



**UNILASALLE**  
CENTRO UNIVERSITÁRIO LA SALLE



FELIPE BAPTISTA DE LEÃO

**IMPLICAÇÕES DOS ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM  
SEDIMENTOS DE DRENAGENS DE MINAS DE CARVÃO**

CANOAS, 2013

FELIPE BAPTISTA DE LEÃO

**IMPLICAÇÕES DOS ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM  
SEDIMENTOS DE DRENAGENS DE MINAS DE CARVÃO**

Dissertação apresentada a banca  
examinadora do Programa de Pós-  
Graduação, Mestrado em Avaliação de  
Impactos Ambientais do Centro Universitário  
La Salle - Unilasalle.

Orientação: Prof. Dr. Luís Felipe Silva Oliveira

CANOAS, 2013

FELIPE BAPTISTA DE LEÃO

## **IMPLICAÇÕES DOS ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SEDIMENTOS DE DRENAGENS DE MINAS DE CARVÃO**

Dissertação apresentada a banca  
examinadora do Programa de Pós-  
Graduação, Mestrado em Avaliação de  
Impactos Ambientais do Centro Universitário  
La Salle - Unilasalle.

Aprovado pela banca examinadora em 08 de agosto de 2013

### **BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Rubens Müller Kautzmann  
Unilasalle

---

Prof. Dr. Silvio Roberto Taffarel  
Unilasalle

---

Prof. Dr. Irineu Antônio Schadach de Brum  
UFRGS

---

Prof. Dr. Luis Felipe Silva Oliveira  
Unilasalle

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Instituto Federal Sul Rio-Grandense de Tecnologia do Câmpus Sapucaia do Sul, pelo acolhimento e compreensão na jornada profissional e pelo conhecimento docente adquirido ao longo do meu contrato.

Ao Grupo de Estudos Ambientais e Nanocompósitos, que tem como um dos seus valores, a essência do trabalho em equipe.

Ao meu grande mentor e mestre Luis Felipe Silva Oliveira, que fez eu acreditar no impossível, fazendo com extrema competência, e principalmente paciência, seu papel de orientador, demonstrando que além de ser um ótimo profissional é também uma pessoa fantástica.

A minha esposa Fabiane Marostega, que fez a diferença em minha vida ao longo desses 15 anos completados na data de apresentação desta dissertação, e com certeza, esse trabalho não seria o mesmo sem sua compreensão. Posso afirmar que minha ausência foi realmente dolorosa, mas sabemos o quanto almejávamos esse sonho e sem sua força, que foi surreal, seria praticamente impossível concretizá-lo.

## RESUMO

Tanto as drenagens ácidas presentes em minas de carvão como em mineração metálica são importantes fontes de contaminação da água superficial e subterrânea em todo o mundo. A drenagem de mina de carvão (DMC) contém grande quantidade de sólidos em suspensão e um alto teor de sulfato e elementos (ex.: Al, Mn, Zn, Cu, Pb, Fe, etc) dissolvidos que acabam sendo depositados nos rios circundantes, além do material orgânico oriundo do carvão mineral. Como esse problema pode persistir por séculos após o abandono da mina, é necessário aplicar métodos multidisciplinares para determinar o potencial de risco de uma determinada área. Espectrometria Raman, microscópios eletrônicos, e difração de raios X, quando corretamente combinados, têm revelado serem muito úteis para o estudo de minerais e fases amorfas presentes nos sedimentos dos rios que recebem DMC. Os espectros que vêm sendo obtidos permitem a identificação precisa de minerais como jarosita, quartzo, etc. A análise elementar (Al, As, Fe, K, Na, Ba, Mg, Mn, Ti, V, Zn, Ag, Co, Li, Se, Sn, W, B, Cr, Cu, Pb e Sr) a partir de métodos de Espectrometria de Massa com fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).

**Palavras-chave:** Sedimento; Drenagem de mina de carvão; Impactos ambientais; estabilidade dos minerais; evolução de drenagem.

## ABSTRACT

Acid drainage from coal mines and metal mining is a major source of underground and surface water contamination in the world. The coal mine drainage (CMD) from mine contains large amount solids in suspension and a high content in sulphate and dissolved metals (Al, Mn, Zn, Cu, Pb, Fe, etc.) that finally are deposited in the rivers. Since this problem can persist for centuries after mine abandonment, it is necessary to apply methods multidisciplinary to determine the potential risk in a determinate area. Raman Spectroscopy, electron beam, and X-ray diffraction (XRD) have proven very useful for the study of minerals presents in the sediments rivers near of this CMD. The obtained spectra allow the precise identification of the minerals as jarosite, quartz, clays, etc. The elemental analysis (Al, As, Fe, K, Na, Ba, Mg, Mn, Ti, V, Zn, Ag, Co, Li, Mo Ni, Se, Sn, W, B, Cr, Cu, Pb and Sr) was realized by Inductively Coupled Plasma mass spectrometry (ICP-MS). Statistical analysis (Principal Component Analysis) of these dates of concentration reveals the existence of different groups of samples with specific pollution profiles.

**Keywords:** Sediment, Coal mine drainage, Environmental impacts, Stability minerals, Drainage evolution.

## **PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DURANTE A DISSERTAÇÃO**

Study of environmental pollution and mineralogical characterization of sediment rivers from Brazilian coal mining acid drainage. **Science of the Total Environment**, v. 447, p. 169-178, 2013.

Nanoparticles in products from sediments Brazilian coal mine drainage. in: **Carbon 2013**, Rio de Janeiro. 2013.

Sediment rivers from Brazilian coal minning acid drainage, study of environmental pollution and mineralogical characterization. In: **IV Congresso Brasileiro de Carvão Mineral** (IV CBCM), Gramado. 2013.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Formação do carvão mineral	13
Figura 2 – Natureza dos materiais inorgânicos presentes em carvões	13
Figura 3 – Simplificação da atuação bacteriana no processo de oxidação da pirita	18
Figura 4 – Mecanismo resumido da oxidação bacteriana de ferro, relacionado com os valores de Eh-pH	18
Figura 5 – Formas mais abundantes de Fe em sistemas de DMC	20
Figura 6 – Esquema de decomposição da pirita	21
Figura 7 – Fotografias das amostras coletadas	35
Figura 8 – Demonstração da preparação para análises das superfícies das amostras após liofilização	36
Figura 9 – Fluxograma de preparação e análises das amostras	37
Figura 10 – Diagrama simplificado do processo de oxidação de sulfetos e formação das fases secundárias	45
Figura 11 – Minerais de sedimentos de drenagem	52
Figura 12 – Raman espectros dos sulfatos, calcita, amozita e óxido de ferro encontrados nas amostras	53
Figura 13 – Gráfico de barras das concentrações dos elementos	58
Figura 14 – Diagrama	60
Figura 15 – Projeção de plots no espaço formado pelos principais componentes	63
Figura 16 – Esquema representativo da cobertura de solo	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Localização das atuais minas carboníferas de Santa Catarina	15
Tabela 2 – Classificação de minerais de acordo com suas capacidades de neutralização	24
Tabela 3 – Localização das drenagens em estudo	34
Tabela 4 – pH no momento da coleta e mineralogia detalhada após moídos, identificados por Espectroscopia Raman e DRX	46
Tabela 5 – Minerais detectados após as raspagens e extrações sequenciais das mesmas	50
Tabela 6 – Concentração e variação dos elementos presentes nas amostras	56
Tabela 7 – Matriz de correlação	62

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>11</b>
1.1 Implicação	14
1.2 Objetivo	14
1.3 Justificativa	15
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>17</b>
<b>3 METODOLOGIA</b>	<b>33</b>
3.1 Microscopia	38
3.2 Difração de raios X (XRD)	39
3.3 Espectrometria Raman	40
3.4 Extração sequencial das fases majoritárias	41
3.5 Composição química	42
3.6 Análise estatísticas	43
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>44</b>
4.1 Mineralogia	46
4.2 Composição química e descrição estatística dos componentes	56
<b>5 CONCLUSÃO</b>	<b>66</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>67</b>
<b>ANEXO A (Diagnósticos e fotos)</b>	<b>74</b>
<b>ANEXOS (Ilustrações dos principais equipamentos utilizados)</b>	<b>92</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O carvão é um sedimento orgânico formado pela compactação de matéria vegetal durante milhares de anos. Para ocorrer essa acumulação, o material vegetal precisa se decompor em um ambiente anaeróbico, denominado várzea ou pântano. Considerando essa característica e o tempo necessário para que se concluam os processos vinculados à gênese do carvão, é possível definir que esse minério deriva da deposição e compactação de grandes quantidades de matéria orgânica (sob a forma de macerais) e inorgânica (sob a forma de sais minerais e elementos vestigiais organicamente associados) ao longo de milhões de anos.

Entretanto, para possibilitar a formação do carvão mineral são necessárias condições ambientais adequadas que permitam que uma grande quantidade de matéria orgânica seja acumulada e não seja totalmente decomposta. Em outras palavras, o processo da formação do carvão compreende um enriquecimento relativo de carbono fixo ao custo de outros elementos, como hidrogênio e oxigênio, expulsos sob a forma de água e interação com fungos e bactérias (LEVANDOWSKI, 2009). A água estagnada dos pântanos e turfeiras é pobre em oxigênio, de maneira que não é possível a decomposição completa da matéria orgânica. Em contrapartida, os restos das estruturas reacionam com organismos anaeróbios que os decompõem, em parte.

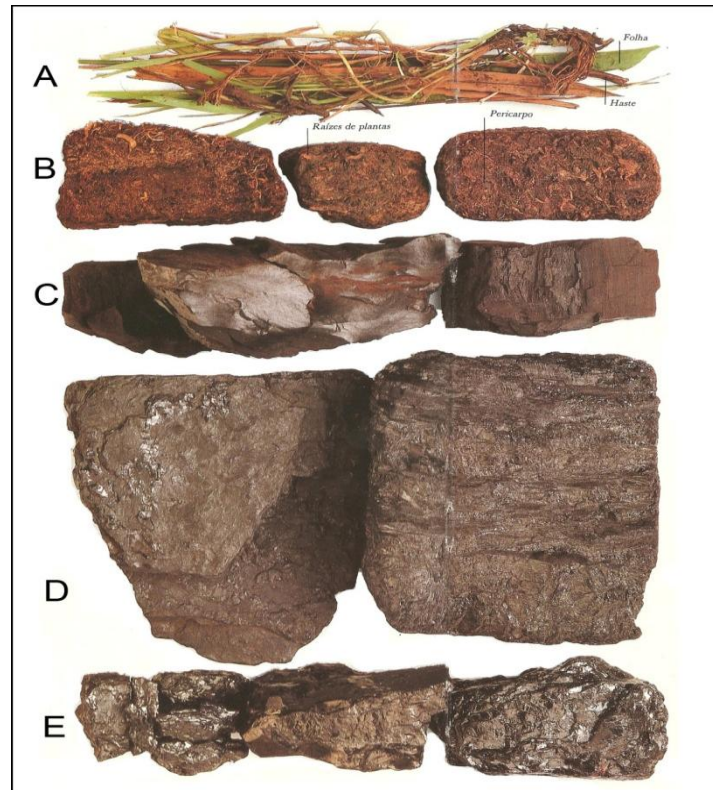
De acordo com Mendonça Filho (2010), entre os fatores essenciais para a formação de turfeiras são:

- a) clima que controla a produção de matéria vegetal;
- b) ambiente tectono-sedimentar, que controla a subsidência e o equilíbrio entre a produção e a deposição da matéria vegetal;
- c) aporte sedimentar e/ou detrítico, que dilui, ou não, a concentração de material orgânico;
- d) taxa de soterramento, que controla a degradação bioquímica e preserva a matéria orgânica;
- e) ambiente sedimentar, que controla a umidade (dependente do nível do lençol freático), a acidez, que controla a atividade bacteriana, a disponibilidade de nutrientes e a deposição química;
- f) o potencial de oxirredução da matéria orgânica depositada.

Posteriormente, o sedimento clástico (não orgânico – Figura 2) cumpre a função de isolar o material orgânico acumulado, auxiliando, também, em sua compactação. Isso permite que os materiais voláteis sejam eliminados, sobefeito da temperatura, da pressão e do tempo. Segundo a MINEROPAR (1980), o material vegetal (Figura 1 – A) é posteriormente transformada em carvão pelo processo de carbonificação, ou seja, a massa vegetal acumulada e soterrada sofre a transformação gradual através de processos bioquímicos (processos que ocorrem na turfeira seguindo a deposição e o soterramento), no início e, posteriormente, geoquímicos (ocorrem em profundidades muito pequenas nas turfeiras, na forma de atividade bacteriana que degrada a turfa) (Figura 1). Caso esses níveis de material sejam recobertos profundamente por processos geológicos, que podem levar milhões de anos, permitindo a maturação do material (litificação), ou seja, a progressão de matéria orgânica a partir do estágio de turfa (Figura 1 – B), passando para betuminoso (Figura 1 – C), linhito (Figura 1 – D) à antracito (Figura 1 - E).

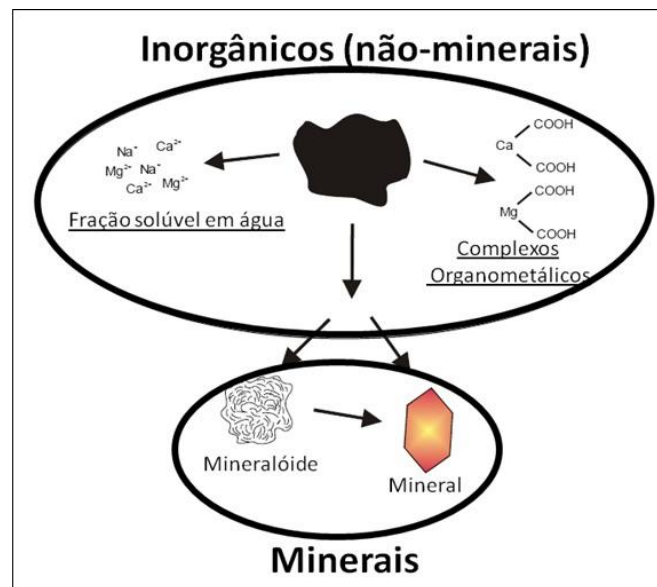
O carvão hoje, extraído em Santa Catarina, está inserido na Bacia do Paraná, uma bacia sedimentar intratectônica que evoluiu sobre a plataforma sul americana cerca de 1.400.000 km<sup>2</sup>, e cobre a porção sul do Brasil, o Paraguai, o Uruguai e parte da Argentina, com formato alongado na direção NNE-SSO (1.750 km de comprimento) e largura média de 900km (ZALÁN et al., 1990). A sua formação sedimentar iniciou a cerca de 450 milhões de anos, no período Ordoviciano, terminando no Terciário, segundo MINEROPAR (2006). O conjunto de rochas sedimentares e vulcânicas que constituem a Bacia do Paraná representa a superposição de pacotes depositados em três diferentes ambientes tectônicos, decorrentes da dinâmica das placas que conduziu a evolução do Gondwana no tempo geológico (ZALÁN et al., 1990). Seu nome deriva do rio Paraná, o qual percorre paralelo ao seu eixo maior, formando o limite entre Paraguai e Argentina.

Figura 1 – Formação do carvão mineral



Fonte: Symes, 1995.

Figura 2 – Natureza dos materiais inorgânicos presentes em carvões



Fonte: Ward, 2007.

## **1.1 Implicação**

Desde o início da extração do carvão, o contato com resíduos da exploração mineral, caracterizada pelo afloramento de materiais sulfetados que acompanham o carvão, e os elementos-traço, que resultaram da migração de fluídos hidrotermais, vêm sendo mobilizados, e com isso alcançam o leito dos rios e as áreas subterrâneas.

Segundo a ABCM (2012), são extraídos mais de 6 milhões de toneladas ao ano de carvão no Estado Catarinense, gerando grandes impactos, durante e após a sua extração, sócio-ambientais em várias bacias e micro bacias hidrográficas no Sul Catarinense. Com isso, é necessário ao longo do tempo avaliar os impactos desencadeados pela mineração de carvão, almejando apontar soluções para minimizar as problemáticas ambientais existentes e acelerar os processos de reabilitação das áreas afetadas, de forma sustentavelmente viável.

## **1.2 Objetivos**

O presente trabalho tem como objetivo principal, caracterizar as drenagens de minas de carvão (DMC), localizados em pontos estratégicos de contaminação da bacia hidrográfica do Rio Tubarão, visando auxiliar o desenvolvimento ambiental da Bacia Carbonífera Catarinense, tendo como objetivos específicos principais:

- fazer um levantamento bibliográfico sobre os estudos pré existentes da atual contaminação gerada por DMC da referida bacia hidrográfica;
- realizar uma amostragem das principais DMC da bacia hidrográfica do Rio Tubarão;
- pesquisar e avaliar os minerais primários e secundários, bem como de partículas ultrafinas e nanométricas, presentes nas DMC, enfatizando a utilização de microscópios eletrônicos de varredura e de transmissão.
- associar as fases mineralógicas e amórficas com os elementos potencialmente tóxicos, visando embasar futuros estudos toxicológicos;
- criar uma base de dados capaz de ser utilizada para determinar a mineralogia e geoquímica das DMC em Santa Catarina.

### 1.3 Justificativa

Atualmente Santa Catarina dispõe de quatorze minas ativas, as quais foram marcadas por Global Positioning System (GPS) e, as coordenadas enviadas pelas próprias empresas (Tabela 1), em sua maioria, sendo outras foram marcadas conforme descrito pelo Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina.

Tabela 1: Localização das atuais minas carboníferas de Santa Catarina.

Mina	Empresa	X	Y
<b>Mina Esperança</b>	Carb. Metropolitana	650557	6847610
<b>Mina 3</b>	Cooperminas	652785	6814797
<b>Mina Verdinho – UMII</b>	Carb. Catarinense	651927	6814697
<b>Mina 3G Plano 2</b>	Carb. Catarinense	650140	6858004
<b>Mina Bonito I</b>	Carb. Catarinense	654621	6858704
<b>Mina Barro Branco</b>	Carb. Rio Deserto	656218	6853801
<b>Mina Morozini Norte - Barro Branco</b>	Carb. Belluno	651247	6843786
<b>Mina Cantão</b>	Carb. Belluno	652076	6838568
<b>Mina Esperança Leste</b>	Carb. Metropolitana	651032	6849744
<b>Mina Morozini Norte – Irapuá</b>	Carb. Belluno	651295	6844032
<b>Mina Fontanella</b>	Carb. Metropolitana	650616	6847511
<b>Mina Santa Augusta</b>	Minageo	655015	6825102
<b>Mina Novo Horizonte início operação 2008</b>	Carb. Rio Deserto	661557	6823131
<b>Mina Cruz de Malta início operação 2008</b>	Carb. Rio Deserto	647204	6821380

Fonte: SIECESC - Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina, 2012

Considerando o movimento de grandes volumes de rejeitos, a criação de espaços vazios e cortes de grandes dimensões ocasionados pela exploração do carvão no Sul de Santa Catarina, provocam graves impactos sobre o meio ambiente. Durante e após o encerramento das atividades de sua extração ocasionando uma profunda modificação sobre a paisagem, ar, solos e recursos hídricos especialmente quando entram em contato com a DMC.

Apesar de que, desde os primeiros estudos realizados sobre a exploração do carvão nessa região, pôs-se em evidência a presença de sulfetos nos estéreis das minas de carvão. Ao serem expostos ao intemperismo, demonstraram em sua oxidação que se tratar de um dos maiores desafios para recuperação ambiental desta área, por gerarem múltiplas DMC, com diferentes propriedades físico-geoquímicas.

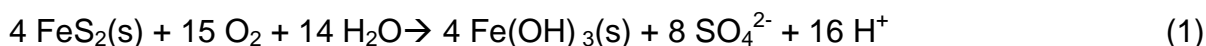
Considerando a gênese e a composição do carvão catarinense descritos por autores (OLIVEIRA et al 2012b; DEPOI et al., 2008), como tendo elevada proporção de material inorgânico, especialmente sulfetos, objetiva-se na presente dissertação uma metodologia capaz de caracterizar e relacionar as fases cristalinas e amorfas com os elementos potencialmente danosos a saúde humana e ao ambiente em drenagem de mina de carvão (DMC).

Analisando todas essas implicações anteriormente citadas, este trabalho, pretende conhecer a físico-geoquímica das DMC, visando contribuir na construção de uma base de dados para diagnosticar os riscos de toxicidades de tais efluentes, contribuindo com informações, não publicadas até o momento, para elaboração de projetos benéficos ao meio ambiente, à saúde humana e economia local.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

A formação da pirita pode ocorrer por diversos fatores, desde que haja a presença de enxofre, geralmente na matéria orgânica ou como sulfato dissolvido em água. O enxofre reage com ferro em presença de bactérias anaeróbicas redutoras produzindo o bissulfeto e, ainda, influencia no ciclo do ferro, enxofre e elementos como arsênio, cádmio, chumbo, mercúrio, selênio, telúrio, entre outros, de grande importância ambiental.

Os materiais residuais do beneficiamento do carvão nas áreas de mineração estão cada vez mais abundantes, devido ao aumento do consumo de energia, são ricos em sulfetos. Ao serem oxidados geram drenagens com baixo valor de pH e alta concentração de Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), íons ferroso e férrico ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ), além de outros elementos que podem ser solubilizados pelo ácido sulfúrico, oriundo das oxidações dos sulfetos de ferro, gerando a hidrólise de tais minerais resultando em diversos hidróxidos e sulfatos de ferro. Com isso, vários minerais e fases amorfas podem ser formados, secundariamente, tal como simplificado na reação (1).



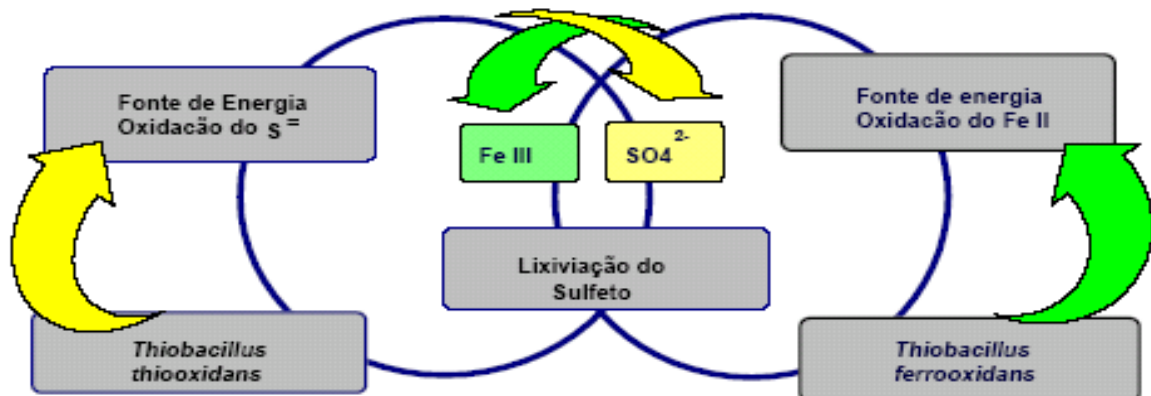
No momento em que o material é exposto, ao intemperismo, ocorre o processo natural de aceleração da decomposição dos materiais sulfetados, degradando o solo e águas em seu entorno.

A oxidação dos sulfetos pode ser dividida em dois processos distintos:

- a) bacteriana;
- b) inorgânica.

A Figura (3) demonstra o resumo da ação bacteriana durante a oxidação de sulfetos, que agem principalmente em função das condições físico-químicas como por exemplo Eh-pH do meio (Figura 4).

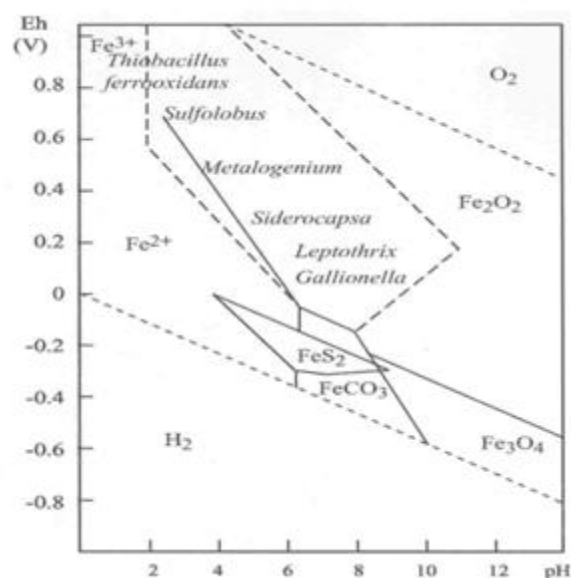
Figura 3: Simplificação da atuação bacteriana no processo de oxidação da pirita.



Fonte: Autoria Própria, 2012.

As principais bactérias que agem como agente oxidante de ferro e enxofre são do gênero *Thiobacillus*. Destas as mais conhecidas são as *T.ferrooxidans* (que oxida sulfetos metálicos, íon ferroso e enxofre reduzido), *T. thiooxidans* (oxida apenas o enxofre presente na pirita), e *T.acidophilus* (autótrofa e oxida o enxofre), tal como ilustra a Figura 4 (SILVA, et al 2011a,b).

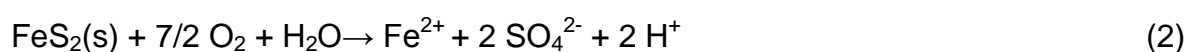
Figura 4: Resumo da oxidação bacteriana de ferro com os valores de Eh-pH.



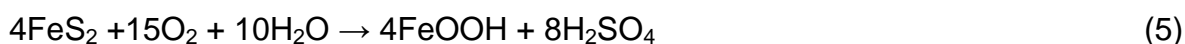
Fonte: Silva et al., 2011a,b

A oxidação inorgânica pode ocorrer de diferentes formas, sendo o oxigênio molecular o primeiro implicado, seguido do íon férrico.

a) via oxigênio molecular:



Inicialmente, a oxidação dos sulfetos de ferro é limitada pela disponibilidade de oxigênio que pode ser reduzida, devido à dificuldade de difusão desse elemento e pela cinética da redução do oxigênio molecular (SATO, 1960). Entretanto, muitas etapas não envolvem diretamente a necessidade de oxigênio. Nordstrom (1982) propôs que a reação da oxidação direta por oxigênio ( $O_2$ ) é muito lenta, independentemente do pH, ao contrário da oxidação pelo Fe (III) (reação 3), que, entretanto, só é possível a pH menor do que 4. Por outro lado, nessa faixa de pH a oxidação do Fe (II) a Fe (III) também é muito lenta (reação 3, Figura 7), sob ação de *Thiobacillus ferroxidans* como catalisador. O ferro ferroso produzido é oxidado a ferro férrico (reação 3) que, em valores de pH superiores a 4,5, é eliminado da solução por precipitação em forma de hidróxido férrico, gerando acidez adicional (reação 4) e hidróxido de ferro (reação 5):



Considerando condições naturais, a oxidação da pirita, seguida da hidrólise do  $Fe^{3+}$ , pode gerar até quatro moles de  $H^+$  por mol de pirita (reação 6).

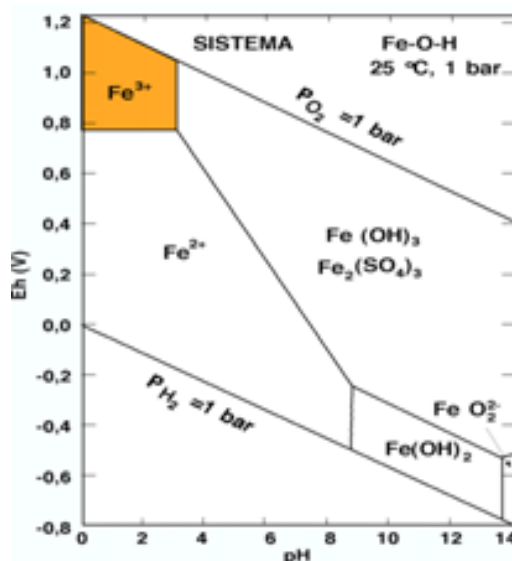
b) A reação de hidrólise do  $Fe^{3+}$ :



Quando os valores de pH são superiores a 4,5, o íon férrico começa a ser mais solúvel e passa a atuar como agente oxidante da pirita segundo a reação (6) produzindo acidez rapidamente. Em pH menor do que 3 e condições oxidantes ( $E_h > 500mV$ ), o Fe (III) mantém-se em solução em concentrações significativas, sendo o único agente oxidante. Em ambientes extremamente ácidos (pH menor do que 3) o íon férrico oxida mais rapidamente a pirita que o oxigênio e também é uma reação mais rápida que a oxidação do íon ferroso pelo oxigênio molecular (NORDSTROM, 1982). Portanto, o passo reacional  $Fe(II) \rightarrow Fe(III)$  é o limitante do avanço da oxidação e, em condições abióticas, o processo dependerá, novamente

da disponibilidade de oxigênio, logo é de grande importância avaliar não só a concentração total de Fe, mas sim a espécie presente (Figura 5).

