



UNILASALLE
CENTRO UNIVERSITÁRIO LA SALLE



MATHEUS DA SILVA CIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE FERRAMENTAS MULTI-ANALÍTICAS PARA
DIFERENCIAÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS ENTRE DRENAGENS ÁCIDAS:
EXEMPLOS DE MINERAÇÃO DE COBRE ESPANHOLA E DE CARVÃO
MINERAL BRASILEIRO**

CANOAS, 2016

MATHEUS DA SILVA CIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE FERRAMENTAS MULTI-ANALÍTICAS PARA
DIFERENCIAÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS ENTRE DRENAGENS ÁCIDAS:
EXEMPLOS DE MINERAÇÃO DE COBRE ESPANHOLA E DE CARVÃO
MINERAL BRASILEIRO**

Dissertação apresentada à banca examinadora do Programa de Pós-Graduação, Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais do Centro Universitário La Salle – Unilasalle, como exigência parcial para obtenção do grau de Mestre.

Orientação:

Prof. Dr. Luís Felipe Silva Oliveira
Prof. Dr. Marcos Leandro Silva Oliveira

CANOAS, 2016.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C582d Civeira, Matheus da Silva.
Desenvolvimento de ferramentas multi-analíticas para diferenciação de impactos ambientais entre drenagens ácidas : exemplos de mineração de cobre espanhola e de carvão mineral brasileiro [manuscrito] / Matheus da Silva Civeira. – 2016.
104 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) – Centro Universitário La Salle, Canoas, 2016.
“Orientação: Prof. Dr. Luís Felipe Silva Oliveira”.

1. Gestão ambiental. 2. Impacto ambiental. 3. Mineração. I. Oliveira, Luís Felipe Silva. II. Título.

CDU: 504.06.2

Bibliotecário responsável: Michele Padilha Dall Agnol de Oliveira - CRB 10/2350

MATHEUS DA SILVA CIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE FERRAMENTAS MULTI-ANALÍTICAS PARA
DIFERENCIAÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS ENTRE DRENAGEM ÁCIDA DE
MINA E DRENAGEM DE MINA DE CARVÃO: EXEMPLOS DE MINERAÇÃO DE
COBRE ESPANHOLA E DE CARVÃO MINERAL BRASILEIRO**

Dissertação apresentada à banca examinadora do Programa de Pós-Graduação, Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais do Centro Universitário La Salle – Unilasalle, como exigência parcial para obtenção do grau de Mestre.

Aprovada pela banca examinadora em.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Doutora Gelsa Edith Navarro Hidalgo

Unilasalle.

Prof. Doutor Luis Felipe Silva Oliveira

Unilasalle

Doutor Ismael Luís Schneider

FEPAM - Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler.

Prof. Dr. Silvio Roberto Taffarel

Unilasalle

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos orientadores Professores Doutor Luis Felipe Silva Oliveira e Doutor Marcos Leandro Silva Oliveira que muito me ensinaram e sempre se mostraram prestativos e sensíveis com minhas dificuldades acadêmicas e pessoais. Também tornaram possíveis as análises em parceria com centros de pesquisas em outros países.

Agradeço ao Laboratório de Estudos Ambientais e Desenvolvimento Nanotecnológico (LEADN) do UNILASALLE e a meus colegas de grupo de pesquisa, mais especialmente a Felipe Leão e Cesar Cutruneo responsáveis diretos por meu ingresso no Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais e ao professor Rubens Müller Kautzmann por sempre se demonstrar prestativo e solidário em todos os momentos difíceis.

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) e a drenagem ácida de cobre (DAC) contêm grandes quantidades de sólidos em suspensão (partículas finas e ultrafinas) e altos teores de sulfatos e elementos (ex.: Al, Mn, Zn, Cu, Pb, Fe, etc) dissolvidos que acabam sendo depositados nos rios circundantes, além do material orgânico, este último no caso provindo das drenagens ácidas 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, especialmente na análise dos compósitos nanométricos destes sedimentos, para a detecção de substâncias tóxicas e para se quantificar adequadamente o potencial poluidor decorrente destas áreas. Espectrometria Raman, microscópios eletrônicos de varredura (ER)/MEV, microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de Transmissão (MET)/ (Energia Dispersiva de Espectroscopia) EDE/ (selecionados da área do padrão de difração) SAPD, e difração de raios X (DRX), quando corretamente combinados, revelaram ser muito úteis para o estudo de minerais e fases amorfas presentes nos sedimentos dos rios que recebem DMC e DAC. Os espectros que foram obtidos permitem a identificação precisa de minerais em fases amorfas e em fases cristalizadas 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 (EMS-PIA). Estes dados auxiliam na compreensão do histórico da área contaminada e auxiliam nas tomadas de decisão para a recuperação ou remediação das fontes emissoras de poluentes.

Palavras-chave: mina de cobre; sulfatos; sedimentos.

ABSTRACT

Both the acid drainage present in coal mines and in metal mining are important sources of contamination of surface and groundwater throughout the world. The coal mine drainage (DMC) and acid copper drainage (AMD) contain large amounts of suspended solids (fine particles and ultrafine), and high levels of sulphates and elements (eg .: Al, Mn, Zn, Cu, Pb, Fe, etc.) dissolved to end up being deposited in the surrounding rivers, in addition to the organic material, the latter in the case stemmed from acid drainages of coal. How this problem can persist for centuries, after the abandonment of the mine, it is necessary to apply multidisciplinary methods to determine the potential risk of a particular area, especially in the analysis of nanoscale composite of these sediments for the detection of toxic substances and to properly quantify the pollution potential arising from these areas. Spectrometry Raman, scanning electron microscope (FE-SEM) / EDS, transmission electron microscopy (HR-TEM), scanning electron microscopy Transmission (HR-TEM) / (Energy Dispersive Spectroscopy) EDS / (selected from the standard area diffraction) SAED, and X-ray diffraction (XRD), when properly combined, plus proved to be very useful for the study of minerals and amorphous phases present in the sediments of rivers receiving DMC and DAM. The spectra have been obtained allow precise identification of minerals in amorphous phases and crystallized phases such as jarosite, quartz, etc. Elemental analysis (Al, As, Fe, K, Na, Ba, Mg, Mn, Ti, V, Zn, Ag, Co, Li, Se, Sn, W, B, Cr, Cu, Pb and Sr) from methods Mass Spectrometry source Inductively Coupled Plasma (ICP-MS). These data help to understand the history of the contaminated area and assist in decision making for the recovery or remediation of pollutant emission sources.

Keywords: copper mine; sulphates; sediments

APRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação de mestrado, intitulada “Desenvolvimento de Ferramentas Multi-analíticas para Diferenciação de Impactos Ambientais entre Drenagem Ácida de Mina e Drenagem de Mina de Carvão: Exemplos da Mineração de Cobre Espanhola e de Carvão Mineral Brasileiro” foi desenvolvido no Centro Universitário La Salle e seus colaboradores científicos conveniados.

A dissertação é composta das seguintes partes:



Capítulo I: Aspectos introdutórios.

Apresenta a introdução, os objetivos, a revisão bibliográfica e a metodologia.



Capítulo II: Resultados na forma de artigo científico publicado.

Artigo publicado intitulado “NANO-MINERALOGY METHOD IN THE UNDERSTANDING OF AQUEOUS POLLUTION SCENARIOS: RESEARCH FROM A RECENT BRAZILIAN COAL CLEANING REJECTS SPILL” autores: Matheus S. Civeira; Rubens M. Kautzmann; Marcos L. S. Oliveira; Claudete G. Ramos; Silvio R. Taffarel; Elba C. Teixeira; Luis F. O. Silva.

Publicado por Chemosphere, v. 145, p. 142-147, 2016.



Capítulo III: Resultados na forma de artigo científico publicado.

Artigo publicado intitulado “MODIFICATION, ADSORPTION, AND GEOCHEMISTRY PROCESSES ON ALTERED MINERALS AND AMORPHOUS PHASES ON THE NANOMETER SCALE: EXAMPLES FROM COPPER MINING REFUSE, TOURO, SPAIN” autores: Matheus Civeira; Marcos L. S. Oliveira; James C. Hower; Dayana M. Agudelo-Castañeda; Silvio R. Taffarel; Claudete G. Ramos; Luis F. O. Silva.

Publicado por Environmental Science and Pollution Research v. 23, p. 6535-6545, 2016.



Capítulo IV: Considerações finais.

Apresenta as conclusões, considerações finais e recomendações de futuras pesquisas.

Obs.: As REFERÊNCIAS apresentadas no final desta dissertação são relativas ao Capítulo I, os artigos científicos dos Capítulos II e III apresentam referências próprias.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização do Distrito Carbonífero de Santa Catarina (CETEM, 2001).	18
Figura 2 - Resumo dos impactos no processo de mineração de carvão.....	23
Figura 3 - Ilustração da busca no Sciencedirect com o tema: Acid mine drainage. ...	26
Figura 4 - Explicação das principais reações e produtos das mesmas em rochas de RBCs	33
Figura 5 - (A) Rochas contendo sulfetos; (B) Águas hiperácidas contendo elevadas concentrações de EPPs dissolvidos; (C) Ilustração de áreas em recuperação com tecnosolos.	34
Figura 6 - Diagrama Eh-pH dos compostos de Fe e o campo de estabilidade da pirita e alguns dos biocatalizadores que podem atuar em cada condição de pH e Eh no campo de estabilidade d'água. Fonte: Oliveira, 2011c.	37
Figura 7 - Esquema geológico e principais mineralizações de Cu.....	38
Figura 8 - Parte superficial da balsa de lodos oxidados que apresentam abundantes minerais de múltiplas tonalidades fluorescentes denominados evaporitos. 2- Zona inferior não oxidada, recentemente exposta, onde começam a aparecer minerais secundários evaporíticos, poucos dias após exposição ao intemperismo.	46
Figura 9 - Ilustração básica da Espectrometria Raman.	49
Figura 10 - A produção de Raios X a nível atômico. Fonte: Bleicher e Sasaki (2000).	50

LISTA DE DIGLAS

Materiais e regiões

ANEEL	Agencia Nacional de Energia Eletrica
DAC	Drenagem Ácida de Cobre
DMC	Drenagem de Mina de Carvão
DNPM	Departamento Nacional de Produção de Minério
DRX	Difração de raios-X
EEDRX	Espectrometria de energia dispersiva de raios X
EPPs	Elementos potencialmente perigosos
ES	Extração seqüencial
ME-VEC	Microscópio Eletrônico de Varredura com emissão de campo
FTC	Ferovia Tereza Cristina
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
EEA-FPIA	Espectrometria de Emissão Atômica (ou óptica) com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado
EEPO-MS	Espectroscopia de Emissão por Plasma Óptico e de Massas
NPS	Nanopartículas
RBCs	Resíduos do beneficiamento do carvão
IAIDT	Infraestruturas de Apoio á Investigação e a Desenvolvimento Tecnológico
ROM	Run of Mine
ER	Espectroscopia Raman
SC	Santa Catarina
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
SIECESC	Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina
RBCs	Resíduos do beneficiamento do carvão
DAM	Drenagem ácida de Minas

LISTA DE SIGLAS

Elementos químicos

Al	Aluminio
As	Arsênio
B	Boro
Ba	Bário
Bi	Bismuto
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Fe	Ferro
FeS ₂	Pirita
Hg	Mercúrio
K	Potássio
Li	Lítio
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
Sb	Antimônio
Se	Selênio
Si	Silício
Sn	Estanho
Sr	Estrôncio
Ti	Titânio
W	Tungstênio
Zn	Zinco

SUMÁRIO

CAPÍTULO I		12
1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivos	15
1.1.1	<i>Objetivo geral</i>	15
1.1.2	<i>Objetivos específicos</i>	15
1.2	Justificativa	15
CAPÍTULO II		16
2	REVISÃO BIBLIOGRAFICA	17
2.1	Carvão Mineral	17
2.2	Mineração de carvão	20
2.3	Mineração de cobre	27
2.3.1	<i>Cobre</i>	27
2.3.2	<i>Metodos de obtenção de cobre</i>	30
2.3.3	<i>O caso da mina abandonada de Touro</i>	32
2.4	Geoquímica e meio ambiente	39
2.4.1	<i>Geoquímica ambiental</i>	40
2.4.2	<i>Sedimentos</i>	42
2.4.3	<i>Avaliação geoquímica</i>	43
2.5	ANALÍTICA	44
2.5.1	<i>Espectroscopia Raman</i>	45
2.5.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão</i>	47
2.5.3	<i>Difração de Raio-X</i>	49
2.5.4	<i>Determinação Química Via ICP óptico e de Massas</i>	51
CAPÍTULO III	RESULTADOS NA FORMA DE ARTIGO PUBLICADO	53
CAPÍTULO IV	RESULTADOS NA FORMA DE ARTIGO PUBLICADO 2	68
CAPÍTULO V	CONSIDERAÇÕES FINAIS	92
5	CONCLUSÃO	93
REFERÊNCIAS		95

CAPÍTULO I

ASPECTOS
INTRODUTÓRIOS

1 INTRODUÇÃO

Os rejeitos de carvão de cobre contêm partículas ultrafinas ($<1 \mu\text{m}$) e nanométricas ($<100 \text{ nm}$) com um maior potencial para adsorção pelo corpo humano através da pele, sistema digestivo e vias respiratórias (HOCELLA *et al*, 2008; NOWACK e BUCHELLI, 2007; FUBINI e FENOGLIO, 2007; HOET *et al*, 2004, RUBIO, 2007; GUERRA, 2008). Tais partículas podem conter componentes tóxicos que incluem uma ampla gama de metais, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), sílica amorfa, fluoretos e carbono elementar que constituem em potenciais impactos negativos sobre a qualidade ambiental e a saúde humana (FINKELMAN *et al*, 2004; ANDO *et al*, 1998; QUISPE *et al*, 2012; SILVA *et al*, 2012; GUERRA, 2008). Somado a isso está o fato de partículas ultrafinas e nanopartículas possuírem maior reatividade em relação a partículas de tamanho maior com a mesma composição, devido à diferenciada relação entre superfície e volume (NAVROTSKY, 2001). Exemplificando: em partículas menores do que 20 nm de diâmetro, pelo menos 40% dos átomos estão presentes na superfície das nanopartículas (BANFIELD e NAVROTSKY, 2001).

Os métodos tradicionais utilizados para análise de sedimento dos contaminantes envolvem composição química, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raio-X (DRX). No entanto, grande parte da contaminação é depositada em partículas submicrométricas (Thornburg e Hooper, 2002), fazendo com que os métodos tradicionais de caracterização sejam inadequados (Haus *et al.*, 2008). A Espectroscopia Raman (ER), Difração de raio-X (DRX), Microscópio Eletrônico de Varredura com emissão de campo (MEV-EC), microscopia eletrônica de transmissão (ME-TRM) oferecem grandes vantagens, tanto na resolução espacial além de reduzir o volume analítico necessário para as análises. Entre estas análises destaca-se a ME-TRM, que facilita a visualização da estrutura cristalina interna utilizando a difração de elétrons de alta resolução de imagem, e a análise semi-quantitativa de todos os elementos maiores do que o número atômico quatro usando espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDRX). Por tanto é necessário a utilização das técnicas analíticas disponíveis para entender o comportamento geoquímico de sedimentos em áreas de mineração. Afinal nenhuma técnica isolada é apta para a identificação inequívoca de algumas amostras de sedimento.

Uma revisão detalhada que enfatiza a relevância de sulfatos metálicos a partir de uma variedade de perspectivas, incluindo as relações paragenéticas e controle de temperatura, é fornecida por Alpers et al. (2000). Neste estudo, é recomendado primeiro rever os maiores problemas presentes na área de estudo e analisar brevemente as técnicas analíticas a serem utilizadas, sobre tudo para sulfatos e outros sais, que tendem a gerar partículas ultrafinas, e nanominerais.

Neste trabalho, foi utilizado um sistema de extração seqüencial combinado com várias técnicas (por exemplo, MEV-EC, ME-TRM e Raman) para fornecer uma melhor compreensão dos complexos processos de sedimentos contaminados.

Com tudo que foi exposto, o presente trabalho pretende levantar algumas questões como:

Quais elementos potencialmente perigosos estão presentes na formação das partículas ultrafinas e nanométricas dos resíduos provenientes do beneficiamento de carvão e cobre em contato com meio aquoso?

Quais as semelhanças de partículas que estão presentes tanto em minerações de cobre como de carvão mineral?

Existem diferenças químicas e mineralógicas potencialmente poluidoras entre tais ambientes?

1.1 Objetivos

1.1.1 *Objetivo geral*

Neste trabalho, o objetivo é oferecer uma abordagem multi-analítica para identificar EPPs adsorvidos em partículas ultrafinas e nanométricas de sedimentos de rios em contato com RBC e de resíduos finos e ultrafinos do beneficiamento de minas de cobre.

1.1.2 *Objetivos específicos*

- Identificar e discernir diferenças geoquímicas entre os sedimentos em contato com os resíduos de beneficiamento do carvão e de cobre;
- Apontar a morfologia, a estrutura e a composição das partículas ultrafinas e nanométricas por meio de análises de microscopia de elevada resolução;
- Demonstrar que o derramamento de finos de carvão, além de liberar compostos inorgânicos, também libera muitas partículas orgânicas para os sedimentos dos rios, dado que não ocorre o mesmo em minerações de cobre.

1.2 Justificativa

A mineração de carvão e de cobre são importantes para a economia, mas devem ser extraídos de forma mais sustentável respeitando o ecossistema, portanto estudos como este ajudam a entender e ou até encontrar métodos para recuperação de áreas já afetadas, por esta razão este estudo e análises de caso é de extrema importância para o meio científico.

CAPÍTULO II

ASPECTOS
DE REVISÃO

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Carvão Mineral

Apesar da estrutura do carvão mineral ser muito complexa e, altamente dependente da origem, história/idade ou classificação, o carvão mineral pode ser brevemente definido como um combustível fóssil, cujas jazidas foram formadas há milhões de anos, quando grandes extensões de florestas foram sendo compactadas (CUTRUNEO et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2012, 2013; QUISPE et al., 2012). Esse processo fez com que restos de vegetais ricos em carbono, sob pressão, temperaturas elevadas e ausência de oxigênio tenham sofrido transformações físico-químicas e geológicas resultando em um elemento rochoso (ARAÚJO, 2007).

A aplicação do carvão mineral como fonte de energia precede ao petróleo, sendo esse combustível a principal fonte de energia para as primeiras máquinas térmicas do século XVIII como a máquina a vapor. Nessa época, potenciais riscos ambientais e a saúde humana, consequentes do uso desse mineral, não eram objetos de maior preocupação. De certo modo, o uso indiscriminado e negligente desse recurso acabou por criar, mais recentemente, uma relativa preocupação da opinião pública acerca desse combustível. Apesar de, no século XX, o petróleo ter ocupado o lugar de principal fonte de energia, superando o uso do carvão mineral, sua importância ainda é muito relevante e representativa no mundo (SACHS, 2005).

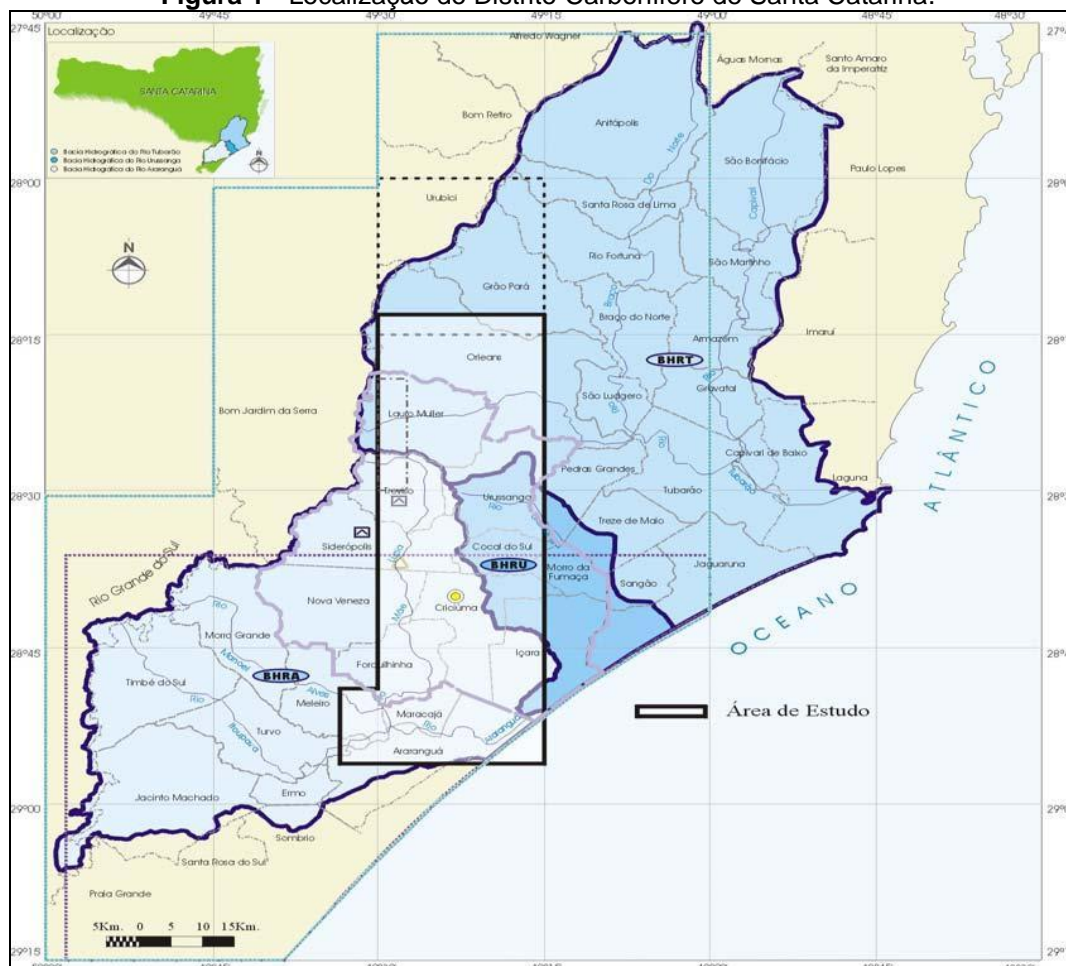
Nos últimos anos, o carvão mineral brasileiro vem reconquistando o seu espaço no mercado de energia devido à necessidade de suprir a demanda gerada devido à possível escassez de energia elétrica geradas por recursos hídricos (pela falta de água nos reservatórios) e, assim, garantir a eficiência energética nos estados do Sul do Brasil (ABMC, 2016). A produção carbonífera brasileira em 2013 teve um desempenho positivo, comparada à 2012, dado que a produção *Run of Mine* (ROM) apresentou crescimento de 13,2%, assim como, para o carvão energético, com 11,6%; e finos, com destaque para o uso na metalurgia básica, com 41,7%. Os fatores de aquecimento do setor foram: garantir a segurança energética e da perspectiva do carvão voltar a participar do Leilão de Energia A-5 da ANEEL, para contratação nova de fornecimento energético. Para isso, far-se-á necessário, aumentar o volume de produção e de estoques do carvão mineral pelas

carboníferas, para atender as exigências de concorrência do leilão (Sumário Mineral, 2014).

Em vistas do mercado brasileiro o carvão mineral tornou-se a maior fonte de energia não renovável no país. As maiores reservas de carvão estão localizadas no Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná com 28,8 bilhões, 3,4 bilhões e 100 milhões de toneladas respectivamente (Carriso e Possa, 1995). Em 2013, a produção de carvão foi de 61% no Rio Grande do Sul, 38% em Santa Catarina e 1% no Paraná. (DNPM,2013).

O Distrito Carbonífero possui 1.850 km², na região sul do estado de Santa Catarina, e situa-se entre os paralelos 28°48'25" e 28°23'54" e meridianos 49°33'38" e 49°15'11", abrangendo os municípios de Orleães, Lauro Müller, Criciúma, Siderópolis, Treviso, Urussanga, Forquilha, Içara, Maracajá e Araranguá (Figura 1).

Figura 1 - Localização do Distrito Carbonífero de Santa Catarina.



Fonte: CETEM, 2001.

O Sul de Santa Catarina dispõe atualmente do maior número de mineradoras e carboníferas do país extraindo essencialmente as camadas Irapuá, Barro Branco e Bonito (Redivo, 2002). Entretanto, o carvão necessita passar pelo beneficiamento (processo em que parte dos materiais inorgânicos é removida, antes da combustão em centrais termoelétricas), gerando grandes volumes de rejeitos (Silva et al., 2009a). Recentes estudos reportam que entre 40-70% do carvão ROM catarinense está sendo descartado como rejeito, após o processo de beneficiamento, ocasionando um acúmulo de rejeitos no Brasil, no período de 1925 a 2010, na ordem de 300 milhões de toneladas (ABCM, 2011; SIECESC, 2011a). Tais rejeitos são responsáveis pela geração de 300.000 m³ diários de águas ácidas contendo elevadas concentrações de metais, metalóides e halogênios (Marcello et al., 2008); além de compostos orgânicos tóxicos como benzeno, fulerenos e tolueno entre muitos outros, que são despejados nos mananciais hídricos ao redor das minerações (BORTOLUZZI, 2003; SANCHÍS et al., 2013).

O transporte de contaminantes pelos sedimentos dos rios depende de um grande número de fatores, os mais importantes dos quais são a quantidade de água disponível, descarga, precipitação, características topográficas e ambientais do terreno, geologia da bacia, a magnitude do impacto humano, propriedades físico-químicas das águas, e a quantidade de sedimentos ou de carga que o rio ou riacho pode transportar.

Apesar de que muitas nanopartículas (NPS) vem sendo usadas em estações de tratamento de água e sistemas de distribuição (MA et al., 2014), os sistemas aquáticos naturais, como rios e águas subterrâneas (JOHNSON et al., 2014; NOVIKOV et al., 2006) também podem conter diversas NPS. Por tanto, o estudo nanomineralógico, assim como o de transporte de sedimentos são de grande importância, a fim de caracterizar as condições e processos que regem a qualidade da água, invertebrados e habitat dos peixes, assim como a sedimentação no reservatório e a dinâmica litoral.

