



MARCOS ROBERTO MIRANDA PRIETTO

**AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS EM ÁREA DE REABILITAÇÃO NA REGIÃO
CARBONÍFERA DO RIO GRANDE DO SUL – O CASO DO IFSUL
CÂMPUS CHARQUEADAS**

CANOAS, 2014

MARCOS ROBERTO MIRANDA PRIETTO

**AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS EM ÁREA DE REABILITAÇÃO NA REGIÃO
CARBONÍFERA DO RIO GRANDE DO SUL – O CASO DO IFSUL
CÂMPUS CHARQUEADAS**

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

Orientador: Prof^a. Dr^a.Eng^a.Gelsa Edith Navarro Hidalgo

Orientador: Prof. Dr. Marcos Leandro Silva Oliveira

CANOAS, 2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

P949aPrietto, Marcos Roberto Miranda.

Avaliação dos impactos em área de reabilitação na região carbonífera do Rio Grande do Sul [manuscrito]: o caso do IFSUL Campus Charqueadas / Marcos Roberto Miranda Prietto. – 2014.

95f. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) – Centro Universitário La Salle, Canoas, 2014.

“Orientação: Prof^a.Dr^a.Gelsa Edith Navarro Hidalgo”.

Bibliotecário responsável: Melissa Rodrigues Martins - CRB 10/1380

MARCOS ROBERTO MIRANDA PRIETTO

**AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS EM ÁREA DE REABILITAÇÃO NA REGIÃO
CARBONÍFERA DO RIO GRANDE DO SUL – O CASO DO IFSUL
CÂMPUS CHARQUEADAS**

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

Orientador: Prof^a. Dr^a.Eng^a.Gelsa Edith
Navarro Hidalgo

Orientador: Prof. Dr. Marcos Leandro
Silva Oliveira

Aprovado pela banca examinadora em 26 de novembro de 2014

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Silvio Roberto Taffarel
Unilasalle

Prof. Dr. Luís Felipe Silva Oliveira
Unilasalle

Prof^a. Dr^a. Patrícia Mendes Calixto
IFSul-rio-grandense

Prof^a. Dr^a. Gelsa Edith Navarro Hidalgo
Unilasalle (Orientadora)

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Federal Sul-rio-grandense, à equipe de gestão tanto do Câmpus Charqueadas como da Reitoria e em especial à CODEPE (Coordenação de Desenvolvimento de Pessoas) pelo apoio e aprovação na realização deste projeto de capacitação, sem os quais não seria possível a concretização deste sonho.

A professora Gelsa Edith Navarro Hidalgo, meu sincero agradecimento pela paciência, disposição e motivação no esclarecimento de diversas dúvidas na orientação para a efetiva execução desta dissertação.

Aos professores Luis Felipe Silva Oliveira, Marco da Silva Oliveira, Silvio Taffarel e Rubens Müller Kautzmann pelo incentivo e apoio nesta etapa, sempre motivando para seguir em frente, superar as dificuldades e buscando orientar a realização das atividades de maneira clara e objetiva. Repasso estas palavras também aos demais professores do mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais do Unilasalle– Canoas que me apoiaram nesta caminhada, assim como, nas atividades em campo que foram de grande relevância e utilidade na construção do conhecimento.

Ao LEADN (Laboratório de Estudos Ambientais e Nanocompósitos do Unilasalle) que, via FAPERGS e CNPQ viabilizou o financiamento das análises realizadas e que foram de fundamental importância para este trabalho.

Agradeço aos colegas Marcelo Cairuga, Patrícia Calixto, Luciano Machado e Felipe Leão pelo grande apoio na realização de atividades que complementaram e foram de fundamental importância para o êxito deste trabalho.

Dedico este trabalho à minha família e amigos, devido a minha ausência no seu convívio. Foi doloroso abrir mão de diversas atividades de lazer e até compromissos familiares, contudo, o resultado está na conclusão desta dissertação.

Muito obrigado!

RESUMO

Uma área degradada com aproximadamente seis hectares (6ha) sofreu intervenções com intuito de reduzir os impactos ambientais negativos ocorridos após os contínuos depósitos de cinzas, leve e pesada, oriundas da queima de carvão mineral. Diversos efeitos negativos da exposição aos rejeitos de carvão mineral eram percebidos pela população nos arredores desta área pública localizada no centro da cidade de Charqueadas-RS. O objetivo deste trabalho de pesquisa é avaliar a melhoria no local após o processo de reabilitação realizado no local, assim como, o levantamento geoquímico das amostras coletadas, destacando os elementos potencialmente tóxicos. Para subsidiar esta avaliação, foi realizado o registro fotográfico antes, durante e depois do processo, e foram coletadas amostras de solo em cinco pontos diferentes do terreno, incluindo 0,5L de água subterrânea visível no local, para determinar a presença de elementos majoritários e minoritários, assim como, medir o pH do líquido. As análises foram realizadas através dos métodos de ICP-MS, Espectrometria Raman, Difração de Raios X, entre outros. Durante escavações, foi observado que o terreno possui dificuldades de drenagem, caracterizando-se assim, dificuldade na infiltração e escoamento da água de chuva, sendo que os resultados observados após análise podem ser atribuídos à oxidação dos materiais majoritários que foram encontrados no solo, o que ficou evidente ao observar-se uma estratificação do mesmo após o aterramento realizado, destacando-se uma coloração amarelada na parte superior de um dos perfis de solo na área. A amostra de água apresentou um valor de pH 3,16 portanto ácido, assim como, no teste de lixiviação em algumas amostras de solo, que apresentaram metais em concentrações elevadas tais como Pb, Cd, Cr, Cs, S, entre outros. Confirma-se assim que a contaminação por estes elementos pode provocar danos ao solo, ao lençol freático, à saúde humana e ao meio ambiente se não houver medidas mitigadoras dos respectivos impactos. Embora os resultados pareçam ser adversos, deverão ser desenvolvidas pesquisas futuras em que seja verificado o potencial e real risco dos elementos encontrados para o ambiente como um todo na área em estudo. O terreno apresenta uma boa recuperação paisagística, visto que indicativos ambientais como a ausência total da poeira das cinzas e o desenvolvimento expressivo da vegetação gramínea e arbórea representam que o terreno apresenta um índice satisfatório de reabilitação.

Palavras-chave: Rejeitos de carvão. Drenagem ácida. Solos contaminados. Áreas degradadas. Oxidação de sulfetos.

ABSTRACT

A land area of approximately 15 acres, once degraded, was submitted to an intervention process aiming to reduce the negative environmental impacts due to the continuous deposit of light and heavy ash derived from burning coal. The residents of nearby areas in Charqueadas/RS were experiencing the negative effects. The objective of this research is to evaluate the landscape improvement after the rehabilitation process carried out on the area, as well as the geochemical assay of the samples collected from the land, highlighting the potentially toxic elements that would make possible a future research work in the area. To perform this work, photographs were shot before, during and after the process, soil samples were taken at five different places on the area and 0.5L of groundwater was collected to determine the presence of major and minor elements, as well as measuring the pH. Analyses were performed by methods such as ICP -MS, Raman spectrometry, X-ray Diffraction. During the excavations, it was noticed that the soil had drainage issues, characterized by the lack of infiltration and rainwater runoff. Many of the products that were got are related to the oxidation of the major materials that have been found in the soil, what could be observed in the stratification analysis after ground leveling, when yellowish products were found on the top of a soil profile. The liquid analysis presented an acid pH of 3.16. In addition, some soil samples showed high concentration of metal and the presence of harmful elements like Pb, Cd, Cr, Cs, S and others. This kind of contamination can represent damage to the soil, groundwater, human health and environment, unless immediate actions are taken to reduce these impacts. Although the outcome seems to be adverse, future researches must be done to verify the potential and actual risk of the elements found to the environment as a whole in that area. However, the land is presenting a good landscape rehabilitation. The absence of ash dust and the growth of grasses and trees indicate the land has been recovered at a satisfactory level.

Keywords: Coal burning waste. Acid drainage. Soil contamination. Damaged areas. Sulfides oxidation.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DURANTE A DISSERTAÇÃO

Processo de Recuperação em Área Utilizada como Depósito de Rejeitos Oriundos da Queima e Extração de Carvão Mineral. Anais do Seminário Sobre Monitoramento Ambiental em Programas de Recuperação de Áreas Degradadas, organizado pela Sociedade Brasileira de Áreas Degradadas SOBRADE. Realizado de 11 a 14 de novembro de 2013 em **Foz do Iguaçu-PR.**

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplo de solos construídos.	20
Figura 2 - Oxidação primária de Sulfetos.	24
Figura 3 - Localização da Região Carbonífera.....	29
Figura 4 - Camadas de cinza e solo no local.....	31
Figura 5 - Localização da área em estudo	33
Figura 6 - Área do Câmpus com rejeitos de carvão expostos.....	34
Figura 7 - Cinza pesada exposta no local	34
Figura 8 - Cinza leve exposta no local	35
Figura 9 - Parte da área antes da reabilitação.	36
Figura 10 - Imagem de satélite da área com cinzas expostas.....	36
Figura 11 - Máquinas e caminhões durante a recuperação.	39
Figura 12 - Após a recuperação.	40
Figura 13 - Plantio de árvores no local.....	40
Figura 14 - Vista aérea do Câmpus após a reabilitação.....	41
Figura 15 - Localização dos pontos de coleta de amostras.	45
Figura 16 - Ponto de interligação com a rede de esgoto da cidade.	46
Figura 17 - Exemplo de coleta de amostras de solo.	47
Figura 18 - Perfil das camadas de solo coletadas.....	48
Figura 19 - Fluxograma de preparação de amostras.	51
Figura 20 - Raspagem nas amostras.	52
Figura 21 - Desenvolvimento da vegetação rasteira	58
Figura 22 - Desenvolvimento de árvores e gramíneas.....	58
Figura 23 - Camada de argila e cinza leve.....	60
Figura 24 - Perfis de solo e cinzas com oxidação.	73
Figura 25 - Água subterrânea aflorando durante a escavação.....	74
Figura 26 - Cisterna concluída com água de origem subterrânea.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Árvores Nativas Plantadas na área.	38
Tabela 2- Posição dos pontos de coleta.	46
Tabela 3 - Elementos Majoritários Encontrados (%)	61
Tabela 4 - Parâmetros para o solo.	62
Tabela 5 - Elementos Traço Encontrados (mg/Kg)	63
Tabela 6 - Principais Minerais Detectados	68
Tabela 7 - Resultado do Teste de Lixiviado (mg/Kg).....	72
Tabela 8 - Análise do efluente coletado no ponto L.	76
Tabela 9 - Elementos encontrados na drenagem.....	76
Tabela 10 - Comparação entre resultados e CONAMA 430	79

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVO	14
2.1 Objetivos Específicos	14
3 REVISÃO DE LITERATURA	15
3.1 Áreas de mineração do carvão	15
3.2 Restauração, Recuperação e Reabilitação	16
3.3 Potencial de recuperação	17
3.4 Drenagem sem rejeitos de mineração	20
4 ÁREA DE ESTUDO	28
4.1 A Região Carbonífera	28
4.2 Localização da área	29
4.3 Dados comparativos para a pesquisa	31
5 JUSTIFICATIVA	41
5 PARTE EXPERIMENTAL	43
5.1 Materiais	43
5.2 Métodos	44
<i>5.2.1 Amostragem</i>	44
5.3 ANÁLISES	52
5.3.1 Difração de Raios-X (XRD)	52
5.3.2 Espectrometria Raman	53
5.3.3 Análises de Composição Química	54
5.3.4 Teste de Lixiviado	56
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
6.1 Quanto ao aspecto visual	57
6.2 Quanto ao solo e Mineralogia	59
6.3 Quanto ao efluente	75
7 CONCLUSÃO	81
REFERÊNCIAS	83
ANEXO I	89
ANEXO II	94
ANEXOIII	95
ANEXO IV	96

1 INTRODUÇÃO

A recuperação de áreas afetadas antropicamente é de fundamental importância para a melhoria na qualidade de vida dos indivíduos ali inseridos e/ou tem contato direta ou indiretamente com um ambiente degradado (Brum 2000). Nas últimas décadas houve um aumento dos estudos científicos relacionados aos impactos desencadeados pela mineração de carvão, bem como os efeitos dos resíduos da sua combustão, procurando-se soluções para os problemas ambientais, para acelerar a reabilitação de áreas afetadas com redução de custos (Oliveira, 2012).

No processo de recuperação de uma área degradada o objetivo final é a utilização futura do local. Para isto, tomam-se como premissa os conceitos básicos de recuperação, reabilitação e restauração, que indicam as atividades que serão necessárias para tornar o ambiente degradado, utilizável (Campos 2010). Os diversos tipos de fontes de energia podem ser classificados em renováveis, entre elas, as hidrelétricas, a energia solar e a eólica, ou não renováveis, representadas pelo carvão, gás natural, petróleo, entre outras, (Brum 2000). O carvão é considerado uma das principais fontes de energia no mundo. Entre as principais preocupações em relação aos processos relacionados à mineração de carvão está o fato de que elementos perigosos podem ser liberados em níveis potencialmente prejudiciais podendo causar contaminação de solo, da água, da atmosfera, e deterioração ecológica (Torzsin 2014). Portanto, as distribuições e as concentrações de elementos perigosos no carvão, bem como a sua queima, são de importância crescente na avaliação de impactos ambientais (Leão 2013). Os estudos de Dai et al. (2013); Kalkreuth et al. (2010); Huggins et al. (2012); Marcello et al. (2008);

Quispe et al. (2012) e Ribeiro et al. (2013 a,b) mostram como o carvão pode liberar contaminantes sulfetados e elementos tóxicos. Contudo, a restauração da degradação de áreas associadas à presença daqueles contaminantes ainda é incipiente (Silva et al. 2009 a e b; Silva et al. 2010). Mais importante ainda é a localização onde os resíduos da queima de carvão são estocados. As precipitações, que entram em contato com tais resíduos, favorecem o processo de lixiviação, e tais soluções líquidas formadas se infiltram percolando as pilhas de resíduos, com o consequente arraste dos componentes solúveis, aumentando também a concentração dos sólidos totais nos corpos d'água locais. Este processo, inicialmente, não representa uma ameaça direta à saúde humana, porém esses poluentes dissolvidos alteram as características organolépticas d'água evitando o seu uso para a indústria ou agricultura (Gurdal 2011). A alta concentração de elementos perigosos em amostras de carvão aumenta a toxidez dos poluentes durante a lixiviação no solo em áreas circundantes as pilhas de resíduos, assim como nas minas subterrâneas que também impactam a hidrologia subterrânea. Durante o processo de mineração, alterações no potencial de oxidação e de pH podem levar a um desequilíbrio químico provocando um aumento da solubilidade de certos elementos aumentando a sua concentração (Murthy 2006). Os elementos traço de presença comum na mineração do carvão, são Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn. As suas concentrações são legalmente controladas, pois são considerados poluentes, ocasionando interferência à saúde humana durante a mineração, no beneficiamento e na combustão do carvão (Tozsin 2014) e Mardon (2004). Depósitos de rejeitos de carvão, assim como, minas de carvão desativadas podem gerar impactos ambientais significativos. Este trabalho avalia os

impactos ambientais gerados em um terreno com características alagadiças na região onde hoje é o centro do município de Charqueadas-RS, que deve ser reabilitado, pois foi recoberta como depósito de rejeitos provenientes da combustão de carvão mineral.

2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo avaliar o processo de reabilitação de um local degradado pelos depósitos de rejeitos oriundos da combustão do carvão mineral em área localizada no centro do município de Charqueadas-RS.

2.1 Objetivos Específicos

- Acompanhar os indicativos ambientais de reabilitação da área degradada, dentre eles, a melhoria visual e estética do local, o desenvolvimento de plantas rasteiras, arbustos e árvores e o retorno da fauna e flora;
- Determinar a composição química, mineralógica e mobilidade geoquímica encontrada nas amostras coletadas;
- Caracterizar os efluentes pluviais drenados em um ponto de interligação com a rede de esgotos na área onde a reabilitação foi realizada;
- Conceituar se o processo de reabilitação foi realmente eficaz;
- Apresentar o processo de reabilitação como documento de referência para fins de comparação com outras áreas reabilitadas.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Áreas de mineração do carvão

O processo de extração e beneficiamento de carvão mineral faz uso de diferentes áreas, incluindo cavas (secas e inundadas), frentes de lavras (bancadas e taludes), trincheiras, galerias em lavra subterrânea. Porém a sua principal influência reside no momento da sua queima, onde os resíduos provenientes da mesma, não tem um lugar apropriado para ser depositado. As áreas de deposição de resíduos sólidos são formadas por pilhas de bota-fora, solos superficiais, estéreis, bacias de decantação e sedimentação de rejeitos de beneficiamento em informações de Laurence (2006). Já, as áreas de infraestrutura do carvão propriamente abrangem áreas de funcionamento de unidades de beneficiamento, áreas de estocagem e expedição de minérios, vias de circulação, escritórios, oficinas, etc, conforme Brum (2000). Destaca-se ainda que a recuperação de áreas degradadas pela mineração deve ser planejada antes da implantação do empreendimento a fim de prever a desativação das atividades mineiras e a reabilitação dos terrenos remanescentes segundo Campos (2010). Pretende-se nesta dissertação avaliar o impacto ambiental gerado pela tentativa de recuperação de uma área antigamente utilizada como depósito de resíduos provenientes da queima de carvão.

3.2 Restauração, Recuperação e Reabilitação

A recuperação de áreas degradadas está intimamente ligada à ciência da restauração ambiental. Sendo que a restauração ecológica trata do processo de auxílio ao restabelecimento de um ecossistema que foi degradado, danificado ou destruído. Um ambiente é considerado recuperado – e restaurado – quando contém recursos bióticos e abióticos suficientes para continuar seu desenvolvimento sem auxílio ou subsídios adicionais (Lei nº:9.985,2000).

A Lei nº: 9.985, de 18 de julho de 2000, em seu artigo segundo, distingue, para seus fins, um ecossistema “recuperado” de um “restaurado”, da seguinte forma: através do referido artigo, se determina que, para os fins previstos na respectiva Lei, entende-se por recuperação a restituição de um ecossistema ou de uma população silvestre degradada a uma condição não degradada, que pode ser diferente de sua condição original. Já a restauração trata da restituição de um ecossistema ou de uma população silvestre degradada o mais próximo possível da sua condição original;

Para o estudo da regeneração de áreas degradadas, torna-se importante conhecer e diferenciar os conceitos de restauração, recuperação e reabilitação. De acordo com a Companhia de Saneamento do Estado de São Paulo – SABESP (2003), o conceito de restauração remete ao objetivo de reproduzir as condições originais exatas do local, tais como eram antes de serem alteradas pela intervenção. Um exemplo dessa atividade é o plantio misto de espécies nativas com o objetivo de regeneração da vegetação original, observando as normas do Código Florestal brasileiro.

O conceito de recuperação, como destaca a SABESP (2003), está associado à ideia de que o local alterado deverá ter qualidades próximas às anteriores, devolvendo o equilíbrio dos processos ambientais. Na região norte do país, os Sistemas Agroflorestais regenerativos (SAF) têm sido utilizados com bastante êxito na recuperação de áreas degradadas por pastagens. São sistemas produtivos diversificados e com estrutura semelhante à vegetação original.

Em relação ao conceito de reabilitação, SABESP (2003) exemplifica como um recurso utilizado quando a melhor (ou talvez a única viável) solução for o desenvolvimento de uma atividade alternativa adequada ao uso humano e não aquela de reconstituir a vegetação original, mas desde que seja planejada de modo a não causar impactos negativos no ambiente.

No entanto, através de outro enfoque, o texto da Lei Federal 9.985 (2000) conceitua que a recuperação ambiental é a restituição de um ecossistema ou de uma população silvestre degradada a uma condição não degradada, que pode ser diferente de sua condição original.

