

**Número:**  
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**  
**ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**

**VERIDIANA POLVANI CAMPANER**

**GEOQUÍMICA DE DRENAGENS ÁCIDAS DE MINA EM  
ATIVIDADES CARBONÍFERAS, MUNICÍPIO DE  
FIGUEIRA (PR)**

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências.

**Orientador:** Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

**CAMPINAS - SÃO PAULO**  
Abril – 2008

UNIDADE BC  
Nº CHAMADA: C151g  
T/UNICAMP  
V. \_\_\_\_\_ EX. \_\_\_\_\_  
TOMBO BCCL 77459  
PROC 16.129.08  
C \_\_\_\_\_ D X  
PREÇO 11,00  
DATA 03-07-08  
BIB-ID 439 089

**Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca  
do Instituto de Geociências/UNICAMP**

Campaner, Veridiana Polvani  
C151g Geoquímica de drenagens ácidas de mina em atividades carboníferas,  
município de Figueira (PR) / Veridiana Polvani Campaner--  
Campinas,SP.: [s.n.], 2008.

Orientador: Wanilson Luiz Silva .  
Dissertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Instituto  
de Geociências.

1. Carvão – Minas e mineração. 2. Lixiviação ácida.  
3. Química da água. 4. Geoquímica 5. Sedimentos (geologia).  
I. Silva, Wanilson Luiz. II. Universidade Estadual de Campinas,  
Instituto de Geociências. III. Título.

Título em inglês: Geochemistry of acid mine drainage in coal mining activities, Figueira city (PR).

Keywords: - Coal mining;  
- Leaching acid;  
- Water chemistry;  
- Geochemistry;  
- Sediments (geology);

Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais

Titulação: Mestre em Geociências

Banca examinadora: - Wanilson Luiz Silva,  
- Ari Roisenberg;  
- Jacinta Enzweiler.

Data da defesa: 03/04/2008

Programa: Geociências.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM  
GEOCIÊNCIAS  
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

AUTORA: VERIDIANA POLVANI CAMPANER

GEOQUÍMICA DE DRENAGENS ÁCIDAS DE MINAS EM ATIVIDADES  
CARBONÍFERAS, MUNICÍPIO DE FIGUEIRA (PR)

ORIENTADOR: Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva



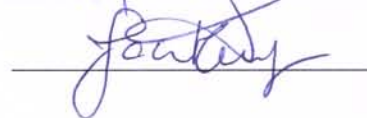
Aprovada em \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

EXAMINADORES:

Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

Prof. Dr. Ari Roisenberg

Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

 - Presidente  
  


Campinas, 03 de abril de 2007

*Aos meus três amores...*  
*Ezequiel e Vera (pais)*  
*Eduardo (irmão).*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva um agradecimento especial por ter me acolhido durante meu ingresso no Instituto de Geociências da UNICAMP, por contribuir no meu amadurecimento acadêmico e pelas reuniões de trabalho que sempre me incentivaram no decorrer deste estudo.

Aos meus queridos pais pela confiança e compreensão em todos os momentos.

Aos professores Bernardino Ribeiro de Figueiredo e Jacinta Enzweiler pelo incentivo e ensinamentos.

Ao professor Angelo Spoladore (UEL) pelo apoio em mais uma etapa importante para mim.

Agradeço aos grandes amigos que conheci no decorrer do curso de mestrado. Janaina e Sandra pelo forte espírito de companheirismo e pela troca de idéias sobre nossas pesquisas. Sérgio, Winston e Cintia pela grande amizade e pelo convívio construtivo durante as disciplinas do curso. Érico pela ajuda nos exercícios de geoquímica. Aloísio pela ajuda no laboratório e nas análises químicas. Joseane Carina, Wagner Lobato, Carol Stolfi e Ludimila por compartilharem de bons momentos no decorrer deste período. Ju Bueno pelo bom humor e pelo auxílio no programa Corel Draw. Oderson pela boa vontade em me ajudar nas minhas dificuldades sobre o programa ArcGis.

À querida Valdirene pela atenção e pela presença em todos os momentos do meu mestrado. À Edinalva pela disposição de ajudar sempre.

Agradeço à Lúcia e à Cida pelas explicações durante a utilização do laboratório para preparação das amostras e análise química.

Enfim, agradeço a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.

## BIOGRAFIA

VERIDIANA POLVANI CAMPANER, nasceu em Rolândia, Estado do Paraná, no ano de 1981. Em 2001, iniciou o curso de Geografia, na Universidade Estadual de Londrina, Londrina (PR), graduando-se em dezembro de 2005. Durante a graduação foi contemplada com Bolsa de Iniciação Científica do Programa Institucional - P.I.B.I.C./CNPq/UEL, desenvolvendo atividades relativas à pesquisa intitulada “Interações do meio ambiente (anomalias hidrogeoquímicas) com a saúde humana e animal na região norte do Estado do Paraná”. Para obtenção do título de bacharel em Geografia, apresentou a monografia intitulada “O carvão do município de Figueira/PR: da mineração à utilização”.

Em março de 2006, iniciou o curso de mestrado em Geociências - Área de Geologia e Recursos Naturais na Universidade Estadual de Campinas.

As publicações acadêmicas mais recentes contemplam a área de mineração de carvão, como seguem abaixo:

Campaner V.P., Spoladore A. 2004. Aspectos físico e sócio econômico do município de Figueira. *In: EAIC, Encontro de iniciação científica, XIII, Anais.*

Campaner V.P., Spoladore A. 2005. Problemas ambientais advindos de carvão no município de Figueira (PR). *In: Semana de geografia, XXI, Universidade Estadual de Londrina, Londrina/PR. Anais.*

Campaner V.P. Spoladore A. 2005. Considerações sobre os problemas ambientais decorrentes do uso do carvão mineral em usinas termelétricas: o caso da Usina Termelétrica Figueira - PR. *In: EAIC, Encontro anual de iniciação científica, XIV, Anais.*

Campaner V.P. Spoladore A. 2007. O carvão do município de Figueira/PR: da mineração à utilização. *In: Estudos do complexo carboelétrico de Figueira.* Ed. Cubo Multimídia, São Paulo, CD-ROM, ISBN: 978-85-60064-03-8, pp.: 1-80.

Campaner V.P., Luiz-Silva W. 2007. Processos físico-químicos em drenagem ácida tratada com CaO em mineração de carvão, Figueira (PR). *In: CBG, Congresso brasileiro de geoquímica, XI, Anais.*

Campaner V.P., Luiz-Silva W. 2008. Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão, sul do Brasil. *Quim. Nova.* Submetido.

## SUMÁRIO

ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO .....	1
OBJETIVO GERAL .....	1
<b>1. PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS EM DRENAGEM ÁCIDA DE MINA EM MINERAÇÃO DE CARVÃO, SUL DO BRASIL .....</b>	<b>2</b>
<b>1.1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>2</b>
<b>1.2. ÁREA DE ESTUDO E O SISTEMA DE NEUTRALIZAÇÃO DA DAM .....</b>	<b>4</b>
<b>1.3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>7</b>
<i>Amostragem e preparação das amostras .....</i>	<i>7</i>
<i>Análises químicas .....</i>	<i>8</i>
<i>Tratamento dos dados .....</i>	<i>9</i>
<b>1.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>9</b>
<i>Geoquímica do carvão .....</i>	<i>9</i>
<i>Geoquímica de drenagem ácida neutralizada com CaO .....</i>	<i>10</i>
<i>O sistema carbonático .....</i>	<i>14</i>
<i>A eficiência na remoção de Mn da drenagem ácida .....</i>	<i>15</i>
<i>Impacto da DAM em drenagem regional .....</i>	<i>17</i>
<b>1.5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>17</b>
<b>1.6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>18</b>
<b>2. GEOQUÍMICA DE ÁGUAS E SEDIMENTOS NA REGIÃO DE FIGUEIRA (PR): IMPACTOS DE ATIVIDADES DE MINERAÇÃO DE CARVÃO .....</b>	<b>23</b>
<b>2.1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>23</b>
<b>2.2. ÁREA DE ESTUDO .....</b>	<b>25</b>
<b>2.3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>26</b>
<i>Amostragem e preparação das amostras .....</i>	<i>26</i>
<i>Análises químicas .....</i>	<i>27</i>
<i>Tratamento dos dados .....</i>	<i>28</i>
<b>2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>29</b>
<i>Características geoquímicas das águas .....</i>	<i>29</i>
<i>Anomalias geoquímicas em sedimentos .....</i>	<i>33</i>

<b>2.5. CONCLUSÕES</b> .....	36
<b>2.6. REFERÊNCIAS</b> .....	37

## ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS

<b>Figura 1.1.</b> Localização da área de estudo e pontos de amostragem. A-1 – DAM do interior da mina de carvão; A-2 – DAM após o tratamento com CaO; A-8 e A-6 são amostras do córrego da Mina a 200 m e 700 m, respectivamente, do ponto de descarga da DAM; A-5 e A-7 são amostras do rio Laranjinha, antes e após, respectivamente, do ponto de confluência com o córrego da Mina; e A-9 – água subterrânea, poço à jusante da mina 07. ....	5
<b>Figura 1.2.</b> Perfil de sondagem da mina 07, Figueira/PR (23°49'04"S e 50°23'47"W; Carbonífera do Cambuí Ltda., inédito). ....	6
<b>Tabela 1.1.</b> Concentrações de elementos químicos em materiais de referência para água (SRM1640, valores em $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e sedimentos (LKSD3, valores em $\text{mg kg}^{-1}$ ). ....	8
<b>Tabela 1.2.</b> Concentrações de alguns elementos ( $\text{mg kg}^{-1}$ quando não especificada) nas amostras de carvão da área de estudo e seus fatores de concentração (FC). Valores de Clarke (média crustal) e concentrações em carvões de Criciúma (SC) e Candiota (RS). ....	10
<b>Tabela 1.3.</b> Parâmetros físico-químicos e constituintes químicos das amostras de águas ( $\text{mg L}^{-1}$ , quando não especificado) da área de estudo. ....	11
<b>Figura 1.3.</b> Concentrações de alguns elementos ( $\text{mg L}^{-1}$ ) nas amostras A-1 (DAM antes do tratamento) e A-2 (DAM pós o tratamento). Entre parênteses consta o pH de hidrólise para cada elemento (Levinson 1974), exceto As. Fatores de escala: Al (30 vezes a concentração em $\text{mg L}^{-1}$ ); As (9000); Cd (13000); Co (3500); Cr (20000); Cu (17000); Fe (5); Mn (200); Ni (950); Pb (70000); Zn (160). ....	12
<b>Tabela 1.4.</b> Concentração total de alguns elementos químicos ( $\text{mg kg}^{-1}$ , quando não especificada) para a lama do primeiro e do segundo tanque de decantação (amostras S2A e S2B, respectivamente). ....	13
<b>Figura 1.4.</b> Modelagem geoquímica para Fe e Mn. Concentrações de Fe(II), Fe(III), Mn(II) e Mn(III) estão em $\text{mg L}^{-1}$ e as respectivas espécies químicas estão apresentadas em porcentagem. ....	16
<b>Figura 2.1.</b> Localização dos pontos de amostragem de águas e sedimentos na área de estudo. ....	26



<b>Tabela 2.1.</b> Parâmetros físico-químicos e concentrações de elementos em amostras de drenagens ácidas original e tratada com CaO na área de estudo. Concentrações em mg L <sup>-1</sup> , quando não especificado. ....	29
<b>Figura 2.2.</b> Classificação das águas superficiais da área de estudo pelo diagrama de Piper (Winston 2000). Os campos I e II referem-se às águas com menor (ausência) ou maior influência de drenagens ácidas de mina, respectivamente. ....	30
<b>Tabela 2.2.</b> Parâmetros físico-químicos e constituintes químicos das amostras de águas superficiais (mg L <sup>-1</sup> , quando não especificado) da área de estudo. ....	31
<b>Tabela 2.3.</b> Parâmetros físico-químicos e concentrações de elementos químicos nas amostras de águas subterrâneas (mg L <sup>-1</sup> , quando não especificado) de poços piezométrico da área de estudo. ....	33
<b>Tabela 2.4.</b> Concentração total dos constituintes químicos em sedimentos de corrente (fração < 63 µm) e amostras de background geoquímico (*) para a área de estudo. Valores orientadores de elementos traço para o critério de qualidade de sedimentos de água doce (**). Concentrações estão em mg kg <sup>-1</sup> , quando não especificado. ....	35
<b>Tabela 2.5.</b> Fatores de enriquecimento (AI = normalizador) e coeficientes de variação (CV) de elementos químicos em sedimentos de corrente (fração < 63 µm) da área de estudo, calculados com base nos dados da Tabela 2.4. Em negrito são destacadas as anomalias. ....	35



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

GEOQUÍMICA DE DRENAGENS ÁCIDAS DE MINA EM ATIVIDADES  
CARBONÍFERAS, MUNICÍPIO DE FIGUEIRA (PR)

RESUMO

Veridiana Polvani Campaner

Este estudo foi desenvolvido em área de mineração de carvão, na região de Figueira (PR). A primeira parte deste trabalho investigou processos físico-químicos da drenagem ácida antes e após o tratamento com CaO e sua evolução em drenagem natural em área com presença de rochas calcárias. Os resultados mostraram um incremento no pH da drenagem ácida após o tratamento (de 3,2 para 4,6) e redução nas concentrações dos constituintes analisados. A evolução deste efluente ácido na rede de drenagem local resultou em um novo sistema físico-químico, inicialmente com pH 6,4 e menores níveis de Eh e dos constituintes químicos, em especial para  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $1578 \text{ mg L}^{-1}$ ), Al ( $0,07 \text{ mg L}^{-1}$ ), Fe ( $17,8 \text{ mg L}^{-1}$ ) e Mn ( $2,48 \text{ mg L}^{-1}$ ). Entretanto, as concentrações destes constituintes foram ainda menores nesta drenagem com incremento do pH para 10,8, exceto para Al. O incremento na concentração de Al (de  $0,07 \text{ mg L}^{-1}$  para  $0,63 \text{ mg L}^{-1}$ ) é atribuído à lixiviação de minerais silicáticos sob condições alcalinas, as quais favoreceram a solubilização do metal. Este aumento do pH pode ser consequência de rochas calcárias da região que se encontram a partir de 10,5 m de profundidade. Águas subterrâneas que alimentam a drenagem local devem contribuir com o incremento das concentrações de  $\text{HCO}_3^-$  até que as condições de equilíbrio do sistema carbonático sejam rompidas com o excesso de  $\text{CO}_3^{2-}$ , aumentando o pH para 10,8. Neste ponto ocorreram condições físico-químicas favoráveis para a remoção de Mn, um dos problemas encontrados em processos de neutralização de drenagem ácida. A segunda parte deste trabalho avaliou as características geoquímicas de drenagens ácidas desta região e seus impactos em águas e em sedimentos de corrente. Os resultados mostraram que as drenagens ácidas são geradas tanto em galerias de extração do minério como em depósitos de rejeito, com pH entre 3,2 e 4,1. Estas últimas drenagens apresentaram as maiores concentrações dos elementos investigados, com destaque para o As ( $0,25 \text{ mg L}^{-1}$  a  $0,68 \text{ mg L}^{-1}$ ). O impacto destas soluções ácidas nos rios da área foi pouco significativo. As concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$ , Al, Cd, Co, Fe, Mn, Ni e Zn (nas proximidades de minas ativas) e  $\text{SO}_4^{2-}$ , Al, Cd, Fe, Mn e Zn (nas proximidades de depósitos de rejeito e minas desativadas) excederam levemente os padrões brasileiros de qualidade para águas superficiais. As águas subterrâneas de poços de monitoramento das atividades mineiras apresentaram o mesmo intervalo de pH e concentrações químicas semelhantes aqueles das drenagens ácidas, revelando o seu comprometimento. Entretanto, as amostras de águas subterrânea e fluvial de abastecimento público municipal revelaram pH entre 7,2 e 7,5 e baixas concentrações dos componentes analisados. A geoquímica de sedimentos de corrente mostrou maiores fatores de enriquecimento para As, Cd, Mn, Ni e Zn, e foram restritos aos locais mais próximos das fontes geradoras de drenagens ácidas. Neste caso, os processos de sedimentação ocorreram em zonas de mistura das soluções ácidas com águas fluviais, as quais contribuíram para a neutralização da acidez e a consequente precipitação das espécies químicas.