Em áreas de mineração de carvão, especialmente em minas ativas, vários tipos de correntes de água são criados, além de canais hídricos que seguem o caminho de vales fluviais. Nossa oportunidade de trabalhar este último tipo, representadas por influência de um grande cenário de poluição aquosa surgiu em março 2015, durante um derramamento de resíduos do beneficiamento do carvão

(RBCs) nos formadores do rio Tubarão, em Santa Catarina. Em geral, RBCs podem causar elevadas concentrações de elementos potencialmente perigosos (EPPs) nas águas de superfície e, potencialmente, nas águas subterrâneas (OLIVEIRA et al, 2013; OLIVEIRA et al, 2012a, b; PÉREZ et al, 2014; QUISPE et al., 2012; RIBEIRO et al, 2013;. RIBEIRO et al, 2010;. RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, et al, 2013;. SAIKIA et al, 2014, 2015;. SANCHÍS et al, 2015;. SILVA et al., 2009; SILVA et al., 2012). O fluxo de água saturada em sedimentos contaminados dos rios que fluem a partir das áreas de mineração de carvão é caracterizado por um movimento em massa, tais como o fluxo de RBCs, que está ligada com as características do fluxo de água no canal.

A primeira parte deste trabalho foca a compreensão das nanopartículas (minerais e fases amorfas) e material ultrafino em sedimentos de rios impactados pela mineração de carvão, utilizando métodos analíticos avançados para medir sistematicamente o papel das nanopartículas associadas com EPPs em um grande cenário de contaminação aquosa.

2.2 Mineração de Carvão

O carvão atualmente, 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 km². Cobrindo 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 900 km (ZALÁN et al., 1990). A formação sedimentar iniciou a cerca de 450 milhões de anos, no período Ordoviciano, terminando no Terciário (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.

Em Santa Catarina praticamente dois estilos de mineração marcaram a evolução da atividade mineradora: superficial e subterrânea, de acordo com as condições geológicas, que determinam a espessura da cobertura (GTA, 2011). Do

ponto de vista ambiental o método de lavra utilizado é importante, pois determina uma série de potenciais impactos ambientais específicos (GTA, 2011), como afloramento de material sulfetado, fluidos hidroterrestre acidificados e metais/minerais, modificação no relevo, ou seja, a liberação de numerosos poluentes tóxicos no ar, solo e recursos hídricos.

No primeiro método de extração, também conhecido como método a céu aberto, são utilizados maquinários como escavadeiras e caminhões para exploração das camadas de carvão menos profundas (menor ou igual a 20 m). Onde ocorre a escavação de grandes volumes de solo/material rochoso e a geração de consideráveis volumes de estéril causa um significativo impacto visual, com alterações nas feições topográficas (GTA, 2011), onde ocorre contaminação do ar em decorrência da suspensão de partículas ultrafinas durante a extração, trituração, transporte, carga e descarga (LEÓN, 2009).

Associados a processos de contaminação ou perdas de solos, ocorrência de erosão e assoreamento, emissão de gases, geração de ruídos e vibrações e exposição de minerais, como a pirita (FeS_2), que podem iniciar uma série de reações químicas como oxidação-redução, hidrólise, catálise, combustão espontânea do carvão e liberação de íons oriundos de silicatos e carbonatos que ao serem dissolvidos, liberam Al, Ca, Mg, Si e outros elementos-traço.

Na extração subterrânea se destaca o método de câmaras e pilares (*room and pillar*). Atualmente com a manutenção dos pilares, por determinação técnica do Departamento Nacional de Produção de Minério – DNPM (GTA, 2011), e procedimentos mecanizados sendo utilizados equipamentos como o minerador contínuo, permite que as paredes da mina se mantenham uniformes e sem o uso de explosivos, evitando quedas e lascas das capas de carvão através de uma extração mais eficiente e segura (LEÓN E RODRIGUEZ, 2007).

Os impactos ambientais, apesar de serem menos visíveis, ocorrem como afundamento ou colapso da cobertura da câmara e do terreno, rebaixamento do lençol freático, reflexo na rede hidrológica superficial, geração de gases (destaca-se por sua periculosidade o metano) e vibrações (devido às explosões).

Ao se encerrarem as instalações, total ou parcial, as empresas carboníferas estão obrigadas, na medida do possível, a restaurar os solos ocupados, as DAM geradas, assim como o meio alterado (LEÓN E RODRIGUEZ, 2007).

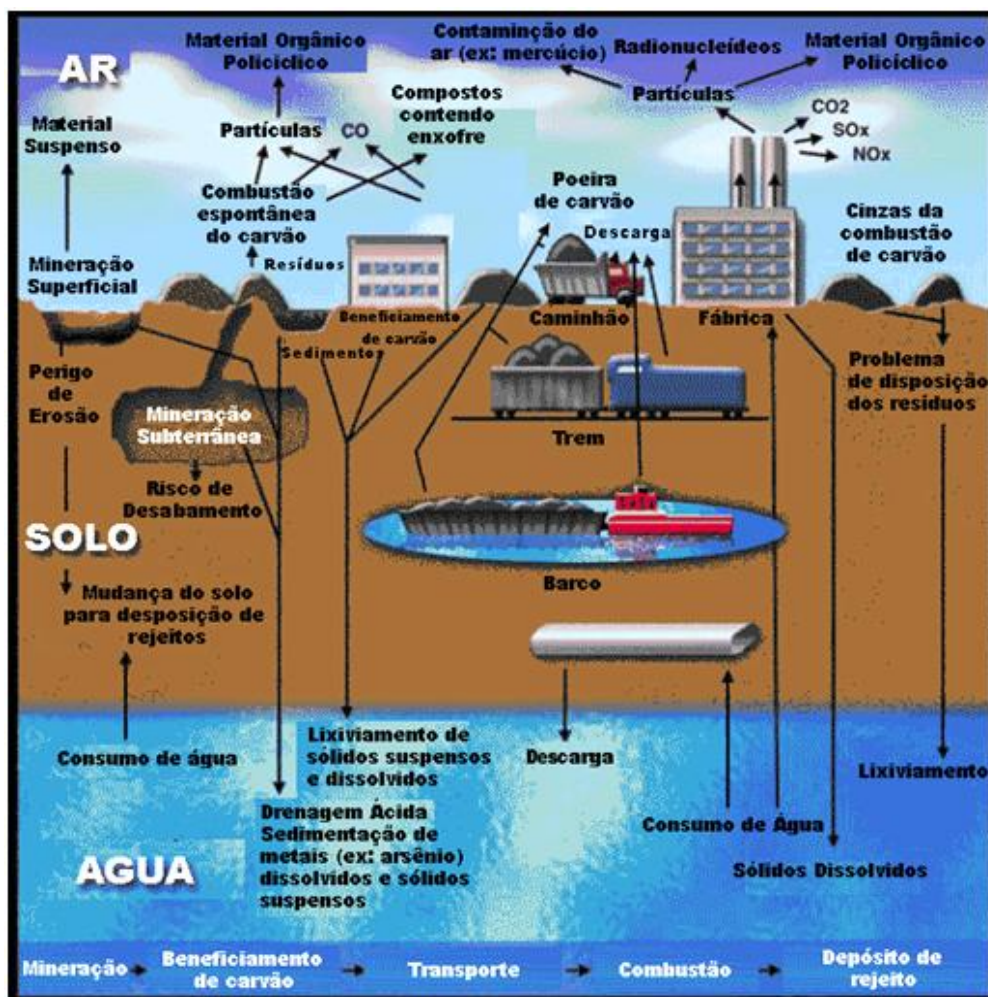
Após a extração, se inicia o processo de beneficiamento, onde é depositado o ROM em presença de água, para que se consiga diminuir o material mineral que afeta a combustão do carvão e, por tanto, na eficiência energética. Assim como minimizar a concentração de sulfetos, dados que estes são os responsáveis pela formação de chuvas ácidas. Feito isso, se executa o procedimento de transporte do carvão beneficiado, que na grande maioria é feito por vias ferroviárias até a central termoelétrica, onde a produção carbonífera catarinense é blendada, quarteada e encaminhadas às unidades de combustão em atividade, a fim de iniciar o processo de produção energética.

Na medida em que os métodos e técnicas de lavras se mecanizaram para um melhor aproveitamento dos recursos, a mineração do carvão foi gerando, também, maiores impactos ambientais, desde alterações na paisagem, fauna e flora local.

Causando uma variação na composição do solo, água e ar como dispersão de partículas nocivas a saúde humana, combustão do carvão, desmoronamento de bocas de minas desativadas, geração de resíduos e alteração na vegetação e na morfologia do terreno, como ocorrente na região de Araranguá, onde o solo irrigado com as águas poluídas provenientes da pré-lavagem do carvão “apresenta manchas avermelhadas, e o arroz plantado na área se caracteriza por folhas queimadas, raízes pretas, grãos mais leves, crescimento retardado e maturação precoce” (FATMA, 1983).

Nas bacias hidrográficas dos rios Araranguá e Tubarão, interligadas ao Complexo Lagunar de Santo Antônio, Imaruí e Mirim, reúnem aproximadamente 30 mil famílias que vivem da cultura da pesca, as quais, o presente momento tem uma feição delicada. As atividades econômicas geradas pelo potencial pesqueiro estão em franco declínio devido à poluição. Ocasionalmente frequente mortandade de peixes, crustáceos, assim como alterações fisiológicas e ecológicas no ecossistema aquático (FATMA, 1983).

Figura 2 - Resumo dos impactos no processo de mineração de carvão



Fonte: Oliveira, 2011c.

Atualmente, a cadeia produtiva do carvão catarinense é composta por 12 minas em atividade e 2 fechadas temporariamente (SIECESC, 2011a), as quais são exploradas por 10 empresas carboníferas, sendo responsáveis por grande parte da produção nacional de carvão mineral, ou seja, mais de 60% do volume total produzido, 224.186.087 Mt, de 1996 até 2010 (ABCM, 2011).

A Ferrovia Tereza Cristina – FTC dispõe da infraestrutura necessária para realizar o transporte do carvão produzido na Bacia Carbonífera até o Complexo Termoeletrico Jorge Lacerda, situado no município de Capivari de Baixo, com capacidade comercial de 857 MW, que por sua vez consome mais de 90% do carvão produzido em Santa Catarina (SIECESC, 2011a, b). Parte do carvão produzido no

Rio Grande do Sul, com seus níveis de emissões de resíduos dentro dos padrões pré-determinados pela legislação ambiental nacional e internacional (FARIAS, 2004).

Cabe ressaltar que nas últimas décadas, o carvão vem sendo utilizado não só na produção de energia elétrica (87% do mercado do carvão nacional), mas também na indústria siderúrgica para produção de coque metalúrgico, além de trabalhar com indústrias diversas como petroquímica, cimento, fertilizantes, papel, cerâmica e metais (SIECESC, 2011b).

Porém, maiores organizações entre o poder legislativo, empresarial, civil, acadêmico e com o Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina – SIECESC, entidade voltada à defesa dos interesses do setor de mineração e ao apoio institucional e tecnológico setorial (CARBOCRI, 2011), são necessários para o desdobramento de uma política industrial para região carbonífera, a fim de organizar e executar um maior número de projetos almejando a recuperação de áreas degradadas e utilização do patrimônio natural impactado, para que este seja reestabilizado com ações benéficas para sociedade sem comprometer o ambiente e a saúde coletiva.

Com o desenvolvimento de sistemas de gerenciamento ambiental e legislação dos municípios da região Carbonífera de Santa Catarina possibilitará o crescimento de novos bens e serviços para qualidade de vida local e sobre tudo a habilidade para lidar com os recursos naturais durante e posteriormente a extração do carvão mineral (OLIVEIRA, 2012).

Com a construção do Parque Ambiental Jorge Lacerda o qual aplicou a cinza leve do carvão na produção de bloco, cimento, telhas e produção de polímeros em geral, sem riscos toxicológicos, além de qualificar o uso de antigas estruturas físicas, implantando novas perspectivas econômicas, acadêmicas e de lazer, objetivando evidenciar a herança tecnológica, econômica e cultural que a mineração do carvão contribuiu para o desenvolvimento do cenário Sul Catarinense e de todo o Brasil (OLIVEIRA, 2012).

Para que multiplique a melhoria da qualidade de vida no perímetro carbonífero, ainda é necessário intensificar e internacionalizar os estudos que venham a formar um banco de dados consolidado para serem à base de projetos multidisciplinares para se compreender e restaurar a situação ambiental existente, possibilitando diagnosticar novas aplicações aos milhões de toneladas de resíduos

oriundos da extração do carvão e identificar possíveis compostos de valor agregado possivelmente presentes no carvão catarinense, assim como a remodelação das estruturas degradadas pela mineração para elaboração de planos desenvolvimentista pós-exploração (OLIVEIRA et al., 2013).

O carvão mineral brasileiro apresenta altos teores de impurezas como sulfetos de ferro e elevadas proporções de solo. Devido ao alto teor destas impurezas, o carvão se torna na maioria dos casos, inviável para utilização nas usinas termoelétricas devido à dificuldade de padronizar este carvão para que se apresente dentro dos parâmetros de operação nas usinas termoelétricas.

Do carvão extraído atualmente em SC, são gerados cerca de 60% de resíduos sólidos (rejeitos grossos e finos) e aproximadamente 1,5 m³ de efluentes ácidos. Atualmente, cerca de 60-70% do carvão “*run-of-mine*” (ROM) de Santa Catarina é disposto em depósitos como rejeitos. Estima-se que existam, aproximadamente, 300 milhões de toneladas de rejeitos de carvão na região sul do país, com significativas quantidades de sulfetos. Esses depósitos são a principal fonte de geração de DAM, um problema que assola toda a região carbonífera de Santa Catarina e cujo tratamento implica enormes custos (OLIVEIRA et al., 2013).

Cabe destacar que muitos dos carvões proveniente dos antigos depósitos de rejeitos são enviados para os lavadores, neste caso a recuperação é de cerca de 10% de carvão mal beneficiado de tais depósitos. Muitas vezes tais materiais contem um bom valor agregado e, representam um incremento de lucratividade para a empresa que o comercializa e, ajuda a reduzir novas extrações dependentes da termoelétrica, minizando assim novos impactos socioambientais (OLIVEIRA et al., 2013).

Os efluentes com sedimentos finos são enviados às bacias de decantação, em alguns casos específicos. Após a decantação do material, os efluentes são direcionados para as bacias de captação para a recirculação de água, até a usina ou lavador e em outros casos são lançados nos corpos hídricos (OLIVEIRA et al., 2013).

Quando ocorre saturação da bacia de decantação, o material fino decantado é retirado das bacias de decantação, em alguns casos é misturado ao rejeito grosso e disposto em pilhas nas áreas próximas às atividades ou em antigas cavas de mineração subterrânea.

A maior parte das bacias de decantação, foram construídas com rejeitos grossos e, apresentam problemas geotécnicos principalmente infiltração e movimentação dos taludes devido à permeabilidade alta do material empregado. A solução mais comum atualmente empregada é a construção de novos taludes a jusante das bacias de decantação para a captação das águas de infiltração e adução até as bacias de captação.

O principal impacto ambiental decorrente da disposição de resíduos sólidos (estéreis e rejeitos) e da infiltração das bacias de decantação é a formação de drenagens ácidas devido à oxidação de minerais sulfetados (principalmente pirita - FeS_2) que reduz o pH das águas e propicia a dissolução de metais (CUTRUNEO et al., 2014; SILVA et al., 2010).

Os mecanismos e reações de oxidação da pirita, resultantes de prótons e metais dissolvidos, foram reportadas e revisados, diante disso na presente dissertação optou-se por não revisar tais mecanismos, por entender que já foram bem debatidos cientificamente. Entretanto cabe enfatizar que são quase inexistentes os artigos que reportam a formação de material amorfo, sejam em ambientes de mineração carbonífera ou de cobre.

Resumidamente, a pirita em presença de oxigênio e água, resulta na formação de sulfatos e hidróxidos e ácido sulfúrico. Grande parte do Fe^{2+} , prótons (que atacam rochas e solos) e íons sulfatos liberados durante a oxidação da pirita participam de várias outras reações no solo, tais como alteração na troca de cátions e no intemperismo de minerais presentes nos RBCs e solos do entorno. Para exemplificar de modo ilustrativo tais reações se indicam na Figura 3.

Figura 3 - Explicação das principais reações e produtos das mesmas em rochas de RBCs



Fonte: Própria.

2.3 Mineração de cobre

2.3.1 Cobre

O cobre foi o primeiro metal usado pelo homem. Acredita-se que por volta de 13.000 a.C. foi encontrado na superfície da Terra em forma de "cobre nativo", o metal puro em seu estado metálico. Usado inicialmente como substituto da pedra como ferramenta de trabalho, armas e objeto de decoração, o cobre tornou-se, pela sua resistência, uma descoberta fundamental na história da evolução humana.

O nome cobre deriva do termo "aes cyprum" - minério de Chypre (Chipre) -, mais tarde conhecido como "cuprum", palavra latina que deu origem ao símbolo químico Cu. O cobre é um dos metais mais antigos da civilização, datando seus primeiros usos desde 8.000 anos A.C.. Sua importância na história da humanidade marcou uma época denominada "Idade do Bronze", liga formada de cobre e estanho. O domínio de posse e tecnologia do cobre representava nos povos da antiguidade a riqueza e o poder. Durante a Idade Média o cobre continuou a ter seu grau de importância. Na atualidade, o cobre mantém sua relevância para o homem, graças às suas características que lhe conferem diversidade de aplicações no desenvolvimento tecnológico industrial (ANDRADE, 2001).

O elemento químico cobre é um metal de cor avermelhada, calcófilo, de número atômico 29, peso atômico 63,54, dureza 2,5 a 3,0, ponto de fusão 1.023°C, brilho metálico, ótimo condutor de calor e eletricidade, dúctil e maleável. Apresenta elevada resistência à tensão física e à corrosão. Possui propriedade não magnética e é de fácil formação de ligas com outros metais. Entretanto o cobre em estado puro, denominado, raramente é encontrado na natureza, pois reage prontamente com outras substâncias, formando uma variedade de compostos na crosta terrestre.

A atividade mineira na Espanha, ainda que pouco conhecida, é uma das mais relevantes entre as que contribuem para a riqueza daquele país. Um dos principais ramos da atividade mineira com importância ambiental e econômica é o da exploração mineral a céu aberto, que produz rochas, cascalhos e materiais de construção.

A mineração a céu aberto de minerais contendo cobre, e uma legislação ambiental não especificada para fechamento de minas, com falta de recuperação das áreas mineradas, associados a altos índices pluviométricos regionais, favoreceu a danos significativos a qualidade das águas e manutenção das comunidades em praticamente todas as regiões do mundo. A oxidação de sulfetos expostos ao intemperismo, na maioria das situações, ocasiona uma forte acidificação do solo, e conseqüentemente das águas do entorno gerando valores de pH entre 1 e 3, produzindo um forte aumento da concentração de metais pesados e compostos em solução. Tornando assim a água praticamente abiótica, com exceção de algumas espécies de algas e bactérias resistentes a acidez, onde temos o exemplo do caso do Rio Tinto que é conhecido internacionalmente.

A drenagem ácida de mina (DAM) é uma problemática ambiental grave e tem sérios impactos sobre o meio ambiente, incluindo a vida aquática e a saúde humana (SRACEK et al, 2010; SILVA et al, 2011a, b; OLIVEIRA et al, 2012a, b; ASENSIO et al, 2013a). Existem inúmeros exemplos de regiões mineiras afetadas com DAM contendo efeitos físicos, biológicos e ecológicos sobre os ecossistemas (VALENTE e LEAL GOMES, 2007;. ASENSIO et al, 2013b;. LAGO-VILA et al, 2014). As características das DAM em áreas pobres em carbonatos são evidenciadas pelas águas com baixo pH ($\leq 3,5$); elevada acidez; e abundante EPPs dissolvidos como As, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn (SILVA et al., 2011a).

A segunda parte do presente estudo foi realizada na mina de cobre localizada na cidade de Touro (Noroeste da Espanha) que funcionou de 1973 a 1988. Desde então, a mina tem sido utilizada para a extração de material para construção de estradas e, experimentos técnico-científicos. A corporação "*Tratamientos Ecológicos del Noroeste*" realizou diferentes tratamentos experimentais para recuperação dos solos das minas de Touro, como por exemplo: plantio de eucaliptos e pinheiros, que utiliza resíduos (principalmente de lodo de esgoto e de fábricas de papel). No entanto, o efeito dos tratamentos não irá ser o mesmo em cada área da mina, devido às diferentes características do solo das bacias de sedimentação e dos locais de disposição de estéries (SHUKLA et al, 2004; SHRESTHA e LAL, 2011).

A maior área geológica de mineralização de cobre na Galiza (Noroeste da Espanha) está associada com o maciço de base pré-cambriano perto de Santiago de Compostela e é composto quase totalmente por rochas de tipo amphibolita. O

depósito de Touro consiste em sulfetos mineralizados de Fe e Cu (pirita, pirrotita, calcopirita, etc.), que ocorrem em concentrações variáveis (ÁLVAREZ et al., 2010). A ação do intemperismo nesses minerais inicia processos de oxidação altamente complexos, incluindo redox, hidrólise, complexação, e reações de solução com precipitação, resultando em uma grande liberação de prótons e mobilização de elementos tóxicos (ÁLVAREZ et al 1993;. HOHELLA et al., 2005; ALVAREZ-VALERO et al 2009; LIZARRAGA-MENDIOLA et al 2009; NECULITA et al, 2011), tais como Cd, Cu, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, V e Zn. Quando o sistema é capaz de neutralizar o pH, as concentrações elevadas de metais dissolvidos são atenuados por uma série de precipitação, co-precipitação, adsorção e reações relacionadas com a formação de fases secundárias, que incluem sulfatos solúveis em água tais como sais de evaporitos. No entanto, a fim de tomar qualquer iniciativa para a remediação dos sedimentos afetados, são necessárias as informações do nível de poluição provenientes da mina.

Os contaminantes mais destacados dos solos e sedimentos, nas áreas de Touro e em torno destas áreas de mineração, são Al, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn, entre outros elementos potencialmente perigosos. Além disso, os precipitados são formados em função dos principais processos evolutivos dos solos em contato com a água, e conseqüentemente, eles refletem a estabilidade de fases momentâneas.

A mina abandonada de Touro, cujos depósitos foram explorados em uma mina a céu aberto, ocupa uma área de 390 ha, onde foram realizados numerosos estudos em ambiente hiperácido, semelhantes ao considerado no presente estudo, e vários testes têm sido realizados para determinar o impacto das águas de drenagem em rios e estuários nas proximidades, entretanto a maioria desses estudos concentraram-se na mobilização e fracionamento de metais pesados em solos e águas (GALÁN et al 2003; SÁNCHEZ-ESPAÑA et al 2005; NIETO et al 2007; PÉREZ-LÓPEZ et al 2007) ignorando muitas vezes a importância dos sedimentos.

Os sedimentos podem servir como reservatório de EPPs e, devido aos longos tempos de residência envolvidos, podem ser utilizados para investigar a poluição histórica em áreas selecionadas (RAE, 1997). No entanto, estudos envolvendo a geoquímica de sedimentos no sistema de minas usando extração seqüencial (ES)

são escassos (DOLD, 2003). Neste contexto, a necessidade de aferir a concentração de EPPs em sedimentos de minerações torna-se evidente.

2.3.2 Métodos de obtenção de cobre

Os bens minerais ocorrem na crosta terrestre em diversas condições de forma e composição que raramente, podem ser diretamente utilizados ou aplicados, exigindo, na maioria dos casos, um tipo qualquer de tratamento ou beneficiamento.

O beneficiamento pode constituir-se de operações simples, em alguns casos operações particulares ou específicas de determinado material. Em outros casos, porém, o tratamento é mais complexo e envolve operações que exigem mais elevado grau de tecnologia. Os minérios de cobre como ocorrem na natureza, em sua maioria, não possuem teor de cobre alto o suficiente para serem aproveitados industrialmente em sua forma bruta. Necessitam, portanto, de uma concentração destes minérios, para elevar o teor relativo de cobre contido nos mesmos.

O processo de obtenção do cobre a partir de seus minerais pode ser realizado por dois métodos: pirometalurgia e hidrometalurgia.

O processo pirometalúrgico consiste basicamente em uma primeira fase de concentração dos sulfetos, seguida de duas operações de fusão a altas temperaturas nas quais há um aumento gradativo da pureza do cobre obtido. Estas operações podem ser, ou não, seguidas de um refino eletrolítico que proporciona um cobre 99,9% puro (SILVA, 2010). Embora eficaz e viável este processo, que é o mais antigo método de obtenção do cobre, está enfrentando condições cada vez mais restritivas devido ao elevado custo de investimento, às restrições ambientais e ao fato de ser incapaz de tratar minérios com baixo teor de cobre (SILVA, 2010).

A hidrometalurgia é utilizada para processar principalmente os minérios oxidados de cobre. O processo hidrometalúrgico consiste basicamente na lixiviação e outras operações de preparação do minério e recuperação do cobre contido na solução lixiviada, como, por exemplo, através da extração por solvente (SILVA, 2010).

De acordo com NORGATE e JAHANSHAH (2010), cerca de 80% do cobre extraído no mundo é proveniente de minerais sulfetados. Estes minerais possuem

características que não os permitem serem facilmente dissolvidos em meio aquoso, necessitando de processos pirometalúrgicos para sua extração e/ou de processos de beneficiamento que formam produtos intermediários oxidados, que são suscetíveis à hidrometalurgia. Usualmente, antes de qualquer das rotas de extração, os minerais sulfetados passam por uma etapa de concentração como, por exemplo, a flotação. Os restantes 20% do cobre produzido vem dos minerais oxidados. Estes, em sua maioria muito solúveis, sofrem tratamentos hidrometalúrgicos.

É importante ressaltar, entretanto, que a associação das espécies minerais é que vai determinar o detalhamento do processo. Os sulfetos, por exemplo, costumam apresentar algum grau de oxidação que, além de natural do minério na jazida, é incrementada com o manuseio durante a lavra, estocagem e beneficiamento, assim como a presença de oxidação nos minérios sulfetados podem ocasionar problemas de flotabilidade. Por outro lado, cobre na forma de sulfetos, eventualmente presentes no minério oxidado, é de difícil solubilização em solução ácida fraca. Em ambos os casos, o resultado é a recuperação menor do cobre processado em minérios mistos (BERALDO, 1981).

Adicionalmente antes mesmo que ocorra a flotação existe uma série de operações de tratamento ao minério que devem ser realizadas, são elas: britagem, moagem e peneiramento. Estas operações têm como objetivo principal reduzir o tamanho dos grãos do material que foi lavrado para atingir uma granulometria adequada e satisfatória, com a obtenção de um grau de liberação dos minerais, suficiente para o processo de flotação posterior. Diferentemente dos minerais sulfetados, a flotação de minerais oxidados de metais não-ferrosos com os coletores usuais é difícil. Ao longo dos anos, muitos métodos foram desenvolvidos como tentativas de flotar os minerais oxidados. Porém, apenas alguns minérios responderam com relativo sucesso a tais métodos, o que ocasionou o estudo e desenvolvimento de outros processos para o seu aproveitamento, como a lixiviação.

