

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC  
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

**ERILSON CORREIA BARROS**

**ESTUDOS CINÉTICOS EM SISTEMAS NATURAIS PARA A RECUPERAÇÃO DE  
LAGOAS CONTAMINADAS POR DRENAGEM ÁCIDA DE MINA  
ESTUDO DE CASO: LAGOA 4, CAMPO MOROZINI, TREVISÓ, SC**

**NOVEMBRO**

**2011**

**ERILSON CORREIA BARROS**

**ESTUDOS CINÉTICOS EM SISTEMAS NATURAIS PARA A RECUPERAÇÃO DE  
LAGOAS CONTAMINADAS POR DRENAGEM ÁCIDA DE MINA  
ESTUDO DE CASO: LAGOA 4, CAMPO MOROZINI, TREVISÓ, SC**

Trabalho de Conclusão de Curso,  
apresentado para obtenção do grau de  
Engenheiro Ambiental no curso de  
Engenharia Ambiental da Universidade do  
Extremo Sul Catarinense, UNESC.

Orientador: Prof. Msc. Erlon Mendes

**NOVEMBRO**

**2011**

**ERILSON CORREIA BARROS**

**ESTUDOS CINÉTICOS EM SISTEMAS NATURAIS PARA A RECUPERAÇÃO DE  
LAGOAS CONTAMINADAS POR DRENAGEM ÁCIDA DE MINA  
ESTUDO DE CASO: LAGOA 4, CAMPO MOROZINI, TREVISÓ, SC**

Trabalho de Conclusão de Curso, aprovado pela Banca examinadora para a obtenção do Grau de Engenheiro Ambiental, no Curso de Engenharia Ambiental da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, com linha de Pesquisa em Restauração de Ambientes Alterados e Recuperação de Áreas Degradadas.

Criciúma, 29 de Novembro de 2011.

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Erlon Mendes – Mestre – (IPAT/UNESC)

Prof. Elídio Angioletto – Doutor – (IPAT/UNESC)

Prof. Michael Peterson – Doutor - (IPAT/UNESC)

## AGRADECIMENTO

“É incrível como o homem consegue ultrapassar barreiras quando seus objetivos são estabelecidos e idealizados”, isto porque existe um ser a quem primeira e exclusivamente agradeço - venho agradecer especialmente a Deus pela perseverança que me fez progredir nesta pesquisa, apesar de inúmeras dificuldades, o trabalho foi concretizado.

Não podia deixar de agradecer as contribuições significativas dos docentes da Universidade do Extremo Sul Catarinense, sobretudo ao Prof. Mário Guadagnin, Prof. Clóvis Savi e a Prof. Nadja Alexandre. Um especial agradecimento aos meus companheiros de faculdade, especialmente a Catarina Domingos, Vasco Monakapui, Antónia Castro e Luiz Henrique. Aos meus grandes amigos que sempre estiveram presentes, entre eles o Eliúde Caracol, o Diamantino Domingos, Flávio António e outros não menos importantes.

Eis chegado o momento de meu agradecimento, que com muito anseio esperei para agradecer da forma mais significativa ao meu orientador Prof. Erlon Mendes, pela disponibilidade, recepção e, sobretudo, pela sua competência.

Os meus agradecimentos a empresa Sonangol, em especial ao anterior chefe dos recursos humanos Dr. João Andre, pela oportunidade que me concedeu com a bolsa de estudo e a disponibilidade de materiais de apoio.

Em especial a minha família e a minha namorada, que apesar de distantes, sempre estiveram por perto, e a todos que indiretamente contribuíram para esta realização, obrigado.

*“Meu Deus, ajuda-me a conhecer a outra face da realidade. Se me dás êxito, não me tires a humildade; se me dás humildade, não tires a minha dignidade, não me deixes embriagar com o êxito quando o consigo, nem a desesperar, se fracasso”.*

*(Mahatma Gandhi)*

## RESUMO

No Sul de Santa Catarina, a mineração de carvão tem sido apontada como uma das principais causas de degradação dos sistemas hídricos, devido a Drenagem ácida de Mina - DAM que transporta íons metálicos em concentrações elevadas, colocando em risco os ecossistemas. Um relevante caso diagnosticado entre os ecossistemas na região sul, é no Campo Morozini, especialmente a Lagoa 4, a qual devido as suas características físico-químicas, como pH em torno de 2,9 à 3,3,  $\text{Fe}^{2+}$  entre 22,8 à 193 mg/L e  $\text{Fe}^{3+}$  entre 4,56 à 4,62 mg/L na confluência com o rio Mãe Luzia. O diagnóstico realizado na região verificou que, devido a exposição do rejeito as condições naturais, este, por geração e infiltração da DAM contamina o lençol freático que interage com a Lagoa 4. Diante dos resultados derivados das coletas realizadas pelo Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas - IPAT, os dados suscitaram estudo de um Projeto de Recuperação da Área Degradada - PRAD. Para esta finalidade, o grupo de pesquisa responsável pelo PRAD propõe a neutralização do solo contendo o rejeito e da Lagoa 4. Porém este processo requer a previsão dos fenômenos que podem ocorrer durante o processo, uma vez que a complexidade do sistema pode levar a resultados insatisfatórios. Desta forma, este trabalho objetivou a modelagem dos sistemas ambientais a partir dos dados do diagnóstico do PRAD, além de se realizar o estudo cinético de neutralização das espécies  $\text{H}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Para a realização das cinéticas, usou-se 5 amostras sintéticas das espécies em estudo (separadamente) sob ensaios de bancada nos laboratoriais da Universidade do Extremo Sul Catarinense e no IPAT. A simulação matemática foi feita usando as ferramentas do programa Matlab em duas diferentes condições temporais de previsão: sem a neutralização em 2,5 anos, e com a neutralização em 5 anos. Os resultados obtidos na neutralização do solo levaram a concluir que, no tempo estipulado de 5 anos, o pH atingirá valores acima de 6,7, e os íons metálicos, chegarão a 42,5 mg/L para o  $\text{Fe}^{2+}$  e 2,6 mg/L para o íon  $\text{Fe}^{3+}$ . A Lagoa 4 atingirá um pH de 7,8 e valores de concentração de 13,87 e 0,0028 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  respectivamente, na confluência com o rio Mãe Luzia. Os resultados alcançados com esta simulação servem como base para a tomada de decisão a favor do planejamento, para o controle e análise dos resultados dos diagnósticos futuros dos sistemas naturais.