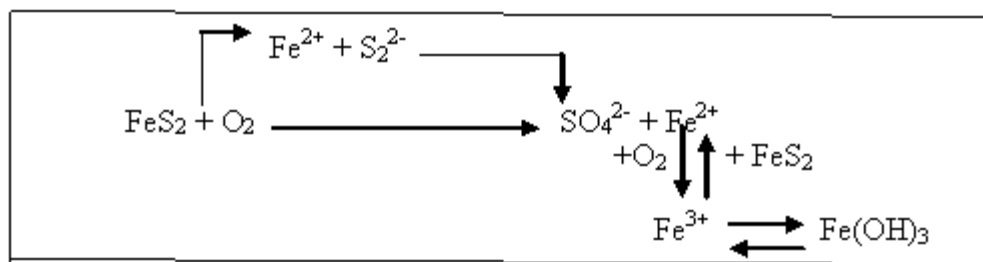
Figura 5: Formas mais abundantes de Fe em sistemas de DMC



Fonte: Brookins, 1988

As bactérias *Thiobacillus* (principalmente *T.ferrooxidans*) são como catalisadores para a oxidação do sulfeto, aumentando em até 106 vezes a velocidade da reação de íon Fe (II) a Fe (III), desbloqueando a limitação da oxidação da pirita. Esse sistema tende a ser um sistema cíclico em que o íon ferroso é oxidado cataliticamente a férrico e este oxida a pirita, que produz mais Íon Fe (II) e acidez (LACEYET al, 1979; NORDSTROM, 1982; SILVA et al 2011a,b,c). Essa rota rápida de oxidação da pirita é responsável pela elevada carga ácida observada nos ambientes de mineração podendo consumir totalmente a pirita (Figura 6).

Figura 6: Esquema de decomposição da pirita.



Fonte: Bruynesteynet et al., 1984

Ressalta-se que a quantidade de acidez resultante também varia em função dos produtos de oxidação, o que é função das condições ambientais. A partir desses condicionamentos, pode-se concluir que:

- se o Fe liberado durante a oxidação se mantém como Fe (II) em solução, cada mol de pirita oxidada produz 2 moles de  $\text{H}^+$  (reação 2), o que ocorreria em condições de  $\text{Eh} < 500\text{mV}$  e  $\text{pH} \leq 8$ ;
- se o Fe se oxidar, mas permanecer em solução como Fe (III), produzirá somente 1 mol de  $\text{H}^+$  (reação 3), o que poderá ocorrer em meios muito ácidos e oxidantes ( $\text{pH} < 3$  e  $\text{Eh} > 500\text{mV}$ );
- se o ferro oxidado precipitar como jarosita, gerará 2,66 moles de  $\text{H}^+$  por mol de pirita oxidada, o que pode ocorrer em meios ácidos e muito oxidantes ( $\text{pH} < 4$  e  $\text{Eh} > 600\text{mV}$ ) com elevada concentração de sulfatos (SAVAGE et al., 2005);
- a maior produção de ácido será obtida quando o ferro oxidado se hidrolisa e precipita como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , produzindo 4 moles de  $\text{H}^+$  por mol de pirita oxidada (Eq. 1).

Entretanto, em condições naturais, há uma combinação de todas essas reações, com uma forte tendência do ferro a hidrolisar e precipitar, favorecendo assim os últimos processos, convertendo-o à pirita em uma das reações de intemperismo mais acidificante (STUMMET et al., 1981). Logo, pode-se afirmar que a oxidação dos sulfetos produz-se mais rapidamente em presença de água com intenso movimento e baixa profundidade, facilitando, assim, a difusão do oxigênio atmosférico. À medida que se produz a oxidação, o pH diminui em função da capacidade de neutralização de ácidos por parte dos materiais em contato, podendo alcançar valores inferiores a 3,0 e sendo tamponados a valores entre 2,4 e 2,8 por tampão férrico, formando águas hiperácidas, hiperoxidantes, transparentes e

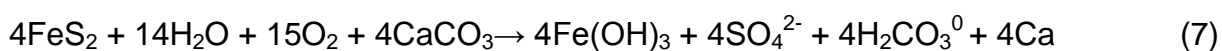
praticamente abióticas. Somente algumas algas verdes do gênero *Hornidium* e os já citados *Thiobacillus* têm atividade nesse meio, dando origem a precipitados de Fe ricos em componentes orgânicos, de cores pardas a avermelhadas.

Segundo estudos anteriores da área catarinense de mineração de carvão (OLIVEIRA et al., 2012b; QUISPE et al., 2012; SILVA et al., 2011a), a presença de silicatos facilmente alteráveis tanto no carvão, como nos resíduos do beneficiamento e, nas DMC, contribuem no retardamento da queda do pH através de sua dissolução, reação que chega associada ao consumo de  $H^+$ . Por outro lado, a presença de sulfeto reativo em um resíduo de mineração, não indica, necessariamente, que ocorrerá a geração de ácido, mesmo que ocorra a infiltração suficiente para causar a descarga a partir do material. A geração de ácido pode ser inibida ou seus produtos, modificados pela reação com outros componentes alcalinos do próprio material, estéril ou rejeito, que atuam como agentes de neutralização. Basicamente, existem três grupos de reações que estão associadas com a questão da geração e amortização dos ácidos gerados no ambiente de mineração de carvão:

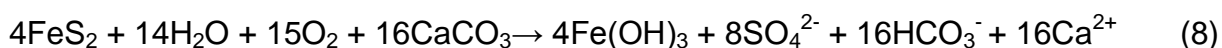
- a) reações com carbonatos;
- b) reações com aluminossilicatos;
- c) reações com formação de oxi/hidróxidos.

Dentre os carbonatos, os estudos anteriormente citados, destacam a calcita, aragonita e dolomita como sendo os principais minerais presentes nos resíduos de beneficiamento de carvão, capazes de atuarem como neutralizantes. Entretanto a calcita é, sem dúvida, a mais eficiente em termos de DMC, devido ao maior grau de liberação de alcalinidade (Potencial de Neutralização - PN), que apresenta em relação aos outros materiais alcalinos. Destacam-se duas reações simplificadas de neutralização com a calcita, considerando-se que nem cálcio nem sulfato sejam perdidos através de precipitações secundárias, são as seguintes:

pH < 6,3



6,3 < pH < 10,3



Segundo as equações (7) e (8), é necessário, teoricamente, o dobro da quantidade de calcita, para a faixa compreendida no intervalo  $6,3 < \text{pH} < 10,3$ , alcance a total neutralização da acidez derivada da oxidação da pirita. Adicionalmente, a razão resultante de  $\text{Ca}/\text{SO}_4$  em solução é 1:1 em meio ácido e 2:1 em meio neutro. As equações (7) e (8) são simplificações das reações do tipo água – mineral; entretanto fatores potencialmente importantes tais como complexação aquosa e atividade química foram desconsiderados.

Outros metais, presentes nas drenagens em estudo, como Al, Cu, Zn, Mg, Ca, Mn, K, P, também precipitam-se, de acordo com os valores de pH. Evidentemente, também ocorre a formação de outras espécies químicas mais complexas, dependendo da especiação e das concentrações relativas dos ânions, cátions, e, também, dos compostos orgânicos presentes no meio. Na prática, com essa complexidade físico-química é extremamente difícil, se não impossível, prever as interações que ocorrerão, seja em uma área de resíduos ou em um pilha de estéril, após a deposição do material. Normalmente, adota-se como prática os experimentos de laboratório como o melhor meio de se prever qualquer impacto futuro que poderá vir a ocorrer nas águas de superfície ou subterrâneas (OLIVEIRA et al., 2012a; SILVA et al., 2011b; RIBEIRO et al., 2010, MARCELLO et al., 2008). Entretanto, a relevância dos testes de lixiviação, quando realizados em laboratório para as condições de campo, frequentemente apresenta dificuldades para uma boa identificação conduzindo a avaliação dos resultados no que diz respeito a estabilidade por um longo período.

Quanto ao intemperismo dos silicatos, como fornecedor de prótons, é uma observação bem estabelecida em estudos anteriores, em função disso, a avaliação da capacidade de tamponamento desses silicatos, também deve ser considerada. Portanto, baseando-se em estudos de áreas de mineração de carvão, pode-se dividir os minerais mais comuns em seis grupos de acordo com a dependência do pH, em função das taxas de dissolução e da taxa intrínseca de dissolução (Tabela 2).

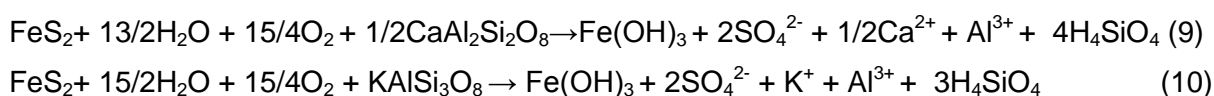
Tabela 2: Classificação de minerais de acordo com suas capacidades de neutralização

Classificação	Mineral	Reatividade Relativa
<b>Solúveis</b>	Calcita, aragonita, dolomita, Magnesita e brucita	1,0
<b>Intemperismo rápido</b>	Anortita	0,6
<b>Intemperismo Intermediário</b>	Talco, clorita e biotita	0,4
<b>Intemperismo lento</b>	Albita, vermiculita, gibbsita e kaolinita	0,02
<b>Intemperismo muito lento</b>	k-feldspato e muscovita	0,001
<b>Inerte</b>	Quartzo, monasita, rutilo e zircão	0,004

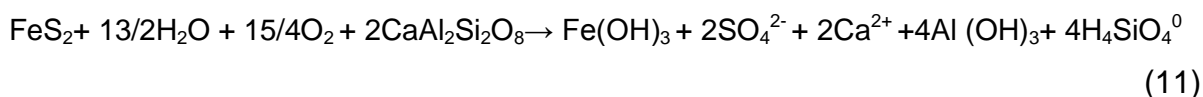
Fonte: Kwong, 1993. Baseado em 100% de abundância do mineral (um solo mono-minerálico).

As reações de dissolução dos feldspatos, aluminossilicatos em geral, são reações complexas, envolvendo uma série de mecanismos. Por esta razão serão discutidos exemplos simplificados: (1) todo o enxofre contido na pirita oxida-se totalmente para sulfato; (2) o ferro da pirita oxida-se e precipita como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; (3) o silício do feldspato forma  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  aquoso ou uma fase sólida; (4) o alumínio não se hidrolisa na faixa de pH entre 3,5 e 4,5, mas hidrolisa-se e precipita-se como  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , em torno de pH 7,0, e (5) os metais alcalinos não se hidrolisam e não se precipitam na faixa de pH compreendida entre 3,5 e 7,0. Conseqüentemente, as reações de neutralização para os três membros mais comuns dos feldspatos, são:

pH entre 3,5 - 4,5



pH em torno da neutralização



Com base nas equações anteriormente apresentadas, as razões de cátion do agente neutralizante (cálcio, potássio ou sódio) para sulfato, variam de 1:1 até 2:1 na faixa neutra de pH, e de 1:1 até 1:4 na faixa ácida de pH. Logo, a neutralização no complexo de troca se produz pelo intercâmbio de  $\text{H}^+$  por cátions básicos, e a capacidade tampão deste mecanismo será menor com a diminuição da capacidade de troca catiônica.

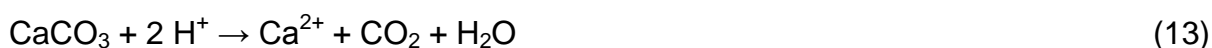
De modo geral deve-se considerar o seguinte:

- a) disposição de materiais geradores de acidez e de alcalinidade;
- b) natureza física dos materiais: tamanho de partícula, permeabilidade, etc. partículas mais finas expõem maior área superficial, porém, podem limitar o fluxo de água e ar; por outro lado, partículas mais grossas podem, com menor área superficial, favorecer o fluxo de ar e água, gerando maior acidez;
- c) tempo: a intemperização reduz o tamanho de partículas, expondo maior área superficial e mudando as características físicas dos materiais;
- d) hidrologia da área: abaixo do lençol freático, a lenta difusão do oxigênio na água origina, junto aos materiais sulfetados, um ambiente de acidez; o fluxo de água e ar em juntas e fraturas pode ser uma fonte de ácido; ciclos de desidratação e umedecimento tendem a acumular produtos de oxidação nos ciclos secos e a liberar contaminantes.

Entre as reações de oxidação do sulfeto (2) seguida da oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  (3) e hidrólise do  $\text{Fe}^{3+}$  (4), que poderiam ser representadas conjuntamente pelo equilíbrio da reação (12), verifica-se que a oxidação de 1 mol de pirita produz 4 moles de  $\text{H}^+$ .



Em contrapartida, a dissolução de 1 mol de  $\text{CaCO}_3$  consome 2 moles de  $\text{H}^+$ , conforme a reação (13). Disso resulta que para neutralizar a acidez gerada de 1 mol de pirita seriam necessários 2 moles de  $\text{CaCO}_3$  (WIDERLUND et al., 2005).



Considerando os valores das massas molares de pirita ( $\approx 120\text{g}$ ) e do  $\text{CaCO}_3$  ( $\approx 100\text{g}$ ), a consequência prática dessa estequiometria é que é necessário cerca de 1,67g de  $\text{CaCO}_3$  para neutralizar cada 1,00g de pirita presente no material. Isso significa ser necessário 17kg de calcário (pureza 100% de  $\text{CaCO}_3$ ) para cada tonelada de material contendo 1% de pirita, ou 170 toneladas desse calcário para neutralizar, até 1m de profundidade, 1ha de material de densidade igual a 1.

Os cálculos apresentados são plausíveis, fornecendo estimativas relativamente realistas, já que, ao se corrigir a acidez com o calcário, os valores de pH são relativamente altos, limitando a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  no meio em quantidades

apreciáveis. No entanto, se o meio for muito ácido, há que se considerar esse mecanismo de oxidação mediado pelo  $\text{Fe}^{3+}$ , que é reduzido a  $\text{Fe}^{2+}$  e reoxidado de acordo com a reação (3). Nesse caso, as reações (6) e (3) podem ser representadas conjuntamente pelo equilíbrio:



Com isso, considerando-se a oxidação do sulfeto pelo  $\text{Fe}^{3+}$ , a geração de acidez é de apenas 1 mol de  $\text{H}^+$  para cada 1 mol de pirita, desde que todo o Fe reduzido na oxidação do sulfeto seja reoxidado.

Em caso de acidez moderada, em que o pH não é suficientemente alto para hidrolisar todo o  $\text{Fe}^{3+}$  nem suficientemente baixo para que todo o  $\text{Fe}^{3+}$  permaneça solúvel no meio, a estequiometria da geração ácida deve ser algo entre aquele mecanismo representado pela reação (12) e o mecanismo representado pela reação (14).

Tal como descrito anteriormente, a oxidação da pirita é a fonte principal da acidificação e da poluição da água de mina e de rocha no sul de Santa Catarina. Adicionalmente, após a exposição ao oxigênio, a pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e outros minerais, como marcassita ( $\text{FeS}_2$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), tetrahedrita ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ), pentlandita ( $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ ), pirrotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ,  $0 < x < 0.125$ ) e a esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), são oxidados e mobilizados conjuntamente por serem encontrados geralmente na mesma área. Complementarmente, existem íons como Cd, Sb, Cu, Tl, Hg, Mo, Pt, Se, Zr e As, presentes na pirita devido a enorme afinidade entre ambos (BOSTICK, 2003; ROCHETTE, 2000). Logo, o íon férrico gerado na oxidação da pirita é capaz de dissolver muitos minerais, incluindo os de ligação com cobre, zinco, e chumbo (ERTEN et al., 1998; WEISNER et al., 2003; ZHANG et al., 2003), pela reação (15) geral:



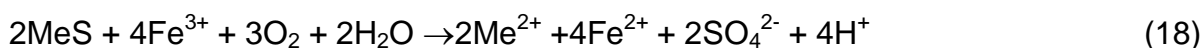
Onde: MS = sulfeto contínuo do metal pesado;  $\text{Fe}^{+3}$  = íon férrico aquoso do ferro;  $\text{M}^{n+}$  = íon aquoso do metal pesado; S = enxofre;  $\text{Fe}^{+2}$  = íon ferroso aquoso do ferro.

Sulfetos como a esfalerita e a galena são importantes, no que diz respeito a lixiviação de elementos como Pb, Zn e Fe, afinal o Zn é tóxico em diversas

concentrações. Cabe ressaltar que na adição mais significativa, o Fe é substituído por Zn, em alguns casos em até 15% na estrutura da esfalerita. Quando isso ocorre, o ferro substituído originará um ácido similar ao gerado na pirrotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), devido a hidrólise da fase férrica (WALDER; SCHUSTER, 1998). A galena, por sua vez, é a principal fonte de Pb na contaminação de áreas de mineração de carvão. O resultado usual da oxidação da esfalerita é um lixiviado rico em Zn e sulfato dissolvido, com quantidades variáveis de Pb (BOSTICK, 2000 a,b), de acordo com as equações 16 e 17:



Tais sulfetos quando oxidados não geram aumento da acidez, quando a oxidação via  $\text{O}_2$  é considerada (Borda, 2004), como no caso de sulfetos de Cu (calcocita, couvelita e outros). Na presença de  $\text{Fe}^{3+}$ , a oxidação do MeS (quando Me = metal bivalente) produz acidificação (18):



Alguns trabalhos, que tratam de sistemas via biomecanismo para a esfalerita (YONG et al., 2003; MALKOWSKIE; KURTYKA, 2003; SCHOONEN et al., 2000), abordam duas visões dominantes nos mecanismos envolvidos em biolixiviação. A primeira, é a que no processo total ocorre oxidação microbiana de íons férricos e a química do mineral é consultada com o mecanismo indireto, enquanto, na segunda visão, há catálise microbiana da dissolução total do mineral. Propondo-se assim, que os micro-organismos interagem com o mineral diretamente, realçando a taxa da dissolução, sobre e acima deste. O segundo mecanismo é consultado como ao mecanismo direto.

Tendo em vista que a população humana e animal utilizam a água para sua sobrevivência, é de extrema importância avaliar os impactos toxicológicos causados pela degradação do meio ambiente em áreas de atividades antrópicas. Recentes estudos sobre os impactos da mineração carbonífera brasileira indicam que os biomarcadores assim como o cultivo celular entre outros métodos toxicológicos são

ferramentas extremamente importantes para compreensão de tais impactos ambientais (ZOCHE et al., 2013; OSÓRIO et al., 2013; MENDES et al., 2012; LEFFA et al., 2010)

Segundo Truscott (2011), a maquinaria celular é composta de macromoléculas, proteínas, lipídeos, ácidos nucleicos e açúcares, tendo algumas delas uma vida curta e altamente reciclada, sendo alterada relevantemente sua funcionabilidade quando reagem com espécies reativas de oxigênio ou em glicolização. A maioria dos tecidos possuem proteínas de longa durabilidade, acumulando modificações que alteram suas propriedades gerando danos às células, podendo afetar a qualidade de vida e sua saúde respectivamente. Consequentemente seus efeitos podem trazer prejuízos a saúde dos animais afetados (GRUNDY; STOREY, 1998).

Um recente estudo (OSÓRIO, 2011), descreve que os peixes podem sofrer infiltração de leucócitos, onde tem as paredes do vaso sanguíneo penetrados atingindo o seu tecido. Essas células migram, principalmente quando estimuladas a presença de morte celular. As brânquias fazem as trocas gasosas, estando envolvidas nos processos de excreção de compostos nitrogenados, equilíbrio ácido-base, osmorregulação e gustação, ou seja, torna-se papel fundamental na vida deste organismo (OSÓRIO et al., 2013). Com a utilização do consumo de peixes na alimentação humana, denota a necessidade de estudos geoquímicos aprofundados nesta área.

Conforme o tipo e a concentração dos compostos metabolizados, os processos de bio-transformação, que são fundamentais para a de toxificação e excreção de xenobiontes dos organismos dos animais aquáticos, resultam na formação de espécies reativas de oxigênio (KARUZINA; ARCHAKOV, 1994). Essas espécies reagindo com lipídios, ácidos nucleicos e proteínas podem acabar danificando as células. Os sistemas antioxidantes, complexo enzimático glutathione S-transferase, combatem esses efeitos, sendo considerado como biomarcadores expositores a poluentes (SILVA et al., 2004).

Quando existe um desequilíbrio entre a produção e a eliminação de espécies reativas de oxigênio, é chamado de estresse oxidativo. Para efeito de análise, é observada a interferência sobre as funções celulares dos animais expostos, sendo visto também, a influência indireta de seus efeitos sobre as membranas celulares estudadas (OSÓRIO, 2011).

Segundo Tsutiya (2000), alguns elementos químicos são considerados “metais pesados”, termo utilizado para elementos considerados metais, semi e não metais como o selênio. Alguns desses elementos em pequenas proporções são relevantes para saúde, entretanto, altas concentrações destes se tornam um grande passivo ambiental. Cromo e cobre, por exemplo, são de propriedade química diferentes, mas apresentam resultados toxicológicos semelhantes. (KHANSARIA et al., 2005)

Uma importante classe de contaminante em áreas carboníferas são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Esta classe é formada de compostos orgânicos que tem por características dois ou mais anéis carbônicos condensados. Tem como origem, atividades naturais ou antropogênicas e possuem uma vasta diversidade de efeitos tóxicos, tais como carcinogênico (RIBEIRO et al., 2012). Foram encontrados elevados teores de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos solos do entorno de termelétricas, sendo também constatado que existe um significativo acúmulo de metais devido à queima e beneficiamento do carvão (ZHANG et al., 2007).

O carvão mineral é uma das rochas mais complexas da natureza dada que em algumas circunstâncias alguns elementos geologicamente especiais podem estar presentes em elevadas concentrações no mesmo (por exemplo, o urânio e germânio). Além disso, com o aumento do uso de carvão, o impacto na saúde humana devido a exposição de oligoelementos potencialmente perigosos, liberadas nos cursos d'água das cercanias da mineração de carvão, transporte e combustão tornou-se uma grande preocupação (FINKELMAN et al., 2006). Muitos países estabeleceram relevante de padrões de qualidade de água e ar para limitar a utilização de carvões com altas concentrações de Cl, Pb, Hg, Cd, Se, Mn, Ni, Cu, Zn, F, Cr, Sb, Co, Mo, Be, V, Tl, Th, U, e Ag (REN et al., 1999). A seguir estão sendo abordados os elementos de maior relevância em área de mineração carbonífera segundo prévios estudos catarinenses (ZOCHE et al., 2013; OSÓRIO et al., 2013; MENDES et al., 2012; LEFFA et al., 2010) e estrangeiros (FINKELMAN et al., 2006; Ren et al., 1999):

Uma das utilizações do **arsênio** é como agente conservante em pesticidas. Também está presente em depósitos de enxofre, sendo encontrado abundantemente em resíduos que contenham pirita. O arsênio em conjunto com o hidrogênio forma a arsenamina ( $\text{AsH}_3$ ) que é um elemento volátil e muito tóxico com efeitos potencialmente letais (GRAU, 2003). Recentes estudos epidemiológicos

avaliaram a contaminação de arsênico na água potável, descrevendo os sérios riscos que a população poderia sofrer com câncer de pulmão e bexiga ao ingerir água contaminada. (GIBB et al., 2010)

A exposição humana do **boro** se dá através dos alimentos como vegetais e frutas, água, ar e produtos de consumo, atingindo a cadeia alimentar. Pode causar estresses abióticos, apresentando toxicidade de restrição ambiental importante que limita a produtividade das culturas em todo o mundo (ARDIC et al., 2009). Porém, o CONAMA, ele não é acumulativo e a ingestão de alimentos como peixe e carnes não aumentará os níveis de boro no organismo. Portanto o boro não é uma substância tóxica, persistente ou bioacumulativa (CONAMA, 2005).

O **Berílio** é utilizado para fabricação de reatores nucleares, combustível para mísseis e é de grande revalia para estudo espacial, tais como veículos e instrumentos óticos. A inalação em grande quantidade ( $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) tem como consequência a inflamação do sistema respiratório ocasionando uma pneumonia aguda podendo levar o paciente a óbito (GRAU, 2003). É considerado um elemento cancerígeno pela Agência Internacional de Pesquisas Sobre o Câncer (IARC, 1993).

A intoxicação por absorção gastrointestinal ou por inalação do **cádmio** causa complicações no sistema respiratório e também nos rins. Este elemento ainda pode ocasionar o surgimento de tumores em vários órgãos, quando administrado em cobaias de laboratório. A evidência de que o cádmio é um agente carcinogênico para o homem está baseada em estudos realizados pela Agência Internacional de Pesquisas Sobre o Câncer (IARC) (OLIVEIRA, 2007).

Segundo Oliveira (2007), o **chumbo** é um composto muito insolúvel, sendo assim raramente poderia haver riscos de contaminação de Pb dada sua imobilidade. Ainda que o chumbo é encontrado em todos os tecidos, o seu excesso pode causar danos nos rins e no sistema nervoso central (GRAU, 2003). A concentração de chumbo no sangue humano é uma indicação de absorção recente do metal.

As partículas de **cobalto** se unem às partículas do solo ou sedimento conseqüentemente, as plantas e animais passam a absorvê-lo e acumulá-lo. O resultado da ingestão de altas concentrações de cobalto são vômitos, náuseas, problemas de visão, de coração e tiróides. Além do risco da radiação dos isótopos radiativos do cobalto, causando esterilidade, coma e morte. Esta radiação é algumas vezes usada em pacientes com câncer para destruir tumores (OLIVEIRA, 2007).

O **chromo** pode ser encontrado em animais, solo, rochas e plantas principalmente na forma trivalente  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Tendo as drenagens ácidas de mina de carvão um elevado potencial oxidativo (Eh), não podemos descartar a possibilidade de haver  $\text{Cr}^{6+}$  se comparado a rios distantes das minas. Velma (2009) afirma que o material genético dessas espécies podem ser afetados através de ligações cruzadas entre aminoácidos de proteínas do DNA, adutos Cr-DNA e adutos radical-DNA.

O **cobre** se torna importante para os seres vivos no processo bioquímico de várias proteínas como componente alostérico de coprenzimas, superóxido dismutase, etc. Todavia, seu excesso, age na formação de radicais reativos que trazem sérios danos ao DNA e outras macromoléculas. Quando o cobre age com o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), leva a fragmentação do DNA, desestabilizando a cromatina (OSÓRIO, 2011).

Neste contexto, descreve-se a seguir as principais propriedades e toxicologia dos elementos mais expressivos, em estudo, na presente dissertação.

O excesso de **ferro** produz alterações patológicas em diversos órgãos, tendo o fígado como o mais prejudicado, podendo causar cirroses e carcinoma hepatocelular. O seu efeito é direto sobre a mucosa intestinal com manifestações de náuseas e vômitos, dor abdominal e diarreia. O soro é saturado e o ferro é capturado pelas células do sistema retículo endotelial (PROUDFOOT, 1986), manifestando ações tóxicas também no sistema cardiovascular, nos rins, fígado, sistema nervoso central através de edemas cerebrais e no metabolismo, causando infecção intestinal (TOMASSONI, 1995). Segundo Schvartsman (1991), A dose letal média para o homem é estimada em 200-250mg/kg para concentrações superiores a 1.000µg/dl, pode ser fatal.

Estudos comprovam que existem feitos nocivos do **lítio** no rim, nas glândulas tireóide e paratireóide, pele e malformações congênitas (OERLINGHAUSEN et al., 2012). Os sintomas de toxicidade se dá lentamente que é chamado de estágio prodromal, com uma duração em média de sete dias podendo se manifestar através de vômitos, diarreia, sonolência, tremor muscular e áspero espasmos, e, em casos mais graves poliúria e polidipsia (RISTIC et al., 2012)

A toxicidade do **manganês** pode resultar em necrose epitelial seguida de mononucleose (CENTENO et al., 2005; LEVY, 2003). Também pode ocasionar o manganismo, que produz um efeito neuropsiquiátrica caracterizada por

comportamento compulsivo e sintomas similares à doença de Parkinson (YOSHIKAWA, 2003).

O **níquel** é um elemento que é caracterizado como cancerígeno das vias respiratórias. As concentrações são influenciadas especialmente na atmosfera pela queima de combustíveis fósseis como o carvão (GRAU, 2003) gerando diversos tipos de irritabilidade para o organismo, como alergias (RAHILLY, 2003).