3.3 Potencial de recuperação

É de fundamental importância discutir o real potencial de recuperação de uma área degradada, nesse caso, por depósito inadequado de resíduos da mineração. O processo de recuperação de depósitos está ligado ao potencial de acidificação dos rejeitos de origem carbonífera. Durante o processo de oxidação da pirita forma-se ácido sulfúrico, com a ocorrência da solubilização dos minerais presentes nos rejeitos, principalmente em

períodos de precipitação pluviométrica excessiva conforme Oliveira (2012). A água, ao escorrer superficialmente ou a quantidade percolada através do rejeito, torna-se ácida possuindo alta concentração de metais dissolvidos, comprometendo assim, a qualidade dos recursos hídricos no local segundo Gaivizzo (2000). O processo de cobertura de pilhas de rejeito de carvão com solo, aliado a recuperação topográfica do local, é uma técnica utilizada massivamente na recomposição de áreas mineradas, pois, reduz o fluxo de entrada de água e ar na pilha, permitindo o desenvolvimento vegetal no local através de uma espessura mínima de solo disposta na área em dados de Oliveira (2012).

Existem alternativas variadas para mitigação de impactos gerados por efluentes ácidos drenados em rejeitos inadequadamente dispostos. Entre estas alternativas, podem-se destacar ações onde os impactos podem ser reduzidos significativamente, como por exemplo, com a criação adequada de coberturas úmidas dispondo de matéria orgânica balanceada. Esta opção é viável basicamente onde o nível do lençol freático seja reestabelecido ou elevado de forma a submergir os rejeitos geradores de ácido conforme CETEM (2001).

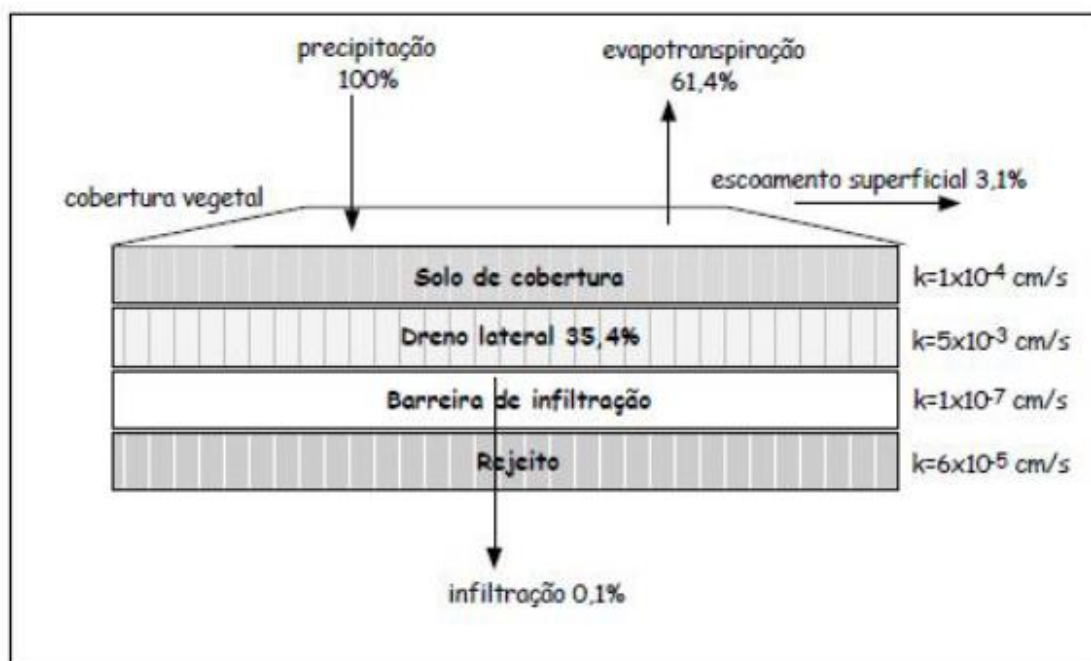
A seguinte alternativa e não menos importante, trata da instalação efetiva de poços para que a água seja drenada para fora de áreas potencialmente geradoras de DMC (Drenagem de Mina de Carvão), evitando-se assim, a acidificação pelo contato com os sulfetos ou a água ácida, encaminhando-a diretamente para unidades de tratamento onde possa ser controlada sua acidez. Planejar o isolamento entre resíduos de carvão do contato com águas superficiais ou de mina, também visa reduzir a poluição ocasionada por drenagem ácida em estudos desenvolvidos por Leão (2013).

Dentre as alternativas para inibir a infiltração em pilhas de rejeitos, pode ser realizada a aplicação de cobertura utilizando materiais consumidores de oxigênio, ou materiais que inibam a infiltração do mesmo através da cobertura seca e/ou ainda, água rica em material orgânico no interior das pilhas. Também através da aplicação de camadas de solos com diferentes granulometrias e capacidade de retenção de umidade, coberturas sintéticas e resíduos sólidos de outras atividades industriais com diferentes capacidades de condução hidráulica conforme Leão, (2013).

Conforme apresentado na Figura 3, a cobertura dos rejeitos é notadamente uma das alternativas corretoras mais utilizadas no processo de restauração paisagística em áreas de disposição de rejeitos carboníferos segundo Leão (2013). Entretanto, a ação em questão, proporciona apenas uma recuperação ambiental visual quando não bem balanceada e aliada aos devidos estudos mineralógicos e químicos. Neste caso, apesar de proporcionar o ressurgimento de um cinturão verde superficial, a oxidação acaba sendo influenciada pelos compartimentos abióticos de sulfetos e por sua vez, continua liberando metais e elementos tóxicos que por sua vez, continuam contaminando o solo, os recursos hídricos superficiais e também os subterrâneos ao longo dos anos de acordo com dados de CETEM (2001).

Na Figura 1, é apresentado o esquema representativo da cobertura de solo contendo principalmente a barreira de infiltração, a camada de drenagem e a cobertura vegetal.

Figura 1 - Exemplo de solos construídos.



Fonte: CETEM, 2001

3.4 Drenagem sem rejeitos de mineração

A formação da pirita tem sua origem no sulfato das águas presentes em ambiente anaeróbico e com excelente disposição de matéria orgânica e Fe^{+3} , seja derivado de óxidos ou argilas contendo ferro. Segundo Silva (2012), o sulfato presente nessas águas, em ambiente anaeróbico e rico em matéria orgânica, é reduzido a sulfeto e combinado com o ferro (Fe), formando pirita em um processo influenciado por bactérias redutoras de sulfato. Portanto, a exposição dessas rochas e sedimentos a uma condição oxidante provoca uma reação contrária, originando um processo pedogenético, no qual os materiais contendo sulfetos são oxidados, gerando prótons, entre outros produtos.

A oxidação dos resíduos oriundos de minas é um processo corrosivo com origem na pirita e que pode se alongar por séculos gerando efluentes ácidos, chamados de drenagem ácida de mina (DAM). Ações de neutralização química destes efluentes como aplicação de CaCO_3 podem resultar em mais resíduos, devido à lama carregada de metais instáveis que necessitam de uma disposição adequada para minimizar as consequências ao meio ambiente segundo Kalin (2005).

O processo de percolação de água nos rejeitos da mineração qualifica o resultado da drenagem ácida após o processo de adsorção dos elementos potencialmente perigosos presentes no material depositado. Os rejeitos contém carvão piritoso misturado e que ao ser disposto em terrenos de descarte sem preparação para recebê-los, principalmente sobre uma camada de arenito, pode ocorrer a acidificação, assim como, a mobilização dos elementos potencialmente perigosos nas águas de drenagem e, também o comprometimento dos recursos hídricos, tanto superficiais quanto subterrâneos Soares et al,(2010).

Quando ocorre drenagem ácida, a percolação dos metais pode ocasionar muitos danos à comunidade vinculada ao local degradado, podendo inclusive, acontecer bioacumulação no organismo dos seres vivos. Krebs (2010) define os elementos potencialmente perigosos como contaminantes que constituem parte dos sedimentos dos corpos de água, onde há um aumento progressivo de suas concentrações no passar do tempo e uma também posterior bioacumulação no organismo de seres vivos em contato com esta água. Elementos potencialmente perigosos não são, em sua grande maioria, biodegradáveis, portanto, seu ciclo natural envolve

as águas dos recursos hídricos que ao serem consumidas por organismos vivos podem gerar diversos impactos na saúde dos mesmos. Os principais efeitos negativos são de relativa importância, pois os metais podem ser assimilados no fitoplâncton e incorporados na cadeia alimentar de seres vivos com maior porte, levando a graves alterações ecológicas e biológicas segundo estudos de Campos (2010).

A origem da drenagem ácida de mina quando nos referimos ao carvão mineral, está na reação química da pirita com oxigênio e água, seja da chuva, rios, córregos ou subterrâneas. Este mineral é considerado um dos principais responsáveis pela drenagem, porém, outros sulfetos também ocasionam este problema, como por exemplo, calcopirita, arsenopirita, esfarelita e marcassita conforme Oliveira (2012).

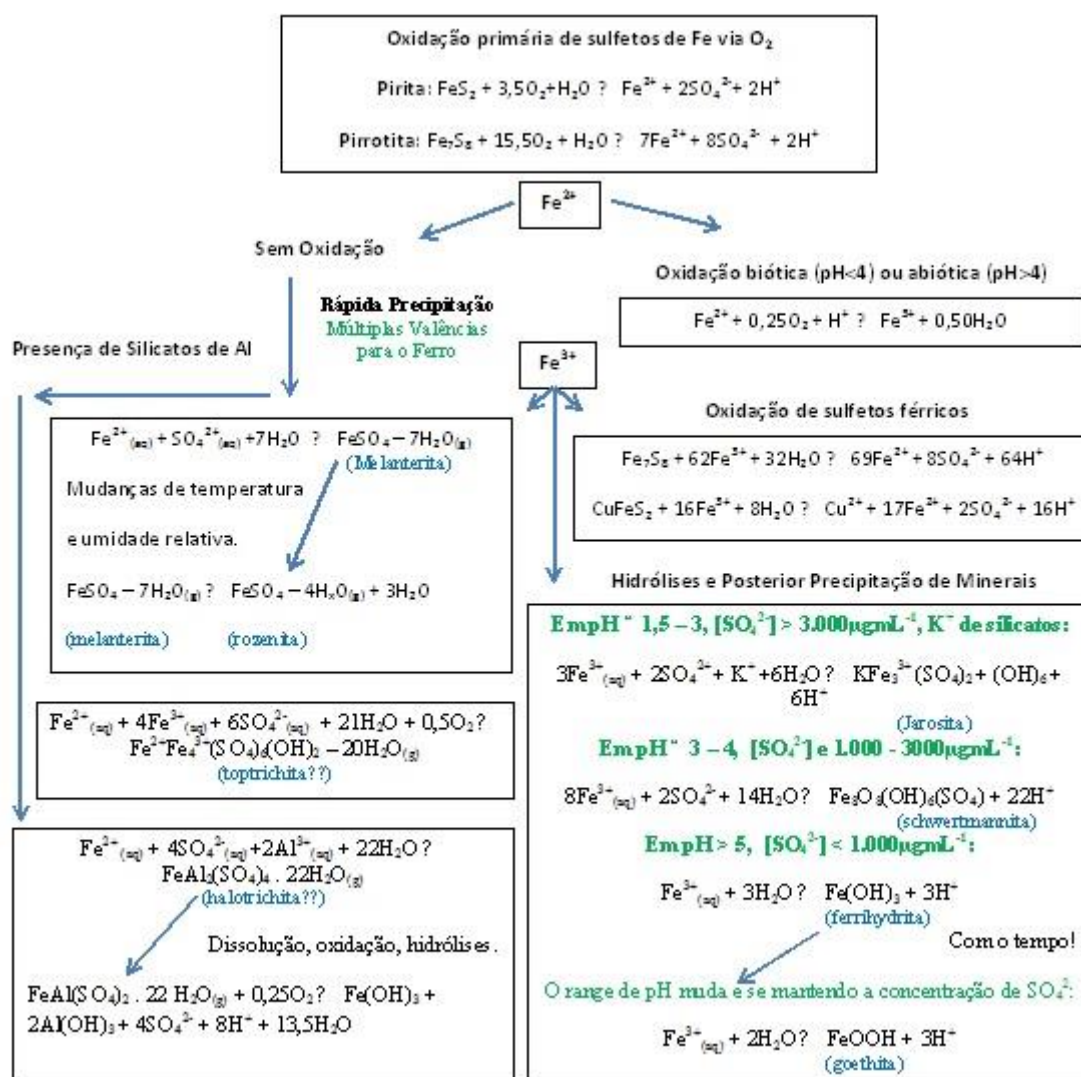
A reação química entre a pirita, oxigênio e água resulta na drenagem ácida de mina. A partir do momento em que há a presença de oxigênio nesta reação, temos como resultado, o hidróxido férrico insolúvel e o ácido sulfúrico. Contudo, significativa quantidade do Ferro, hidrogênio e íons sulfatos liberados durante a oxidação da pirita participam de várias outras reações no solo, tais como alteração na troca de cátions e no intemperismo de minerais. O Fe é oxidado formando hidróxidos de Fe, além de participar da estrutura química da jarosita $\{KFe_3(SO_4)_2(OH)_6\}$ e de argilominerais conforme estudos realizados por Leão (2013). Parte do sulfato ácido presente na solução do solo é removida pela lixiviação acompanhado de cátions, principalmente Ca, Mg e Na, oriundos da fase trocável e do intemperismo de minerais, resultando em perdas expressivas desses elementos. Assim, a drenagem ácida de minas intensifica o intemperismo

dos minerais do sistema, sendo liberada na água grande quantidade de ferro e alumínio dos minerais primários, além de elementos que constituem tais minerais, de acordo com Campos (2010).

A pirita está presente nos carvões, sendo que outras formas de enxofre também podem ser encontradas, quer queira como fazendo parte da matéria orgânica e também como sulfato, já que a oxidação e posterior dissolução da pirita levam a sua formação segundo Oliveira (2012). É sabido que as bactérias anaeróbicas redutoras de sulfato produzem bissulfeto que em contato com o ferro formam sulfeto férrico, o que acarreta uma descontinuidade no ciclo do ferro, assim como do enxofre e outros componentes químicos como o selênio, o mercúrio, o chumbo e o cádmio, sendo que todos tem importante e expressivo papel ambiental de acordo com os dados de Leão (2013).

A seguir é demonstrada a reação da Pirita e Pirrotita:

Figura 2 - Oxidação primária de Sulfetos.



Fonte: Leão, 2013

Os resíduos da mineração de carvão, a cada dia aumentam nos depósitos das mineradoras, em função do incremento no consumo e consequentemente na produção de energia para atender as demandas da indústria e população em geral segundo Leão (2013). Estes resíduos tem grandes quantidades de sulfetos que ao se oxidarem geram efluentes com baixos valores de pH e ainda, concentração excessiva de sulfato (SO_4^{2-}), assim como íons ferroso e férrico (Fe^{2+} e Fe^{3+}), como também, outros

componentes que tem propensão ao serem solubilizados por ácido sulfúrico que é gerado na oxidação do sulfeto de ferro. Esta reação pode gerar hidrólise dos minerais presentes no meio e assim, resultar em hidróxidos e sulfatos de ferro conforme estudos prévios de Oliveira (2012) e Silva, et al (2011b).

A oxidação dos sulfetos ocorre principalmente devido a precipitação pluviométrica nos materiais sulfetados em dois processos básicos, sendo um por via química e outro por via bacteriana de acordo com OLIVEIRA (2012).

As condições físico-químicas, tais como, Eh e pH, determinam a oxidação dos sulfetos durante a ação bacteriana, principalmente na presença das bactérias do gênero ***Thiobacillus***, onde podem ser citadas as principais oxidantes do ferro, como por exemplo, a ***T. ferrooxidans*** e a ***T. thiooxidans*** que oxida o enxofre presente na pirita de acordo com Silva et al (2011b).

A ação das bactérias está vinculada diretamente na biodessulfurização através da ação oxidativa de bactérias que estão presentes naturalmente nos ambientes minerados. A biodessulfurização ocorre a partir da lixiviação biológica (biolixiviação) da pirita (FeS_2) presente no carvão mineral, em estudos realizados por De Paula (2008). Os principais microrganismos envolvidos neste processo são as bactérias ***A. ferrooxidans*** e ***A. thiooxidans***, que são bactérias quimiolitotróficas e autotróficas, utilizando CO_2 como fonte única de carbono. O que diferencia estas espécies mencionadas é a faixa de pH, temperatura e a obtenção de energia. Para ***A. ferrooxidans*** o pH ótimo é de 1,0 a 2,0, a temperatura para seu crescimento é de cerca de 30°C e a fonte de energia se dá a partir da

oxidação do íon ferroso e de compostos sulfurados conforme Leão (2013). Já a bactéria ***A. thiooxidans*** possui efetiva tolerância a elevadas concentrações de ácido sulfúrico, com capacidade de crescer em meios ácidos com pH na faixa de 0,5 a 6,0. O crescimento das referidas bactérias ocorre na temperatura de 28 a 35°C e a principal fonte de energia é o enxofre elementar de acordo com estudos realizados por De Paula (2008).

Já no processo inorgânico, é possível que a oxidação ocorra em diferentes maneiras, tendo como primeiro passo o oxigênio molecular seguido do íon férrico como agentes oxidantes.

Após os processos de oxidação da pirita, componentes como ferro e enxofre, assim com outros elementos químicos presentes no material, são lixiviados pela água, que, em função da reação, resulta em um baixo valor de pH. Deste modo, os elementos presentes no solo, água e nos resíduos de carvão, podem ocasionar sérios danos ao meio ambiente e aos seres vivos segundo Oliveira (2012).

Com enfoque na possível contaminação, em estudo realizado por Wong (2003), percebe-se que para solos contaminados por metais pesados como cobre (Cu), chumbo (Pb), níquel (Ni) e o zinco (Zn), a toxicidade do metal restringe o crescimento da maioria das plantas, exceto as tolerantes a estes elementos. Metais tóxicos também podem afetar adversamente causando efeitos negativos na diversidade e atividade de organismos do solo, inibindo a decomposição de matéria orgânica e processos de mineralização de N. Contudo, a toxicidade não trata apenas de concentrações específicas de substâncias tóxicas para uma determinada planta, mas também, para avaliar a presença de outros produtos químicos

que possam vir a agravar a toxicidade do local em questão. O pH e o nível de nutrientes exemplificam a quantidade de contaminação em determinado local em estudo realizado por Wong (2003).

A variabilidade do pH, nutrientes e também os metais pesados, ocorre em função do tipo de estrutura utilizada na composição de um solo construído, assim como, também na variabilidade originária dos materiais que foram utilizados para o processo construtivo de determinado solo. A disposição e compactação das camadas, assim como dos materiais utilizados exercem influência nos resultados obtidos no processo de reconstrução de solos conforme Spiazzi et al (2011).

Em função de não terem uma formação específica e por serem considerados apenas como tipos de terreno, dados da EMBRAPA (2006), os solos construídos não estão elencados na classificação brasileira de solos devido ao fato de terem sido modificados consideravelmente pela atividade humana durante sua composição, e esta, ser a mais variada possível de acordo com Fao (1988).

De acordo com Bussler et al (1994), os solos construídos de minas, normalmente são constituídos de elevada densidade, pouca porosidade, mínima permeabilidade, alta quantidade de fragmentos de rochas e pouca capacidade de retenção de água. Portanto, inclusive após a execução da reabilitação, mantêm-se as características físicas adversas, devido ao tipo de material utilizado na construção e também ao tráfego de máquinas empregadas no processo de recobrimento e nivelamento do rejeito.

Dentre as propriedades de solos construídos após a mineração, a condutividade elétrica, a estrutura e o conteúdo de carbono na superfície,

por exemplo, podem levar décadas para retornarem aos índices próximos aos encontrados no solo antes da mineração de acordo com Shafer et al (1980).