**Palavras-chave:** Drenagem Ácida de Mina, modelagem, neutralização, sistemas ambientais

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Mobilidade dos contaminantes nos sistemas ambientais do campo Morozini.....	34
Figura 2 - Curva cinética de neutralização de $H^+$ pelo método integral .....	51
Figura 3 - Curva cinética de neutralização de $Fe^{3+}$ pelo método diferencial.....	51
Figura 4 - Curva cinética de neutralização de $Fe^{3+}$ pelo método integral.....	52
Figura 5 - Curva cinética de neutralização de $Fe^{2+}$ pelo método diferencial.....	53
Figura 6 - Curva cinética de neutralização de $Fe^{2+}$ pelo método integral.....	53
Figura 7 - Perfis das concentrações, hidrogeniônica, pH, $Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}$ , em função da profundidade e do tempo de infiltração do solo.....	54
Figura 8 - Perfis das concentrações, hidrogeniônica, pH, $Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}$ , em função da distância e do tempo, no lençol freático.....	55
Figura 9 - Perfis das concentrações, hidrogeniônica, pH, $Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}$ , em função da distância e do tempo, na Lagoa 4.....	57
Figura 10 - Perfis das concentrações, hidrogeniônica, pH, $Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}$ , em função da distância e do tempo, no solo neutralizado .....	59
Figura 11 - Perfis das concentrações, hidrogeniônica, pH, $Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}$ , em função da distância e do tempo, na Lagoa 4 neutralizada .....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições iniciais (concentração mg/L), dos contaminantes no solo .....	49
Tabela 2 - Condições iniciais (concentração mg/L), dos contaminantes no Lençol Freático.	49
Tabela 3 - Condições iniciais (concentração mg/L), dos contaminantes na Lagoa 4.....	50
Tabela 4 - Dados cinéticos do íon $H^+$ .....	50
Tabela 5 - Dados cinéticos do íon $Fe^{3+}$ .....	51
Tabela 6 - Dados cinéticos de $Fe^{2+}$ .....	52



## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	10
1.1 OBJETIVOS .....	11
1.1.2 Objetivo geral.....	11
1.1.3 Objetivos específicos .....	11
1.3 JUSTIFICATIVAS .....	12
4 REFERENCIAL TEÓRICO .....	15
4.1 GEOQUÍMICA DA DRENAGEM ÁCIDA.....	16
4.1.1 Reações produtoras de acidez .....	17
4.1.2 Reações produtoras de alcalinidade .....	18
4.1.3 Estequiometria das reações .....	19
4.2 METAIS PESADOS .....	20
4.2.1 Características gerais .....	20
4.2.2 Transporte e distribuição.....	21
4.2.3 Processos de oxidação e redução .....	21
4.2.4 Influência dos sulfetos, ph, Eh e tamanho iônico, no processo de adsorção em sedimentos.....	22
4.2.5 Interação com a matéria orgânica: Especificação .....	24
4.2.6 Fatores estruturais na distribuição e rearranjos das espécies metálicas .....	25
4.2.7 Toxicidade dos metais pesados .....	26
4.3 DESCRIÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO .....	28
4.3.1 Localização geográfica .....	28
4.3.2 Características geomorfológicas .....	28
4.3.3 Características climáticas.....	29
4.3.4 Características biológicas.....	30
4.3.4.1 Fauna.....	30
4.3.4.2 Flora .....	30
4.3.5.1 Características do solo .....	31
4.3.5.2 Características do lençol freático .....	32
4.3.5.3 Características do corpo hídrico superficial.....	32
4.3.6 Mecanismo de mobilidade e transferência dos poluentes.....	33
4.3.7 Projeto de recuperação da área degradada .....	36
4.3.7.1 Processo de correção do solo .....	37

