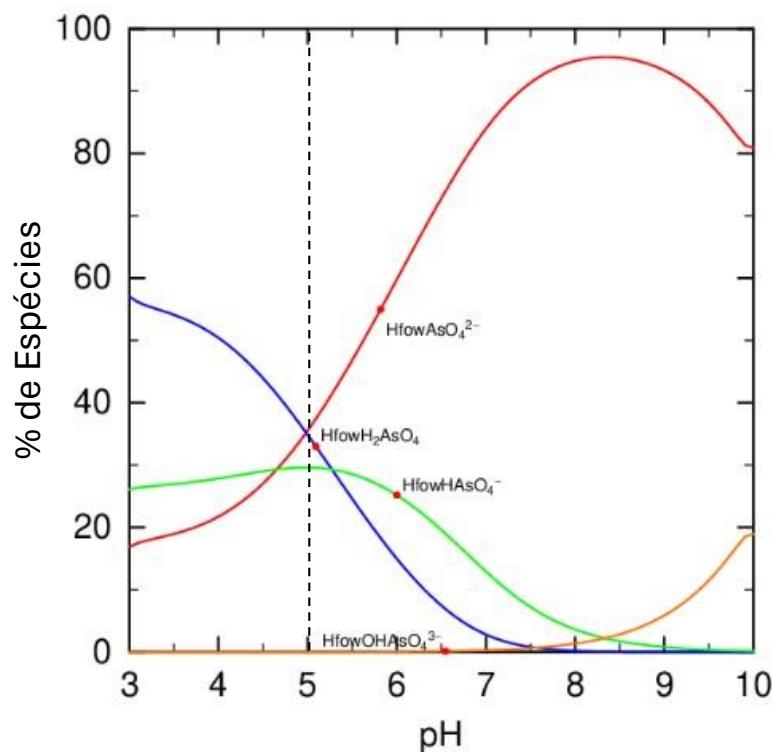


6.4.2 Espécies de Arsênio adsorvidas em $\text{Fe(OH)}_3(a)$ no Solo Superficial

Foi realizada uma simulação para avaliação das espécies de arsênio (oxiânioms) adsorvidas em $\text{Fe(OH)}_3(a)$ no solo superficial (Figura 5), em função da variação do pH do meio, considerando massa (0,20025mol), área superficial ($600\text{m}^2/\text{mol}$) e densidade de sítios de adsorção (0,31mol/mol) fixas de $\text{Fe(OH)}_3(a)$, com uma concentração de arsênio de 0,01234 mol/L e pressão parcial de O_2 de -6,7, condizente com ambiente em contato com a atmosfera.

A simulação foi feita através do *software* PHREEPLOT, que permite realizar simulações hidrogeoquímicas em “loop” e apresentar os resultados simulados em uma interface gráfica.

Figura 5 – Porcentagem de espécies de arsênio adsorvidas em $\text{Fe(OH)}_3(a)$.



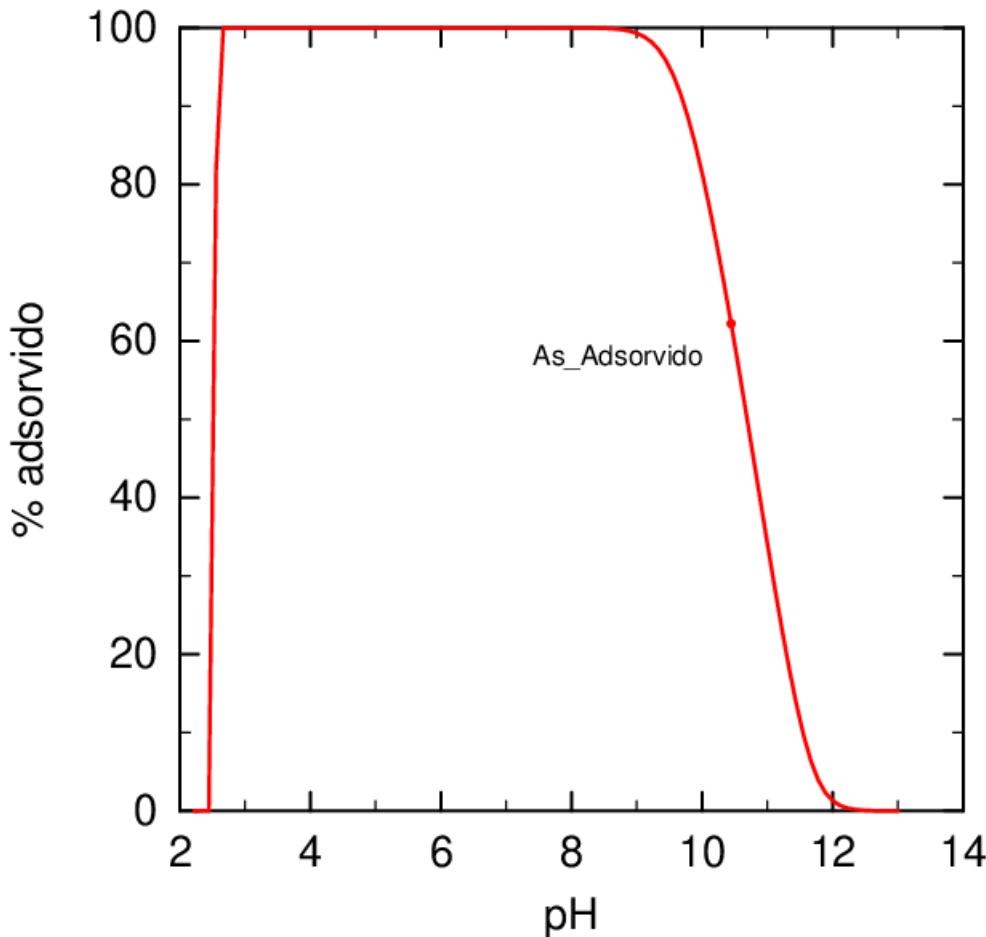
A simulação demonstrou que no pH 5, correspondente à acidez das águas meteóricas, o As^{5+} predomina como fase adsorvida na forma dos oxiânioms AsO_4^{2-} (35%), H_2AsO_4 (35%) e HAsO_4^- (30%), não sendo observada a presença de As^{3+} ou As^{3-} adsorvidos.