A exposição ao **urânio** é através da ingestão de alimentos, água potável e de inalação, tendo a comida como principal contribuinte para carga corporal. Sintomas da toxicidade do urânio são alterações na morfologia das células sanguíneas, tireóide e funções hepáticas (NEVES, 2010). Segundo a Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) os principais locais de retenção a longo prazo para compostos insolúveis inalados são depositados no sistema respiratório através dos pulmões e nódulos linfáticos pulmonares. Também foi observado problemas renais através de testes feitos em animais domésticos. (ASTDR, 2011).

Estudos realizados em ratos demonstram o altíssimo perigo do **vanádio** em contato com os seres vivos. Através de testes de laboratório ocorreu a degeneração dos intestinos delgado e grosso, necrose e perda de células epiteliais da mucosa do intestino delgado dos animais estudados (IMURA, et al. 2012). Outros estudos em roedores foram constatados alguns efeitos tóxicos, tais como redução na ingestão de água e alimento, e diarreia. Assim como também foi notado o acúmulo do vanádio em diferentes órgãos, como nos rins, o que causar em toxicidade a longo prazo (YAMAZAKI, 2004).

Quando ingerido em grandes doses (12g em um período de 2 dias), o **zinco** pode gerar deficiência de cobre, influenciando no metabolismo do cálcio e causar efeitos adversos nos rins e fígado (HEDERA et al., 2003), mesmo classificado pela Environmental Protection Agency - USA (EPA) como não cancerígeno, esse elemento pode causar câncer de próstata (GRAY et al., 2005).

### 3 METODOLOGIA

Durante todo o programa de coleta, as amostras foram fotografadas (Figura 7) e marcadas as coordenadas em GPS, expressadas na Tabela 3. As amostras foram selecionadas em função das disponibilidades das empresas carboníferas em fazer o acompanhamento das coletas, sendo assim definida a referida localização das drenagens e a facilidade de acesso físico-geográfico nas mesmas.

Uma DMC possui uma composição química e mineralógica extremamente variável de acordo com as variações climáticas, físicas e geológicas do meio. Portanto, os contaminantes não se encontram isolados no ambiente (sedimento, coluna d'água, material particulado ou mesmo nos diferentes níveis tróficos), e muito menos que estes sejam adsorvidos pela biota isoladamente. Existe uma vasta gama de compostos a que os organismos vivos encontram-se expostos e diversas associações do tipo antagonista que podem estar ocorrendo mesmo no momento da adsorção como no provável efeito, quando absorvidos pelas células. As amostras foram coletadas conforme recomendado por estudos científicos (CROCKET al., 1999; HAUS et al., 2008; BUTLER et al., 2008; PERETYAZHKO et al., 2009). Sendo basicamente coletados os dois primeiros centímetros do perfil de cada sedimento (utilizando-se apenas partículas entre 1-3mm). No momento da coleta os valores de pH e Eh foram medidos com um pHmetro/Ehmetro da Digimed previamente calibrado. Ao obter as amostras, estas foram secas, em estufa a 25°C, evitando assim as bruscas transformações mineralógicas e a volatilização dos elementos como mercúrio, selênio, bromo entre outros altamente voláteis presentes nas amostras. Após a secagem, as amostras foram divididas em dois grandes grupos, sendo que os minerais mais solúveis em água ácida e/ou precipitados em distintos intervalos de tempo haviam sido depositados nas superfícies de todas as amostras. Esta visualização só foi possível após serem secas, tal como ilustra a Figura 8, e, com isso, raspou-se cercada de 10 gramas dos primeiros 2mm de cada amostra afim de obter-se a mineralogia detalhada bem como as associações com elementos-traço de tais fases (Figura 9) via DRX, FE-SEM/EDS, HR-TEM/SAED/MBD/EDS e Raman. Através da lupa pode-se comprovar que se tratava de fases minoritárias se comparadas com o restante das amostras, entretanto somente mediante análise mineralógica foi possível ratificar tal observação. O restante de cada amostra foi moído e peneirado de acordo com as necessidades das análises químicas e

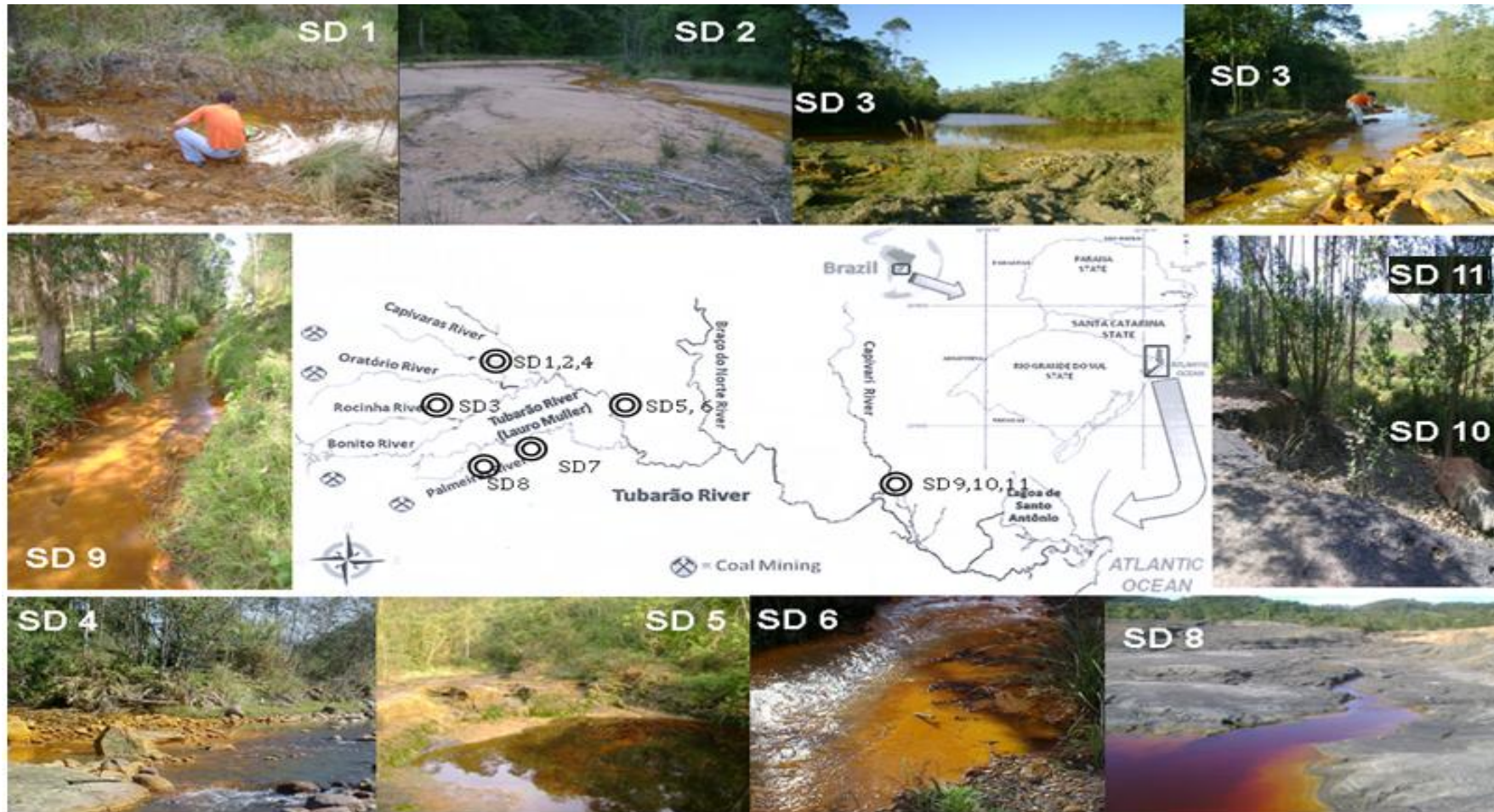
mineralógicas descritas na Figura 9. Essa metodologia visa principalmente um maior entendimento de como se relacionam as fases cristalinas e amorfas com Al, As, Fe, K, Na, Ba, Mg, Mn, Ti, V, Zn, Ag, Co, Li, Mo, Ni, Se, Sn, W, B, Cr, Cu, Pb, e Sr afim de compreender com mais detalhes as drenagens em estudo, e, com isso, poder embasar futuros planos de recuperações para as áreas carboníferas, afinal atualmente não existe uma base de dados realmente confiável sobre a composição físico-geoquímica de tais amostras.

Tabela 3: Localização dos pontos das drenagens em estudo.

Amostra	LOCAL	GPS
<b>SD1</b>	Carbonífera Catarinense	s 2823143 / w 04925662
<b>SD2</b>	Carbonífera Catarinense	s 2823448 / w 04925630
<b>SD3</b>	Língua do Dragão	s 2823452 / w 04925672
<b>SD4</b>	Rio do Rastro	s 2821402 / w 04926342
<b>SD5</b>	Carbonífera Siderópolis	s 2827193 / w 04921589
<b>SD6</b>	Mina Abandonada Urussanga	s 2829142 / w 04923000
<b>SD7</b>	Mina São Gerando	s 2837095 / w 04923399
<b>SD8</b>	Carbonífera COMIN	s 2838463 / w 04921589
<b>SD9</b>	Banhado da Estiva/córrego esquerdo	s 2825537 / w 04855401
<b>SD10</b>	Banhado da Estiva/córrego direito	s 2826276 / w 0485590
<b>SD11</b>	Banhado da Estiva/ córrego seco	s 2826277 / w 04855579

Fonte: Autoria própria, 2012.

Figura 7: Fotografias das amostras coletadas.



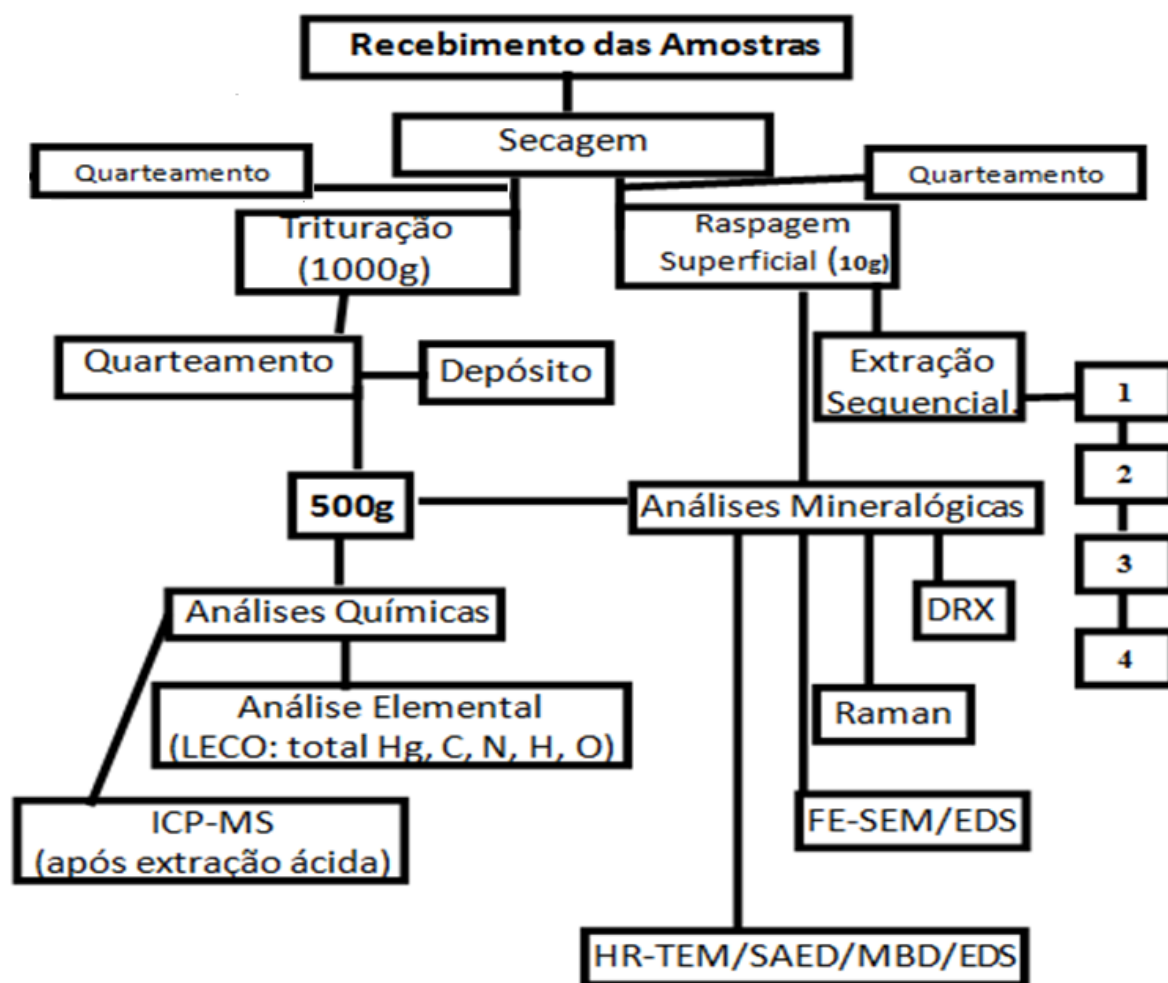
Fonte: Autoria Própria, 2012.

Figura 8: Ilustrações dos passos para preparação das amostras por métodos não destrutivos após liofilização.



Fonte: Autoria própria, 2012.

Figura 9: Fluxograma de preparação e análises das amostras.



Fonte: Autoria Própria, 2012.

### 3.1 Microscopias

Para as análises microscópicas, as representativas porções dos sedimentos coletados, depois de secados, foram raspados superficialmente em cada porção onde haviam variações de cores visando identificar as fases mais isoladas. As fases coloridas foram analisadas por de Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (Field Emission Scanning Electron Microscope-FE-SEM) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (high-resolution transmission electron microscope - HR-TEM/EDS), sendo ambos microscópios com espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (energy-dispersive X-rayspectrometer- EDS). Somente após esse procedimento as amostras foram moídas e novamente analisadas por XRD, Raman FE-SEM e HR-TEM, tal como explicado na Figura 9.

Com as análises de FE-SEM/EDS é possível observar as superfícies dos minerais, através de imagens ampliadas com resolução em escala nanométrica (até 50nm), a pressão variável. Funciona basicamente com a incidência de um feixe eletrônico sobre uma amostra condutora, o feixe eletrônico fixa um ponto e escaneia toda superfície. A emissão de sinais é produzida como resultado da interação do feixe eletrônico com a amostra resultando em elétrons reto dispersados, elétrons secundários e raios X.

Todos os procedimentos de preparação (incluindo sombreamento com carbono, ouro, paládio) e análises foram desenvolvidos nas dependências da *Rede de Infraestruturas de Apoio á Investigación e ao Desenvolvimento Tecnológico* (RIAIDT), da Universidad de Santiago de Compostela – Espanha, com o objetivo de estudar os minerais e materiais amorfos presentes nos sedimentos das drenagens, com um FE-SEM da Zeiss Model ULTRA plus, com composição de carga e tal como publicado em anteriores estudos (SILVA et al., 2010a; SILVA et al, 2011a,b,c,d; OLIVEIRA et al., 2011a,b). Esse equipamento possibilita estudar especialmente as morfologias e composições químicas aproximadas tanto dos minerais como das fases amorfas de até 50nm com boa qualidade de resolução de imagem e obtenção da composição química aproximada mediante EDS. Considera-se aproximada pois o EDS não possui resolução para quantificar elementos de baixo peso atômico, como H, Li, Be, B, C, N, O, e F.

Para partículas inferiores a 50nm foi necessário utilizar a HR-TEM/EDS, (da JEOL, modelo 2010F de 200 keV) e fonte de iluminação, com feixe eletrônico que é

dirigido e focalizado mediante lentes eletromagnéticas. A realização deste processo é no interior de uma coluna, em condições de alto baleiro, de modo que os elétrons acelerados sigam trajetórias retas, salvo que se inter-relacionam com os átomos presentes na amostra. No choque dos elétrons com os átomos da amostra faz com que estes percam velocidade e variem a sua trajetória. Os elétrons que não chocam com a amostra projetam-se sobre uma tela fluorescente. Quando se forma a imagem, as áreas que mais desviam os elétrons apareceram mais escuras (seja por solapamento de partículas ou por elementos de elevado peso moleculares), comparadas com as que desviam menos (estando bem dispersadas e caso não contenham elementos atômicos pesados). No emprego desta técnica analítica, visou-se estudar nanominerais e nanoestruturas de até 0,1nm. Estas análises foram realizadas tanto no *Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS*, desde que retiradas às frações magnéticas, as quais foram desdobradas no *Centro de Apoio Científico e Tecnológico á Investigación– CACTI da Universidad de Vigo*. Para a identificação de partículas amorfas e estudo detalhado dos planos das partículas cristalinas foi utilizado difração de elétrons padrões em área selecionada (selected área electron diffraction - SAED) ou difração de micro modo (microbeam diffraction - MBD), de modo que os espaçamentos foram comparados com o International Centre for Diffraction Data (ICDD) inorganic compound powder diffraction file (PDF). Com isso é possível identificar as fases cristalinas e, assim distinguir entre fases de similares morfologias e fórmulas químicas (ex.:goethita e hematita).

### 3.2 Difração de Raios-X (XRD)

Na difração de Raios-X é estudado a estrutura cristalina e molecular presente nas fases sólidas. Nos últimos anos devido aos desenvolvimentos de uma grande quantidade de acessórios que podem ser acoplados, tornou-se uma ferramenta de grande interesse por parte da comunidade científica fazendo com que ao DRX seja de grande versatilidade. Para tal análise as representativas porções das drenagens coletadas foram raspadas superficialmente, tal como descritas anteriormente e, posteriormente foram trituradas, para então serem estudadas separadamente por XRD, via um difratômetro Siemens modelo D5005 com radiação Cu K $\alpha$  e um detector de cintilação na *Rede de Infraestruturas de Apoio á Investigación e ao Desenvolvimento Tecnológico (RIAIDT), da Universidad de Santiago de Compostela*

– *Espanha*. O padrão de XRD foi registrado ao longo de  $2\theta$  e um intervalo de  $2 - 65^\circ$ , com um tamanho de passo de  $0,02^\circ$  e com um intervalo de contagem a cada 3 segundos por etapa.

### 3.3 Espectrometria Raman

Recentemente muitos estudos científicos, sobre pesquisas das propriedades estruturais de diferentes minerais e partículas presentes em subprodutos de carvões, vêm utilizando a Espectrometria Raman, (RIBEIRO et al., 2010; SILVA et al., 2010a; SILVA et al., 2011c; QUISPE et al., 2012) por ser uma técnica não-destrutiva, possibilitando repetições e utilização da mesma amostra para análises posteriores que quase sempre alteram as amostras seja por variações de pressões ou temperatura (ex.: microscopias e DRX). Trata-se de uma poderosa ferramenta de caracterização de materiais, particularmente nesta dissertação, possibilitou focar inclusive os minerais minoritários presentes nas amostras após serem moídas. Esta técnica foi crucial, afinal muitos desses minerais não são bem detectados por XRD devido à baixa eficiência da técnica para fases com concentrações inferiores a 2%. Este aparato é especialmente útil nos casos em que a XRD não forneça informações estruturais satisfatórias, devido à elevada concentração de material vítreo existente nas amostras avaliadas ou de picos intensos como no caso do quartzo que acabam “mascarando” os resultados minoritários. Por tanto, a técnica de espectrometria Raman é uma das mais versáteis, capaz de identificar e caracterizar, de maneira não destrutiva, as estruturas químicas dos sedimentos em estudo, sejam cristalinos ou amorfo, através da frequência transmitida pela irradiação de laser no sistema em estudo. Para esta analítica se utilizou o equipamento Renishaw modelo RA 100, acoplado a um microscópio óptico (da Oxford, UK), equipado com uma excitação de laser com 785nm e, a micro-sonda unida a diferentes lentes (4x, 20x e 50x) que permitem a focagem do feixe de laser entre 10  $\mu$ m e 200  $\mu$ m na amostra. A potência nominal da fonte de excitação é de 150 mW e foi usada uma potência de laser de 10%. O outro espectrómetro utilizado foi um micro Raman espectrómetro RenishawInVia, acoplado a um microscópio Leica DMLM (UK) com lente de longo alcance de 5x, 20x, 50x e 100x do detector. Foi utilizado 514nm do laser como fonte de excitação. A potência do laser nominal foi de 350 mW. O microscópio inclui um Prior Scientificmotorizado (XYZ) controlado com um joystick.

Todas as preparações e análises desenvolvidas por Raman, foram realizadas no *Departamento de Química Analítica da Universidade do País Basco (EHU/UPV), Bilbao, – Espanha*. Todos as interpretações dos resultados foram realizados por comparação com os espectros padrões da e-Visaere e-Visnich (CASTRO et al., 2005; MAGUREGUI et al., 2010) e, também da data base online de Downs (2006).

### **3.4 Extração sequencial das fases majoritárias**

Considerando que muitas das fases minoritárias são encapsuladas por fases majoritárias, foi necessário aplicar extrações sequenciais, das fazes obtidas após raspagens superficiais dos sedimentos, com o objetivo de compreender detalhadamente as composições mineralógicas frente a distintos elementos associados às mesmas. Afinal tais fases podem conter elementos carcinogênicos, descritos na discussão da presente dissertação, devendo então ser estudadas em detalhes. Esse procedimento proporciona o entendimento das associações existentes entre os elementos minoritários associados com as fases minoritárias oriundas das reações descritas na revisão bibliográfica e, por tanto, foram avaliadas durante os procedimentos descritos a seguir, em triplicata:

a) Extração da fração solúvel em água e acetona: Aproximadamente 20 gramas (g) de amostra foi mesclado com 100mL de água Mili-Q. Sequentemente a amostra foi homogeneizada em ultrassom, em ausência de luz, para então posteriormente ser centrifugada (3.000 rpm, durante 10 minutos) e filtrada. Após a extração as fases retidas no filtro foram secas com acetona para então acelerar a secagem e, conseqüentemente terminar de extrair fases solúveis em dissolventes polares. Após separação, as fases líquidas contendo as frações solúveis e as fases sólidas, foram secas em estufa a 20°C constante, favorecendo assim a cristalização das fases minoritárias. Após isso, pequenas frações foram estudadas por DRX, Raman e o restante suspensas em hexano ultrapuro e pipetadas em grades de Cu ou Au (dependendo das fases em estudo) e, após a evaporação do hexano, foram analisadas por FE-SEM/EDS e HR-TEM/SAED/MBD/EDS;

b) Extração da fração pobremente ordenada de Fe e Al: Adicionou-se 6mL de oxalato amônio sob um gramo de cada uma das frações anteriores para então serem homogeneizadas com ultrassom, em ausência de luz e posteriormente

foram centrifugadas (a 3000rpm durante 15 minutos) e filtradas. Repetiu-se os procedimentos descritos anteriormente para os dois sólidos serem estudados por Raman, FE-SEM, HR-TEM/SAED/MBD/EDS;

c) Extração de fases altamente ordenadas: ácido oxalato amônico seguindo os procedimentos descritos por Kumpulainen et al. (2007) e a extração sequencial publicada por Dold (2003) foi aplicado as extrações e fases sólidas obtidas na etapa anterior. Resumindo, nesse procedimento, é adicionado acetato de  $\text{NH}_4$  (0,2M) em pH 4.5 e agita-se durante duas horas a temperatura de 80°C. Posteriormente as misturas são filtradas e tanto as partes sólidas como as líquidas são secas a 20°C, em estufa, para então serem suspensas em tolueno e pipetadas sobre grade de Au, e então analisar mediante HR-TEM/SAED/MBD/EDS.

d) Extração de fases orgânicas remanescentes: Após os três procedimentos anteriores, adicionou-se 1mL di-metil sulfóxido (DMSO) em cada uma das frações obtidas, em ausência de luz e constante agitação mecânica durante 24 horas. As frações solúveis foram acrescida de 10mL de água Milli-Q para então ser liofilizada e estudadas por HR-TEM/SAED/MBD/EDS mediante suspensão em hexano e pipetadas em grades de Au.

### 3.5 Composição Química

As análises de composição química foram determinadas com Espectrometria de Massa com fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS da Perkin Elmer modelo Elan 9000), em um modo de contagem de impulsos (três pontos por pico), para determinar Al, As, Fe, K, Na, Ba, Mg, Mn, Ti, V, Zn, Ag, Co, Li, Mo, Ni, Se, Sn, W, B, Cr, Cu, Pb, e Sr presentes nas amostras dos sedimentos das drenagens. A análise por ICP-MS foi levada a cabo em cada amostra seguindo o protocolo proposto via extração ácida de 0,5g de sedimento com 20mL de  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  (Tracepur, Merck) com ultrassom (Marca: Bandelon- Sonopuls Ultrasonic Homogenizer modelo aHD2070) durante seis minutos, seguindo as recomendações de Fdez-Ortiz et al., (2009). Após a extração as amostras foram filtradas em filtro de 0,45 $\mu\text{m}$  e devidamente diluído em água Milli-Q. Os padrões internos (Be, Sc, In, e Bi) foram adicionados para as amostras diluídas tal como proposto por Fdez-Ortiz et al., (2009). Soluções de calibração e padrões internos foram comprados da Alfa Aesar. Brancos foram processados de forma semelhante. Todas as alíquotas foram

guardadas a 4°C e analisadas dentro de 24 horas. O argônio (99,999%), utilizado nas medições por ICP-MS foi fornecido pela Praxair.

Todos os procedimentos de digestão dos sedimentos foram desenvolvido no Laboratório de Estudos Ambientais de Desenvolvimento Nanotecnológico do Unilasalle, para então, posteriormente serem analisados por ICP-MS em colaboração com o Departamento de Química Analítica da Universidade do País Basco (EHU/UPV), Bilbao, Espanha. A técnica de ICP-MS é bastante seletiva em relação as interferências espectrais, se comparado com ICP OES, no entanto a técnica de ICP-MS é mais susceptível às interferências físicas e o conteúdo de sólidos totais dissolvidos na solução da amostra deve ser no máximo 0,2%, o que não implica em erros analíticos se considerados a ampla experiência da colaboração científica nessa área de pesquisa. Embora as interferências físicas não sejam tão severas em ICP OES, esta tem a desvantagem da menor sensibilidade (os limites de detecção são da ordem de  $\text{mg g}^{-1}$  e  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), e , por tanto, optou-se por não utilizar essa técnica. Almejando evitar erros resultantes de contaminação, os frascos utilizados para conter as amostras foram descontaminados mediante contato com solução de  $\text{HNO}_3$  10% (v/v) durante 48 horas e após isto, lavados com água destilada e deionizada. Os frascos de teflon utilizados para a decomposição das amostras foram descontaminados pela adição de mistura contendo 7mL de  $\text{HNO}_3$  destilado e 2 mL de HF e aquecimento a 160°C durante 4 horas. A vidraria empregada foi descontaminada pelo contato com solução de  $\text{HNO}_3$  10% (v/v) durante 24 h e posteriormente lavada com água destilada e enxaguada com água deionizada para então ser utilizada.