4.3.7.2 Processo de neutralização do corpo hídrico.....	38
5 MATERIAIS E MÉTODOS .....	40
5.1 REAÇÕES E TRANSPORTE DE ÍONS $H^+$ .....	42
5.2 REAÇÕES E TRANSPORTE DE ÍONS $Fe^{3+}$ .....	44
5.3 REAÇÕES E TRANSPORTE DE ÍONS $Fe^{2+}$ .....	45
5.4 OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS .....	46
5.4.1 Parâmetros de infiltração e dispersão .....	46
5.4.2 Ensaios de neutralização .....	47
6.1 PROPRIEDADES DOS COMPARTIMENTOS.....	49
6.2 CINÉTICAS DE NEUTRALIZAÇÃO.....	50
6.3 INTEGRAÇÃO DOS DADOS CINÉTICOS .....	54
6.3.1 Transporte dos contaminantes pelos compartimentos ambientais.....	54
7 CONCLUSÃO .....	62
REFERÊNCIAS.....	64
APÊNDECE 1 - Código de Programação de Modelagem do Solo .....	67
APENDECE 2 - Código de Programação de Modelagem do Lençol Freático.....	71
APÊNDECE 3 - Código de programação de modelagem da Lagoa 4.....	75
APÊNDECE 4 - Código de programação de modelagem de neutralização do solo.....	79
APÊNDECE 5 - Código de programação de modelagem da Lagoa 4 neutralizada .....	83
ANEXO 1 – Dados da sétima campanha de monitoramento da Lagoa 4.....	87
ANEXO 2 – Dados de drenagem da Lagoa 4 no campo Morozini .....	3
ANEXO 3 – Composição química dos sedimentos .....	3
ANEXO 4 – Dados do monitoramento dos Piezômetros, margem direita da Lagoa 4 .....	3
ANEXO 5–Dados do monitoramento dos Piezômetros, margem esquerda da Lagoa 4 .....	3
ANEXO 6 – Mapa de localização do campo Morozini .....	3

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial ocorreu de forma extremamente acelerada e a partir deste período, a poluição ambiental causada pelo homem aumentou consideravelmente em todos os meios da biosfera de modo descontrolado, de forma que as relações entre o homem e o meio ambiente se modificaram.

As atividades inerentes à mineração do carvão, ainda que tenham contribuído de forma positiva no crescimento econômico da sociedade, são citadas como as principais responsáveis pela degradação da qualidade do meio ambiente e, sobretudo, da poluição dos recursos hídricos da região Sul do Estado de Santa Catarina (ALEXANDRE, 1999; MENEZES, 2003).

Um dos problemas ambientais mais sérios destes empreendimentos relaciona-se aos efluentes conhecidos como Drenagem Ácida de Mina (DAM) (SENGUPTA, 1993). No solo e subsolo, os impactos são manifestados pela inversão de camadas, remoção do solo orgânico, na disposição inadequada de rejeitos, na ação erosiva, no impacto visual e na destruição da flora e fauna local. As drenagens ácidas das minas e as lixiviações são responsáveis não só pelo movimento dos substratos rochosos, mas, sobretudo pelo comprometimento da qualidade do solo, com efeitos deletérios sobre seu uso (SANCHEZ *et. al.*, 1993; CETEM, 2000).

Entre os poluentes da mineração, os mais prejudiciais aos ecossistemas estão os metais pesados, que afetam principalmente os lençóis de água. Estes elementos existem naturalmente no ambiente e alguns são necessários em concentrações mínimas na manutenção da saúde dos seres vivos. Segundo Alexandre (1999) e Menezes (2003), quando ocorre o aumento destas concentrações, normalmente acima de dez vezes, efeitos deletérios começam a surgir. As características destes contaminantes levam a dispersão dos mesmos pelo corpo hídrico, pela adsorção em sedimentos e pelo consumo através dos organismos aquáticos, aonde vão se bioacumulando, e os valores perdidos estão relacionados ao uso dos ecossistemas, e aos recursos benéficos como a água e alimentos. Por isto, a contaminação dos corpos hídricos por metais pesados como Pb, Cd, As, Hg, etc., vem recebendo uma grande atenção por parte dos ambientalistas no que diz respeito à sua toxicidade em relação ao meio aquático e a vida humana (TOREM & CASQUEIRA, 2003).

Cabe ressaltar também que os riscos e os efeitos dos sedimentos, seus processos, quantidades e períodos de liberação não afetam somente as espécies aquáticas, mas,

contribuem para um aumento significativo no número de problemas sócio-ambientais, constituindo-se, portanto, em um desafio a ser enfrentado quando refletido seu emergente impacto local e regional, suscitando a necessidade de monitoramento destas fontes de degradação ambiental (MILIOLI, 1999).

A recuperação das áreas fortemente impactadas exige previsão de tempo de recuperação, e modelagem que auxiliem nesta tarefa. Desta forma, este trabalho de conclusão de curso tem como finalidade a modelagem do sistema hídrico da Lagoa 4 e dos sistemas interligados. Busca-se ainda a avaliação do processo de neutralização para a recuperação do corpo hídrico. Estes dados podem contribuir na previsão do comportamento para um eficiente monitoramento do ecossistema, a fim de minimizar os danos antrópicos e preservar as suas características e condições naturais que facilitam as interações com os organismos vivos.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.2 Objetivo geral

Estudar os fenômenos de transferência de massa para os sistemas interligados, e prever os resultados quantitativos da cinética de neutralização dos contaminantes, no Projeto de Recuperação da Lagoa 4 do Campo Morozini.

### 1.1.3 Objetivos específicos

- ✓ Realizar uma revisão do estado da arte acerca do processo de geração da Drenagem Ácida de Mina;
- ✓ Selecionar a partir do diagnóstico realizado, os contaminantes em meio aquoso e no sedimento, aqueles solicitados pelo PRAD;
- ✓ Determinar o perfil de transporte dos poluentes selecionados nos compartimentos, solo, lençol freático e Lagoa 4;
- ✓ Analisar a capacidade de depuração da Lagoa 4 a partir de modelos cinéticos de neutralização do solo;
- ✓ Analisar o comportamento fenomenológico dos contaminantes nas dimensões espaciais e temporais durante a neutralização da Lagoa 4.