**Palavras-chave:** mineração de carvão, drenagem ácida de mina, neutralização com CaO, geoquímica de águas e sedimentos.



**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**

**GEOCHEMISTRY OF ACID MINE DRAINAGE IN COAL MINING ACTIVITIES,  
FIGUEIRA CITY (PR)**

**ABSTRACT**

**Veridiana Polvani Campaner**

This study was developed in coal mining area, region of Figueira (PR). The first part of this study searched physico-chemical processes of the acid mine drainage before and after the neutralization with CaO and the evolution of these acid waters in natural stream in area with presence of carbonatic rocks. The results showed an increasing in pH of acid mine drainage after the treatment (from 3.2 to 4.6) and a reduction in concentrations of analyzed constituents. The evolution of these acid waters within the tributary stream resulted in new physico-chemical system, initially with pH 6.4 and lower levels of Eh and of chemical constituents, particularly  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $1578 \text{ mg L}^{-1}$ ), Al ( $0.07 \text{ mg L}^{-1}$ ), Fe ( $17.8 \text{ mg L}^{-1}$ ) and Mn ( $2.48 \text{ mg L}^{-1}$ ). However, the concentrations of these constituents were lower in natural stream with increment of pH to 10.8, except Al. Aluminum increasing concentration (from  $0.07 \text{ mg L}^{-1}$  to  $0.63 \text{ mg L}^{-1}$ ) during this evolution seems to be related to an input of Al-enriched waters due the leaching of silicate minerals in alkaline conditions. This increasing in pH can be resulted from local bedrock that contains limestone from 10.5 meters depth. Groundwater input to the natural stream contributes to the increase in  $\text{HCO}_3^-$  concentrations until the conditions of carbonate system equilibrium are broken with the excess  $\text{CO}_3^{2-}$ , increasing the water pH to 10.8. In this point, favorable conditions happened to the removal of Mn, a problem found in neutralization process of acid drainage. The second part of this work evaluated the geochemistry characteristics of acid drainage in this region, and the impacts in waters and surface sediments. The results showed that the acid drainage is generate as much in coal extraction gallerias as in tailing deposits, with pH from 3.2 to 4.1. These last drainages showed the higher concentrations of analyzed elements, especially As (from  $0.25 \text{ mg L}^{-1}$  to  $0.68 \text{ mg L}^{-1}$ ). The impact of these acid solutions to the rivers in the area had little meaning. The concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$ , Al, Cd, Co, Fe, Mn, Ni and Zn (near to the active mines) and  $\text{SO}_4^{2-}$ , Al, Cd, Fe, Mn and Zn (near the tailing deposits and abandoned mines) exceeded the Brazilian quality standards to stream waters. Groundwater monitoring wells from the active mines showed the same interval of pH and chemical concentrations were similar to those of acid drainages, which represented significant impacts. However, the stream water and groundwater samples of municipal public provision revealed pH from 7.2 to 7.5 and low concentrations of analyzed components. The geochemistry of stream sediments showed higher enrichment factors to As, Cd, Mn, Ni e Zn, and were restrict to the nearest places of acid drainages generation source. In this case, the sedimentation processes happened in the mixing zone of the acid solutions with stream waters, which caused the neutralization of acidity and the precipitation of the chemical species.

**Key-words:** coal mining, acid mine drainage, neutralization with CaO, geochemistry of waters and sediments.

## **ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO**

Esta pesquisa de mestrado foi desenvolvida em uma área de mineração de carvão, no município de Figueira, Estado do Paraná. O trabalho foi dividido em duas partes, com abordagens independentes, que correspondem ao formato de artigos. A primeira parte trata dos “Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão, sul do Brasil”, enquanto a segunda destaca a “Geoquímica de águas e sedimentos na região de Figueira (PR): impactos de atividades de mineração de carvão”.

## **OBJETIVO GERAL**

Este estudo investigou a geoquímica de constituintes inorgânicos em drenagens ácidas e suas interferências na composição química de drenagens naturais e sedimentos de corrente de uma área no entorno de mineração de carvão. Desta forma, pretende-se que este trabalho seja uma fonte de dados auxiliares às medidas de monitoramento de drenagens ácidas de mina.

# 1. PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS EM DRENAGEM ÁCIDA DE MINA EM MINERAÇÃO DE CARVÃO, SUL DO BRASIL

## 1.1. INTRODUÇÃO

Drenagem ácida de mina (DAM) é um grave problema oriundo das atividades de mineração, tanto de metais quanto de carvão, por causar a degradação da qualidade de águas superficiais e subterrâneas, solos e sedimentos. A DAM é gerada especialmente pela oxidação de minerais de sulfeto e tem alta capacidade de lixiviação de elementos presentes no minério e nas rochas circundantes à área minerada. Estas drenagens são caracterizadas por pH baixo, alta condutividade e altas concentrações de Al, Fe, Mn, entre outros metais e metalóides, que auxiliam na acidez destas drenagens, uma vez que podem sofrer reações de hidrólise (Akcil & Koldas 2006). Os minerais presentes nas rochas exploradas, o tipo e a quantidade do sulfeto oxidado condicionam os níveis de contaminação por metais e metalóides associados com a DAM, e são específicos de cada ambiente (Akcil & Koldas 2006, Blodau 2006). Dentre os sulfetos frequentemente encontrados e que podem produzir drenagem ácida estão a pirita ( $\text{FeS}_2$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) e calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), sendo o primeiro o mais comum (Cravotta & Trahan 1999).

O reconhecimento dos riscos ambientais da DAM tem conduzido ao desenvolvimento de várias técnicas para minimizar o impacto destas correntes ácidas nos ecossistemas. Os sistemas convencionais de neutralização de DAM que utilizam reagentes alcalinos (e.g.  $\text{CaO}$  e  $\text{CaCO}_3$ ) são os mais empregados em áreas de mineração. Estes sistemas consistem no aumento do pH e na remoção de metais na forma de hidróxidos. A principal característica da neutralização com reagentes alcalinos é a formação de resíduos (lama) decorrentes do processo de precipitação dos sólidos. Em geral, o processo de precipitação de constituintes químicos é em função do pH. Entretanto, outros fatores podem contribuir neste processo, como a força iônica, temperatura, Eh, estado de oxidação dos metais, concentrações dos metais em solução e suas interações com sólidos precipitados (Kalin *et al.* 2006).

Prévios estudos apontaram que a eficiência da neutralização por reagentes carbonáticos é fortemente influenciada por elevadas concentrações de ferro em solução (Maree *et al.* 1992, Hammarstrom *et al.* 2003). O revestimento das partículas dos reagentes por precipitados de

hidróxidos de Fe pode afetar a taxa de reações químicas que consomem  $H^+$  da solução (Santomartino & Weeb 2007). O estado de oxidação do ferro e sua remoção da DAM dependem muito do controle do pH no sistema de neutralização. Em drenagens ácidas, onde o valor de pH é baixo, predomina a forma iônica  $Fe^{2+}$  sobre a  $Fe^{3+}$ . O ferro férrico é facilmente removido da drenagem ácida devido à sua baixa solubilidade e a precipitação incipiente como hidróxido em pH 3 (Maree *et al.* 1992). O íon  $Fe^{2+}$  também pode ser removido da solução como hidróxido, embora em valores de pH < 7,5 a precipitação seja lenta e incompleta (Potgieter-Vermaal *et al.* 2006). Devido à baixa solubilidade dos reagentes carbonáticos em pH > 7, condições físico-químicas para a pré-oxidação do  $Fe^{2+}$  para  $Fe^{3+}$  são necessárias para a remoção efetiva do ferro da drenagem ácida (Maree & du Plessis 1994).

A remoção de manganês da DAM por sistemas convencionais de neutralização, por outro lado, tem apresentado baixa eficiência em diversos estudos (Sikora *et al.* 2000, Hammarstrom *et al.* 2003). Em condições oxidantes, o  $Mn^{2+}$  deveria sofrer oxidação espontânea para manganês trivalente ou tetravalente e em seguida precipitar na forma de óxidos. Porém, isto requer elevada quantidade de energia, tornando lento o processo de oxidação deste metal, especialmente em pH < 8 (Gazea *et al.* 1996, Hallberg & Johnson 2005). Em pH próximo a 7, essa oxidação pode ser catalizada por meio de microorganismos, o que não procede na presença de concentrações elevadas de  $Fe^{2+}$  na solução (Sikora *et al.* 2000, Hallberg & Johnson 2005). De modo geral, o íon ferroso reduz a capacidade de oxidação do  $Mn^{2+}$  e a remoção significativa de Mn na drenagem ácida ocorrerá apenas quando as condições forem favoráveis para baixar a concentração de  $Fe^{2+}$ .

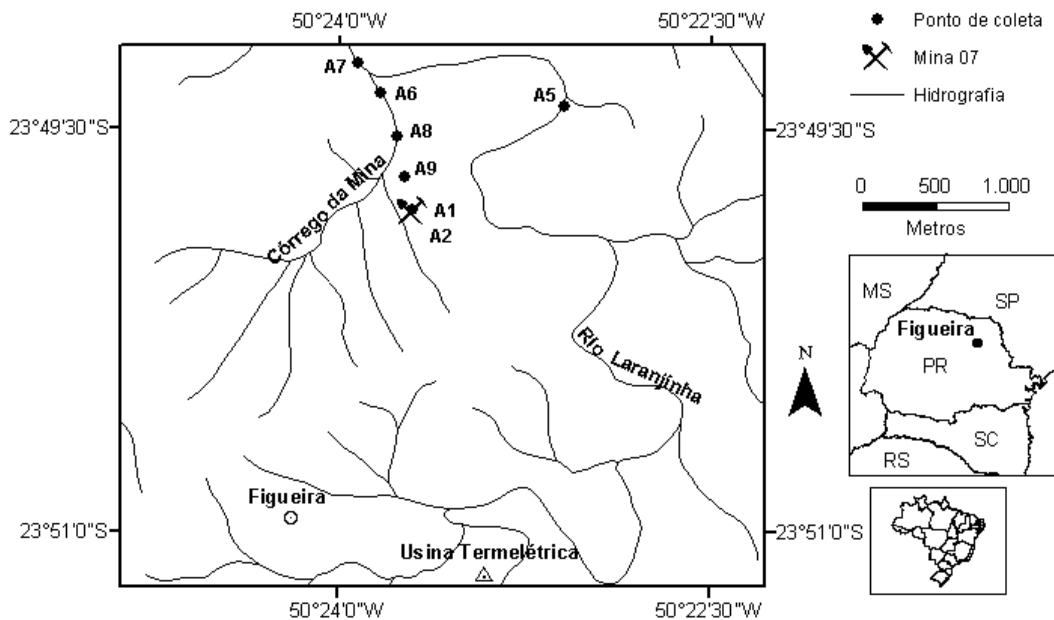
No Brasil, poucos estudos foram realizados sobre drenagens ácidas e têm sido focados especialmente em regiões carboníferas no sul do país. Pampêo *et al.* (2004), por exemplo, encontraram baixos valores de pH e elevados níveis de condutividade, Eh, sólidos totais dissolvidos,  $SO_4^{2-}$ , Al, Ca, Fe, Mg e Mn em águas fluviais da Bacia Hidrográfica Fiorita (Siderópolis - SC). Esta situação foi atribuída à exposição atmosférica de rejeitos de mineração de carvão. Soares *et al.* (2006) discutiram a possibilidade de utilização de cinzas da combustão do carvão, em combinação com carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ), para correção da drenagem ácida decorrente da oxidação da pirita em estéreis da mineração em Candiota (RS). Na região de Figueira (PR), Flues *et al.* (2003) discutiram a presença de chuvas ácidas em decorrência das atividades carboníferas na região, enquanto Fungaro & Izidoro (2006) estudaram a

descontaminação de drenagem ácida pelo processo de troca iônica. Estes últimos utilizaram zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão da própria região. Em adição, Shuqair (2002) estudou a contaminação do solo e da água subterrânea por elementos tóxicos de rejeitos da mineração de carvão de Figueira. Em geral, os trabalhos realizados no entorno de minerações carboníferas do Brasil têm estudado pouco os processos de tratamento de DAM e as conseqüências físico-químicas no ambiente.

Os objetivos do presente trabalho foram investigar processos físico-químicos de precipitação de metais e arsênio em sistema de tratamento de drenagem ácida de mina de carvão com CaO, e averiguar a evolução das águas ácidas em drenagem natural em área com presença de rochas calcárias.