Alguns métodos alternativos, como a lixiviação bacteriana de sulfetos, vêm sendo estudados há muitas décadas. Existem aplicações industriais significativas, mas surgiram novos procedimentos que dizem melhorar significativamente a lixiviação de sulfetos com a utilização de bactérias especificamente desenvolvidas para isso (Geobiotics®). Estes métodos, inclusive, já vêm sendo aplicados industrialmente para lixiviar concentrados de cobre obtidos por flotação, e, assim,

dispensando os processos pirometalúrgicos usuais (Geocoat®). Esta tecnologia foi desenvolvida para vários minérios sulfetados, inclusive auríferos (JOHANSSON, 1999).

2.3.3 O caso da mina abandonada de Touro

Desde a pré-história que o homem explora os recursos mineiros com vista à obtenção de matérias primas que possam satisfazer as suas necessidades. A abertura e fechamento de instalações industriais destinadas à produção e tratamento de minérios têm sido ditados por fatores económicos e tecnológicos.

Embora a atual legislação espanhola e as atuais tecnologias, garantam um encerramento das unidades mineiras, com o devido desenvolvimento sustentável, no passado, o abandono das áreas afetadas pela exploração de recursos minerais, foi efetuada, sem os devidos cuidados e constitui uma importante fonte de contaminação antropogénica, suscetível de criar alterações no meio ambiente, desde as mais imperceptíveis até às que causam severos impactos sob o meio circundante onde se instalaram (LAGO-VILA et al., 2014).

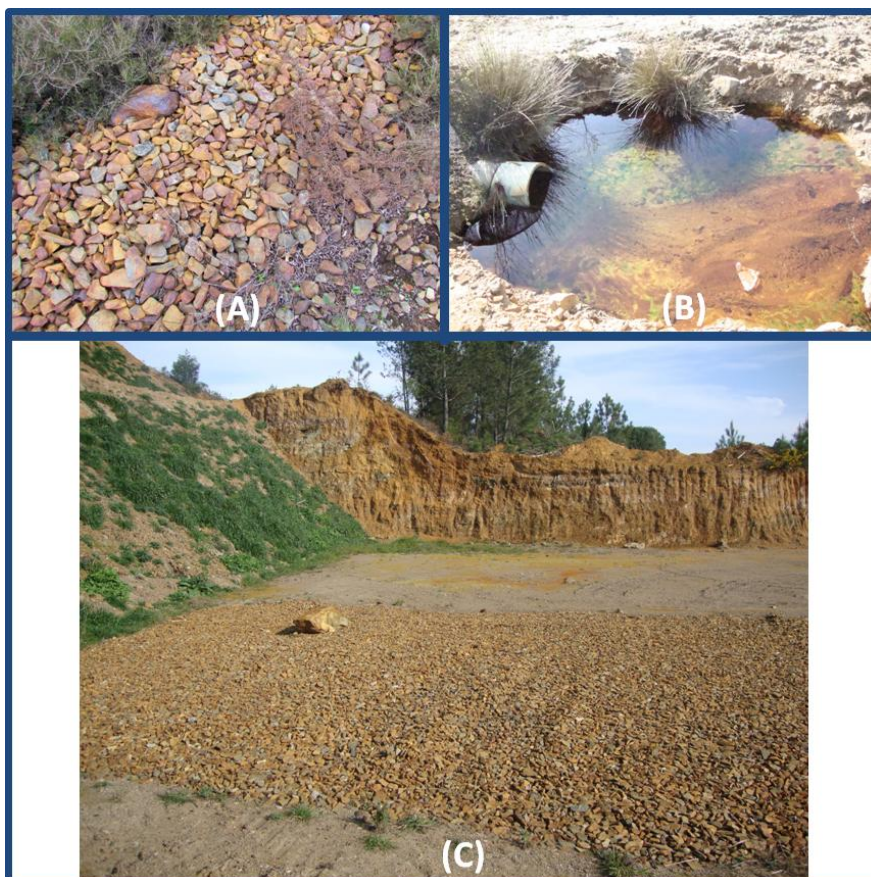
Em Touro, as zonas de acumulação de rejeitos e ou estéreis (escombreyras) das minas metalíferas abandonadas encontram-se na maioria dos casos a céu aberto, estando deste modo expostas a intempéries, o que possibilita a contaminação de águas, sedimentos, solos e vegetação provocada pela dispersão e subsequente acumulação de elementos químicos tóxicos, nomeadamente metais pesados (ÁLVAREZ et al., 2010).

O impacto socioambiental, na mineração abandonada em estudo, é especialmente intenso quando o minério era essencialmente constituído por rochas contendo sulfetos (Figura 5A). Estes minerais são particularmente instáveis nas condições prevalecentes na superfície da terra, dando origem a águas hiperácidas e ricas em EPPs dissolvidos que integravam o minério. Como resultado direto, as zonas de rejeitos e os solos circundantes permanecem estéreis, já que de um modo geral as plantas não conseguem prosperar em solos tão ácidos e com concentrações anormalmente de EPPs (CERQUEIRA et al., 2012). Os sistemas aquáticos são extremamente suscetíveis de ser contaminados pela atividade mineiradora, uma vez que permitem a solubilização dos metais e atuam como

dispersante natural dos contaminantes, incorporando-os nos solos e lixiviando-os totalmente ou parcialmente a águas subterrâneas, estendendo deste modo o problema (ARENAS-LAGO et al., 2013).

As áreas mineiras inativas ou em situação de abandono podem então conduzir a danos irreparáveis nos ecossistemas, sendo os estudos de impacto ambiental extremamente importante, na medida em que permitem identificar os riscos inerentes. A área de estudo, é um dos muitos exemplos de minas de minerais metálicos que, após a sua exploração mineral os materiais do beneficiamento que ficaram expostos em superfície (Figura 4C), sem vegetação e nem solo de cobertura, se vêem afetados pela oxidação dos sulfetos metálicos, dando lugar à geração de águas hiperácidas (Figura 5B), e, neste caso afetam a bacia do rio Ulla (MACÍAS-GARCÍA, et al., 2009).

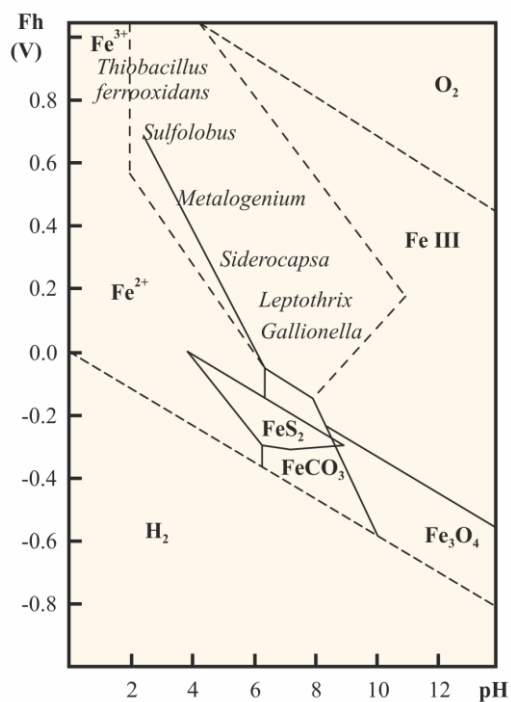
Figura 4 - (A) Rochas contendo sulfetos; (B) Águas hiperácidas contendo elevadas concentrações de EPPs dissolvidos; (C) Ilustração de áreas em recuperação com tecnosolos.



Fonte: Própria.

A exposição ao intemperismo de materiais que contém sulfetos produz o aparecimento de processos oxidativos, com formação de sulfatos, e acidificação intensa, é um importante incremento da solubilidade e biodisponibilidade de elementos potencialmente tóxicos existentes nos sulfetos. A problemática é consequência da instabilidade dos sulfetos em condições oxidantes e inclusive subtóxicas, nas que atuam como um importante doador de elétrons que podem ser admitidos pelo oxigênio e por outros oxidantes como os nitratos, fases contendo Fe^{3+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} e até mesmo por sulfatos, dependendo das condições em que se produz o processo. A velocidade máxima de oxidação dos sulfetos se produz ao decrescer o pH e o Fe^{+3} atuar como oxidante gerando sistemas hiperácidos (pH < 3.5), hiperoxidantes (Eh > 600 mvol.) e hipercondutores devido a alta concentração de sulfatos conseqüentemente, o ataque em rochas/solo que gera a dissolução de cátions alcalinos além de Al, Fe, Mn, etc., presentes nos minerais que constituem as rochas e solos do entorno. Por outra parte, além dos mecanismos inorgânicos das reações oxidativas dos sulfetos, muitos microorganismos podem intervir exercendo um importante processo de biocatálise (Figura 5).

Figura 5 - Diagrama Eh-pH dos compostos de Fe e o campo de estabilidade da pirita e alguns dos biocatalizadores que podem atuar em cada condição de pH e Eh no campo de estabilidade d'água.



Fonte: Oliveira, 2011c.

Os processos de atenuação natural de muitos dos impactos são lentos, podendo ter efeitos ao longo de séculos, ou até milênios, como o que ocorre na Faixa Pirítica Ibérica, onde há mais de 40 anos de mineração vem deixando uma importante marca ambiental de escórias, pilhas de rejeito, modificações na cobertura vegetal e solos com grandes anomalias de concentração de EPPs que limitam a biodiversidade natural e dão um caráter especial aos cursos d'água, como os Ríos Tinto, Tintillo, Agrio, etc., fortemente acidificados, e que são objetos de estudos por cientistas (ex.: AMILS, 2016; CÁCERES et al., 2013; KAPLAN et al., 2016; SARMIENTO et al., 2009). A água, devido a sua capacidade tampão ser nula, é o sistema que experimenta uma maior modificação de sua qualidade, perdendo sua capacidade do desenvolvimento de muitos organismos aquáticos como peixes, anfíbios e insetos aquáticos que são substituídos por comunidades de organismos extremófilos como algumas algas clorofíceas, bactérias e arqueobactérias, além de perder sua potencialidade de uso como água de irrigação, banho ou potabilização.

A perda do recurso hídrico para as pessoas e animais, a toxicidade para os peixes, rãs e outros organismos, o forte incremento do poder solubilizante de EPPs como Al, As, Cd, Fe, Hg, Pb, e o efeito de retenção e “soldagem” das areias e cascalhos devido aos materiais precipitados nas águas são alguns dos aspectos atribuídos pelos minerais secundários de Huelva, Touro e outras regiões de mineração espanholas e brasileiras. Todos os efeitos negativos são reconhecíveis no presente e não foram corrigidos, apesar do tempo decorrido e, a opção de abandono, a atenuação natural e perda de recursos que isso implica por um longo tempo, não parece adequado como um guia para a ação em todos os casos.

A mina de Touro se localiza no centro da Galicia, dentro de uma formação de xistos, anfibolitos e granada amfibolita que foram mineralizadas com sulfetos metálicos, principalmente pirita e pirrotita com níveis significativos de calcopirita, e quantidades menores de bornita e blenda. As escombreliras são formadas por estereis de forte composição heterométrica, de elevada permeabilidade, secando-se intensamente no verão, resultando numa menor produção de ácidos nas áreas onde se acumula água circulando lentamente, em contato com sedimentos sulfetados de pequeno tamanho de partícula, como nas bacias de lodos (Figura 8). Os eucaliptos cultivados sobre esta área apresentam um adequado crescimento, porém apresentam importantes problemas de mortalidade e crescimento causados pela

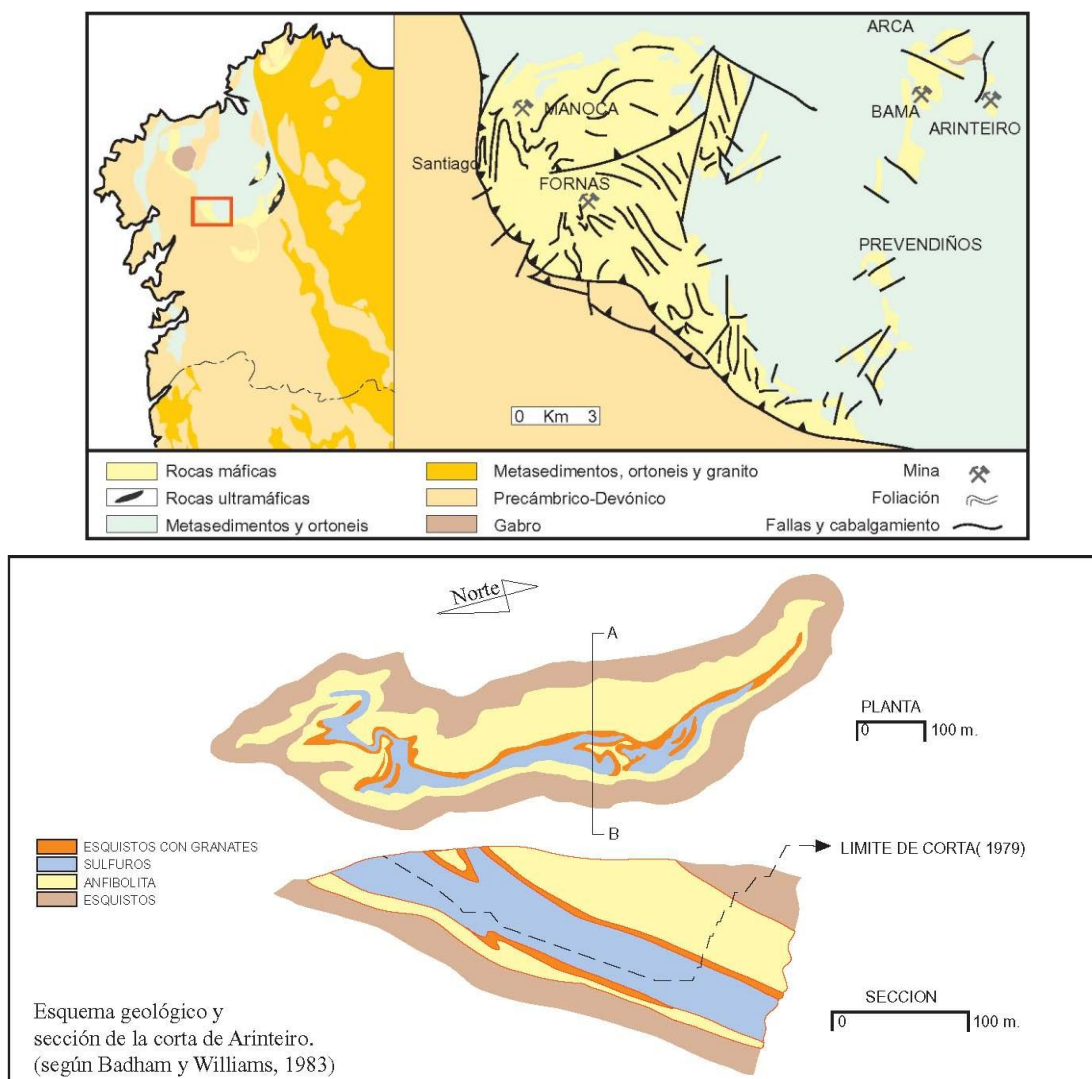
seca, acidez do solo, além de que o vento em períodos húmidos origina um importante impacto de muitas dessas plantas.

O grupo de mineralização de Cu existente na Galicia está associado ao maciço básico de Santiago, constituído por rochas polimetamórficas, em sua maior parte precambrianas (Figura 6). A origem do jazimento mineral se deve a um conjunto de injeções vulcânicas que afetaram as rochas básicas (crosta oceânica ao invés de sedimentos marinhos como na Faixa Pirítica Ibérica) do entorno de Santiago de Compostela, dando origem a uma série de jazimentos de menor complexidade mineral e com menores concentrações de Pb, Zn, Hg, Cd, Tl, Se, As, Bi, Mo, etc., como isso a possibilidade de beneficiamento é mais restringida, entretanto os riscos ambientais são menores.

Os sinais de mineralização nesta área já eram conhecidos pelos romanos, mas aparentemente só praticou explorações de galerias pequenas, para avaliação de recursos, sem explorações expressivas, talvez, devido à maior riqueza e a diversidade mineral, além das históricas explorações agrícolas antigamente praticadas no sul da península. Também não há evidência conhecida de atividade de mineração durante a dominação árabe, reinos subsequentes ou o início da Revolução Industrial e somente no século XX, e com o domínio britânico consolidou-se na mineração de cobre em Touro, através da empresa extrativa Rio Tinto, SA, no período de 1974-1988.

As áreas de minerações foram concentradas nas proximidades de Santiago (mina Arins) e Touro, onde em quatro áreas, chamadas Bama, Brandelos, Arinteiro e Vieiro, muitas vezes agrupadas por sua proximidade em duas unidades operacionais: Bama (abreviação de Bama e Brandelos) e Arinteiro (abreviação de Arinteiro e Vieiro). Estas duas áreas de mineração foram ligadas por uma estrada para a extração com veículos circulando para a realização do beneficiamento do material, via britagem, flotação e a obtenção de concentrado Cu na área de Arinteiro. Estima-se em mais de 25 milhões de toneladas de minério fora beneficiado, mas a queda dos preços de Cu, não permitia a plena exploração dos recursos existentes nestas áreas, ou abrir outros locais identificados pelos estudos geológicos e geoquímicos. A produção de concentrado de cobre entre 1977 e 1985 foi da ordem de 40.000 toneladas, mas os anos 1986 e 1987 a produção caiu consideravelmente até o fechamento da empresa.

Figura 6 - Esquema geológico e principais mineralizações de Cu.



Fonte: Oliveira, 2011c.

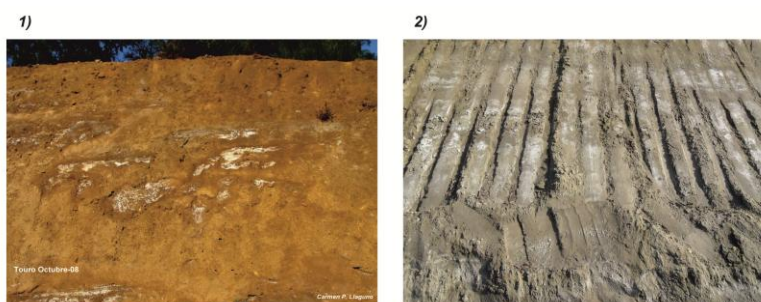
No interior das pilhas de rejeito, a formação de crostas ferruginosas é o processo que exerce uma maior modificação sobre a dinâmica e geoquímica das escombreciras. Ha uma grande variabilidade segundo as condições do meio em que se originam. Assim, as crostas que se produzem em lugares com baixo tempo de retenção d'água, têm valores de pH geralmente superiores a 3,5 e contém elevados níveis de EPPs pesados adsorvidos por Fe; sem os devidos cuidados, as produzidas em áreas com contínua circulação de águas hiperácidas, como as existentes em áreas de saída de água no sentido do exterior da área de mineração, contém concentrações de EPPs muito menores, podendo concluir que em condições hiperácidas a dissolução do Fe é maior e se formam compostos de Fe sulfatados

que tem menor capacidade de adsorção que os hidroxilados. As diferenças entre os processos de adsorção explicam a variabilidade observada na mobilização e biodisponibilidade de EPPs (principalmente Al, Mn e Cu) (OLIVEIRA, 2011).

A concentração de EPPs em solos de pilhas de rejeito é, por tanto, muito variável, incluindo tanto a origem do material como a dinâmica dos processos biogeoquímicos que se produzem nas mesmas. Entretanto contém quantidades relevantes de Cu e Mn, que alcançam concentrações bem consideradas como fitotóxicas e inclusive beneficiáveis, entretanto as concentrações de Pb, Ni, Cd ou As são em menores escalas, porém suficientes para impactar nos efluentes superficiais.

Nas bacias de lodos de flotação, o material que se considerava beneficiável era transportado ao moinho principal e a moinhos posteriores, onde era pulverizado até alcançar um tamanho de partícula, de 40 a 120 micras, que permitisse a flotação do sulfeto desejado (calcopirita), para o qual se devia adequar o pH do meio de flotação (fortemente alcalino, $\text{pH} > 10,5$), a viscosidade e aderência das partículas assim como a incorporação de ar para favorecer a concentração e separação do concentrado de Cu. Os líquidos alcalinos da flotação, ao se separar da calcopirita, transportavam grande quantidade de material fino em suspensão, com tamanhos médios entre 40 e 120 micras, e um conteúdo de S pirítico elevado (1-5%). Durante a visita de campo foi possível aferir que estes lodos eram depositados em balsas, alcançando uma superfície total em torno de 80 ha e profundidade média de 35 m, tal como ilustrado na Figura 8 (OLIVEIRA, 2011).

Figura 7 - Parte superficial da balsa de lodos oxidados que apresentam abundantes minerais de múltiplas tonalidades fluorescentes denominados evaporitos. 2- Zona inferior não oxidada, recentemente exposta, onde começam a aparecer minerais secundários evaporíticos, poucos dias após exposição ao intemperismo.



Fonte: Própria

2.4 Geoquímica e meio ambiente

As ciências ambientais estão subdivididas, mantendo-se interligadas por inclinação de conhecimentos. Elas podem estar mais ou menos aglomeradas dependendo da classificação da filosofia do conhecimento da ciência. Lakatos & Marconi (1991, p.81), ao fazerem uma distribuição organizada, afirmam que “[...] a complexidade do universo e a diversidade de fenômenos que nele se manifestam, aliadas à necessidade do homem de estudá-los para poder entendê-los e explicá-los, levaram ao surgimento de diversos ramos e ciências específicas”.

Essa busca de especificação da ciência muitas vezes tem fomentado divergências, por não existir consenso entre os cientistas, pois grande parte dela possui convicção, que estas convergem para um caráter interdisciplinar.

As ciências naturais constituem-se, segundo Lakatos & Marconi (1991, p.81), em ramos da chamada ciências factuais, “[...] porque lida com fatos” (op cit, p.80), estando agrupadas como a Física, Química, Biologia e a Geologia.

A geoquímica esta interligada a Ciência Geológica, “[...] sendo uma disciplina que dividiu a realidade em compartimentos que vão desde o cosmo até os solos, passando pelas rochas” (ROHDE, 2004, p.36). Todas estas seções são agrupadas no conhecido ciclo geoquímico que “[...] inclui uma fonte, um transporte e uma deposição (ou residência) de um elemento químico nos diversos compartimentos” (GOUGH apud ROHDE, 2004, p.36).

O ciclo geoquímico é fundamentado em dois ambientes geoquímicos (CARVALHO, 1995; LICHT, 1998), o intrínseco, que compreende as partes inferiores das camadas da crosta continental, dos oceanos, do manto e do núcleo terrestre, estando agregado aos magmáticos e metamórficos, onde ocorre a cristalização de minerais, bem como a formação e transformação de vários tipos de rochas. No ambiente superficial, especificamente acima da crosta superior e oceânica, ocorrem mais processos de transformação por erosão e sedimentação, onde também se encontra processos biológicos e antrópicos, sendo estes, na atualidade considerados os responsáveis que mais estão modificando a superfície terrestre, existindo inclusive uma especificação geológica de tempo, denominada Quinário ou Tecnógeno (ROHDE, 1996, p.119).

Essa geoquímica é considerada como tradicional, sendo muito usada em investigação de minerais, bem como convergir suas ações sobre questões de abundância, distribuição e valores limites ou limiares dos elementos químicos terrestres. Essas ações resultam em um paradigma naturalista na Geoquímica Clássica, onde os valores anormais de concentração de elementos químicos encontrados em rochas, solos ou sedimentos são conhecidos como anomalia geoquímica (LICHT, 1998). Essa anomalia vai ser um viés utilizado pelo novo ramo da Geoquímica conhecida, como Geoquímica Ambiental, que terá como objetivo verificar o quanto essa anomalia pode ter reflexos nos processos biogeoquímicos na biota ou mesmo relacionado à vida dos seres humanos.

A abundância geoquímica natural de determinados elementos mostram o enriquecimento geológico de determinados minerais ou elementos químicos, que pode indicar uma localidade propícia a prospecções geoquímicas.

2.4.1 Geoquímica ambiental

Pode-se julgar a geoquímica ambiental como o ramo da geoquímica que tem como objetivos estudar, analisar e compreender as relações entre os elementos químicos que compõem a litosfera e o ambiente antrópico (CARVALHO, 1989). O ambiente antrópico entende-se através de um ambiente que reflete a influência de atividades humanas e, portanto, pode ser conhecida como segunda natureza, tendo como exemplo os recursos hídricos, como um dos sistemas naturais que mais sofrem adversidades ambientais.

Para se entender o estudo sustentável de recursos hídricos deve-se ter como princípio elementar, que a sua qualidade ambiental dever estar inserida dentro de parâmetros mundialmente admissíveis para o consumo humano. Em grande parte dos países existem leis, regulamentos ou normas que procuram enquadrar a qualidade ambiental, com base em teores mínimos e máximos para os parâmetros físico, químicos, biológicos e de metais em solos e sedimentos.

Segundo Morais & Souza Filho (2000, p.1406), para uma avaliação de indicadores ambientais deve-se considerar como meios importantes, aqueles como o geofísico, biótico, socioeconômico e cultural, “[...] sendo que esses três níveis distintos de existência – físico, biológico e social - se inter-relacionam e interagem”.

Nesse sentido, esses indicadores têm a possibilidade de apresentar um diagnóstico atual de qualquer área que se queira estudar, tendo como pressuposto a não existência de meio ambiente natural intocado ou selvagem, ou primeira natureza, pois em toda a superfície da terra pode ser encontrada a conhecida pegada humana. Essas pegadas trazem consequências nem sempre benéficas para a humanidade, pois “[...] o homem é o interventor que altera o ambiente natural, e todas as ações que realizar, sejam benéficas ou adversas, irão reverter em prol de sua própria saúde e bem-estar, medidos em termos de qualidade ambiental” (MORAIS; SOUZA FILHO, 2000, p.1406).

Ao associar-se a geologia, geomorfologia, hidrogeologia, recursos minerais têm-se o escopo que se pode explicar a hidrogeoquímica dos recursos hídricos, relativo à sua qualidade ambiental. Estudos têm evidenciado que os teores de elementos químicos potencialmente poluentes ou contaminantes prejudiciais à saúde, particularmente os metais pesados, estão associados aos terrenos onde percolam as drenagens. Portanto, pode-se afirmar que são de fontes naturais. Por outro lado, quando existem paisagens alteradas socialmente, com presença de atividades econômicas, como indústrias, minas e/ou fazendas, pode-se inferir, caso se encontre excesso de elementos químicos em água, em sedimentos de fundo e/ou em suspensão, que sua presença denota interferência antrópica no ambiente (CARVALHO, 1989; ROHDE, 2004).