### 1.3 JUSTIFICATIVAS

No Sul de Santa Catarina, um dos problemas ambientais mais sérios da região está relacionado à drenagem acida de mina, que causa a poluição dos mananciais hídricos das regiões próximas às jazidas, onde o carvão mineral é explorado.

Segundo o relatório do Departamento Nacional da Produção Mineral, a bacia carbonífera está situada dentro das bacias hidrográficas do rio Araranguá, Urussanga e Tubarão, ocupando uma área de 1050 km<sup>2</sup>, com atividade de mineração e beneficiamento nos municípios de, Criciúma, Içara, Urussanga, Siderópolis, Lauro Müller, Orleans e Alfredo Wagner. Toda essa região foi categorizada como a 14<sup>a</sup> área crítica nacional para efeito de controle de poluição da qualidade ambiental, onde a rede hidrográfica desta região está bastante comprometida quanto à qualidade e usos (DNPM, 1987 apud MENEZES, 2003).

Cabe ressaltar também que os riscos e os efeitos dos contaminantes, seus processos, quantidades e períodos de liberação não afetam somente as espécies aquáticas, mas, contribuem também para um aumento significativo no número de problemas sócio-ambientais, constituindo-se, portanto, em um desafio a ser enfrentado. Quando refletido o emergente impacto local e regional, releva-se a necessidade de monitoramento destas fontes de degradação ambiental (MILIOLI, 1999).

Estudos realizados por diversos autores apontam para a gravidade da situação ambiental e sugerem estudos posteriores com vistas à recuperação ambiental (SANCHEZ *et al.*, 1994; CETEM, 2000). Esta avaliação é de extrema relevância para o entendimento da dinâmica dos poluentes gerados na mineração e beneficiamento do carvão, fatores que apresentam uma influência bastante negativa na qualidade das águas e na sobrevivência de organismos aquáticos que são consideravelmente afetados.

Entre os ambientes degradados na região Sul Catarinense está o Campo Morozini, onde a mineração de carvão ocorreu a céu aberto. Nesta região é comum a formação de lagoas nas antigas cavas de mina em função do afloramento do lençol freático e até mesmo em função do acúmulo de água pluvial. Em função da ocorrência de pirita no estéril de cobertura do carvão, a água dessas lagoas ou cavas se apresentam com pH baixo e elevada concentração de acidez, sulfatos e metais. Diante deste quadro ambiental, o IPAT desde 1998 integra projetos de monitoramento e recuperação das lagoas afetadas nesta região (FILHO *et. al.*, 2007).

Um caso especial entre os ecossistemas estudados no Campo Morozini é a Lagoa 4, a qual, devido as suas características ambientais carece de uma ação emergencial com

vista a recuperação do corpo hídrico e a prevenção de outros sistemas adjacentes. Trabalhos anteriores do grupo proponente deste projeto (FILHO *et al.*, 2007) afirmam que, a presença de metais em níveis elevados na Lagoa 4 pode estar não só poluindo, mas também limitando a capacidade de autodepuração dos corpos receptores como o rio Mãe Luzia e o lençol freático afluyente. Tal situação torna relevante a geração de novos, frente ao efeito que os metais pesados e a acidez podem estar causando aos corpos receptores, nos seus aspectos bióticos e abióticos.

No entanto, o monitoramento da qualidade da água da Lagoa 4 é uma ferramenta capaz de fornecer elementos, que permitem avaliar o efeito que as atividades de mineração têm exercido sobre a qualidade da água. Isso porque a água através de seu ciclo é o componente do sistema que interage com todos os demais, tornando-se receptora das alterações ocorrentes e, podendo revelar os resultados das atividades realizadas através da interpretação dos parâmetros de qualidade.

Segundo Waterloo Brasil Ltda. (2001), o acompanhamento semestral da qualidade das águas e sedimentos integra o monitoramento do Projeto de Recuperação Ambiental do Campo Morozini e considera-se como um dos instrumentos de avaliação das etapas que constituem o programa de recuperação ambiental da região, bem como da sustentabilidade ambiental da área citada após a implantação do projeto de recuperação (PRAD). Neste contexto, o Plano de Monitoramento prevê que a qualidade das águas superficiais da região seja avaliada nos ambientes lóticos (rios e córregos), lênticos (lagoas), incluindo o ponto de drenagem da Lagoa 4 (AR11).

De acordo ao Relatório de Diagnóstico Ambiental de monitoramento, a Lagoa 4 apresenta uma amplitude de indicadores ambientais cuja concentração de metais tóxicos está em torno de  $63,1 \text{mg.L}^{-1}$  para o alumínio total,  $580,44 \text{mg.L}^{-1}$  para ferro total,  $19,96 \text{mg.L}^{-1}$  para o manganês, e pH abaixo de 2,5, além de outros parâmetros, que constantemente oscilam devido as características dinâmicas do sistema natural contaminado por substratos de rochas piritosas, submergidas pelas atividades de mineração que ocorreram na região (FILHO *et al.*, 2007). Porém, o mais agravante é a característica complexa que a lagoa apresenta, colocando em risco o lençol freático afluyente e o corpo hídrico do rio Mãe Luzia com o qual interage.