## **1.2. ÁREA DE ESTUDO E O SISTEMA DE NEUTRALIZAÇÃO DA DAM**

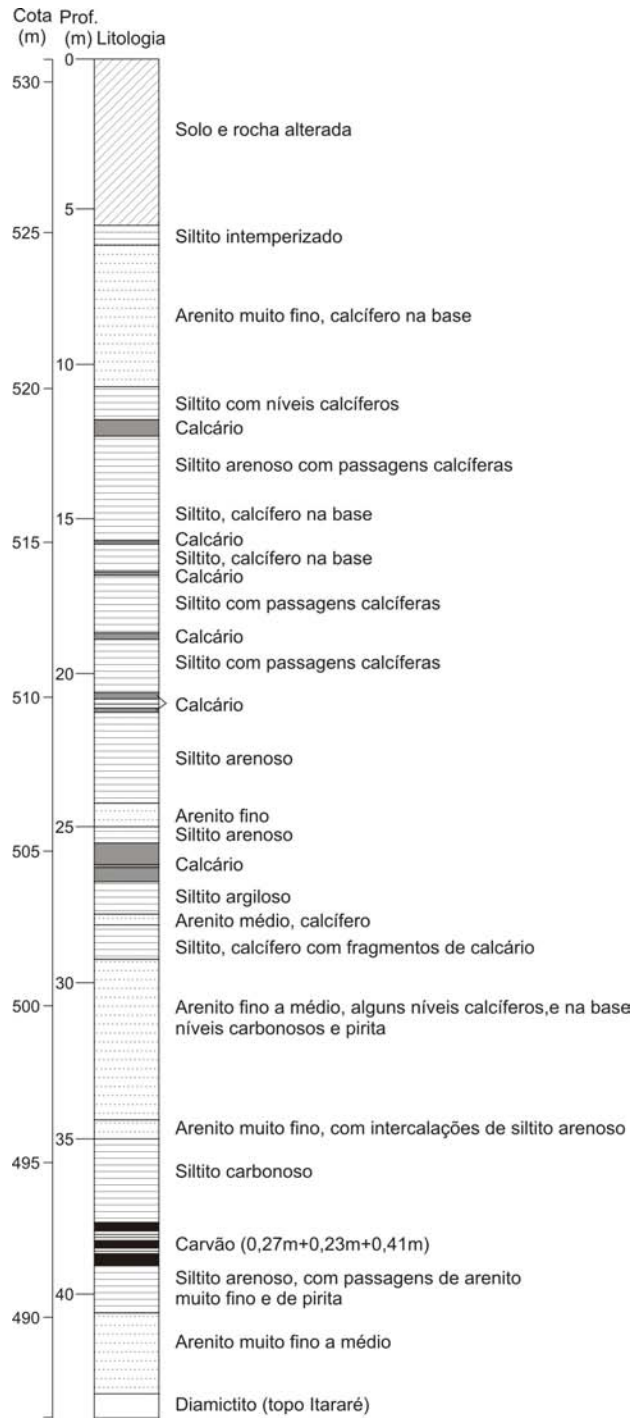
A área de estudo localiza-se no município de Figueira, nordeste do Estado do Paraná (Figura 1.1), no domínio da Bacia Sedimentar do Paraná. Dentre as unidades geológicas desta bacia que ocorrem na área, a Formação Rio Bonito se destaca por conter camadas de carvão. As jazidas de carvão da região têm sido explotadas desde a década de 1940, as quais proporcionaram a partir de 1959 o funcionamento de uma usina termelétrica na área de estudo. A exploração do minério ocorreu tanto a céu aberto quanto de forma subterrânea. Atualmente, há apenas uma mina de carvão em atividade (subterrânea), mas várias outras desativadas somam dezenas de quilômetros de túneis e escavações de superfície, todos preenchidos por águas pluviais e subterrâneas. A única mina atualmente em atividade foi acessada por um plano inclinado denominado 07, com início do processo de lavra em 2001. O carvão da mina 07, como ficou conhecida, é caracterizado como betuminoso, alto volátil A, com baixo teor de água (< 3%), coloração negra brilhante e com elevado poder calorífico. O carvão é extraído pelo método de câmaras e pilares, com dimensões de 5 x 5 m. A frente de produção é composta por aproximadamente nove galerias com altura variando de 1 a 1,8 m e largura de 5 m.



**Figura 1.1.** Localização da área de estudo e pontos de amostragem. A-1 – DAM do interior da mina de carvão; A-2 – DAM após o tratamento com CaO; A-8 e A-6 são amostras do córrego da Mina a 200 m e 700 m, respectivamente, do ponto de descarga da DAM; A-5 e A-7 são amostras do rio Laranjinha, antes e após, respectivamente, do ponto de confluência com o córrego da Mina; e A-9 – água subterrânea, poço à jusante da mina 07.

Dados de sondagem na área da mina 07 (Carbonífera do Cambuí, inédito - Figura 1.2) revelaram que os leitos de carvão estão dispostos horizontalmente em três camadas intercaladas com camadas de siltito. Cada camada não ultrapassa 0,50 m, mas o minério (carvão e siltito) pode alcançar 1,42 m de altura. Destas camadas são produzidas aproximadamente 97 mil t ano<sup>-1</sup> de carvão (Campaner & Spoladore 2007). Sobre as camadas do minério um pacote de rochas siliciclásticas e químicas (38 m, aproximadamente) é formado por alternâncias de camadas métricas de arenitos (raramente piritosos) e siltitos (raramente carbonosos), ambas ocasionalmente calcíferas na base. Nesta seqüência ocorrem leitos centimétricos de calcários impuros. Esse pacote sedimentar é responsável pelo aporte de água subterrânea que flui continuamente para as galerias da mina (água ácida). Um sistema de bombeamento drena a água para a superfície, onde se inicia o tratamento com CaO industrial (agente neutralizante). Em seguida, a água é conduzida por canaletas seladas, para dois tanques interligados e impermeabilizados com argila, com capacidade de 2268 m<sup>3</sup>. A água reside em cada tanque por um tempo de aproximadamente 24 h e ao final desse processo, a água é drenada para o córrego da Mina, tributário do rio Laranjinha. O rio Laranjinha é o principal da região de Figueira e é a fonte de abastecimento de água do município. O material precipitado nos tanques (lama) é transportado e depositado em galerias desativadas no interior da mina 07.





**Figura 1.2.** Perfil de sondagem da mina 07, Figueira/PR (23°49'04''S e 50°23'47''W; Carbonífera do Cambuí Ltda., inédito).

### 1.3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### *Amostragem e preparação das amostras*

As amostras de água foram coletadas em setembro de 2006 (período hídrico de baixo fluxo), utilizando garrafas PET (garrafas comerciais de água mineral gaseificada) esvaziadas no local da coleta (Jardim & Fadini 2000) e lavadas com uma fração da água a ser amostrada. Sete pontos de coleta de amostras foram considerados neste estudo (Figura 1.1). Durante a amostragem, parâmetros físico-químicos foram medidos com os equipamentos, previamente calibrados, Horiba U10 (sólidos totais dissolvidos e temperatura), Digimed DM-3 (pH e Eh) e Digimed DM-2 (condutividade). As medidas de redox foram realizadas com eletrodo combinado de platina e as de pH, com eletrodo combinado de vidro. Em ambos os casos, o eletrodo de referência foi Ag:AgCl ([KCl] = 3 mol/L). Os valores de Eh medidos foram recalculados para o potencial padrão do hidrogênio (*Standard hydrogen electrode-SHE*), utilizando a seguinte equação:

$$Eh_{SHE} = Eh_{medido} + 209 - 0,7 (t - 25 \text{ }^{\circ}\text{C}) \text{ mV}$$

onde, 209 (mV) é o potencial do eletrodo de referência, relativo ao *SHE*, e 0,7 é um fator de correção, função da temperatura de aquisição do Eh (Nordstrom & Wilde 1998). Após a coleta, a água foi filtrada em membrana de acetato de celulose Millipore<sup>®</sup>, com poros de 0,22 μm, para posteriores análises de cátions e ânions. Apenas as amostras destinadas à análise de cátions foram imediatamente estabilizadas, utilizando HNO<sub>3</sub> Merck<sup>®</sup> suprapuro (1% v/v) (Concas *et al.* 2006). Todas as amostras foram mantidas sob refrigeração a 4 °C, até às análises em laboratório.

Amostras de lama dos dois tanques de decantação do processo de neutralização da DAM foram coletadas (~ 3,0 kg), assim como quatro amostras de carvão da mina 07. Para fins analíticos, as amostras da lama foram homogeneizadas e secadas em estufa a 40 °C e as de carvão, pulverizadas em potes e bolas de ágata. Testes de peneiramento revelaram que a lama era composta integralmente por partículas < 63 μm.

## Análises químicas

A alcalinidade, representada pelo ânion  $\text{HCO}_3^-$ , foi medida em amostras de água de drenagens naturais (A-8, A-6, A-7 e A-5) *in situ* por titulação de 100 mL da amostra, usando como indicador azul de bromocresol e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,16 N) como reagente. Análises químicas multi-elementares (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr e Zn) foram realizadas em todas as amostras de água, lama de decantação e de carvão. No caso do carvão, a análise de enxofre total foi incluída, enquanto na água o  $\text{SO}_4^{2-}$  foi quantificado. As medidas nas amostras de água foram realizadas via ICPMS (exceto o  $\text{SO}_4^{2-}$ , por cromatografia iônica), no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas. Nas amostras da lama de decantação e carvão, análises químicas foram realizadas via ICPMS, no *ACME Analytical Laboratories*, Vancouver/Canadá, após digestão a quente de 0,25 g do material em solução multi-ácida ( $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF-HCl}$ ). Para o controle da qualidade analítica, materiais de referência (SRM1640-NIST e LKSD3-CANMET nas amostras de água e lama, respectivamente - Tabela 1.1), duplicatas de amostras (diferenças percentuais relativas inferiores a 15%) e brancos foram empregados.

**Tabela 1.1.** Concentrações de elementos químicos em materiais de referência para água (SRM1640, valores em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e sedimentos (LKSD3, valores em  $\text{mg kg}^{-1}$ ).

	SRM1640-NIST			LKSD3-CANMET		
	V. Obtido	V. Referência	Recuperação (%)	V. Obtido	V. Referência	Recuperação (%)
Al	55,9	52	107,5	65300	66110	98,8
Ca	7431	7045	105,5	17700	16400	107,9
Fe	35,1	34,3	102,2	42000	40000	105
Mg	5788	5819	99,5	1130	1206	93,7
S	–	–	–	1600	1400	114,3
As	29	26,7	108,6	23,4	27	86,7
Cd	24,5	22,8	107,5	5,7	5,6	101,8
Co	22,8	20,3	112,4	32,8	30	109,3
Cr	41,9	38,6	108,4	76	87	87,4
Cu	97,2	85,2	114,1	38,2	35	109
Mn	134	122	110	1469	1440	102
Ni	26,2	27,4	95,6	50,8	47	108,1
Pb	30,3	27,9	108,6	32,8	29	113,1
Sr	132	124	105,9	270	240	112,5
Zn	53,2	53,2	100	166,1	152	109,3

## ***Tratamento dos dados***

As concentrações de  $\text{CO}_3^{2-}$  nas amostras de drenagem natural (A-8, A-6, A-7 e A-5) foram estimadas por meio do programa GwCHART (Winston 2000), utilizando dados de  $\text{HCO}_3^-$ , pH e temperatura obtidos previamente. A modelagem geoquímica foi elaborada pelo programa PHREEQC INTERACTIVE 2.6 (Parkhurst & Appelo 1999), a partir das condições físico-químicas das amostras de água, permitindo calcular as espécies aquosas. Para o programa de modelagem geoquímica, os potenciais de redox foram recalculados para valores de  $p\varepsilon$ , os quais indicam a atividade do elétron ( $-\log [\bar{e}]$ ) no equilíbrio químico (Stumm & Morgan 1981). A conversão do Eh em  $p\varepsilon$  foi obtida pela equação:

$$p\varepsilon = \text{Eh}_{SHE} (F/2,303RT)$$

onde F é a constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ), R é a constante dos gases ( $8,315 \text{ J Kmol}^{-1}$ ) e T é a temperatura em Kelvin (Merkel & Friedrich 2002). Para a temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , a expressão reduz-se a  $p\varepsilon = 16,91 \text{ Eh}_{SHE}$ .

Para cada elemento químico do carvão foi calculado o fator de concentração (FC), o qual é a razão entre a concentração do elemento de interesse na amostra (carvão) e a sua concentração média na crosta continental (valor de Clarke, Taylor & McLennan 1985), procedimento bastante utilizado na literatura (Christanis *et al.* 1998, Song *et al.* 2007).

## **1.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### ***Geoquímica do carvão***

A Tabela 1.2 apresenta as concentrações de 15 constituintes químicos do carvão da área de estudo e os seus fatores de concentração (FC), os valores de Clarke e as concentrações químicas em carvões do sul do Brasil. Em comparação com a média crustal (Clarke), as concentrações de As do carvão da área de estudo foram muito elevadas (253 a  $2176 \text{ mg kg}^{-1}$ ), com FC acima de 100. Para o Cd e Pb os valores de FC variaram entre 3,1-35,5 e 14,7-42,5, respectivamente. Valores de FC levemente acima da unidade também foram observados para o Fe (2,5-15,9) e Zn (0,7-6,8). Para os demais elementos investigados, os valores de FC foram  $< 1$ .

As concentrações de As e Pb no carvão de Figueira foram muito superiores aos carvões de Criciúma (SC) e Candiota (RS) (Tabela 1.2). Em adição, as elevadas concentrações de As nas amostras de carvão de Figueira são notórias e comparáveis com outros estudos, como por exemplo, na Grã Bretanha (1254 mg kg<sup>-1</sup> (Gayer *et al.* 1999)), no Canadá (> 1400 mg kg<sup>-1</sup> (Van der Flier-Killer & Goodarzi 1991)), e na China (2226 mg kg<sup>-1</sup> (Dai *et al.* 2006)).

**Tabela 1.2.** Concentrações de alguns elementos (mg kg<sup>-1</sup> quando não especificada) nas amostras de carvão da área de estudo e seus fatores de concentração (FC). Valores de Clarke (média crustal) e concentrações em carvões de Criciúma (SC) e Candiota (RS).

	Carv-1	Carv-2	Carv-3	Carv-4	FC	Clarke <sup>a</sup>	Criciúma <sup>b</sup>	Candiota <sup>c</sup>
Al%	3,13	1,47	1,98	1,05	0,1 - 0,3	8,4	–	–
Ca%	2,1	0,06	0,17	0,42	0,01 - 0,4	5,3	–	–
Fe%	3,75	11,2	1,98	1,77	2,5 - 15,9	0,71	–	–
Mg%	0,19	0,02	0,11	0,03	0,01 - 0,06	3,2	–	–
S%	4,45	>10	2,96	3,11	–	–	–	–
As	381	2176	253	279	253 - 2176	1	35,1	9,85
Cd	0,3	0,75	3,48	0,69	3,1 - 35,5	0,09	2,6	0,1
Co	7,7	22,5	8,5	4,8	0,2 - 0,8	29	10,3	9,26
Cr	47	16	28	21	0,09 - 0,2	185	73	35,5
Cu	26,1	16,1	30,8	22,1	0,2 - 0,4	75	33,4	12,3
Mn	392	87	91	114	0,06 - 0,3	1400	–	214
Ni	15,8	24,6	24,9	20,6	0,1 - 0,2	105	24,1	15,5
Pb	135	340	119	118	14,7 - 42,5	8	49,6	14
Sr	100	106	51	15	0,06 - 0,4	260	56,3	78,7
Zn	54,4	97,4	544	175	0,7 - 6,8	80	474	75,4

<sup>a</sup> Taylor & McLennan (1985), <sup>b</sup> Pereira (1996), <sup>c</sup> Kalkreuth *et al.* (2006).

FC - fator de concentração.

(>) Valor acima do limite máximo de detecção do instrumento analítico.

### ***Geoquímica de drenagem ácida neutralizada com CaO***

A Tabela 1.3 mostra os parâmetros físico-químicos e as concentrações de constituintes químicos das amostras de água da área de estudo. A amostra A-1 (interior da mina 07) apresentou pH 3,2, Eh 625 mV, elevada condutividade (4850 µS/cm), e concentrações de 2969 mg L<sup>-1</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 83 mg L<sup>-1</sup> Al, 473 mg L<sup>-1</sup> Fe e 11,8 mg L<sup>-1</sup> Mn características típicas de DAM (Chon & Hwang 2000). O incremento substancial do pH (de 3,2 em A-1 para 4,6 em A-2) e decréscimo no Eh (de 625 para 445 mV) na DAM pós-tratamento com CaO condicionaram a diminuição nas concentrações de todos os elementos da água, exceto Ca, Mg e Sr que aumentaram (Tabela 1.3).