6.4.3 Adsorção de Arsênio no Solo Superficial em Função do pH

Realizou-se uma simulação da porcentagem de adsorção do arsênio em $\text{Fe(OH)}_3(a)$ em função da variação do pH do meio, utilizando-se o *software* PHREEPLOT, considerando as

mesmas premissas da simulação anterior. A variação do pH foi simulada com um intervalo de variação de 0,01 unidade. A Figura 6 apresenta o gráfico resultante da simulação realizada.

Figura 6 – Adsorção de arsênio em $\text{Fe(OH)}_3(a)$ em função do pH.



A simulação mostra que há adsorção máxima de arsênio em $\text{Fe(OH)}_3(a)$ entre o pH 2,7 e 8,5, ocorrendo a diminuição da adsorção com o aumento da basicidade do meio, até atingir pH próximo à 12, onde a capacidade de adsorção de arsênio chega a zero.

Este resultado vai de encontro com o ponto de carga zero (PZC) do $\text{Fe(OH)}_3(a) = \text{pH } 8,5$ (Stumm & Morgan, 1996), que corresponde àquele onde em um determinado pH a superfície mineral possui carga elétrica nula, ou seja, não apresenta capacidade de adsorver íons.

Em pH superior ao PZC, a superfície mineral tende a ficar carregada negativamente, devido ao aumento de íons OH^- em solução e, portanto, favorecendo a adsorção de cátions. Já em pH inferior ao PZC, a superfície mineral é carregada positivamente, devido ao aumento de prótons (H^+) em solução, favorecendo a adsorção de ânions.

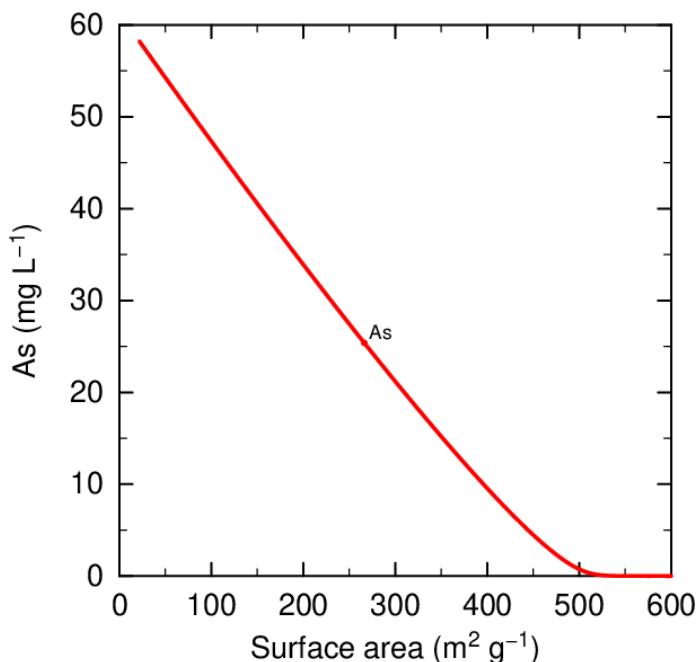
Conforme apresentado na revisão bibliográfica, o As^{5+} , quando em solução, ocorre principalmente na forma de oxiâniions como H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-} e, portanto, sua adsorção aumenta conforme ocorre a diminuição do pH (abaixo do PZC).

6.4.4 Disponibilidade Ambiental de Arsênio com a Diminuição da Área Superficial de $\text{Fe(OH)}_3(a)$ (Solo Superficial)

Foi realizada uma simulação da liberação de arsênio em solução em função da diminuição da área superficial de $\text{Fe(OH)}_3(a)$, tendo em vista que os processos de adsorção ocorrem devido à presença de cargas elétricas na superfície do mineral.

A Figura 7 apresenta o gráfico resultado da simulação realizada.

Figura 7 – Liberação de arsênio adsorvido em função da diminuição da área superficial de $\text{Fe(OH)}_3(a)$.



É possível observar que ao atingir uma área superficial de aproximadamente $516\text{m}^2/\text{g}$ há uma liberação linear de arsênio conforme a diminuição da área superficial, até atingir uma concentração de arsênio de aproximadamente 60 mg, correspondente a 6% da massa inicial do mineral (1 g).

Ressalta-se que a proporção de arsênio (0,01234mol) adsorvido em $\text{Fe(OH)}_3(a)$ (0,20025mol) na média dos solos rasos é de 6,17%. Portanto, assume-se que o banco de dados