Face às características do corpo hídrico da Lagoa 4, o PRAD desenvolvido pelo IPAT/UNESC (FILHO *et al.*, 2007) agrega sistemas de neutralização, de modos a reduzir a concentração dos contaminantes e o transporte dos mesmos para outros sistemas ambientais.

No entanto, relatórios de monitoramento demonstraram que usando o calcário como neutralizante, obteve-se alta recuperação de lagoas contaminadas pela Drenagem Ácida de Mina. Porém, a dinâmica dos processos leva a falta de confiabilidade desses resultados quando analisados em longo prazo, pois os sistemas químicos estão sujeitos a um equilíbrio que conduz a dissolução e redispersão dos contaminantes.

Contudo, o grupo de pesquisa responsável pelo PRAD do campo Morozini considera viável o uso do processo de neutralização na reabilitação do sistema aquático da Lagoa 4, pois o método apresenta elevada eficiência de tratamento e baixo custo de implementação. Assim, com o objetivo de se avaliar a viabilidade da aplicação do calcário na recuperação de lagoas contaminadas pela drenagem da mineração de carvão, o mesmo grupo suscita estudos sobre a cinética da neutralização, de modo que se possam estabelecer os parâmetros quantitativos e se possa prever no contexto tempo e espaço, o comportamento dos poluentes no sistema hídrico quanto ao transporte para outros sistemas interligados.

A partir dos resultados dos diagnósticos quantitativos gerados pelo IPAT em 2009, busca-se uma previsão dos parâmetros com maiores probabilidades de se transferirem para os sistemas de fronteira, e avaliar a viabilidade cinética do processo de neutralização proposto. Tais dados podem contribuir no monitoramento e/ou Projeto de Recuperação do ecossistema. Acima de tudo, espera-se que possam auxiliar a tomada de decisão a favor de uma política mais sustentável, a fim de minimizar os danos antrópicos e preservar as suas características e condições naturais que facilitam as interações com os organismos vivos.

#### 4 REFERENCIAL TEÓRICO

Todas as formas de vida existentes na terra dependem da água. Mais de 97% da água do nosso planeta é salgada e apenas 0,01% do suprimento total de água é doce, onde os lagos e rios são as principais fontes de água potável. No entanto, diferente do que se considerava anteriormente, a água não é um recurso inesgotável por isto, o seu uso inadequado tem sido um motivo de preocupação de toda a humanidade.

O desenvolvimento industrial ocorreu de forma extremamente acelerada e a partir deste período, a poluição ambiental causada pelo homem aumentou consideravelmente em todos os meios da biosfera de modo descontrolado, de forma que as relações entre o homem e o meio ambiente se modificaram. Entre os poluentes mais prejudiciais ao ecossistema estão os metais pesados que afetam principalmente os lençóis de água. Estes elementos existem naturalmente no ambiente e alguns são necessários em concentrações mínimas na manutenção da saúde dos seres vivos. No entanto, quando ocorre o aumento destas concentrações, normalmente acima de dez vezes, efeitos deletérios começam a surgir. Por isto, a contaminação de águas por metais pesados (Pb, Cd, As, Hg, etc.) vem recebendo uma grande atenção por parte dos ambientalistas no que diz respeito à sua toxicidade em relação ao meio aquático e a vida humana (TOREM & CASQUEIRA, 2003).

Segundo Menezes (2003), no sul de Santa Catarina (Criciúma) a contaminação por metais pesados resulta principalmente das atividades antrópicas, a maioria industrial. As indústrias de maior responsabilidade por este fenômeno são as de exploração de carvão mineral que contribuem de forma positiva no crescimento econômico da sociedade, mas também são as principais causadoras de poluição de diversos rios.

Para a caracterização Físico-Química e determinação de metais pesados em águas de um rio próximo a um projeto de mineração, não se pode descartar a necessidade de se analisar as suas interações com a matéria orgânica. Osborne & Crosby (1987) apud Lattuada *et al.*, (2005) citam que durante a mineração e em processos associados, existe a possibilidade de associação de metais com compostos orgânicos, derivados do próprio carvão ou da sua formação durante o mecanismo de coqueificação.



#### 4.1 GEOQUÍMICA DA DRENAGEM ÁCIDA

A Drenagem Ácida de Mina (DAM), um dos principais problemas ambientais associados à mineração de carvão e de sulfetos, resulta da oxidação natural de espécies minerais portadoras de enxofre (no estado reduzido) quando expostas à ação combinada da água e do oxigênio. Conforme Kleinmenn *et al.*, (2000), a DAM é um efluente caracterizado por elevada acidez e altas concentrações de metais como Al, Cu, Fe, Mg, Mn e Zn, ânions (sulfato) e compostos residuais orgânicos (no caso das DAM de carvão).

O processo inicia-se quando certos minerais como a pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e outros sulfetos são expostos ao ar atmosférico e, na presença de oxigênio e água, sofrem oxidação formando sulfatos hidratados (BRADY *et al.*, 2000). Isto ocorre com pilhas de rejeitos, estéreis ou outros materiais movimentados por atividade de mineração, cortes de materiais piritosos em estradas, túneis etc.

Os processos químicos responsáveis pela DAM e pela alcalinidade procedem a diferentes taxas e por diferentes reações geoquímicas, onde as reações de oxidação de sulfetos são produtoras de ácidos e as reações de dissolução de certos minerais, principalmente carbonatos são produtoras de alcalinidade (PERRY, 1998). Os produtos da oxidação dos sulfetos, além de serem altamente solúveis, apresentam reação fortemente ácida, de modo que são facilmente dissolvidos na fase líquida acidificando as águas de drenagem.