Para Carvalho (1989) a geoquímica ambiental tem como campo de análise o espaço antroposférico, ou seja, o espaço onde é mais perceptível a influência humana nos recursos naturais e, conseqüentemente, interferindo nos espaços sócio-econômicos. Como fator preponderante inclui ainda a associação dos elementos químicos com a saúde humana, pois a relação entre a dose e valor essencial dos elementos químicos, para o bem-estar do corpo, consiste em uma linha tênue de teores que não podem faltar nem ser absorvidos em excesso.

Casos de malformação congênita ou de raquitismo em crianças podem estar associados à presença ou ausência de elementos químicos como ferro, alumínio, manganês, etc., sendo necessário, portanto, conhecer os ambientes geológicos, com estudos em geoquímica ambiental, associados à prospecção geoquímica (DISSANAYAKE; CHANDRAJITH, 1999).

A geoquímica ambiental urbana configura-se, quando se interagem a quantidade excessiva de elementos químicos encontrados nos solos ou recursos hídricos em áreas urbanizadas e com forte influência antrópica, partindo-se do princípio que as atividades humanas é que alteram os teores naturalmente encontrados nos diversos compartimentos terrestres.

A partir da década de 1970 várias pesquisas vêm sendo realizadas indicando que, principalmente em áreas urbanizadas ou com forte influência antrópica, os teores de elementos químicos encontrados refletem o enriquecimento de metais pesados nos sedimentos de ruas (*Street sediments*), associadas às atividades humanas (MOURA et al, 2006; PEREIRA et al, 2007; JOHNSON & ANDER, 2008).

A geoquímica das paisagens pode ser descrita como a parte da geoquímica que procura associar os elementos químicos, que constituem a crosta terrestre, e a sua distribuição nos diversos compartimentos litólicos. Alguns sedimentos geoquímicos são restritos em algumas regiões da paisagem e refletem os processos intempéricos que sobre eles atuaram, como por exemplos paleossedimentos de lagos antigos que indicam registros antigos de sedimentação (MIRLEAN, etal, 2006).

A paisagem natural pode ser interpretada como reflexo de processos geológicos que modificaram as rochas pré-existentes. Essas modificações estão associadas aos intemperismos físicos e químicos que denudam o relevo e criam novas paisagens.

2.4.2 Sedimentos

Os sedimentos são partículas provindas de processos intempéricos em rochas, solos ou de restos de biota em decomposição sendo encontrados nas fases sólidas e aquosas quando formam complexos, e nas interfaces sedimento/água. Por intemperismo entende-se como um processo complexo de desfragmentação física, decomposição química e biológica de rochas e minerais que modificam os minerais de estruturas complexas em estruturas simples (FORMOSO, 2006). O resultado dessa transformação pode ser observado nas rochas e sedimentos como partes integrantes da paisagem. Estes materiais têm a característica de registrar o aporte de elementos químicos intemperizados, que chegam aos cursos hídricos. Esses

registros são uma especificidade do fator geológico ou de solos, pois indica o quanto de elementos químicos podem ficar geodisponíveis, tanto para a biota quanto para o sistema físico-natural.

Os sedimentos fluviais têm a característica de serem resultantes de processos intempéricos em rochas que compartimentam o vale dos rios, por isso seus teores representam bem a geologia de montante.

Para a compreensão dos teores geoquímicos de elementos, trabalha-se com os conceitos de background, entendido como “o teor médio de um elemento em materiais geológicos não mineralizados; o conceito de Clark”, relacionado ao “teor de um elemento na crosta terrestre; o conceito de Anomalia geoquímica”, entendida como “desvio dos padrões geoquímicos considerados normais”; e com o conceito de “Limiar (Thresholds)”, como um “valor acima do qual o teor de uma dada amostra é considerado como anômalo” (LICHT, 1998, p.55).

O uso de sedimentos como indicador da qualidade ambiental de mananciais tem sido usado em vários países, mas de forma ainda primitiva, porém as pesquisas demonstram a importância de se conhecer bem esse compartimento quando se tratar de estudo ambientais, pois seus resultados podem contribuir em políticas públicas relacionados, principalmente a recursos hídricos.

Matschullat et al (2000) pondera que há dificuldade de se trabalhar com background, que sirva como referência mundial, regional ou mesmo local. É fato que essa dificuldade tem permitido a busca de novos parâmetros de avaliação de sedimentos tendo como fundamento modelos matemático-estatísticos que permitem realizar medições de taxas de concentrações geoquímicas nas rochas e solos (RODRIGUES e NALINI, 2009).

2.4.3 Avaliação Geoquímica

Em se tratando de meio ambiente ou ambiente geoquímico, realizar uma avaliação é difícil e muitas vezes tarefa ingrata e indigesta, quando se tem o objetivo de apresentar dados que comprovem os problemas de poluição, pois há naturalmente, a predisposição de se recorrer a parâmetros que possam servir de balizas. Nesse sentido órgãos ambientais de vários países têm elaborado parâmetros limitantes para teores em água, solos e sedimentos. A Agência de

Proteção Ambiental Americana (United States Environmental Protection Agency – EPA, 2011) é um dos mais conhecidos e atuantes órgãos reguladores, quando se fala em diretrizes relacionadas ao meio ambiente. Suas resoluções são muito consultadas e utilizadas por várias nações, notadamente àquelas que não possuem diretrizes próprias.

Em relação a teores aceitáveis em compartimentos de solos, a literatura mostra alguns desacordos entre pesquisadores, pois nem sempre há consenso sobre os limites máximos admissíveis, o que pode gerar um incomodo quando se faz comparativo, por exemplo, de dados oriundos de ambientes litológicos diferentes, pois às vezes teores de determinados elementos químicos encontrados numa região, podem ser considerados como normais para determinados ambientes. Em outras localidades esses mesmos teores podem ser considerados altos, isso tem permitido o estudo que levem em consideração os backgrounds locais (MATSCHULLAT; JÚNIOR, 2009).

Os níveis de contaminação de elementos químicos em sedimentos são avaliados de acordo com índices geoquímicos, tendo como base a concentração desses elementos no folhelho (rocha sedimentar) e a teores encontrados em sedimentos superficiais (ZHIGANG & PU, 2007).

2.5 Analítica

Antes de proceder com avaliação e caracterização de amostras ambientais, é importante revisar bibliograficamente, não só o tipo de informação que cada técnica analítica específica pode fornecer, mas também as possíveis exigências da amostra a ser investigada (ex.: faixa de tamanho, composição elementar e mineralógica) para que cada método seja eficiente e garanta resultados significativos (TIEDE *et al* ., 2009), reduzindo assim gastos e desperdícios e, conseqüentemente obtendo-se uma pesquisa técnico e científica mais sustentável.

No presente estudo, foram feitas análises das amostras por Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (ER-MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (ME-TRM), Espectroscopia de Emissão por Plasma Óptico e de Massas (EE-PO/MS) e Difração de Raios-X (DRX).

2.5.1 Espectroscopia Raman

As grandes melhorias tecnológicas das últimas décadas produziram uma melhoria na eficácia e a redução do custo dos componentes dos equipamentos de medidas ópticas, possibilitando que essas técnicas espectroscópicas fossem fartamente usadas para a caracterização de materiais de diversos tipos. Isso somado ao fato de que essas técnicas continuam a desempenhar um papel muito importante no desenvolvimento de novos materiais, faz com que sejam cada vez mais empregadas em estudos de diversas áreas da ciência. Diante disso, os analíticos considerando a versatilidade, rapidez e caráter não destrutivo, utilizam basicamente três técnicas: a espectroscopia de infravermelho, a espectroscopia Raman e a espectroscopia de fotoluminescência. Apesar de serem baseadas em processos de interação entre radiação e matéria, cada uma dessas técnicas é fundamentada em um fenômeno físico diferente.

No caso de uma onda eletromagnética que atinge a superfície de um meio, uma fração da luz é refletida enquanto que o resto é transmitido para dentro do material. Da parcela da radiação transmitida através da superfície, uma fração desta é absorvida na forma de calor e outra é retransmitida na forma de luz espalhada. A luz emergente apresenta em seu bojo uma pequena parcela composta de frequências diferentes daquele incidente; o processo que rege este fenômeno recebe o nome de *espalhamento Raman*. Por tanto a espectroscopia Raman é uma técnica espectroscópica para medir a identidade química e estrutura de múltiplos materiais, incluindo produtos farmacêuticos, química fina, minerais e alimentos, sendo utilizada rotineiramente para diferenciar entre variados materiais polimorfos do mesmo composto, por exemplo. Quando usado em conjunto com a análise de imagem estática, torna-se uma técnica analítica de grande porte para medir a identidade química de partículas dispersas individualmente dentro de uma amostra.

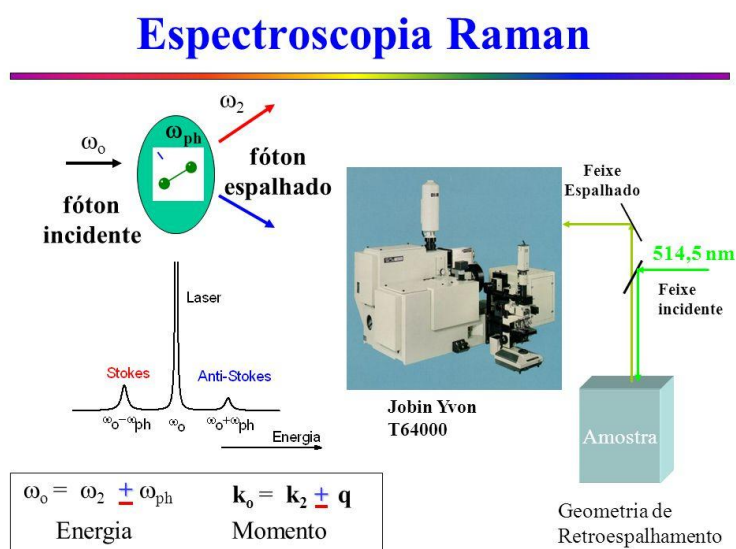
A Espectroscopia de Raman proporciona informação sobre as vibrações moleculares que podem ser utilizados para a identificação da amostra. A técnica envolve incidir uma luz monocromática sobre uma amostra e detectar a luz dispersa. A maioria da luz dispersa é da mesma frequência que a fonte de excitação; isto é conhecido como dispersão elástica. Uma quantidade muito pequena da luz dispersa é deslocada a partir da frequência do laser devido a interações entre as ondas

electromagnéticas incidentes e os níveis de energia vibracional de moléculas da amostra. O espectro de Raman pode, assim, ser interpretado semelhante ao espectro de absorção no infravermelho. Coletando a radiação espalhada de um material previamente iluminado e tendo em conta a geometria de espalhamento empregada no experimento, podemos obter as frequências dos modos vibracionais do material a partir das diferenças entre os espectros da radiação incidente e espalhada. Um espectro Raman mostra, em seu eixo das abscissas, a diferença entre o número de onda da radiação incidente e espalhada - chamada de deslocamento Raman - cuja unidade é convencionalmente expressa em unidades de inverso de centímetros (cm^{-1}). No eixo das ordenadas aparece a intensidade espectral, usualmente representada em unidades arbitrárias (u.a.) dependentes de parâmetros experimentais (DE FARIAS, 1995).

O espectro Raman nos fornece uma medida direta das energias dos modos normais de oscilação ao de um meio, que por sua vez, dependem intrinsecamente das interações entre os átomos constituintes. Assim, o espectro vibracional de um dado material será significativamente modificado quando na presença de alterações composicionais e estruturais como interdifusão atômica, efeitos de estresse e confinamentos quânticos - fatos que possibilitam que a espectroscopia Raman seja utilizada para o estudo dessas propriedades (DE FARIAS, 1995).

A Figura 8 ilustra os princípios básicos da utilização da Espectrometria Raman.

Figura 8 - Ilustração básica da Espectrometria Raman.



Fonte: Própria

No presente estudo foi utilizado um Raman Renishaw modelo Invia Reflex operado em modo confocal visando identificar o conteúdo mineralógico e de fases amorfas incluindo sólidos inorgânicos e/ou compostos orgânicos. Várias análises foram realizadas diretamente sobre as partículas dos sedimentos.

2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão

No sentido de entendermos a natureza e seu comportamento, devemos sempre entender que cada técnica tem vantagens e desvantagens, mas atualmente apenas a Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (*Field Emission Scanning Electron Microscope* - FE-SEM) e a Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (*High-resolution Transmission Electron Microscope* - HR-TEM/EDS) permitem a visualização direta (espaço real) de partículas finas (até 25 μm) ultra-finas ($\leq 1\mu\text{m}$) e nanopartículas ($\leq 0,1\mu\text{m}$). Nesta dissertação, a morfologia, a estrutura e a composição das partículas ultrafinas foram investigadas através de um FE- SEM Zeiss Modelo Plus Ultra com compensação de carga para todas as aplicações em condutores, bem como amostras não-condutoras, e um 200 keV JEOL - 2010P HR-TEM, equipado com um detector de energia dispersiva de raios-X Oxford, e uma unidade de varredura (STEM) (SILVA *et al* , 2009; .HOWER *et al*, 2008). A FE-SEM foi equipado com um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (SEM- EDX) e as identificações minerais foram feitas com base na morfologia e composição dos grãos utilizando modos de elétrons secundários e elétrons refletidos.

Com as análises de microscopia eletrônica de varredura com espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDRX) é possível observar a superfície dos minerais, através de imagens aumentadas em 290.000 vezes com resolução de até 4 nanômetros, em condições de 6nm à pressão variável. Funciona, basicamente, com a incidência de um feixe eletrônico pontual sobre uma amostra condutora, que 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, raios X e outros, com isso os detectores foram devidamente aplicados conforme a necessidade de cada ponto analisado. Os sinais são captados por detectores que os processam para que depois sejam amplificados e transformados em sinais elétricos como pixels a um monitor. Com esse equipamento

é possível estudar especialmente as morfologias e composições químicas aproximadas tanto dos minerais como das fases amorfas de até o limite inferior 50 nm com boa qualidade de resolução de imagem.

Para análise de partículas menores de 50 nm foi utilizada microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução com espectrômetro detector de raios-X (HR-TEM/EDS, da JEOL, modelo 2010P de 200 keV) e fonte de iluminação, com feixe eletrônico que é dirigido e focalizado mediante lentes eletromagnéticas. A realização desse processo é no interior de uma coluna de modo que os elétrons acelerados sigam trajetórias retas, salvo que se inter-relacionam com os átomos presentes na amostra. O choque dos elétrons com os átomos da amostra faz com que estes percam velocidade e variem a sua trajetória. Os elétrons que não se chocam com a amostra projetam-se sobre uma tela fluorescente. Quando se forma a imagem, as áreas onde se desviam os elétrons aparecem mais escuras (seja por solapamento de partículas ou por elementos de elevado peso molecular), comparado com as que desviam menos (estando bem dispersadas e que não contenham elementos atômicos pesados). No emprego dessa técnica, visa-se estudar nanominerais e nanoestruturas de até 0,1 nm devido à elevada importância ambiental e para a saúde humana, podendo assim, diagnosticar um melhor panorama dos impactos ambientais gerados pelas ultrafinas e nanopartículas.

Na preparação da amostra foi utilizado acetona ultrapura e/ou hexano para dispersar pós inorgânicos, uma técnica bastante comum para a preparação da amostra HR-TEM (CHEN *et al.*, 2004). Diferentes suspensões, ou seja, hexano, acetona, diclorometano e metanol foram selecionados para evitar possíveis alterações mineralógicas em solventes individuais. A suspensão dissolve esse material e rompe agregados para fornecer partículas individuais separadas fisicamente passíveis de análise por microscopia. A suspensão foi pipetada em filmes *lacycarbon* suportados por grades de Cu e deixada evaporar antes de colocar a amostra no SEM e TEM. Este método é um procedimento padrão amplamente utilizado (GIERE *et al.*, 2006).

Antes da análise FE-SEM e STEM, o suporte da amostra TEM foi limpo com um Sistema de Plasma Avançado (Gatan modelo 950) para minimizar a contaminação. Um sistema de correção de desvio foi utilizado para o mapeamento STEM-EDS.

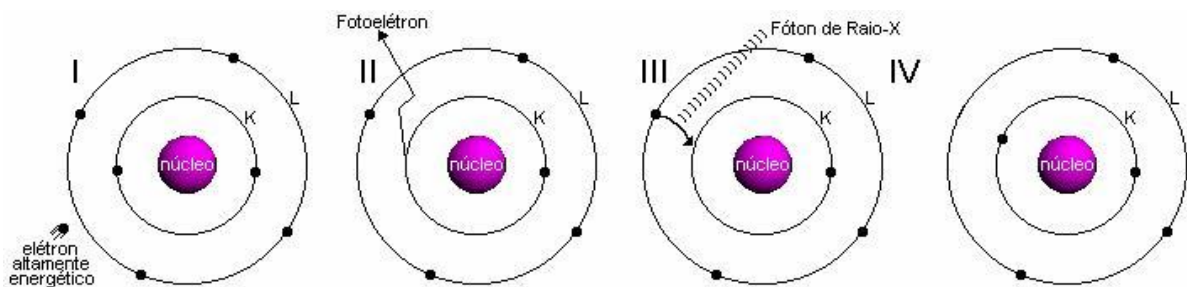
Todos os procedimentos de preparação e análises foram desenvolvidos nas dependências da *Rede de Infraestruturas de Apoio á Investigación e ao Desenvolvimento Tecnológico* (RIAIDT), da Universidade de Santiago de Compostela na Espanha.

2.5.3 Difração de Raios-X

Os Raios-X são produzidos quando uma partícula de alta energia cinética é bruscamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios-X é fazer com que um elétron de alta energia se choque com um alvo metálico.

Na figura 9, é mostrado o fenômeno a nível atômico. Quando esse elétron atinge o alvo (I), um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron (II), deixando espaço vago nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, um outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K (III), liberando energia na forma de um fóton de Raio-X (IV). A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas (BLEICHER e SASAKI, 2000).

Figura 9 - A produção de Raios X a nível atômico.



Fonte: Bleicher e Sasaki (2000).

Quando um feixe de raios-X incide sobre um material cristalino ocorre o fenômeno da difração. Os elétrons de um átomo desse material ficarão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente emitindo raios-X em todas as direções. Sendo assim, de acordo com o princípio de Huygens, o átomo pode ser visto como uma fonte de emissão esférica de radiação.

Se incidirmos um feixe de raios-X sobre um conjunto de átomos regularmente espaçados (retículo cristalino), cada átomo será uma fonte de emissão esférica de radiação. Nestas condições poderão haver interferências construtivas ou destrutivas entre as ondas eletromagnéticas se estiverem em fase entre si ou defasadas, respectivamente. Desse modo, pode-se dizer que a difração é um fenômeno de dispersão que ocorre quando as ondas de raios X são espalhadas por uma rede atômica organizada e os raios difratados sofrem interferência construtiva (CULLITY, 1978).

A difração de raios X de amostras em pó será utilizada para determinar os minerais presentes nas cinzas, através da identificação do arranjo atômico dos minerais. O padrão de difração resultante é comparado com um banco de dados (PDF *powder diffraction file*). As distâncias interplanares da estrutura cristalina estão relacionadas com a posição dos picos do padrão de difração de raios X conforme a equação de Bragg (Figura 10).

$$\lambda = 2d \sin\theta$$

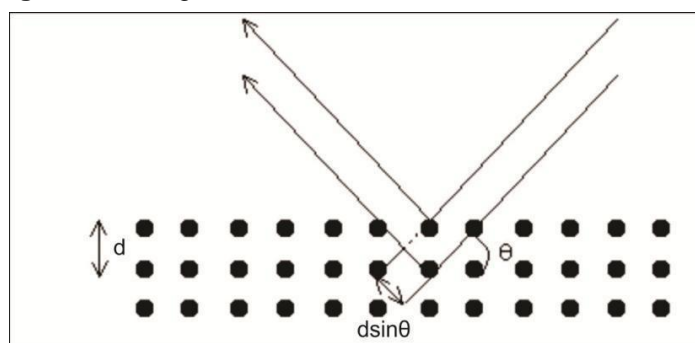
onde:

λ é o comprimento de onda dos raios X, d

é a distância entre os planos atômicos,

θ é o ângulo entre a incidência de raios X e os planos atômicos

Figura 10 - Diagrama da DRX com os símbolos utilizados na



Fonte: Cullity (1978).

Para amostras complexas com múltiplas fases mineralógicas, segundo Leão (2013) com a difração de Raios-X é possível estudar tanto a estrutura cristalina e molecular presente nas fases sólidas em amostras ambientais minerais. Nos últimos anos foi desenvolvido uma grande quantidade de acessórios com possibilidade de serem acoplados, o que possibilitou grande versatilidade à técnica de XDR, tornando-a de grande interesse por parte da comunidade científica.

A composição mineralógica cristalina de cinzas volantes foi determinada por meio de difração de raios X através de um modelo D5005 da Siemens (XDR) com radiação Cu, K α 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.

2.5.4 Determinação química via ICP Óptico e de Massas

A composição química foi analisada por Espectrometria de Emissão Atômica (ou óptica) com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES ou ICP-OES) para elementos majoritários, e por Espectrometria de Massa com fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) para elementos-traço (QUEROL *et al.*, 2008).

Segundo Navarro (2004) entre as principais vantagens das metodologias do plasma, comparado a outras técnicas, pode-se destacar os baixos limites de detecção, altos níveis de precisão e exatidão, velocidade na determinação analítica, simples operacionalidade livre da maioria dos efeitos matriz e de interferências por ionização, e excelente linearidade nas curvas de calibração (tipicamente acima de 5 ordens de magnitude com o ICP-AES, e de 8 ordens de magnitude com o ICP-MS).

A técnica de ICP-MS é bastante seletiva em relação às interferências espectrais, se comparado com ICP-AES, no entanto a técnica de ICP-MS é mais suscetível às interferências físicas e o conteúdo de sólidos totais dissolvidos na solução da amostra deve ser no máximo 0,2%. Embora as interferências físicas não sejam tão severas em ICP-AES, essa tem menor sensibilidade (os limites de detecção são da ordem de mg g⁻¹ e μ g g⁻¹).

Para a análise convencional por ICP, é necessário transformar as amostras em uma solução. Diferentes misturas de ácidos podem ser utilizadas, em sistemas

de digestão abertos ou fechados, com variações no tempo de aquecimento e regimes de temperatura. No presente estudo optou-se pela determinação de elementos majoritários e elementos traço das amostras utilizando uma extração com HNO_3 seguida de uma digestão ácida com $\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$ (QUEROL *et al.*, 1997), evitando assim a volatilização dos elementos como As, Cd, Mo, Se, Pb, entre muitos outros relativamente voláteis a 445°C (OLIVEIRA *et al.*, 2012). As soluções resultantes foram analisadas por ICP AES e ICP-MS. Como gás carregador do vapor de mercúrio foi utilizado argônio comercial da White Martins - Praxair, sendo este também utilizado para a geração e manutenção do plasma, como gás de nebulização e auxiliar nos equipamentos de ICP-MS e ICP AES do *Institute of Environmental Assessment and Water Research* (IDÆA-CSIC, Barcelona-Espanha). Como gás de purga do sistema óptico do equipamento de ICP AES foi utilizado nitrogênio com pureza de 99,998%, da White Martins - Praxair. A digestão dos materiais de referência internacional (SARM-19) e os espaços em branco foi preparada seguindo o mesmo procedimento. Para evitar erros resultantes de contaminação, os frascos utilizados para conter as amostras foram descontaminados mediante contato com solução de 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 7 mL de 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 HNO_3 10% (v/v) durante 24h e posteriormente lavada com água destilada e enxaguada com água deionizada para então ser utilizada.

CAPÍTULO III

RESULTADOS NA
FORMA DE ARTIGO
CIENTÍFICO PUBLICADO



Contents lists available at [ScienceDirect](http://www.sciencedirect.com)

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere



Short communication

Nano-mineralogy of suspended sediment during the beginning of coal rejects spill



Matheus S. Civeira ^a, Claudete G. Ramos ^a, Marcos L.S. Oliveira ^a, Rubens M. Kautzmann ^a, Silvio R. Taffarel ^a, Elba C. Teixeira ^b, Luis F.O. Silva ^{a, *}

^a *Laboratory of Environmental Researches and Nanotechnology Development, Centro Universitário La Salle, Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais em Mineração, Victor Barreto, 2288 Centro 92010-000 Canoas, RS, Brazil*

^b *Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler, Porto Alegre, RS, Brazil*

h i g h l i g h t s

We investigated the distribution of

- sediment of a large river basin.
- The advanced methodology constrained the parameter values of the sediment simulation.
- Applied nano-mineralogy approach for selecting composite fingerprints in Brazil.
- Combined geochemical and fallout nanoparticles fingerprint for adequate management advice.

g r a p h i c a l a b s t r a c t

Article history:

Received 29 July 2015
 Received in revised form 9 November 2015
 Accepted 15 November 2015
 Available online xxx
 Handling Editor: Martine Leermakers

Keywords:

Nanoparticle morphology
 Hazardous elements
 Coal cleaning rejects
 Sediments



a b s t r a c t

Ultrafine and nanometric sediment inputs into river systems can be a major source of nutrients and hazardous elements and have a strong impact on water quality and ecosystem functions of rivers and lakes regions. However, little is known to date about the spatial distribution of sediment sources in most large scale river basins in South America. The objective of this work was to study the coal cleaning rejects

(CCRs) spill that occurred from a CCRs impoundment pond into the Tubarão River, South Brazil, provided a unique occasion to study the importance and role of incidental nanoparticles associated with pollutant dispersal from a large-scale, acute aquatic pollution event. Multifaceted geochemical research by X-ray diffraction (XRD), High Resolution-Transmission Electron microscopy (HR-TEM)/(Energy Dispersive Spectroscopy) EDS/(selected-area diffraction pattern) SAED, Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)/EDS, and Raman spectroscopy, provided an in-depth understanding of importance of a nano-mineralogy approach of Aqueous Pollution Scenarios. The electron beam studies showed the presence of a number of potentially hazardous elements (PHEs) in nanoparticles (amorphous and minerals). Some of the neofomed ultrafine/nanoparticles found in the contaminated sediments are the same as those commonly associated with oxidation/transformation of oxides, silicates, sulfides, and sulfates. These data of the secondary ultra/nanoparticles, puts in evidence their ability to control the mobility of PHEs, suggesting possible presentations in environmental technology, including recuperation of sensitive coal mine. The developed methodology facilitated the sediment transport of the catchment providing consistent results and suggesting its usefulness as a tool for temporary rivers management.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Chemosphere 145 (2016) 142e147

* Corresponding author.