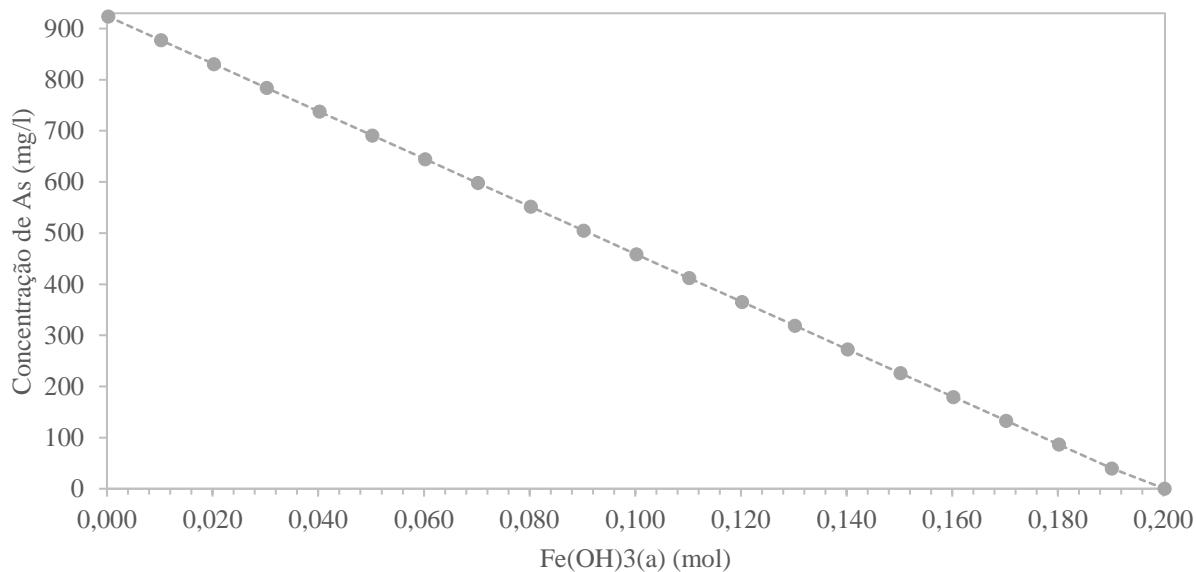
termodinâmicos utilizado conseguiu representar de forma satisfatória a capacidade de adsorção de arsênio do mineral.

6.4.5 Disponibilidade Ambiental de Arsênio Com Redução de Massa de Fe(OH)₃(a)

Realizaram-se simulações, com o *software* PHREEQC, da liberação de arsênio para as águas subterrâneas em função da solubilização/redução de massa de Fe(OH)₃(a), mantendo-se fixas a área superficial e a densidade de sítios de adsorção.

A Figura 8 apresenta o gráfico elaborado com os resultados das 21 simulações realizadas.

Figura 8 – Liberação de arsênio em função da diminuição de massa de Fe(OH)₃(a).

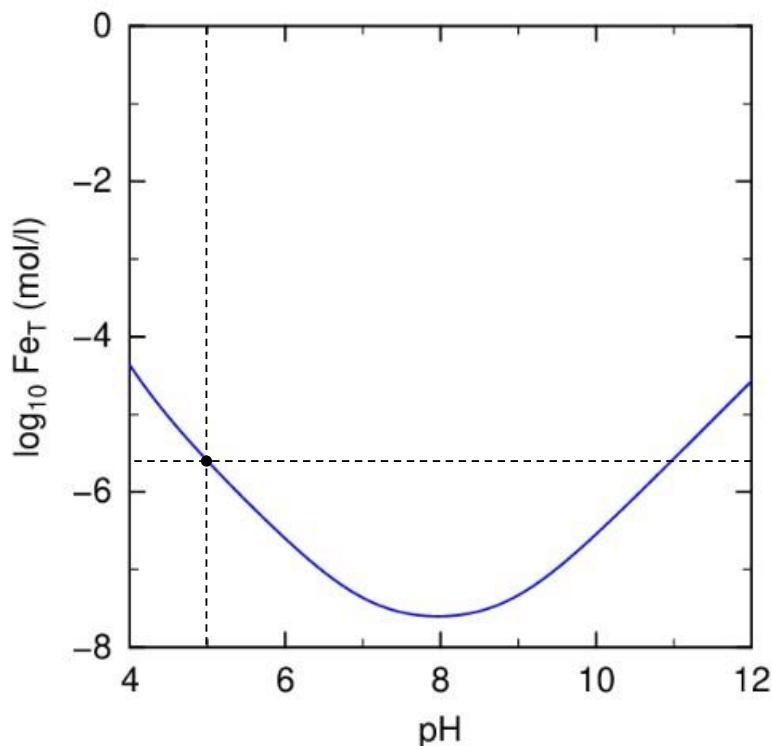


As simulações demonstraram uma tendência linear na liberação de arsênio para a água subterrânea com a diminuição de massa de Fe(OH)₃(a), onde a redução de 0,01 mol do mineral, que corresponde a aproximadamente 1,069 g, tem a capacidade de liberar aproximadamente 39,70 mg de arsênio adsorvido para as águas subterrâneas locais.

6.4.6 Solubilidade de Fe(OH)₃(a) em função do pH

A solubilidade do Fe(OH)₃(a) em função do pH foi simulada a partir do *software* PHREEPLOT, adotando-se a massa do mineral no solo superficial (0,20025 mol) em contato com a composição da água da chuva em um sistema aberto, em equilíbrio com a atmosfera ($\log f\text{O}_2 = -0,68$), com variação de pH a cada 0,1 unidade. A Figura 9 apresenta o resultado da simulação realizada.

Figura 9 – Solubilidade de $\text{Fe(OH)}_3(a)$ em função do pH.



O gráfico acima demonstra que, mesmo em um ambiente oxidante, a interação das águas meteóricas com o solo superficial tem potencial de solubilizar o $\text{Fe(OH)}_3(a)$, devido à baixa saturação de íons nessas águas e de seu pH ácido (5), e, consequentemente, liberar ferro e parte do arsênio adsorvido para as águas subterrâneas.