Os produtos da oxidação dos sulfetos, além de serem altamente solúveis, apresentam reação fortemente ácida, de modo que são facilmente dissolvidos na fase líquida acidificando as águas de drenagem. Assim, as águas naturais, ao dissolverem os sais produzidos pela oxidação, tornam-se ácidas e com alta concentração de sulfato de ferro.

Em razão dos baixos valores de pH (que podem chegar a 2,0 ou menos), outros elementos tóxicos como Alumínio (Al), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Chumbo (Pb), Mercúrio (Hg), Cádmio (Cd) etc., se presentes no meio, são solubilizados e mobilizados nas águas de drenagem (MELLO & ABRAHÃO, 1998). Ao atingir os mananciais de água como lagos e rios, a drenagem ácida pode comprometer o balanço ecológico dos recursos hídricos, com potencial para incorporar metais tóxicos nas cadeias tróficas.

Os processos químicos responsáveis pela DAM são as reações de oxidação de sulfetos produtoras de ácidos e reações de dissolução de certos minerais, principalmente carbonatos, capazes de produzir alcalinidade.

Para melhor compreensão do problema e dos fatores relacionados com a qualidade da drenagem, é necessário levar em consideração, os principais equilíbrios químicos envolvidos e sobre a velocidade com que se processam as reações (cinética).

#### 4.1.1 Reações produtoras de acidez

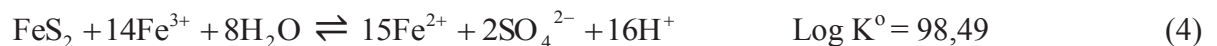
O principal mineral sulfetado capaz de produzir drenagem ácida é a pirita. A reação inicial é a oxidação do sulfeto pelo O<sub>2</sub> atmosférico, produzindo em solução, sulfato, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e H<sup>+</sup>, segundo o equilíbrio (Singer & Stumm, 1970 apud Mello & Abrahão, 1998):



Na seqüência o Fe ferroso é também oxidado a Fe férrico, o qual, por sua vez, sofre hidrólise, produzindo hidróxido férrico e mais acidez, conforme os seguintes equilíbrios:



A reação de hidrólise do Fe<sup>3+</sup> geralmente ocorre prontamente nos estágios iniciais de oxidação da pirita, limitando a atividade de Fe<sup>3+</sup> na solução. No entanto, à medida que há acúmulo de acidez no meio e o pH cai a valores abaixo de 3,5 à reação de hidrólise é limitada, aumentando de maneira significativa a concentração de Fe<sup>3+</sup>, que passa a atuar como receptor de elétrons na superfície dos cristais tornando-se o principal mecanismo de oxidação de sulfetos e produção de ácido, segundo o equilíbrio:



Assim, quando o pH do meio é suficientemente ácido, o íon Fe<sup>3+</sup> passa a ser o principal oxidante da pirita, sendo reduzido a íon Fe<sup>2+</sup>. O O<sub>2</sub> passa a ter um papel indireto na re-oxidação do Fe<sup>2+</sup>, regenerando Fe<sup>3+</sup>, conforme a reação (2). O processo torna-se auto propagante, constituindo um ciclo contínuo capaz de gerar grandes quantidades de acidez (ACKMAN & KLEINMANN, 1984).

Segundo Geidel *et al.*, (1982) & Kleinmann, (1998), em ambientes naturais, a presença de certas bactérias como *Thiobacillus Ferroxidans*, catalisam a reação de oxidação do Fe<sup>2+</sup> acelerando o processo. Essas bactérias podem acelerar o processo oxidativo do Fe<sup>2+</sup> em mais de 5 vezes em relação aos sistemas puramente abióticos (NORDSTROM, 1982

apud BORMA & SOARES, 2006). Assim, essas bactérias parecem ser mais ativas em meios ácidos com valores de pH entre 2 à 3,0, e com valores de pH acima de 4 a oxidação do íon ferroso  $\text{Fe}^{2+}$  aumenta rapidamente (APELLO & POSTMA, 1994). Por esta razão, considera-se que a oxidação do ferro (equação 2) é a etapa limitante do processo de drenagem ácida e procede lentamente em condições estéreis.

Segundo Walsh & Michell (1972) apud Mello & Abrahão (1998) em ambientes naturais, a presença de certas bactérias como *Thiobacillus Ferroxidans*, catalisam a reação de oxidação do  $\text{Fe}^{+2}$  acelerando o processo. Essas bactérias ocorrem naturalmente em sistemas aquáticos, mas parecem ser mais ativas em meios ácidos, com valores de pH próximos a 3,0. Por esta razão, Singer & Stumm (1970) apud Mello & Abrahão (1998) consideram que a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  é a etapa limitante do processo de drenagem ácida e procede lentamente em condições estéreis.

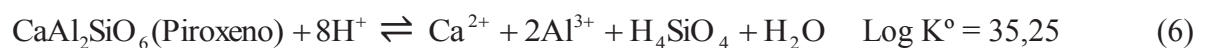
Obs: As constantes de equilíbrio foram calculadas com base na energia de formação ( $\Delta G^{\circ}$ ) dos reagentes e dos produtos, conforme dados de Lindsay (1979) e Atkins (1996) apud Mello & Abrahão (1998).