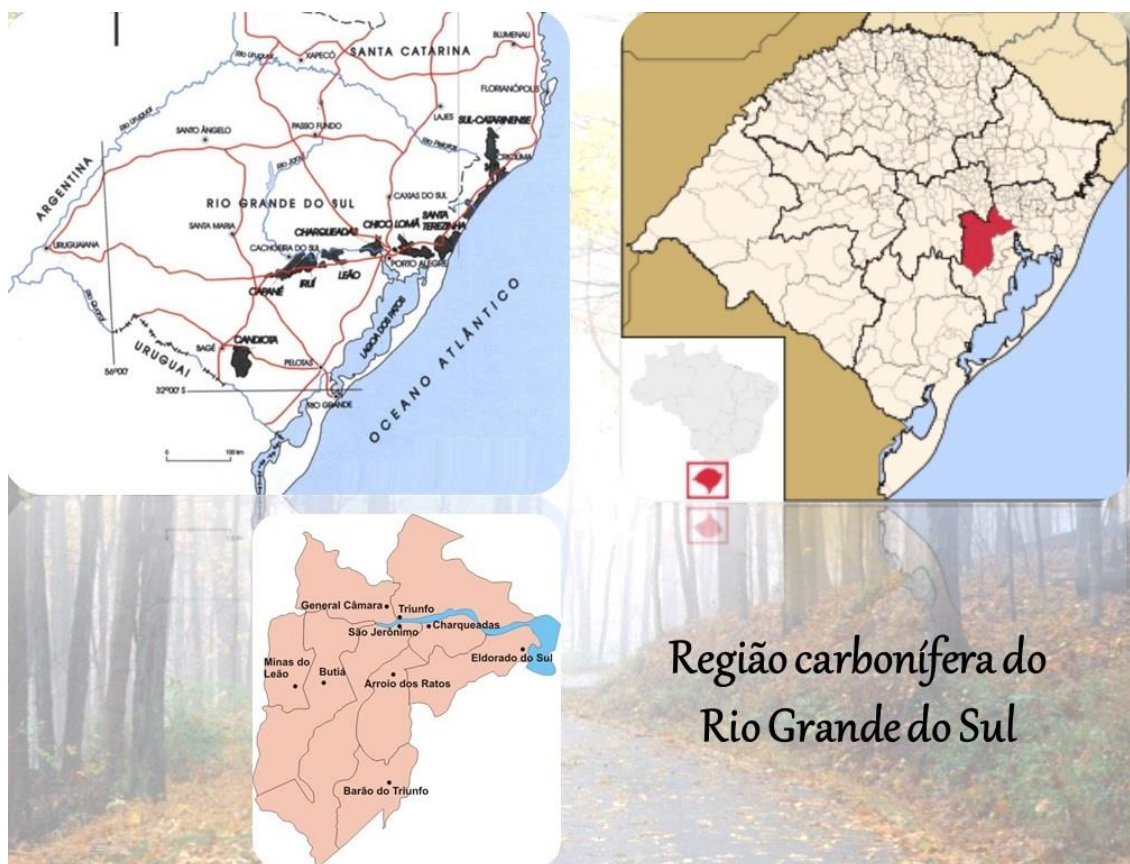
É possível diferenciar os solos construídos dos naturais através de sua mineralogia, devido à formação de minerais estabelecidos apenas em pH ácidos. Por exemplo, pode-se citar a jarosita que é formada somente em ambientes com pH 2 a 4 e potencial redox, $Eh > 400\text{mV}$, Van Breemen, (1982). Tais minerais podem ser observados precipitados em análises de águas oriundas de drenagem de minas, porém, sua estabilidade varia normalmente no ciclo de uma estação do ano, Leão (2013). A jarosita em questão, ocorrente em solos com sulfato ácido é metaestável, hidrolisando-se para ferrihidrita e/ou goethita, sendo encontrada normalmente em cursos d'água conforme os estudos de Van Breemen (1982) e Campos (2000).

4 ÁREA DE ESTUDO

4.1 A Região Carbonífera

As jazidas exploráveis de carvão mineral estendem-se desde o sul do estado de Santa Catarina até o sul do Rio Grande do sul, sendo que através da Figura 4 percebe-se de forma clara a extensão destas reservas. A região denominada como carbonífera do Rio Grande do Sul, compreende a porção central do estado, próxima a Laguna dos Patos e a região metropolitana de Porto Alegre, sendo que os municípios que a compõem são: Arroio dos Ratos, Minas do Leão, Butiá, Eldorado do Sul, Triunfo, Barão do Triunfo, General Câmara, São Jerônimo e Charqueadas.

Figura 3 - Localização da Região Carbonífera



Fonte: ANEEL, 2014

4.2 Localização da área

Com relação à área de estudo em questão, é importante apresentar o parecer da Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM) disponível nos documentos do processo de recuperação da área, em arquivos da Instituição. Estas informações trazem consigo, o intuito de contribuir também no entendimento do processo executado no local.

A reabilitação da área referida neste trabalho foi de responsabilidade da empresa mineradora que, através de uma denúncia anônima foi acionada pelo DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral) e a FEPAM

(Fundação Estadual de Proteção Ambiental). O processo de reabilitação foi realizado levando-se em consideração as orientações do órgão estadual, quanto à deposição de solo argiloso, adequações paisagísticas e de drenagem.

No parecer da FEPAM, constante de documentos oficiais disponíveis no Câmpus Charqueadas do Instituto Federal Sul Rio Grandense (IF-SUL), dispõe-se como afastada a necessidade de interditar a área por contaminantes nocivos ou poluentes que coloquem em risco a saúde dos frequentadores em virtude do baixo impacto e pela magnitude observada, ficando assim determinado que a empresa mineradora disponibilizasse máquinas e caminhões para a remoção de pilhas de aterro com fragmentos de carvão exumados do local e o fornecimento de solo vegetal para a reposição na parte afetada pela remoção do aterro com grânulos de carvão. Também fora determinado o fornecimento por parte da empresa, de mudas de árvores nativas para o plantio no pátio da escola, assim como a semeadura de gramíneas em toda a área.

Após o processo de reabilitação executado no local, os resíduos que ali estavam dispostos, foram cobertos com uma camada de argila que variou de 0,3 a 1m de espessura e posteriormente realizado o plantio de gramíneas e árvores no local. Através da Figura 4, após a abertura de uma cava com aproximadamente 5m de largura por 3m de profundidade para construção de uma cisterna de coleta da água da chuva, é possível perceber as camadas de cinza leve e pesada que foram depositadas na área, assim como, a camada de solo argiloso utilizado para isolar o material da exposição às intempéries. Entretanto cabe destacar que não foi feito nenhum estudo de

como depositar tais cinzas ou mesmo realizado um balanço de massas adequado para permitir uma boa recuperação da área degradada.

Figura 4 - Camadas de cinza e solo no local.



Fonte: Autoria própria

4.3 Dados comparativos para a pesquisa

A comparação com outros solos em semelhante processo de reabilitação de área degradada torna-se de fundamental importância para o embasamento técnico científico no processo de avaliação de impactos ambientais. Para a completa informação, além de comparar as análises do solo em estudo com outros processos de recuperação que obtiveram êxito em seus processos, foi realizada uma breve comparação com os parâmetros definidos nas resoluções CONAMA 420/2009 e 430/2011.

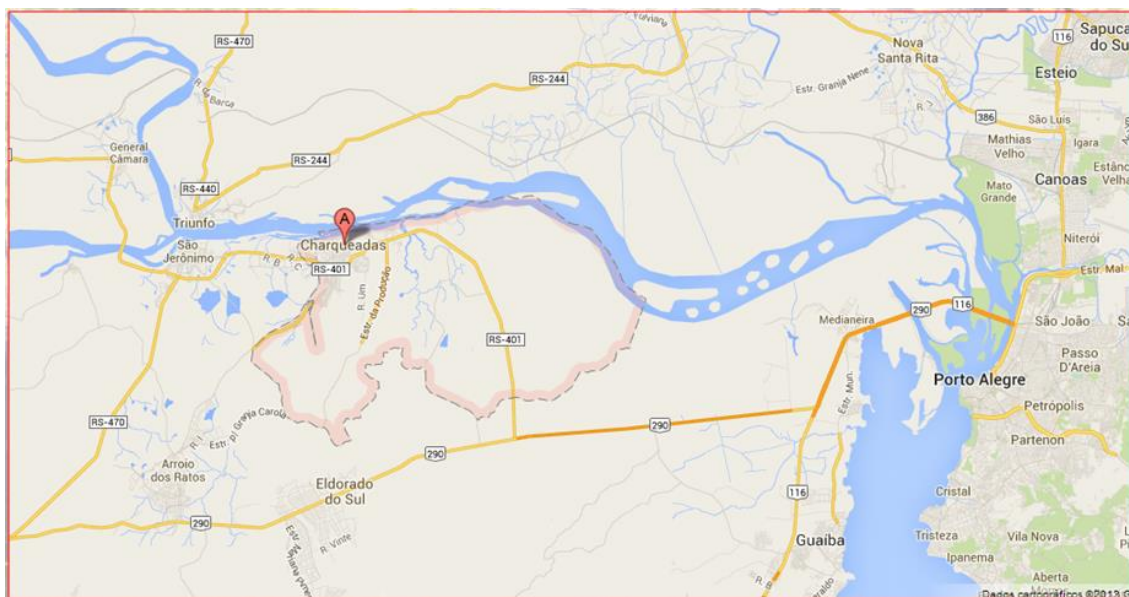
A avaliação do solo presente no local em estudo, com valores padronizados disponíveis na Resolução CONAMA de número 420/2009 faz com que o estudo tenha um embasamento e seja posicionado com base além de referências de significativa relevância científica em termos de credibilidade, também com a legislação ambiental pertinente.

O mesmo procedimento é apreciado para o estudo dos efluentes no local em questão, já que, com base na resolução CONAMA de número 430/2011 os parâmetros de lançamento de efluentes devem ser monitorados com base nas diretrizes determinadas por esta resolução e também, com embasamento em artigos de elevada importância científica. No caso dos efluentes, deve ser levada em consideração, a capacidade de suporte do corpo receptor com relação ao despejo, assim como, deve ser determinado se o corpo hídrico pode receber o limite determinado na resolução, sem comprometer a qualidade da água do corpo hídrico. De acordo com as resoluções CONAMA, serão apresentados os padrões de referência que também poderão ser utilizados como base de comparação com as coletas realizadas neste trabalho.

Para subsidiar o estudo em questão, torna-se necessário exemplificar o processo de recuperação da área através da comparação com outras áreas recuperadas de forma semelhante, desde a preparação do solo a ser construído até ao tratamento executado após o resultado das análises. O processo de recuperação de áreas degradadas é realizado de forma semelhante seguindo os mesmos princípios em diversas áreas mineradas e trabalhos semelhantes como no estudo de Campos (2010).

Através da Figura 5 evidencia-se a proximidade do local utilizado como depósito de rejeitos e a área central do município, assim como, as margens do Rio Jacuí (Ponto “A” em vermelho na imagem).

Figura 5 - Localização da área em estudo



Fonte: Google Earth (2014)

Nas Figuras 6 e 7, é possível perceber a presença dos rejeitos carbonosos ao redor dos prédios, sem qualquer tipo de isolamento. Nesta imagem, é demonstrado um projeto executado por alunos da instituição com o intuito de regenerar a vegetação no local. Foram abertas covas para o plantio de algumas árvores, sendo que durante estas atividades o rejeito de carvão, ficou mais exposto ainda, devido às pilhas de resíduos removidas, conforme é percebido na mesma imagem.

Figura 6 - Área do Câmpus com rejeitos de carvão expostos



Fonte: Autoria própria (2008)

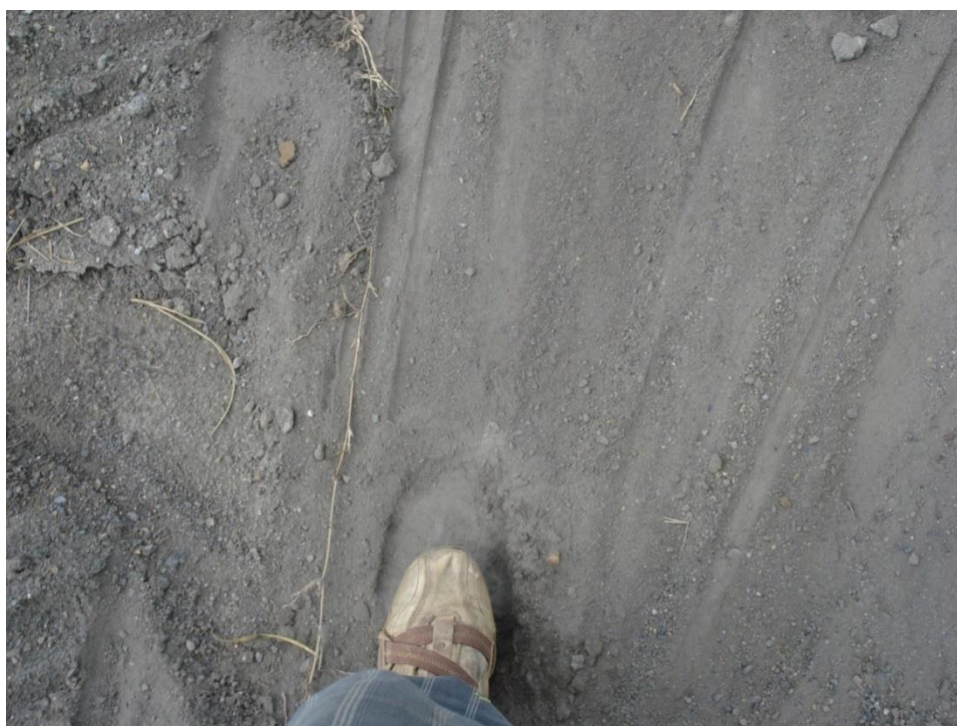
Figura 7 - Cinza pesada exposta no local



Fonte: Autoria própria (2008).

Na Figura 8, é possível perceber a cinza leve que fora depositada no local permanecendo exposta até o processo de reabilitação. Em dias de instabilidade climática, principalmente com a presença de ventos, a cinza leve exposta na área, era movimentada e tornava o ar impróprio inclusive para a respiração da comunidade acadêmica, tendo em vista, a grande quantidade de partículas de poeira cinza presentes no ar.

Figura 8 - Cinza leve exposta no local



Fonte: Autoria própria (2008)

Em virtude de problemas administrativos, os prédios da escola não foram totalmente concluídos e a administração municipal entregou a área para o governo federal com a finalidade de quitar dívidas entre o Município e a União. Este por sua vez, implantou em 2006 no local, uma escola técnica de nível médio, definida como unidade descentralizada do Centro Federal de Educação Tecnológica de Pelotas, Unidade de Charqueadas. Mesmo com a implantação dessa escola, não houve uma recuperação do terreno, nem a

retirada dos resíduos ali depositados, conforme demonstrado nas Figuras 9 e 10.

Figura 9 - Parte da área antes da reabilitação.



Fonte: Autoria própria.

Figura 10 - Imagem de satélite da área com cinzas expostas.



Fonte: Google Earth INC.

Assim perdurou até 2009 quando por meio de uma denúncia anônima, sobre a exposição de alunos da escola aos rejeitos, realizada ao Ministério Público Federal (MP) que por sua vez, solicitou ao Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), juntamente à Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM), a realização de uma intervenção no local e averiguação de tal denúncia. Após a inspeção no local, os técnicos da FEPAM e DNPM determinaram que a empresa mineradora, responsável pela deposição de material no local, retirasse os rejeitos excedentes e providenciasse a recuperação e/ou reabilitação da área.

Através da Figura 11, evidencia-se a movimentação executada pela empresa para a realização do trabalho previsto no projeto de revitalização paisagística e recuperação ambiental da área. Foram realocadas e niveladas 503,41 toneladas de rejeitos por meio de trator esteira e encaminhados ao bota fora localizado na Mina do Recreio, município de Butiá. Foi realizada a regularização superficial do terreno, com a disposição de aproximadamente 16.000m³ de solo argiloso e correção da acidez do solo com aplicação de aproximadamente 275 kg de adubo mineral NPK (5-20-20) e 4 toneladas de calcário dolomítico. Além da semeadura de gramíneas, foram plantadas 50 mudas de árvores nativas, conforme destacado na Tabela 1, a seguir:

Tabela 1 - Árvores Nativas Plantadas na área.

Nome Comum	Nome Científico	Quantidade
Angico	Parapiptadenida rígida	4
Aroeira Piriquita	Schinusmolle	5
Cedro	Cedrelafissilis	5
Guabiju	Myrcianthespungens	5
Guabiroba	Campomanesiaxanthocarpa	5
Ipê Roxo	Tabebuianavellanedae	5
Jacarandá	Jacarandamimosifolia	6
Pata de Vaca	Bauhiniacandicans	5
Quaresmeira	Tibouchina granulosa	5
Timbaúva	Enterolobiumcontortisiliquum	5

Fonte: Projeto de reabilitação

O processo de reabilitação ambiental foi desenvolvido totalmente pela empresa mineradora que disponibilizou mão de obra, caminhões e maquinário para execução dos serviços na área, conforme demonstrado na Figura 11 em imagem registrada durante o processo de execução.

Figura 11 - Máquinas e caminhões durante a recuperação.



Fonte: Autoria própria

Em comparação com a Figura 6, é apresentada a Figura 12, onde é possível perceber melhoria paisagística relevante em comparação ao período anterior ao processo de reabilitação. A camada de solo foi disposta e as gramíneas foram semeadas com a correção da acidez do solo. Na Figura 13, constata-se o plantio de árvores no local após o nivelamento do solo com solo argiloso. Melhoria revelada ao se comparar com a Figura 8, referente ao mesmo local.

Figura 12 - Após a recuperação.



Fonte: Autoria própria.

Figura 13 - Plantio de árvores no local.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 14, é apresentada a vista aérea da área do Câmpus, onde se percebe de maneira geral a reabilitação do local com a cobertura total dos rejeitos com o solo argiloso podendo-se comparar o aspecto visual ao da Figura 10.

Figura 14 - Vista aérea do Câmpus após a reabilitação



Fonte: Fotógrafo Laureano.

5 JUSTIFICATIVA

A reabilitação de uma área degradada é fundamental para se evitar que o ambiente em desequilíbrio interfira negativamente nos seus arredores. Fatores naturais, como a chuva, temperatura, entre outros, podem afetar negativamente uma área que esteja próxima a um local degradado pelo ser humano. A chuva, por exemplo, pode provocar erosão em uma área que foi desmatada e/ou queimada e, conseqüentemente, prejudicar as regiões

próximas, onde o solo ainda é fértil e possui vegetação. Paralelamente a água exerce papel fundamental e muitas vezes danoso na drenagem em áreas afetadas pela mineração, pois o seu contato com os rejeitos gera contaminantes que agravam o passivo ambiental da mineração, como no caso em questão, quando pode acontecer a drenagem ácida de rejeitos de mineração.

É preciso recuperar e reabilitar a área para que a mesma, enquanto degradada, não interfira nas regiões marginais e, também, para que possa ser utilizada para outros fins no futuro. No caso a ser avaliado neste estudo, a área foi utilizada como depósito de resíduos da combustão de carvão e posteriormente utilizada por uma instituição de ensino. Entre os fatores de risco dessa ação, inclui-se a possível contaminação por elementos químicos, oriundos da decomposição do carvão, no lençol freático e de fontes de água para consumo humano e animal.

Além da exposição aos resíduos, a sua permanência na área prejudica, consideravelmente, o desenvolvimento de plantas de maior porte e, também, o ajardinamento do local, tendo em vista que plantas destinadas ao paisagismo são menos resistentes a condições adversas. Assim, antes da recuperação, só se desenvolvem plantas rústicas primárias e que não apresentam boa aparência em relação a um local onde a estética deve ser preservada. A preparação do solo para o plantio de árvores propicia a possibilidade do desenvolvimento de uma área mais agradável para o convívio das pessoas, além do desenvolvimento de árvores frutíferas, que possam através dos seus frutos e flores, atrair insetos que por sua vez, atraem aves e outros animais sucessivamente.