### 3.6 Análises Estatísticas

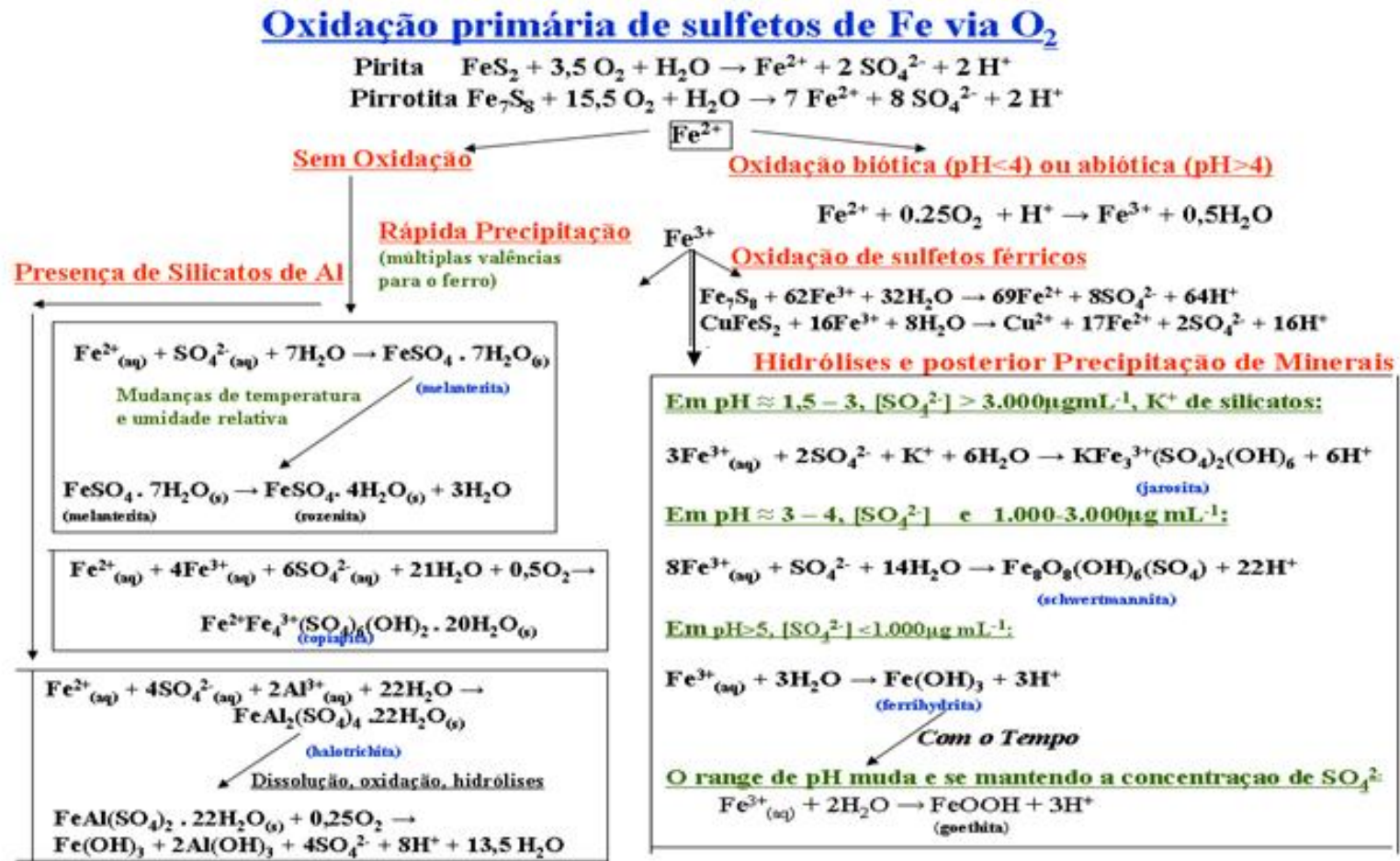
O conjunto de dados consistiu em uma matriz com as concentrações dos elementos nas colunas (24) e as amostras de sedimento em linhas (11). O tratamento de dados foi realizado por meio de diferentes ferramentas quimiométricas (análise de correlação e análise dos principais componentes, PCA-Principal component sanalysis). Sendo que as PCA foi realizada por meio do programa: The Unscrambler Program (v. 9,2 Camo, Oslo, Noruega).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A grande variabilidade da composição mineralógica e química descrita na presente dissertação exemplifica, uma das complexas questões necessárias para a recuperação dessa área de mineração de carvão.

Na Figura 10 ilustra-se a formação mineralógica teórica dependendo das condições do meio (pH, oxidação de sulfetos, concentrações de sulfatos e cátions, etc.). Entretanto, essa ilustração não exemplifica as fases amorfas extremamente abundantes nos sedimentos das drenagens estudadas, observar anexo A. Com isso, pode-se confirmar que a indústria carbonífera em Santa Catarina, devido à demanda, a automação dos processos e às novas técnicas capazes de obter maior eficiência na lavra e processamento de carvão, movimentam grandes proporções de minerais, originam-se fases secundárias, altamente solúveis em pHs ácidos. Durante a coleta dos materiais notou-se que os resíduos indesejáveis, após os beneficiamentos, ricos em sulfetos oxidam-se gerando drenagens com baixos valores de pH e contendo altas concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  e outros elementos solubilizados. Além desses inconvenientes, a quantidade de sólidos dissolvidos também são bastante elevados, sendo que com o passar do tempo, ocorre o fenômeno da infiltração e percolação através do corpo da drenagem e, a consequente contaminação das águas subterrâneas.

Figura 10: Diagrama simplificado do processo de oxidação de sulfetos e formação de fases secundárias.



Fonte: Autoria Própria, 2012.

## 4.1 Mineralogia

A Tabela 4 ilustra os resultados de DRX e Raman para as fases detectadas presentes nas amostras de sedimentos de drenagens coletadas na área carbonífera de Santa Catarina, após serem trituradas, comparando tais fases com os valores de pH, pode-se ratificar que a teoria expressada na Figura 10 não é totalmente acertada, porém extremamente explicativa para o entendimento geral de tais drenagens. Cabe salientar que, tal como expresso na Tabela 4 após moer as amostras as fases primárias majoritárias, contidas nos sedimentos das drenagens como caulinita, quartzo e rutilo acabaram “mascarando” os resultados mineralógicos correspondentes a formação de minerais secundários como o gesso, goethita, gesso, hematita, jarosita, e outros detalhadamente descritos na Tabela 5, resultantes das águas ácidas. Adicionalmente todos estes minerais foram detectados de acordo com as extrações sequenciais aplicadas (Tabela 5).

Tabela 4. pH no momento da coleta e mineralogia dos sedimentos após moídos, identificados por Espectroscopia Raman e DRX.

<b>Sediment</b>	<b>Raman Spectroscopy</b>	<b>XRD</b>	<b>pH</b>
<b>SD1</b>	Quartzo, goethita,amazonita, carvão	Quartzo, goethita, caulilita	5,6
<b>SD2</b>	Quartzo, goethita, hematite, calcita	Quartzo	6,1
<b>SD3</b>	Goethita, jarosita, calcite, carvão	Goethita	4,8
<b>SD4</b>	Quartzo, goethita, carvão, jarosita	Quartzo, goethita, caulilita, albita, gismondina , microclina	4,3
<b>SD5</b>	Quartzo , goethita, carvão, barita, caulinita	Quartzo, goethita, caulinita, jarosita	5,7
<b>SD6</b>	Goethita, jarosita, anidrita	Jarosita, Goethita, Gesso	4,5
<b>SD7</b>	Quartzo, rutilo, albita, jarosita	Quartzo, caulinita, muscovita	3,6
<b>SD8</b>	Quartzo, goethita, rutilo	Quartzo, caulinita, jarosita	4,1
<b>SD9</b>	Quartzo, goethita, gesso, jarosita	Quartzo, caulinita, microclina	4,3
<b>SD10</b>	Quartzo, goethita, rutilo, hematita	Quartzo, goethita, jarosita, gesso	4,6
<b>SD11</b>	Quartzo, goethita, gesso	Goethita, jarosita, gesso	4,9

Fonte: Autoria própria, 2013.

Na Tabela 5, constam os resultados obtidos pelas raspagens e extrações sequencias e, com isso ratifica-se a abundante formação de minerais secundários nos 2mm da superfície dos sedimentos. Tais resultados não teriam sido facilmente detectados caso os sedimentos houvessem sido moídos sem que se separassem tais fases e, conseqüentemente não se obteria uma detalhada geoquímica de tais sedimentos e suas relações com os elementos danosos ao ambiente e a saúde. Relacionando as Tabelas 4 e 5, observa-se que os silicatos facilmente alteráveis, presentes primariamente nos sedimentos das drenagens, (ex.: caulinita, gismondina, microclima e muscovita, Tabela 3), contribuem na amortização do pH através de suas dissoluções, reações que tal como descritas no referencial teórico, estão associadas ao consumo de  $H^+$ , resultando em mudanças químicas tanto na fase líquida como na fase sólida da drenagens. Tais resultados são similares também aos descritos por Silva et al., 2011a,b,c avaliando os resíduos do beneficiamento do carvão catarinense. Por outro lado, a presença de sulfetos, especialmente os de Fe, nos sedimentos estudados, não indica necessariamente que ocorrerá a geração de ácido, pois esta pode ser inibida, ou seus produtos modificados pela reação com outros componentes alcalinos do próprio ambiente, que atuam como agentes de neutralização (OLIVEIRA et al., 2012a; SILVA et al., 2011b). Adicionalmente as argilas facilmente alteráveis em pHs ácidos são facilmente dissolvidas promovendo uma maior atividade catiônica e aniônica nos efluentes favorecendo a formação de minerais como jarosita e principalmente fases amorfas de Fe e Al, que foram capazes de absorver elevadas proporções de elementos minoritários como Ag, As, B, Cu, Cr, Li, Se, Sn, Zn, entre outros, tal como descrito no posterior tópico da presente dissertação.

Basicamente, nota-se três grupos de reações que são importantes em termos de seus efeitos sobre a geração de ácido e seus produtos, que são as seguintes:

- Reações com carbonatos;
- Reações com alumino-silicatos;
- Reações com formação de oxi/hidróxidos e sulfatos ácidos relativamente solúveis em baixos valores de pH.

Na Tabela 5 pode-se constatar a elevada variedade das fases cristalinas e confirmar a presença de fases amorfas, estas detectadas especialmente por DRX e

Raman. Sendo que a DRX, tal como exposta no anexo foi extremamente importante para detectar a abundancia das fases amorfas que mascararam muitas vezes as fases cristalinas minoritárias, porém, como é conhecido, essa técnica não é capaz de identificar as estruturas não cristalinas e, por tanto, confirma-se a importância da metodologia descrita na presente dissertação utilizando microscopias avançadas e Raman. As drenagens 3, 4, 5, 10, 11 apresentaram uma elevada proporção de material amorfo, tal como demonstram os difratogramas, no anexo A na presente dissertação, e, coincidentemente também foram às amostras com maiores adsorções de elementos potencialmente danosos ao ambiente e a saúde humana. Este dado é de extrema importância para a físico-geoquímica dos sedimentos de DMC para a formação da base de dados, para posteriores estratégias de recuperação de tais ambientes.

Os minerais mais comuns nos sedimentos das DMC estudado, em ordem decrescente de abundância, são: o quartzo, caulinita, gesso, microclina e moscovita de acordo com as investigações de DRX, Raman, HR-TEM/SAED/MBD/EDS e FE-SEM/EDS. Sendo o gesso, barita, anidrita e jarosita (Tabela 5), as fases de sulfato mais proeminentes. Porém, numerosas espécies acessórias, tais como óxidos de ferro, calcita, rutilo, albita e gismondina também foram identificados. Adicionalmente certo número de minerais contendo pequenas quantidades de Fe, como uma impureza, como esfalerita, rutilo, barita, gesso, anatásio e dolomita foram detectados por FE-SEM/EDS. Entretanto devido à elevada concentração de Fe, cabe destacar que este metal mesmo sendo essencial para o corpo (por exemplo, na síntese de hemoglobina de eritrócitos, reações de oxidação/redução, e de proliferação celular), enquanto acumulado provoca a disfunção de órgãos através da produção de espécies reativas de oxigênio (KOHGO et al., 2008), podendo ocasionar estresse oxidativo, além de envelhecimento e degeneração do sistema nervoso central (SCHIPPER, 2004). Além de que no sistema cerebral, pode também contribuir para a patogênese da neurodegeneração, promovendo dano oxidativo, por exemplo, doença de Alzheimer e de Parkinson (KAUR; ANDERSON, 2004).

As condições de mineralogênese têm afetado a reatividade dos sulfetos, silicatos, carbonatos, óxidos e outros minerais tradicionalmente presentes em resíduos dos carvões minerais catarinenses, interferindo no balanço sólido-líquido dos depósitos, e, com isso, vem comprometendo o balanço ecológico dos recursos hídricos, com potencial para incorporar elementos tóxicos na cadeia trófica ao redor

dos depósitos. Com isso destaca-se os pontos específicos de preocupação ambiental:

- uma forte tendência de biodisponibilidade de  $\text{SO}_4^{2-}$ , alumínio, boro, cálcio, zinco, ferro e outros elementos;
- altos níveis de contaminação por material particulado contendo inclusive elementos radioativos e nanopartículas;
- os solos e os cursos hídricos circundantes a estas minerações, evidentemente, apresentam sinais de contaminação, gerando consequências negativas para animais e, por decorrência para os habitantes da região estudada.

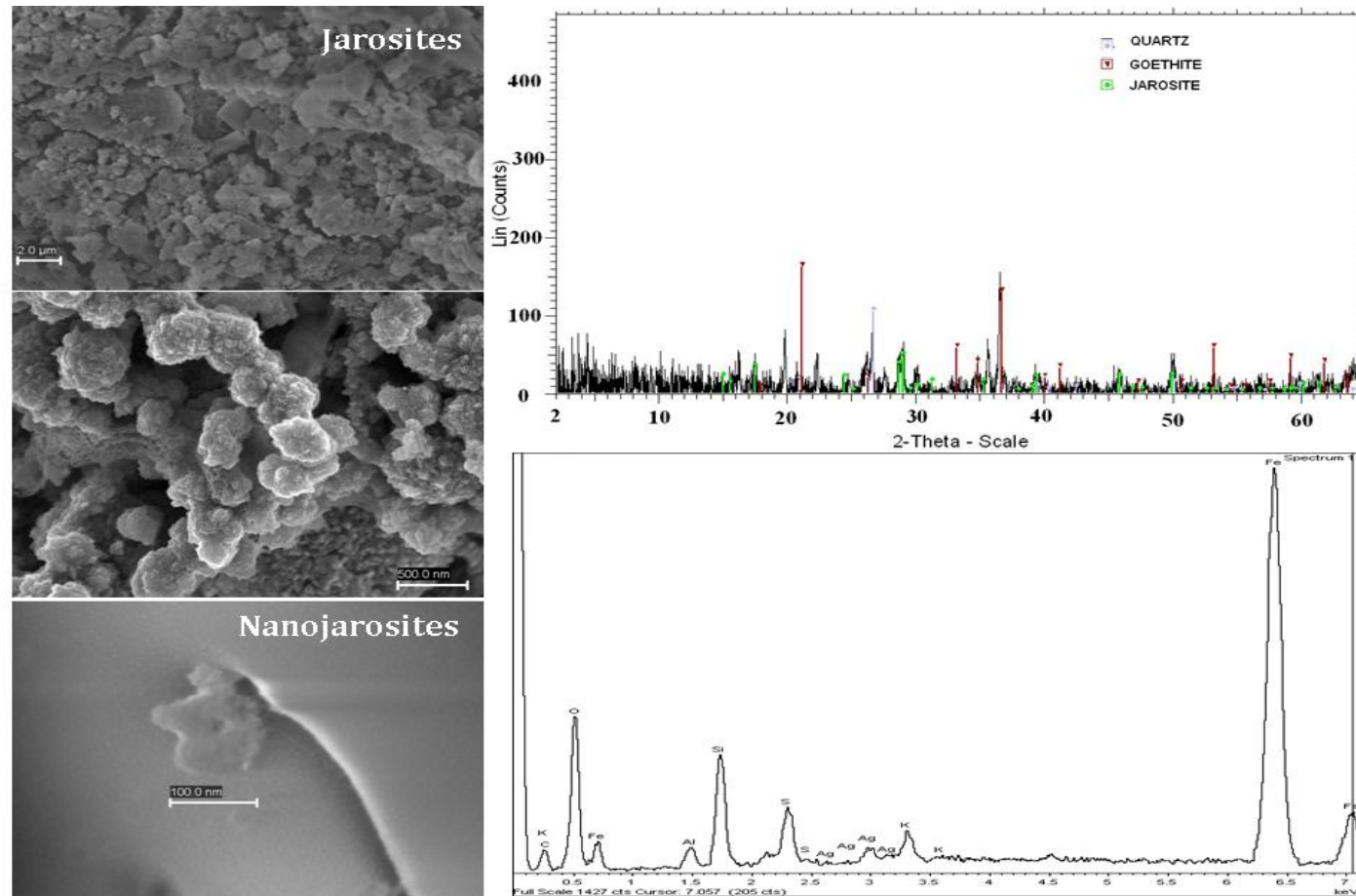
Tabela 5: Minerais detectados após as raspagens e extrações sequenciais das mesmas.

	SD1	SD2	SD3	SD4	SD5	SD6	SD7	SD8	SD9	SD10	SD11
<b>Silicatos</b>											
Quartzo, $\text{SiO}_2$	X	X		X	X		X	X	X	X	X
<b>Argilas</b>											
Caulita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	X	X		X	X		X	X	X		
Albita, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$		X		X			X				
Microclina, $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	X	X		X				X	X		
Muscovita, $(\text{Ba},\text{K})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$				X			X				
Zircon, $\text{ZrSiO}_4$				X			X				
<b>Sulfetos</b>											
Galena, $\text{PbS}$									X		
Marcasita, $\text{FeS}_2$				X			X				
Pirita, $\text{FeS}_2$				X							
Pirrotita $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$										X	
Esfalerita, $\text{ZnS}$									X		
<b>Carbonatos</b>											
Calcita, $\text{CaCO}_3$									X		
Dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$		X	X								
Siderita, $\text{FeCO}_3$			X								
<b>Fosfatos</b>											
Brushita, $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				X			X				
Monazita, $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th}, \text{Nd}, \text{Y})\text{PO}_4$				X			X				
<b>Sulfatos</b>											
Anidrita, $\text{CaSO}_4$				X							

Barita, $\text{BaSO}_4$						X	X				
Butlerita, $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		X	X		X	X			X		
Calcantita, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$									X		
Epsomita, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$						X		X	X	X	X
Hexahidrita, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$						X		X	X	X	X
Gesso, $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			X			X	X				X
Jarosita, $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$			X	X	X	X	X	X		X	X
Melanterita, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$			X		X	X					
Natrojarosita, $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$			X			X					
Schwertmannita, $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2$				X						X	
Rozenita, $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			X			X		X		X	X
<b>Óxidos e hidróxidos</b>											
Brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_3$			X								
Hematita, $\text{Fe}_2\text{O}_3$	X	X		X				X	X	X	
Goethita, $\text{Fe}(\text{OH})_3$	X	X	X	X	X	X		X	X		X
Gibbsita, $\text{Al}(\text{OH})_3$		X	X					X	X	X	
Rutilo, $\text{TiO}_2$							X			X	
<b>FASES AMORFAS</b>	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

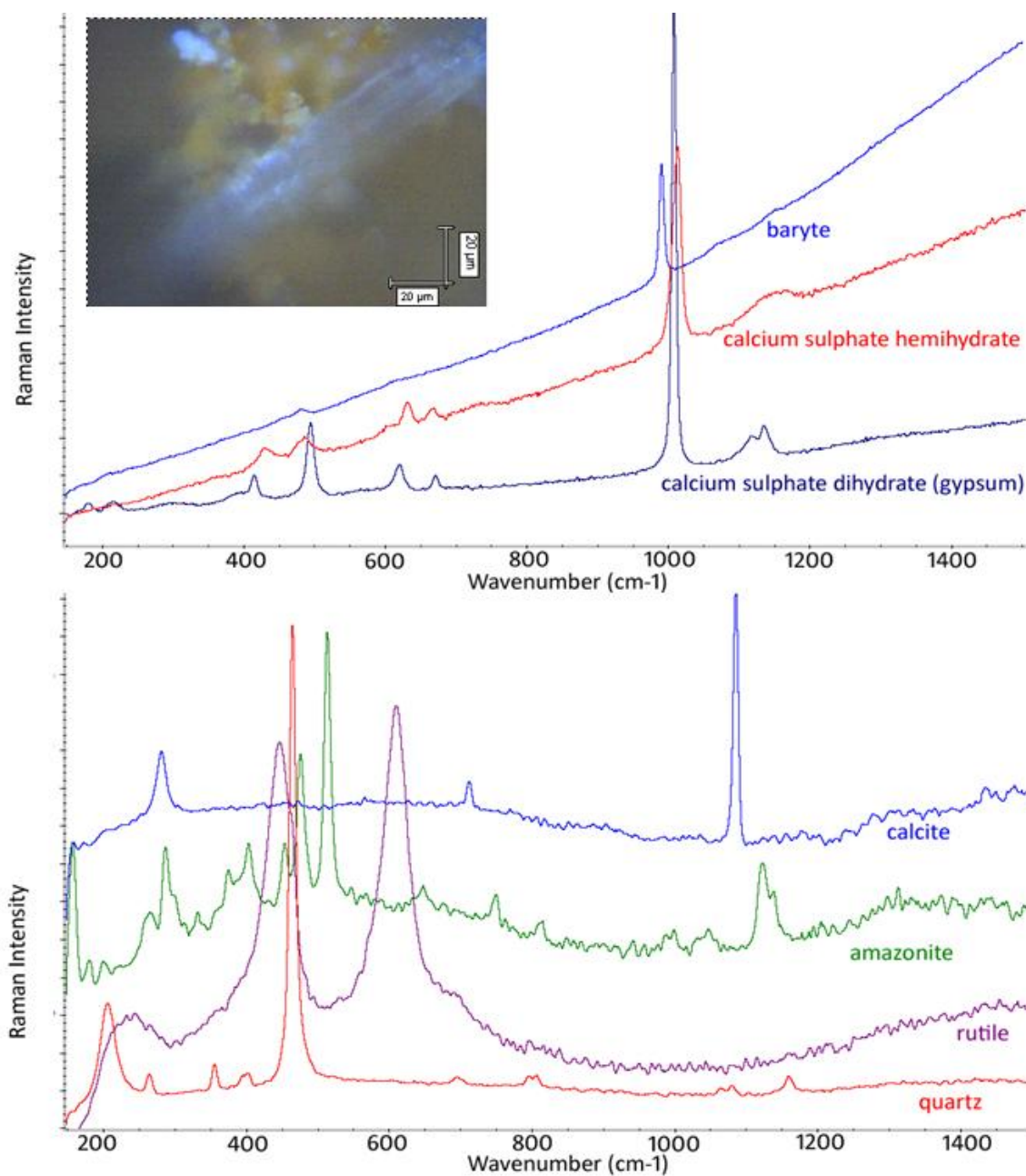
Fonte: Autoria Própria, 2013.

Figura 11: Minerais dos sedimentos de drenagens. Imagens de FE-SEM/EDSe DRX das jarositas e nanojarosita contendo Ag e alumino-silicatos amorfos.



Fonte: Autoria própria, 2013

Figura 12: Raman espectros (laser de 514 nm) dos sulfatos, calcita, amazonita e óxidos de ferro (goethita hematita e magnetita) encontrado nas amostras.



Fonte: Autoria própria, 2013.

Tal como indicado na revisão de literária, a utilização de água, durante a mineração e beneficiamento do carvão mineral em conjunto com exposição atmosférica promove a oxidação de sulfeto (DEVASAHAYAM, 2006). Pirita é conhecida por ser sulfeto de ferro mais abundante em minerações de carvões e ao reagir com a água e oxigênio dissolvido gera sulfatos de ferro e hidróxidos (SILVA et al., 2011b). Sendo que a oxidação desse mineral pode liberar para o meio ambiente os poluentes traços, tipicamente As, Hg, Se ou Pb entre outros, contidos na estrutura cristalina da mesma (FINKELMAN, 1994). Jarosita e schwertmannita foram ambientalmente relevantes porque segundo as análises de HR-TEM/SAED/EDS, elementos como Pb, As e Cr estiveram assimilados dentro de suas estruturas. Semelhantes resultados foram anteriormente relatados por outros autores (SIMONA et al. 2004). Suas capacidades elevadas de adsorção em drenagens ácidas foi abordada por vários autores (HOCELLA et al, 2008; CRAVOTTA, 2008), especialmente quando cristalizados em formas nanométricas. No entanto, o efeito sinérgico do competidor ou co-sorção entre espécies oxiônicas e catiônicas de diversos metais continua a ser resolvido. Esta questão tem sido abordada, em estudos anteriores que tratam do comportamento de contaminantes no meio ambiente (GRÄFEET al., 2008). Na presente pesquisa, finos grãos com variáveis proporções de  $\text{Cr} > \text{Fe}$  e  $\text{Fe} > \text{Cr}$  também foram encontrados nos agregados de jarosita e também de melanterita, natrojarosita, schwertmannita e principalmente de hematita. Esse comportamento é facilmente justificável devido que certa proporção do sulfatos  $\text{Fe}^{3+}$  (como jarosita) pode originar sulfatos de  $\text{Fe}^{2+}$  (por exemplo, melanterita e ourozenita) presentes nos sedimentos das drenagens, além de hematita, devido à oxidação de sulfetos de Fe, sulfatos, e carbonatos, bem como algumas desidroxilações de goethita e lepidocrocita (WAANDERS et al., 2003). A ocorrência de jarosita normalmente esteve associada com gesso devido suas similares características de formação de pH e Eh.

Melanterite foi uma das fases mais comuns de sulfato encontrada nos sedimentos das drenagens e em diversos momentos das análises de FE-SEM/EDS observou-se que este mineral, normalmente formados em blocos ou como estalactites, desidrata a ourozenita devido ao elevado vácuo desse microscópio, o que pode ser também interpretado como algo normal na natureza, como por exemplo, ao haver o aumento da temperatura e(ou) diminuir a umidade relativa. No presente estudo, ambos minerais geralmente, contiveram menores proporções de Cu e Zn.

A primeira etapa da extração sequencial permitiu extrair e estudar principalmente cátions e sais solúveis incluindo grandes proporções de gesso e fases amorfas presentes nas amostras enquanto que a segunda etapa da extração permitiu dissolver óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  como ferridrita e schwertmannita, as quais foram analisadas por HR-TEM/SAED/MBD/EDS sob grade de Au. Enquanto que a fase 2 (para estruturas pobremente ordenadas), desempenhou um papel importante na identificação de nanominerais mediante HR-TEM/SAED/EDS, como no caso da nanohematita (retida em fase sólida após filtração da fase solúvel) mostrando agregados ricos em Fe, mas contendo também Cr, devido ao seu semelhante raio iônico ( $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,645 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Cr}^{3+}) = 0,61 \text{ \AA}$ ) e mesma carga, com isso a substituição de Fe por Cr na estrutura de cristais de ferro (hidróxidos e óxidos) é racional. Com isso, pode-se afirmar que a formação de óxidos e hidróxidos de Fe e de Al podem afetar significativamente a geoquímica de metais alterando a dissolução redox-sensível de diversos elementos (Ha et al., 2008), principalmente em fases dentríticas e amorfas.

A terceira etapa de extração sequencial permitiu identificar os óxidos e hidróxidos de Fe com estruturas cristalinas altamente ordenadas como magnetita e goethita (após a cristalização da fase extraída), antes então encapsulados quase sempre por fases amorfas. Tal performance possibilitou ratificar a reatividade de tais óxidos frente a elementos tóxicos como As, B, Cr, F, Hg, Ni, Pb, U, Th, entre outros devido as elevadas proporções detectadas mediante EDS. Similares resultados foram previamente divulgados por outros autores de cinzas de carvões (QUISPE et al., 2012; SILVA et al., 2012). Por tanto, baseando-se nos resultados de extrações sequenciais descritos nessa dissertação, pode-se ratificar que o procedimento desenvolvido é extremamente importante para identificar as fases amorfas e as mineralógicas minoritárias e, assim, entender as interações desses compostos com elementos potencialmente danosos ao ambiente a saúde humana. Afinal minerais como óxidos de Fe como hematita, magnetita e goethita são altamente insolúveis em pH neutro, além de nanométricos, o que implica que os sedimentos de drenagens ao secarem proporcionam uma estabilização de diversos elementos devido as propriedades de “concretização” de tais minerais, porém caso sejam transportados, por ação de ventos, e, conseqüentemente respirados podem implicar em riscos ocupacionais para a população e animais circundantes.

## 4.2 Composição química e descrição estatística dos componentes

Os dados de concentração de todo conjunto obtido por ICP-MS está resumida na Figura 13 sob a forma de Box-Whisker. As concentrações dos elementos presentes nas amostras consideradas neste estudo estão apresentadas na tabela 6.