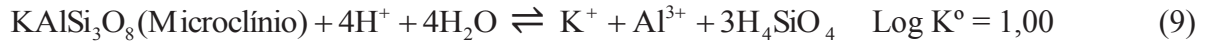
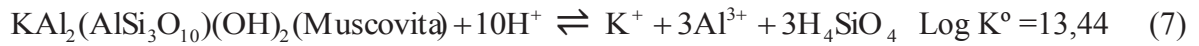
#### 4.1.2 Reações produtoras de alcalinidade

Em oposição às reações acidificantes, existem certos minerais cujas reações de dissolução ou hidrólise consomem íons  $\text{H}^+$  ou produzem íons  $\text{OH}^-$ , aumentando a alcalinidade nos sistemas aquosos onde se processam. Os principais minerais desse tipo são os carbonatos de Ca e Mg presentes em calcários e mármore, amplamente difundidos na superfície da crosta terrestre. A dissolução de um carbonato de cálcio em água produz alcalinidade segundo a reação apresentada por Lindsay, 1979, apud Mello & Abrahão, 1998:



O consumo de dois prótons ( $\text{H}^+$ ) na reação é que confere aos calcários sua capacidade corretiva de acidez, já que os principais minerais constituintes dessas rochas são calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e dolomita ( $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$ ), de solubilidade relativa as condições de pH. Também o intemperismo de minerais primários, presente nas rochas, contribui para a neutralização da acidez por meio de reações de hidrólise. Assim podemos apresentar alguns exemplos dessas reações podem ser dadas da seguinte forma:

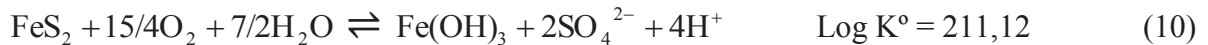




Assim como estes, a maioria dos minerais silicatados, abundantes nas rochas da crosta, pode neutralizar a acidez quando expostos na superfície da terra. No entanto, os silicatos geralmente se decompõem mais lentamente do que os carbonatos dos calcários. Dessa forma, os carbonatos são considerados como os principais corretivos da acidez em curto prazo.

#### 4.1.3 Estequiometria das reações

Nas reações de oxidação do sulfeto seguida de oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  e hidrólise do  $\text{Fe}^{3+}$ , que poderiam ser representadas conjuntamente pelo equilíbrio da reação (10), verifica-se que a oxidação de 1 mol de pirita produz 4 mol de acidez ( $\text{H}^+$ ) (MELLO & ABRÃO, 1998).



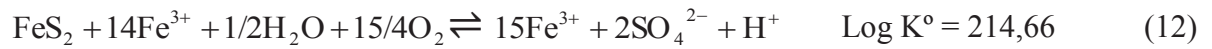
Por outro lado, a dissolução de 1 mol de  $\text{CaCO}_3$  consome 2 moles de acidez ( $\text{H}^+$ ), conforme a reação (5). Disso resulta que para neutralizar a acidez gerada por 1 mol de pirita seriam necessário 2 moles de  $\text{CaCO}_3$ . A consequência prática desta estequiometria é:

$$\frac{m_{\text{CaCO}_3}}{m_{\text{pirita}}} = \frac{n_{\text{CaCO}_3}}{n_{\text{pirita}}} \times \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{pirita}}} \quad (11)$$

Assim, conforme a equação (11) é necessário aproximadamente 1,67 g de  $\text{CaCO}_3$  para neutralizar cada 1,00 g de pirita presente no material. Isto significa que seriam necessário aproximadamente 17 kg de calcário (pureza 100%, como  $\text{CaCO}_3$ ) para cada tonelada de material contendo 1% de pirita.

Os cálculos fornecem boas estimativas relativamente realistas, já que, ao se corrigir a acidez com calcário, os valores de pH são relativamente altos, limitando a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  no meio em quantidades apreciáveis. Nessas condições, são pequenas as possibilidades de oxidação de sulfeto tendo o  $\text{Fe}^{3+}$  como receptor (reação 4), tendo em conta que este estará precipitado na forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . No entanto, se o mecanismo for muito ácido, há que se considerar esse mecanismo de oxidação medido pelo  $\text{Fe}^{3+}$  que é reduzido a

$\text{Fe}^{2+}$  e reoxidado de acordo com a reação (2). Neste caso, as reações (4) e (2) podem ser representadas conjuntamente pelo equilíbrio:



Assim considera-se a oxidação do sulfato pelo  $\text{Fe}^{2+}$ , a geração de acidez é de apenas 1 mol de  $\text{H}^+$  para cada 1 mol de pirita, desde que todo o  $\text{Fe}^{3+}$  reduzido durante a oxidação seja reoxidado.

Em condições de acidez moderada, em que o pH não é suficientemente alto para hidrolisar todo o  $\text{Fe}^{3+}$  nem suficientemente baixo para que todo o  $\text{Fe}^{3+}$  permaneça solúvel no meio, a estequiometria da geração ácida deve ser algo entre aquele mecanismo representado pela reação (10) e o mecanismo representado pela reação (12).

## 4.2 METAIS PESADOS

### 4.2.1 Características gerais

Os metais pesados formam uma classe de elementos químicos, muitos dos quais venenosos para os seres humanos. Tais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos por serem absolutamente não-degradáveis, de maneira que podem acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam a sua toxicidade. Os locais de fixação final desses elementos são os solos e sedimentos. Na tabela periódica, estão situados perto da parte inferior, sendo suas densidades altas em comparação a de outros materiais comuns (BAIRD, 2002). Esses elementos (Hg, Pb, Cd, etc.) apresentam maiores riscos para o ambiente por serem amplamente distribuídos e de alta toxicidade.