Segundo relato de moradores da região, a área em questão era denominada de Campo da Jeromina, onde existia uma quadra de futebol, um lago de pequeno porte e uma área com vegetação nativa e que foram totalmente cobertos pelos resíduos. Estes resíduos foram depositados sem qualquer tratamento de impermeabilização podendo, inclusive, gerar uma possível contaminação do lençol freático.

No decorrer dos anos, o terreno foi nivelado com o próprio rejeito e na década de 80, o município começou a construir uma escola para cursos profissionalizantes no local.

5 PARTE EXPERIMENTAL

O acompanhamento da área a ser avaliada data do início dos trabalhos de uma empresa mineradora, ou seja, desde 2009, quando começou a preparação do terreno para o processo de reabilitação. Após a preparação do solo com material aparentemente argiloso, optou-se por utilizar como indicadores o plantio de mudas e gramíneas. No entanto, acompanhamento do referido processo perdura até hoje.

5.1 Materiais

Durante a coleta, fez-se uso de uma enxada pequena e uma pá cavadeira articulada para realizar a retirada do material sólido a uma profundidade de aproximadamente 20 cm nos pontos definidos. No local localiza-se um fluxo de água corrente de onde foram retiradas alíquotas para análise química, medidas de pH, medido com um pH metro digital, potencial redox medido com um eletrodo redox e a condutividade do líquido foi medida

com um condutivímetro de célula de 1 cm. Para a coleta da água foi utilizado um recipiente plástico limpo acoplado a um dispositivo metálico com a finalidade de facilitar o acesso ao ponto de coleta. A profundidade do ponto de coleta da água é de aproximadamente dois metros, já que existe um ponto no terreno que permite o acesso a um tubo de concreto que serve como porta de inspeção da ligação de água subterrânea da área com a rede de esgotos conforme apresentado nas Figuras 15 e 16. Toda metodologia de coleta foi previamente descrita por Silva et al., (2011a,b,c).

Para a realização das coletas de solo, foram demarcados pontos através do Global Positioning System (GPS), utilizando um equipamento Garmin Colorado Modelo 400i de propriedade do Instituto Federal Sul-rio-grandense, o qual foi cedido para realização das marcações dos pontos de coleta conforme tabela 2.

A composição do líquido foi aferida com ICP-MS (Perkin Elmer Elan 6000) e ICP-AES (versão em inglês) ou ICP –OES (versão em português).

A caracterização do sólido foi realizada por difração de raios X (composição química), ICP-MS (Perkin Elmer Elan 6000) e fluorescência de raios X através do equipamento Siemens modelo D5005.

5.2 Métodos

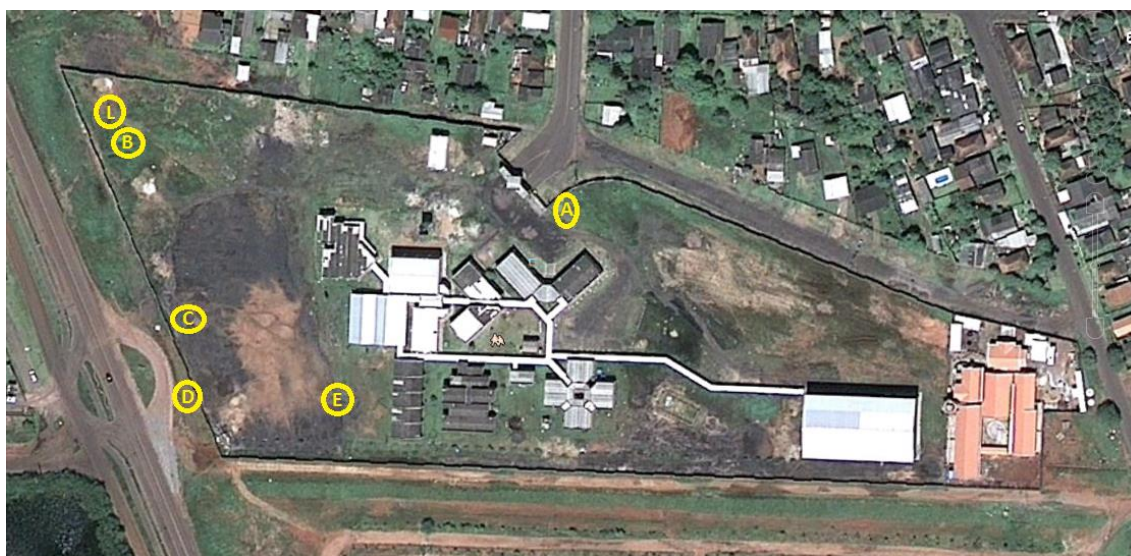
5.2.1 Amostragem

Foram demarcados, cinco pontos localizados na área recuperada, assim como, um ponto para a coleta de efluente subterrâneo na área mais baixa do terreno. A definição da localização dos locais de coleta levou em consideração,

a facilidade de acesso, a área antes usada como depósito e a posição de escoamento do terreno. Na Figura 15 é possível visualizar na área do Campus, alguns traços dos rejeitos de carvão que ali foram depositados anteriormente. As áreas com coloração cinza são caracterizadas pelos resíduos da combustão do carvão (cinzas leves e pesadas) que ainda permaneciam no local antes da reabilitação. Os pontos marcados com círculo e identificados por letras são os locais onde as coletas de amostras foram realizadas, sendo que nestes locais havia maior quantidade de rejeitos de carvão expostos.

A Figura a seguir mostra a área a ser avaliada e os pontos de coleta identificados por GPS.

Figura 15 - Localização dos pontos de coleta de amostras.



Fonte: Google Earth INC.

A Tabela 2 apresenta um resumo da localização dos pontos de coleta.

Tabela 2- Posição dos pontos de coleta.

Local de coleta	Amostra	GPS
Ponto L	Efluente líquido	29°57'925" S /51°37'511" W
Ponto A	Solo	29°57'847" S /51°37'517" W
Ponto B	Solo	29°57'925" S /51°37'511" W
Ponto C	Solo	29°57'929" S /51°37'474" W
Ponto D	Solo	29°57'929" S /51°37'474" W
Ponto E	Solo	29°57'929" S /51°37'474" W

Fonte: Autoria própria.

Durante a realização das coletas, os pontos identificados com as letras A até E referem-se às amostras de solo coletado e a letra L, corresponde ao líquido coletado em local com drenagem subterrânea que possui ligação direta com a rede de esgotos do município e que se mostra na Figura 16 a seguir com a profundidade mencionada na seção 5.1.

Figura 16 - Ponto de interligação com a rede de esgoto da cidade.



Fonte: Autoria própria.

Este trabalho teve início em 2013/1, ao coletar o material para análise de sólido e líquido, visando à avaliação da reabilitação de aproximadamente seis hectares, do local mostrado na Figura 16. Foram tomadas amostras de solo e de água do local nos pontos pré-determinados por GPS como descrito anteriormente. A Figura 17 abaixo mostra o momento em que uma das coletas foi realizada na área, sendo que nesta imagem se observa como as amostras foram obtidas após a remoção da camada de argila depositada no local, e também, o desenvolvimento de gramíneas.

As amostras de material sólido, assim como o líquido, foram armazenadas em dessecadores fechados para transporte com umidade controlada, a fim de manter as características originais do material.

Figura 17 - Exemplo de coleta de amostras de solo.



Fonte: Autoria própria

A Figura 18 detalha o procedimento adotado para coletar as amostras e possibilita a visualização de uma camada de solo argiloso e outra camada de cinzas mesclada com resíduo do beneficiamento do carvão mineral.

Apenas o perfil com coloração cinza foi coletado e após a coleta, as amostras foram quarteadas e secas para serem enviadas para análise, conforme demonstrado no item referente ao processo de metodologia de análise.

Figura 18 - Perfil das camadas de solo coletadas.



Fonte: Autoria própria.

A água coletada foi mantida em frascos lacrados com temperatura controlada e posteriormente, enviado ao laboratório para se processar as análises pertinentes (pH, potencial redox, ICP-AES e ICP-MS para determinar a concentração dos elementos presentes).

Foram realizados registros fotográficos durante o programa de coleta de amostras (Figuras 17 e 18), assim como, feitos os registros das coordenadas em GPS de cada coleta conforme a Tabela 2. As amostras foram selecionadas em função das disponibilidades de acesso ao local, ao

declive do terreno e do histórico da área em relação à disposição dos rejeitos carboníferos.

A coleta de amostras foi realizada seguindo o recomendado por estudos científicos de Crock et al.(1999); Butler et al., (2008); Peretyazhko et al., (2009) e Silva et al., (2012a, b, c), sendo basicamente coletados os dois primeiros centímetros do perfil de cada sedimento (utilizando-se apenas partículas entre 1-3mm).

Durante as atividades de laboratório, as amostras foram quarteadas e individualmente homogeneizadas através de normativas descritas conforme a norma (ASTM Norma D2797 1991), visando à redução no tamanho das partículas, separação das amostras com distintos fins mineralógicos, químicos, geológicos, conforme orientação de Kalkreuth et al., (2006); Kalkreuth et al., (2010) e reservas específicas para experimentos adicionais. Com intuito de não ocorrer mudanças mineralógicas, as amostras foram secas em estufas em temperatura constante de 40°C, por 24 horas, evitando-se assim, a volatilização dos elementos como mercúrio, selênio, bromo entre outros que são normalmente voláteis e estão presentes nas estruturas orgânicas das amostras em estudo.

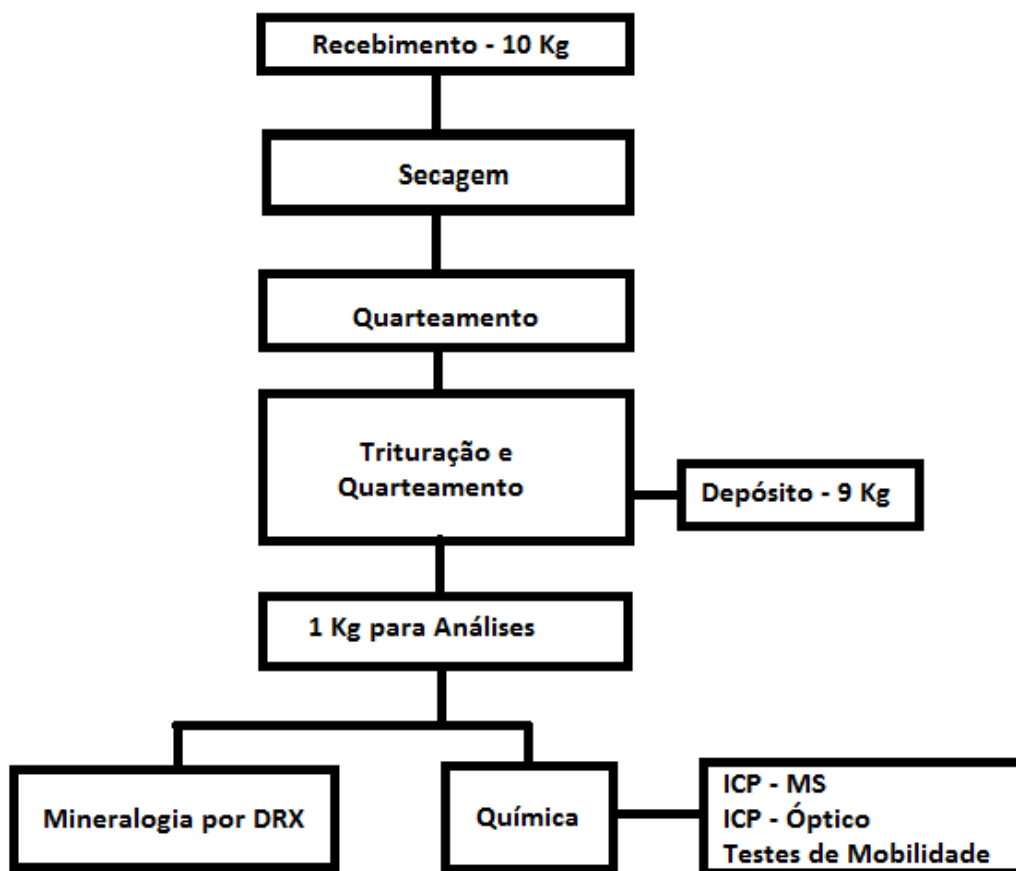
O procedimento adotado está demonstrado na Figura 19, onde as amostras foram secas tendo como base os estudos realizados em outra área de mineração de carvão de Santa Catarina por Leão (2013). A metodologia apresentada visa principalmente maior entendimento de como se relacionam as fases cristalinas e amorfas com Al, As, Fe, K, Na, Ba, Mg, Mn, Ti, V, Zn, Ag, Co, Li, Mo, Ni, Se, Sn, W, B, Cr, Cu, Pb, e Sr a fim de

compreender com mais detalhes os componentes presentes na drenagem e no solo em estudo, e, com isso, poder embasar futuros planos de recuperações para as áreas carboníferas, afinal atualmente não existe uma base de dados realmente confiável sobre a composição físico-geoquímica de tais amostras em estudo.

Diversos fatores influenciam na variabilidade da composição química e mineralógica de uma DAM (Drenagem Ácida de Mina), dentre eles, as diversas variações climáticas, físicas e geológicas do local em estudo. Com este enfoque, percebe-se que os contaminantes não se encontram isolados no ambiente e muito menos que estes sejam adsorvidos pela biota de forma isolada conforme Campos, (2010).

Figura 19 - Fluxograma de preparação de amostras.

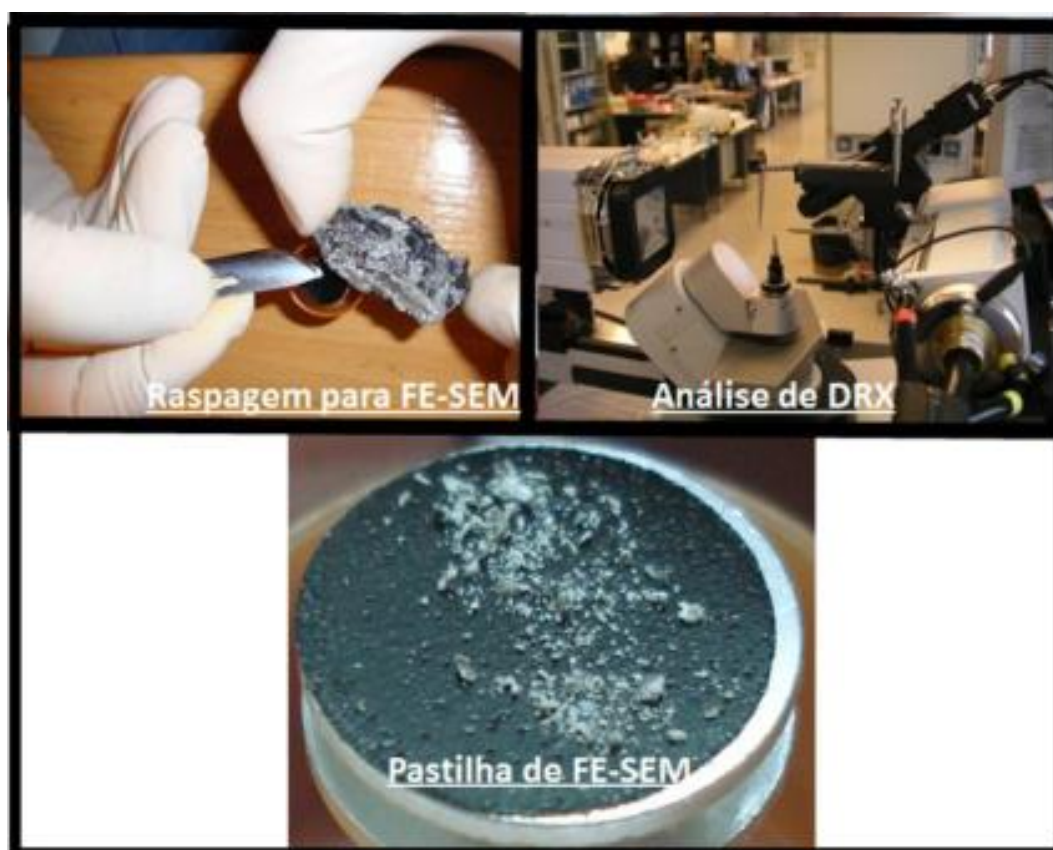
Fluxograma de Preparação e Análise de Amostras



Fonte: Autoria própria.

A seguir, através da Figura 20, são demonstrados os passos para preparação das amostras através de métodos não destrutivos após a liofilização, para posterior realização das análises.

Figura 20 - Raspagem nas amostras.



Fonte: Leão, 2013

Dentre análises realizadas, temos, por exemplo, a Difração de raios-X pelo método do pó, para caracterização mineralógica do solo em diversos pontos, Espectrometria Raman e a determinação da presença de metais no solo a partir da técnica de ICP-MS.

5.3 ANÁLISES

5.3.1 Difração de Raios-X (XRD)

Para o método de análise por difração de Raios-X estuda-se a estrutura cristalina de fases sólidas pelo método do pó. Para a realização da análise por este método, a porção coletada foi raspada superficialmente, como descrita

anteriormente e então, triturada manualmente. O estudo pelo método XRD foi realizado separadamente nas amostras através de um difratômetro Siemens modelo D5005 com radiação Cu K α e um detector de cintilação. O processo de análise foi desenvolvido na Rede de Infraestruturas de Apoio a Investigación e ao Desenvolvimento Tecnológico (RIAIDT), da Universidad de Santiago de Compostela – Espanha. O padrão de XRD foi registrado com um intervalo de 2 θ - 65°, tendo como tamanho de passo o valor de 0,02° e intervalo de contagem a cada 3 segundos em cada etapa.

5.3.2 Espectrometria Raman

Diversas pesquisas relacionadas ao estudo das propriedades estruturais em minerais e partículas presentes nos subprodutos de carvão utilizam a Espectrometria Raman, que é uma técnica não destrutiva que possibilita inúmeras repetições e, inclusive a utilização da mesma amostra para análises posteriores destrutivas, seja através de variações na pressão ou na temperatura como microscopias e DRX segundo (Ribeiro et al., 2010; Silva et al., 2010a; Silva et al., 2011c; Quispe et al., 2012). Observa-se que esta ferramenta de caracterização de amostras, possibilita investigar os minerais minoritários presentes nas amostras trituradas. Este método é de grande importância já que diversos minerais não são bem detectados por XRD devido à baixa eficiência da técnica para fases em concentrações menores que 2%.

A utilização desta técnica torna-se importante principalmente no caso do método de XRD não fornecer informações estruturais satisfatórias, devido à elevada concentração de material vítreo nas amostras analisadas ou de picos intensos como, por exemplo, na análise do quartzo que acaba divergindo nos

resultados minoritários. Assim, a técnica de espectrometria Raman é uma das mais versáteis, também capaz de identificar e caracterizar de maneira não destrutiva, estruturas químicas dos sedimentos em estudo, cristalinos ou amorfos, utilizando a frequência transmitida pela irradiação de laser no sistema em estudo. Na aplicação desta técnica analítica utilizou-se o equipamento Renishaw modelo RA 100, interligado a um microscópio óptico (da Oxford, UK), equipado com uma excitação de laser com 785nm e a micro-sonda acoplada a diferentes lentes (4×, 20× e 50×) permitindo a focagem do feixe de laser entre 10 µm e 200 µm na amostra. A potência nominal da fonte de excitação é de 150 mW e foi usada uma potência de laser de 10%. Também foi utilizado um micro Raman espectrômetro Renishaw InVia, acoplado a um microscópio Leica DMLM (UK) com lente de longo alcance de 5x, 20x, 50x e 100x do detector. Foi utilizado 514nm do laser como fonte de excitação e ainda, potência do laser nominal de 350 mW.