Tabela 6: concentração e variação dos elementos presentes nas amostras

Elemento	Mínimo (mg.kg <sup>-1</sup> )	Máximo (mg.kg <sup>-1</sup> )
Fe	2.206	164.693
Al	547	60.494
Na	207	1.120
K	51	3.365
Mg	24	209
Ba	37	145
Zn	29	84
B	14	30
Sr	4	22
Mn	3	88
Co	0,3	4,3
Li	4	10
Cu	0,4	23
Se	1	3,9
Sn	1	4,7
Ni	0,5	6
Pb	0,5	57
Ti	0,5	113
Ag	0,5	0,3
W	0,5	1
Mo	0,5	9
As	0,5	25
V	0,5	43

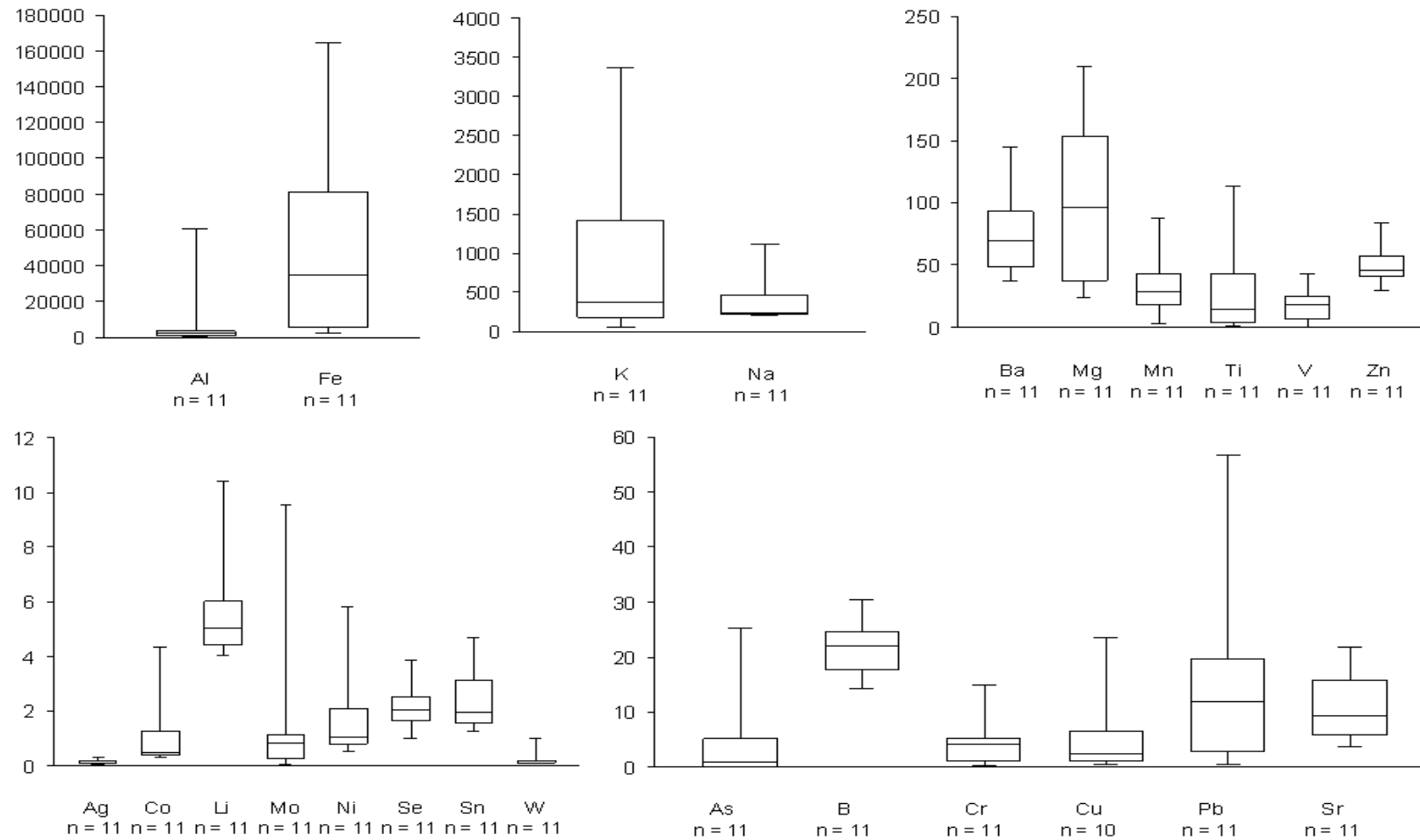
Autoria Própria, 2013.

A distribuição espacial de Al (exceto SD6), Ag, B, Li, Mg (exceto SD5), Mo, Na (exceto SD6), Se e Sn é semelhante. Cu e Ni mostram tendências semelhantes em relação à sua distribuição espacial com máxima no local de amostragem de SD8, SD5 e SD6. Os sedimentos SD10 e 11 contêm uma maior concentração de arsênio, enquanto que os sedimentos SD5, SD6 e SD3 apresentam maiores concentrações Cr, Cu e Zn respectivamente.

O silício está presente majoritariamente como o quartzo (muitas vezes fixado pela matéria orgânica), fases amorfas e em argilas como feldspato, assim como o

alumínio e potássio. O cálcio está presente nos carbonatos como calcita, além de minerais secundários sulfatados. O ferro ocorre tanto como sulfetos, assim como em múltiplas associações em argilas, carbonatos e minerais secundários sulfatados. A geoquímica dos elementos majoritários pode, portanto, ser utilizada para documentar a variação mineralógica, podendo assim ajudar a estabelecer as associações de minerais majoritários com seus respectivos elementos-traço presentes em suas estruturas cristalinas estudadas mediante a combinação de DRX, Raman, FE-SEM/EDS e HR-TEM/SAED/MBD/EDS.

Figura 13: Gráfico de barras das concentrações dos elementos ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) encontrado em todas as amostras estudadas.



Fonte: Autoria Própria, 2013.

O bário foi detectado majoritariamente nas amostras de carvões estudadas apenas como barita ( $\text{BaSO}_4$ ), Figura 12, e quase sempre o cálcio e o estrôncio ocorreram como impurezas nesse mineral, assim com outros elementos (ex: alumínio, chumbo, ferro e silício). Um fato interessante foram os resultados dos testes de lixiviamento de carvões catarinenses apresentados por Oliveira et al., 2012b, onde amostras com pH parcialmente neutro houve maior mobilidade de bário, afinal segundo tais autores, este também pode se encontrado como sais organometálicos relativamente solúveis em água. Entretanto apesar de estar presente em elevadas concentrações, o bário teve baixa mobilidade (0,14-0,82 mg/L) nos testes realizados devido a baixa solubilidade da barita, tal como reportado em anteriores estudos. De posse a estes resultados, pode-se ratificar que o bário se trata do metal alcalino terroso de menor preocupação ambiental, para as amostras de DMC em estudo.

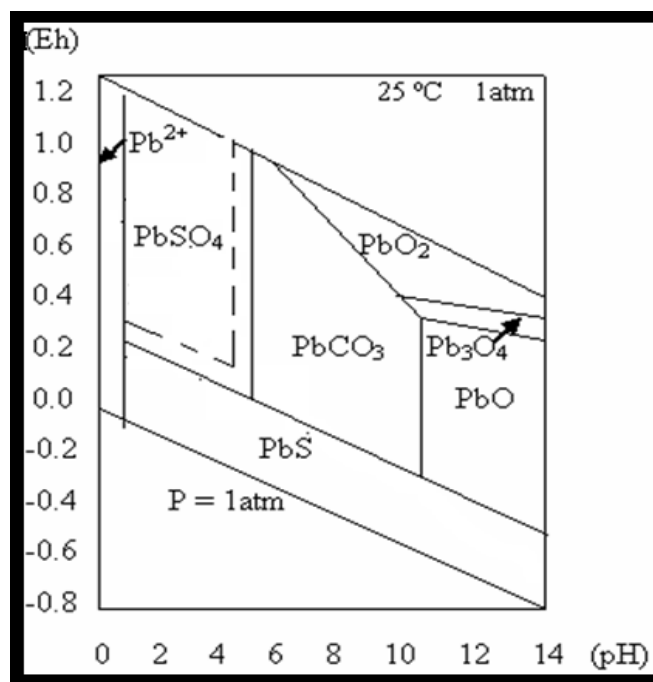
O arsênio detectado por FE-SEM/EDS e por HR-TEM/EDS no presente estudo, esteve associado com os sulfatos, sulfetos (especialmente com a pirita), além da matéria orgânica presentes nos sedimentos das DMC. As concentrações do arsênio, normalmente estiveram acima das médias de outros estudos pesquisados sobre DMC (DEVASAHAYAM, 2006; CRAVOTTA, 2008; SILVA et al., 2011b), especialmente em sedimentos onde o pH detectado foi ácido ( $<5,0$ ). Adicionalmente nas amostras contendo elevadas proporções de hematita e outros óxidos de Fe insolúveis em  $\text{pH} \geq 4,5$  a imobilidade deste metaloide é evidente.

O boro esteve sempre presente associado com a matéria orgânica, e, portanto, pode ser um indicador da deposição carbonosa durante a formação dos sedimentos em estudo.

Segundo Brookins (1988), o campo de estabilidade do  $\text{Pb}^{2+}$  em um sistema Pb-S-C-O-H é muito pequeno e se reduz unicamente a valores de pH baixos ( $\text{pH} < 0,5$ ); em condições oxidantes e com concentrações elevadas de  $\text{SO}_4^{2-}$  em dissolução; o  $\text{PbSO}_4$  ocupa um grande campo de estabilidade entre este valor de pH que é cerca de 6 (Figura 14). Como o sulfato de chumbo foi o único modo de ocorrência desse elemento detectado por Raman, FE-SEM e HR-TEM e, sendo um composto muito insolúvel sua formação e precipitação poderia ser a causa da imobilização do possível Pb nos sedimentos das amostras em estudo, restando como resíduo sólido após a terceira etapa da extração sequencial. Baseando-se nos resultados de anteriores estudos (DEVASAHAYAM, 2006; CRAVOTTA, 2008; SILVA

et al., 2011b), como o pH cai a valores muito baixos durante a oxidação dos sulfetos, raramente poderia haver riscos de contaminação de Pb, dada sua imobilidade. Com isso não é um elemento de grande importância ambiental em sedimentos de DMC.

Figura 14. Diagrama Pb-S-C-O-H.



Fonte: Brookins, 1988

A análise de correlação de todos os dados foi feita com o fim de encontrar possíveis relações entre as concentrações dos elementos. A matriz de correlação obtida está demonstrada na Tabela 6.

O chumbo é significativamente e positivamente correlacionado com Ba (0,83), K (0,80) e Ti (0,82), o que indica que estes elementos podem apresentar-se nos sedimentos estudados como fases amorfas além de barita e contidos em sulfatos de Fe como jarosita e schwertmannita entre outros. Havendo também claras relações entre as concentrações de As com K (0,83) e Se (0,83); Li com Ni (0,85) e Co com Ni (0,99) justificando assim os resultados de FE-SEM/EDS e HR-TEM/EDS que demonstraram sulfatos de Fe, Al além de múltiplas fases amorfas contendo ambos elementos nas mesmas partículas. O alumínio está correlacionado também com Cr (0,81), Mo (0,98) e Na (0,86) devido as ocorrências de fases amorfas desses elementos facilmente detectados por HR-TEM/SAED/MBD/EDS especialmente após a segunda etapa da extração sequencial.

As análises dos principais componentes (PCA) de todos os dados, foi realizada com o objetivo, de definir grupos de amostras e variáveis com características semelhantes. As PCA são uma técnica estatística multivariada que transforma uma das duas matrizes de dimensões multivariadas dos dados para um novo conjunto de dados, de modo que algumas das novas variáveis (componentes principais, PCs) são combinações lineares das variáveis originais e, torna fácil explicar a maior parte da informação dos dados originais (JOLLIFFE, 2002). O primeiro modelo considerado com os três componentes principais (32%, 22% e 13% da variância explicada, respectivamente) foi selecionado.

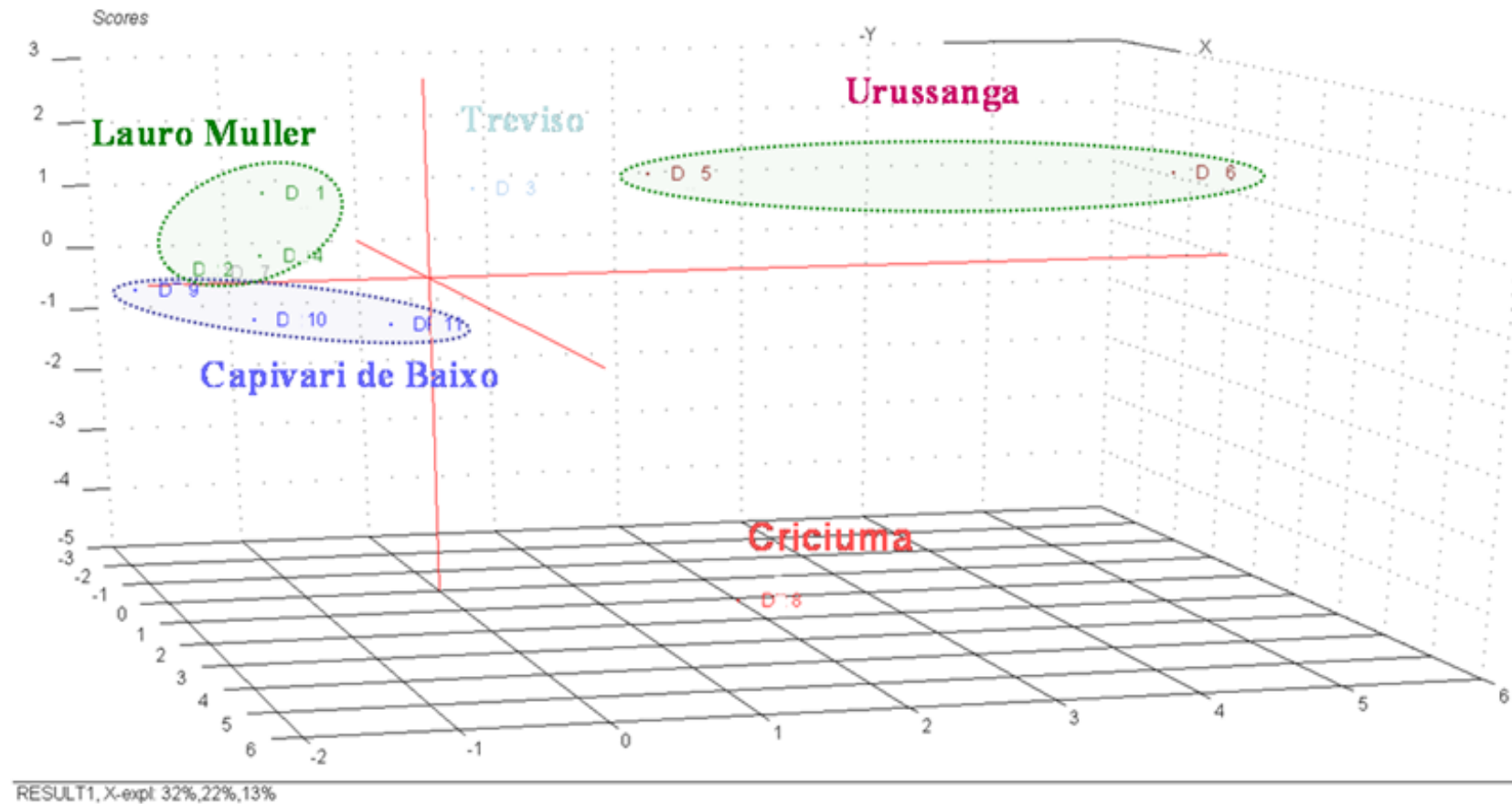
A Figura 15 mostra a distribuição das pontuações que revela a existência de quatro diferentes grupos de amostras com perfis específicos de poluição e de localização. O primeiro inclui todos os sedimentos coletados nas DMCs nomeadas Língua do Dragão (SD3) e oriundas da Carbonífera Catarinense (SD 1 e 2), sedimento do rio do Rastro (SD4); o segundo em todos os sedimentos da região de Estiva dos Pregos (SD 9, 10 e 11); a terceira para sedimentos da região de Urrussanga (SD5 e 6); e finalmente sedimento coletado na Carbonífera COMIN (SD8).

A representação de sobreposição das contagens (amostras de sedimentos) e as cargas (concentração dos elementos) no espaço formado por dois dos PCs mostra que a concentração dos elementos nos aumentos de sedimentos ao longo do eixo PC1 sedimentos, de SD1, 2, 3, 4 e 7 não são afetados por qualquer elemento traço. Enquanto que os sedimentos localizados na parte positiva do PC2, SD8 é mais influenciado por elementos como Sn, Zn, Co, Ni e Mg, SD10 por As, B, Se, Ba e K e os localizados na parte negativa SD9 e 11 são mais afetados pela concentração de Fe e finalmente SD6 por Al, Cr, Mo e Na. Todos estes resultados ajudam a entender melhor o comportamento geoquímico desses elementos e, por tanto, servirão de base de dados para futuros estudos do LEADN para traçar métodos de recuperação para as áreas carboníferas catarinenses.

Tabela 7. Matriz de correlação obtida após a análise das concentrações medidas em todas as amostras consideradas neste trabalho. Os números em negrito mostram coeficientes de correlação que são significativos em um nível de confiança de 95% ( $r > 0.8$ ).

	Al	Ag	As	Ba	B	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Se	Sn	Sr	Ti	V	W	Zn
Al	1.00																							
Ag	0.05	1.00																						
As	-0.19	0.18	1.00																					
Ba	-0.32	0.57	0.27	1.00																				
B	-0.23	0.54	0.19	0.74	1.00																			
Co	0.36	0.13	-0.03	0.08	0.05	1.00																		
Cr	<b>0.81</b>	0.28	-0.14	-0.28	-0.25	0.15	1.00																	
Cu	-0.16	<b>0.82</b>	0.04	0.83	0.58	0.31	0.09	1.00																
Fe	-0.25	-0.13	0.40	0.19	-0.05	-0.12	-0.15	0.02	1.00															
K	-0.19	0.50	<b>0.83</b>	0.51	0.51	0.03	-0.14	0.34	0.18	1.00														
Li	0.69	0.17	0.02	-0.05	0.05	0.87	0.40	0.11	-0.26	0.12	1.00													
Mg	0.19	0.76	0.06	0.26	0.33	0.52	0.18	0.55	-0.50	0.42	0.57	1.00												
Mn	-0.03	-0.26	-0.21	-0.29	-0.17	0.68	-0.11	0.03	0.10	-0.25	0.39	0.08	1.00											
Mo	<b>0.98</b>	0.12	0.01	-0.22	-0.19	0.34	0.80	-0.11	-0.16	0.00	0.69	0.21	-0.10	1.00										
Na	<b>0.86</b>	0.19	0.22	-0.20	-0.04	0.29	0.67	-0.16	-0.22	0.30	0.70	0.35	-0.15	<b>0.92</b>	1.00									
Ni	0.32	0.23	0.00	0.16	0.14	<b>0.99</b>	0.15	0.40	-0.05	0.08	<b>0.85</b>	0.55	0.66	0.31	0.27	1.00								
Pb	-0.19	0.60	0.72	<b>0.83</b>	0.61	0.16	-0.11	0.68	0.31	<b>0.80</b>	0.11	0.32	-0.24	-0.02	0.09	0.25	1.00							
Se	-0.25	0.29	<b>0.83</b>	0.52	0.39	0.29	-0.34	0.30	0.44	<b>0.85</b>	0.24	0.29	0.02	-0.07	0.14	0.34	0.79	1.00						
Sn	0.24	0.33	-0.06	0.00	0.25	-0.07	0.34	0.26	0.30	-0.05	-0.02	-0.04	0.15	0.23	0.15	0.04	0.07	-0.12	1.00					
Sr	-0.21	0.46	0.64	0.52	0.52	0.27	-0.20	0.38	0.02	<b>0.91</b>	0.29	0.56	-0.07	-0.06	0.23	0.30	0.71	<b>0.82</b>	-0.31	1.00				
Ti	-0.23	<b>0.81</b>	0.43	0.82	0.60	-0.08	-0.12	0.77	0.08	0.59	-0.10	0.45	-0.48	-0.12	-0.06	0.03	<b>0.82</b>	0.50	0.16	0.46	1.00			
V	0.20	0.27	0.06	-0.34	-0.24	-0.18	0.69	0.09	0.19	-0.01	-0.10	0.00	-0.04	0.20	0.17	-0.14	-0.10	-0.22	0.37	-0.12	-0.09	1.00		
W	0.06	0.87	-0.02	0.70	0.58	0.13	0.25	<b>0.92</b>	-0.01	0.27	0.07	0.50	-0.16	0.10	0.03	0.23	0.58	0.12	0.51	0.20	0.77	0.13	1.00	
Zn	-0.01	0.51	-0.10	0.17	0.33	0.48	0.26	0.72	-0.28	0.04	0.34	0.55	0.28	-0.07	-0.06	0.52	0.18	0.00	0.01	0.27	0.18	0.39	0.37	1.00

Figura 15: Projeção dos plots no espaço formado pelos primeiros principais componentes, obtido após a Análise de Componentes Principais (PCA) dos dados de concentração de elementos-traço em sedimentos de drenagem ácida de mina de carvão.



Fonte: Autoria própria, 2013

Cabe destacar que das diversas alternativas para mitigação dos atuais impactos de efluentes catarinenses destacam-se:

A - A adequada criação de coberturas úmidas contendo matéria orgânica balanceada, viável apenas onde o nível do lençol freático possa ser reestabelecido ou elevado de forma a submergir os rejeitos geradores de ácido. Ou seja, utilizada em bacias para controlar a produção de ácido em rejeitos ricos em sulfeto;

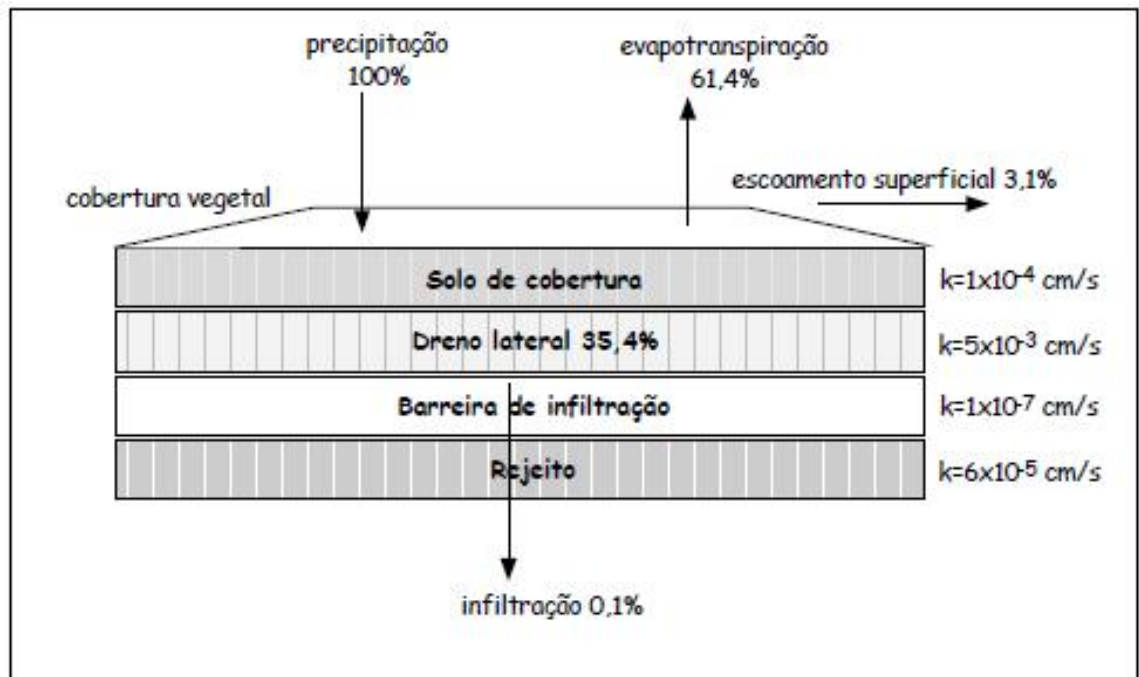
B - Correta instalação de poços de desaguamento para drenar a água para fora das áreas potencialmente geradoras de DMC, evitando a acidificação pelo contato com os sulfetos ou a água ácida, encaminhando-a diretamente para unidades de tratamento controladas;

C - Isolamento planejado, entre resíduos e águas superficiais/águas de minas, visando minimizar a poluição ocasionada pelas DMC associada às operações subterrâneas abandonadas através da seleção apropriada das minas subterrâneas catarinenses;

D - Cobrir os rejeitos com materiais consumidores de oxigênio, ou materiais que inibam a infiltração do oxigênio (cobertura seca) e /ou água rica em material orgânico no seu interior nas pilhas de rejeitos, pela aplicação de camadas de solos com diferentes granulometrias e capacidade de retenção de umidade, coberturas sintéticas (PVC) e resíduos sólidos de outras atividades industriais com diferentes condutâncias hidráulicas.

Adicionalmente a cobertura dos rejeitos (Figura 16) é uma das emendas corretoras mais utilizadas na restauração da paisagem das áreas de disposição de rejeitos na Bacia Carbonífera de Santa Catarina, porém esta proporciona apenas uma recuperação ambiental visual, quando não bem balanceada com os devidos estudos mineralógicos e químicos, apesar de criar o ressurgimento de um cinturão verde na superfície, a oxidação influenciada pelos compartimentos abióticos de sulfetos, desencadeada pela mineração, continua liberando metais e elemento tóxicos que seguem contaminando o solo, recursos hídricos superficiais e subterrâneos ao longo dos anos, conforme ilustra os resultados descritos na presente dissertação. Sendo ainda, necessário, uma maior e mais detalhada investigação multidisciplinar para implementação de soluções mais eficazes.

Figura 16: Esquema representativo da cobertura de solo contendo: barreira de infiltração, camada drenante e cobertura vegetal.



Fonte: Cetem, 2001.

## 5 CONCLUSÃO

A investigação de campo realizada mostrou que os sedimentos apresentam elevados os níveis de concentração de elementos potencialmente perigosos variando entre 0,2-23 mg.kg<sup>-1</sup> de As; 0,5-24 mg.kg<sup>-1</sup> de Pb; 25-68 mg.kg<sup>-1</sup> de Zn; até 15 e 23 mg.kg<sup>-1</sup> de Cr e Cu respectivamente, além de outros elementos considerados como os mais perigosos.

De acordo com os resultados, além do carbono polimorfo, os sedimentos das DMC foram principalmente composta por quartzo, óxidos de ferro (goethita hematita e magnetita), rutilo, e diferentes formas amorfas de alumino-silicatos, tais como amazonita, caulinita, microclima além de múltiplas fases amorfas. Calcita e alguns sulfatos (gesso e bário) foram também detectados.

A acidez das DMC também depende do teor de Fe<sup>3+</sup> e Al, além da hidrólise dos minerais que ocasionam crescentes aumentos de acidez e provocam o tamponamento dos sistemas DMC. Os resultados demonstram que a gestão seletiva é a prática de restauração que oferece a melhor proteção contra a contaminação das águas superficiais e do subsolo, proporcionando um procedimento adequado para aplicar na futura construção de superfícies resíduos do beneficiamento. Afinal, a melhoria da qualidade dos sistemas de drenagem utilizando esta prática pode reduzir significativamente o custo de tratamento na instalação de purificação antes de ser descartada para os efluentes da zona de captação de recepção.

Os sedimentos de drenagens são os resultados finais de uma combinação de complexas interações geoquímicas que sofrem pulsos sazonais e envolvem ainda numerosos íons de diferentes fontes, principalmente da oxidação de sulfetos, e a hidrólise acelerada dos minerais acompanhantes. A composição destes sedimentos depende, portanto, do tipo de efluente percolado, do tempo de contato com materiais sulfetados e das condições climáticas. De forma geral, estes sedimentos caracterizam-se pela presença de elevadas concentrações de As, Fe, Ag, Co, Mo, Ni, Se, Cu e Pb, derivados da oxidação dos sulfetos de ferro, Si, Al, K, Na, Ba, Mg, Mn, Li, Sn, W, B, Cr, Ti, V, Zn, Ca e Sr, e cátions básicos, derivados das hidrólises minerais aceleradas nestas condições.

## REFERÊNCIAS

- ABCM, Associação Brasileira de Carvão Mineral. Disponível em: [http://www.carvaomineral.com.br/interna\\_conteudo.php?i\\_subarea=8&i\\_area=4](http://www.carvaomineral.com.br/interna_conteudo.php?i_subarea=8&i_area=4) . Acesso dia 10 de agosto de 2012.
- ARDIC, M.et. al. The effects of boron toxicity on root antioxidant systems of two chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars. **Plant Soil**. v. 314:99–108, 2009.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for uranium. **U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES**. Fevereiro de 2013.
- BIGHAM, J. M.; NORDSTROM, D. K. Iron and aluminium hydroxyl sulfates from acid sulfate waters. In: **Sulfate minerals: crystallography, geochemistry and environmental significance**. Washington, DC: The Mineralogical Society of America,. p. 123-134, 2000.
- BORDA, M. J.; STRONGIN, D. R.; SCHOONEN, M. A. A vibrational spectroscopic study of the oxidation of pyrite by molecular oxygen. **Geochimica etCosmochimica Acta**, v. 68, p. 1807-1813, 2004.
- BOSTICK,B.C.; FENDORF, S.; HELZ, G. Differential adsorption of molybdate and tetrathiomolybdate on pyrite (FeS<sub>2</sub>). **Environ.Sci.Technol**. v.37, p. 285-291, 2003a.
- BOSTICK, B.C. S.; FENDORF, G. Adsorption diferencial do molybdate e do tetrathiomolybdate no pyrite (FeS<sub>2</sub>). **Environ. Sci. Technol**. v. 37, p. 285-291, 2003b.
- BOSTICK, B.C.et al. Influence of cadmium sorption on FeS<sub>2</sub> oxidation. **Environmental Science & Technology**, v.34, p.1494-1499, 2000.
- BRUYNESTEYN, A.; HACKI R.P. Evaluation of acid production potential of mining waste materials. **Minerals and the Environment**, v.4, p. 5-8 p, 1984.
- BUTLER B.A., RANVILLE J.F., ROSS P.E., Direct versus indirect determination of suspendedsediment associated metals in a mining-influenced watershed, **Applied Geochemistry**; v. 23, p.1218–1231, 2008.
- CASTRO K. et al. On-line FT-Raman and dispersive Raman spectra database of artists' materials (e-VISART database). **Anal BioanalChem**, v. 382, p. 248-58, 2005.
- CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, disponível em: [http://novo.mp.ro.gov.br/c/document\\_library/get\\_file?uuid=36ba5026-f7d8-4381-b984-3f6915382973&groupId=561198](http://novo.mp.ro.gov.br/c/document_library/get_file?uuid=36ba5026-f7d8-4381-b984-3f6915382973&groupId=561198). Acesso dia 10 de maio de 2013.
- CRAVOTTA CA. Dissolved metals and associated constituents in abandoned coal-mine discharges, Pennsylvania, U.S.A. Part 1: Constituent quantities and correlations. **App Geochem**; v. 23, p. 166–202, 2008.