De acordo com a simulação realizada, considerando o pH igual a 5 (círculo preto), as águas meteóricas ao atingirem o equilíbrio termodinâmico com os solos superficiais têm o potencial de liberar aproximadamente $10\text{E}-5,7 \text{ mol/L}$ de ferro, que equivale a $0,112 \text{ mg/L}$ de ferro.

Considerando a proporção de arsênio em relação ao $\text{Fe(OH)}_3(a)$ de 6,17%, a solubilização de $10\text{E}-5,7 \text{ mol/l}$ de $\text{Fe(OH)}_3(a)$ liberaria $1,23\text{E}-7 \text{ mol/l}$ de arsênio para a água subterrânea, que equivale a $0,009 \text{ mg/l}$ de arsênio, valor muito próximo do valor de investigação ($0,01 \text{ mg/l}$) para águas subterrâneas no Estado de Minas Gerais.

Ressalta-se que a massa de $\text{Fe(OH)}_3(a)$ adotada para as simulações foi definida considerando-se uma massa de solo de 1 kg, a média das concentrações de ferro e mineralogia (%) dos solos superficiais, assim como as médias dos parâmetros físicos da zona vadosa, apresentando volume de solo de $1.280,84\text{cm}^3$, equivalente a um cubo com 10,86 cm de aresta,

aproximadamente 28 vezes menor que a espessura média da zona vadosa (3,08 m) na área de estudo.

6.4.7 Especiação Numérica do Estado de Oxidação do Arsênio nas Águas Subterrâneas

As concentrações das espécies químicas dissolvidas nas águas subterrâneas foram tratadas no software PHREEQC, juntamente aos parâmetros físico-químicos medidos *in situ* para realizar a especiação numérica do estado oxidativo do arsênio na solução. A Tabela 16 apresenta o resultado da simulação.

Tabela 16 – Especiação numérica do arsênio nas amostras de águas subterrâneas avaliadas.

Poço	As Total mg/L	As ⁻³ mg/L	As ⁺³ mg/L	As ⁺⁵ mg/L
PM-01	1,965	0,00E+00	8,39E-17	1,965
PM-02	0,020	0,00E+00	2,12E-18	0,020
PM-03	0,900	0,00E+00	2,32E-17	0,900
PM-04	0,078	0,00E+00	7,50E-18	0,078

Conforme pode ser observado na Tabela 16, praticamente todo o arsênio detectado encontra-se no seu estado mais oxidado, com número de oxidação +5, forma menos tóxica do metal. As concentrações de As⁺³ são muito baixas/negligenciáveis e, provavelmente, inexistentes.

6.4.8 Diagramas de Predominância para o Sistema Fe-As-S-H₂O

Foram elaborados diagramas de predominância/Pourbaix para as águas subterrâneas dos quatro poços de monitoramento avaliados. Os diagramas foram elaborados para o sistema Fe-As-S-H₂O, sendo que para cada poço foram consideradas as concentrações de todos os metais e íons quantificados, além das condições físico-químicas medidas *in situ*.

Para cada poço foram gerados dois diagramas dentro do sistema Fe-As-S-H₂O, um com ênfase no arsênio e outro com ênfase no ferro. Adicionalmente, as espécies de adsorção de arsênio foram inseridas como fases minerais, de forma que pudessem ser plotadas no diagrama.

Para a elaboração dos diagramas, foram listadas 20 fases minerais presentes no banco de dados (wateq4f) utilizado, cujas composições químicas são compatíveis com o sistema modelado. Todas as fases minerais foram inseridas com índice de saturação e massa zero, de modo que apenas as fases com possibilidade de precipitação fossem plotadas nos diagramas.

Ressalta-se que as fases minerais goethita (FeO(OH)) e hematita (Fe_2O_3) foram propositalmente desconsideradas no modelo, pois ambas as espécies possuem constantes de equilíbrio ($\log K$) elevadas, o que faz com que, numericamente, tenham preferência de precipitação sobre as demais fases minerais e não permitiriam a precipitação de $\text{Fe(OH)}_3(\text{a})$.

A Tabela 17 apresenta a lista de minerais consideradas na elaboração dos diagramas.

Tabela 17 – Fases minerais consideradas na elaboração dos diagramas

Mineral	Fórmula
As_native	As
Orpiment	As_3S_3
Realgar	As_4S_4
$\text{As}_2\text{S}_3(\text{am})$	As_2S_3
Pyrite	FeS_2
Arsenopyrite	FeAsS
Arsenolite	As_2O_3
Claudetite	As_2O_3
Mackinawite	FeS
FeS(ppt)	FeS
Sulfur	S
$\text{Fe(OH)}_3(\text{a})$	Fe(OH)_3
Greigite	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{S}_4$
Scorodite	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Mirabilite	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Melanterite	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Thenardite	Na_2SO_4
$\text{As}_2\text{O}_5(\text{cr})$	As_2O_5
Jarosite(ss)	$(\text{K}_{0.77}\text{Na}_{0.03}\text{H}_{0.2})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fonte: wateq4f

As figuras 10 a 13 apresentam os diagramas de predominância elaborados para os poços de monitoramento PM-01 a PM-04, respectivamente. Os pontos vermelhos representam os valores de Eh (V) e pH obtidos *in situ* para cada poço.

De forma geral, nas condições físico-químicas locais, o $\text{Fe(OH)}_3(\text{a})$ apresenta-se estável nas quatro amostras avaliadas, podendo precipitar. Entretanto, quando se avaliam os gráficos com foco em arsênio, à esquerda das figuras, é possível notar que apenas as águas do poço de monitoramento PM-01 não apresentam superfícies de complexação de arsênio.

Os demais poços apresentam estabilidade em relação ao oxiânon AsO_4^{2-} (As^{5+}), que se encontra localizado nas mesmas faixas de Eh e pH onde pode ocorrer precipitação de $\text{Fe(OH)}_3(\text{a})$, indicando que nestes pontos, o arsênio pode ser adsorvido por HFO já existente no aquífero, ou precipitado a partir das soluções atuais.