As diversas preparações e análises desenvolvidas por Raman foram realizadas através do Departamento de Química Analítica na Universidade do País Basco (EHU/UPV), Bilbao, – Espanha, assim como, todas as interpretações dos resultados realizados por comparação com os espectros padrões da e-Visa e e-Visnich (Castro et al. 2005; Maguregui et al., 2010) e, incluindo base online de Downs (2006).

5.3.3 Análises de Composição Química

O processo de análise de composição química foi desenvolvido com Plasma Indutivamente Acoplado com Espectrometria de Massa, através de um modo de contagem de impulsos (três pontos por pico), para a determinação de

Al, As, Fe, K, Na, Ba, Mg, Mn, Ti, V, Zn, Ag, Co, Li, Mo, Ni, Se, Sn, W, B, Cr, Cu, Pb, e Sr presentes nas amostras dos sedimentos da drenagem coletada e também nos solos. O método de análise por ICP-MS foi desenvolvido individualmente nas amostras, seguindo o protocolo via extração ácida proposto por Querol et al., 1997. No decorrer da extração, as amostras passaram pelo processo de filtragem em filtro de 0,45µm com diluição em água Milli-Q. As alíquotas foram mantidas em temperatura de 4°C e a análise foi realizada dentro de 24 horas. O gás utilizado para este tipo de análise foi argônio (99,999%).

Procedimentos como a digestão do sedimento da drenagem e solos em contato com resíduos do carvão mineral foram inicialmente desenvolvidos no Laboratório de Estudos Ambientais de Desenvolvimento Nanotecnológico do Unilasalle e, posteriormente foram analisados por ICP-MS através do acordo de colaboração com o Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDÆA-CSIC) C/Lluís Solé y Sabarís s/n, 08028 Barcelona, Espanha.

A técnica ICP-MS é relativamente seletiva com relação às interferências espectrais, quando comparado à técnica de ICP-AES, contudo, a técnica de ICP-MS acaba mostrando maior susceptibilidade às interferências físicas levando-se em consideração que o conteúdo de sólidos totais dissolvidos na solução da amostra deve possuir no máximo 0,2%, não acarretando erros analíticos se comparar com a ampla experiência da colaboração científica nesta área de pesquisa. Interferências físicas podem não ser tão drásticas em ICP-AES, contudo, esta tem como desvantagem, uma menor sensibilidade

tendo como limites de detecção os da ordem de mg g^{-1} e $\mu\text{g g}^{-1}$, optando-se, pela não utilização desta técnica.

Buscando a redução nos riscos de erros resultantes da contaminação, todos os frascos utilizados para conter as amostras foram limpos através do uso de uma solução de HNO_3 10% (v/v) durante o período de 48 horas e, depois deste período, se procedeu à lavagem com água-Milli-Q. Adotou-se o mesmo processo de descontaminação para a vidraria empregada. Também os frascos de teflon utilizados para a digestão das amostras necessitaram ser lavados com uma mistura líquida contendo 7mL de HNO_3 destilado e 2 mL de HF durante o aquecimento a uma temperatura de 160°C durante 4 horas.

5.3.4 Teste de Lixiviado

Com a intenção de simular o processo de lixiviação natural que ocorre no local, foram realizados testes nas amostras coletadas utilizando água e adotado o seguinte procedimento semelhante ao descrito por Querol (2008): Aproximadamente 0,4g de solo coletado foi pesado em recipientes de polipropileno e posteriormente adicionados 60mL de água. Durante aproximadamente 24h e com uma velocidade de 150rpm, o material foi agitado mecanicamente e então o volume foi elevado para 80mL com água e a velocidade passou para 3000rpm por 3 minutos. Posteriormente, através de métodos quantitativos, o extrato foi separado e adicionado 2 mL de HNO_3 . Após estes passos, os elementos traço, assim como os minoritários, presentes no extrato puderam ser determinados através da técnica de ICP-MS. Também

formam realizados os testes de lixiviado seguindo a mesma metodologia para a verificação do pH e condutividade nas amostras.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Quanto ao aspecto visual

Entre os principais índices de recuperação avaliados, observou-se a melhoria visual e estética através do crescimento e pleno desenvolvimento de gramíneas na área. Conforme as Figuras 21 e 22 torna-se possível perceber que as plantas encontram inicialmente, o suporte necessário, expressivo e favorável à sua adaptação ao local. As gramíneas semeadas no local obtiveram êxito na germinação e crescimento satisfatório, assim como, o surgimento de outras espécies de plantas rasteiras, que contribuem significativamente com a melhoria estética do local, principalmente, com a floração contínua da vegetação. Cabe destacar que tal recuperação é visual e que ainda não foram realizados testes de estresse oxidativo, mutações genéticas ou qualquer outro teste toxicológico em tais gramíneas.

O desenvolvimento da vegetação rasteira é expressivo e pode ser observado na Figura 21, com a presença de flores e leguminosas. Outro aspecto importante apresentado trata do desenvolvimento das árvores no local, onde também é possível perceber através da Figura 22 que as referidas plantas apresentam-se vistosas e em desenvolvimento acelerado.

Figura 21 - Desenvolvimento da vegetação rasteira



Fonte: Autoria própria

Figura 22 - Desenvolvimento de árvores e gramíneas



Fonte: Autoria própria

6.2 Quanto ao solo e Mineralogia

Com relação à avaliação das características do solo, grandes variações na composição mineralógica e química descritas nesta dissertação demonstram que as questões relacionadas à recuperação de áreas degradadas pela mineração são complexas e necessitam de um estudo aprofundado e dinâmico para que todos os itens relacionados ao estudo sejam levados em consideração.

Com relação à área em estudo, não é possível precisar o quantitativo dos rejeitos depositados na área, nem a composição das cinzas presentes no local e a sua disposição, tendo em vista que em alguns locais do terreno, as cinzas leves estavam dispostas na superfície e em outros locais, foi disposta uma camada de cinza pesada sobre a leve, pois na época do despejo do material, não houve preocupação em armazenar separadamente os rejeitos. Com isso, existe uma variação indefinida em relação ao tamanho das camadas de solo, cinzas pesadas e leves no local, tendo em vista que o nivelamento da área foi realizado sem a retirada das cinzas que ali estavam dispostas. Na Figura 23 percebe-se um ponto do terreno onde, após uma escavação, é visível que a camada de solo argiloso é mínima expondo a cinza leve que estava disposta na área antes da recuperação.

Figura 23 - Camada de argila e cinza leve.



Fonte: Autoria própria

A formação mineralógica teoricamente depende das condições do meio (pH, oxidação de sulfetos, concentrações de sulfatos e cátions, etc.). Contudo, esse conceito não exemplifica as fases amorfas extremamente abundantes nas amostras em estudo. Assim, confirma-se que a indústria carbonífera, devido ao aumento de suas demandas, e mesmo com a evolução na automação dos processos e também as novas técnicas capazes de aperfeiçoar e tornar mais eficiente os processos de lavra e beneficiamento do carvão movimentam grandes quantidades de minerais, de onde se originam fases secundárias, que por sua vez, são altamente solúveis em meios com pH ácido.

Dentre os elementos majoritários encontrados nas amostras analisadas, percebe-se Al, Fe, K e S em maior quantidade de acordo com a Tabela 3, sendo que os demais elementos dispostos em menor porcentagem são: Ba, Ca, Mg, Na e P.

Tabela 3 - Elementos Majoritários Encontrados (%) ICP-MS

%	Ponto A	Ponto B	Ponto C	Ponto D
Al	12.05	7.85	9.89	9.79
Ba	0.04	0.04	0.11	0.09
Ca	0.70	2.33	0.70	0.79
Fe	2.58	3.87	3.78	3.16
K	1.63	1.58	2.36	2.41
Mg	0.29	0.16	0.46	0.50
Na	0.19	0.21	0.34	0.41
P	0.02	0.02	0.02	0.02
S	2.12	2.72	3.11	3.17

Fonte: Autoria própria.

Dentre os elementos majoritários encontrados, o Al foi o elemento com maior quantidade encontrada e predominante em todos os pontos de coleta, sendo que este apresentou maior porcentagem principalmente no ponto de coleta A. Em segundo lugar como elemento majoritário com maior representação nas coletas, está o Fe, com maior quantidade no ponto B, seguido pelo S que, assim como os demais, foi encontrado em todos os pontos de coleta, sendo que este teve maior incidência no ponto de coleta D. O elemento K, foi também encontrado em todos os pontos, sendo que este teve maior incidência no ponto D. Os demais elementos, Ba, Ca, Mg, Na e P foram registrados, porém, com menor porcentagem participativa nos resultados das amostras analisadas. Todos os elementos citados formam parte do solo não

sendo considerados elementos nocivos. Contudo, o enxofre poderá contribuir no valor do pH de líquidos lixiviados.

A Tabela 4 a seguir, disponibiliza a padronização estipulada pela resolução CONAMA em relação ao limite de determinados componentes em diversos tipos de solo e que pode auxiliar a referenciar as conclusões em relação ao resultado das análises do solo na área em questão.

O Arsênio, por exemplo, conforme a Tabela 5, foi encontrado nos pontos A até D em concentrações de 6 / 9,7 / 8,7 e 7,2 mg/L respectivamente, sendo maiores do que o estipulado pela resolução CONAMA, Tabela 4, que limita em 0,01mg/L. Todavia, o elemento Bário, por exemplo, manteve-se dentro dos padrões CONAMA, exceto no ponto C. A presença destas concentrações de As, especialmente, precisa de um estudo específico e mais aprofundado para adequá-lo aos valores permitidos por lei.

Tabela 4 - Parâmetros para o solo

PARÂMETRO	Unidade	VMP⁽¹⁾
INORGÂNICAS		
Antimônio	mg/L	0,005
Arsênio	mg/L	0,01
Bário	mg/L	0,7
Cádmio	mg/L	0,005
Cianeto	mg/L	0,07
Chumbo	mg/L	0,01
Cobre	mg/L	2
Cromo	mg/L	0,05
Fluoreto ⁽²⁾	mg/L	1,5
Mercúrio	mg/L	0,001
Nitrato (como N)	mg/L	10
Nitrito (como N)	mg/L	1
Selênio	mg/L	0,01

Fonte: Resolução CONAMA

Através da Tabela 5, são apresentados todos os elementos incluindo os elementos-traço encontrados nas coletas em cada ponto.

Tabela 5 - Elementos Traço Encontrados (mg/Kg) ICP-MS

ppm	Ponto A	Ponto B	Ponto C	Ponto D	Nd	45,8	42,9	43,9	38,7
As	6	9,7	8,7	7,2	Ni	20,7	4	19,5	18,7
B	12	11,7	12,8	9,3	Pb	39,2	139,8	36,5	37,3
Ba	443,9	601,3	1417,5	1023,1	Pr	10,4	10	10	8,9
Be	4,3	2,5	4,8	4,4	Rb	78,7	96,3	127,9	124,4
Ce	107,2	103	100,8	84,1	Sb	0,8	1,7	0,6	0,5
Co	12,9	1,2	10,6	10,7	Sc	15,7	12,6	15	11,9
Cr	56,8	45,5	56,7	52,3	Se	5,5	9,4	4,4	5
Cs	12,5	10,9	17,3	16,5	Sm	8,8	8	8,7	8
Cu	26,5	14,6	21,6	22,5	Sn	4,8	4,4	4,5	4,1
Dy	5,1	4	5,5	4,8	Sr	104,9	202,8	616,1	444,8
Er	2,5	2	2,7	2,5	Ta	5,5	4,5	4,5	4,1
Ga	29	25,3	25,8	24,1	Th	20,2	21,1	20,4	19
Gd	7,7	6,2	8,1	7,1	Tl	1,3	13	2,4	2
Ge	3,6	3,4	3	3,5	U	5,7	8,1	7,2	6,5
Hf	5	4,9	4,7	4,3	V	105,5	87	99,3	92,9
La	42,3	42,1	39,5	35,2	W	6,9	7,3	6,1	6,9
Li	108,7	84,7	54,2	52,4	Y	24	18,4	24,8	23,7
Mn	171,9	25	124,8	184,8	Yb	2,9	2,3	3,1	3,1
Mo	2,7	5,7	3,2	2,8	Zn	276,1	25	119,9	278,5
Nb	45,4	41,1	38,4	35,6	Zr	198,4	184,2	147,2	142,7

Fonte: Resultados das análises.

Dentre os elementos-traço encontrados, cabe salientar os que apresentaram maior teor em concentração em ppm: Ba>400, Cr>50, Cu>20, Li>100, Pb>35, Sr>100. Elementos tais como Cs, U, Ge e Th são considerados radioativos e neste trabalho apresentaram concentrações superiores a >10, >5, >3 e >20 respectivamente. Estes dados merecem uma atenção especial e que deverão ser reavaliados em trabalhos futuros. Se comparados estes valores à Tabela 4 que contém os valores de referência da CONAMA é evidente que alguns dos elementos estão além dos valores permitidos por lei, o que significa que a composição química dos materiais a serem usados em aterros deve ser bem caracterizada antes de sua destinação.

Conforme a Tabela 6 se obtém dados informativos de que os minerais mais comuns encontrados durante o estudo das amostras em ordem de abundância, são: o quartzo, caulinita, microclina, moscovita e o gesso ilustrando os resultados obtidos através das análises de DRX e Raman para as fases detectadas nas amostras após serem trituradas. É importante salientar que após moer as amostras, as fases primárias majoritárias, contidas nas amostras, como caulinita, quartzo e rutilo inviabilizaram a visualização real dos resultados mineralógicos relacionados à formação de minerais secundários como o gesso, geothita, hematita, jarosita, entre outros. Os minerais foram detectados após as raspagens e extrações sequenciais aplicadas conforme a Tabela 6 ratificando-se a abundante formação de minerais secundários nos 2mm da superfície dos sedimentos. Estes resultados não seriam detectados facilmente caso os sedimentos fossem moídos sem a separação de tais fases e ainda, não seria obtida uma geoquímica detalhada destes sedimentos, assim como, as relações entre elementos que poderiam representar danos ao ambiente e a saúde.

Os silicatos presentes primariamente nas amostras, (ex.: caulinita, gismondina, microclina e muscovita, Tabela 6), contribuem na amortização do pH e estão associadas ao consumo de H^+ , resultando em mudanças químicas no material coletado. Estes resultados são semelhantes estudos desenvolvidos por Silva et al., (2011a, b, c) onde foi realizada a avaliação de resíduos do beneficiamento do carvão mineral no estado de Santa Catarina. Contudo, a presença de sulfetos, especialmente os de Fe, nos referidos sedimentos, não indica necessariamente que ocorrerá a geração efluente ácido, pois esta acidez pode ser inibida, ou seus produtos modificados pela reação com outros

componentes alcalinos encontrados no próprio ambiente, atuando como agentes de neutralização (Oliveira et al., 2012a; Silva et al., 2011b). Com este enfoque, as argilas tornam-se facilmente alteráveis em pHs ácidos sendo dissolvidas ocasionando por sua vez, maior atividade catiônica e aniônica nos efluentes favorecendo assim, a formação de minerais como jarosita e principalmente fases amorfas de Fe e Al, que são capazes de absorver elevadas proporções de elementos minoritários como Ag, As, B, Cu, Cr, Li, Se, Sn, Zn, entre outros.

De acordo com Silva et al, 2011b; Oliveira, et al, (2011ab); Leão, (2013), percebe-se inicialmente três grupos de reações que são importantes em relação aos seus efeitos na geração de efluente com pH ácido e seus produtos, sendo elas: Reações com carbonatos, Reações com alumino-silicatos e Reações com formação de oxi/hidróxidos e sulfatos ácidos relativamente solúveis em valores reduzidos de pH.

Os resultados da Tabela 6 abaixo confirmam a confiabilidade dos resultados nas análises de elementos traço, assim como os dados expostos nas Tabelas 3 e 5 onde podem ser facilmente comparados os elementos majoritários com os minerais mais abundantes, que por sua vez, ratificam os dados apresentados nesta dissertação especialmente por DRX e Raman. Através da Tabela 6 constata-se elevada variedade nas fases cristalinas incluindo a presença de fases amorfas, detectadas por DRX e Raman. Sendo que a análise por DRX, tal como exposta no anexo torna-se extremamente importante para detectar a abundância das fases amorfas que se sobressaem às fases cristalinas minoritárias. De acordo com Leão, (2013) esta técnica não

é capaz de identificar as estruturas não cristalinas e, por tanto, confirma-se a importância da metodologia descrita nesta dissertação. As amostras nos quatro pontos apresentaram material amorfo, comprovado pelos difratogramas em anexo.

Os resultados apresentados mostram-se de elevada e significativa importância para a físico-geoquímica em áreas onde a exposição dos rejeitos de carvão podem ocasionar danos ao meio ambiente servindo principalmente, como base de dados, para estratégias futuras na recuperação dessas áreas afetadas por resíduos de mineração.

Em ordem decrescente de abundância, temos o quartzo, a caulinita, o gesso, a microclima e a muscovita como os minerais mais comuns nos resultados do material estudado de acordo com as análises de DRX, Raman, HR-TEM/SAED/MBD/EDS e FESEM/EDS.

De acordo com as análises, o gesso, barita, anidrita e jarosita, são as fases de sulfato com maior destaque. Contudo, também foram observadas espécies acessórias, tais como óxidos de ferro, calcita, rutilo e albita. Foram também encontrados minerais contendo pequenas quantidades de Fe, como uma impureza, como por exemplo, esfalerita, rutilo, barita, gesso e dolomita foram detectados por FE-SEM/EDS. No entanto, devido à elevada concentração de Fe, destaca-se que este metal mesmo sendo essencial para o corpo (por exemplo, na síntese de hemoglobina de eritrócitos, reações de oxidação/redução, e de proliferação celular), se acumulado e em excesso provoca a disfunção de órgãos através da produção de espécies reativas de oxigênio Kohgo et al., (2008), podendo ocasionar estresse oxidativo, além de

envelhecimento e degeneração do sistema nervoso central, Schipper,(2004). Além disso, no sistema cerebral, contribui consideravelmente na neurodegeneração, onde pode provocar dano oxidativo, por exemplo, doença de Alzheimer e de Parkinson segundo Kohgo et al, (2004).

A reatividade dos sulfetos, silicatos, carbonatos, óxidos entre outros minerais, está associada às condições de mineralogênese que ocorre em resíduos da mineração do carvão interferindo no balanço sólido-líquido dos depósitos, e, com isso, por sua vez, compromete o balanço ecológico principalmente dos recursos hídricos, com potencial para incorporar elementos tóxicos na cadeia trófica ao redor. Existe uma tendência relativa quanto à biodisponibilidade de SO_4^{2-} , alumínio, boro, zinco, ferro entre outros elementos, assim como, altos níveis de contaminação por material particulado contendo inclusive elementos radioativos e nanopartículas.

O solo, lençol freático e cursos hídricos circundantes a estas áreas de depósito de rejeitos de mineração, provavelmente apresentam indícios de contaminação, onde poderão ocorrer consequências negativas para plantas, animais e, inclusive para a população que convive nos arredores da área estudada.

Os principais minerais detectados estão descritos na Tabela 6 a seguir onde X = minerais majoritários detectados por DRX e x = minerais minoritários detectados por Espectrometria Raman.