CROCK, J. G., ARBOGAST, B. F., & LAMOTHE, P. J. Laboratory methods for the analysis of environmental samples. **Economic Geology**. v.6,p. 265–287, 1999.

DEPOI, F. S., POZEBON, D., KALKREUTH, W. D. Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants. **International Journal of Coal Geology**. v. 76, p. 227–236, 2008.

DEVASAHAYAM S. Chemistry of acid production in black coal mine washer wastes. **Int J Min Proc**. v. 79, p. 1–8, 2006.

DOWNS RT. The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. Program and Abstracts of the **19th General Meeting of the International Mineralogical Association** in Kobe, Japan ; 2006.

DZOMBAK DA, MOREL FMM. Surface Complexation Modeling Hydrous Ferric Oxide. Wiley New York; 1990.

FDEZ-ORTIZ De Vallejuelo S.et al. Ultrasound energy focused in a glass probe: an approach to the simultaneous and fast extraction of trace elements from sediments. **Talanta**. v.80, p. 434–39, 2009.

FINKELMAN RB. Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: Levels of confidence. **Fuel Proc Tech**. v.39, p. 21-34, 1994.

GIBB, H., et. al. Utility of Recent Studies to Assess the National Research Council 2001 Estimates of Cancer Risk from Ingested Arsenic. **Environmental Health Perspectives**. March; v. 119(3): 284–290, 2011.

GRAU, Maria Dolores Moreno. Toxicología Ambiental: Evaluación de riesgo para salud humana. Ed McGraw-Hill/Teramericana de España, S. A. U. v.1., p 199 – 220. 2003.

GRUNDY, J. E.; STOREY, K. B. Antioxidant defenses and lipid peroxidation damage in estivating toads, *Scaphiopus couchii*. **J. Comp. Physiol**. V. 169, p. 132-142. 1998.

HAMMARSTROM JM, SEAL RR, MEIER AL. Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. **Chem Geol**, v. 215, p. 407– 431, 2005.

HAMMARSTROM JM. et al. Weathering of sulfidic shale and copper mine waste: secondary minerals and metal cycling in Great Smoky Mountains National Park, Tennessee, and North Carolina, USA. **Environ Geol.**, v. 45, p. 35–57, 2003.

HAUS KL. et al. Analysis of arsenic speciation in mine contaminated lacustrine sediment using selective sequential extraction, HR-ICPMS and TEM. **App Geoch.**, v. 23, p. 692–704, 2008.

HOCELLA MF. et al. Direct observation of heavy metal-mineral association from the Clark Fork River Superfund Complex: Implications for metal transport and bioavailability. **Geochim Cosmochim Acta**. v. 69, p. 1651–663, 2005.

HOCELLA MF, LOWER SK, MAURICE PA. Nanominerals, mineral nanoparticles, and Earth systems. **Science**. v. 319, p. 1631–635. 2008.

HOLZ M., KALKREUTH W., BANERJEE I. Sequence stratigraphy of paralic coal bearing strata: an overview. **Int. J. Coal Geol.** v. 48, p. 147–179, 2002.

HUGHES J, CRAW D, PEAKE B. Environmental characterization of coal mine waste rock in the field: an example from New Zealand. **Environ Geol**; v. 52, p. 1501-509. 2007. Disponível em: ICDD International Center for Diffraction Data <http://www.icdd.com>. Acesso em 27 de setembro de 2012.

IMURA, H. Vanadium Toxicity in Mice : Possible Impairment of Lipid Metabolism and Mucosal Epithelial Cell Necrosis in the Small Intestine. **Toxicol Pathol** published online 6 December 2012.

JOLLIFFE IT. Principal Component Analysis second ed. Springer-Verlag New York; 2002.

KHANSARI, E. F.; et. al. Heavy metals content of canned tuna fish. **Food Chemistry**. V. 93, p. 293 – 296. 2005.

KARTHIKEYAN KG, ELLIOTT HA, Cannon FS. Adsorption and coprecipitation of copper with the hydrous oxides of iron and aluminum. **Environ SciTechnol**; v. 31, p. 2721–725, 1997.

KARUZINA, I. I.; ARCHAKOV, A. I. The oxidative inactivation of cytochrome P-450 in monooxygenase reactions. **Free Rad Biol Med**. 16:73-97.1994.

KAUR, D.; ANDERSON, J. Does cellular iron dysregulation play a causative role in Parkinson's disease. **Ageing Research Reviews**. v. 3, p. 327–343, 2004.

KOHGO, Y. et al. Body iron metabolism and pathophysiology of iron overload. **International Journal of Hematology**, v. 88, p. 7–15, 2008.

KUHN EMR. Microbiology of fly ash-acid mine drainage co-disposal processes Master thesis University of the Western Cape; 2005.

KWONG, Y. T. J. "Prediction and prevention of acid mine drainage from a geological and mineralogical perspective". Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Program – Environment Canada – MEND Project 1.32.1. Oct. 1993. 47 p.

LACEY, E.T.; LAESON F. Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. **Biotech Bioeng.**, v.12, p. 29-50, 1979.

LEFFA, DANIELA DIMER et al., Evaluation of the Genotoxic Potential of the Mineral Coal Tailings Through the *Helix aspersa* (Müller, 1774). **Archives of Environmental Contamination and Toxicology** (Print), v. 59, p. 614-621, 2010.

LEVANDOWSKI, J.H., Petrologia e geoquímica das camadas de carvão e sua relação com gás natural determinado no poço CBM 001-ST-RS, Bacia do Paraná. 2009. Porto Alegre: UFRGS, 81f. 2009.

MALKOWSKIE,; KURTYKA R. Mechanisms of zinc and cadmium hyperaccumulation in plants. **Advances in CellBiology**, v.30, p. 483-495, 2003.

MARCOMIN, F.E. **Zoneamento ambiental do Rio Tubarão – SC, através da análise de metais pesados em água, sedimento, substrato e plantas e de componentes estruturais de paisagem**. Dissertação (Mestrado em Ecologia) Instituto de Biociências, Curso de Pós-Graduação em Ecologia da UFRGS. Porto Alegre. 1996.

MENDONÇA FILHO, J.G.; KERN, M. L. Introdução a Geologia do Carvão: aspectos econômicos, Mercado Mundial, Petrologia e Produção de Metano. **Workshop Geologia e mineralogia do Carvão**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2010.

MINEROPAR-MINERAIS do Paraná, 2006. Curitiba, Paraná, Disponível em: [www.mineropar.br.gov.br](http://www.mineropar.br.gov.br). Acessado em maio de 2006.

MURAD, E.; ROJIK, P. Iron-rich precipitates in a mine drainage environment: Influence of pH on mineralogy. **American Mineralogy**. v. 88, p.1915-1918, 2003.

LEFFA, D. et al. Evaluation of the Genotoxic Potential of the Mineral Coal Tailings Through the *Helix aspersa* (Müller, 1774). **Archives of Environmental Contamination and Toxicology** (Print), v. 59, p. 614-621, 2010.

LOTTERMOSER BG. Mine wastes: characterization, treatment and environmental impacts. Springer Berlin Heidelberg New York; 2003.

MAGUREGUI, M. et al. **Chemch, First International Congress Chemistry for Cultural Heritage** 2010; 168.

MARCELLO RR. et al. Inorganic pigments made from the recycling of coal mine drainage treatment sludge. **J Environ Manag.**, v. 88, p. 1280–284, 2008.

MARTÍEZ CE, MCBRIDE MB. Solubility of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$  in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxides. **Environ Sci Technol.**, v. 32, p. 743–48, 1998.

MENDES, Erlon Et al., Kinetic analysis of constructed systems for the recovery of contaminated areas by acid mine drainage. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 19, p. 2107-2114, 2012.

MISHRA VK. et al. Heavy metal pollution induced pollution induced due to coal mining effluent on surrounding aquatic ecosystem and its management through naturally occurring aquatic macrophytes. **Biores Tech.**, v. 99, p. 930-36, 2008.

NEVES, O., ABREU, O. O. Concentração de urânio em plantas desenvolvidas em solos agrícolas e de escombreira da área mineira da Cunha Baixa (Mangualde). **Revista Ciências Agrárias**. v.33. p.1 Lisboa, 2010.

NORDSTROM, D.K. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. En: Acid sulfate weathering. Soil Science Society of America, J.A, Kitrick, D.S. Fanning y L.R. Hossner (eds.), Madison, WI, 1982. 37-56 p. Organización Mundial de la Salud (1995) **Guía para la calidad del agua potable**, 2ª ed. p. 50-61.

OERLINGHAUSEN, B. M. Commentary on a recent review of lithium toxicity: what are its implications for clinical practice? **BMC Medicine**. V 10:p 132, 2012.

OLIVEIRA MLS. et al. Chemical composition and minerals in pyrite ash of an abandoned sulphuric acid production plant. **Science of the Total Environment**, v. 430, p. 34-47, 2012a.

OLIVEIRA MLS. et al. Mineralogy and Leaching Characteristics of Beneficiated Coal Products from Santa Catarina, Brazil. International **Journal of Coal Geology**. v. 94, p. 314-325, 2012b.

OSÓRIO, FLÁVIO HENRIQUE TINCANI et al., Water quality assessment of the Tubarão River through chemical analysis and biomarkers in the Neotropical fish *Geophagus brasiliensis*. **Environmetal Science and Pollution Research International** (Internet), ISSN/ISBN: 16147499. 2013.

OSÓRIO, FLÁVIO HENRIQUE TINCANI. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. **Avaliação da Qualidade da Água do Rio Tubarão Através de Biomarcadores**. 2011.

PERETYAZHKO T. et al. Mineralogical transformations controlling acid mine drainage chemistry, **Chemical Geology**., v. 262, p. 169–178, 2009.

PRESCOTT LM, HARLEY JP, KLEIN DA. **Microbiology**. 4th Ed. McGraw-Hill New York; 1999.

QUISPE D. et al. Changes in mobility of hazardous elements during coal combustion in Santa Catarina power plant (Brazil). **Fuel**, v. 94, p. 495-503. 2012.

RÍOS CA, WILLIAMS CD, ROBERTS CL. Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. **J Haz Mater**. v. 156 p. 23-35, 2008.

RIBEIRO, J. et al. Identification of nanominerals and nanoparticles in burning coal waste piles from Portugal. **Science of the Total Environment**. v. 408, p. 6032-6041, 2010.

SAVAGE, K.S.; BIRD, D.K.; O'DAY, P.A. Arsenic speciation in synthetic jarosite. **Chemical Geology**. v. 215, p. 473-498, 2005.

SCHIPPER, H. M. 2004. Brain iron deposition and the free radical-mitochondrial theory of ageing. **Ageing Research Reviews**, v. 3, p. 265–301, 2004.

SCHOONEN M. et al. Effect of temperature and illumination on pyrite oxidation between pH 2 and 6. **Geochemical Transactions**, v. 4. 2000.

SIECESC (2008). <http://www.siecesc.com.br/> Acesso em 27 de Julho de 2012.

SILVA LFO, MORENO T, QUEROL X. An introductory TEM study of Fe-nanominerals within coal fly ash. **Sci Tot Environ**. v. 407 p. 4972–4974, 2009.

SILVA LFO. Brazilian Coal Mining Residues and Sulphide Oxidation by Fenton's Reaction: an accelerated weathering procedure to evaluate possible environmental impact. **Journal of Hazardous Materials**. v. 186, p. 516-525, 2011a.

SILVA LFO, WOLLENSCHLAGER M, OLIVEIRA MLS. A preliminary study of coal mining drainage and environmental health in the Santa Catarina region, Brazil. **Environ Geochem Health**. v. 33, p. 55-65, 2011b.

SILVA LFO. et al. Leaching of potential hazardous elements of Coal Cleaning Rejects. Environmental Monitoring and Assessment. **Environmental Monitoring and Assessment**. v. 175. p. 109-126, 2011c.

SILVA LFO. et al. Coal Cleaning Residues and Fe-minerals Implications. **Environ Monit Assessm**. v. 172, p. 367-78, 2011d.

SILVA LFO, DABOIT KM. Nanominerals and nanoparticles in feed coal and bottom ash: implications for human health effects. **Environ Monit Assessm**. v. 174, p. 187-97, 2011e.

SMITH KS, RAMSEY CA, HAGEMAN PL. Sampling strategy for the rapid screening of mine-waste dumps on abandoned mine lands. In: ICARD 2000 Proc 5th IntConf Acid Rock Drainage **Society for Mining Metallurgy and Exploration, Littleton, CO**; 1, p. 1453–1461. 2000.

SIMONA R, ANDREAS B, STEFAN P. Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes. **Geochim Cosmochim Acta**. v. 68, p. 1185–1197, 2004.

STUMM, W.; MORGAN J.J. **Aquatic Chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters**. John Wiley & Sons, New York. 1981.

SYMES, R.F. **Rochas e Minerais**. Local: Ed. Verbo, 1995.

TRUSCOTT, R. J. Macromolecular deterioration as the ultimate constraint on human lifespan. **Ageing. Res. Rev**. 2011.

TSUTIYA, M. T. Metais pesados: o principal fator limitante para o uso agrícola de biossólidos das estações de tratamento de esgoto. In: 20 Congresso Brasileiro de

Engenharia Sanitária e Ambiental, 1999, Rio de Janeiro. **Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Rio de Janeiro: ABES, 1999.

VELMA, V. et al. Ecotoxicology of hexavalent chromium in freshwater fish: a critical review. **Rev. Environ. Health**. V. 24, p. 129-145. 2009.

WAANDERS FB. et al. Iron Minerals in Coal, Weathered Coal and Coal Ash - SEM and Moessbauer Results. **Hyperfine Interactions**. v. 148, p. 21–29, 2004.

WARD, C.R., FRENCH, D. Analysis and Significance of Mineral Matter in Coal These notes are modified from material presented at the **21st Annual Meeting of The Society for Organic Petrology in Sydney**, Australia on 24 September, 2004.

WALDER, I.; SCHUSTER, P. Acid Rock Drainage. In: SARB Consulting, Inc. Environmental geochemistry of ore deposits and mining activities. Short course Notes, Albuquerque, New México. 1998.

WIDERLUND, A. et al. Laboratory study of calcite-gypsum sludge-water interactions in a flooded tailings impoundment at the Kristineberg Zn-Cu mine, northern Sweden, **Applied Geochemical**. v.20, p. 973-987, 2005.

YAMAZAKI, R. K. Dissertação de Mestrado: Redução da glicemia em ratos diabéticos tratados com sais de vanádio peroxidados: Identificação de proteínas intracelulares envolvidas no mecanismo de ação em músculo sóleo. **Universidade Federal do Paraná**. 2004.

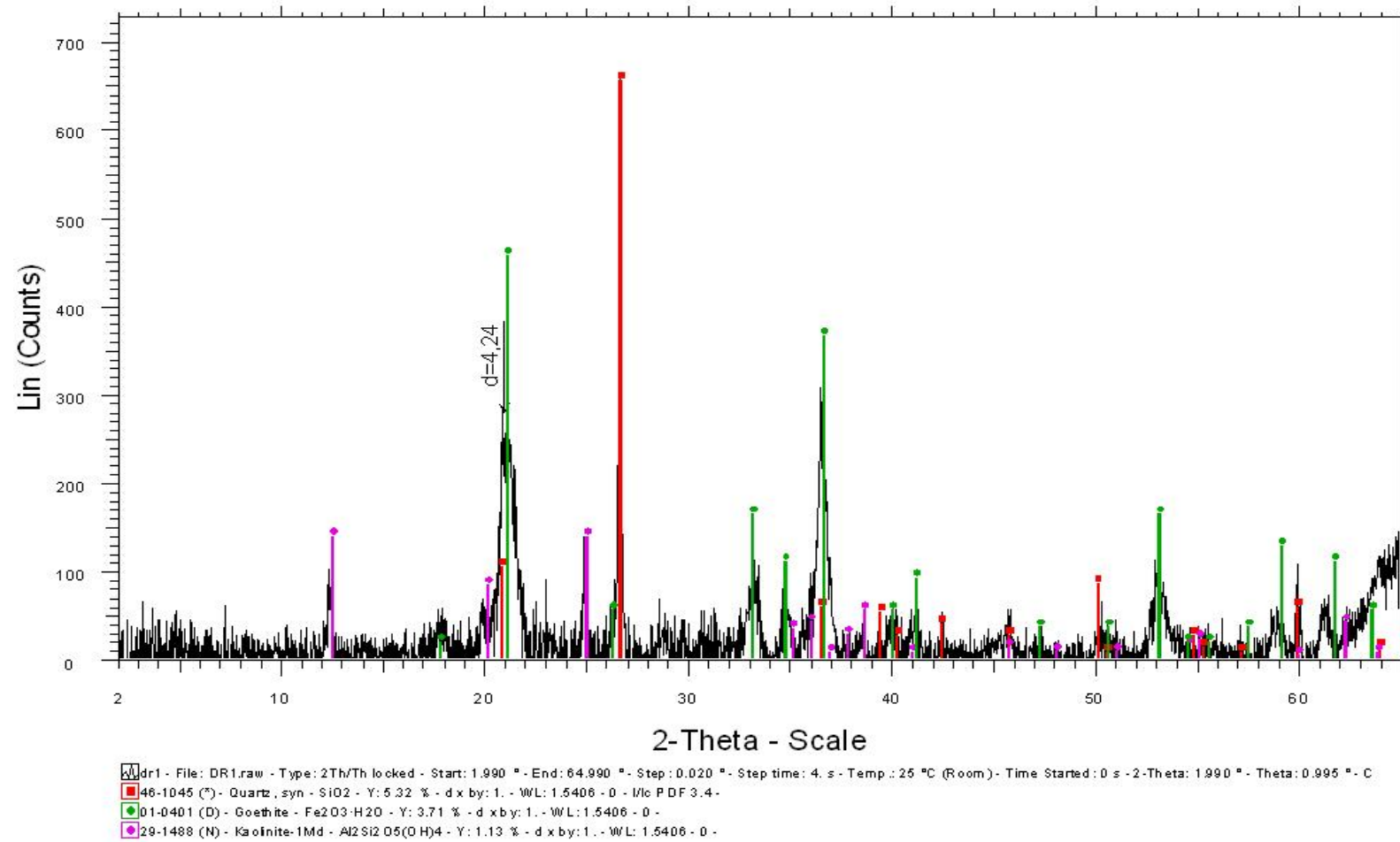
YONG C. W. et al. Theoretical studies of cation adsorption on hydroxylated alpha Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corundum): electronic structure calculations. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 30(2), p. 76-87, 2003.

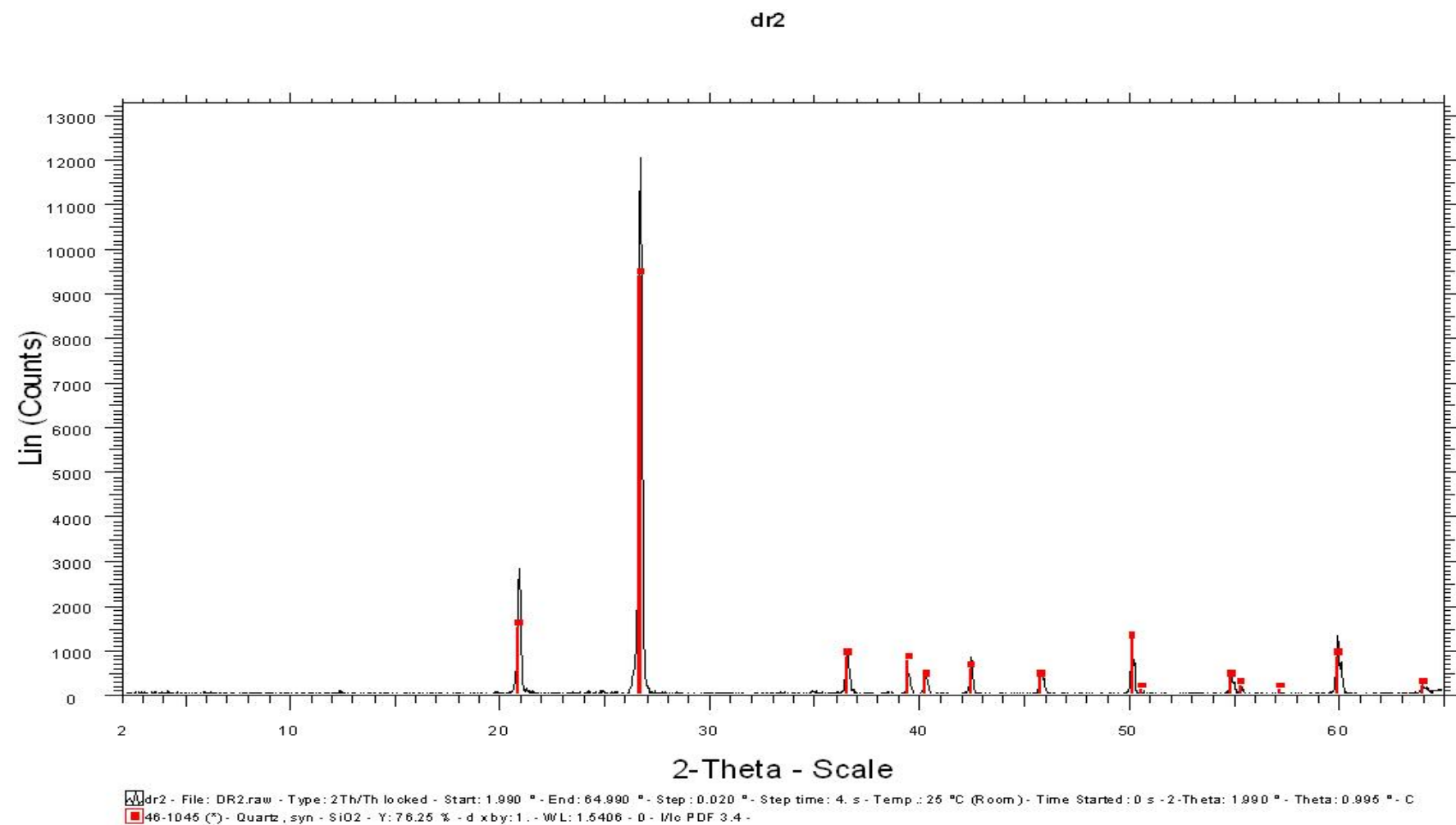
ZALÁN, P.V. et al. Bacia do Paraná. In: GABAGLIA, G.P.R; MILANI, E.J. (Ed.). **Origem e evolução das bacias sedimentares**. Rio de Janeiro: Petrobrás, p. 135-168. 1990.

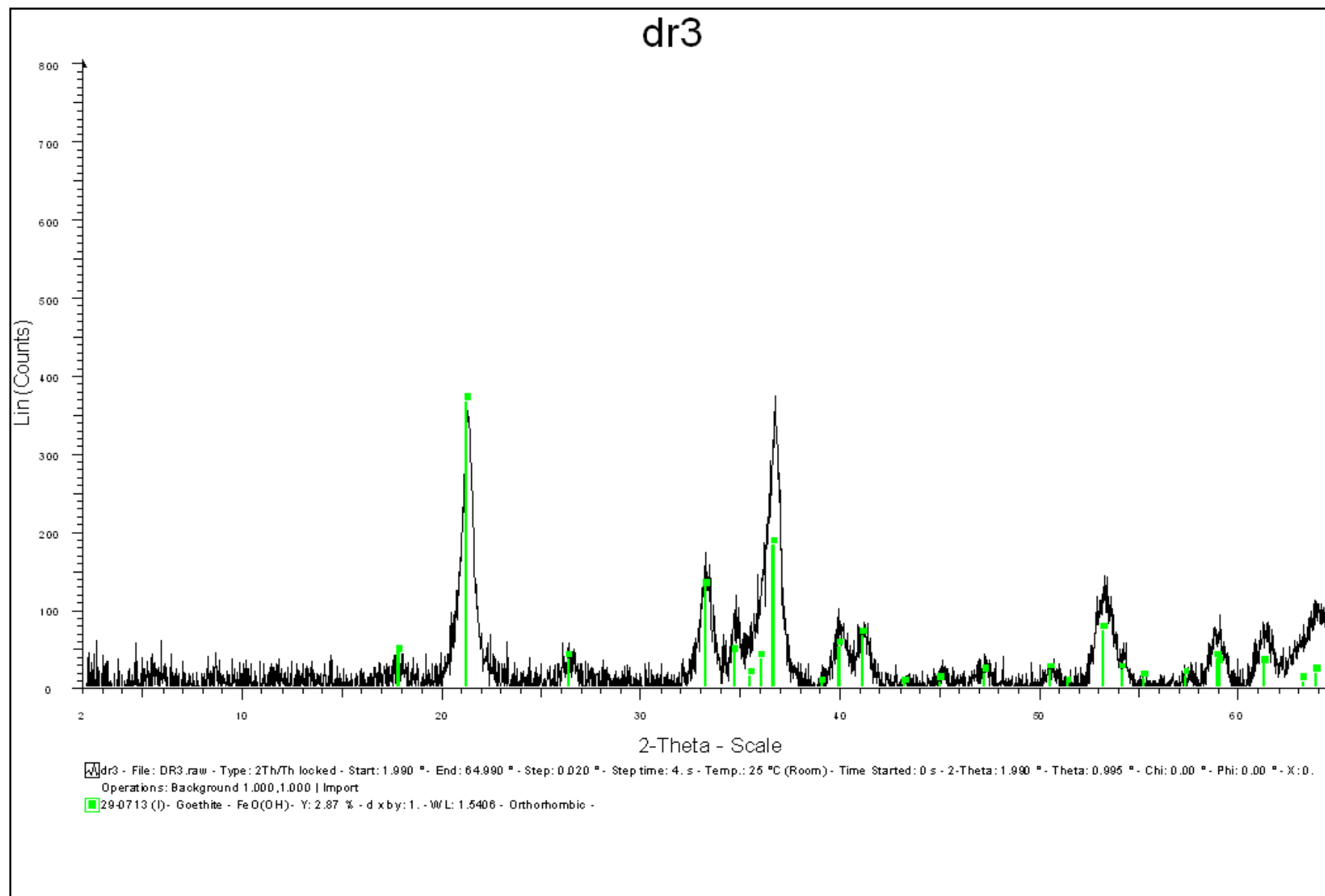
ZOCHE, J.J et. al. Assessment of heavy metal content and DNA damage in *Hypsiboas faber* (anuran amphibian) in coal open-casting mine. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 36, p. 194-201, 2013.