Figura 10 – Diagramas de predominância para As e Fe – PM-01.

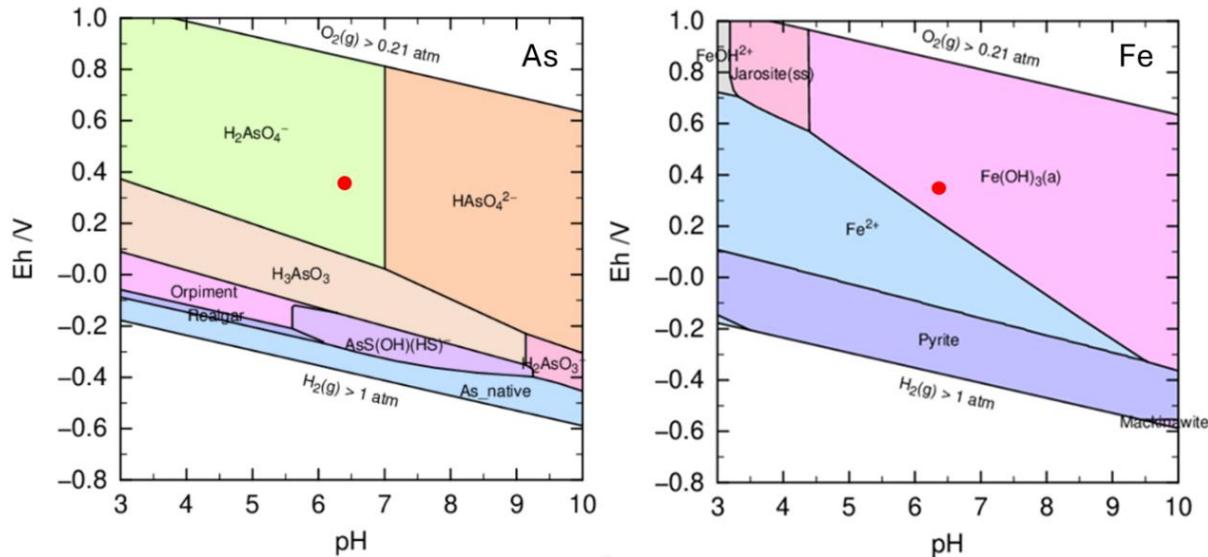
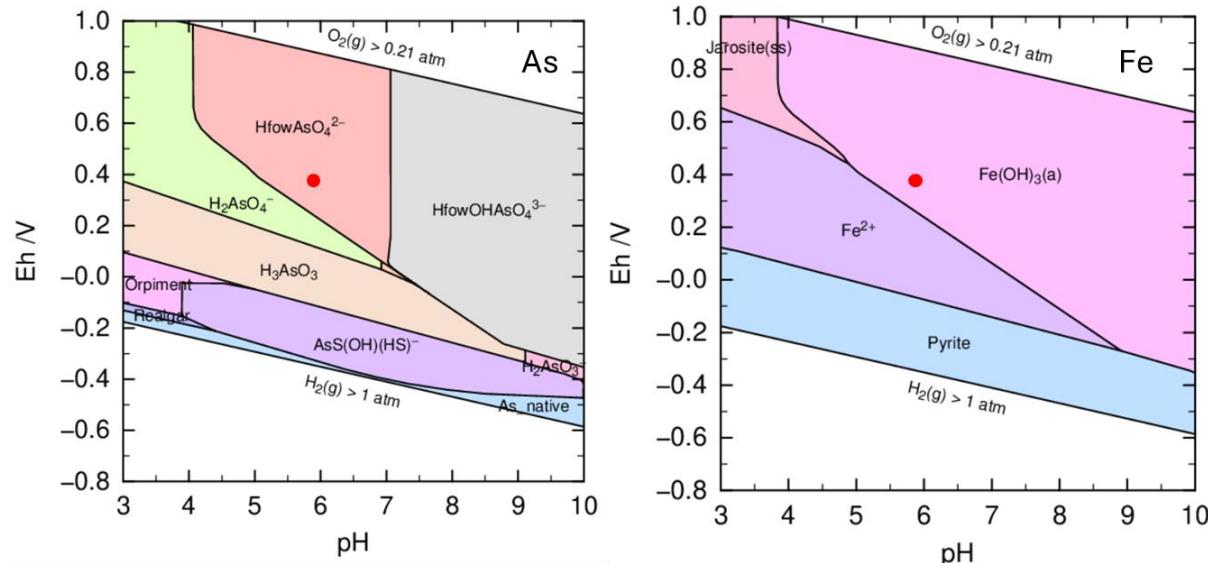


Figura 11 - Diagramas de predominância para As e Fe – PM-02.



O PM-01, apesar de apresentar as maiores concentrações de arsênio dissolvido dentre os pontos avaliados (1,964 mg/l), possui a menor concentração de ferro (2,572 mg/l) dentre os demais pontos, pouco acima do respectivo valor de investigação para águas subterrâneas (2,45 mg/l).

Adicionalmente, o poço de monitoramento PM-01 é o único que apresentou resultado quantificável do íon fosfato, com 0,27 mg/l (2,843E-06 mol), o qual possui preferência em relação ao arsênio nos sítios de adsorção, conforme apresentado no item 6.1.1.

Figura 12 - Diagramas de predominância para As e Fe – PM-03.