Tabela 6 - Tabela com os principais Minerais detectados

	Ponto A	Ponto B	Ponto C	Ponto D
Silicatos				
Quartzo, SiO ₂	X	X	X	X
Argilas				
Ilhita, K _{1.5} Al ₄ (Si _{6.5} Al _{1.5})O ₂₀ (OH) ₄		X		
Caulilita, Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	X	X	X	X
Albita, NaAlSiO ₃	x		x	X
K feldspato, KAlSi ₃ O ₈	X		X	
Zircon, ZrSiO ₄	x			
Sulfetos				
Galena, PbS				x
Marcasita, FeS ₂	x	x	x	x
Pirita, FeS ₂	x	x	x	
Pirrotita Fe _(1-x) S				x
Esfalerita, ZnS	x		x	x
Carbonatos				
Calcita, CaCO ₃	x	X	x	x
Dolomita, CaMg(CO ₃) ₂	x	x	x	
Fosfatos				
Monazita, (Ce, La, Th, Nd, Y)PO ₄			x	
Sulfatos				
Barita, BaSO ₄	x	x	x	x
Epsomita, MgSO ₄ . 7H ₂ O	x	x	x	x
Ferrohexahidrita, FeSO ₄ . 6H ₂ O	x	x		
Hexahidrita, MgSO ₄ . 6H ₂ O		x		x
Gesso, CaSO ₄ . 2H ₂ O	X	X	x	X
Jarosita, KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	x	X	x	
Melanterita, FeSO ₄ . 7H ₂ O			x	
Schwertmannita, Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) ₁₂ (SO ₄) ₂			x	
Rozenita, FeSO ₄ . 4H ₂ O			x	x
Óxidos e hidróxidos				
Hematita, Fe ₂ O ₃	x	x	x	x
Goethita, Fe(OH) ₃		x	x	
Gibbsita, Al(OH) ₃		x	x	
Rutilo, TiO ₂		x	x	

Fonte: Resultados das análises.

Dentre os minerais que se destacam por terem sido detectados em todos os pontos de coleta, tem-se o Quartzo (SiO_2), a Caulilita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e a Microclina (KAlSi_3O_8), como majoritários em todas as coletas, sendo que a Muscovita $\{(\text{Ba}, \text{K})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\}$ apresentou-se minoritária no ponto A e majoritária nos demais, assim como o Gesso $\{\text{Ca}[\text{SO}_4].2\text{H}_2\text{O}\}$ que no ponto C constatou-se como minoritário, porém nos demais pontos, como majoritário. Já os minerais encontrados em três dos quatro pontos de coleta, foram a Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) majoritária no ponto D e minoritária nos pontos A e B, a Ankerita $\{(\text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3\}$ apresentando-se como minoritária nos pontos A, C e D, assim como, a Jarosita $\{\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6\}$ que se apresentou como majoritária no ponto B e minoritária nos pontos A e C. Estes resultados identificando os elementos majoritários e minoritários, só foi possível por ter sido utilizada uma técnica mais apurada, como comentado na metodologia.

Como elementos detectados em apenas dois pontos pode-se descrever Kfeldspato (KAlSi_3O_8) como majoritário nos pontos A e C, e como elementos minoritários aparecem o Talco $\{\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2\}$ nos pontos A e B, Dolomita $\{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2\}$ nos pontos A e C, Alunogen $\{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3.17\text{H}_2\text{O}\}$ nos pontos C e D, Butlerita $\{\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4.2\text{H}_2\text{O}\}$ nos pontos A e C, Epsomita ($\text{MgSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$) nos pontos C e D, Brucita, $\{\text{Mg}(\text{OH})_3\}$ nos pontos A e C, Hematita (Fe_2O_3) nos pontos C e D e por fim o Rutilo (TiO_2) nos pontos B e C.

Dentre os minerais que foram detectados apenas em um ponto de coleta e apresentados como majoritários, temos Chlorita e Ilhita $\{\text{K}_{1.5}\text{Al}_4(\text{Si}_{6.5}\text{Al}_{1.5})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ e Calcita (CaCO_3) salientando que todos foram detectados apenas no ponto B. Já os minerais que foram encontrados em

apenas um ponto, porém, de forma minoritária, temos Zircão (ZrSiO_4) no ponto A; No ponto B, foram encontrados Brushita $\{\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$, Anhidrita (CaSO_4), Barita (BaSO_4), Ferroxalato ($\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e Hexahidrita ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); No ponto C, ainda nos minoritários, foi detectada a presença de Monazita $\{(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th}, \text{Nd}, \text{Y})\text{PO}_4\}$, Melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Natrojarosita $\{\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6\}$, Rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e Gibbsita $\{\text{Al}(\text{OH})_3\}$. Concluindo a descrição dos minerais apresentados em apenas um ponto, é apresentado a seguir o resultado do ponto D, onde detectou-se Galena (PbS), Pirrotita (Fe_{1-x}S), Aragonita (CaCO_3) e Oligonita $\{\text{Fe}(\text{Mn}, \text{Zn})\text{CO}_3\}$.

Do apresentado acima, se percebe que o terreno é quimicamente homogêneo, apresentando maior incidência de certos elementos em determinados pontos, porém, sem grandes oscilações, exceto com relação ao Al, Mg, e S que apresentaram variações significativas de um ponto a outro. Contudo, no ponto B o resultado ácido, deve-se possivelmente aos compostos que se encontram em maior quantidade ou exclusivamente neste ponto, no entanto, a acidez depende também do teor de Fe^{3+} e Al, além das reações de hidrólise nos minerais provocando aumentos relativos de acidez.

Já a composição das estruturas, depende do efluente que percolou na área (se chuva, se escoamento pluvial direcionado ou esgoto), do tempo em que houve a ação do meio com os materiais sulfetados e também de condições climáticas favoráveis ou não as reações. De uma maneira em geral, os resultados caracterizam-se por elevadas concentrações de As, Fe, Co, Mo, Pb, entre outros, normalmente derivados da oxidação dos sulfetos de ferro conforme estudos realizados por Oliveira et al, 2011ab.

Na Tabela 6 se percebem a elevada diversidade de fases cristalinas e também a presença de fases amorfas, estas detectadas através de DRX, provando a importância do método para detectar fases amorfas que poderiam ser mascaradas pelas fases minoritárias. Sendo que nas fases amorfas encontram-se a maioria dos elementos com potencial perigo ao meio ambiente, assim como, para a saúde humana.

Assim como referenciado na revisão bibliográfica, a presença de água juntamente com a exposição dos rejeitos de carvão às intempéries pode ocasionar a oxidação de sulfetos Silva, et al (2011a). A Pirita, por exemplo, é o sulfeto de ferro com maior presença nas minerações de carvão e, após o contato com a água, reage juntamente com o oxigênio gerando sulfatos de ferro e hidróxidos conforme estudos de Silva et al. (2011b). A oxidação do referido mineral libera ao meio, poluentes como As, Hg, Pb, entre outros presentes na sua estrutura Finkelman (2004). Outras estruturas também podem apresentar em sua composição elementos nocivos, tais como, Pb, Cr, entre outros. Dentre estas estruturas, podemos citar a Jarosita, por exemplo, sendo que esta se apresenta normalmente associada ao gesso em função de suas características físicas, pH e Eh conforme Waanders et al. (2004).

O Si, por exemplo, não foi quantificado, pois com os procedimentos de digestão ácida com HF forma-se SiF_4 que é volátil conforme observado por Pereira (2004), portanto por não ser um elemento de elevada toxicidade não foi levado em consideração no momento, afinal nesse trabalho introdutório o objetivo maior é a geoquímica das amostras coletadas destacando principalmente os elementos potencialmente tóxicos.

Tabela 7 - Resultado do Teste de Lixiviado (mg/Kg) ICP-MS

	Ponto A	Ponto B	Ponto C	Ponto D					
pH	6,83	3,87	6,43	5,98	Gd	0,01	0,16	0,01	0,01
ppm	CR38	CR20	CR27	CR25	La	0,01	0,26	0,01	0,01
Al	0,01	343	0,01	0,01	Li	0,28	0,54	0,68	0,51
Ca	465	6.439	4.755	2.874	Lu	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe	0,01	23,89	0,01	0,01	Mn	0,46	5,26	37,19	15,93
K	65,79	18,59	156,3	151,36	Mo	0,16	0,01	0,02	0,04
Mg	25,81	33,11	288,12	218,43	Nb	0,01	0,01	0,01	0,01
Na	0,43	4,7	18,3	11,61	Nd	0,01	0,68	0,01	0,01
P	0,01	0,01	0,01	0,01	Ni	0,01	0,18	1,37	0,29
S	512	5.847	4.144	2.402	Pb	0,01	0,01	0,01	0,01
Si	32,47	41,7	34,47	38,59	Pr	0,01	0,11	0,01	0,01
As	0,01	0,01	0,01	0,01	Rb	0,07	0,06	0,26	0,19
B	0,5	0,03	0,08	0,11	Sb	0,01	0,01	0,01	0,01
Ba	0,84	0,23	0,34	1	Se	0,03	0,08	0,07	0,04
Be	0,01	0,04	0,01	0,01	Sm	0,01	0,19	0,01	0,01
Bi	0,01	0,01	0,01	0,01	Sn	0,01	0,01	0,01	0,01
Ce	0,01	0,89	0,01	0,01	Sr	8	7	123	91
Cd	0,01	0,01	0,01	0,01	Ta	0,01	0,01	0,01	0,01
Co	0,01	0,06	0,92	0,2	Tb	0,01	0,02	0,01	0,01
Cr	0,01	0,03	0,01	0,01	Ti	0,01	0,01	0,01	0,02
Cs	0,01	0,01	0,01	0,01	U	0,01	0,02	0,03	0,04
Cu	0,01	0,42	0,01	0,01	V	0,01	0,01	0,01	0,01
Dy	0,01	0,09	0,01	0,01	Y	0,01	0,28	0,01	0,01
Er	0,01	0,03	0,01	0,01	Yb	0,01	0,02	0,01	0,01
Eu	0,01	0,02	0,01	0,01	Zn	0,01	0,83	0,06	0,01

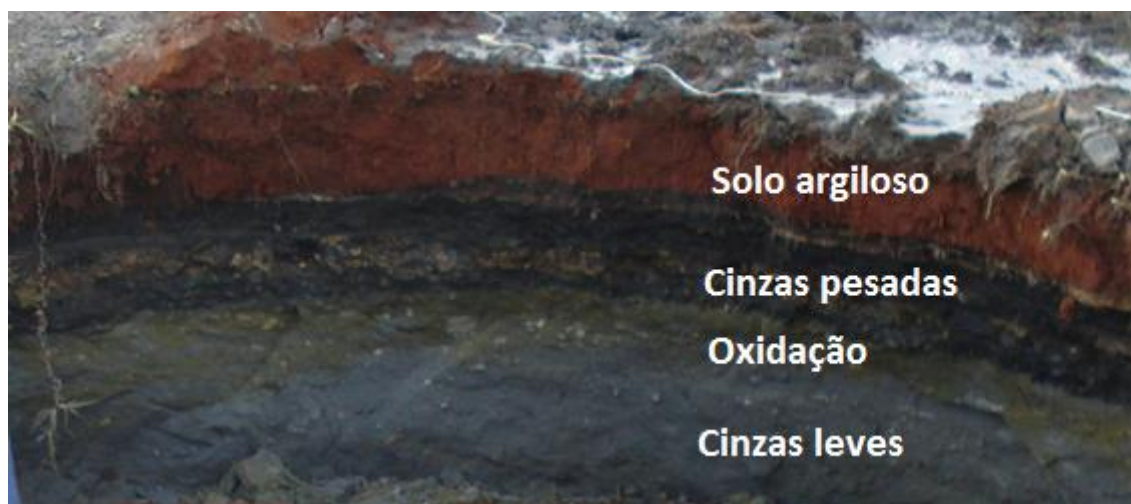
Fonte: Resultado das análises.

Conforme o resultado do teste de lixiviado, o ponto de coleta onde as alterações foram mais significativas, foi o ponto B, incluindo o valor de pH 3,87 encontrado neste ponto, justamente por estar localizado na parte mais baixa do terreno e onde a água da chuva percolada pela camada de solo e cinzas, escoava em direção à rede de esgotos do município. Neste ponto, os valores foram os mais altos encontrados para os elementos: Al, Fe, S, Si, Be, Ce, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, La, Nd, Pr, Se, Sm, Y e Zn. Além do ponto B, a presença significativa de alguns elementos foi constatada no ponto C, sendo eles, Ca, K, Mg, Na, S, Si, B, Ba, Co, Li, Mn, Ni, Rb, Se, e Sr. Nos pontos A e D, é possível destacar apenas alguns elementos que foram detectados em menores quantidades em relação aos outros pontos, tais como: Mg, Na, S, Si, Ba, Li,

Mn, Rb e Sr. De qualquer forma, a presença de materiais alcalinos em alguns pontos de coleta, não parece ter influenciado na diminuição da acidez encontrada no líquido lixiviado.

Para entender melhor o processo de lixiviação, assim como, justificar a presença de determinados elementos em um ponto mais baixo do terreno, diferentemente dos pontos mais altos, pode se observar através da Figura 24 que a camada de solo argiloso cobre o perfil de cinzas pesadas que, por sua vez, está sobre o perfil maior contendo cinzas leves compactadas pelas camadas superiores.

Figura 24 - Perfis de solo e cinzas com oxidação.



Fonte: Autoria própria

Na camada mais baixa, contendo cinzas leves, é possível perceber a oxidação dos sulfetos de ferro através da cor amarelada presente no perfil. A oxidação acontece devido à presença de água subterrânea, fazendo com que esta entre em contato com o perfil contendo cinzas pesadas. Assim, o Fe e outros metais, se oxidariam percolando o terreno.

A explicação para esta oxidação no sentido subterrâneo para superfície, está no fato de que a água da chuva tem dificuldades de penetrar o solo argiloso compactado, sendo que por sua vez, a água presente na região subterrânea, aflora no local principalmente conforme apresentado na Figura 25, onde a construção de uma cisterna ocasionou o afloramento de água subterrânea exemplificando por sua vez, o processo de oxidação nas camadas de cinzas mescladas com resíduos de beneficiamento de carvão.

Figura 25 - Água subterrânea aflorando durante a escavação.



Fonte: Autoria própria.

Comprovando que existe dificuldade no escoamento da água presente na área, a Figura 26 demonstra a presença da mesma após a conclusão da cisterna sem ter recebido água da chuva ou de qualquer outra origem durante a

escavação, ou seja, apenas o afloramento subterrâneo devido as dificuldades de infiltração nos rejeitos carbonosos.

Figura 26 - Cisterna concluída com água de origem subterrânea.



Fonte: Autoria própria.

6.3 Quanto ao efluente

A análise do efluente coletado no Ponto L de mostra a presença de diversos elementos em sua composição química. A Tabela 8 abaixo especifica os componentes encontrados na drenagem, assim como outras características físico-químicas aferidas durante o procedimento de coleta.

Tabela 8 - Análise do efluente coletado no ponto L.

Características do efluente analisado						
pH	Eh (mV)	Cond. (µS/cm)	N2 (%)	C (%)	S (%)	H (%)
3,16	174,1	161,5	0,08	0,77	0,1	0,46

Fonte: Resultados das análises.

O efluente analisado apresentou o pH com características ácidas próximo a 3 e o resultado da análise com composição química relativamente complexa, tendo em vista a grande quantidade de elementos encontrados, entre eles, alguns componentes que podem ser tóxicos dependendo de sua concentração.

Tabela 9 - Elementos encontrados na drenagem.

Elementos	mg/Kg		
Li	18,72	Pr	4,79
Be	1,18	Nd	19,8
Sc	8,78	Sm	3,95
V	96,54	Eu	0,98
Cr	23,82	Gd	4,08
Co	11,7	Tb	0,56
Ni	17,3	Dy	3,09
Cu	41,5	Ho	0,59
Zn	68,6	Er	1,71
Ga	11	Tm	0,24
Ge	1,29	Yb	1,59
Rb	66,7	Lu	0,23
Sr	127	Hf	3,24
Y	15,33	Ta	0,53
Zr	130,13	W	0,51
Nb	8,28	Ti	0,4
Mo	0,61	Pb	12,21
Cd	0,22	Bi	0,1
In	0,04	Th	6,38
Sn	1,46	U	1,81
Sb	0,21		
Cs	2,32		
Ba	348		
La	18,89		
Ce	43,2		

Fonte: Resultado das análises.

A complexidade na composição do carvão mineral permite que em sua composição estejam presentes os mais diversos elementos químicos, dentre eles, alguns componentes potencialmente perigosos se expostos ao ser humano através do solo ou córregos nas proximidades dos depósitos de rejeitos, como o Berílio (Be), por exemplo, que tem sua utilização em reatores nucleares, combustível para mísseis e de grande utilidade em equipamentos espaciais. A exposição e inalação do Berílio podem causar problemas respiratórios como pneumonia, por exemplo, podendo inclusive ocasionar óbito ao paciente Grau, (2003).

Foram aproximadamente 50 elementos químicos encontrados, onde podemos citar os considerados mais nocivos, como Pb, U, Cs, Cd, entre outros que podem ser considerados de potencial perigo ao meio ambiente em concentrações elevadas, no entanto, o elemento Pb, por exemplo, é um composto relativamente insolúvel e em função de sua imobilidade, tem redução nos riscos de contaminação, contudo, mesmo estando presente em todos os tecidos, pode ocasionar danos ao sistema nervoso e aos rins em estudos de Oliveira et al (2012b).

Dentre os resultados principais na análise do efluente, tomam-se os elementos potencialmente perigosos como referência, apresentando os níveis de concentração, como por exemplo, 12,21mg/kg de Pb; 68,59 mg/kg de Zn; 2,32 mg/kg de Cs e 41,49 mg/Kg de Cu, além de diversos elementos que podem ser considerados de elevado risco ao meio.

A presença dos elementos e as condições em que os mesmos estão dispostos, afeta por sua vez, a reatividade dos sulfetos, óxidos, carbonatos, entre outros minerais que normalmente estão presentes em rejeitos de

carvão mineral, provocando interferências negativas na correlação entre o material sólido e líquido na área, assim como, no equilíbrio ecológico dos locais ao redor das áreas utilizadas como depósito de rejeitos de carvão, já que a combinação entre alguns elementos químicos pode gerar reações tóxicas para o meio, segundo estudos anteriormente realizados com este enfoque de Oliveira (2012) e Silva et al (2011ab).

Para melhor compreensão dos riscos representados pela liberação inadequada de determinados elementos no solo, convém realizar a comparação dos resultados do efluente analisado, ao definido na resolução CONAMA de número 430, a qual determina os padrões de lançamento de efluentes ao meio ambiente. Esta comparação tem por objetivo tornar visível de forma direta, o resultado obtido no efluente coletado, ao que é permitido pela legislação Brasileira.

Diversos elementos podem ser considerados perigosos ao meio ambiente dependendo de sua concentração, assim, percebe-se que no estudo em questão, alguns destes elementos podem acarretar danos ao meio dependendo de sua disposição. Dentre os elementos que não atendem ao disposto na resolução CONAMA Nº: 430 se apresenta, por exemplo, o Chumbo que tem como limite o valor de 0,5mg/L, sendo que a quantidade determinada na análise, foi de 12,21mg/L, ou seja, valores extremamente elevados para o definido pela legislação.

Outros elementos que podem tornar-se perigosos na área em questão, principalmente por não atenderem à resolução devido às altas concentrações, são o Bário, o Cobre, o Cromo e o Níquel, conforme a Tabela 10 a seguir:

Tabela 10 - Comparação entre resultados e CONAMA 430

Elementos em mg/L	Valores máximos CONAMA	Valores encontrados
Bário Ba	5,0	348
Cádmio Cd	0,2	0,22
Chumbo Pb	0,5	12,21
Cobre Cu	1,0	41,5
Cromo Cr	0,1	23,82
Estanho Sn	4,0	1,46
Níquel Ni	2,0	17,3
Zinco Zn	5,0	68,6

Fonte: Autoria própria.

O elemento Cd, por exemplo, está bem próximo do valor de referência, contudo, mesmo com esta aproximação ao definido na resolução Conama, pode representar riscos ao meio ambiente nas imediações da área em estudo, da mesma forma que outros elementos apresentaram-se em menor quantidade do que o disposto na referida resolução, como o Sn, por exemplo, porém, podem provocar danos ao meio e a saúde humana.

Em relação à toxicidade de alguns elementos químicos, mesmo em pequenas proporções, pode ser considerada a importância de analisá-los, com maior cautela, tendo em vista a possibilidade de causarem danos à saúde dos seres vivos. Quando dispostos em altas concentrações, tornam-se um grande passivo ambiental, como por exemplo, no caso de Cr e Cu, que tem disparidade em suas características químicas, no entanto, a toxicidade ao meio ambiente é semelhante em Khansari et al (2005).