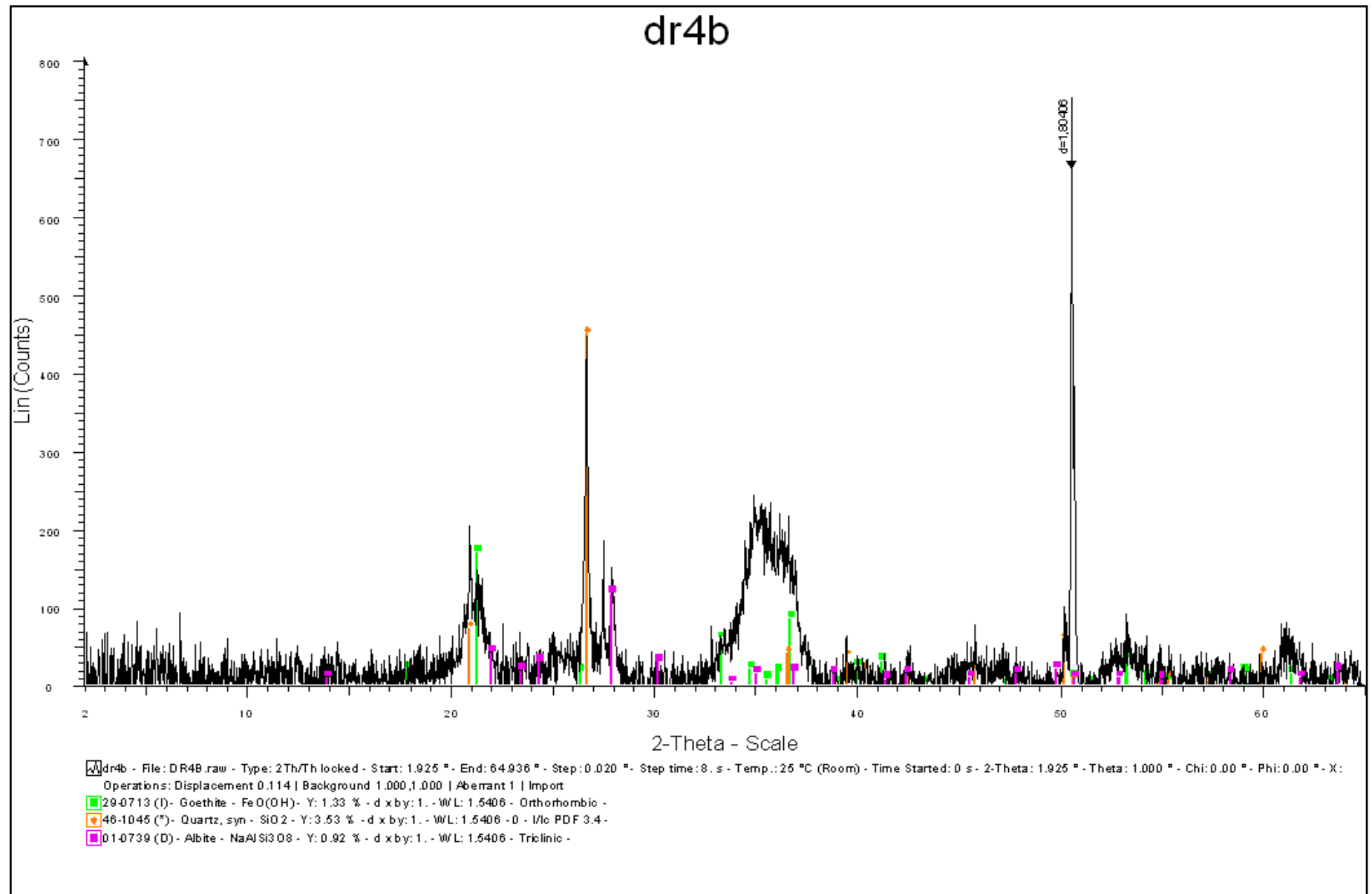
## ANEXO A - Difractogramas e fotos de FE-SEM.

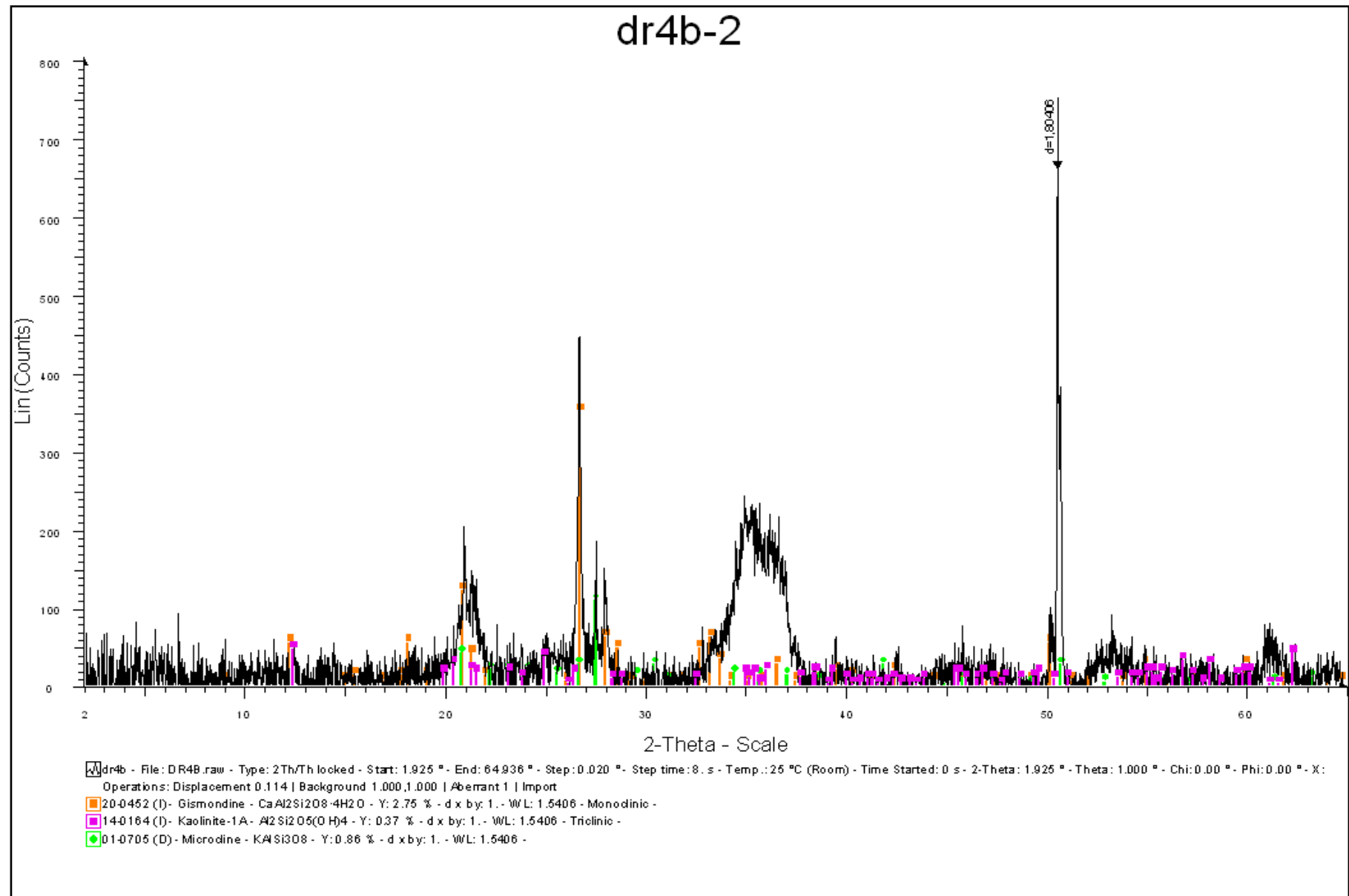
dr1

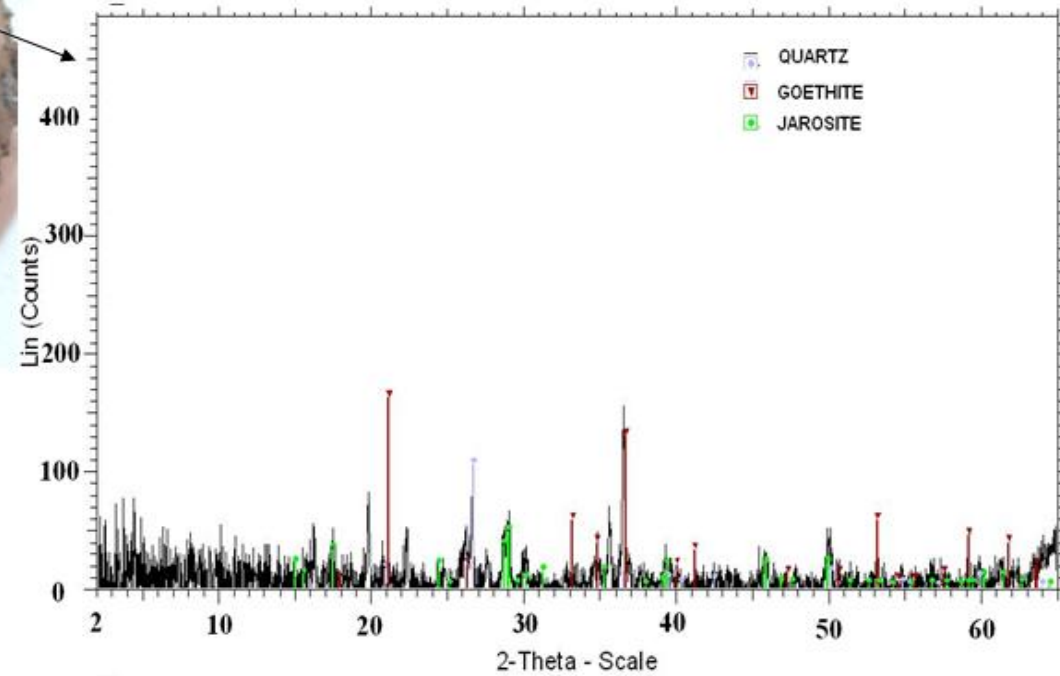
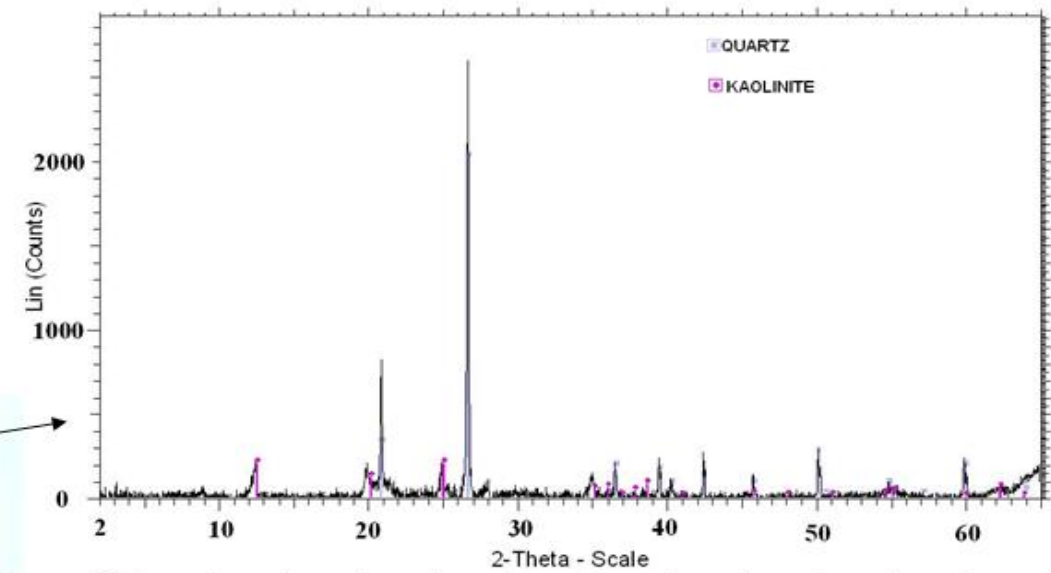






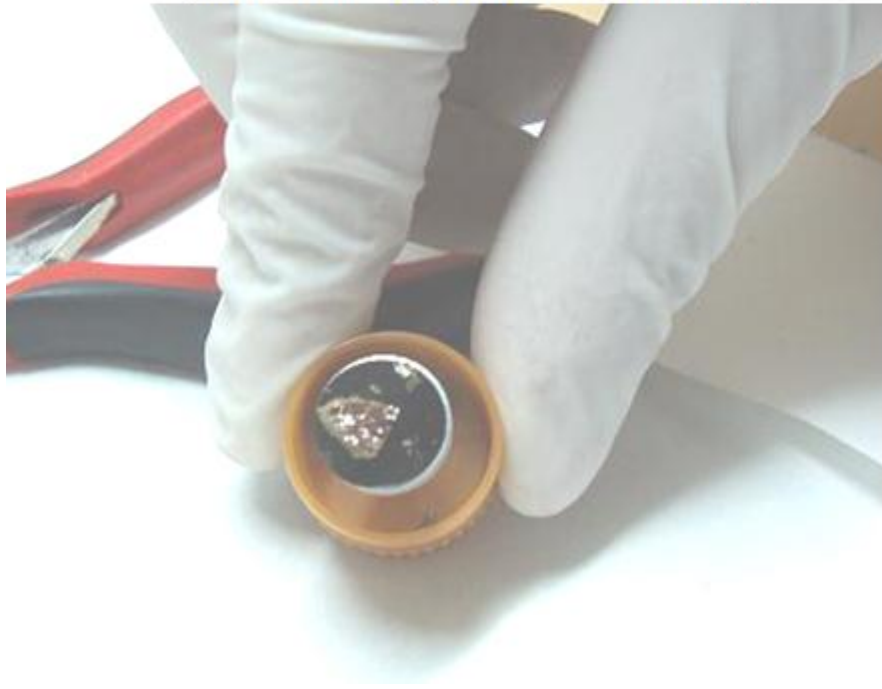






# Preparação para FE-SEM/EDS

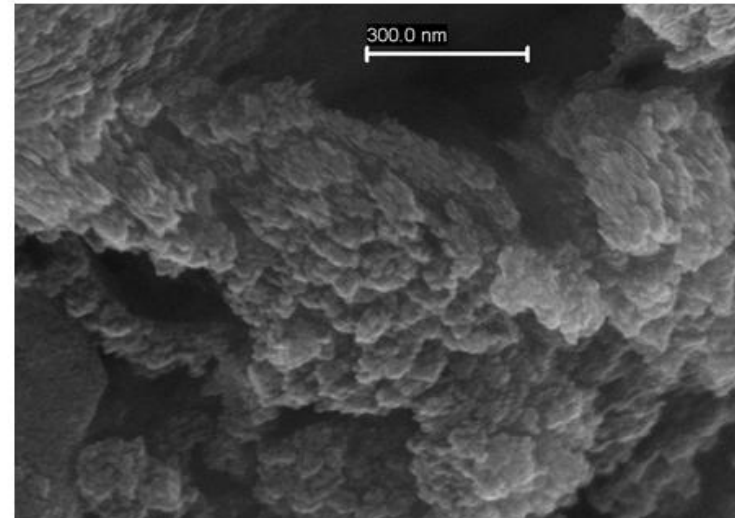
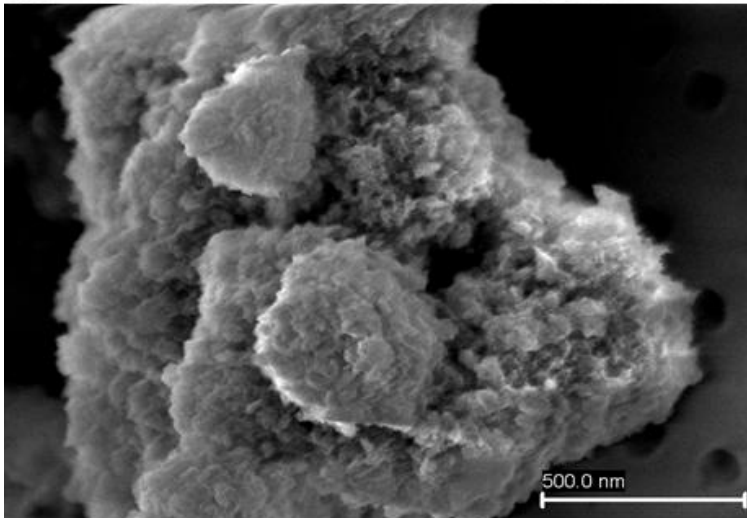
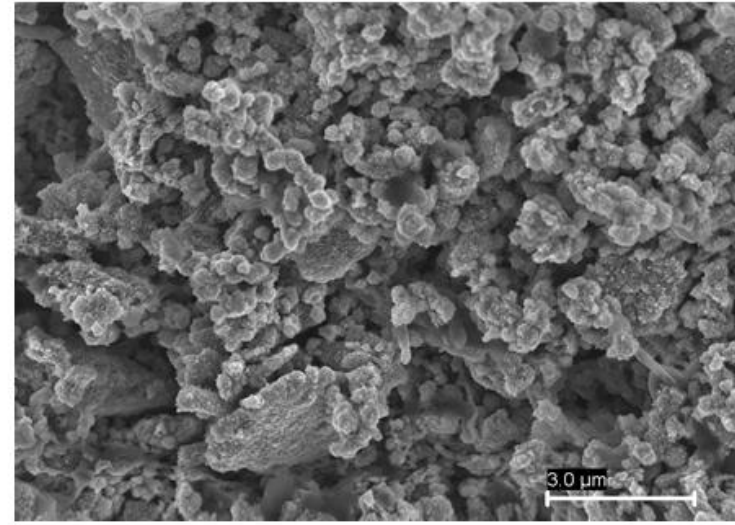
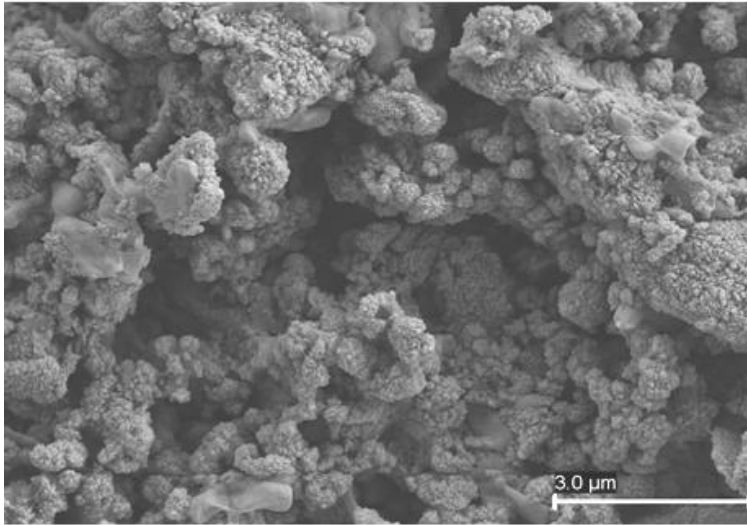
Amostra superficial natural



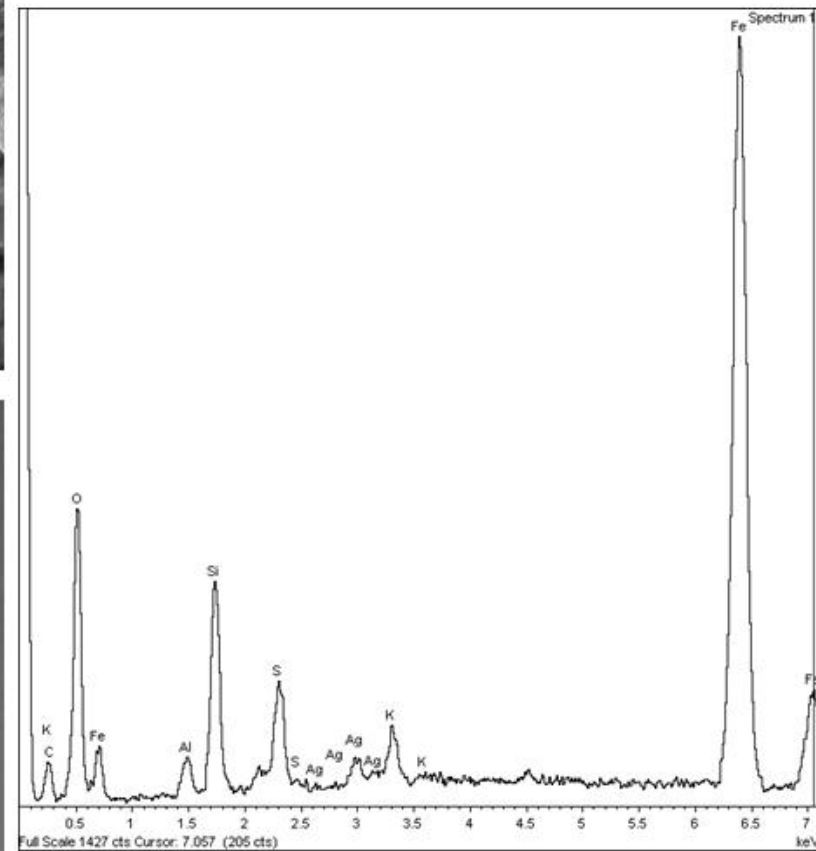
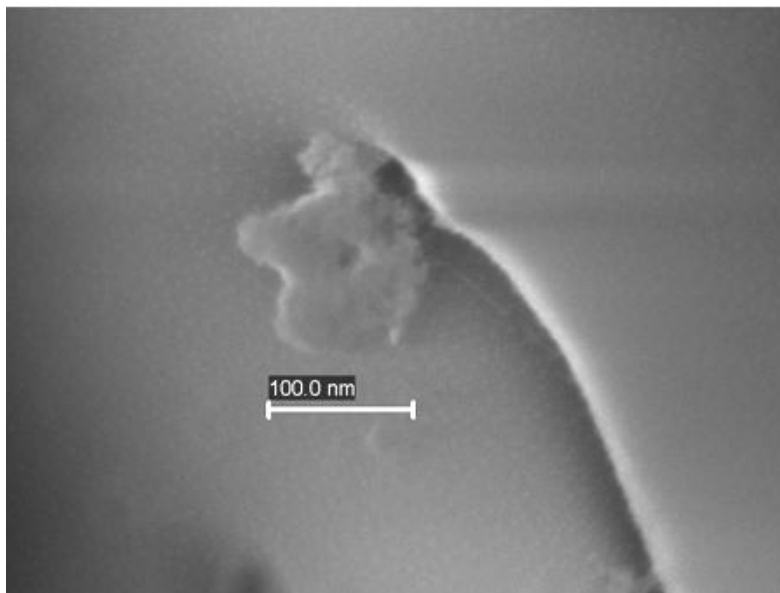
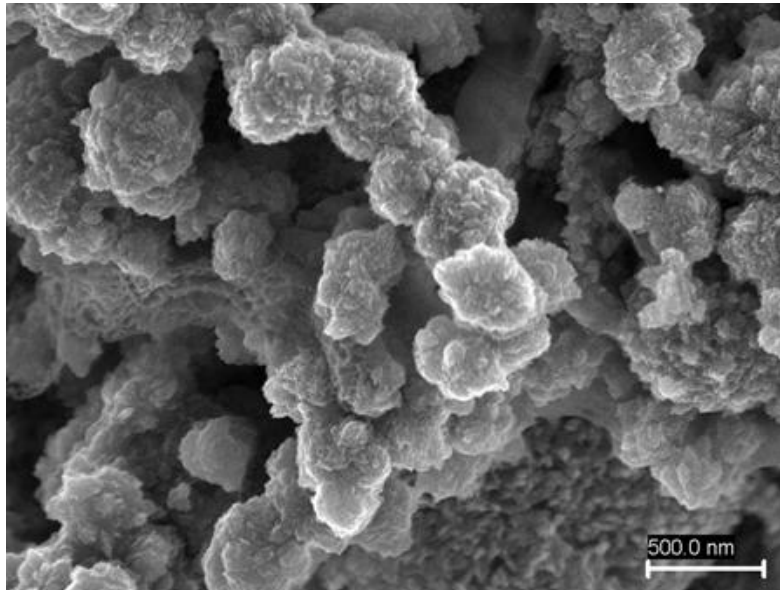
Fixação com prata e posterior  
sombreamento com Au



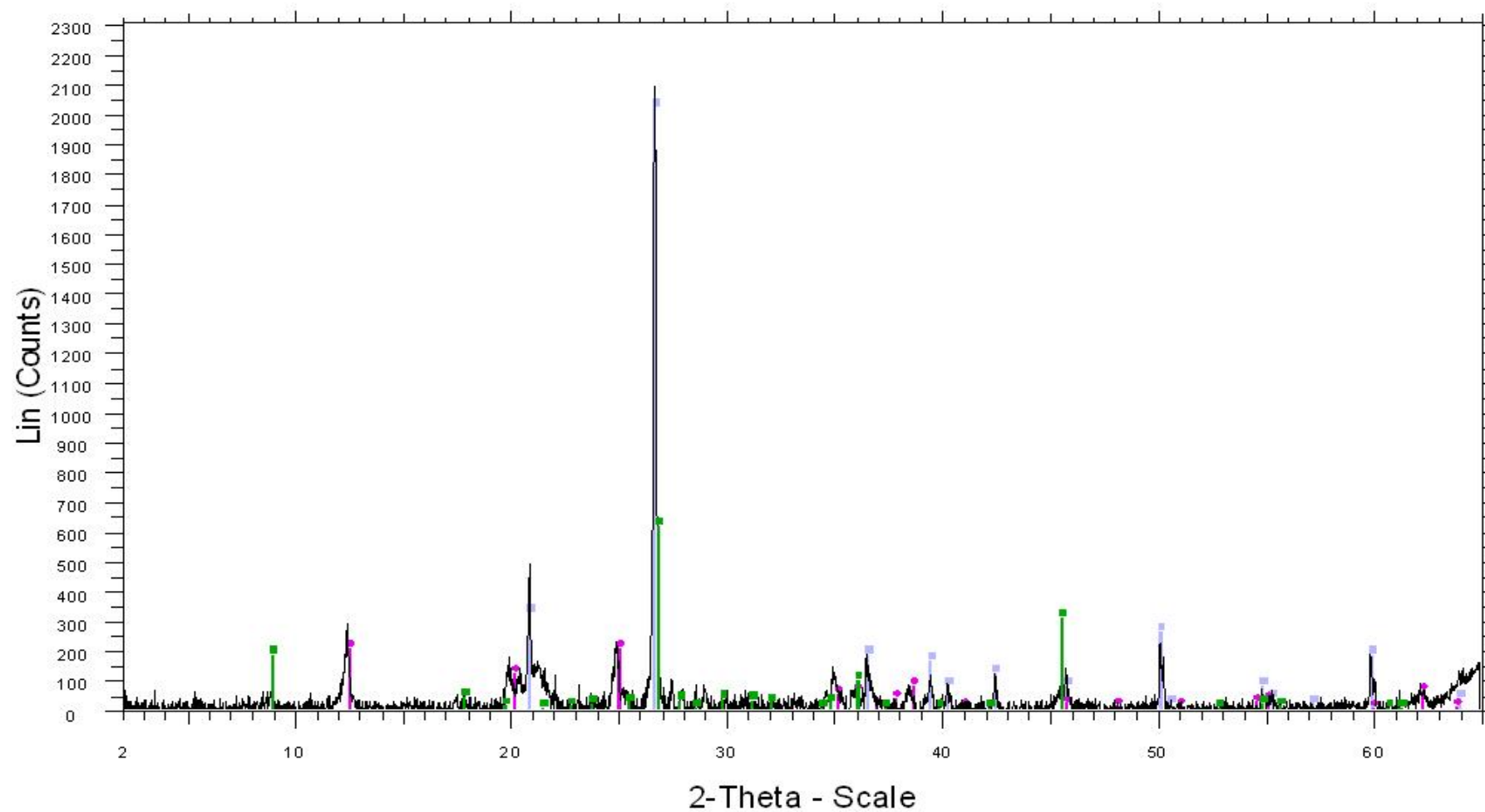
# Jarosit



# Nanojarositas



dr7



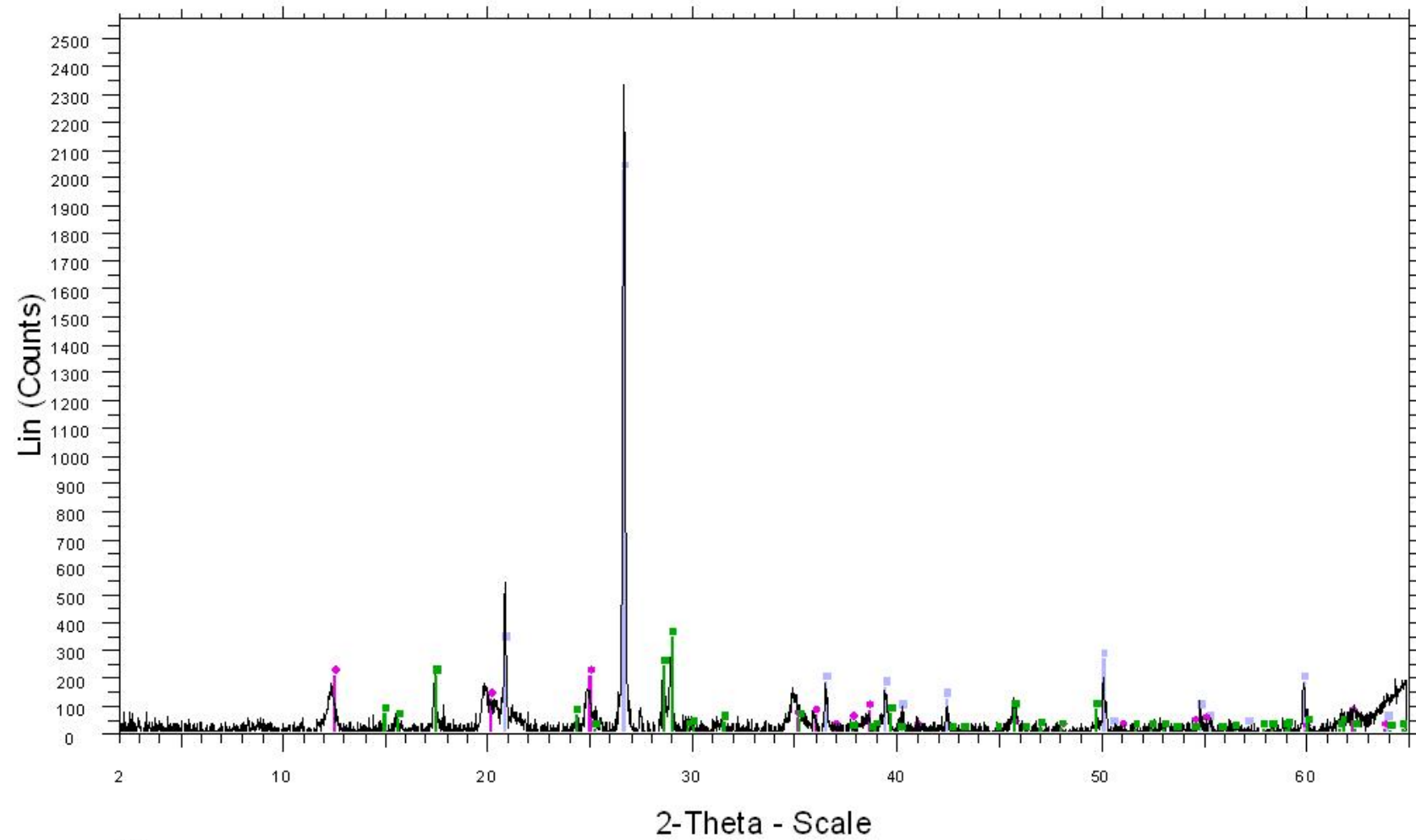
dr7 - File: DR7.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 1.990 ° - End: 64.990 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 4. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 1.990 ° - Theta: 0.995 ° - C