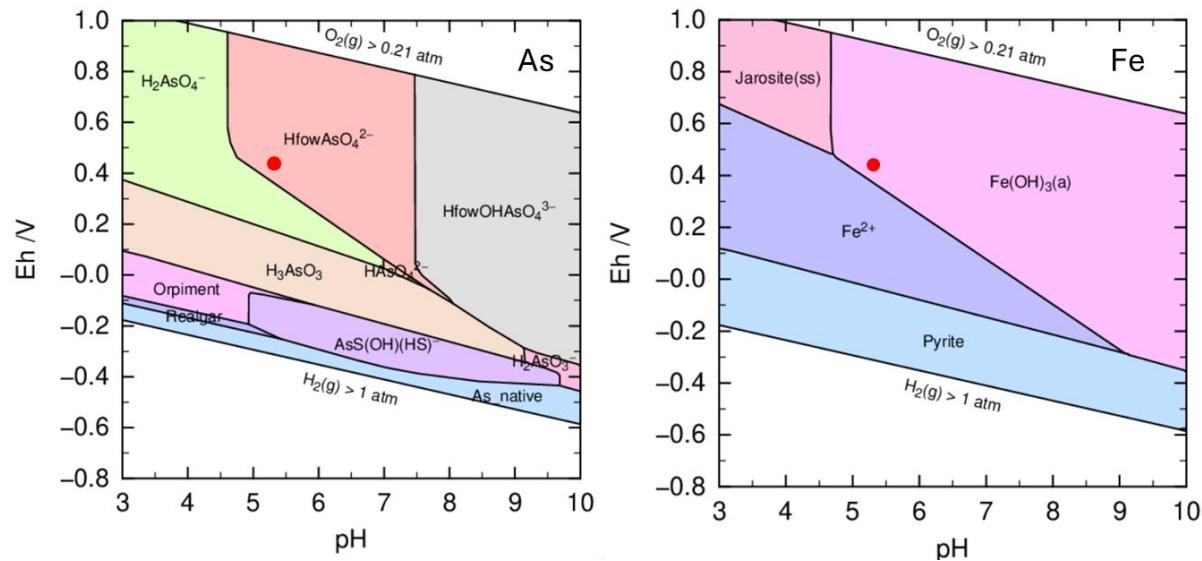
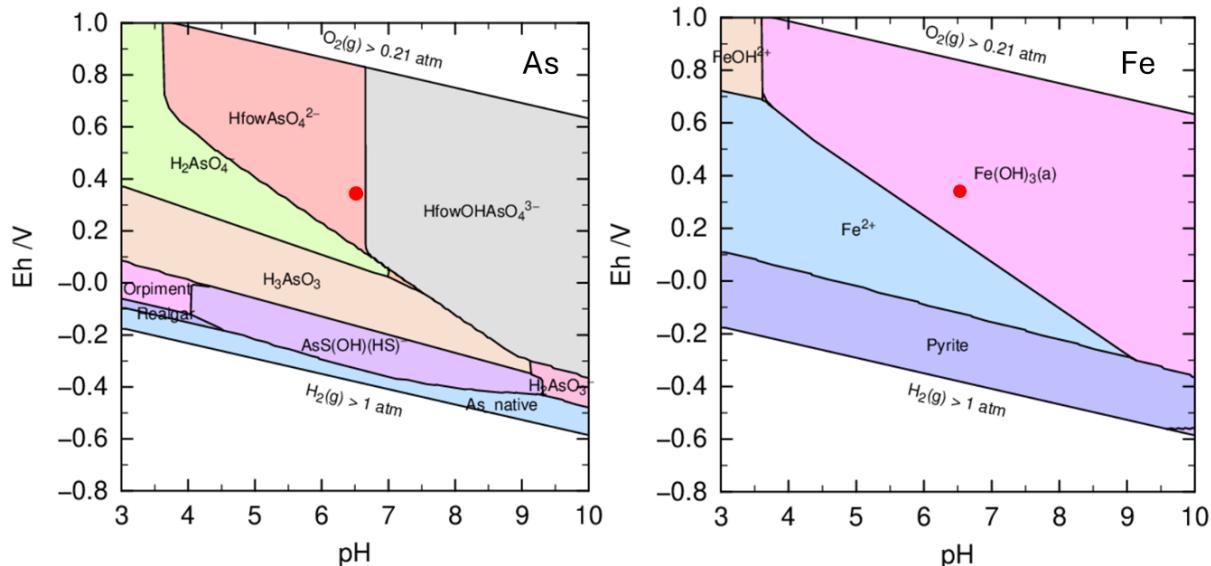


Figura 13 - Diagramas de predominância para As e Fe – PM-04.



Assumindo que todo o ferro dissolvido presente no PM-01 fosse capaz de precipitar, haveria formação de 4,605E-05 mol de $\text{Fe(OH)}_3(\text{a})$ e, partindo da premissa que o máximo de arsênio adsorvível corresponde a 6,17 % de sua massa, o que equivale a 2,842E-06 mol de arsênio, e que o fosfato (2,843E-06 mol) é adsorvido em detrimento do arsênio, de fato não há adsorção de arsênio em $\text{Fe(OH)}_3(\text{a})$ neoformado.

Em contrapartida, se fossem consideradas as premissas adotadas acima para os demais poços de monitoramento, os poços PM-02 e PM-04 teriam capacidade de adsorção de arsênio superior às concentrações do metal detectadas, enquanto o PM-03 teria grande parte do arsênio adsorvido, restando apenas 0,062 mg/l em solução, conforme demonstrado na Tabela 18.

Tabela 18 - Capacidade de adsorção de arsênio a partir da precipitação de Fe(OH)₃(a).