E-mail address: felipeqma@hotmail.com (L.F.O. Silva).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.059> 0045-6535/© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1 Introduction

Sediment transport depends on a great number of factors, the most important of which are the amount of available water, discharge, precipitation, topographical and environmental features of the terrain, basin geology, magnitude of human impact, and amount of sediment or load that the river or stream can carry. Coal beneficiation is a process where pollutants are removed prior to combustion. This statement is appropriate to both man made aquatic systems, such as nanoparticles (NPs) in water treatment plants and distribution systems (Ma et al., 2014), and natural aquatic systems, such as rivers and groundwater (Johnson et al., 2014; Novikov et al., 2006). Nano-mineralogy of sediment transport is important in order to characterize conditions and process governing water quality, invertebrate and fish habitat, reservoir sedimentation and coastline dynamics.

In coal mining areas, especially on active mines, various types of water streams are created. Lahars follow the path of river valleys. Our chance to work the latter, underrepresented type of influence in a major aqueous pollution scenario came in March 2015 during a CCRs spill into the Tubarão River, Santa Catarina State, Brazil (Fig. 1). The resulting flow of fines CCRs and water was estimated to contain 18–29 Mt of CCRs flowing into the Tubarão River, when the leak was finally and successfully capped. In general, CCRs can cause elevated concentrations of potential hazardous elements (PHEs) in surface water and potentially in groundwater (Oliveira et al., 2013, 2012a,b; Quispe et al., 2012; Ribeiro et al., 2013, 2010; Saikia et al., 2014, 2015; Sanchís et al., 2015; Silva et al., 2009, 2012). The saturated sediment water flow of the rivers flowing from the coal mining areas is characterized by a mass-wave movement such as debris flow, which is linked with the features of the water flow in the channel. In addition fine and nanometric coal derived sediment intrusion has also been identified as a major factor contributing to significant benthic ecosystem alterations, polluting aquatic biota.

This paper focused in understanding nanoparticles occurrence (minerals and amorphous phases) in sediments using advanced analytical methods to systematically measure the role of NPs associated with PHEs in a major aqueous contamination scenario, sediments samples from the Tubarão River. Few sediment transport works have been conducted in Brazil and these have mostly for coastal environments.

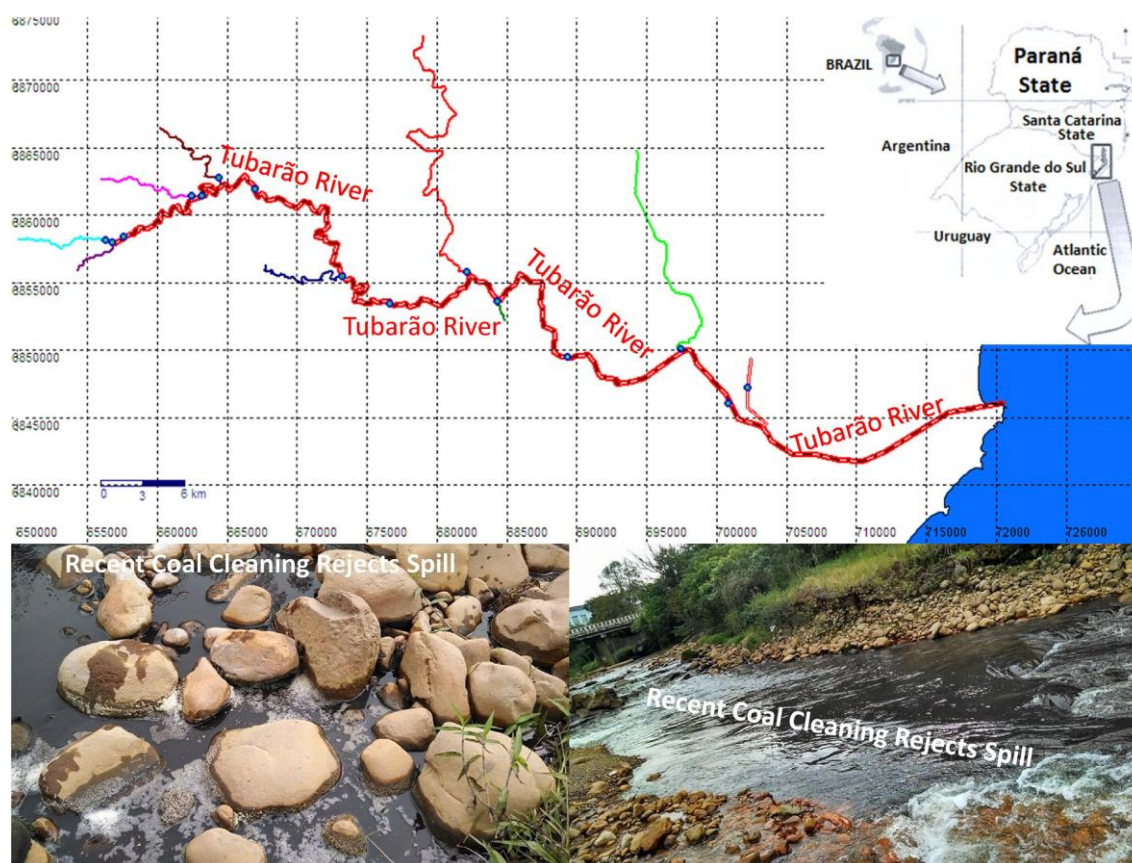


Fig. 1 location of sampling sediment stations in the Santa Catarina state (southern Brazil).

2 Materials and methods

Sediment transport is one of the fundamental processes that shape the geophysical environment. In the case of the South America countries, coal and metal mining has been identified as a major problem, resulting changes in soil characteristics, loss of productivity and changes

on the quantity and quality of waters resources. On March 10, 2015 the day after the spill was capped, sediments were sampled from the Tubarão River in the vicinity of the Tubarão River Steam. Twenty nine impacted sediment samples were collected along the Tubarão River at a subset of the water sampling places using a plastic scoop, with the goal of sampling the top 5e10 cm of sediment. More detailed information on the sampling sites has been provided in our previous works (Sanchís et al., 2015; Silva et al., 2013). Characterization of sediment transport is important not only understand river dynamics in general, but also to model associated fluvial features and processes such as fish and invertebrate habitat, stability of infrastructures, water quality, reservoir sedimentation and coastline dynamics.

The south of Santa Catarina geological structure suggests that the area consists of many aquifers, which communicate hydraulically. The experimental sampling design of the sediment focuses on the collection of a variety of data to constrain processes at various scales, given the existing budgetary limitation and the large area of the watershed. Analytical procedures for Raman spectroscopy, electron microprobe performed by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), high-resolution transmission electron microscope (HR-TEM) with selected area electron diffraction (SAED) and/or microbeam diffraction (MBD), scanning transmission electron microscopy (STEM), and energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS) to PHEs analysis were discussed in previous studies (Oliveira et al., 2012; Quispe et al., 2012; Ribeiro et al., 2010). Sequential extraction and magnetic separation were applied as reported by Silva et al. (2012), in order to better understand nanoparticles assemblages.

3 Results and discussion

The most common minerals in the contaminated sediment (in decreasing order of significance) are quartz, kaolinite, gypsum, microcline, and muscovite according to the XRD, Raman, HR-TEM/ SAED/EDS, and FE-

SEM/EDS investigations. In general, all sediment enriched in quartz tends to have lower levels of PHEs than aluminosilicates. Anhydrite, barite, gypsum, gibbsite, goethite, ferrihydrite, jarosite, and schwertmannite, are the most prominent hydroxide and sulphate phases. These iron hydroxides and sulfates could be naturally occurring, or related to the ultra/nano-fine particles released by CCRs as both goethite and hematite were also observed in other coal impacted areas (Ribeiro et al., 2013; Saikia et al., 2014; Silva et al., 2012; Yang et al., 2015). Numerous accessory minerals, such as ferric and aluminum oxides as hematite, calcite, rutile, albite, and gismondine were easily detected by Raman and electron beam (HR-TEM and FE-SEM). Electron beam, Raman, and XRD analyses showed that studied sediments are predominantly composed of glass, with lesser amounts of neoformed and coal-derived minerals and carbons in variable amounts.

In the studied sediments, several detected nano-minerals comprise different forms of colloids. Their small size and large surface area per unit mass make them significant binding phases for other organic and inorganic contaminants. Also, high surface energy, quantum confinement, and conformational behavior are likely to be important, although discussion of these parameters currently remains qualitative because of their complexity. In a recent work performed in Germany and Sweden, measurements of natural NPs and colloidal organic matter in soil and river samples were carried out (Hasselöv and von der Kammer, 2008). In this study, it was determined that lead is associated with iron-oxide colloids, which are ubiquitous natural NPs that can be efficiently transported (Neubauer et al., 2013). The association and stabilization of NPs (natural, incidental or engineered) with natural organic material, as well as with other organic contaminants, is relevant to their toxicological implications in aquatic ecosystems (Farré et al., 2011).

Many AlFe-nanoparticles flakes are carbonaceous, with C being existent either combined within the grain structure or as nanometric crystals growing on the surface. Ultrafine-particles (between 100 and 1000 nm) are

much rarer in these samples, and is more normally linked with geological particles such as calcium carbonate, calcium sulfates, quartz, and both Al and Fe/Mg aluminosilicates.

Newly formed particles (minerals and amorphous phases) from sediments may play an important role for attenuating PHEs (e.g. As, Hg, Pb, Se, U). Goethite (Fig. 2), jarosite (exhibiting defined euhedral habits, including hexagonal and pseudo-hexagonal crystals), and schwertmannite (Fig. 3) were environmentally relevant because Ag, As, B, Cd, Co, Cr, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, V, and U may be assimilated within their structures and similar results were previously reported in other studies (Oliveira et al., 2012a,b; Ribeiro et al., 2010; Silva et al., 2012). Their ability for element/oxyanion scavenging in contaminated sediments sites has been addressed for individual elements (Hochella et al., 2005, 2008). However, the effect of competitive or synergistic co-sorption between oxyanionic species and metal cations remains to be resolved. In addition, the present study demonstrates the retention of As, Cd, Pb, Hg, and U by nanosized amorphous precipitates, which may be a mineralogical precursor of the crystalline phase goethite. This prospect is reinforced by the occurrence of several Fe-phases in Tubarão River, where it occurs inside neoformed sediments.

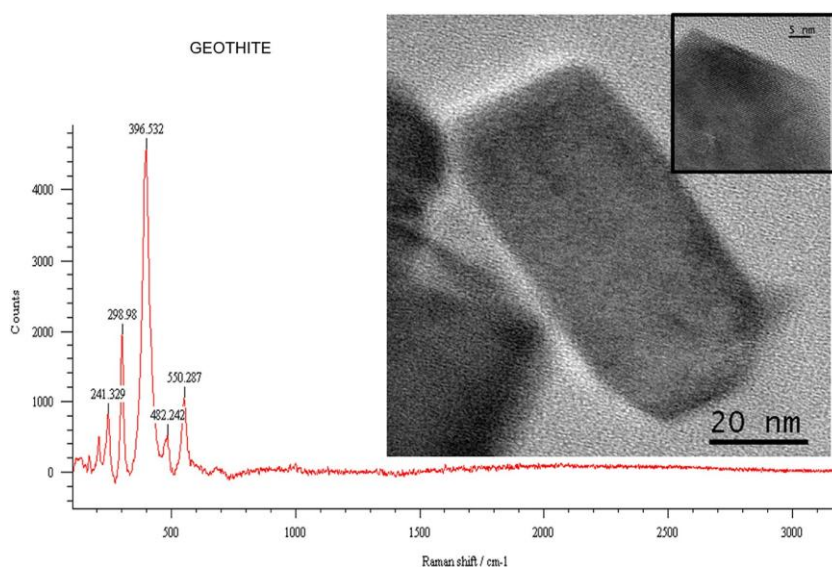


Fig. 2 Illustration of goethite identification by Raman and HR - TEM.

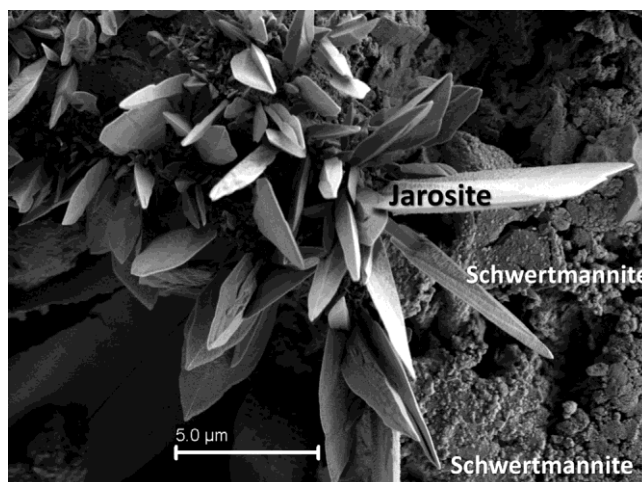


Fig . 3 Jarosite and schwertmannite with amorphous AseCaeMgeNaePbeSieSreO-ultrafine minerals.

During sulfide oxidation in sediments, the mineral fraction undergoes various transformations, i.e., chemical reactions and/or structural modifications such as dehydroxylation, decomposition, or agglomeration. This extremely changes the mineralogy of the original CCRs as new phases are formed, determining the mineral phases. It is possible that several relict mineral phases may still be present in studied sediments.

In the present research, fine grains with variable $Cr > Fe$ and $Fe > Cr$ compositions were also found in the jarosite aggregates from the sediments. The abundance of large aggregates of AseCdePbeSe-rich Fe-hydroxides and AlFe-sulphates in sediment was likely the result of a combination of processes. In the primary CCRs basin, anaerobic conditions in the CCRs material can cause the reduction and solubilization of PHEs like Fe and As. Leaching of reduced PHEs through subsurface flow paths into an aerobic environment such as the discharge pipe and surface water would allow for oxidation of Fe(II) to Fe(III) through biological and geochemical pathways, and precipitation of ferric minerals (Yang et al., 2015). In the case of Fe oxidation, the first phase to precipitate in hydrolysis is usually ferrihydrite. In addition detected formation of aggregates in river sediments

can be understood by considering physical processes that are also valid for natural colloids (e.g., Brownian diffusion, fluid motion and gravity). The stability of nanominerals and nano-amorphous phases has been shown to be inversely proportional to their tendency to aggregate (Mackay et al., 2006), and aggregation is size dependent (Farré et al., 2011).

Rutile and anatase confirmed when subsequent Raman, HR-TEM (Figs. 4 and 5) and FE-SEM identified titanium dioxide particles in the colloidal fraction of river sediment samples. TiO₂-nanominerals were in aggregates with individual primary particles in the size range of 5e263 nm and have also been suggested to be associated with other elements such as Cd, Pb, and Zn in polluted sediments according to correlation analyses and EDS coupled with electron beam. In this study anatase sorb many elements such Fe and Al, thus acting as a carrier which can alter the mobility and bioavailability of these elements. Probably, nanominerals released were affected by environmental factors. As a consequence, geochemical or biological alteration or degradation of the surface functionalization or the embedding matrix and may result in free Ti-nanominerals. In previous study, the effects of fulvic acid and the roles of pH and ionic strength in TiO₂ NPs aggregation were evaluated. It was revealed that the aggregation of TiO₂ NPs increased for pH values near the zero point of charge. At any given pH, an increase in ionic strength generally increased aggregation (Gondikas et al., 2014). Additionally, conditions that favored absorption of fulvic acid reduced aggregation of the TiO₂ nanominerals, apparently due to increased steric repulsion (Angelstorf et al., 2014). Under the conditions investigated, in this study, TiO₂ nanominerals dispersions were often stable for environmentally relevant conditions of fulvic acid, pH, and ionic strength, suggesting that, in the sediment, TiO₂ distribution might occur to a greater extent than predictable.

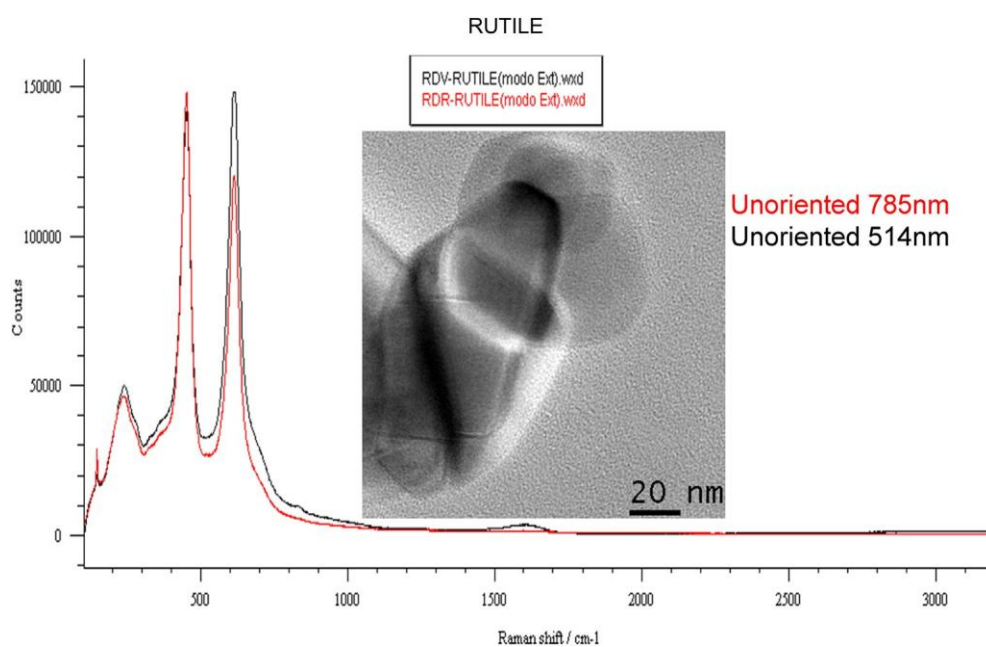


Fig 4 Spherical rutile particles (mineral speciation by SAED and FFT).

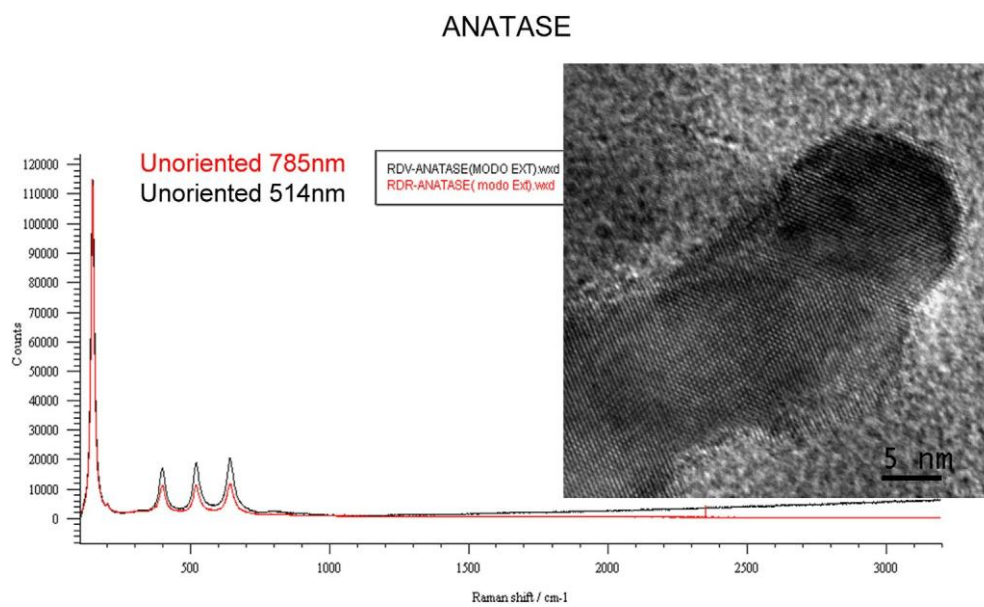


Fig 5 Typical illustration of nanometric anatase containing As, Pb, Cd, Hg, and U (identified by HR- TEM/SAED/FFT/EDS).

3.1 *Environmental repercussions*

Analytical procedure by the Raman spectroscopy, FE-SEM, and HR-TEM combination documented significant variations in structural, thermodynamic, magnetic, and optical properties, when one or more dimensions of a mineral are reduced to the detected nanoscale compounds of the studied sediments. On the other hand, substitution of As, Cd, Hg, Pb, Se, and V into crystalline or amorphous ultrafine/nanoparticles causes structural distortion (e.g. by deposition on the surface and/or replacement reaction) and enhances incorporation of these elements into the nanoparticles assemblies. In addition to determining the short-term aftermath of the Tubarão River CCRs, we also discovered highly elevated concentrations of a number of PHEs, in inflows to the river from the CCRs basin. About 87% of the detected As, Cd, Cr, Hg, Pb, and U in the sediment river inflow from the impoundment zones was mostly associated with Al- and Fe-hydroxides (especially goethite and ferrihydrite) and Fe-sulfates (e.g. gibbsite, jarosite, and schwertmannite) which were possibly formed in situ where Fe^{2+} was leached through subsurface flow paths into an aerobic environment. These Fe-hydroxide NPs aggregate into the sediments and act as carriers of PHEs between the ash basins and the river.

The incidence of TiO_2 nanominerals in the Tubarão River may thus have direct environmental impacts. Possibly more vitally, we found that several elements were associated with these titanium oxide (e.g. Al and Fe) nanominerals, probably altering their mobility and fate and with potentially significance. It was previously reported by others authors (Yang et al., 2015).

4 Summary

Multifaceted mineralogy and geochemistry by XRD, Raman spectroscopy, FE-SEM/EDS, and HR-TEM/SEAD/FFT/EDS used in this work provides an in-depth analysis of a recent CCRs spill. We have been able to show that nanoparticles are a significant component of the pollutant combination within a CCR spill. Whether such mechanisms apply for other elements and in the more complex geochemical environment of natural systems is a vital question for further research. Further study could better describe toxicological relationships between the geochemical of polluted sediments contributing to human health implications around coal mines. Environmental testing of anthropogenic nanominerals urgently requires development of testing guidelines to allow contrast and understanding of data from environmental works, and close cooperation in study from different coal zones.

Acknowledgments

Marcos L.S. Oliveira and Luis F.O. Silva benefited from a scholarship financed by National Council of Technological and Scientific Development (CNPq). Authors are thankful to the CNPq, Capes and FAPERGS. Special thanks for Jim Hower.

References

- Angelstorf, J.S., Ahlf, W., von der Kammer, F., Heise, S., 2014. Impact of particle size and light exposure on the effects of TiO₂ nanoparticles on *Caenorhabditis elegans*. *Environ. Toxicol. Chem.* 33, 2288e2296.
- Farré, M., Sanchís, J., Barceló, D., 2011. Analysis and assessment of the occurrence, the fate and the behavior of nanomaterials in the environment. *TrAC Trends Anal. Chem.* 30, 517e527.
- Gondikas, A.P., von der Kammer, F., Reed, R.B., Wagner, S., Ranville,

J.F., Hofmann, T., 2014. Release of TiO₂ nanoparticles from sunscreens into surface waters: a one-year survey at the Old Danube Recreational Lake. *Environ. Sci. Technol.* 48, 5415e5422.

Hassellöv, M., von der Kammer, F., 2008. Iron oxides as geochemical nanovectors for metal transport in soil-river systems. *Elements* 4, 401e406.

Hochella, M.F., Moore, J.N., Putnis, C.V., Putnis, A., 2005. Direct observation of heavy metal-mineral association from the Clark Fork River superfund complex: implications for metal transport and bioavailability. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 1651e1663.

Hochella, M.F., Lower, S.K., Maurice, P.A., 2008. Nanominerals, mineral nano-particles, and earth systems. *Science* 319, 1631e1635.

Johnson, C.A., Freyer, G., Fabisch, M., Caraballo, M.A., Ksel, K., Hochella, M.F., 2014. Observations and assessment of iron oxide and green rust nanoparticles in metal-polluted mine drainage within a steep redox gradient. *Environ. Chem.* 11, 377e391.

Ma, R., Levard, C., Judy, J.D., Unrine, J.M., Durenkamp, M., Martin, B., Jefferson, B., Lowry, G.V., 2014. Fate of zinc oxide and silver nanoparticles in a pilot waste-water treatment plant and in processed biosolids. *Environ. Sci. Technol.* 48, 104e112.

Mackay, C.E., Johns, M., Salatas, J.H., Bessinger, B., Perri, M., 2006. Stochastic probability modeling to predict the environmental stability of nanoparticles in aqueous suspension. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 2, 293e298.

Neubauer, E., Schenkeveld, W.D.C., Plathe, K.L., Rentenberger, C., von der Kammer, F., Kraemer, S.M., Hofmann, T., 2013. The influence of pH on iron speciation in podzol extracts: iron complexes with natural organic matter, and iron mineral nanoparticles. *Sci. Total Environ.* 461, 108e116.

Novikov, A.P., Kalmykov, S.N., Utsunomiya, S., Ewing, R.C., Horreard, F., Merkulov, A., Clark, S.B., Tkachev, V.V., Myasoedov, B.F., 2006. Colloid transport of plutonium in the far-field of the Mayak Production Association, Russia. *Science* 314, 638e641.

Oliveira, M.L.S., Ward, C.R., French, D., Hower, J.C., Querol, X., Silva, L.F.O., 2012a. Mineralogy and leaching characteristics of beneficiated coal products from Santa Catarina, Brazil. *Int. J. Coal Geol.* 94, 314e325.

Oliveira, M.L.S., Ward, C.R., Izquierdo, M., Sampaio, C.H., de Brum,

I.A.S., Kautzmann, R.M., Sabedot, S., Querol, X., Silva, L.F.O., 2012b. Chemical composition and minerals in pyrite ash of an abandoned sulphuric acid production plant. *Sci. Total Environ.* 430, 34e47.

Oliveira, M.L.S., Ward, C.R., Sampaio, C.H., Querol, X., Cutruneo, C.M.N.L., Taffarel, S.R., Silva, L.F.O., 2013. Partitioning of mineralogical and inorganic geochemical components of coals from Santa Catarina, Brazil, by industrial beneficiation processes. *Int. J. Coal Geol.* 116, 75e92.

Quispe, D., Pe´rez-Lo´pez, R., Silva, L.F.O., Nieto, J.M., 2012. Changes in mobility of hazardous elements during coal combustion in Santa Catarina power plant (Brazil). *Fuel* 94, 495e503.

Ribeiro, J., DaBoit, K., Flores, D., Ward, C.R., Silva, L.F.O., 2010. Identification of nanominerals and nanoparticles in burning coal waste piles from Portugal. *Sci. Total Environ.* 408, 6032e6041.