O incremento destes elementos em A-2 deve ser contribuição do agente neutralizante (CaO), um produto industrializado à partir de rochas calcárias da Bacia do Paraná. No momento em que a DAM (pH original de 3,2) recebeu a dosagem de CaO (início do processo de tratamento), o pH foi subitamente elevado a 11,1 (não mostrado na Tabela 1.3), o qual diminuiu significativamente para 4,6 (amostra A-2) após o tempo de residência do efluente nos dois tanques de decantação (~24 h em cada tanque). Após esse processo, embora a carga de componentes químicos tenha diminuído, as concentrações de alguns constituintes continuaram elevadas, como sugerem os níveis de Al (15,5 mg L<sup>-1</sup>), Fe (256 mg L<sup>-1</sup>), Mn (10,9 mg L<sup>-1</sup>) e Zn (10,9 mg L<sup>-1</sup>) na amostra A-2. A insuficiência de CaO no processo de neutralização da DAM pode ter contribuído para isso, como indica o elevado teor de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (2592 mg L<sup>-1</sup>) nesta amostra. É importante salientar que as concentrações deste íon são minimizadas pelo sistema de neutralização apenas quando o produto de solubilidade de CaSO<sub>4</sub> for excedido pela adição de cálcio (Akcil & Koldas 2006), o que parece não ter ocorrido de forma significativa neste caso.

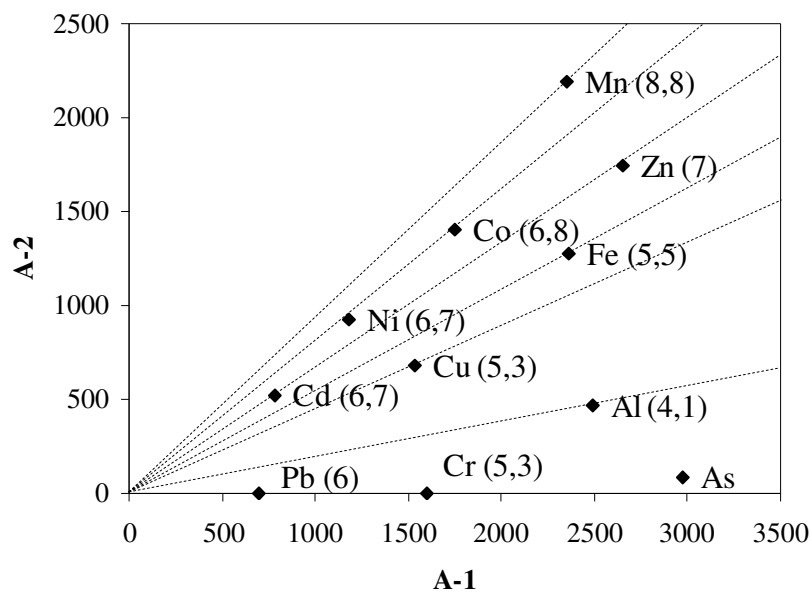
**Tabela 1.3.** Parâmetros físico-químicos e constituintes químicos das amostras de água (mg L<sup>-1</sup>, quando não especificado) da área de estudo.

	A-1	A-2	A-8	A-6	A-7	A-5	A-9
pH	3,2	4,6	6,4	10,8	7,3	6,2	4,1
Eh (mV)	625	445	316	296	394	412	580
Cond. (µS/cm)	4850	4130	2740	1770	210	180	1670
TDS	–	–	2951	1736	209	153	1787
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> *	–	–	0,004	128	0,023	0,0018	–
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	–	–	39	48,8	29,3	27,3	–
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2969	2592	1587	773	12,6	14,4	229
Al	83	15,5	0,07	0,63	0,16	0,05	4,69
As	0,33	0,01	<0,00006	<0,00006	0,001	0,001	0,004
Ca	368	682	498	285	8,56	5,18	54,5
Cd	0,06	0,04	0,01	<0,00001	<0,00001	<0,00001	0,002
Co	0,5	0,4	0,07	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,02
Cr	0,08	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Cu	0,09	0,04	0,003	0,001	0,002	0,002	0,001
Fe	473	256	17,8	<0,003	0,27	0,13	0,24
Mg	133	167	44,3	1,46	1,65	1,67	9,09
Mn	11,8	10,9	2,48	<0,001	0,05	0,07	0,46
Ni	1,24	0,97	0,16	0,002	0,001	0,001	0,03
Pb	0,01	<0,00001	<0,00001	<0,00001	0,0001	0,0004	0,007
Sr	2,9	3,49	1,72	0,86	0,04	0,03	0,26
Zn	16,6	10,9	1,53	<0,00002	0,01	0,01	0,47

\*Calculado com o programa GwCHART (Winston 2000).

(<) Valor abaixo do limite mínimo de detecção do instrumento analítico.

A Figura 1.3 apresenta a relação de alguns constituintes na DAM antes (A-1) e após o tratamento com CaO (A-2). Nota-se nesta figura uma forte relação entre a remoção de elementos e o pH de hidrólise de cada espécie química (considerou-se o principal estado de valência), o qual representa um valor específico de pH, acima do qual o elemento não é mais encontrado na forma solúvel (Licht 1998). Elementos como Cd, Co, Mn, Ni e Zn (pH de hidrólise entre 6,7 e 8,8) tiveram baixa remoção no processo de neutralização, ao passo que Al, As, Cr, Cu, Fe e Pb (pH de hidrólise entre 4,1 e 6, exceto As não fornecido) apresentaram expressiva taxa de remoção. O comportamento destes elementos sugere taxa de precipitação inversamente proporcional ao pH de hidrólise, embora outros fatores pudessem influenciar na remoção de metais e metalóides em solução. No caso do As (pH de hidrólise não documentado na literatura), os resultados de vários estudos (Bednard *et al.* 2005, Casiot *et al.* 2005, Andrade 2007) sobre a remoção deste metalóide de drenagens ácidas sugerem forte tendência de sua retenção em precipitados de oxi-hidróxidos de Fe, que acabam influenciando na sua mobilidade.



**Figura 1.3.** Concentrações de alguns elementos ( $\text{mg L}^{-1}$ ) nas amostras A-1 (DAM antes do tratamento) e A-2 (DAM pós o tratamento). Entre parênteses consta o pH de hidrólise para cada elemento (Levinson 1974), exceto As. Fatores de escala: Al (30 vezes a concentração em  $\text{mg L}^{-1}$ ); As (9000); Cd (13000); Co (3500); Cr (20000); Cu (17000); Fe (5); Mn (200); Ni (950); Pb (70000); Zn (160).

A Tabela 1.4 apresenta as concentrações totais de alguns elementos químicos na lama de decantação dos tanques do sistema de tratamento com CaO. Para alguns elementos (Co, Mn, Ni e Zn), as concentrações são maiores na lama de decantação do segundo tanque, em comparação com o primeiro tanque. Isto pode ser consequência da cinética de remoção destes constituintes da solução (maior pH de hidrólise, menor taxa de precipitação), como mostra a Figura 1.3. Por outro lado, elementos com maior facilidade de remoção da solução (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe e Pb; Figura 1.3) não apresentaram diferenças significativas nas concentrações da lama dos dois tanques, sugerindo continuidade no processo de precipitação no decorrer do sistema de neutralização.

**Tabela 1.4.** Concentração total de alguns elementos químicos ( $\text{mg kg}^{-1}$ , quando não especificada) para a lama do primeiro e do segundo tanque de decantação (amostras S2A e S2B, respectivamente).

Elementos	S2A	S2B
Al (%)	3,84	3,51
Ca (%)	3,77	5,22
Fe (%)	18,4	17,5
Mg (%)	2,36	3,33
As	394	306
Cd	8,9	12,1
Co	76,6	104
Cr	33	31
Cu	39,8	38,9
Mn	1603	2112
Ni	187	242
Pb	16,9	14,3
Sr	98	124
Zn	2837	3769

A entrada do efluente ácido (amostra A-2, pH 4,6) na rede de drenagem local (córrego da Mina) resultou em um novo sistema físico-químico, inicialmente com pH 6,4 (amostra A-8), e menores níveis (relativos à A-2) de Eh e dos constituintes químicos analisados (Tabela 1.3). Esta elevação do pH e decréscimo nas concentrações químicas na amostra A-8 (200 m à jusante do ponto de descarga da DAM) devem ser resultantes de diluição da DAM na drenagem natural, esta última com pH original de 6,7 (medido a 200 m à montante da descarga da DAM).

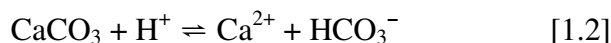
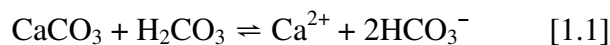
No córrego da Mina, 700 m à jusante do ponto de descarga do efluente ácido, ocorreu um aumento significativo do pH (10,8; amostra A-6). Neste ponto, comparados à amostra A-8, os níveis de metais dissolvidos na água são ainda menores, exceto Al. O incremento na concentração de Al (de  $0,07 \text{ mg L}^{-1}$  para  $0,63 \text{ mg L}^{-1}$ ), neste caso, é atribuído à lixiviação de minerais silicáticos sob condições alcalinas, as quais favoreceram a solubilização do metal. O



aumento do pH deve ser consequência da presença de níveis de calcário em subsuperfície (~10 m de profundidade), de acordo com dados de sondagem geológica na mina 07 (Figura 1.2). Assim, águas subterrâneas carbonatadas devem alimentar o córrego da Mina, especialmente à jusante do ponto A-8. A amostra de água subterrânea coletada em um poço à montante deste ponto (amostra A-9, Tabela 1.3) apresentou pH ácido (4,1), condições oxidantes (580 mV) e elevadas condutividade e concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Entretanto, baixas concentrações de metais e As foram encontradas nesta amostra.

### ***O sistema carbonático***

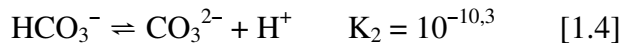
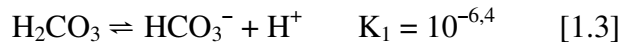
Os processos geoquímicos que influenciaram no comportamento das concentrações químicas no córrego da Mina podem ser entendidos como um complexo sistema que envolveu o CaO lançado durante o tratamento da DAM e as camadas de calcário locais. A relação entre as espécies de carbonato dissolvidas e o pH de um ambiente é muito clara. De acordo com Krauskopf (1967), sob condições naturais, a dissolução da calcita (principal componente do calcário) envolve usualmente ácidos fracos (e.g. equação 1.1), mas soluções ácidas fortes devem estar presentes em áreas com ocorrência de intemperismo de pirita (e.g. equação 1.2).



Pode ser observado nas equações 1.1 e 1.2 que os íons de  $\text{HCO}_3^-$  são originados de diferentes fontes: um tem origem na dissociação do  $\text{H}_2\text{CO}_3$  e o outro é formado pela reação de  $\text{H}^+$  do ácido com  $\text{CaCO}_3$ . Especialmente a equação 1.1 se processa em sistema aberto, onde o ácido carbônico está em equilíbrio com  $\text{CO}_2$  aquoso (dissolvido) que, por sua vez, está em equilíbrio com  $\text{CO}_2$  atmosférico (Sherlock *et al.* 1995). Na água subterrânea (sistema fechado), a equação 1.2 representa o principal tampão de pH (Morin & Cherry 1988) e pode ser um suprimento adicional de  $\text{HCO}_3^-$  para os sistemas fluviais.

Na área de estudo, o sistema carbonático parece predominar no tamponamento do pH no córrego da Mina. Este sistema de tamponamento, em geral, é complexo e envolve a transferência de carbono entre as fases sólida, líquida e gasosa (Sherlock *et al.* 1995). Em sistema aberto,

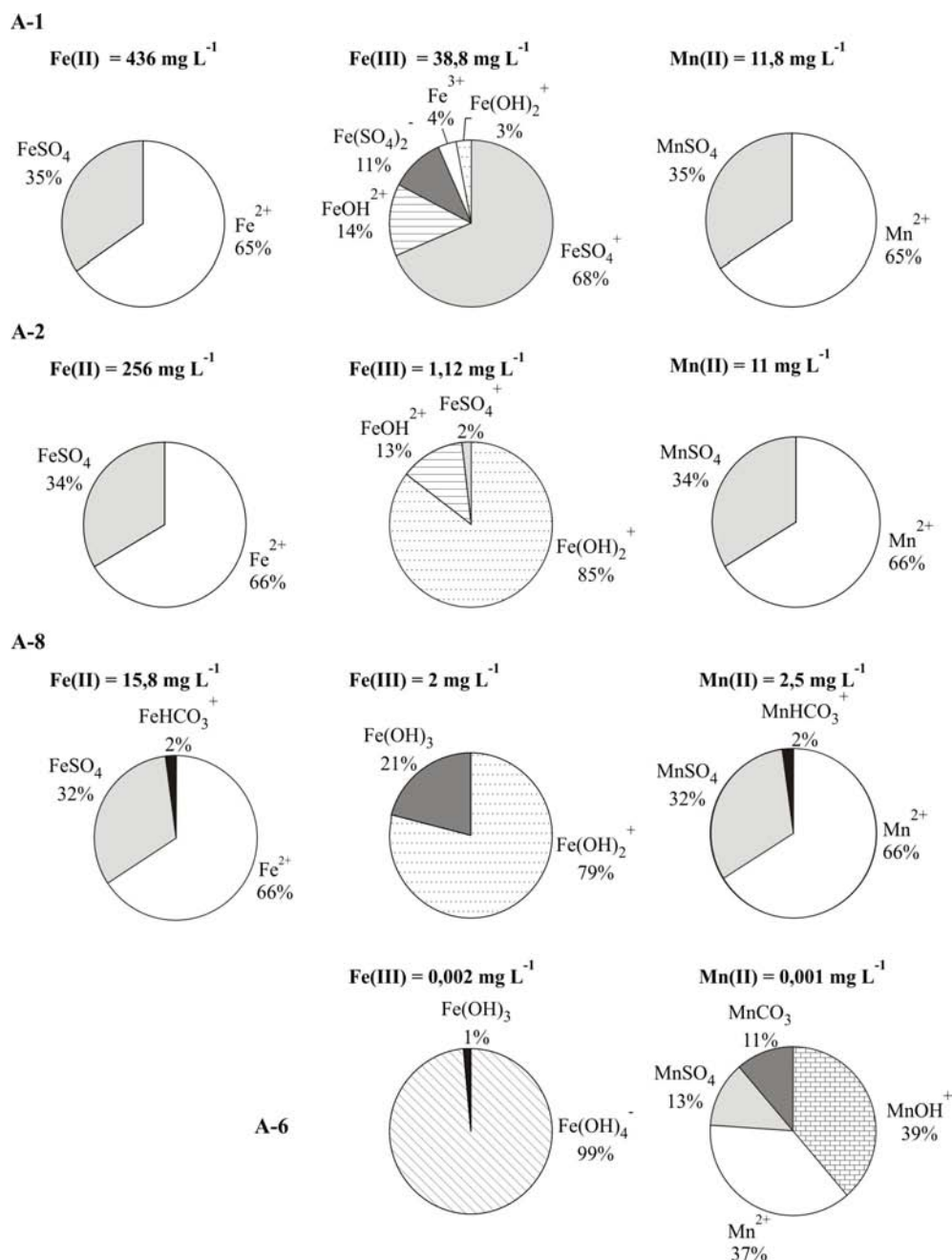
quando o dióxido de carbono interage com a água, ele dissolverá até que o estado de equilíbrio seja alcançado, com conseqüentes dissociações fortemente controladas pelo pH:



onde  $K_1$  e  $K_2$  representam constantes de dissociação. De acordo com a Lei de Ação das Massas, as espécies dominantes na solução serão  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $\text{pH} < 6,4$ ),  $\text{HCO}_3^-$  ( $6,4 < \text{pH} < 10,3$ ) e  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\text{pH} > 10,3$ ). Embora os sistemas naturais sejam mais complexos do que expressam as equações 1.1 à 1.4, as condições físico-químicas da água do córrego da Mina corroboram um sistema tampão predito pelas equações 1.3 e 1.4. O valor de pH de 6,4 na amostra A-8 corrobora o equilíbrio das atividades de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  e  $\text{HCO}_3^-$  e deve ser tamponado de acordo com a equação 1.3. O aumento do pH para 10,8 (amostra A-6) deve ser resultante de incrementos de  $\text{HCO}_3^-$  de águas subterrâneas que alimentam o córrego da Mina, até que as condições de equilíbrio entre  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  (em pH 10,3) sejam rompidas. Neste caso, o sistema se mostra tamponado possivelmente pela equação 1.4, onde em valores de pH acima de 10,3 ocorre a predominância da espécie  $\text{CO}_3^{2-}$  sobre a espécie  $\text{HCO}_3^-$  (Tabela 1.3).