Elementos como o Cr, Zn, Cu e Ba, foram encontrados em valores alarmantes em relação se comparados à resolução Conama, contudo, esse

resultado não significa que o solo esteja contaminado por estes componentes ou que estejam provocando algum dano ao meio devido às suas concentrações elevadas, já que alguns elementos como o Bário, por exemplo, pertencem à composição da maioria dos solos brasileiros e sua concentração presente no efluente oriundo do processo de lixiviação, não significa necessariamente contaminação conforme Campos (2010). Contudo, a presença destes elementos no efluente líquido, requer um estudo mais aprofundado para verificar as condições de escoamento e drenagem nas áreas utilizadas como depósito dos rejeitos de carvão.

Alguns elementos estão presentes na constituição original de diversos solos e não necessariamente estão causando danos ao meio, no entanto, é preciso analisar cada componente em relação a um determinado tipo de solo, para verificar se a origem do elemento confere com a estrutura inicial do solo em estudo, já que, um elemento considerado contaminante em determinada área ou solo, pode ser considerado como constituinte em outra e não oferecer riscos ao sistema ecológico do local.

7 CONCLUSÃO

Dentre os aspectos físicos avaliados durante o processo de recuperação da área, as melhorias paisagísticas proporcionadas pelo desenvolvimento da vegetação ficaram evidentes, demonstrando principalmente o sucesso inicial no processo de reabilitação do local. Dentre os critérios estéticos de recuperação da área, o crescimento das árvores e o ritmo acelerado de expansão da vegetação rasteira, demonstram que o processo está ocorrendo conforme esperado e dentro das condições mínimas desejadas para que a área seja totalmente coberta por gramíneas e que a flora primária seja reestabelecida.

Com relação ao reaparecimento da fauna, percebe-se a presença de diversas espécies de aves silvestres, assim como, de insetos aéreos e terrestres das mais variadas espécies no local.

Quanto ao processo de reabilitação, o resultado das análises mineralógicas de solo e drenagens, mostrou que a presença de determinados componentes tais como, Pb, Cr, Co e Ge, podem ocasionar danos irreparáveis ao meio ambiente, assim como outros componentes encontrados nas análises os quais são constituintes normais dos mesmos.

O líquido analisado da drenagem teve pH ácido, assim como, em algumas amostras de solo, o que evidencia a presença de elementos metálicos em concentrações elevadas, tais como Be, U, Pb, Cd, Cr, Cs, S, entre outros, o que ressalta a importância de direcionar estudos focados em análise da área em questão, assim como outras áreas com características semelhantes, já que a contaminação por estes elementos pode representar danos ao solo, lençol freático, saúde humana e ao meio ambiente se não houver medidas

mitigadoras dos respectivos impactos. Embora este resultado pareça ser adverso, o terreno apresenta indícios de recuperação física visto que indicativos como a ausência total da poeira das cinzas e o desenvolvimento de vegetação gramínea e arbórea mostra que o terreno pode ser considerado como recuperado. Há necessidade de incentivar estudos extras, especialmente em toxicologia, sendo este documento uma ferramenta que poderá ser utilizada como referência em trabalhos futuros de recuperação em áreas degradadas.

REFERÊNCIAS

ALTIERI, M. **Agroecologia. A dinâmica produtiva da agricultura sustentável**. 3.ed.[S.l.]:Editora da Universidade. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001. 110 p.

ANEEL. **Carvão Mineral**. Disponível em:
<[http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/08-carvao\(2\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/08-carvao(2).pdf)>. Acesso em 17. jun.2014.

ANEEL. **O processo de produção de energia elétrica através do carvão mineral**. Disponível em:
<http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par3_cap9.pdf>. Acesso em: 17/06/2014.

ASTM.Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels.Gaseous Fuels, Coal and Coke,D2797: Standard practice for preparing coal samples for microscopical analysis by reflected light. **Annual Book of ASTM Standards**. Section 5, vol. 05.05, p. 308–310,1991.

BRASIL; LEI No 9.985, DE 18 DE JULHO DE 2000.**Regulamenta o art. 225, § 1o, incisos I, II, III e VII da Constituição Federal, institui o Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza e dá outras providências**. Disponível em:
<http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9985.htm. > Acesso em: 20 dez. 2013.

BRASIL; LEI Nº 12.651, DE 25 DE MAIO DE 2012. **Dispõe sobre a proteção da vegetação nativa; altera as Leis nºs 6.938, de 31 de agosto de 1981, 9.393, de 19 de dezembro de 1996, e 11.428, de 22 de dezembro de 2006; revoga as Leis nºs 4.771, de 15 de setembro de 1965, e 7.754, de 14 de abril de 1989, e a Medida Provisória nº 2.166-67, de 24 de agosto de 2001; e dá outras providências**. Disponível em:
<http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2012/lei/l12651.htm.>Acessoem: 20.dez.2013.

BRASIL; RESOLUÇÃO Nº 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009. Publicado no DOU nº 249, de 30/12/2009, págs. 81-84 Correlações: Alterada pela Resolução CONAMA nº 460/2013 (altera o prazo do art. 8º, e acrescenta novo parágrafo). **Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas**. Disponível em:
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>> . Acessado em 07 abr 2014.

BRASIL; RESOLUÇÃO CONAMA Nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011. Complementa e altera a Resolução nº 357/2005. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente.** Disponível em:

<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf>. Acessado em 07 abr2014.

BRUM, Irineu A. Schadach. Monografia: **Recuperação de áreas degradadas pela mineração.** Escola Politécnica. São Paulo, jul -2000.

BUTLER B.A., RANVILLE J.F., ROSS P.E., Direct versus indirect determination of suspended sediment associated metals in a mining-influenced watershed. **Applied Geochemistry**; v. 23, p.1218–1231, 2008.

BUSSLER, B.H. et al. **Properties of Mine Soil Reclaimed for Forest Hard Use.** Soil Sci. Soc. Am. J., Madison, v. 48, p. 178-184, 1984.

CAMPOS, M. et al; **Impactos no solo provocados pela mineração e depósito de rejeitos de carvão mineral.** Revista de Ciências Agroveterinárias. Lages, v.9, n.2, p.198-205, 2010;

CARRISO, R.C.; POSSA, M.V. **Carvão Mineral - Aspectos Gerais e Econômicos, Série de Estudos e Documentos, n. 24,** Rio de Janeiro, CNPq/CETEM. p. 30. 1995.

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

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

DAI, S., Zhang,W.,Ward, C.R., Seredin, V.V., Hower, J.C., Li, X., Song,W.,Wang, X., Kang, H., Zheng, L., Wang, P., Zhou, D. Mineralogical and geochemical anomalies of late Permian coals from the Fusui Coalfield, Guangxi Province, southern China: influences of terrigenous materials and hydrothermal fluids.Int. J. **Coal Geol.** 105, 60–84.2013.

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

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** 2 ed. Brasília, 2006.306 p.

FAO/UNESCO. **Soil Map of the World.Revised Legend**. World Resources Report 60.FAO. Rome. Reprinted as Technical Paper 20, ISRIC. Wageningen, 1988.

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

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

GAIVIZZO, L.B.; VIDOR, C; TEDESCO, M. J. **Recuperação de áreas utilizadas para depósitos de rejeitos de minas de carvão**. In UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. Centro de Ecologia. Carvão e Meio Ambiente. Porto Alegre: UFRGS, 2000. P. 480 a 491.

GRAU, Maria Dolores Moreno. **Toxicología Ambiental: Evaluación de riesgo para salud humana**. Ed McGraw-Hill/Teramericana de España, S. A. U. v.1., p 199 – 220.2003.

GURDAL, G., 2011. Abundances and modes of occurrence of trace elements in the Çan coals (Miocene), Çanakkale-Turkey.Int. J. **Coal Geol.** 87, 157-173.

HIRAKURI, Marcelo; et al. **Sistemas de Produção: conceitos e definições no contexto agrícola**. Documentos 335 Embrapa, ISSN2176-2937. 2012.

HUGGINS, F.E., et al., 2012. Mobility of elements in long-term leaching tests on Illinois #6 coal rejects.Int. J. **Coal Geol.** 94, 326–336.

LEÃO, F – **Implicações dos elementos potencialmente tóxicos em sedimentos de drenagens de mina de carvão**. Dissertação Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais, Unilasalle, Canoas, 2013.

KALIN, M.; FYSON, A.; WHELLER, N. WILLIAM. The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage. Paper was presented at the 2005 **National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation**, June 19-23, 2005. Published by ASMR, 3134 Montavesta Rd., Lexington, KY 40502;

KALKREUTH,W., Holz, M., Mexias, A., Balbinot, M., Levandowski, J.,Willett, J., Finkelman, R., Burger, H., 2010. Depositional setting, petrology and geochemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 2. South Santa Catarina Coalfield, Brazil.Int. J. **Coal Geol.** 84, 213–236.

KALKREUTH, W.; HOLZ, M.; KERN, M.; MACHADO, G.; MEXIAS, A.; SILVA, M.B.; WILLETT, J.; FINKELMAN, R.B.; BURGER, H. Petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 1. Santa Terezinha, Leão-Butiá and Candiota Coal fields, Rio Grande do Sul, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 68, 79-116. 2006.

KALKREUTH, W.; HOLZ, M.; MEXIAS, A.; BALBINOT, M.; LEVANDOWSKI, J.; WILLETT, J.; FINKELMAN, R.B.; BURGER, H. Depositional setting, petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 2. South Santa Catarina Coalfield, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 84, 213–236. 2010.

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

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

KREBS, Antonio Silvio Jornada; ROMANO NETO, Roberto; AMBONI, Tiago Meis; ZANUZ Márcio; GOMES, Cléber José Baldoni; AMARAL, José Eduardo. Monitorização das águas subterrâneas na bacia carbonífera de Santa Catarina. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 16, 2010, São Luís, MA. **Anais...** [São Paulo]: ABAS, 2010.

KRONBAUER, M. A., Izquierdo, M., Dai, S., Waanders, F. B., Wagner, N. J., 2013. Mastalerz, M., Hower, J.C., Oliveira, M.L.S., Taffarel, S.R., Bizani, D., Silva, L.F.O. Geochemistry of ultra-fine and nano-compounds in coal gasification ashes: A synoptic view. **Sci. Total Environ.**, 456-457, 5-103.

LAURENCE, D. Optimização do processo de fechamento de mina. **Journal of Cleaner Production**, n. 14, p. 285-298, 2006.

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

MARCELLO, R.R., Galatob, S., Petersona, M., Riellac, H.G., Bernardin, A.M., 2008. Inorganic pigments made from the recycling of coal mine drainage treatment sludge. **J. Environ. Manag.** 88, 1280–1284.

MARDON, S.M., Hower, J.C., 2004. Impact of coal properties on coal combustion by-product quality: examples from a Kentucky power plant. **Int. J. Coal Geol.** 59 (3-4), 153-169.

MORAES, Natália Cristiane de. **Abatimento de drenagem ácida de mina com cobertura de entulho de construção civil [manuscrito]: uma proposta de reabilitação de uma antiga mina de pirita – 2010.**

MURTHY, A., Patra, H.S. **Ecological, socio-economic and health impact assessment due to coal mining – A case study of Talabira Coal Mines in Orissa.** India: Vasundhara. 2006.

OLIVEIRA, MLS; Tese: **Caracterização Geoquímica do carvão utilizado na central termelétrica de Santa Catarina – Brasil, E seus possíveis impactos ambientais.** Aprovado. Universidade de Santiago de Compostela - Espanha, 2012.

OLIVEIRA, M.L.S., Ward, C.R., French, D., Hower, J.C., Querol, X., Silva, L.F.O., 2012b. Mineralogy and leaching characteristics of beneficiated coal products from Santa Catarina, Brazil. **Int. Coal Geol.** 94, 314-325.

PAULA, M de; **Biodessulfurização de Carvão Mineral**. XV Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 2008.

PEREIRA, R.; **Desenvolvimento de processo para a obtenção de cloreto de berílio a partir de berilo mineral**. Dissertação de mestrado da UFOP-CETEC-UEMG- Pós graduação em engenharia de materiais. 2004

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

QUEROL, X., Izquierdo, M., Monfort, E., Alvarez, E., Font, O., Moreno, T., Alastuey, A, Zhuang, X., Lu, W., Wang, Y., 2008. Environmental characterization of burnt coal gangue banks at yangquan, Shanxi Province, China. **Int. J. Coal Geol.** 75, 93-104.

QUEROL, X., Whateley, M.K.G., Fernandez-Turiel, J.L., Tuncali, E., 1997. Geological controls on the mineralogy and geochemistry of the Beypazari lignite, central Anatolia, Turkey. **Int. J. Coal Geol.** 33, 255–271.

QUISPE, D., Pérez-López, R., Silva, L.F.O., Nieto, J.M., 2012. **Changes in mobility of hazardous elements during coal combustion in Santa Catarina power plant (Brazil)**. *Fuel* 94, 495–503.

RIBEIRO, J., DaBoit, K., Flores, D., Kronbauer, M.A., Silva, L.F.O., 2013a. Extensive FE-SEM/EDS, HR-TEM/EDS and ToF-SIMS studies of micron to nano particles in anthracite fly ash. **Sci. Total Environ.** 452-453, 98-107.

RIBEIRO, J., Taffarel, S.R., Sampaio, C.H., Flores, D., Silva, L.F.O., 2013b. Mineral speciation and fate of some hazardous contaminants in coal waste pile from anthracite mining in Portugal. **Int. J. Coal Geol.** 109-110, 15-23.

SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo); **Programas de educação ambiental**. Disponível em: <<http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=176>> Acessado em 15 set 2013.

SCHAFER, W.M. et al. Minesoil genesis and morphology in a spoil chronosequence in Montana. **Soil Science Society of America Journal, Madison**, v.44, p.802-807, 1980.

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

SILVA, L.F.O., Macias, F., Oliveira, M.L.S., da Boit, M.K., Waanders, F., 2011a. Coal cleaning residues and Fe-minerals implications. **Environ. Monit. Assess.** 172, 367-378.

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

SILVA, L.F.O., Izquierdo, M., Querol, X., Finkelman, R.B., Oliveira, M.L.S., Wollenschlager, M., Towler, M., Pérez-Lopez, R., Macias, F., 2011c. Leaching of potential hazardous elements of coal cleaning rejects. **Environ. Monit. Assess.** 175, 109-126.

SILVA, L.F.O., da Boit, K.M., 2011. Nanominerals and nanoparticles in feed coal and bottom ash: implications for human health effects. **Environ. Monit. Assess.** 174, 187-197.

SILVA, L.F.O., Sampaio, CH., Guedes, A., Fdez-Ortiz de Vallejuelo, S., Madariaga, J.M., 2012. Multianalytical approaches to the characterisation of minerals associated with coals and the diagnosis of their potential risk by using combined instrumental microspectroscopic techniques and thermodynamic speciation. **Fuel** 94, 52-63.

SOARES, E. R.; et al; Drenagem ácida em materiais provenientes da mineração de carvão de candiota – RS. **Genomos**, 5(1): 67-72

SPIAZZI, F.R.; et al; **Variabilidade espacial do K e pH do solo em áreas construídas topograficamente após mineração de carvão a céu aberto em Santa Catarina**. Simpósio de Geoestatística aplicada em Ciências Agrárias. 2011.

TOZSIN, Gulsen. Hazardous elements in soil and coal from the Oltu coal mine district, Turkey. **International Journal of Coal Geology** (2014), doi: 10.1016/j.coal.2014.05.11.8u.

VAN BREEMEN, N. Genesis, morphology, and classification of acid sulfate soil in coast plains. In : KITTRICK, J. A.; FANNING, D. S. & HOSSNER, L. R., eds. Acid sulfate weathering. **Madison, Soil Science Society America**, 1982. p.37-56.

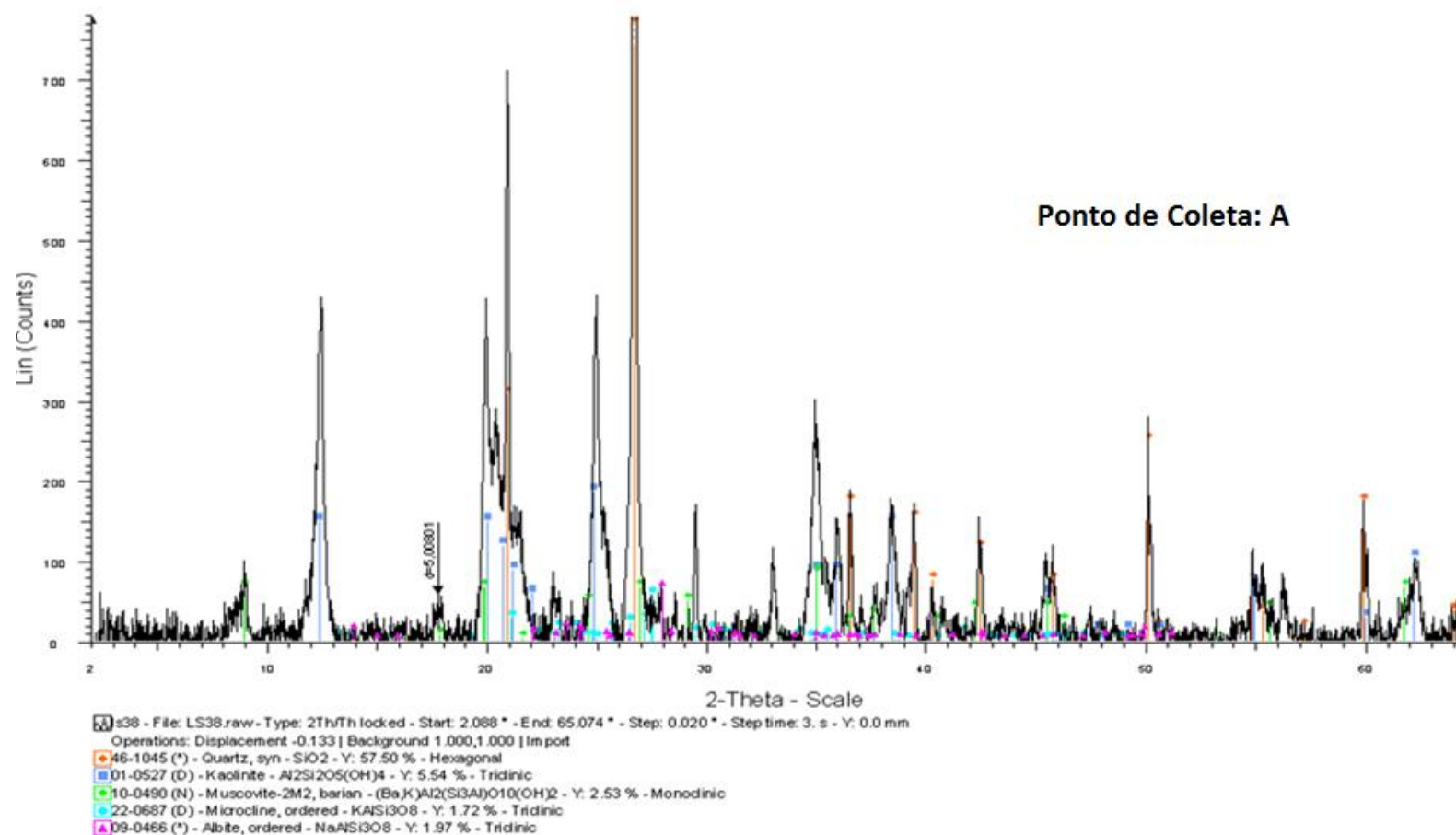
WAANDERS FB. et al. Iron Minerals in Coal, Weathered Coal and Coal Ash – SEM and Moessbauer Results. **Hyperfine Interactions**. v. 148, p. 21–29, 2004.