46-1045 (\*) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 61.60 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.4 -

29-1488 (N) - Kaolinite-1Md - Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> - Y: 6.18 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

46-1409 (I) - Muscovite, vanadian barian - (K,Ba,Na)0.75(Al,Mg,Cr,V)<sub>2</sub>(Si,Al,V)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH,<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - Y: 18.75 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

dr8



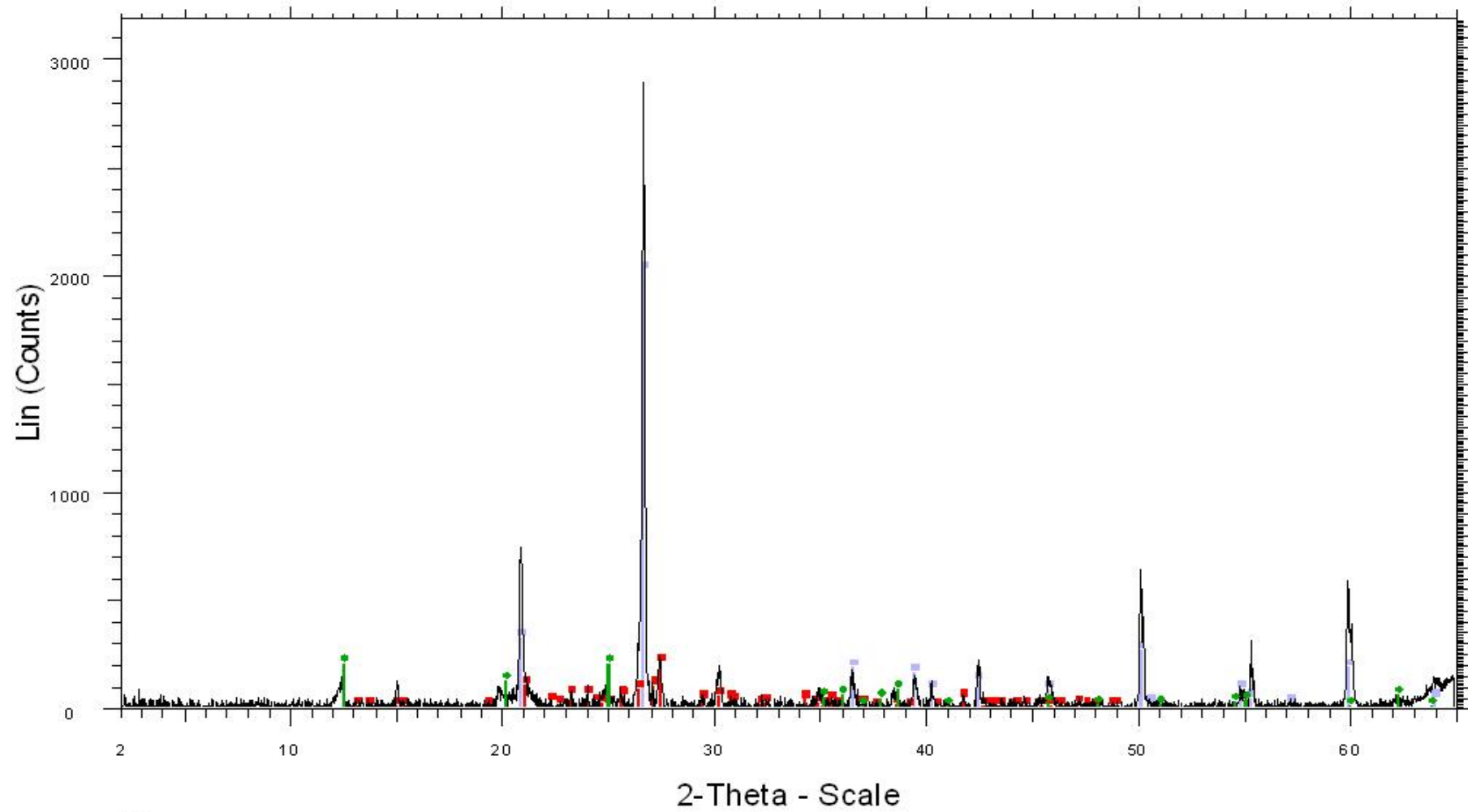
dr8 - File: DR8.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 1.990 ° - End: 64.990 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 4. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 1.990 ° - Theta: 0.995 ° - C

46-1045 (\*) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 61.60 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/I<sub>0</sub> PDF 3.4 -

29-1488 (N) - Kaolinite-1Md - Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> - Y: 6.18 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

36-0427 (\*) - Jarosite, hydronian syn - (K,H<sub>3</sub>O)Fe<sub>3</sub>(S<sub>0.4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> - Y: 10.42 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

dr9



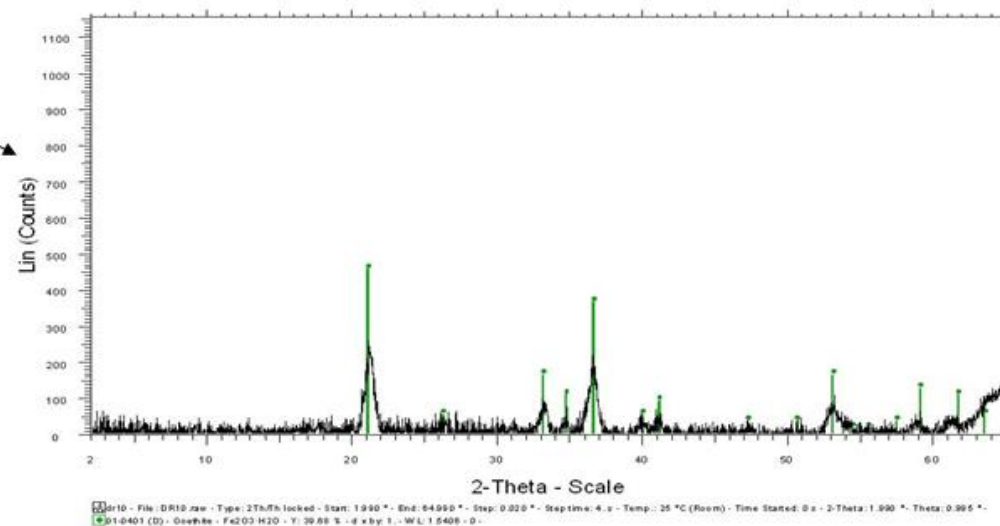
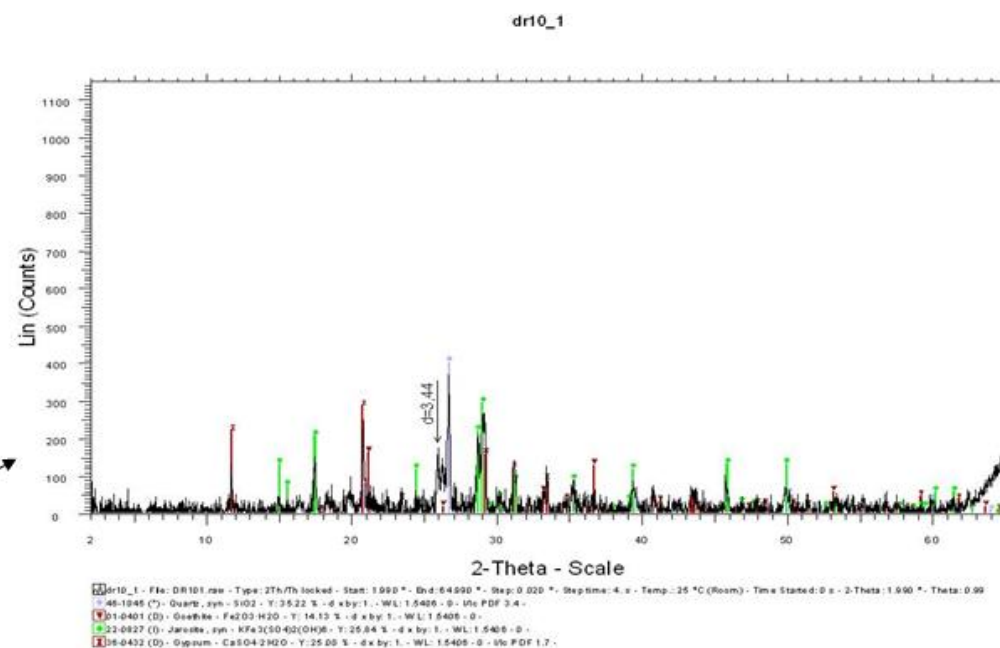
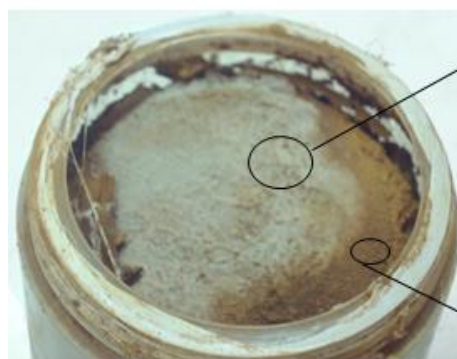
dr9 - File: DR9.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 1.990 ° - End: 64.990 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 4. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 1.990 ° - Theta: 0.995 ° - C

46-1045 (\*) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 61.60 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/I<sub>0</sub> PDF 3.4 -

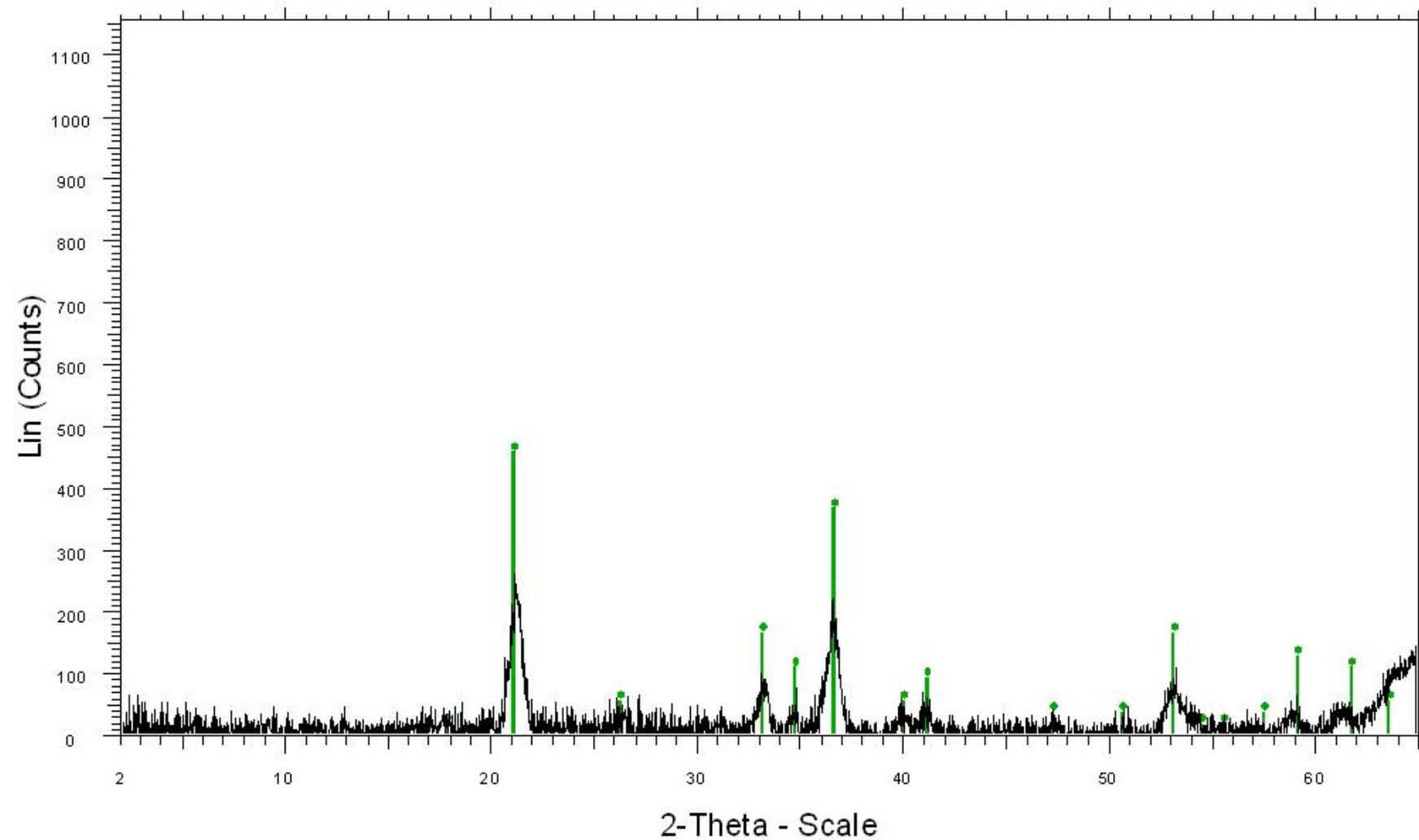
29-1488 (N) - Kaolinite-1Md - Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> - Y: 6.18 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

22-0687 (D) - Microcline, ordered - KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - Y: 6.25 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -



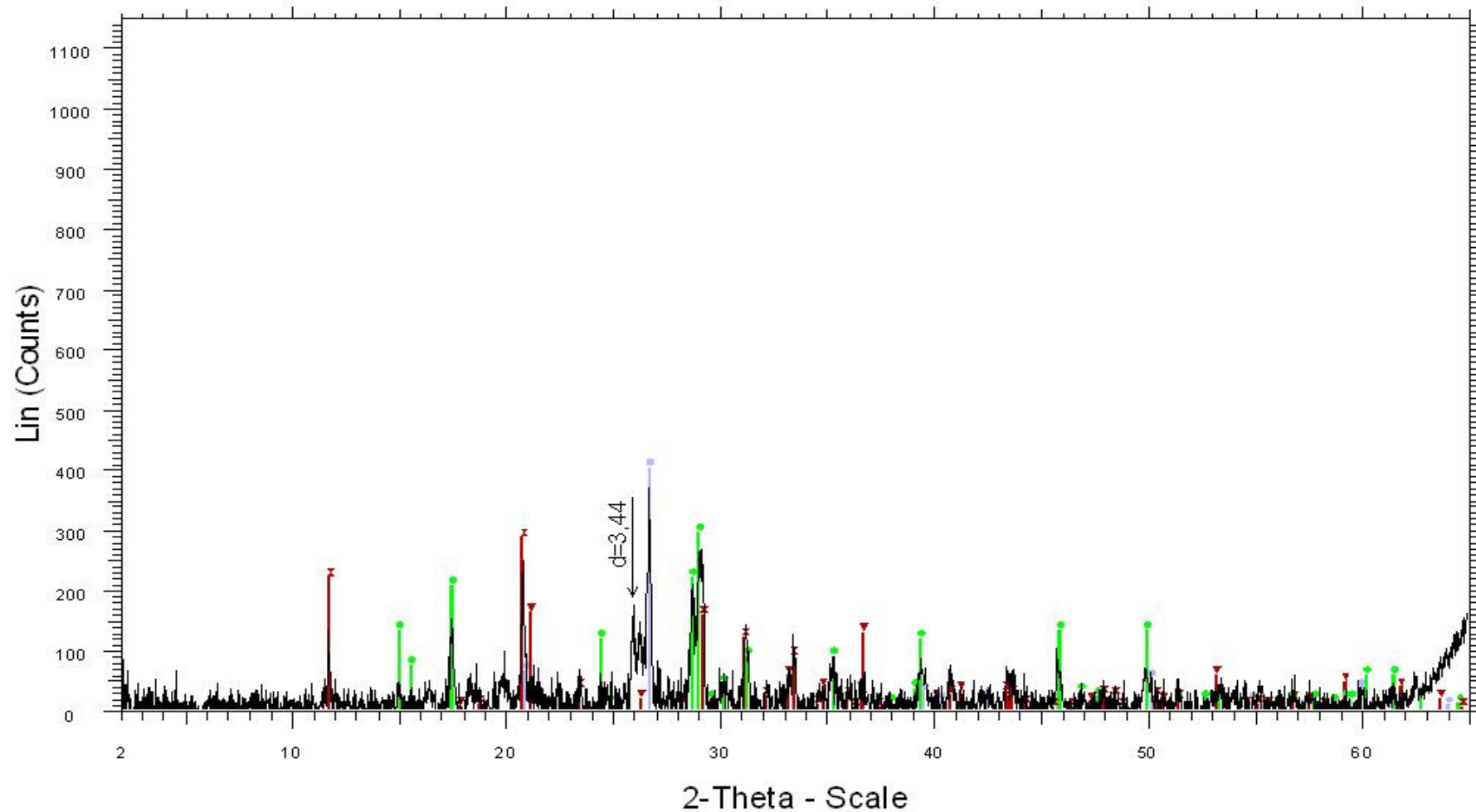


dr10



dr10 - File: DR10.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 1.990 ° - End: 64.990 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 4. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 1.990 ° - Theta: 0.995 ° -  
01-0401 (D) - Goethite - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O - Y: 39.68 % - d x by: 1. - W/L: 1.5406 - 0 -

dr10\_1



dr10\_1 - File: DR101.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 1.990 ° - End: 64.990 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 4. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 1.990 ° - Theta: 0.99

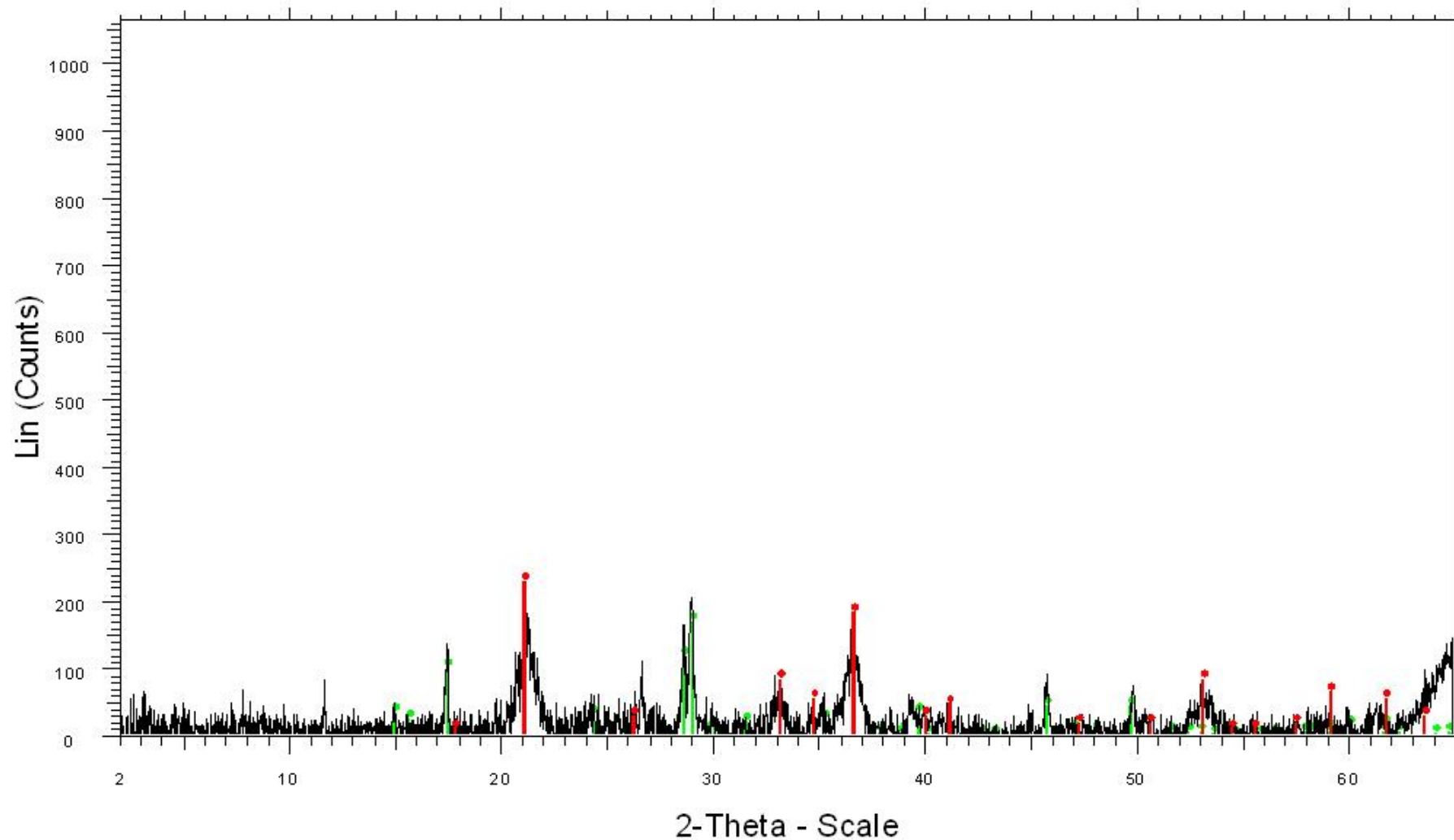
46-1045 (\*) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 35.22 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/I<sub>0</sub> PDF 3.4 -

01-0401 (D) - Goethite - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O - Y: 14.13 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

22-0827 (I) - Jarosite, syn - KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> - Y: 25.84 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

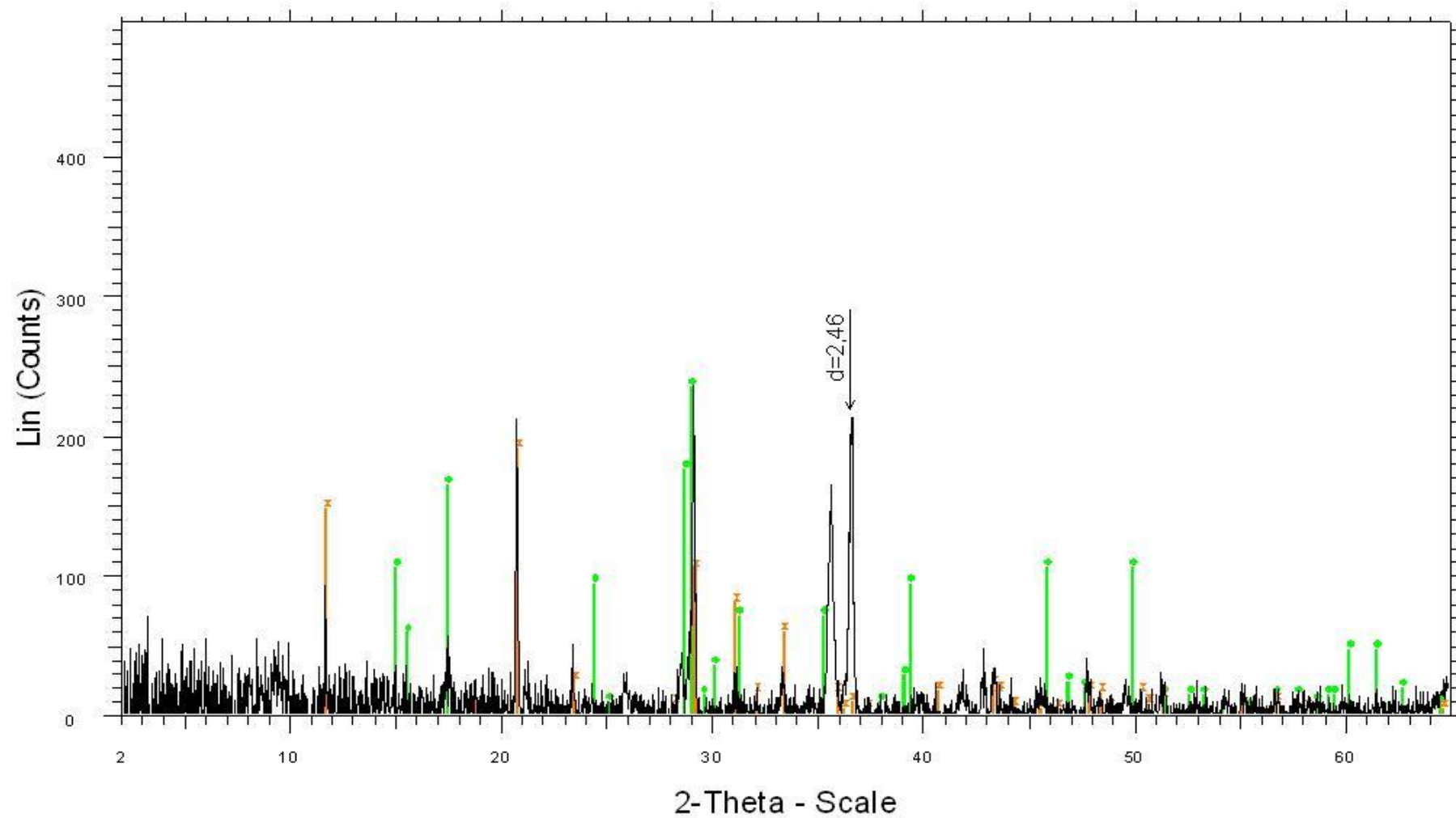
36-0432 (D) - Gypsum - CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O - Y: 25.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/I<sub>0</sub> PDF 1.7 -

dr11



dr11 - File: DR11.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 1.990 ° - End: 64.990 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 4. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 1.990 ° - Theta: 0.995 ° -  
01-0401 (D) - Goethite - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O - Y: 19.84 % - d x by: 1. - W L: 1.5406 - 0 -  
36-0427 (\*) - Jarosite, hydronian syn - (K,H<sub>3</sub>O)Fe<sub>3</sub>(S O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(O H)<sub>6</sub> - Y: 14.58 % - d x by: 1. - W L: 1.5406 - 0 -

dr11\_1



dr11\_1 - File: DR111.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 1.990 ° - End: 64.990 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 4. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 1.990 ° - Theta: 0.99 °

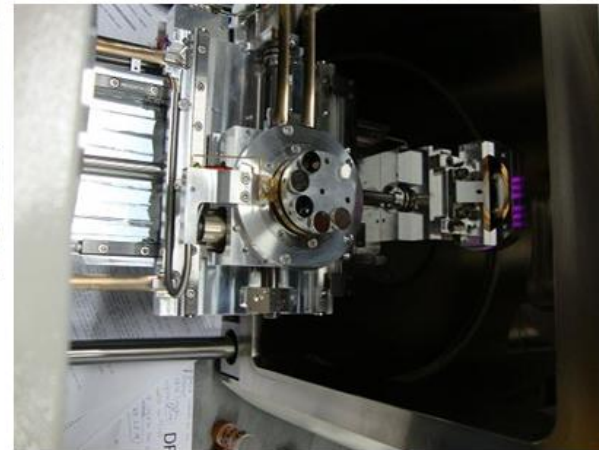
22-0827 (I) - Jarosite, syn -  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  - Y: 20.46 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

36-0432 (D) - Gypsum -  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - Y: 16.67 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 1.7 -

## ANEXOS (Ilustrações dos principais equipamentos utilizados)

# FE-SEM (Zeiss Model ULTRA plus)

University of Santiago de Compostela



# JEOL-2010F HR-TEM



University of Vigo

## XRD – Siemens model D5005



University of Santiago de Compostela



University of Santiago de Compostela