### ***A eficiência na remoção de Mn da drenagem ácida***

Um dos problemas que têm sido encontrados em neutralização de DAM por meio de adição de CaO está relacionado com a deficiência na remoção de Mn (Sibrell *et al.* 2003). Na Tabela 1.3 observa-se que a diminuição na concentração de manganês ocorreu apenas quando a corrente ácida atinge o córrego da Mina, como mostram os valores de A-8 ( $2,48 \text{ mg L}^{-1}$ ) e A-6 ( $<0,001 \text{ mg L}^{-1}$ ) contra  $11,8 \text{ mg L}^{-1}$  na DAM original (A-1). A Figura 1.4 apresenta os resultados da modelagem geoquímica para as amostras de DAM e do córrego da Mina. As concentrações de Fe(II), Fe(III), Mn(II) e Mn(III) estão em  $\text{mg L}^{-1}$  e as respectivas espécies químicas estão em porcentagem.



**Figura 1.4.** Modelagem geoquímica para Fe e Mn. Concentrações de Fe(II), Fe(III), Mn(II) e Mn(III) estão em mg L<sup>-1</sup> e as respectivas espécies químicas estão apresentadas em porcentagem.

Nota-se que, nas amostras A-1, A-2 e A-8, predomina ferro e manganês na forma iônica (Fe<sup>2+</sup> e Mn<sup>2+</sup>). A diminuição na concentração de Fe(II) de 256 mg L<sup>-1</sup> (A-2) para 15,8 mg L<sup>-1</sup> (A-8) na Figura 1.4, contribuiu para a remoção de parte do Mn(II). Por outro lado, na amostra A-6 predomina Fe(III) na forma Fe(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>. Deste modo, os resultados de modelagem geoquímica mostraram que em pH extremamente alcalino (10,8; ponto A-6 do córrego da Mina) ocorreu

condições para a remoção eficaz do manganês, uma vez que acelerou a cinética de oxidação do ferro ferroso para férrico.

### ***Impacto da DAM em drenagem regional***

O impacto físico-químico das águas do córrego da Mina no rio Laranjinha, um dos principais da região, é pouco significativo. O elevado contraste entre as vazões destas drenagens ( $20 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  no rio Laranjinha (SUDERHSA 1997) versus à ordem de grandeza muito inferior do córrego da Mina, não medida neste estudo) deve contribuir para minimizar este impacto. No rio Laranjinha, o pH subiu de 6,2 (A-5, antes da confluência) para 7,3 (A-7) após a descarga das águas alcalinas (pH 10,8) do córrego da Mina. O incremento na concentração dos constituintes químicos no rio Laranjinha foi leve em relação ao Al, Ca e Fe. Este rio é a principal fonte de abastecimento de água no município de Figueira e, nos pontos de amostragem (à jusante da estação de captação de água), a maioria dos parâmetros físico-químicos analisados (e.g.  $\text{SO}_4^{2-}$ , As, Cd, Mn e pH) ficou abaixo dos padrões estabelecidos pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA nº 357/2005 ( $250 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ ,  $0,01 \text{ mg L}^{-1} \text{ As}$ ,  $0,001 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cd}$ ,  $0,1 \text{ mg L}^{-1} \text{ Mn}$  e pH no intervalo de 6 a 9). Por outro lado, o nível de Al nas águas do rio Laranjinha imediatamente após a confluência do córrego da Mina foi levemente superior ao estabelecido pela resolução acima, ( $0,16 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$  em A-7, contra  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  do CONAMA).

## **1.5. CONCLUSÕES**

Os resultados deste estudo mostraram que as concentrações de As são significativas no carvão das minas de Figueira (PR). Entretanto, os níveis deste metalóide e de outros metais (Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb) foram baixos na drenagem ácida de mina, em contraste com altas concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$ , Al, Fe, Mn e Zn. Os processos físico-químicos atuantes na neutralização da drenagem ácida com CaO são complexos, cujo pH de hidrólise de cada constituinte químico parece ser um fator determinante em sua precipitação. O sistema de tamponamento carbonático natural na área investigada, devido a presença de rochas calcárias, forneceu condições físico-químicas mais alcalinas e necessárias para a retirada de elementos dissolvidos, residuais do processo de neutralização com CaO (exceto Al). A modelagem geoquímica mostrou que a

remoção de Mn bivalente dissolvido ocorreu com eficiência apenas após a precipitação do ferro bivalente, em condições alcalinas extremas. Nestas condições, Al foi solubilizado de minerais silicáticos e incrementou seu nível de concentração nas águas fluviais.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro; à Carbonífera do Cambuí Ltda. pelo apoio logístico durante à amostragem de campo e aos professores B. R. Figueiredo e J. Enzweler pelas sugestões no manuscrito original.

## 1.6. REFERÊNCIAS

- Andrade R.P.de. 2007. *Controle da mobilidade geoquímica do arsênio em ambiente de drenagem ácida de mina*. Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 64 p.
- Akcil A. & Koldas S. 2006. Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *J. Cleaner Product.*, **14**: 1139-1145.
- Bednar A.J., Garbarino J.R., Ranville J.F., Wildeman T.R. 2005. *J. Geochem. Explor.*, **85**: 55-62.
- Blodau C. 2006. A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds. *Sci. Total Environ.*, **369**: 307-332.
- Campaner V.P., Spoladore A. 2007. O carvão do município de Figueira/PR: da mineração à utilização. In: *Estudos do complexo carboelétrico de Figueira*. Ed. Cubo Multimídia, São Paulo, CD-ROM, ISBN: 978-85-60064-03-8, pp.: 1-80.
- Casiot C., Lebrun S., Morin G., Bruneel O., Personné J.C., Elbaz-Poulichet F. 2005. Sorption and redox processes controlling arsenic fate and transport in a stream impacted by acid mine drainage. *Sci. Total Environ.*, **347**: 122-130.
- Chon H.T. & Hwang J.H. 2000. Geochemical characterists of the acid mine drainage in the water system in the vicinity of the Dogye coal mine in Korea. *Environ. Geochem. Health*, **22**: 155-172.

- Christanis K., Georgakopoulos A., Fernández-Turiel J.L., Bouzinos A. 1998. Geological factors influencing the concentration of trace elements in the Philippi peatland, eastern Macedonia, Greece. *Int. J. Coal Geol.*, **36**: 295-313.
- Concas A., Ardaou C., Cristini A., Zuddas P., Cao G. 2006. Mobility of heavy metals from tailings to stream waters in a mining activity contaminated site. *Chemosphere*, **63**: 244-253.
- Dai S., Zeng R., Sun Y. 2006. Enrichment of arsenic, antimony, mercury, and thallium in a Late Permian anthracite from Xingren, Guizhou, Southwest China. *Int. J. Coal Geol.*, **66**: 217-226.
- Cravotta III C.A., Trahan M.K. 1999. Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. *Appl. Geochem.*, **14**: 581-606.
- Flues M., Hama P., Fornaro A. 2003. Avaliação do nível da vulnerabilidade do solo devido à presença de termelétrica a carvão (Figueira, Pr-Brasil). *Quím. Nova*, **26**: 479-483.
- Fungaro D.A. & Izidoro J. de C. 2006. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. *Quím. Nova*, **29**: 735-740.
- Gayer R.A., Rose M., Dehmer J., Shao L.Y. 1999. Impact of sulphur and trace element geochemistry on the utilization of marine-influenced coal-case study from South Wales Variscan foreland basin. *Int. J. Coal Geol.*, **40**: 151-174.
- Gazea B., Adam K., Kontopoulos A. 1996. A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. *Miner. Eng.*, **9**: 23-42.
- Hallberg K.B., Johnson D.B. 2005. Biological manganese removal from acid mine drainage in constructed wetlands and prototype bioreactors. *Sci. Total Environ.*, **338**: 115-124.
- Hammarstrom J.M., Sibrell P.L., Belkin H.E. 2003. Characterization of limestone reacted with acid-mine drainage in a pulsed limestone bed treatment system at the Friendship Hill National Historical Site, Pennsylvania, USA. *Appl. Geochem.*, **18**: 1705-1721.
- Jardim W.F. & Fadini P.S. 2000. Storage of natural water samples for total and reactive mercury analysis in PET bottles. *The Analyst*, doi: 10.1039/a909623j.
- Kalin M., Fyson A., Wheeler W.N. 2006. The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage. *Sci. Total Environ.*, **366**: 395-408.
- Kalkreuth W., Holz M., Kern M., Machado G., Mexias A., Silva M.B., Willett J., Finkelman R., Burger H. 2006. Petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 1. Santa

- Terezinha, Leão-Butiá and Candiota Coalfields, Rio Grande do Sul, Brazil. *Int. J. Coal Geol.*, **68**: 79-116.
- Krauskopf K.B. 1967. *Introduction to Geochemistry*. McGraw-Hill, New York, 721 pp.
- Levinson A.A. 1974. *Introduction to Exploration Geochemistry*. Illinois, Applied Publishing, 614 pp.
- Licht O.A.B. 1998. *Prospecção geoquímica: princípios, técnicas e métodos*. CPRM, Rio de Janeiro, 236 pp.
- Maree J.P., du Plessis P., van der Walt C.J. 1992. Treatment of acidic effluents with limestone instead of lime. *Water Sci. Technol.*, **26**: 345-355.
- Maree J.P. & du Plessis P. 1994. Neutralization of acid effluents with limestone. *Water Sci. Technol.*, **29**: 285-296.
- Merkel B.J. & Friedrich P.B. 2002. *Grundwasserchemie: Praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme*. Springer, 219 pp.
- Morin K.A. & Cherry J.A. 1988. Migration of acidic groundwater seepage from uranium-tailings impoundments, 3. Simulation of the conceptual model with application to seepage area A. *J. Contam. Hydrol.*, **2**: 323-342.
- Nordstrom D.K. & Wilde F.D. 1998. *Reduction-Oxidation Potential (Electrode Method)*. U.S. Geological Survey, TWRI, book 9, 20 pp.
- Pampêo M.L.M., Moschini V.C., Alexandre N.Z., Santo E. 2004. Qualidade da água em região alterada pela mineração de carvão na microbacia do rio Fiorita (Siderópolis, Estado de Santa Catarina, Brasil). *Biol. Sci.*, **26**: 125-136.
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. 1999. User's guide PHREEQC - A computer program for speciation, reaction-path, 1D-transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water - Resources Investigations Report. (<http://water.usgs.gov/software>).
- Pereira W.C. 1996. *Aspectos ambientales relacionados con los elementos trazas del carbón usado para la deneración de energía eléctrica em Brasil*. Tese PhD, Universidade de Barcelona, Espanha.
- Potgieter-Vermaak S.S., Potgieter J.H., Monama P., Van Grieken R. 2006. Comparison of limestone, dolomite and fly ash as pré-treatment agents for acid mine drainage. *Miner. Eng.*, **19**: 454-462.

- Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA nº 357/2005). Disponível em <<http://www.mma.gov.br>>. Acessado em 12/08/2007.
- Santomartino S. & Webb J.A. 2007. Estimating the longevity of limestone drains in treating acid mine drainage containing high concentrations of iron. *Appl. Geochem.*, **22**: 2344-2361.
- Sherlock E.J., Lawrence R.W., Poulin R. 1995. On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals. *Environ. Geol.*, **25**: 43-54.
- Shuqair S.M.S. 2002. *Estudo da contaminação do solo e água subterrânea por elementos tóxicos originados dos rejeitos das minas de carvão de Figueira no Estado do Paraná*. Tese de doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo.
- Sibrell P.L., Watten B., Boone T. 2003. Remediation of acid mine drainage at the friendship hill national historic site with a pulsed limestone bed process. *In: Hydrometallurgy - Fifth International Conference in Honor of Professor Ian Ritchie, v. 2, Electrometallurgy and Environmental Hydrometallurgy*, 1823-1838.
- Sikora F.J., Behrends L.L., Brodie G.A., Taylor H.N. 2000. Design criteria and required chemistry for removing manganese in acid mine drainage using subsurface flow wetlands. *Water Environ. Res.*, **72**: 536-544.
- Soares E.R., Mello J.W.V. de, Schaefer C.E.G.R, Costa L.M.da. 2006. Seção IX-poluição do solo e qualidade ambiental: cinza e carbonato de cálcio na mitigação de drenagem ácida em estéril de mineração de carvão. *R. Bras. Ci. Solo*, **30**: 171-181.
- Song D., Qin Y., Zhang J., Wang W., Zheng C. 2007. Concentration and distribution of trace elements in some coals from Northern China. *Int. J. Coal Geol.*, **69**: 179-191.
- SUDERHSA. 1997. *Qualidade das águas interiores do Estado do Paraná (1987-1995)*. SUDERHSA: Curitiba, 257 pp.
- Stumm W., Morgan J.J. 1981. *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*, John Wiley: New York, 780 pp.
- Taylor S.R., McLennan S.M. 1985. *The continental crust: its composition and evolution*, Blackwell Scientific Publ., Oxford: England, 312 pp.
- Van der Flier-Killer E., Goodarzi F. 1991. Geological controls on major and trace elements characteristics Cretaceous coals of Vancouver Island Canada. *Bull. Geol. Soc. France*, **162**: 255-265.



Winston R.B. 2000. Graphical User Interface for MODFLOW, Version 4: U.S. Geological Survey Open-File Report 00-315, 27 p.

## 2. GEOQUÍMICA DE ÁGUAS E SEDIMENTOS NA REGIÃO DE FIGUEIRA (PR): IMPACTOS DE ATIVIDADES DE MINERAÇÃO DE CARVÃO

### 2.1. INTRODUÇÃO

Em áreas de mineração de carvão e de alguns metais (e.g. Au, Cu e Ni), a drenagem ácida de mina (DAM) pode afetar as características naturais dos sistemas hidrológicos-sedimentares das bacias de drenagens. A DAM é gerada durante os processos de mineração, onde uma variedade de minerais de sulfetos é exposta à quantidade elevada de ar e água em ambiente oxidante e não alcalino (Chon & Hwang 2000). A mineralogia das rochas explotadas, o tipo e a quantidade do sulfeto oxidado condicionam os níveis de contaminação por metais associados com DAM, e são específicos de cada ambiente (Akcil & Koldas 2006). As principais características desta solução ácida são baixo valor de pH (~ 1-4), concentrações de metais dissolvidos e elevadas concentrações de Fe e  $\text{SO}_4^{2-}$ , ambos resultantes da oxidação especialmente da pirita ( $\text{FeS}_2$ ), o sulfeto mais comum (Cravotta & Trahan 1999, Bednar *et al.* 2005, Blodau 2006).