Poço	Ferro mol/l	Ferro mg/l	6,17% mol/l	6,17% mg/l	Arsênio mol/l	Arsênio mg/l
PM-01	4,606E-05	2,572	2,842E-06	0,213	2,621E-05	1,964
PM-02	3,900E-04	21,782	2,407E-05	1,803	2,669E-07	0,020
PM-03	1,802E-04	10,062	1,112E-05	0,833	1,195E-05	0,895
PM-04	1,846E-04	10,309	1,139E-05	0,853	1,041E-06	0,078

7. CONCLUSÕES

A calibração da mineralogia adotada, realizada a partir dos dados de composição química, ensaios de extração sequencial e parâmetros físicos dos solos superficiais, foi de suma importância na elaboração dos modelos numéricos hidrogeoquímicos apresentados.

O cálculo estequiométrico da composição química da mineralogia adotada mostrou-se condizente com a composição química média de ferro e arsênio dos solos superficiais, assim como a densidade mineral calculada apresentou compatibilidade com a média da densidade aparente da zona vadosa obtida laboratorialmente.

A modelagem hidrogeoquímica demonstrou que o mineral $\text{Fe(OH)}_3(a)$, presente nos solos superficiais, tem a capacidade de adsorver uma massa de arsênio (mol) correspondente a aproximadamente 6,17% da massa do mineral (mol).

Apesar da baixa solubilidade do $\text{Fe(OH)}_3(a)$ nas condições físico-químicas da zona vadosa (ambiente oxidante e pH 5), correspondendo a liberação de $10\text{E-}5,7 \text{ mol/l}$ ou $0,112 \text{ mg/l}$ de ferro para a solução, a percolação de água meteórica em um volume de solo de apenas $1.280,84 \text{ cm}^3$ tem a capacidade de disponibilizar ambientalmente $1,23\text{E-}7 \text{ mol/l}$ ou $0,009 \text{ mg/l}$ de arsênio.

Foi demonstrado que o $\text{Fe(OH)}_3(a)$ apresenta máxima capacidade de adsorção de arsênio entre pH 2,7 e pH 8,5, sendo o pH 8,5 o ponto de carga zero do mineral. Condições de maior alcalinidade carregam negativamente a superfície mineral, diminuindo sua capacidade de adsorver os oxiânions de arsênio até atingir pH em torno de 12, quando a adsorção chega a zero.

Adicionalmente, a elevação do pH acima do PZC, além de diminuir a capacidade de adsorção de arsênio em $\text{Fe(OH)}_3(a)$, devido as superfícies estarem carregadas negativamente, no pH 12 a solubilidade do $\text{Fe(OH)}_3(a)$ é em torno de uma ordem de grandeza superior a solubilidade no pH 5. Ou seja, em ambientes com elevada alcalinidade, o arsênio é liberado ambientalmente devido a dissolução do $\text{Fe(OH)}_3(a)$ e tem sua mobilidade no meio aquoso acentuada, por não ocorrer adsorção do metal.

As condições óxidas, oxidantes e ácidas do aquífero freático local conferem um ambiente propício para a precipitação de $\text{Fe(OH)}_3(a)$, o qual pode atuar como um retardante na mobilidade do arsênio no aquífero, permitindo sua adsorção nos hidróxidos de ferro neoformados, conforme demonstrado nos diagramas de predominância/Pourbaix elaborados.

Com base nos modelos hidrogeoquímicos apresentados, considerando as condições físico-químicas dos solos superficiais e do aquífero freático, é possível assumir que um plano de reabilitação para a área, considerando a cobertura dos solos superficiais, mesmo que parcialmente, pode trazer uma diminuição considerável nas concentrações de arsênio nas águas subterrâneas locais.

A redução da infiltração de água meteórica limitará o intemperismo da arsenopirita (eq. 1) e da escorodita (eq. 2), assim como de $\text{Fe(OH)}_3(a)$ e, consequentemente, haverá menor aporte de SQIs no aquífero freático local.

Considerando a capacidade de precipitação de $\text{Fe(OH)}_3(a)$ no aquífero e a consequente adsorção de arsênio nos minerais neoformados, a remediação por atenuação natural monitorada (ANM), associada a uma diminuição de aporte de SQIs no meio aquoso devido à cobertura parcial do solo, aparenta ser uma técnica de remediação bastante adequada para a área de estudo, especialmente quando se considera a ausência de As^{+3} no meio aquoso e a não utilização dessas águas para quaisquer finalidades.

Como próximo passo do estudo, a elaboração de um modelo numérico de transporte reativo considerando a redução da área de solo exposto e infiltração de água meteórica, a complexação superficial de arsênio e reações cinéticas de solubilização e precipitação mineral, pode trazer informações valiosas para a predição de cenários futuros e consequente tomada de decisão quanto a adoção da ANM como técnica de remediação para a área de estudo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 - Requisitos Gerais para Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração.

ABNT NBR 15.847:2010 - Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento – Métodos de purga.

ANDERSON, M. A.; FERGUSON, J. F.; GAVIS, J. Arsenate adsorption on amorphous aluminum hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 54, n. 3, p. 391-399, 1976. ISSN: 0021-9797. Disponível em: [http://doi.org/10.1016/0021-9797\(76\)90318-0](http://doi.org/10.1016/0021-9797(76)90318-0).

APPELO, C.; POSTMA, D. Geochemistry, Groundwater and Pollution. 2nd Edition. Rotterdam: **Balkema**, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1201/9781439833544>.

BLUTEAU, M.-C.; DEMOPOULOS, G. P. The incongruent dissolution of scorodite — Solubility, kinetics and mechanism. **Hydrometallurgy**, v. 87, Issues 3–4, p. 163-177, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.03.003>.