Ribeiro, J., Taffarel, S.R., Sampaio, C.H., Flores, D., Silva, L.F.O., 2013. Mineral speciation and fate of some hazardous contaminants in coal waste pile from anthracite mining in Portugal. *Int. J. Coal Geol.* 109, 15e23.

Saikia, B.K., Ward, C.R., Oliveira, M.L.S., Hower, J.C., Braga, M., Silva, L.F., 2014. Geochemistry and nano-mineralogy of two medium-sulfur Northeast Indian coals. *Int. J. Coal Geol.* 121, 26e34.

Saikia, B.K., Ward, C.R., Oliveira, M.L.S., Hower, J.C., De Le˜ao, F., Johnston, M.N., O'Bryan, A., Sharma, A., Baruah, B.P., Silva, L.F.O., 2015. Geochemistry and nano-mineralogy of feed coals, mine overburden, and coal-derived fly ashes from Assam (North-east India): a multi-faceted analytical approach. *Int. J. Coal Geol.* 137, 19e37.

Sanch´s, J., Oliveira, L.F.S., De Le˜ao, F.B., Farre´, M., Barcelo´, D., 2015. Liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization-orbitrap analysis of fullerene aggregates on surface soils and river sediments from Santa Catarina (Brazil). *Sci. Total Environ.* 505, 172e179.

Silva, L.F.O., Fdez-Ortiz de Vallejuelo, S., Martinez-Arkarazo, I., Castro, K., Oliveira, M.L.S., Sampaio, C.H., de Brum, I.A.S., De Le˜ao, F.B., Taffarel, S.R., Madariaga, J.M., 2013. Study of environmental pollution and mineralogical characterization of sediment rivers from Brazilian coal mining acid drainage. *Sci. Total Environ.* 447, 169e178.

Silva, L.F.O., Moreno, T., Querol, X., 2009. An introductory TEM study of

Fe-nano- minerals within coal fly ash. *Sci. Total Environ.* 407, 4972e4974.
Silva, L.F.O., Sampaio, C.H., Guedes, A., Fdez-Ortiz de Vallejuelo, S.,
Madariaga, J.M., 2012. Multianalytical approaches to the characterisation
of minerals associated with coals and the diagnosis of their potential risk by
using combined instru- mental microspectroscopic techniques and
thermodynamic speciation. *Fuel* 94, 52e63.

Yang, Y., Colman, B.P., Bernhardt, E.S., Hochella, M.F., 2015. Importance
of a nano- science approach in the understanding of major aqueous
contamination sce- narios: case study from a recent coal ash spill. *Environ.
Sci. Technol.* 49, 3375e3382.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS NA
FORMA DE ARTIGO
CIENTÍFICO PUBLICADO 2

RESEARCH ARTICLE

10.1007/s11356-015-5885-5

Modification, adsorption, and geochemistry processes on altered minerals and amorphous phases on the nanometer scale: examples from copper mining refuse, Touro, Spain

Matheus Civeira¹ & Marcos L. S. Oliveira^{1,2} & James C. Hower³ & Dayana M. Agudelo-Castañeda¹ & Silvio R. Taffarel¹ & Claudete G. Ramos¹ & Rubens M. Kautzmann¹ & Luis F. O. Silva¹

Received: 23 September 2015 / Accepted: 25 November 2015 / Published online: 4 December 2015
Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015

Abstract The sulfide oxidation and precipitation of Al-Fe- secondary minerals associated with abandoned acid mine drainage (AMD) from the abandoned copper mine waste pile at Touro, Spain, has been studied by sequential extraction (SE) combined with several techniques with the intent of understanding the role of these processes play in the natural attenuation of hazardous element contaminants in the AMD. In addition, the fragile nature of nanominerals and ultrafine particle (UFP) assemblages from contaminated sediment systems from the abandoned copper mine required novel techniques and experimental approaches. The investigation of the geochemistry of complex nanominerals and UFP assemblages was a prerequisite to accurately assess the environmental and human health risks of contaminants and cost-effective chemical and biogeological remediation strategies. Particular emphasis was placed on the study and characterization of the complex mixed nanominerals and UFP containing potentially toxic elements. Nanometer-sized phases in sediments were characterized using energy-dispersive X-ray spectrometer

Responsible editor: Philippe Garrigues

* Luis F. O. Silva felipeqma@hotmail.com

¹ Laboratory of Environmental Researches and Nanotechnology Development, Centro Universitário La Salle, Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais em Mineração, Victor Barreto, 2288 Centro 92010-000, Canoas, RS, Brazil

² Department of Soil Science, University of Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, Spain

³ University of Kentucky Center for Applied Energy Research, 2540 Research Park Drive, Lexington, KY 40511, USA

(EDS), field-emission scanning electron microscope (FE-SEM), and high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) images. The identification of the geochemical and mineralogical composition of AMD in Touro, as well as the different formation mechanisms proposed, complement the existing literature on secondary mineral assemblages and provide new emphasis to increase the understanding of extreme environments. The results also demonstrated that variations in the geochemical fractionation of hazardous elements in AMD were more influenced by the secondary mineral proportion and by AMD pH.

Keywords Abandoned copper mine · Environment · Acid sulfate · Precipitates

Introduction

Acid mine drainage (AMD) from polluted mine soils is a serious environmental problem which has serious impacts on the environment including aquatic life and human health (e.g., Sracek et al. 2010; Silva et al. 2011a, b; Oliveira et al. 2012a, b; Asensio et al. 2013a). There are numerous examples of affected mining regions as AMD promotes chemical, physical, biological, and ecological interactive effects on the ecosystems (e.g., Valente and Leal Gomes 2007; Asensio et al. 2013b; Lago-Vila et al. 2014). The present study was carried out at the Touro copper mine (NW Spain, Fig. 1) which operated from 1973 to 1988. Since then, the mine has been used for the extraction of material for road construction. The corporation BTratamientos Ecológicos del Noroeste[^] (Ecological Treatments of the Northwest) has carried out different reclamation treatments at Touro mine soils: planting eucalyptus

Fig. 1 studied abandoned copper mine in Touro city (NW Spain)



and pine trees, amending with wastes (mainly sewage sludge and paper mill residues), and both tree planting and waste amending at the same time. However, the effect of the treatments will not be the same in each mine area due to the different soil characteristics of the settling pond and mine tailing (Shukla et al. 2004; Shrestha and Lal 2011).

The AMD signatures of these deposits in poor-carbonate areas are low pH stream waters (≤ 3.5), high acidity, and abundant dissolved metals, from tens to hundreds of mg/L of Al and Fe, and very large amounts of As, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn (Silva et al. 2011a). The unique hydrochemical environment of AMD results in the proliferation of microbial extremophiles characterized by the presence of a wide variety of chemolithotrophic bacteria and acidophilic algae (Egal et al. 2008). Some previous studies have focused on the critical role that microbes play in the growth and internal structure of Fe-stromatolites (Sánchez-España et al. 2005, 2007; Fang et al. 2007; Egal et al. 2008; Porter and Nairn 2010; Neculita et al. 2011). Although few of the cited studies also address the specific mineralogy developed in the Fe-stromatolites, the great variety of biogeochemical environments present in these drainage systems necessitate a better understanding of the physical and chemical processes controlling mineral precipitation (Caraballo et al. 2011).

The largest geological area of copper mineralization in Galicia (NW Spain) is associated with the Precambrian basic massif near Santiago de Compostela and consists almost totally of amphibolite-type rocks. The Touro deposit consists of mineralized Fe and Cu sulfides (pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, etc.), which occur in variable concentrations in the mine spoils (Álvarez et al. 2010). Weathering of these minerals initiates highly complex oxidation processes including redox, hydrolysis, complexation, and solution/precipitation reactions, resulting in a large release of protons and mobilization of toxic elements such as aluminum and hazardous elements (Álvarez et al. 1993; Hochella et al. 2005; Alvarez-Valero et al. 2009; Lizarraga-Mendiola et al. 2009; Neculita et al. 2011) such as Cd, Cu, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, V, and Zn. When the system is capable of neutralizing the pH, the high concentrations of dissolved metals are attenuated by a series of precipitation, coprecipitation, and adsorption reactions related to the formation of secondary

phases, which include water-soluble sulfates such as efflorescent salts. In general, these geochemical expressions of mineral deposits and mine waste in the environment ultimately derive from the interaction of mineral, waters, and biota. However, in order to take the initiative for remediation of affected sediments, necessary information is required on the extent of copper mine pollution.

The most abundant soil and sediment contaminants in the Touro areas surrounding these mining areas are Al, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, and Zn, among other potentially hazardous elements. In addition, the AMD precipitates are a function of the principal evolutionary steps, and, consequently, they reflect stages of momentary stability. The abandoned Touro mine (Fig. 1) deposits were exploited in an open cast mine, which occupies an area of 390 ha. In addition, numerous studies have been carried out in hyperacid environments similar to that considered in the present study, and several have been undertaken to determine the impact of drainage waters on nearby rivers and estuaries; however, most of these studies have focused on the mobilization and fractionation of heavy metals in soils and waters (Sánchez-España et al. 2005; Nieto et al. 2007; Pérez-López et al. 2007).

Sediments serve as reservoir of trace elements and, due to the long residence times involved, they can be used to investigate historical pollution in selected areas (Rae 1997). However, studies involving the geochemistry of sediments using sequential extraction (SE) are scarce (Dold 2003). In this context, the need of measuring the concentration of trace metals in sediments becomes evident. The standard methods of sediment contaminant analysis (both mineralogical and elemental) involve scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). However, much of the contamination is held in submicron grains and coatings (Thornburg and Hooper 2002), making the traditional SEM and XRD methods of characterization inadequate (Haus et al. 2008). Raman spectroscopy (RS), XRD, field emission scanning electron microscope (FE-SEM), and high-resolution transmission electron microscope (HR-TEM) offer great advantages in both spatial resolution and reduced analytical volume. They facilitate visualization of internal crystal structure using electron diffraction, high-resolution (HR) imaging, and semiquantitative analysis of all elements greater than atomic number 4 using X-ray energy-dispersive

spectrometry (EDS). No technique used alone was sufficient for unambiguous mineral identification because of the following:

1. Many of the salts form fine-grained mixtures
2. Extensive solid solution typifies many of the sulfate- mineral groups present, so few minerals exactly match nominal end-member powder patterns
3. Grinding during sample preparation can promote changes in hydration state or cause clumping, leading to inaccuracies in XRD relative peak intensities
4. The sulfate minerals typically produce complex XRD patterns with many overlapping peaks
5. EDS identify the major and minor elements present but do not provide information about hydration state or redox state

A detailed review that emphasizes the relevance of metal sulfates, from a variety of perspectives including paragenetic relations and climate control, is provided by Alpers et al. (2000). In this study, we first review the broad problems and briefly describe the analytical techniques, then discuss some of our recent FE-SEM and HR-TEM results regarding sulfates and other salts, ultrafine particles, and nanominerals.

In this paper, we utilize a sequential extraction scheme combined with several techniques (e.g., FE-SEM, HR-TEM, and Raman) to provide an improved understanding of the complex processes of contaminated sediments from sulfide-rich oxidation and the adsorption hazardous mobile elements by specific secondary soluble minerals.

Sampling and methods

The sampling zone is situated at the copper mine in Touro (Galicia, northwest Spain) (lat/long (Datum ETRS89) 8° 20' 12.06" W, 42° 52' 46.18" N) (Fig. 1). The climate of the experimental site is Atlantic (oceanic), with precipitation reaching 1886 mm per year and a mean daily temperature of 12.6 °C. The average relative humidity is 77 % (AEMET (Meteorological State Agency) 2012).

The sampling protocol of AMD, prioritizing mine waste piles for remediation on a regional or a watershed scale, was developed by Smith et al. (2000). In this study,

sampling was designed to construct an extensive and diversified database capable of assisting the Spanish AMD modeling efforts at this mining (Silva et al. 2011a, 2013). Use of the <2 mm fraction reduces sampling error and sample size and provides an estimate of the worst-case scenario for metal leachability (Hammarstrom et al. 2003). For the upper dump, the topmost (ca. 5 cm) were sampled. The AMD was photographed, and, where possible, the extent of the AMD was measured. The solid samples were directly placed in 500-ml polyethylene bottles, while the ochreous, colloidal precipitates were sampled with 250-ml syringes and/or by filtering acid water using a manual suction kit. Samples were stored in closed plastic bags and transported to the laboratory soon after the collection in order to prevent mineralogical changes and to help in the identification of complex assemblages and of amorphous materials.

A Renishaw-model Invia Reflex Raman system operated in the confocal mode was used to identify the mineralogical content at a fine scale. With this configuration, the lateral resolution was $\sim 1 \mu\text{m}$, and the spectral resolution was 1 cm^{-1} (Guedes et al. 2008). Extended scans were performed on each sample. Several Raman analyses were conducted directly on sediment particles. However, most of the analyses were performed on polished epoxy-bound pellets used for petrographic analysis. Spectra obtained on representative unburned carbon materials were selected in order to calculate these Raman parameters to determine the precise frequencies, bandwidths, and the relative intensities of the bands of the sulfides (Ribeiro et al. 2010). All crystal orientations were used to obtain the spectra.

The crystalline phases of AMD were evaluated by X-ray powder diffraction at the Unidade de Raios X - RIAIDT of University of Santiago de Compostela (Spain). The ash samples require minimal treatment before the measurements, with only slight homogenization and compaction on the sample holder to ensure the surface flatness required for this technique. The sample has been spun during the data collection in order to get the best peak profile and to minimize the preferred orientation effect. The samples were measured on Philips powder diffractometer fitted with Philips BPW1710[^] control unit, Vertical Philips BPW1820/00[^] goniometer, and FR590 Enraf Nonius generator. The instrument was equipped with a graphite diffracted

beam monochromator and copper radiation source ($\lambda(\text{K}\alpha_1)=1.5406 \text{ \AA}$), operating at 40 kV and 30 mA. The X-ray powder diffraction pattern (XRPD) has been collected by measuring the scintillation response to Cu K α radiation versus the 2θ value over a 2θ range of 2–65, with a step size of 0.02° and counting time of 3 s per step. The semiquantification of the individual crystalline phases (minerals) in each sample were determined using the program Match! Copyright[©] 2003–2011 CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany.

Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and high-resolution transmission electron microscope (HR-TEM) allow the direct (real space) visualization of nanominerals and ultrafine particles. In this investigation, morphology, structure, and chemical composition of ultrafine particles and minerals were investigated using a FE-SEM Zeiss Model ULTRA plus with charge compensation for all applications on conductive as well as nonconductive samples and a 200-keV JEOL-2010F HR-TEM equipped with an Oxford energy-dispersive X-ray detector, and a scanning (STEM) unit (Silva and Boit 2011). The FE-SEM was equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS) and the mineral identifications were made on the basis of morphology and grain composition using both secondary electron and back-scattered electron modes (Silva et al. 2009, 2010). Geometrical aberrations were measured by HR-TEM and controlled to provide less than a $\pi/4$ phase shift of the incoming electron wave over the probe-defining aperture of 14.5 mrad (Silva et al. 2011c). The scanning acquisition was synchronized to the AC electrical power to minimize 60-Hz noise, and a pixel dwell time of 32 μs was chosen. EDS spectra were recorded in FE-SEM and HR-TEM image mode and then quantified using ES Vision software that uses the thin-foil method to convert X-ray counts of each element into atomic or weight percentages. Electron diffraction patterns of the crystalline phases were recorded in selected area electron diffraction (SAED) or microbeam diffraction (MBD) mode, and the d spacings were compared to the (International Center for Diffraction Data ICDD 2009) inorganic compound powder diffraction file (PDF) database to identify the crystalline phases. Hexane, acetone, dichloromethane, and methanol suspensions were utilized to prevent possible mineralogical changes in individual solvents. The suspension was pipetted onto lacy

carbon films supported by Cu grids (200 mesh) and left to evaporate before inserting the sample into the FE-SEM and HR-TEM. This method may have led to agglomeration but is a widely used standard procedure for most minerals, including metal sulfates (Giere et al. 2006; Quispe et al. 2012). Before FE-SEM and STEM analysis, the HR-TEM specimen holder was cleaned with an Advanced Plasma System (Gatan Model 950) to minimize contamination (Cerqueira et al. 2011). A drift correction system was used for the STEM-EDS mapping.

Mineral extractions

The analysis of trace elements in sediments is a long process which involves several steps (Fdez-Ortiz de Vallejuelo et al. 2009). At present, extraction of the analytes from the matrix constitutes the bottleneck of the analysis in terms of time, reproducibility, and accuracy. For appropriate geochemical interpretation, it is crucial to combine the application of XRD, Raman, FE-SEM, and HR-TEM mineralogical analyses of sediments with following SE. This provides an improved understanding of the adsorption behavior of mobile elements by specific secondary soluble minerals. A brief explanation of the selected experimental conditions and of the expected information offered by each step of the SE are presented as follows.

1. For the water-soluble fraction, a 1-mg sediment sample (five replicates) was mixed with Millipore-system water (1 mL) with an electric conductivity of 0.1–0.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Samples were shaken in the dark for 4 h, centrifuged (3000 rpm, 10 min), and filtered ($<22 \mu\text{m}$). This extraction dissolves salts (e.g., epsomite, albite, and pickeringite), jarosite, alunogen, gypsum (partially soluble in water), and other minerals soluble in water. For the secondary sulfates and salts formed in tailings environments, such an initial water extraction step is essential for a complete understanding of materials involved. The solid fraction was cold dried, suspended in acetone, pipetted on to separated lacy carbon films supported by Cu grids, and left to evaporate before inserting the sample into the FE-SEM and HR-TEM. The liquid fraction was air-dried/crystallized before inserting the sample into the FE-SEM, Raman, XRD, and HR-TEM.

2. Exchangeable fraction, 1 M NH₄-acetate pH 4.5. Samples were shaken in the dark for 2 h at room temperature, then centrifuged (3000 rpm, 10 min) and filtered (<22 μm).
3. For poorly ordered Fe and Al oxyhydroxides/sulfates (Gagliano et al. 2004; Regenspurg et al. 2004). a 1-mg sediment sample (five replicates) was mixed with ammonium oxalate (1 mL) reagent (28 g/L ammonium oxalate+ 15 g/L oxalic acid solution, pH ~ 2.7). The samples were then shaken in the dark for 4 h, centrifuged (3000 rpm, 10 min), and filtered (<22 μm) (Peretyazhko et al. 2009). This extraction dissolves poorly crystalline Fe (III) oxides (e.g., ferrihydrite, schwertmannite) in preference to more insoluble crystalline Fe(III) oxides (e.g., goethite, hematite) (Cornell and Schwertmann 2003). More than 85 % of the total Fe was released in this step.
4. Highly ordered Fe³⁺ hydroxides and oxides (hematite and goethite) were partially dissolved by acid ammonium oxalate (Kumpulainen et al. 2007) using a SE step described by Dold (2003b). As in step 2, the extractant used was 0.2 M NH₄-oxalate for 2 h, but in this case, the samples in batch system were exposed to light and heated to 80 °C in a water bath.
5. For organic matter, after steps 1–4, a 0.1-mg resultant mineral sample (five replicates) was mixed with 1 mL of dimethyl sulfoxide (DMSO) reagent. The samples were shaken in the dark for 12 h, centrifuged, and filtered (<22 μm). This extraction dissolves organic anions absorbed on Al-OH/Fe-OH surface of minerals; due to electrostatic interactions, it can lead to increased repulsion between uniformly and negative charged particles.
6. For residual organic and secondary metal sulfides, the sample was mixed with 35 % H₂O₂ heat in water batch for 1 h, then centrifuged and filtered (<22 μm). This extraction dissolves sulfides (chalcopyrite, cinnabar, galena, orpiment, pyrite, sphalerite, stibnite, and tennantite-tetrahedrite) (Quispe et al. 2012).

Results and discussion

The sediments mineralogical composition is presented in Table 1. The sediments are composed mainly of primary minerals such as quartz, feldspars, and micas, but secondary sulfates (e.g., alunogen, gypsum, jarosite, and schwertmannite) and goethite were also identified by XRD analysis. While these minerals are the major phases in the drainage mineral assemblage, they only represent a minor proportion in bulk samples from sediments. This makes the identification and detection of these phases difficult as the detection limit of XRD is approximately 5 %. It is therefore necessary to apply SE to enrich or separate these minerals and to provide an inventory of soluble salts and of less soluble Fe-rich minerals identified at the waste dumps and in the nearby aquatic system.

Both managements (tree vegetation and rejects amendments) significantly reduced the high proportion of sand in the settling pond and the mine tailing (Asensio et al. 2013a, b). The proportion of aluminum silicate also significantly increased with the planted trees, but less than with the amendment. Consequently, it is possible that tree vegetation, added in part to increase the percentage of clay since roots favor the alteration of the parent material and vegetation, cover could have protected this fine size fraction from leaching (with consequently AMD alteration). In addition, the change from oxidizing to reducing conditions (when waste amendments to the surface of a settling pond soil) and the increase in carbon contents are probably the factors that most influence the modification of soil conditions after the addition of alterations. This data shows that implanted vegetation by itself was not capable of improving the soil physical-chemical structure of the degraded in copper mine areas, at least in a period of only 20 years.

Sulfate salts can pose determinative challenges because of the complex chemistry of the salts, the common presence of intergrowths of multiple minerals, and instability with respect to temperature and relative humidity. Our soluble sulfate salts (e.g., Figs. 2b, c and 3) from step 1 (after dried/crystallized) was usually found as botryoidal efflorescences in variable colors (white, green, and yellow), suggesting a

paragenetic sequence of sulfates with distinct solubilities and degrees of dehydration (Sánchez-España et al. 2005). These particular minerals can be important in self-mitigation of metal-laden acidic drainages because of their high surface area and ability to sorb dissolved contaminants. Detected efflorescent crusts at the surface of the waste pile, for example As co-precipitates with the Fe(III) sulfate, Zn, and Cu, are primarily incorporated into Fe(II) sulfates, and hazardous elements (e.g., As^{5+} , Cr^{6+} , and Pb^{2+}) are mainly coprecipitated with minerals of the jarosite group (e.g., Fig. 2c). Coprecipitation of toxic elements with sulfates and sulfarsenates of Fe is shown to be a significant mechanism in controlling the concentration of hazardous elements in pore solutions of high-sulfide mine wastes (Gomes and Favas 2006; Gieré et al. 2003). In rainy climates in Galicia, dissolution of soluble salts that accumulate during dry periods can have acute or chronic effects on aquatic ecosystems. The high concentrations of calcium and sulfate may result in the precipitation of gypsum. Gypsum was slightly soluble in step 1 and was much less soluble than any of the other sulfate salts found in the study AMD. Poorly crystalline Fe, Mn, and Al oxyhydroxide phases and goethite of varying crystallinity in the fine-grained sediments detected by Raman after step 2 are hallmarks of sulfide oxidation and dissolved silicates associated acidic drainage. In addition, the most common mixed-valence salts encountered in our study are divalent–trivalent solid solutions of halotrichite group minerals and show from different AMD. A variety of different crystal habits has been observed by FE-SEM and Raman (Fig. 5), but all are elongate rather than equant. Our EDS and μ Raman data showed that some of the compositions approximate of the halotrichites studied in this work. In all analyses, Fe and Al exceed Mn, thus corresponding to the halotrichite group. Pseudo-alums can form a continuous series of solid solutions with pickingerite by the substitution of Mg for Fe^{2+} .

The Raman spectra of halotrichite bands are observed at 1147, 1086, and 1031 cm^{-1} ; for pickingerite bands are found at 1147, 1114, and 1070 cm^{-1} (Fig. 4a). The number of bands observed in this region should reflect the number of sulfate anions in the primitive cell. In addition, the Raman spectra of

Table 1 Identification of minerals

	Raman	XRD	FE-SEM	HR-TEM
Oxides and hydroxides				
Goethite, Fe(OH) ₃	X	X	X	X
Gibbsite, Al(OH) ₃			X	
Hematite, Fe ₂ O ₃	X	X	X	X
Quartz, SiO ₂	X	X		X
Silicates				
Chlorite, Na _{0.5} Al ₆ (Si,Al) ₈ O ₂₀ (OH) ₁₀ ·H ₂ O		X		
Illite, K _{1.5} Al ₄ (Si _{6.5} Al _{1.5})O ₂₀ (OH) ₄		X		
Kaolinite, Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	X	X	X	X
Sulfates				
Aluminite, Al ₂ (SO ₄)(OH) ₄ ·7H ₂ O	X	X	X	
Alunogen, Al ₂ (SO ₄) ₃ ·17H ₂ O	X			
Epsomite, MgSO ₄ ·7H ₂ O	X	X	X	
Gypsum, CaSO ₄ ·2H ₂ O	X	X	X	
Halotrichite, FeAl ₂ (SO ₄) ₄ ·22H ₂ O	X	X	X	
Hexahydrate, MgSO ₄ ·6H ₂ O	X	X	X	
Jarosite, KFe ³⁺ ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	X		X	X
Melanterite FeSO ₄ ·7H ₂ O	X	X	X	
Atrojarosite, NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	X		X	X
Pickeringite, MgAl ₂ (SO ₄) ₄ ·22H ₂ O	X	X	X	
Schwertmannite, Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) ₁₂ (SO ₄) ₂	X		X	X
Sulfides				
Pyrite, FeS ₂	X		X	X
Sphalerite, ZnS			X	X
Amorphous	X		X	X

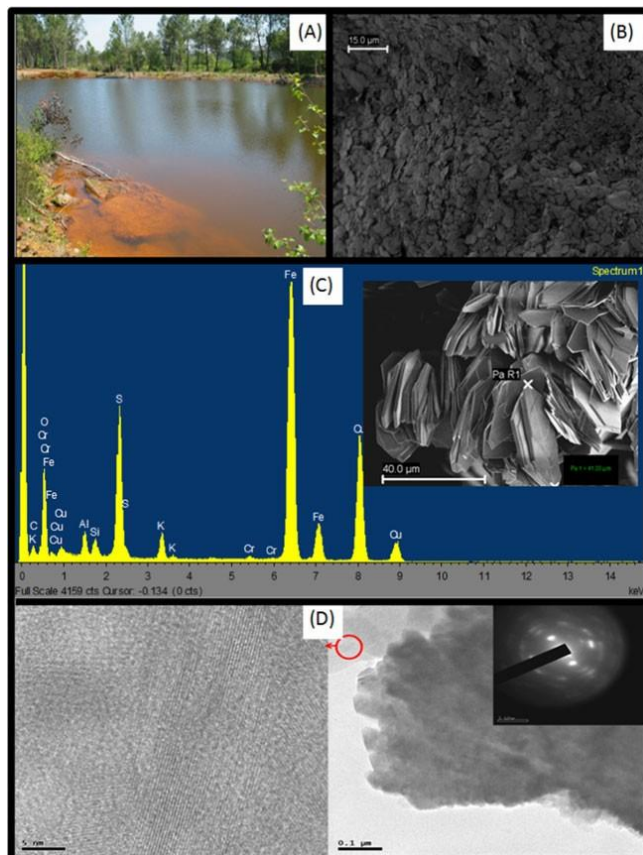
n.d. not detected, *mp* minor phases

halotrichite and pickeringite in the 950–1000 cm⁻¹ region are shown in Fig. 5b. The Raman spectrum of halotrichite displays intense symmetric bands at ~985 cm⁻¹ assigned to the ν_1 (SO₄)²⁻ symmetric stretching mode. For pickeringite, an intense band is observed at ~995 cm⁻¹. A second band is observed for these minerals at 976 cm⁻¹. Identical spectra of natural pickeringite and halotrichite in similar environments were discussed by Locke et al. (2007). The low wavenumber regions of pickeringite at 298 K are shown in Fig. 4c. These bands are assigned to the ν_2 bending modes. The pickeringite spectrum has bands at 466, 427, and 396 cm⁻¹. Good band separation was obtained and there is good agreement between

the XRD and the Raman data reported here. Sodium sulfate shows three ν_2 Raman bands at 435, 449, and 470 cm^{-1} . Basic aluminum sulfate (Al_13 sulfate) shows three bands at 446, 459, and 496 cm^{-1} . The observation of three bands for the natural halotrichites spectrum supports the concept that (1) sulfate is of reduced site symmetry and (2) different sulfates exist around the water molecules coordinated to the two hydrated cations (Locke et al. 2007).