A dispersão de metais em rios impactados por drenagem ácida pode ser em solução ou em associação com colóides. Porém, esta dispersão depende das características químicas particulares das águas e da permanência destas em estado de equilíbrio (Miller 1997). Os principais fatores na DAM que podem afetar drenagens naturais são a carga de metais tóxicos, a acidez e os processos de sedimentação. Estes fatores podem ser controlados pela capacidade de tamponamento e diluição das águas receptoras de drenagem ácida (Gray 1997). O efeito tampão resulta da capacidade de uma solução em absorver considerável concentração de  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$ , de modo que o valor de pH não muda significativamente (Krauskopf 1967). Desta forma, rios com baixa capacidade tampão são mais afetados, se comparados com sistemas bem tamponados, onde o impacto pode ser mais restrito. A transferência de metais da água para sedimentos ocorre geralmente por precipitação ou adsorção em minerais, sob condições particulares de pH e Eh (Sandén *et al.* 1997, Achterberg *et al.* 2003). Os sedimentos representam, portanto, um compartimento de retenção de elementos traço (Förstner & Wittman 1981). Substratos geoquímicos de oxi-hidróxidos de Fe e Mn, argilominerais e matéria orgânica são os principais retentores de metais, devido à alta superfície específica e alta capacidade de troca catiônica

(Horowitz 1991). Por outro lado, o acúmulo de metais por estes substratos pode alcançar níveis muito elevados e processos de desorção podem ocorrer, gerando perigo de incorporação por organismos vivos, conforme tem sido reportada em literatura recente (Stecko & Bendell-Young 2000, Bendell-Young *et al.* 2002).

O Brasil tem uma produção significativa de carvão mineral com as maiores reservas localizadas no Rio Grande do Sul ( $28,8 \times 10^9$  t), Santa Catarina ( $3,4 \times 10^9$  t) e Paraná ( $100 \times 10^6$  t) (Nascimento 2002). Estas reservas são destinadas, em sua grande parte, para uso energético, com a participação de 2,3% na matriz energética brasileira (Borba 2005). Com a necessidade de ampliar a oferta de energia do país, as termelétricas a carvão podem ser uma alternativa interessante. Entretanto, a viabilidade de sua aplicação requer uma avaliação de custo/benefício do ponto de vista econômico e ambiental.

Prévios estudos têm mostrado que os rejeitos da mineração de carvão são caracterizados por altas concentrações de metais (e.g. Cd, Co, Cu, Ni, Pb e Zn) susceptíveis à lixiviação de águas infiltradas (Caboi *et al.* 1993, Fanfani *et al.* 1997, Concas *et al.* 2006). Os rejeitos são originados nas plantas de beneficiamento durante processos de fracionamento, separação e limpeza do carvão. Os resíduos carboníferos constituem-se de rochas sedimentares fragmentadas e carvão de baixa qualidade (Gaivizzo 2002), onde a presença de sulfetos (principalmente  $\text{FeS}_2$ ) é comum. Em períodos de intensa precipitação pluviométrica, estes rejeitos liberam para as águas correntes (superficiais) e/ou subterrâneas elevadas concentrações de Fe, sulfatos e metais tóxicos solubilizados de sulfetos e de outros minerais (Spotts & Dollhopf 1992).

Os estudos sobre drenagens ácidas são recentes no Brasil, e o problema tem sido reportado em minas de carvão do sul do país. Pampêo *et al.* (2004), por exemplo, demonstraram baixos valores de pH e elevados níveis de condutividade, Eh, sólidos totais dissolvidos,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Al, Ca, Fe, Mg e Mn em águas fluviais da Bacia Hidrográfica Fiorita (Siderópolis - SC). Essas características foram atribuídas à exposição de rejeitos de mineração de carvão. Lima *et al.* (2001) estudaram a geoquímica de Cu e Pb no rio Tubarão (SC), por meio de extração sequencial, e demonstraram a relação de altos teores destes metais entre os sedimentos e os rejeitos da mineração do carvão. Gaivizzo (2002) apontaram um elevado potencial para os rejeitos carboníferos do Rio Grande do Sul, em liberar Fe, Mn, Ni, Pb, S e Zn em água de lixiviação destes materiais. Na região de Figueira (PR), Flues *et al.* (2003) discutiram a ocorrência de chuvas ácidas relacionadas às atividades carboníferas locais, enquanto Fungaro &

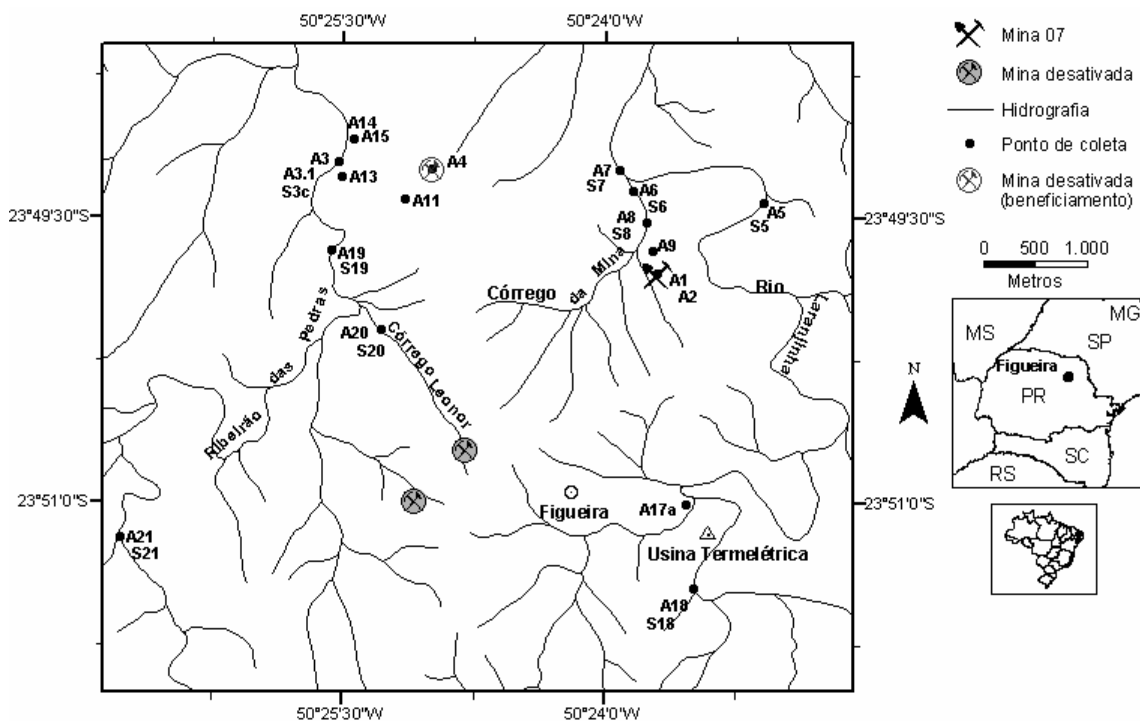
Izidoro (2006) estudaram a neutralização de DAM de mina de carvão pelo processo de troca iônica. Estes últimos autores utilizaram zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão da própria região. Em adição, Shuqair (2002) discutiu a contaminação da água subterrânea por elementos tóxicos de rejeitos da mineração carbonífera nesta região. Com jazidas exploradas desde a década de 1940, a região de Figueira (PR) representa um dos exemplos brasileiros de atividades carboníferas, cujos estudos sobre o seu impacto na paisagem geoquímica local têm sido pouco desenvolvidos.

O presente trabalho avaliou as características geoquímicas de drenagens ácidas em área com minas de carvão (em atividade e abandonadas) e com depósitos de rejeito, e suas conseqüências na composição química de águas superficiais, subterrâneas e de sedimentos de corrente da região de Figueira (PR).

## **2.2. ÁREA DE ESTUDO**

A área de estudo localiza-se no município de Figueira, nordeste do Estado do Paraná (Figura 2.1). A exploração do minério ocorreu tanto a céu aberto quanto de forma subterrânea. Atualmente, há apenas uma mina de carvão em atividade (mina 07, subterrânea), onde medidas de contenção da DAM têm sido aplicadas por meio de neutralização da drenagem ácida com CaO. O efluente deste processo é drenado para o córrego da Mina, tributário do rio Laranjinha (Figura 2.1), sendo este último a principal fonte de abastecimento de água do município de Figueira, o qual utiliza também água subterrânea.

Por outro lado, há várias outras minas desativadas na região, as quais somam dezenas de quilômetros de túneis e escavações de superfície, todos preenchidos por águas. As instalações do beneficiamento foram implantadas nas imediações de uma mina subterrânea desativada, onde são produzidos em média 619,4 t diárias de rejeito (Campaner & Spoladore 2007). Devido ao acúmulo de rejeito, implantou-se na década de 1990 um sistema de controle para o seu depósito. O sistema adotado consiste basicamente de pátios com uma base de argila compactada, sobre a qual se dispõem camadas de rejeitos da mineração alternadas com novas camadas de argila, todas compactadas. Sistemas de drenagens (controle da infiltração de águas pluviais) e taludes (proteção contra ventos) completam o modelo. Recobrimentos com solo e vegetação da própria região são aplicados na etapa final do processo (controle de erosão).



**Figura 2.1.** Localização dos pontos de amostragem de águas e sedimentos na área de estudo.

## 2.3. MATERIAIS E MÉTODOS

### *Amostragem e preparação das amostras*

A amostragem foi realizada em setembro de 2006 (estação seca). A localização das amostras encontra-se na Figura 2.1. Durante a coleta das amostras de águas, parâmetros físico-químicos foram medidos com os equipamentos, previamente calibrados, Horiba U10 (sólidos totais dissolvidos e temperatura), Digimed DM-3 (pH e Eh) e Digimed DM-2 (condutividade). As medidas de redox foram realizadas com eletrodo combinado de platina e as de pH, com eletrodo combinado de vidro. Em ambos os casos, o eletrodo de referência foi Ag:AgCl ([KCl] = 3 mol/L). Os resultados de Eh medidos foram recalculados para o potencial padrão do hidrogênio (*Standard hydrogen electrode-SHE*), utilizando a seguinte equação:

$$Eh_{SHE} = Eh_{medido} + 209 - 0,7 (t - 25 \text{ } ^\circ\text{C}) \text{ mV}$$

onde, 209 (mV) é o potencial do eletrodo de referência, relativo ao *SHE*, e 0,7 é um fator de correção, função da temperatura de aquisição do Eh (Nordstrom & Wilde 1998). Imediatamente

após a coleta, a água foi filtrada em membrana de acetato de celulose Millipore<sup>®</sup>, com poros de 0,22 µm, para posteriores análises de cátions e ânions. Apenas as amostras para análises de cátions foram estabilizadas, utilizando HNO<sub>3</sub> Merck<sup>®</sup> suprapuro (1% v/v) (Concas *et al.* 2006). Todas as amostras foram mantidas sob refrigeração a 4 °C, até às análises em laboratório.

Nos mesmos locais de coleta de águas, sedimentos ativos de corrente foram amostrados (~ 3,0 kg) com pá plástica a profundidades de até 3 cm. Em laboratório, as amostras foram homogeneizadas, secadas em estufa a 40 °C, quarteadas e uma alíquota de 200 g, peneirada em malha de nylon em sistema mecânico de vibração (RO-TAP), para a separação da fração analítica < 63 µm. Esta fração foi adotada na quantificação dos elementos de interesse por minimizar a diluição química provocada pela fração areia (Villaescusa-Celaya *et al.* 2000).

### ***Análises químicas***

A alcalinidade, representada pelo ânion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, foi medida em águas superficiais, imediatamente após a coleta, por titulação de 100 mL da amostra, usando como indicador azul de bromocresol e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,16 N) como reagente. Nas amostras de águas, os ânions Cl<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> foram determinados por cromatografia de íons, no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da UNICAMP. Diferentes técnicas foram empregadas nas análises dos cátions, realizadas no Laboratório da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN, Poços de Caldas - MG). Alumínio, Ca, Fe, Mg, Co, Cr, Mn, Ni e Zn foram determinados por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES), As, Cu, K, Na por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e Cd e Pb por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS). Medidas de controle de qualidade analítica incluíram duplicatas de amostras, materiais de referência internos e amostras tipo branco. Nos dois primeiros procedimentos, as diferenças percentuais relativas entre os resultados esperados e os encontrados foram inferiores a 15% e no branco, as respostas foram sempre abaixo do limite de detecção do instrumento empregado.

A determinação total de Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn foi realizada na fração silte-argila de sedimentos por ICPMS no *ACME Analytical Laboratories*, Vancouver - Canadá, após digestão a quente de 0,25 g da amostra em solução multi-ácida (HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, HF, HCl). Para o controle da qualidade analítica, material de referência (LKSD3-

CANMET) e duplicatas de amostras de sedimentos foram analisadas e apresentaram diferenças percentuais relativas inferiores a 15%.

### ***Tratamento dos dados***

A classificação química das águas superficiais foi obtida por meio do diagrama de Piper, de acordo com o programa GwCHART (Winston 2000). As anomalias geoquímicas nos sedimentos de superfície foram avaliadas por coeficientes de variação (CV) e fatores de enriquecimento (FE). O coeficiente de variação ( $CV = \text{desvio padrão} / \text{média}$ ) fornece a dispersão dos dados geoquímicos entre diferentes amostras (Licht 1998). Para valores de  $CV < 0,3$  a distribuição é, em geral, normal ou muito aproximadamente normal (resultados mais homogêneos) e sugere ausência de anomalias. Valores de  $CV > 0,8$  a distribuição é fortemente assimétrica (heterogeneidade nos dados) e sugere anomalias geoquímicas mais significativas (Licht 1998). No entanto, demonstrações na literatura mostram que valores de CV entre 0,4 e 0,7 não permitem qualquer conclusão sobre a distribuição dos dados (Koch & Link 1971).

Fator de enriquecimento (FE) dos elementos de interesse foi calculado com base em Gresens (1967):

$$FE = (C_i/C_R)_{\text{amostra}} / (C_i/C_R)_{\text{background}}$$

Este fator quantifica a concentração do elemento de interesse ( $C_i$ ) na amostra, em relação ao background geoquímico, cujas heterogeneidades litogênicas (efeitos de variações granulométricas e mineralógicas) são minimizadas com o elemento normalizador ( $C_R =$  concentração do elemento de referência). Dentre os elementos comumente empregados como normalizadores, optou-se pelo Al por apresentar distribuição uniforme entre as amostras analisadas ( $CV < 0,3$ ), além de ser utilizado rotineiramente em outros estudos (Cardoso *et al.* 2001, Hortellani *et al.* 2007). As amostras de background adotadas foram da própria área de estudo, situadas à montante dos locais com atividades de mineração.