BODEK, I.; LYMAN, W. J.; REEHL, W. F.; ROSENBLATT, D. H. (Eds.). Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes, and Estimation Methods. In Society of Environment Toxicology and Chemistry. New York: **Elsevier**, 1988. Disponível em: <http://doi.org/10.1016/B978-0-08-036833-7.50001-3>.

BHUMBLA, D. K.; KEEFLER, R. F. Arsenic mobilization and bioavailability in soils. In: NIRAGU, J. O. (Ed.). Arsenic in the Environment, Part I, Cycling and Characterization. New York: **John Wiley & Sons**, 1994. p. 51–82.

CASTRO, P. T. A.; ENDO, I.; GANDINI, A. L. Quadrilátero Ferrífero: Avanços do conhecimento nos últimos 50 anos. 1st ed., 480 p. Belo Horizonte: **3i Editora**. Disponível em: <https://www.em.ufop.br/files/LivrosQFE2050/QuadrilateroFerrifero-web5.pdf>.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL (COPAM). Deliberação Normativa COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011. Publicação: Diário do Executivo de Minas Gerais, 27/07/2011. Disponível em: <https://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=18414>.

CUSTODIO, E.; LLAMAS, M. R. Hidrología subterránea. 2^a ed. Barcelona: **Omega S/A**, 1983.

DOVE, P. M.; RIMSTIDT, J. D. (1985) The solubility and stability of scorodite, FeAsO₄.2H₂O. **American Mineralogist**, 70, 838-844.

DZOMBAK, D. A.; MOREL, F. M. M. Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide. New York: **John Wiley & Sons**, 1991.

GAIR, J. E. Geology and Ore Deposits of the Nova Lima and Rio Acima Quadrangles, Minas Gerais, Brazil. **United States Geological Survey Professional Paper**, vol. 341-A, 1962. 67 pp.

HSIA, T.-H.; LO, S.-L.; LIN, C.-F.; LEE, D.-Y. Characterization of arsenate adsorption on hydrous iron oxide using chemical and physical methods. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 85, n. 1, p. 1-7, 1994. Disponível em: [http://doi.org/10.1016/0927-7757\(94\)02752-8](http://doi.org/10.1016/0927-7757(94)02752-8).

KINNIBURGH, D.; COOPER, D. PhreePlot: Creating graphical output with PHREEQC. Disponível em: <http://www.phreeplot.org/PhreePlot.pdf>. Acessado em 05 de janeiro de 2023.

PANTUZZO, F. L.; CIMINELLI, V. S. T. Arsenic association and stability in long-term disposed arsenic residues. **Water Research**, v. 44, n. 19, p. 5631-5640, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.07.011>.

PARR, J. F. (1983). Heavy Metal Pollution in Soils of Japan. **Journal of Environmental Quality**, v. 12, p. 426-426. Disponível em: <http://doi.org/10.2134/jeq1983.00472425001200030026x>.

MANNING, B. A.; GOLDBERG, S. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. **Soil Science Society of America Journal**, 1996, v. 60, p. 121–131,. Disponível em: <https://doi.org/10.2136/sssaj1996.03615995006000010020x>.

MANNING, B. A.; GOLDBERG, S. Adsorption and Stability of Arsenic(III) at the Clay Mineral-Water Interface. **Environmental Science & Technology**, 1997, v. 31, n. 7, p. 2005-2011. Disponível em: <http://doi.org/10.1021/es9608104>.

Ministério da Saúde. Portaria nº 888, de 7 de maio de 2021. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 10 maio 2021. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2021/prt0888_07_05_2021.html.

MERKEL, B. J.; NORDSTROM, D. K. (Orgs.). Geoquímica das águas subterrâneas: um guia prático de modelagem de sistemas aquáticos naturais e contaminados. Campinas, SP: UNICAMP, 2012. 244 p.

PARKHURST, D. L.; APPELO, C. A. J. Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. **U.S. Geological Survey Techniques and Methods**, book 6, chap. A43, 497 p., 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.3133/tm6A43>.

PIERCE, M. L.; MOORE, C. B. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. **Water Research**, v. 16, n. 7, p. 1247-1253, 1982. ISSN: 0043-1354. Disponível em: [http://doi.org/10.1016/0043-1354\(82\)90143-9](http://doi.org/10.1016/0043-1354(82)90143-9).

STOLZE, L.; ZHANG, D.; GUO, H.; ROLLE, M. Model-Based Interpretation of Groundwater Arsenic Mobility during in Situ Reductive Transformation of Ferrihydrite. **Environmental Science & Technology**, 2019, v. 53, n. 12, p. 6845-6854. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00527>.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. 3rd Edition. New York: **John Wiley & Sons**, Inc., 1996.

SUN, X. H.; DONER, H. E. An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR. **Soil Science**, v. 161, n. 12, p. 865-872, 1996. ISSN: 0038-075X. Disponível em: <https://doi.org/10.1097/00010694-199612000-00006>.

TAMAKI S, FRANKENBERGER WT JR. Environmental biochemistry of arsenic. Rev **Environmental Contaminant Toxicology**. 1992;124:79-110. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-1-4612-2864-6_4.

U.S. EPA. 1996. “Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils,” Revision 2. Washington, DC. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>.

WARREN, H. V.; DELAVAULT, R. E.; BARAKSO, J. The role of arsenic as a pathfinder in biogeochemical prospecting. **Economic Geology**, published on 1 November 1964. Disponível em: <http://doi.org/10.2113/gsecongeo.59.7.1381>.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. Geneva: **World Health Organization**; 2022. Disponível em: <https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/352532/9789240045064-eng.pdf?sequence=1>.

XU, H.; ALLARD, B.; GRIMVALL, A. Influence of pH and organic substance on the adsorption of As(V) on geologic materials. **Water Air Soil Pollution**, v. 40, p. 293–305, 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00163734>.