The most abundant oxides in AMD were hematite (Fig. 2d), magnetite, and rutile. These oxide phases commonly also incorporate trace elements, especially Cr, Cd, and As within their structure evaluated by our EDS. In the present study, specific attention was paid to Fe-ultrafine and Fe- nanoparticles containing Cr (e.g., Fig. 2c). Iron-bearing submicronic minerals were of particular interest because such particles are known to produce a wide range of geochemical reactivity (Madden et al. 2006). including adsorption of ions such as phosphates, chromates, and arsenates (Waychunas et al. 2005a, b). photochemical reduction in aqueous solution (Sherman 2005). heterogeneous catalysis (Feng et al. 2004). and acceptance of electrons from microbial respiration. In addition, several studies highlight the complex and dynamic nature of hematite surfaces (Chen et al. 2002; Rajh et al. 2002) and have documented increases in coordinatively undersaturated metal cations on the surfaces on nanoscale metal oxides (Hochella et al. 2008; Brown et al. 1999). In the case of Ti, rutile (TiO_2) particles are common, chemically homogeneous, and typically only loosely attached to the sediment surface. Most of these titaniferous nanoparticles identified by HR-TEM are 0.1–5 nm in size. The latter particles are spherical, highly aggregated, and can significantly affect the geochemical cycling of metals and the dissolution of metal oxides promoting potential environmental impacts. To quantify

Fig. 2 a Illustration of acid water (Touro); b jarosite after SE; c jarosite contain Cr (EDS spectrum contains Cu from grid); d hematite detected after step 3.



the role of the individual mineral processes observed, column studies and modeling approaches are currently performed at our laboratories.

Jarosite, schwertmannite, and Ca-Mg sulfates were observed by FE-SEM inside solid crusts (Fig. 5) while other minerals were detected only as powdered efflorescences or as relatively loosely ochre precipitates (amorphous iron/aluminum sulfate). In addition, other minerals, such as Al sulfates (e.g., forming intergrowths that can be isolated as single phases after SE, step 1) and Ca sulfates (e.g., gypsum, as monomineralic rosettes or as spherical concretions, often concreted by jarosite) are typically involved in encrustation processes, and, therefore, it is possible to observe the evolutionary process/assemblages. In addition, the ubiquitous presence of diatoms in the samples was also confirmed by the use of FE-SEM (Fig. 5). Diatoms play a prominent role in the formation and preservation of Fe-stromatolites and also in oxygen production in AMD waters (Fang et al. 2007). Diatoms' distribution in AMD has been reported to be influenced

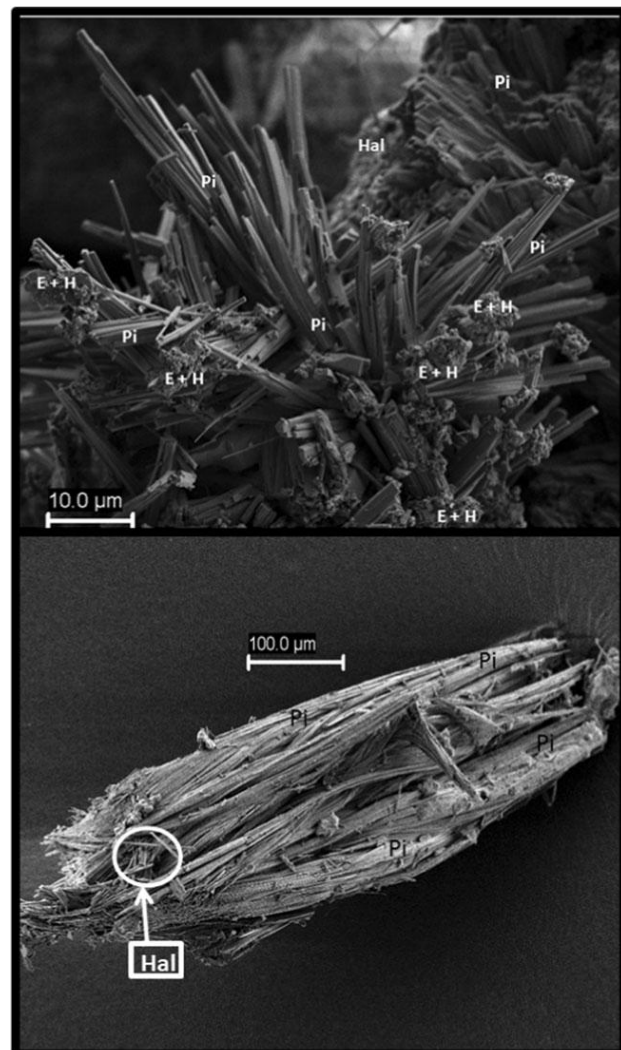
by seasonal and intraseasonal changes in water temperature and chemistry (Brake et al. 2004; Zalack et al. 2010).

Future impact of the actual recuperation/rehabilitation project should be, from now on, subject to monitoring. For that purpose, mineralogical composition and spatial distribution of ochre precipitates along the Touro mine can be proposed as expeditious mineralogical indicators which enhance the relevance of these AMD precipitates as environmental mineral assemblages.

Conclusion

The results suggest that the sediment drainages were mainly composed by quartz; Fe, Ca, Al, Ti, K, Na, and Mn oxides (e.g., hematite, goethite, rutile, anatase, and magnetite) and

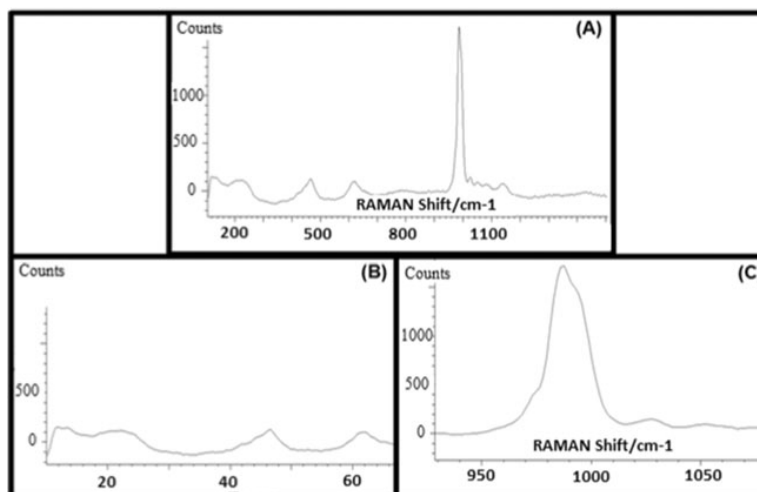
Fig. 3 MEV identification of pickeringie (Pi), epsomite (E), hexahydrate (H), halotrichite (Hal).



Fe, Al, and Ca sulfates; amorphous Si phases; and C poly- morph remains. Also identified were rutile and aluminum sil- icates such as amazonite, kaolinite, or microcline. The con- centrations of amorphous Fe and Al phases influenced the chemical fractionation of hazardous elements more than AMD pH. Calcite and some sulfates (gypsum, calcium hemi- hydrate, and barite) were occasionally detected in the drain- ages of certain areas studied.

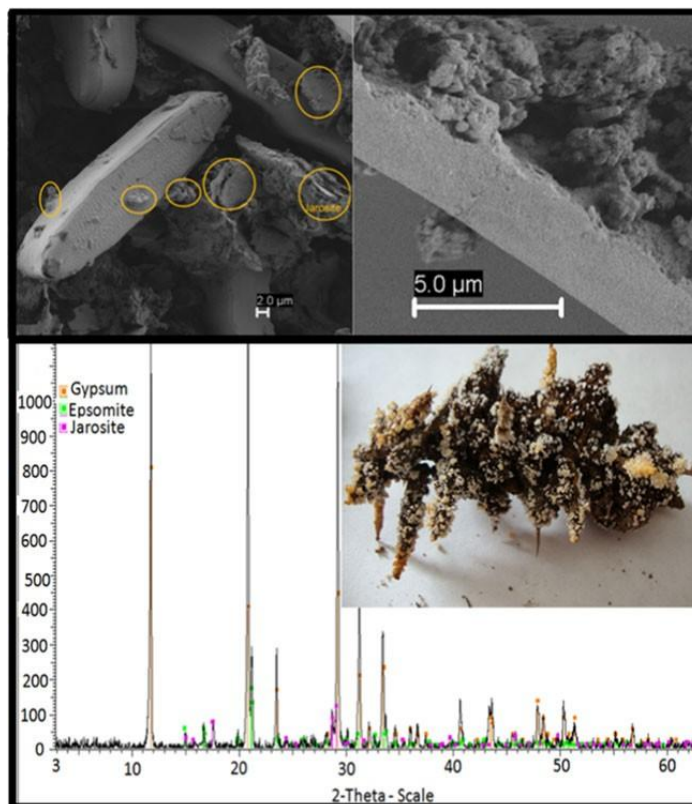
The obtained information also shows that revegetating with eucalyptus or pine trees, amending with sewage sludge and paper mill residues, as well as a combination of both treat- ments, attenuates pollution by heavy metals in Touro aban- doned mine soils. We suggest caution when adding organic wastes, as they can lead to increase concentrations of Ni, Pb, and Zn and their phytoavailable forms. The data particularly recommends soil around AMD monitoring over time when

Fig. 4 Typical Ramanspectra of epsomite (a), pickeringite (b), and halotrichite (c) after sequential extraction (step 1).



these types of waste are reapplied, due to the accumulative concentrations of hazardous elements. These results confirm that the simultaneous application molecular and elemental analyses may be used to determine the potential risk in a determinate area where AMD is presented.

Fig. 5 Typical AMD mineral cementations contain abundant jarosite, gypsum, schwertmannite; Other minor minerals; and diatoms (FE-SEM and XRD analysis).



The results reveal that selective management of spoil sites is the restoration practice that offers the best protection against contamination of surface and subsurface waters, providing a suitable procedure to apply in the future construction of dump surfaces. Improvement in the quality of drainage systems using this practice can significantly reduce the cost of treatment in the purification plant prior to effluents being discharged to the receiving catchment zone.

References

AEMET (Meteorological State Agency) 2012. Valores Climatológicos Normales. A Coruña-Santiago Compostela/Aeropuerto. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Spain.<http://www.aemet.es/es/serviciosclimaticos/datosclimatologicos/valoresclimatologicos?l=1428&k=gal>. (last accessed 19.01.13).

Alpers CN, Jambor JL, Nordstrom DK (2000) Sulfate minerals: Crystallography, geochemistry and environmental significance. *Rev Mineral Geochem* 40.

Álvarez E, Pérez A, Calvo R (1993) Aluminum speciation in surface waters and soil solutions in areas of sulphide mineralization in Galicia (NW Spain). *Sci Total Environ* 133:17–37

Álvarez E, Fernández-Sanjurjo M, Otero XL, Macías F (2010) Aluminium geochemistry in the bulk and rhizospheric soil of the species colonising an abandoned copper mine in Galicia (NW Spain). *J Soils Sediments* 10:1236–1245

Alvarez-Valero AM, Saez R, Pérez-López R, Delgado J (2009) Evaluation of heavy metals bio-availability from Almagrera pyrite-rich tailings dam (Iberian pyrite belt, SW Spain) based on a sequential extraction procedure. *J Geochem Explor* 102:87–94

Asensio VV, Singh BR, Covelo EF (2013a) Effects of tree vegetation and waste amendments on the fractionation of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in polluted mine soils. *Sci Total Environ* 443:446–453

Asensio VV, Andrade L, Covelo EF (2013b) Tree vegetation and waste amendments to improve the physical condition of copper mine soils. *Chemosphere* 90:603–610

Brake SS, Hasiotis ST, Dannelly HK (2004) Diatoms in acid mine drainage and their role in the formation of iron-rich stromatolites. *Geomicrobiol J* 21:331–340

Brown GE Jr, Henrich VE, Casey WH (1999) Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms. *Chem Rev* 99:177–174

Caraballo MA, Sacramento AM, Sánchez-Rodas D, Nieto JM, Parviainen A (2011) Seasonal variations in the formation of Al and Si rich Fe-stromatolites in the highly polluted acid mine drainage of Agua Agria Creek (Tharsis, SW Spain). *Chem Geol*. doi:10.1016/j.chemgeo.2011.02.012

Cerqueira B, Veja FA, Serra C, Silva LFS, Andrade ML (2011) Time of flight secondary ion mass spectrometry and high-resolution transmission electron microscopy/energy dispersive spectroscopy: a preliminary study of the distribution of Cu^{2+} and $\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ on a Bt horizon surfaces. *J Hazardous Mater*. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.08.059

Chen LX, Liu T, Thurnauer MC, Csencsits R, Rajh T (2002) Fe_2O_3 nanoparticle structures investigated by X-ray absorption near edge structure, surface modifications, and model calculations. *J Phys Chem B* 106:8539–8546

Cornell RM, Schwertmann U (2003) The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses. Second, completely revised and extended edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim Dold B (2003) Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *J Geochem Explor* 80:55–68

Egal M, Elbaz-Poulichet F, Casiot C, Motelica-Heino M, Négrel P, Bruneel O, Sarmiento AM, Nieto JM (2008) Iron isotopes in acid mine waters and iron-rich solids from the Tinto–

Odiel Basin (Iberian Pyrite Belt, Southwest Spain). *Chem Geol* 253:162–171

Fang J, Hasiotis ST, Gupta SD, Brake SS, Bazylinski DA (2007) Microbial biomass and community structure of a stromatolite from an acid mine drainage system as determined by lipid analysis. *Chem Geol* 243:191–204

Fdez-Ortiz de Vallejuelo S, Barrena A, Arana G, Diego A, Madariaga JM (2009) Ultrasound energy focused in a glass probe: An approach to the simultaneous and fast extraction of trace elements from sedi- ments. *Talanta* 80:434–439

Feng JY, Hu XJ, Yue PL (2004) Discoloration and mineralization of orange II using different heterogeneous catalysts containing Fe: a comparative study. *Environ Sci Technol* 38:5773–5778

Gagliano WB, Brill MR, Bigham JM, Jones FS, Traina SJ (2004) Chemistry and mineralogy of ochreous sediments in a constructed mine drainage wetland. *Geochim Cosmochim Acta* 68:2119–2128
Gieré R, Sidenko NV, Lazareva EV (2003) The role of secondary min- erals in controlling the migration of arsenic and metals from high-sulfide wastes (Berikul gold mine, Siberia). *Appl Geochem* 18:1347–1359

Giere R, Blackford M, Smith K (2006) TEM study of PM2.5 emitted from coal and tire combustion in a thermal power station. *Environ Sci Technol* 40:6235–6240

Gomes MEP, Favas PJC (2006) Mineralogical controls on mine drainage of the abandoned Ervedosa tin mine in north-eastern Portugal. *Appl Geochem* 21:1322–1334

Guedes A, Valentim B, Prieto AC, Sanz A, Flores D, Noronha F (2008) Characterization of fly ash from a power plant and surroundings by micro-Raman spectroscopy. *Int J Coal Geol* 73:359–370

Hammarstrom JM, Seal RR, Meier AL, Jackson JC (2003) 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 Geology* 45:35–57

Haus KL, Hooper RL, Strumness LA, Mahoney JB (2008) Analysis of arsenic speciation in mine contaminated lacustrine sediment using selective sequential extraction, HR-ICPMS and TEM. *Appl Geochem* 23:692–704

Hochella MF, Moore JN, Putnis CV, Putnis A (2005) Direct observation of heavy metal-mineral association from the Clark Fork River Superfund Complex: Implications for

metal transport and bioavailability. *Geochim Cosmochim Acta* 69:1651–1663

Hochella MF, Lower SK, Maurice PA, Penn RL, Sahai N, Sparks DL, Twining BS (2008) Nanominerals, mineral nanoparticles, and Earth systems. *Science* 319:1631–1635

International Center for Diffraction Data (ICDD) (2009) <http://www.icdd.com> [accessed: 20 June 2010].

Kumpulainen S, Carlson L, Raisanen ML (2007) Seasonal variations of ochreous precipitates in mine effluents in Finland. *Appl Geochem* 22(4):760–777

Lago-Vila M, Arenas-Lago D, Andrade L, Vega FA (2014) Phytoavailable content of metals in soils from copper mine tailings (Touro mine, Galicia, Spain). *J Geochem Explor* 147:159–166

Lizarraga-Mendiola L, Gonzalez-Sandoval MR, Duran-Dominguez MC, Marquez-Herrera C (2009) Geochemical behavior of heavy metals in a Zn-Pb-Cu mining area in the State of Mexico (central Mexico). *Environ Monit Assess* 155:55–372

Locke AJ, Martens WN, Frost RL (2007) Natural halotrichites – an EDX and Raman spectroscopic study. *J Raman Spectrosc* 38:1429–1435

Madden AS, Hochella MF Jr, Luxton TP (2006) Insights for size-dependent reactivity of hematite nanomineral surfaces through Cu^{2+} sorption. *Geochim Cosmochim Acta* 70:4095–4104

Neculita CM, Yim G, Lee G, Ji S, Jung JW, Park H, Song H (2011) Comparative effectiveness of mixed organic substrates to mushroom compost for treatment of mine drainage in passive bioreactors. *Chemosphere* 83:76–82

Kautzmann RM, Sabedot S, Querol X, Silva LFO (2012a) Chemical composition and minerals in pyrite ash of an abandoned sulphuric acid production plant. *Sci Total Environ* 430:34–47

Oliveira MLS, Ward CR, French D, Hower JC, Querol X, Silva LFO (2012b) Mineralogy and leaching characteristics of beneficiated coal products from Santa Catarina, Brazil. *Int J Coal Geol* 94:314–325

Peretyazhko T, Zachara JM, Boily JF, Xia Y, Gassman PL, Arey BW, Burgos WD

(2009) Mineralogical transformations controlling acid mine drainage chemistry. *Chem Geol* 262:169–178

Pérez-López R, Nieto JM, Ruiz de Almodóvar G (2007) Immobilization of toxic elements in mine residues derived from mining activities in the Iberian pyrite belt (SW Spain): laboratory experiments. *Appl Geochem* 22:1919–1935

Porter CM, Nairn RW (2010) Fluidized bed ash and passive treatment reduce the adverse effects of acid mine drainage on aquatic organisms. *Sci Total Environ* 408:5445–5451

Quispe D, Pérez-López R, Silva LFO, Nieto JM (2012) Changes in mobility of hazardous elements during coal combustion in Santa Catarina power plant (Brazil). *Fuel*. doi:10.1016/j.fuel.2011.09.034

Rae JE (1997) Biogeochemistry of Intertidal Sediments. In: Jickells TD, Rae JE (eds) *Cambridge Environmental Chemistry Series*, vol 9. Cambridge University Press, Cambridge, pp 16–41

Rajh T, Chen LX, Lukas K, Liu T, Thurnauer MC, Tiede DM (2002) Surface restructuring of nanoparticles: an efficient route for ligand–metal oxide crosstalk. *J Phys Chem B* 106:10543–10552

Regenspurg S, Brand A, Peiffer S (2004) Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes. *Geochim Cosmochim Acta* 68:1185–1197

Ribeiro J, Flores D, Ward CR, Silva LFO (2010) Identification of nanominerals and nanoparticles in burning coal waste piles from Portugal. *Sci Total Environ* 408:6032–6041

Sánchez-España J, López E, Santofimia E, Aduvire O, Reyes J, Baretino D (2005) Acid mine drainage in the Iberian pyrite belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Appl Geochem* 20:1320–1356

Sánchez-España J, Pastor ES, López-Pamo E (2007) Iron terraces in acid mine drainage systems: a discussion about the organic and inorganic factors involved in their formation through observations from the Tintillo acidic river (Riotinto mine, Huelva, Spain). *Geosphere* 3: 133–151

Sherman DM (2005) Electronic structures of iron(III) and manganese(IV) (hydr)oxide minerals: thermodynamics of photochemical reductive dissolution in aquatic

environments. *Geochim Cosmochim Acta* 69: 3249–3255

Shrestha RK, Lal R (2011) Changes in physical and chemical properties of soil after surface mining and reclamation. *Geoderma* 161:168–176

Shukla MK, Lal R, Underwood J, Ebinger M (2004) Physical and hydro- logical characteristics of reclaimed minesoils in southeastern Ohio. *Soil Sci Soc Am J* 68:1352–1359

Silva LFO, Boit KM (2011) Nanominerals and nanoparticles in feed coal and bottom ash: implications for human health effects. *Environ Monit Assess* 174:187–197

Silva LFO, Moreno T, Querol X (2009) An introductory TEM study of Fe-nanominerals within coal fly ash. *Sci Total Environ* 407:4972–4974

Silva LFO, Hower JC, Izquierdo M, Querol X (2010) Complex nanominerals and ultrafine particles assemblages in phosphogyp- sum of the fertilizer industry and implications on human exposure. *Sci Total Environ* 408:117–5122

Silva LFO, Wollenschlager M, Oliveira MLS (2011a) A preliminary study of coal mining drainage and environmental health in the Santa Catarina region, Brazil. *Environ Geochem Health* 33:55–65

Silva LFO, Querol X, da Boit KM, Fdez-Ortiz de Vallejuelo S, Madariaga JM (2011b) Brazilian coal mining residues and sulphide oxidation by Fenton's reaction: an accelerated weathering procedure to evalu- ate possible environmental impact. *J Hazard Mater* 186:516–525

Silva LFO, Oliveira MLS, Neace ER, OKeefe JMK, Henke KR, Hower JC (2011c) Nanominerals and ultrafine particles in sublimates from the Ruth Mullins coal fire, Perry County, Eastern Kentucky, USA. *Int J Coal Geol* 85:237–245

Silva LFO, Fdez-Ortiz de Vallejuelo S, Martinez-Arkarazo I, Castro K, Oliveira MLS, Sampaio CH, de Brum IAS, De Leão FB, Taffarel SR, Madariaga JM (2013) Study of environmental pollution and mineralogical characterization of sediment rivers from Brazilian coal mining acid drainage. *Sci Total Environ* 447:169–178

Smith KS, Ramsey CA, Hageman PL (2000) Sampling strategy for the rapid screening of mine-waste dumps on abandoned mine lands. In: ICARD 2000, Proc 5th Int Conf Acid Rock Drainage, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, CO, vol 1., pp 1453–1461

Sracek O, Gzyl S, Frolik A, Kubica J, Bzowski Z, Kura K (2010) Evaluation of the

impacts of mine drainage from coal waste pile in the surrounding environment at Smolnica southern Poland. *Environ Monit Assess* 165:233–254

Thornburg KL, Hooper RL (2002) Transmission electron microscopy of grains and biocoatings from lead and zinc contaminated sediments in the lower Coeur d' Alene River valley. *Astra: The McNair Scholar's J* 1:78–87

Valente T, Leal Gomes C (2007) The role of two acidophilic algae as ecological indicators of acid mine drainage sites. *J Iberian Geol* 33: 283–94

Waychunas GA, Kim CS, Banfield JF (2005a) Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *J Nanoparticle Res* 7:409–433

Waychunas G, Trainor T, Eng P, Catalano J, Brown G, Davis J, Rogers J, Bargar J (2005b) Surface complexation studied via combined grazing-incidence EXAFS and surface diffraction: arsenate on hematite (0 0 0 1) and (1 0–1 2). *Anal Bioanal Chem* 383:12–27

Zalack JT, Smucker NJ, Vis ML (2010) Development of a diatom index of biotic integrity for acid mine drainage impacted streams. *Ecological Indicators* 10:287–295

CAPÍTULO V

CONSIDERAÇÕES
FINAIS

5 CONCLUSÃO

Os estudos apresentados na presente dissertação, especialmente dos precipitados formados nos rios e drenagens, demonstram que dependendo da condição físico-química histórica dos efluentes, existem expressivas mudanças mineralógicas. Tais condições apresentadas para as águas são responsáveis pela perda de vegetações e árvores em contato temporariamente pelas águas.

Enquanto que em Touro existem muitos precipitados amorfos e alguns minerais de Fe, Ca e Al, na área carbonífera existe muitos compostos orgânicos oriundos dos carvões minerados na região.

Importantes processos da área carbonífera, como a presença de mesclas de ferrihidrita, gesso e jarosita, com tendência a goethita ao secar-se e recristalizar. Isso indica que as águas não costumam apresentar valores de pH inferiores a 3,5 dado que o Fe seria solubilizado, e, não haveria tanto Al nas águas do entorno, dado que este elemento é altamente solúvel até um valor de pH aproximadamente 4,5.

Para ambas as minerações estudadas na presente dissertação é preciso:

- Entender que não existe um método específico para recuperar impactos gerados por minerações e, sim a necessidade de conhecer de modo profundo a geoquímica das áreas degradadas, assim como as empresas do entorno que possam aportar materiais para a fabricação de tecnosolos, hábeis para promover a recuperação gradual e permanente das áreas mineradas.
- Uma drenagem de mina de carvão se difere em muito de uma drenagem ácida de mina de cobre, por conter compostos orgânicos de elevada toxicidade e, muitas das vezes o pH não ser abaixo de 2,5, ao contrário de uma drenagem ácida de mina metálica.
- Deve-se intervir reduzindo a velocidade de oxidação dos solos contendo sulfetos de Fe, para os quais o Fe^{+3} é o principal “inimigo”, seguido do oxigênio dissolvido em água, dado que a ação bacteriana é facilitada nesse ambiente.