## 2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### *Características geoquímicas das águas*

Os parâmetros físico-químicos e concentrações de constituintes químicos em drenagens ácidas estão presentes na Tabela 2.1. Na área de estudo as drenagens ácidas são geradas tanto em galerias de extração do minério (A-1) como em depósitos de rejeito (A-3.1 e A-15), com pH entre 3,2 e 4,1. Estas soluções ácidas são caracterizadas por concentrações significativas de  $\text{SO}_4^{2-}$  e Fe, resultantes especialmente da oxidação da pirita ( $\text{FeS}_2$ ), e de elementos como Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr e Zn lixiviados das camadas de rochas encaixantes (arenitos, siltitos, folhelhos e calcários), como também do próprio carvão.

**Tabela 2.1.** Parâmetros físico-químicos e concentrações de elementos em amostras de drenagens ácidas original e tratada com CaO na área de estudo. Concentrações em  $\text{mg L}^{-1}$ , quando não especificado.

	DAM mina 07	DAM tratada	DAM depósitos de rejeito	
	A-1	A-2	A-3.1	A-15
pH	3,2	4,6	3,3	4,1
Eh (mV)	625	445	–	478
Cond. ( $\mu\text{S/cm}$ )	4850	4130		10190
TDS	–	–	–	8902
$\text{Cl}^-$	2,2	2,2	31	27,6
$\text{SO}_4^{2-}$	2969	2592	9100	8713
Al	95,5	21,3	458	301
As	0,33	0,002	0,68	0,25
Ca	335	525	398	443
Cd	0,11	0,06	0,04	0,03
Co	0,15	0,22	<0,05	<0,05
Cr	0,07	<0,02	0,05	0,05
Cu	0,08	0,03	0,03	0,04
Fe	631	294	1937	2393
K	3,9	4,3	22,1	40
Mg	127	136	417	307
Mn	12,8	9,55	40,4	31,7
Na	78	83	485	465
Ni	1,13	0,86	1,22	1,04
Pb	0,001	0,0003	0,001	0,001
Zn	22,3	12,6	161	139

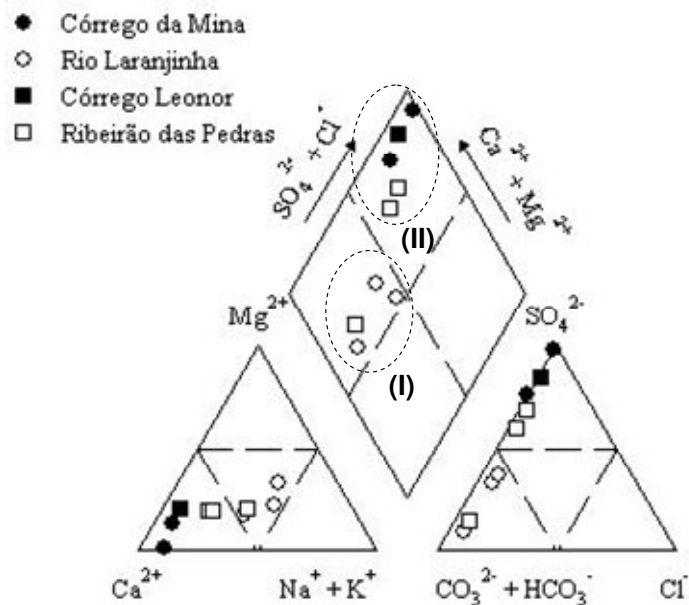
(<) Valor abaixo do limite mínimo de detecção dos instrumentos analíticos.

A drenagem ácida do interior da mina 07 recebe tratamento com CaO em superfície antes de ser descartada em drenagem natural. A amostra A-2 revelou que após o tratamento



ocorreu pouca elevação no pH, relativo á A-1, e a permanência de constituintes químicos em solução, principalmente o ânion  $\text{SO}_4^{2-}$  e alguns metais como Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn (Tabela 2.1). As drenagens ácidas das pilhas de rejeito apresentaram as maiores concentrações de constituintes químicos analisados, com destaque para o As ( $0,68 \text{ mg L}^{-1}$  e  $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ ). Isto pode ser devido ao maior contato das águas de infiltração com o material fragmentado das pilhas de rejeito (maior área superficial das partículas).

A composição química das amostras de águas superficiais está representada no diagrama de Piper (Figura 2.2). Em geral, a interferência das drenagens ácidas na composição química dos rios da área de estudo é pouco significativa. Águas do tipo sulfatadas cálcicas foram classificadas para o córrego da Mina, córrego Leonor e parte do ribeirão das Pedras. Em adição, águas bicarbonatadas cálcicas ocorreu no rio Laranjinha e, em parte, ribeirão das Pedras. As amostras consideradas no presente estudo podem ser separadas em dois campos, conforme a Figura 2.2. O campo I representa amostras afastadas dos focos de DAM e devem revelar composições químicas decorrentes dos processos intempéricos das litologias regionais. Em contraste, o campo II mostra composições de águas cuja influência de DAM parece óbvia, tanto pela posição do ponto de amostragem como pelos valores elevados de  $\text{SO}_4^{2-}$ , freqüentes nestas soluções ácidas.



**Figura 2.2.** Classificação das águas superficiais da área de estudo pelo diagrama de Piper (Winston 2000). Os campos I e II referem-se às águas com menor (ausência) ou maior influência de drenagens ácidas de mina, respectivamente.

Os parâmetros físico-químicos e as concentrações de alguns elementos nas amostras de águas superficiais que circundam as áreas da atual mina de carvão (córrego da Mina e rio Laranjinha), e das pilhas de rejeito e antigas minas de carvão (ribeirão das Pedras e córrego Leonor, respectivamente) são mostrados na Tabela 2.2. Os valores de pH das amostras de águas superficiais indicaram ausência de acidez decorrente de drenagens ácidas da região, embora teores elevados de sólidos totais dissolvidos (TSD) tenham sido encontrados nas amostras A-8, A-6 e A-20. Isto foi consequência especialmente dos elevados teores de  $\text{SO}_4^{2-}$ , notórios nos pontos de amostragem mais próximos dos focos de contaminação.

**Tabela 2.2.** Parâmetros físico-químicos e constituintes químicos das amostras de águas superficiais ( $\text{mg L}^{-1}$ , quando não especificado) da área de estudo.

	Córrego da Mina		Rio Laranjinha			Ribeirão das Pedras			Córrego Leonor
	A8	A6	A7	A5	A18	A3	A19	A21	A20
pH	6,4	10,8	7,3	6,2	7,2	6	7,1	6,6	6,8
Eh (mV)	316	296	394	412	417	420	427	425	411
Cond. ( $\mu\text{S/cm}$ )	2740	1770	210	180	129	261	220	271	1820
TDS	2951	1736	209	153	121	255	542	283	1952
$\text{Cl}^-$	1,8	1,1	1,7	2,2	1,4	2,8	2,5	2,4	18
$\text{HCO}_3^-$	39	49	29	27	29	39	49	49	215
$\text{SO}_4^{2-}$	1587	773	12,6	14,4	2,3	75	62	6,8	994
Al	0,07	1,7	0,27	0,24	0,4	0,42	0,33	0,41	1,2
As	<0,0006	0,0007	0,0013	0,0007	<0,0006	0,0008	0,0008	<0,0006	0,0018
Ca	446	256	6,9	3,4	635	24,6	21,4	9	307
Cd	0,014	0,005	0,0008	0,004	0,004	0,005	0,004	0,003	0,0007
Co	0,06	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cr	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Cu	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Fe	20,3	12,4	<0,05	<0,05	<0,05	4,8	<0,05	0,11	4,87
K	4	2,9	4	4,3	20,8	6	5	4,4	10,7
Mg	44	1,2	1,5	1,4	521	4,7	4,2	2,4	50
Mn	2,3	0,05	0,07	<0,05	<0,05	0,87	0,59	0,05	31,8
Na	52	34	3,5	3,1	1271	6,4	6,4	5,9	33
Ni	0,16	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08
Pb	0,0013	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	0,0007	0,0004	<0,0003	0,0005
Zn	3,8	3,6	<0,2	0,3	<0,2	0,19	<0,2	<0,2	0,07

(<) Valor abaixo do limite mínimo de detecção dos instrumentos analíticos.

Na área da atual mina de carvão a amostra A-8 no córrego da Mina (~200 m do ponto de descarga da DAM tratada com CaO) apresentou os maiores níveis de constituintes químicos analisados (Tabela 2.2). Alguns destes constituintes químicos (Fe>Mn>Zn>Cd>Ni~SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>Co) excederam levemente os padrões brasileiros de qualidade para águas superficiais (CONAMA nº 357/2005). Na evolução das águas deste córrego (amostra A-6 a 700 m do ponto de descarga da DAM tratada), a solubilidade dos constituintes químicos é ainda menor, devido ao incremento do pH para 10,8 (valor pontual). Por outro lado, análises de amostras de água superficial de abastecimento público municipal (rio Laranjinha, A-7, A-5 e A-18) revelaram pH entre 6,2 e 7,3 e baixas concentrações de todos os componentes dissolvidos analisados.

No ribeirão das Pedras, a amostra com níveis significativos de constituintes químicos foi A-3 (Tabela 2.2), localizada à jusante dos depósitos de rejeito. Neste ponto, concentrações de Al, Cd, Fe, Mn e Zn se destacam por estarem acima dos padrões de qualidade recomendados pelo CONAMA. Para as demais amostras do ribeirão das Pedras (A-19 e A-21) as concentrações destes constituintes são baixas, devido à localização mais distante das áreas com pilhas de rejeito e minas de carvão abandonadas. Entretanto, a influência de minas de carvão abandonadas na composição química das águas do córrego Leonor (no ponto A-20) parece evidente pelas elevadas concentrações de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Al, Fe e Mn (Tabela 2.2), as quais estão levemente acima dos padrões nacionais de qualidade.

A Tabela 2.3 apresenta os parâmetros físico-químicos e concentrações de alguns elementos nas amostras de águas subterrâneas, coletadas em alguns poços de monitoramento (piezométricos) das atividades de mineração da área de estudo. Dentre os poços próximos às áreas com atividades de mineração, o maior valor de pH (5,5) encontrado foi referente à água coletada em uma mina subterrânea desativada (amostra A-4). As águas subterrâneas amostradas à jusante dos depósitos de rejeito (A-11, A-13 e A-14) apresentaram os mesmos intervalos de pH e concentrações químicas encontrados nas drenagens ácidas das referidas pilhas (A-3.1 e A-15, Tabela 2.1). As concentrações significativas de constituintes químicos nestas amostras de águas subterrâneas podem ser atribuídas ao processo de infiltração de águas pluviais nos depósitos de rejeito. Ao contrário, na amostra A-9 (poço à jusante das atividades de extração de carvão), as concentrações dos elementos químicos foram muito inferiores àquelas da drenagem ácida amostrada no interior da mina 07. Isto pode ser conseqüência de pouca ou nenhuma influência das atividades mineiras, situação esta extensiva à amostra de água subterrânea do poço de

abastecimento público municipal (A-17a, à montante das atividades de mineração), como revelaram os baixos níveis de concentração química e pH próximo à neutralidade.

**Tabela 2.3.** Parâmetros físico-químicos e concentrações de elementos químicos nas amostras de águas subterrâneas ( $\text{mg L}^{-1}$ , quando não especificado) de poços piezométricos da área de estudo.

	A9	A4	A11	A13	A14	A17a
pH	4,1	5,5	3,9	3,1	3,2	7,5
Eh (mV)	580	241	693	767	569	347
Cond. ( $\mu\text{S/cm}$ )	1671	–	1200	2580	11190	1239
TDS	1787	–	–	2537	11150	1430
$\text{Cl}^-$	1,6	117	0,35	0,62	27,5	18,8
$\text{SO}_4^{2-}$	229	9939	603	1584	12182	146
Al	5,21	28,4	5,6	55,2	358	0,14
As	<0,0006	0,48	<0,0006	<0,0006	0,89	<0,0006
Ca	46	428	93	338	433	3,2
Cd	0,01	0,014	0,013	0,53	0,042	0,007
Co	<0,05	<0,05	0,14	0,52	<0,05	<0,05
Cr	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,05	<0,02
Cu	<0,01	0,03	<0,01	0,02	0,1	<0,01
Fe	<0,05	1434	<0,05	31,2	9484	<0,05
K	1,8	22,9	15,7	4	13,8	3,7
Mg	8,3	819	55	128	350	1,5
Mn	0,45	42,7	14,8	34,2	59,8	<0,05
Na	10,1	1803	14,8	80	236	3
Ni	<0,08	2,1	0,1	0,55	1,6	<0,08
Pb	0,001	0,001	0,0008	0,003	0,01	<0,0003
Zn	0,47	16,9	0,49	10,1	164	<0,2

(<) Valor abaixo do limite mínimo de detecção dos instrumentos analíticos.

### ***Anomalias geoquímicas em sedimentos***

A Tabela 2.4 mostra a concentração total de constituintes químicos em sedimentos de corrente (fração < 63  $\mu\text{m}$ ) amostrados no córrego da Mina, rio Laranjinha, córrego Leonor e ribeirão das Pedras. Amostras de referência (background geoquímico litogênico) adotadas neste estudo e valores orientadores de elementos traço para o critério de qualidade de sedimentos de água doce também constam na Tabela 2.4. A Tabela 2.5 mostra os fatores de enriquecimento (FE) e coeficientes de variação (CV) dos elementos nos sedimentos. Para o cálculo do fator de enriquecimento adotou-se como background geoquímico a amostra S18, no caso da avaliação do córrego da Mina e rio Laranjinha, e a amostra S21a, no caso dos sedimentos do córrego Leonor e ribeirão das Pedras. Estas amostras foram adotadas devido à sua localização à montante das

atividades da mineração de carvão. Em adição, as amostras de água destes pontos (A-18 e A-21, Tabela 2.2) revelaram baixas concentrações dos elementos avaliados. As concentrações dos elementos químicos nos sedimentos S18 e S21a, além de semelhantes entre si, podem ser comparadas aos valores médios dos folhelhos globais (Turekian & Wedepohl 1961), rotineiramente utilizados como referência na avaliação de contaminação de sedimentos finos (Cardoso *et al.* 2001, Robaina *et al.* 2002). A comparação com os folhelhos (uma rocha de textura fina) pode ser adequada no presente estudo ao considerar que as análises químicas foram realizadas na fração silte-argila dos sedimentos.

Os fatores de enriquecimento (Al = elemento de referência) dos elementos entre as amostras do background deste estudo (S18 versus S21a) chegaram a 2,5 fatores. Assim, este patamar foi adotado como limiar das anomalias geoquímicas, acima do qual o enriquecimento foi considerado anômalo. Outros trabalhos (e.g. Luiz-Silva *et al.* 2006) têm considerado até 3 fatores como limitantes das incertezas quanto às anomalias geoquímicas, levando-se em conta amostras de background geoquímico da própria área. Estas incertezas são decorrentes dos efeitos litogênicos dos sedimentos (e.g. heterogeneidades granulométricas, mineralógicas e de fonte), erros analíticos e de amostragem.