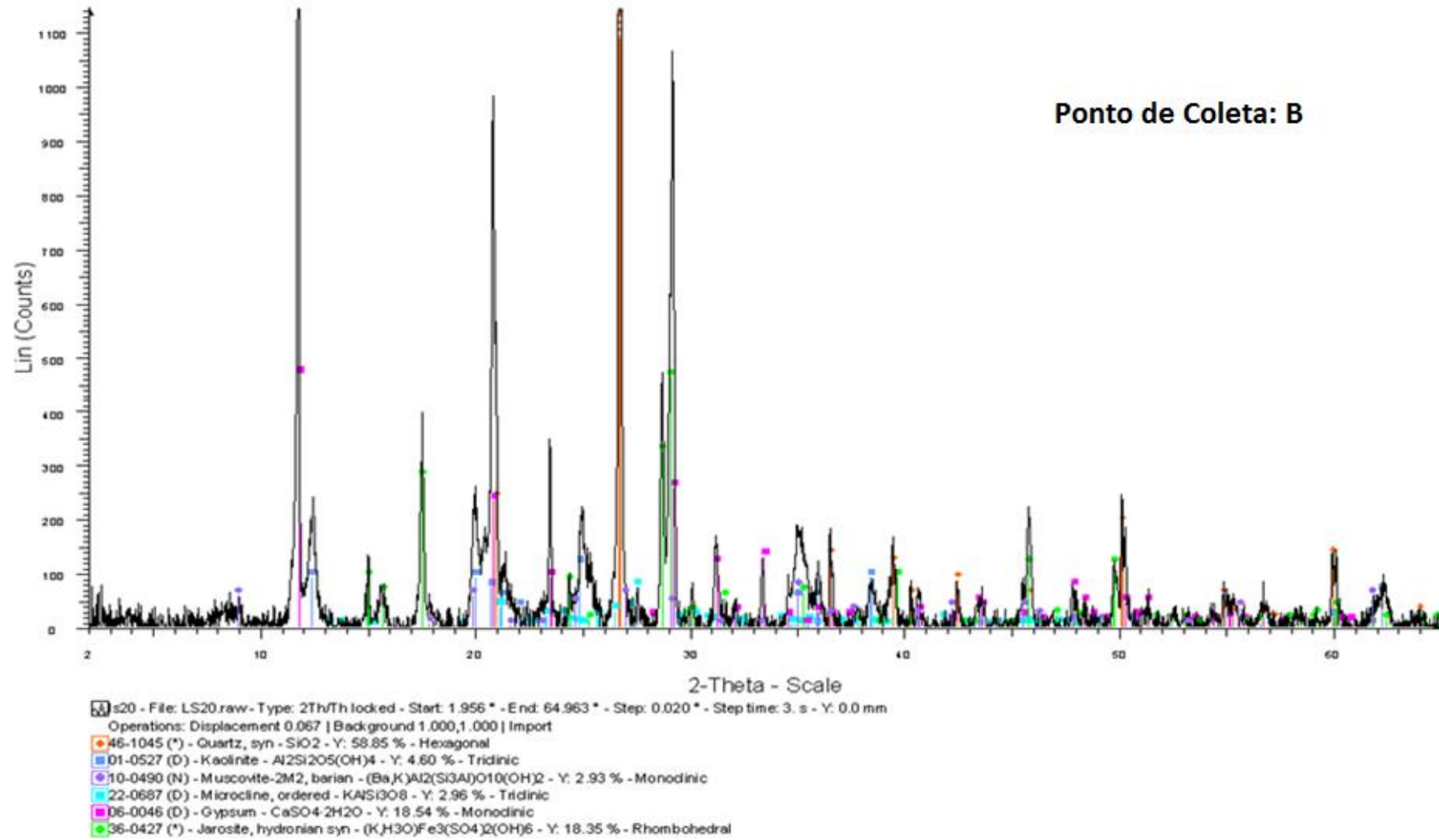
WONG, M.H.; Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils. **Chemosphere** 50 (2003) 775–780.

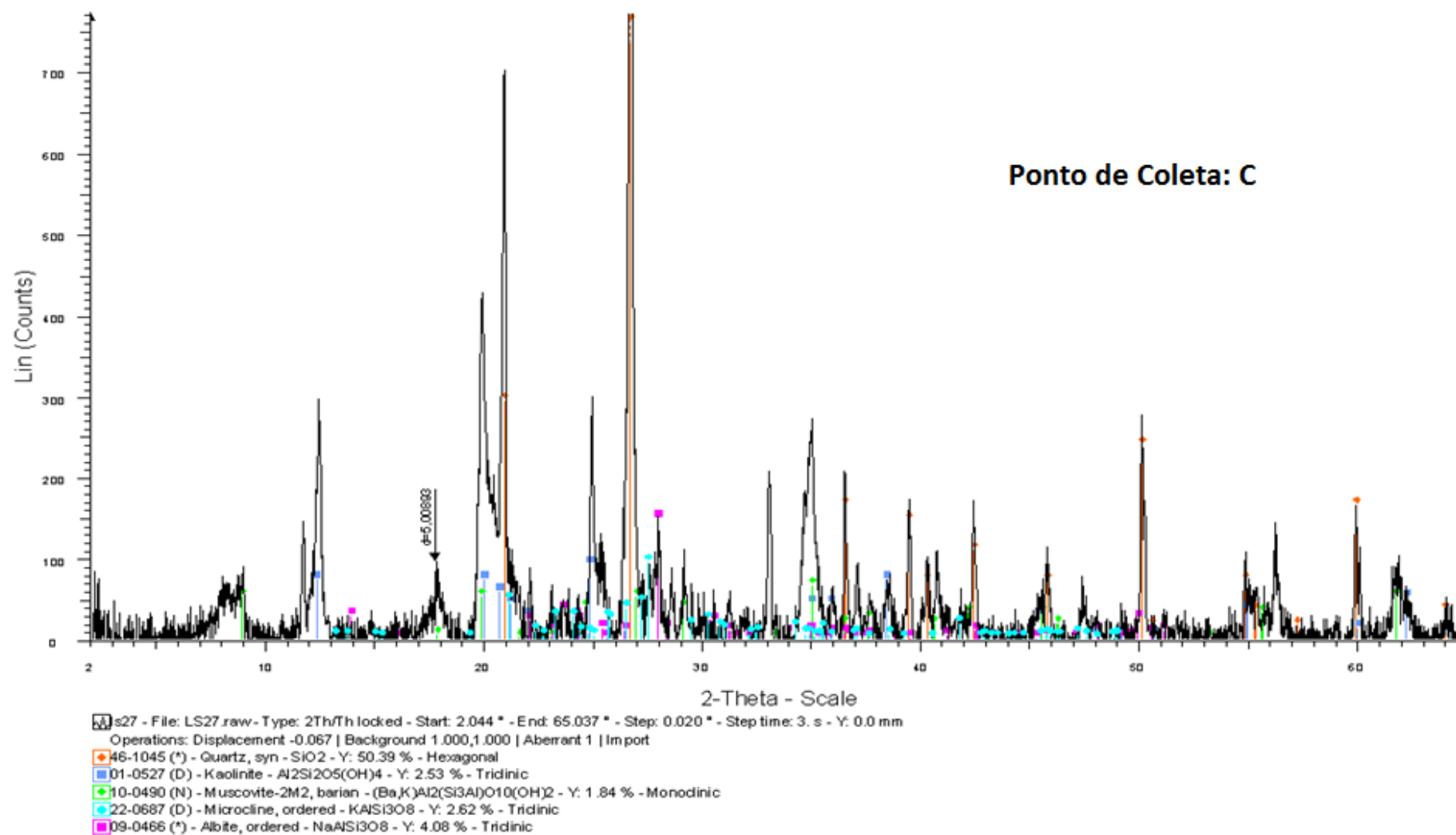
XAVIER, Francisco et al. Microbial biomass and light organic matter in soils under organic and conventional systems in the Chapada da Ibiapaba - CE, Brazil. **Rev. Bras. Ciênc. Solo** vol.30 no.2 Viçosa mar./apr. 2006.

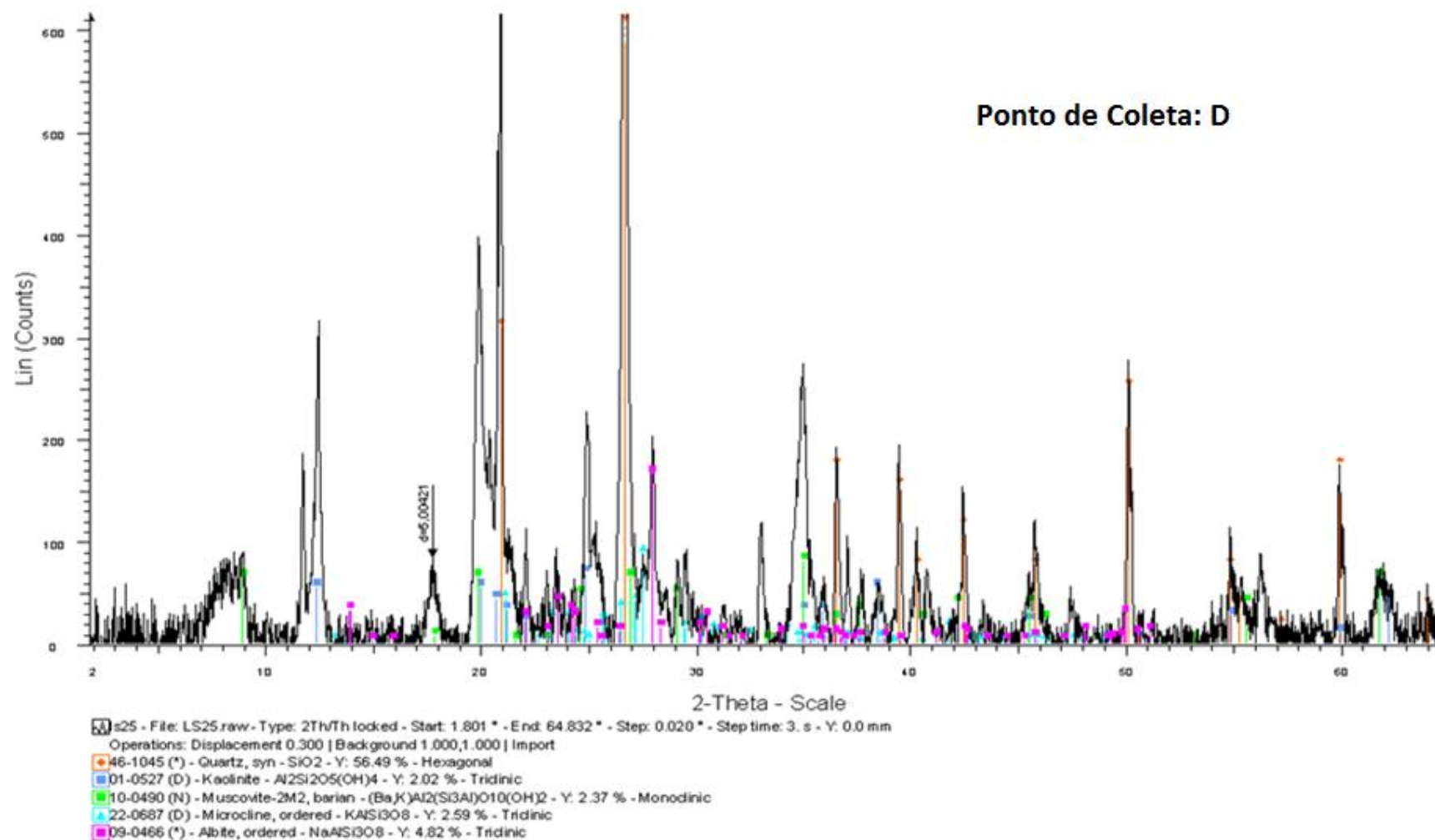
ANEXO I

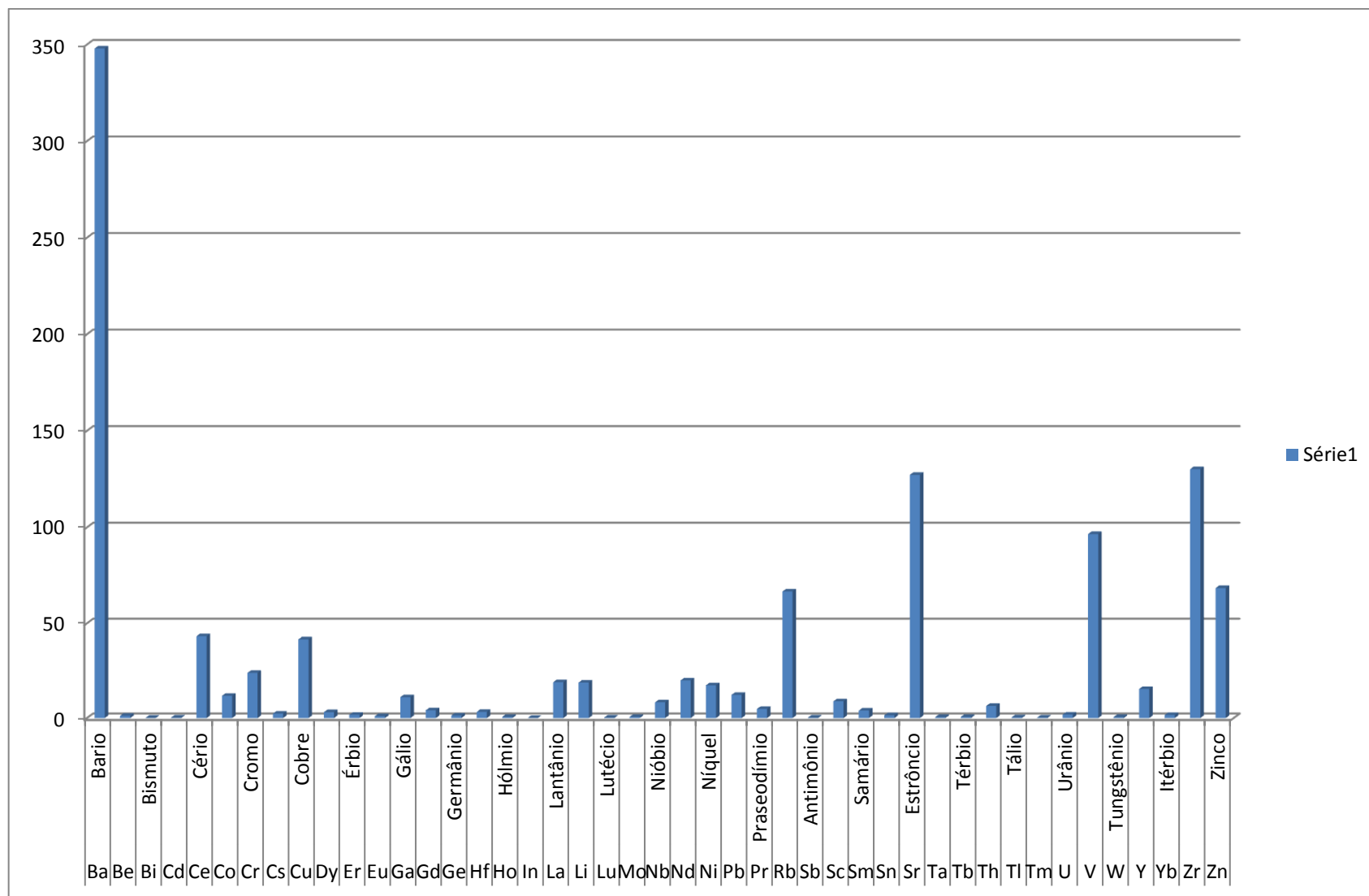
Gráficos com os Resultados das Análises Difração de Raios X











ANEXO II

Tabela Conama com padrões de lançamento de efluentes:

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos
Arsênio total	0,5mg/L As
Bário total	5,0 mg/L Ba
Boro total (Exceto águas salinas)	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5mg/L Pb
Cianeto total	1,0 mg/L CN
Cianeto livre	0,2 mg/L CN
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr+6
Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr+3
Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Fluoreto total	10,0 mg/L F
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercúrio	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L N
Prata total	0,1 mg/L Ag
Selênio total	0,30 mg/L Se
Sulfeto	1,0 mg/L S
Zinco total	5,0 mg/L Zn
Parâmetros Orgânicos	Valores Máximos
Benzeno	1,2 mg/L
Clorofórmio	1,0 mg/L
Dicloroeteno	1,0 mg/L
Estireno	0,07 mg/L
Etilbenzeno	0,84 mg/L
Fenóis totais	0,5 mg/L C6H5OH
Tetracloroeto de carbono	1,0 mg/L
Tricloroeteno	1,0 mg/L
Tolueno	1,2 mg/L
Xileno	1,6 mg/L

ANEXOIII

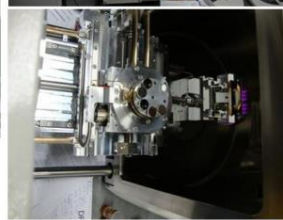
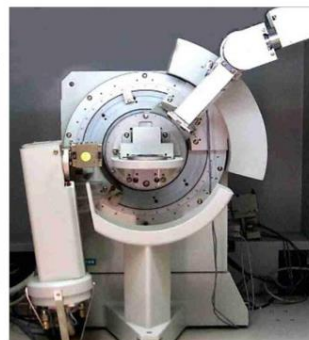
Tabela Conama com padrões de qualidade de solos:

Padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde

PARÂMETRO	Unidade	VMP ⁽¹⁾	PARÂMETRO	Unidad e	VMP ⁽¹⁾
INORGÂNICAS			AGROTÓXICOS		
Antimônio	mg/L	0,005	Alaclor	µg/L	20,0
Arsênio	mg/L	0,01	Aldrin e Dieldrin	µg/L	0,03
Bário	mg/L	0,7	Atrazina	µg/L	2
Cádmio	mg/L	0,005	Bentazona	µg/L	300
Cianeto	mg/L	0,07	Clordano (isômeros)	µg/L	0,2
Chumbo	mg/L	0,01	2,4 D	µg/L	30
Cobre	mg/L	2	DDT (isômeros)	µg/L	2
Cromo	mg/L	0,05	Endossulfan	µg/L	20
Fluoreto ⁽²⁾	mg/L	1,5	Endrin	µg/L	0,6
Mercúrio	mg/L	0,001	Glifosato	µg/L	500
Nitrato (como N)	mg/L	10	Heptacloro e Heptacloroepóxido	µg/L	0,03
Nitrito (como N)	mg/L	1	Hexaclorobenzeno	µg/L	1
Selênio	mg/L	0,01	Lindano (γ-BHC)	µg/L	2
ORGÂNICAS			Metolacoloro	µg/L	10
Acrilamida	µg/L	0,5	Metoxicloro	µg/L	20
Benzeno	µg/L	5	Molinato	µg/L	6
Benzo[a]pireno	µg/L	0,7	Pendimetalina	µg/L	20
Cloreto de Vinila	µg/L	5	Pentacolorofenol	µg/L	9
1,2	µg/L	10	Permetrina	µg/L	20
Dicloroetano 1,1	µg/L	30	Propanil	µg/L	20
Dicloroeteno	µg/L	20	Simazina	µg/L	2
Diclorometano	µg/L	20	Trifluralina	µg/L	20
Estireno	µg/L	2	CIANOTOXINAS		
Tetracloroeto de Carbono	µg/L	40	Microcistinas ⁽³⁾	µg/L	1,0
Tetracloroeten o	µg/L	20			
Triclorobenzen os	µg/L	70			
Tricloroeteno Bromato	mg/L	0,025	Monocloramina	mg/L	3
Clorito	mg/L	0,2	2,4,6 Triclorofenol	mg/L	0,2
Cloro livre	mg/L	5	Trihalometanos Total	mg/L	0,1

ANEXO IV**Ilustração dos equipamentos utilizados nas análises****FE-SEM (Zeiss Model ULTRA plus)**

University of Santiago de Compostela

**XRD – Siemens model D5005**

University of Santiago de Compostela



University of Santiago de Compostela