- O pH dos solos, especialmente superficiais devem manter-se acima de 4,0 havendo suficientes doadores de elétrons que reduzam o poder oxidativo do O₂ e reduzam o Eh.
- Os efluentes devem passar de meios hiperácidos para meios ácidos ou neutros e aeróbicos ou, ao menos, subtóxicas.
- Recomenda-se intervir reforçando a capacidade de neutralização de ácidos do sistema de alteração.
- Criar sistemas tampões lentamente afetados pelos procesos de dissoluções.
- Intervir reduzindo o lixiviamento de cátions básicos para minimizar a perda de K, Mg e Ca.
- A imobilização dos sulfatos como precipitados ou em formas quimicamente interligadas em minerais secundários deve ser incentivada.
- Este estudo serve como base para demonstrar, os elementos presentes nestes sedimentos, como futuros estudos, sugere-se a investigação se os mesmos estarão presente nas águas subterrâneas destas regiões e estudar os efeitos destes elementos na população local.

REFERÊNCIAS

ABMC, <http://www.carvaomineral.com.br/> acessado em junho de 2016.

ADRIANO, D. C.; PAGE, A. L.; ELSEEWI, A.A.; CHANG, A. C.; STRAUGHAN, I.. Utilization and disposal of fly ash and other coal residues in terrestrial ecosystems: a review. **Journal of Environmental Quality**, v. 9, n. 3, p. 333-344, 1980.

Álvarez E, Fernández-Sanjurjo M, Otero X L, Macias F (2010) Aluminium geochemistry in the bulk and rhizospheric soil of the species colonising an abandoned copper mine in Galicia (NW Spain). *J Soils Sediments*10:1236-1245.

Amils R. Lessons learned from thirty years of geomicrobiological studies of Río Tinto, Research in Microbiology, In Press, Available online 24 June 2016.

ANDO, M.; TADANO, M.; ASANUMA, S.; TAMURA, K.; MATSUSHIMA, S.; WATANABE, T.; KONDO, T.; SAKURAI, S.; JI, R. D.; LIANG, C. K.; CAO, S. R. Health effects of indoor fluoride pollution from coal burning in China. **Environ. Health Perspect.**, 106 (5), 239–244, 1998

ANEEL. **Agência Nacional de Energia Elétrica**. Disponível em: <www.aneel.gov.br>. Acesso em outubro de 2013.

ANEEL. Atlas de Energia Elétrica no Brasil. **Agência Nacional de energia Elétrica**. 2^a Ed. – Brasília, 243p, 2005.

ARAGÃO, M.A.; ARAÚJO, R.P.A. Métodos de ensaios de toxicidade com organismos aquáticos. In ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. (Editores).

Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações, São Carlos, São Paulo: Rima, 2008. p. 117 – 147.

ARAÚJO, A. C. Introdução. Em: Valadão; G.E.S; Araújo, A. C. (Org). **Introdução ao tratamento de minérios**. Belo Horizonte: editora UFMG, cap. 1., p.11-16, 2007.

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.

ARENAS-LAGO, D. ; Vega, F.A. ; Silva, L.F.O. ; Andrade, M.L. Soil interaction and fractionation of added cadmium in some Galician soils. *Microchemical Journal* (Print), v. 110, p. 681-690, 2013.

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for uranium. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Fevereiro de 2013.

AZEVEDO, A. F. F. L. C. **Betões de Elevado Desempenho com Incorporação de Cinzas Volantes**. Tese (Doutorado). Universidade do Minho. Minho-Portugal, 456f, 2002.

BANFIELD JF; NAVROTSKY A. Nanoparticles and the Environment, **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, 44: 349, 2001.

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.

BLEICHER L; SASAKI JM. Introdução à Difração de Raios-X em Cristais. Apostila – Universidade Federal do Ceará - Fortaleza, 19f, 2000. Disponível em: <<http://www.raiosx.ufc.br>>. Acesso em abril de 2014.

BP Statistical review of world energy June 2007 (XLS). **British Petroleum** (June 2007). Disponível em: <<http://www.bp.com>> Acesso em outubro de 2013.

BORDA, M. J.; STRONGIN, D. R.; SCHOONEN, M. A. A vibrational spectroscopic study of the oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 68, p. 1807-1813, 2004.

BOSTICK, B.C.; FENDORF, S.; HELZ, G. Differential adsorption of molybdate and tetrathiomolybdate on pyrite (FeS₂). **Environ.Sci.Technol.** v.37, p. 285-291, 2003a.

BOSTICK, B.C. S.; FENDORF, G. Adsorption diferencial do molybdate e do tetrathiomolybdate no pyrite (FeS₂). **Environ. Sci. Technol.** v. 37, p. 285-291, 2003b.

BOSTICK, B.C. et al. Influence of cadmium sorption on FeS₂ oxidation. **Environmental Science & Technology**, v.34, p.1494-1499, 2000.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Plano Nacional de Energia 2030: PNE 2030**. 2007. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/PNE/Forms/Empreendimento.aspx>>. Acesso em junho 2016.

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 suspended sediment associated metals in a mining-influenced watershed, *Applied Geochemistry*; v. 23, p.1218–1231, 2008.

Cáceres L.M., Olías M., Andrés J.R., Rodríguez-Vidal J., Clemente L., Galván L., Medina B., Geochemistry of Quaternary sediments in terraces of the Tinto River (SW Spain): Paleoenvironmental implications, *CATENA*, Volume 101, 2013, Pages 1-10

CARVALHO, C. N. **Geoquímica ambiental: conceitos, métodos e aplicações**. *Geochimica Brasiliensis*. Rio de Janeiro, v.3, n.1, p.17-22, 1989.

CARVALHO, I. G. **Fundamentos da geoquímica dos processos exógenos**. Salvador: Bureau Gráfica e Editora, 1995. 239 p.

CASTRO K. et al. On-line FT-Raman and dispersive Raman spectra database of artists' materials (e-VISART database). *Anal Bioanal Chem*, v. 382, p. 248-58, 2005.

Cerqueira, Beatriz ; Vega, Flora A. ; Silva, Luis F.O. ; Andrade, Luisa . Effects of vegetation on chemical and mineralogical characteristics of soils developed on a decantation bank from a copper mine. *Science of the Total Environment*, v. 421-422, p. 220-229, 2012.

CHEN Y, SHAH N, HUGGINS FE, HUFFMAN GP. Investigation of the microcharacteristics of PM2.5 in residual oil fly ash by analytical transmission electron microscopy. ***Environmental Science and Technology***, 38: 6553-6560, 2004.

COAL UTILIZATION RESEARCH COUNCIL. Disponível em: <<http://www.coal.org>>. Acesso em: julho de 2016.

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.

CULLITY B.D. ***Elements of X-ray Diffraction***. 2nd ed. Reading, MA: Addison-Wesley, 1978.

Cutruneo, C.M.N.L.; Oliveira, M.L.S.; Ward, C.R.; Hower, J.C.; de Brum, I.A.S.; Sampaio, C.H.; Kautzmann, R.M.; Taffarel, S.R.; Teixeira, E.C.; Silva, L.F.O. A mineralogical and geochemical study of three Brazilian coal cleaning rejects: Demonstration of electron beam applications. *International Journal of Coal Geology*, v. 130, p. 33-52, 2014.

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.

DISSANAYAKE, C. B.; CHANDRAJITH, R. Medical geochemistry of tropical environments. *Applied Geochemistry*, v.47, p.219-258, 1999.

D.L.A. de Faria, L.G.C. Santos e N.S. Gonçalves, Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman, *Química Nova* 20, 319, 1997; (b) O. Sala, Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. Editora da Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 1995.

Dnpm. 2000. ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO – 1989 a 2000 – Brasília – DNPM. FABRICIO, M.E.D. 1981. Palinologia da Formação Rio Bonito na área de Gravataí-Morungava, Rio Grande do Sul. *Pesquisas*. (14) 69-130.

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.

ENGLE MARK A., OLEA RICARDO A., O'KEEFE JENNIFER M.K., HOWER JAMES C., GEBOY NICHOLAS J. Direct estimation of diffuse gaseous emissions from coal fires: Current methods and future directions Original Research. **International Journal of Coal Geology**, Volume 112, 1, Pages 164-172, 2013.

EPA - Environmental Protection Agency. Laws & Regulations. Disponível em: <<http://water.epa.gov/lawsregs/>>, acesso em 12/07/2016.

FARIA, E.C. **Logística de abastecimento de carvão mineral importado para o sistema Usiminas**. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo, v.3, n.3, p. 12-15, jan.-mar. 2007.

FAIRBROTHER, A.; WENSTE, R.; SAPPINGTON, K.; WOOD, W. Framework for Metals Risk Assessment. **Ecotoxicol. Environ. Safe.**, v. 68, n.2, p.145–227, 2007.

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas**. Lavras, M.G.: UFLA/FAEPE, 1997.

FERRET, L.S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

FHWA. U.S. Departamento of Transportation Federal Highway Administration <www.fhwa.dot.gov/> , acesso em 2013.

FINKELMAN, R. B. Potential health impacts of burning coal beds and waste banks. **Int. J. Coal Geol.**, 59 (1-2), 19–24, 2004.

FONT, O. et al. Partitioning of elements in a entrained flow IGCC plant: Influence of selected operational conditions. **Fuel**, v. 89, p. 3250-3261, 2012.

FORMOSO, M. L. L. Some topics on geochemistry weathering: a review. Anais da Academia Brasileira de Ciências, v.78, n.4, p.809-820, 2006.

FREIBERG, S.; ZHU, X., **Polymer** microspheres for controlled drug release. **International Journal of Pharmaceutics**;282:1-2:1-18, 2004.

FUBINI B, FENOGLIO I. Toxic Potential of Mineral Dusts, **Mineralogical Society of America**, 3: 407-414, 2007

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; ALMEIDA, R. S.; Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão. **Eclética Química**, V.30, p. 31- 35, 2005.

FURLANI, A.M.C. Nutrição mineral. In Kerbauy, G.B. (Editor) **Fisiologia Vegetal**. Rio de Janeiro: Guanabara, p. 40-75. 2004.

GIERE R, BLACKFORD M, SMITH K. TEM Study of PM_{2.5} Emitted from Coal and Tire Combustion in a Thermal Power Station. **Environmental Science & Technology**; 40: 6235-40, 2006.

HOWER JC, GRAHAM UM, DOZIER A, TSENG MT, KHATRI RA, Association of the Sites of Heavy Metals with Nanoscale Carbon in a Kentucky Electrostatic Precipitator Fly Ash. **Environmental Science & Technology**; 42: 8471-8477, 2008.

HOWER, JAMES C. ; O KEEFE, JENNIFER M.K. ; HENKE, KEVIN R. ; WAGNER, NICOLA J. ; COPLEY, GREGORY ; BLAKE, DONALD R. ; GARRISON, TRENT ; [OLIVEIRA, MARCOS L.S.](#) ; KAUTZMANN, RUBENS M. ; SILVA, LUIS F.O. Gaseous emissions and sublimates from the Truman Shepherd coal fire, Floyd County, Kentucky: A re-investigation following attempted mitigation of the fire. **International Journal of Coal Geology**, v. 116, p. 63-74, 2013.

HOCELLA M.F., LOWER S.K., MAURICE P.A., PENN R.L., SAHAI N, SPARKS D.L., TWINING B.S. Nanominerals, mineral nanoparticles, and Earth systems. **Science**, 319: 1631–1635, 2008.

HOET P, BRUSKE-HOHLFELD I, SALATA O. Nanoparticless Known and unknown health risks. **J. Nanobiotechnol.**, 2: 12, 2004.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Electricity Information 2005**. OECD/IEA, Paris. Disponível em: <<http://www.worldenergyoutlook.org>>. Acesso em: outubro 2013.

IORANIDIS, A.; BUCKMA, J.; TRIANTAFYLLOU, A. G.; ASVESTA, A. Fly ash-airborne particles from Ptolemais-Kozani area, northern Greece, as determined by ESEM-EDX. **Int. J Coal Geol.**, 73, 63–73, 2008.

IZQUIERDO M., KOUKOUZAS N., TOULIOU S., PANOPOULOS K.D., QUEROL X., ITSKOS G.. Geochemical controls on trace element leaching from lignite-fired by-products. **Appl Geochem** 26:1599-1606. 2011.

JOHNSON, C.; ANDER, E. L. Urban geochemical mapping studies: how and why we do them. **Environmental Geochemistry and Health**, v.30, p.511-530, 2008.

KALKREUTH, W., HOLZ, M., KERN, M., MACHADO, G., MEXIAS, A., SILVA, M. B., et al. (2006). Petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 1. Santa Terezinha, Leão-Butiá and Candiota Coal fields. Rio Grande do Sul, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, p. 79–116. doi: 10.1016/j.coal.10.006, 2005.

Kaplan H.H., Milliken R.E., Fernández-Remolar D., Amils R., Robertson K., Knoll A.H., Orbital evidence for clay and acidic sulfate assemblages on Mars based on mineralogical analogs from Rio Tinto, Spain, *Icarus*, Volume 275, 2016, Pages 45-64

KREUZ A. L.; **Utilização de Cinzas Pesadas de Termoeletricas na Substituição de Cimento e Areia na Confecção de Concreto**. 2002. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil. 112 f. 2002.

KRONBAUER, Márcio André. **Geoquímica das fases cristalinas e vítreas provenientes das cinzas de gaseificação de carvões minerais**. Dissertação (mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) – Centro Universitário La Salle, Canoas, 82 f. 2013.

Lago-Vila M, Arenas-Lago D, Andrade L, Vega FA (2014) Phytoavailable content of metals in soils from copper mine tailings (Touro mine, Galicia, Spain), *Journal of Geochemical Exploration*, 147:159–166.

LAKATOS, E. M.; MARCONI, M. A. Fundamentos de metodologia científica. 3 ed. São Paulo: Atlas, 1991

LEÃO, Felipe Baptista de. **Implicações dos elementos potencialmente tóxicos em sedimentos de drenagens de minas de carvão**. Dissertação (mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) – Centro Universitário La Salle, Canoas, 96 f. 2013.

LEVANDOWSKI, J.; KALKREUTH, W. Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant, Paraná, Brasil. **International Journal of Coal Geology**. 77, p. 269-281, 2009.

LIANG YANCI, LIANG HANDONG, ZHU SHUQUAN. Mercury emission from coal seam fire at Wuda, Inner Mongolia, China. **Original Research Article Atmospheric Environment**, 83, Pages 176-184. 2014.

LICHT, O. A. B. Prospecção geoquímica: princípios, técnicas e métodos. Rio de Janeiro: CPRM, 1998.

MATSCHULLAT, J; OTTENSTEIN, R.; REIMANN, C. Geochemical background - can we calculate it?. *Environmental Geology*, v.39, n.9, p.990-1000, 2000.

MEIRA, A. M. **Diagnóstico sócio-ambiental e tecnológico da produção de carvão vegetal no município de Pedra Bela**, estado de São Paulo. 2002. 99f. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – USP, Piracicaba - SP, 2002.

MEHTA P. K., MONTEIRO P. J. M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e materiais**. Ed. PINI, 1ª edição, São Paulo, 1994.

MENDONÇA, F. Abordagem interdisciplinar da problemática ambiental urbano-metropolitana. *Desenvolvimento e Meio Ambiente*. Florianópolis, n.3, p.79-95, jan./jun. 2001.

MIRLEAN, N.; TELLES, R. M.; DUARTE, G. M. O que é geoquímica de paisagem? *Geosul*, v.21, n.41, p. 2006.

MORAES, L. A. F.; SOUZA FILHO, E. E. Indicadores ambientais e desenvolvimento sustentado. *Acta Scientiarum*, v.22, n.5, p.1405-1412, 2000.

MORTATTI, J.; HISSLER, C.; PROBST, J.-L. Distribuição de metais pesados nos sedimentos de fundo ao longo da bacia do rio Tietê. *Geologia USP, Série Científica*. São Paulo, v.10, n.2, p.3-11, jul. 2010.

MOURA, M. C. S.; LOPES, A. N. C.; MOITA, G. C.; MOITA NETO, J. M. Estudo multivariado de solos urbanos da cidade de Teresina. *Química Nova*, v.29, n.3, p.429-435, 2006.

MOZETO, A.A.; ZAGATTO, P.A. Introdução de agentes químicos no ambiente. In: ZAGATTO P.A.; BERTOLETTI E. **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações**, São Carlos, São Paulo: Rima, p. 15-36. 2008.

NAVARRETTE B., VILCHES, L.F., CANADAS, L., SALVADOR, L. Influence of start-ups with fuel oil on the operation of electrostatic precipitators in pulverized coal boilers. **Environmental Progress** 23(1), 29–38. 2004.

NAVARRO, M.S. **Implantação de Rotina, e seu Refinamento, para a Determinação de Elementos Terras Raras em Materiais Geológicos por ICP-OES e ICP-MS. Aplicação ao Caso dos Granitóides de Piedade-Ibiúna (SP) e Cunhaporanga (PR)**. Dissertação de Mestrado. Universidade De São Paulo - Instituto de Geociências. 131f. São Paulo, 2004.

NAVROTSKY A. In nanoparticles and the environment. **Rev Miner Geochem.**;44:73–103, 2001.

NOWACK BB, Thomas D. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. **Environmental Pollution**, 150: 5-22, 2007.

OJHA, K., PRADHAN, N. C., SAMANTA, A. N. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. **Bull. Mater. Sci.**, Vol. 27, No. 6, p. 555-564, 2004.

Oliveira, M. L.S. ; Ward, C.R.; French, D.; Hower, J.C.; Querol, X.; Silva, L.F.O. . Mineralogy and leaching characteristics of beneficiated coal products from Santa Catarina, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 94, p. 314-325, 2012.

OLIVEIRA, MARCOS L.S. ; WARD, COLIN R. ; SAMPAIO, CARLOS H. ; QUEROL, XAVIER ; CUTRUNEO, CÉSAR M.N.L. ; TAFFAREL, SILVIO R. ; SILVA, LUIS F.O. . Partitioning of Mineralogical and Inorganic Geochemical Components of Coals from Santa Catarina, Brazil, by Industrial Beneficiation Processes. **International Journal of Coal Geology**, v. 116, p. 75-92, 2013.

PÁDUA AB, PÁDUA CG. **Termodinâmica: Uma Coletânea de Problemas**. 1ª edição, Ed. Livraria da Física. São Paulo, SP,2006.

PEREIRA, E.; BAPTISTA-NETO, J. A.; SMITH, B. J.; McALLISTER, J. J. The contribution of heavy metal pollution derived from highway runoff to Guanabara Bay sediments – Rio de Janeiro/Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v.79, n.4, p.739-750, 2007.

POZZOBON C. E. **Aplicações Tecnológicas para a Cinza do Carvão Mineral Produzida no Complexo Termelétrico Jorge Lacerda**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Civil, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil. 1999.

QUEROL, X., PLANA, F., ALASTUEY, A., LÓPEZ-SOLER, A. Synthesis of Na-zeolite from fly ash. **Fuel**, v. 76, p. 793-799, 1997.

QUEROL X., MORENO N., UMAÑA J. C., ALASTUEY A., HERNANDEZ E., LÓPEZ-SOLER A., PLANA F.; Synthesis of zeolites from coal fly ash: in overview. **International Journal of Coal Geology**, v.50, p.413-423, 2002.

QUEROL X, IZQUIERDO M, MONFORT E, ALVAREZ E, FONT O, MORENO T, ALASTUEY A, ZHUANG X, LUD W, WANG Y. Environmental characterization of burnt coal gangue banks at Yangquan, Shanxi Province. China. **International Journal of Coal Geology** 75: 93–104. 2008.

QUISPE D, PÉREZ-LÓPEZ R, SILVA LFO, NIETO JM . Changes in mobility of hazardous elements during coal combustion in Santa Catarina power plant (Brazil). **Fuel**; 94:495-503, 2012.

RIBEIRO, JOANA ; FLORES, DEOLINDA ; WARD, COLIN R. ; SILVA, LUIS F.O. Identification of nanominerals and nanoparticles in burning coal waste piles from Portugal. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 6032-6041, 2010.

RODRIGUES, A. S. L.; NALINI JÚNIOR, H. A. Valores de *background* geoquímico e suas implicações em estudos ambientais. REM: Revista da Escola de Minas. Ouro Preto, v.62, n.2, p.155-165, abr./jun. 2009

ROHDE, G. M. A geoquímica ambiental. In: Geoquímica ambiental e estudos de Impacto. 2 ed. São Paulo: Signus, 2004. Pp. 36-45.

ROHDE, G. M.; ZWONOK, O.; CHIES, O.; DA SILVA, N. L. W. **Cinzas de Carvão Fóssil no Brasil: Aspectos Técnicos e Ambientais**. Porto Alegre: CIENTEC, v. 1, 202 p., 2006.

RYU, T. G., RYU, J. C., CHOI, C. H., KIM, C. G., YOO, S. J., YANG, H. S., KIM, Y. H. Preparation of Na-P1 Zeolite with High Cation Exchange Capacity from Coal Fly Ash. **Journal of Industrial Engineering Chemistry**, v. 12, p. 401-407, 2006.

Sanchís, J.; Boovi, Dalibor; Al-Harbi, Naif A.; Silva, L.F.; Farré, M.; Barceló, D. Quantitative trace analysis of fullerenes in river sediment from Spain and soils from Saudi Arabia. *Analytical and Bioanalytical Chemistry (Print)*, v. 405, p. 5915-5923, 2013.

SACHS, Ignacy. Da civilização do petróleo a uma nova civilização verde. **Estudos avançados**, v. 19, n. 55, p. 195-214, 2005.

Sarmiento A.M., Nieto J.M., Casiot C., Elbaz-Poulichet F., Egal M., Inorganic arsenic speciation at river basin scales: The Tinto and Odiel Rivers in the Iberian Pyrite Belt, SW Spain, *Environmental Pollution*, Volume 157, 2009, p. 1202-1209

SHIBAOKA, M. Carbon content of fly ash and size distribution of unburnt char particles in fly ash. **Short Communications** Vol 65; 1986.

SILVA, L. F. O. Chromium Species in Coal Water and Impacts for Health Human. In: **Workshop International: Medical Geology Metal, Health and the Environmental**, Rio de Janeiro, 2005.

SILVA LFO, MORENO T, QUEROL X. An introductory TEM study of Fe-nanominerals within coal fly ash. **Science of the Total Environment**, 407: 4972–4974, 2009.

SILVA, LFO; WARD, CR; HOWER, JC; IZQUIERDO, M; WAANDERS, F; OLIVEIRA, MLS; LI, Z; HATCH, RS; QUEROL, X. Mineralogy and Leaching Characteristics of Coal Ash from a Major Brazilian Power Plant. **Coal Combustion and Gasification Products**., v. 2, p. 51-65, 2010.

SILVA LFO, OLIVEIRA MLS, NEACE ER, O'KEEFE JMK, HENKE KR, HOWER JC. Nanominerals and ultrafine particles in sublimate from the Ruth Mullins coal fire, Perry County, Eastern Kentucky, USA. **International Journal of Coal Geology**, v. 85, p. 237-245, 2011.

SILVA LFO, DABOIT KM, SAMPAIO CH, JASPER A, ANDRADE ML, KOSTOVA IJ, et al. The occurrence of hazardous volatile elements and nanoparticles in Bulgarian coal fly ashes and the effect on human health exposure. **Sci Total Environ**; 416:513-26, 2012.

SILVA, M. V.; FUNGARO, D.A. Caracterização de Lodo de Estação de Tratamento de Água e Cinzas de Carvão Visando sua Utilização na Manufatura de Tijolo. **3rd International Workshop Advances In Cleaner Production**. São Paulo 2011.

SILVA, N. I. W. J. R.; CHIES F., ZWONOK O. Uso de Cinzas de Carvão na Construção Civil. **1o. Encontro nacional sobre edificações e comunidades sustentáveis, Anais**. Canela - RS, p. 15-20, 1997.

SILVA, S.A. Uso de Buscas de Documentos de Patentes na Área de Processamento Mineral – Um estudo de caso direcionado para a construção de panoramas tecnológicos sobre processos de produção de cobre, 2010. Dissertação de Mestrado em Propriedade Intelectual e Inovação, INPI.

SUNDSTRON, Marcelo Garcia. **Caracterização e avaliação das cinzas da combustão de carvão mineral geradas na região do baixo Jacuí – RS**. Dissertação (mestrado em Avaliação de impactos ambientais em mineração). Centro Universitário La Salle, Canoas, 121 f. 2012.

TIEDE K, HASSELLÖV M, BREITBARTH E, CHAUDHRYB Q, BOXALL ABA. Considerations for environmental fate and ecotoxicity testing to support

environmental risk assessments for engineered nanoparticles. **Journal of Chromatography A**, 1216: 503–509, 2009.

TRACTEBEL ENERGIA. **Tractebel Energia – GDF Suez**. Disponível em: <<http://www.tractebelenergia.com.br>>. Acesso em maio de 2014.

U.K. University of Kentucky. Disponível em: <www.caer.uky.edu>. Acesso em outubro de 2013.

VILLAS BOAS, R.C.; FERREIRA, R.C.H.; EL-NAGGAR, M.M. e BARBOSA, J.P. Tratamento de minérios e Hidrometalurgia, c. 4, 1980.

WARD, C. R., **Coal Geology and Coal Technology**, Blackwell Scientific, 1984.

WARD, C.R., FRENCH, D. Analysis and significance of mineral matter in coal. **Short Course Notes**, Australia, p. 5-51, 2007.

WARD, N.I. Trace Elements. In Fifield F.W.; Haines, P.J. (Editor) **Environmental Analytical Chemistry**, London, Blackwell Science, p. 360-392. 1995.

WATER QUALITY COMMITTEE. **Overview: metal toxicity**. 2010.

WU, X., et al. Main mineral melting behavior and mineral reaction mechanism at molecular level of blended coal ash under gasification condition. **Fuel Processing Technology**, v.91, p. 1591-1600, 2010.

WORLD COAL INSTITUTE – WCI. The coal resource: a comprehensive overview of coal. **World Coal Institute**. Londres, Inglaterra, 44p., 2005.

WWCCPN, 2012. **World-Wide Coal Combustion Products Network**. Disponível em: <<http://www.wwccpn.org/>>. Acesso em outubro de 2013.

ZHIGANG, Y.; PU, G. Heavy metal research in lacustrine sediment: a review. **Chinese Journal of Oceanology and Limnology**, v.25, n.3, p.444-454, 2007.