Os elementos da Tabela 2.5 podem ser agrupados naqueles com teores estatisticamente anômalos (distribuição assimétrica, heterogênea) e naqueles com teores mais homogêneos (distribuição aproximadamente normal), baseando-se nos coeficientes de variação e nos fatores de enriquecimento. Para o segundo grupo foram considerados Al (CV = 0,2), Cr (0,3), Cu (0,3) e Pb (0,3). Este grupo de elementos apresentou FE < 2,5 e deve refletir as litologias fontes dos sedimentos na área de estudo. Por outro lado, elementos como As (Cv = 1,4), Co (0,9), Mn (1,8) e Ni (1,1), com expressivos coeficientes de variação, apresentaram valores localmente anômalos de FE. Embora o CV seja um indicativo de anomalias geoquímicas (Licht 1998), o fator de enriquecimento pode ser, em alguns casos, mais funcional na identificação de heterogeneidades, por revelar contrastes geoquímicos pontuais (Luiz-Silva *et al.* 2006). Este é o caso, por exemplo, das concentrações de Cd (elemento anômalo no presente estudo) que apresentaram CV de 0,03 e valores de fator de enriquecimento expressivos (Tabela 2.5).

A Tabela 2.5 revela que nos sedimentos do córrego da Mina e rio Laranjinha, os elementos anômalos (FE máximos entre 6 e 11) foram As, Cd e Zn no ponto de amostragem à jusante do setor com atividade mineira (ponto S8). Valores de FE levemente acima do limiar de

anomalia geoquímica (2,5) persistiram para As, Cd e Zn nas amostras S6 e S7 (fatores de 3,2 e 2,7 para As; 4,9 e 4,3 para Cd; 4,2 e 2,7 para Zn, respectivamente). A amostra com maior nível de anomalia (S8) está localizada mais próxima da fonte antrópica (~200 m do ponto de descarga da DAM).

**Tabela 2.4.** Concentração total dos constituintes químicos em sedimentos de corrente (fração < 63 µm) e amostras de background geoquímico (\*) para a área de estudo. Valores orientadores de elementos traço para o critério de qualidade de sedimentos de água doce (\*\*). Concentrações estão em mg kg<sup>-1</sup>, quando não especificado.

	Córrego da Mina		Rio Laranjinha			Ribeirão das Pedras			Córrego Leonor		
	S8	S6	S7	S5	S18*	S3c	S19	S21a*	S20	TEL**	PEL**
Al (%)	4,44	5,67	5,43	6,43	3,98	5,72	4,04	2,97	5,99	–	–
Fe (%)	3,71	4,35	2,85	3,22	2,14	6,18	2,79	1,96	8,84	–	–
As	34,3	16,4	13,1	10,5	3,6	154	14,6	3,2	48,6	10,8	17
Cd	1,35	0,77	0,65	0,22	0,11	2,09	0,33	0,11	1,2	0,58	3,53
Co	6,6	11	15,6	12,5	8,4	33,7	13,2	8,7	88,8	–	–
Cr	24	39	30	45	27	35	28	18	30	36,29	90
Cu	12,9	25,6	16,1	30,3	18,1	23,8	16,3	14,4	15,9	28,01	197
Mn	134	258	1295	776	445	2696	691	486	11876	630	1100
Ni	14,6	22,3	17,2	16,3	10,3	24,3	11,7	6,6	90,1	19,51	35,9
Pb	22,7	22,4	32,2	21,1	14,9	38	19,8	14,5	32,5	–	–
Zn	270	244	150	71,5	40,3	518	113	39,7	347	98	315

\*\* TEL = *threshold effects level* e PEL = *probable effects level* (NOAA, 2007).

**Tabela 2.5.** Fatores de enriquecimento (Al = normalizador) e coeficientes de variação (CV) de elementos químicos em sedimentos de corrente (fração < 63 µm) da área de estudo, calculados com base nos dados da Tabela 2.4. Em negrito são destacadas as anomalias.

	Córrego da Mina		Rio Laranjinha		Ribeirão das Pedras		Córrego Leonor	
	S8	S6	S7	S5	S3c	S19	S20	CV
Al	–	–	–	–	–	–	–	0,2
Fe	1,6	1,4	1,0	0,9	1,6	1,0	2,2	0,6
As	<b>8,5</b>	<b>3,2</b>	<b>2,7</b>	1,8	<b>25</b>	<b>3,4</b>	<b>7,5</b>	<b>1,4</b>
Cd	<b>11</b>	<b>4,9</b>	<b>4,3</b>	1,2	<b>9,9</b>	2,2	<b>5,4</b>	0,03
Co	0,7	0,9	1,4	0,9	2	1,1	<b>5,1</b>	<b>0,9</b>
Cr	0,8	1	0,8	1	1	1,1	0,8	0,3
Cu	0,6	1	0,7	1	0,9	0,8	0,5	0,3
Mn	0,3	0,4	2,1	1,1	<b>2,9</b>	1	<b>12,1</b>	<b>1,8</b>
Ni	1,3	1,5	1,2	1	1,9	1,3	<b>6,8</b>	<b>1,1</b>
Pb	1,4	1,1	1,6	0,9	1,4	1,0	1,1	0,3
Zn	<b>6</b>	<b>4,2</b>	<b>2,7</b>	1,1	<b>6,8</b>	2,1	<b>4,3</b>	<b>0,8</b>

Os elementos que apresentaram anomalias mais significativas nos sedimentos do córrego Leonor e ribeirão das Pedras foram As (FE máximo = 25), Cd (9,9) Mn (12,1), e Ni = Zn (6,8). Estas anomalias foram computadas na amostra S3c (ribeirão das Pedras) e na amostra S20 (córrego Leonor). Em adição, anomalias leves de Cd (FE = 5,4), Co (5,1) e Zn (4,3) ocorreram no ponto S20 e de Mn (2,9), no ponto S3c. Os sedimentos S3c e S20 localizam-se nas proximidades

dos depósitos de rejeito e de antigas minas de extração de carvão, respectivamente. As anomalias mais significativas ali presentes mostraram sua intensificação nas proximidades da fonte, como observado no caso do córrego da Mina e rio Laranjinha. Para a amostra S19, localizada no intermédio das áreas de depósitos de rejeito e de minas desativadas (Figura 2.1), os elementos analisados não apresentaram anomalias significativas ( $FE \leq 3,4$ ; Tabela 2.5).

A Tabela 2.4 mostra os valores de elementos traço em sedimentos de água doce adotados pela agência ambiental canadense (NOAA - *National Oceanic and Atmospheric Administration*) como critério de qualidade ambiental. As concentrações representam um valor abaixo do qual, efeitos adversos na biota ocorrem raramente (TEL = *threshold effects level*) e acima do qual, efeitos adversos ocorrem com mais frequência (PEL = *probable effects level*). Além dessa proposição da NOAA, outras propostas para aplicação mundial dos indicadores TEL e PEL têm sido documentadas por Burton (2002) e, em geral, os valores destes indicadores não variam muito daqueles apresentados na Tabela 2.4. A comparação entre os valores da Tabela 2.4 mostrou que problemas significativos de contaminação na área de estudo podem ser relacionados com As e Mn (levemente Ni e Zn), cujas concentrações em alguns pontos superaram bastante os valores de PEL (mais preocupante), especialmente nos sedimentos do córrego Leonor e ribeirão das Pedras. Entretanto, considerando que este estudo investigou a geoquímica da fração fina dos sedimentos ( $< 63 \mu\text{m}$ ), nos sedimentos integrais este problema pode ser minimizado, devido à diluição dos teores provocada pela fração areia.

## 2.5. CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo, restritos à estação seca (baixo fluxo hídrico), mostraram que as características geoquímicas das drenagens ácidas geradas nos depósitos de rejeito e nas galerias de extração de carvão diferem entre si. As primeiras soluções ácidas revelaram uma carga maior de metais e As, evidente na composição química das águas subterrâneas à jusante dos depósitos de rejeitos. Por outro lado, na área de extração de carvão a drenagem ácida apresentou menores concentrações de constituintes químicos, embora tenha exercido influência notória na água da drenagem natural que a recebe após o tratamento com CaO.

Entretanto, as drenagens naturais da área de estudo tiveram um papel importante na neutralização da acidez e na conseqüente precipitação das espécies químicas nas zonas de mistura

com as soluções ácidas, de modo que a interferência dos constituintes químicos permaneceu nos locais próximos da mina de carvão em atividade, das pilhas de rejeito e de antigas minas desativadas.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro; à Carbonífera do Cambuí Ltda. pelo apoio logístico durante a etapa de trabalho de campo e ao Laboratório da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN, Poços de Caldas-MG) pelas análises químicas das amostras de águas.

## 2.6. REFERÊNCIAS

- Achterberg E.P., Herzl V.M.C., Braungardt C.B., Millward G.E. 2003. Metal behaviour in an estuary polluted by acid drainage: the role of particulate matter. *Environ. Pollut.*, **121**: 283-292.
- Akcil A. & Koldas S. 2006. Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *J. Cleaner Product.*, **14**: 1139-1145.
- Bednar A.J., Garbarino J.R., Ranville J.F., Wildeman T.R. 2005. Effects of iron on arsenic speciation and redox chemistry in acid mine water. *J. Geochem. Explor.*, **85**: 55-62.
- Bendell-Young L.I., Thomas C.A., Stecko J.R.P. 2002. Contrasting the geochemistry of oxic sediments across ecosystems: a synthesis. *Appl. Geochem.*, **17**: 1563-1582.
- Borba R.F. 2005. *Carvão mineral*. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br>>. Acesso em 21 de outubro, 2007.
- Blodau C. 2006. A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds. *Sci. Total Environ.*, **369**: 307-332.
- Burton Jr. G.A. 2002. Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology*, **3**: 65-75.
- Caboi R., Cidu R., Cristini A., Fanfani L., Massoli-Novelli R., Zuddas P. 1993. The abandoned Pb Zn mine of Ingurtosu, Sardinia (Italy). *Eng. Geol.* **34**: 211-218.
- Campaner V.P., Spoladore A. 2007. O carvão do município de Figueira/PR: da mineração à utilização. In: *Estudos do complexo carboelétrico de Figueira*. Ed. Cubo Multimídia, São Paulo, CD-ROM, ISBN: 978-85-60064-03-8, pp.: 1-80.



- Cardoso A.G.A., Boaventura G.R., Silva Filho E.V., Brod J.A. 2001. Metal distribution in sediments from Ribeira Bay, Rio de Janeiro - Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, **12**: 767-774.
- Chon H.T. & Hwang J.H. 2000. Geochemical characteristics of the acid mine drainage in the water system in the vicinity of the Dogye coal mine in Korea. *Environ. Geochem. Health*, **22**: 155-172.
- Concas A., Ardaù C., Cristini A., Zuddas P., Cao G. 2006. Mobility of heavy metals from tailings to stream waters in a mining activity contaminated site. *Chemosphere*, **63**: 244-253.
- Cravotta III C.A., Trahan M.K. 1999. Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acid mine drainage. *Appl. Geochem.*, **14**: 581-606.
- Fanfani L., Zuddas P., Chessa A. 1997. Heavy metals Speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering. *J. Geochem. Explor.*, **58**: 241-248.
- Förstner U., Wittman G. T. W. 1981. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, 2 ed., Springer-Verlag, Berlin.
- Flues M., Hama P., Fornaro A. 2003. Avaliação do nível da vulnerabilidade do solo devido à presença de termelétrica a carvão (Figueira, Pr-Brasil). *Quím. Nova*, **26**: 479-483.
- Fungaro D.A. & Izidoro J. de C. 2006. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. *Quím. Nova*, **29**: 735-740.
- Gaivizzo L.H.B. 2002. *Potencial poluidor de solo e água por rejeitos carboníferos*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 145 p.
- Gray N.F. 1997. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. *Environ. Geol.*, **30**: 62-71.
- Gresens H.L. 1967. Composition-volume relationships of metassomatism. *Chem. Geol.* **2**: 47-65.
- Horowitz A. 1991. *A primer on sediment - trace element chemistry*. 2 ed., Lewis Publishers.
- Hortellani M.A., Sarkis J.E.S., Abessa D.M.S., Sousa E.C.P.M. 2007. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos-São Vicente. *Quim. Nova*, **XY**: 1-x. Publicado na web em 3/12/07.
- Koch Jr. G.S. & Link R.F. 1971. *Statistical analysis of geological data*. Willey, New York.
- Krauskopf K.B. 1967. *Introduction to geochemistry*. McGraw, New York, 721.
- Licht O.A.B. 1998. *Prospecção geoquímica: princípios, técnicas e métodos*. CPRM, Rio de Janeiro, 236 pp.

- Lima M.C., Giacomelli M.B.O., Stüpp V., Roberge F.D. 2001. Especificação de cobre e chumbo em sedimento do rio Tubarão (SC) pelo método Tessier. *Quím. Nova*, **24**: 734-742.
- Luiz-Silva W., Matos R.H.R., Kristosch G.C., Machado W. 2006. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). *Quím. Nova*, **29**: 256-263.
- Miller J.R. 1997. The role of fluvial geomorphic processes in the dispersal of heavy metals from mine sites. *J. Geochem. Explor.*, **58**: 101-118.
- Nascimento F.M.F., Mendonça R.M.G., Macêdo M.I.F., Soares P.S.M. 2002. *Resumos do I congresso brasileiro de mina a céu aberto & II congresso brasileiro de mina subterrânea*, Belo Horizonte, Brasil.
- National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). Disponível em <[http://www.response.restoration.noaa.gov/book\\_shelf/122\\_squirt\\_cards.pdf](http://www.response.restoration.noaa.gov/book_shelf/122_squirt_cards.pdf)>. Acessado em 05/09/2007.
- Nordstrom D.K. & Wilde F.D. 1998. *Reduction-Oxidation Potential (Electrode Method)*. U.S.Geological Survey, TWRI, book 9, 20 p.
- Pampêo M.L.M., Moschini V.C., Alexandre N. Z., Santo E. 2004. Qualidade da água em região alterada pela mineração de carvão na microbacia do rio Fiorita (Siderópolis, Estado de Santa Catarina, Brasil). *Biol. Sci.*, **26**: 125-136.
- Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA nº 357/2005). Disponível em <<http://www.mma.gov.br>>. Acessado em 12/08/2007.
- Robaina L.E., Formoso M.L.L., Pires C.A. da F. 2002. Metais pesados nos sedimentos de corrente, como indicadores de risco ambiental - vale do rio dos Sinos, RS. *Revista do Instituto Geológico de São Paulo*, **23**: 35-47.
- Sandén P., Karlsson S., Duker A., Ledin A., Lundman L. 1997. Variations in hydrochemistry, trace metal concentration and transport during a rain storm event in a small catchment. *J. Geochem. Explor.*, **58**: 145-155.
- Spotts E. & Dollhopf J. 1992. Evaluation of phosphate materials for controls of acid production in pyritic mine overburden. *J. Environ. Quality*, **21**: 627-634.
- Shuqair S.M.S. 2002. *Estudo da contaminação do solo e água subterrânea por elementos tóxicos originados dos rejeitos das minas de carvão de Figueira no Estado do Paraná*. Tese, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo.

- Stecko J.R.P. & Bendell-Young L.I. 2000. Contrasting the geochemistry of suspended particulate matter and deposited sediments within an estuary. *Appl. Geochem.*, **15**: 753-775.
- Turekian K.K., Wedepohl K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. Amer. Bull.* **72**: 175-192.
- Villaescusa-Celaya J.A., Gutiérrez-Galindo E.A., Flores-Munoz G. 2000. Heavy metals in the fine fraction of coastal sediments from Baja California (Mexico) and California (USA). *Environ. Pollut.*, **108**: 453-462.
- Winston R.B. 2000. Graphical User Interface for MODFLOW, Version 4: U.S. Geological Survey Open-File Report 00-315, 27 p.