Quando os metais são lançados à água, agregam-se a outros elementos, formando diversos tipos de moléculas, as quais apresentam diferentes efeitos nos organismos devido a variações no grau de absorção pelos mesmos. O zinco, por exemplo, pode formar  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ZnCO}_3$ ; o mercúrio pode constituir  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{SO}_3$ ; o chumbo pode constituir  $\text{PbOH}$ ,  $\text{PbCO}_3$ , e assim por diante (VOGEL, 1981).

#### 4.2.2 Transporte e distribuição

Embora ao se pensar nos metais pesados como poluentes da água e como contaminantes de nossos alimentos, eles são em sua maioria transportados de um lugar para outro por via aérea, seja como gases ou como espécies adsorvidas ou absorvidas em material particulado (BAIRD, 2002).

Segundo Lacerda (1998), os metais pesados podem ser encontrados como material em suspensão em águas estuarinas, ligados a sólidos inorgânicos, sólidos orgânicos e microorganismos ou, como material dissolvido, apresentando reação com a água. O destino final dos metais pesados e também de muitos compostos orgânicos tóxicos é a sua deposição e soterramento em solos e sedimentos onde geralmente se acumulam (BAIRD, 2002).

Os poluentes (orgânicos ou inorgânicos) associados ao sedimento são aprisionados por matrizes orgânicas ou inorgânicas por processo de adsorção. Para os metais, os principais processos de adsorção são: a co-precipitação e a co-reação com óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, ácidos húmicos, estruturas argilosas e sulfetos. Segundo Perin et. al., (1997) esses processos químicos eventualmente controlam a biodisponibilidade de metais com os quais estão associados.

As concentrações de metais pesados podem proceder de vários aportes:

- 1) Pelo interperismo das rochas e fragmentos de rochas em leitos de rios;
- 2) Pela precipitação ou solubilização de substâncias adsorvidas e conseqüentes mudanças das características físico-químicas das águas;
- 3) Originados de resíduos biológicos e produtos de decomposição de substâncias orgânicas, de conchas calcárias e silicosas;
- 4) Precipitação atmosférica próxima às áreas urbanas e industriais;
- 5) Decorrentes de processos de descargas dos dejetos urbanos - industriais.

#### 4.2.3 Processos de oxidação e redução

Os ecossistemas aquáticos podem sofrer variações em seus estados de oxidação-redução (redox), influenciando principalmente as características da matéria orgânica, além da concentração dos elementos como Ag, As, Cr, Cu, Hg, Pb, etc. O equilíbrio dessas reações é controlado pela atividade de elétron livre, podendo ser expresso pelos valores de pE (logaritmo negativo da atividade do elétron livre) ou Eh (a diferença em milivolt) (LINDSAY, 1979 apud ROCHA *et al.*, 2004). O fator de conversão de unidades é  $Eh (mV) =$

59,2 pE. Altos valores de pH favorecem a existência de espécies oxidadas, e baixos ou negativos valores de pH estão associados à presença de espécies reduzidas (ALLOWAY, 1993 apud ROCHA *et al.*, 2004).

Assim, algumas espécies podem sofrer influências, indiretamente, por mudanças nas condições dos sedimentos. Por exemplo, íons sulfato podem ser reduzidos a sulfetos, com valores de pE abaixo de -2,0, sendo possível a ocorrência da precipitação de sulfetos metálicos, como FeS<sub>2</sub>, HgS, CdS, CuS, MnS e ZnS. Por outro lado, o potencial redox Eh pode ser medido utilizando-se um elétron de Pt e calomelano conectados a um multímetro, e as medidas de Eh podem ser usadas para determinar se condições oxidantes ou redutoras predominam (SPOSITO & PAGE, 1985 apud ROCHA *et al.*, 2004).

#### **4.2.4 Influência dos sulfetos, pH, Eh e tamanho iônico, no processo de adsorção em sedimentos**

O papel do sedimento nos processos de adsorção dos contaminantes no ecossistema é complexo e desconhecido, o mais importante processo químico a influenciar o comportamento e a biodisponibilidade de metais em sedimentos esta associada à adsorção de metais. Esses processos controlam a concentração de íons metálicos e seus complexos nos sedimentos e exercem grande influência no seu acúmulo nos organismos aquáticos.

Devido ao elevado tempo de resistência nos ecossistema, especialmente os lânticos, ocorre uma intensa decantação de material em suspensão, o que faz deles uma importante armadilha de acúmulo de substâncias químicas. Contudo, o fato de metais pesados chegarem aos sedimentos adsorvidos no material em suspensão não significa necessariamente a sua imobilização. Os processos dinâmicos de dessorção e adsorção no sedimento são influenciados pela mudança das suas características físicas e químicas, podendo ser mobilizados e voltar para a coluna d'água. Este fato transforma o sedimento numa potencial fonte de contaminantes (ROCHA *et al.*, 2004).

A solubilidade, mobilidade e biodisponibilidade dos metais pesados ocorrem na redução do pH do ambiente para ácido moderado e na oxidação do meio. Outros fatores também podem influenciar a mobilização dos metais pesados, como a exposição ao ar (abaixando-se o nível da água) (EYSINK & MORAIS, 1998). Segundo Azevedo & Chasin (2004), resultados têm mostrado que algumas espécies metálicas podem reagir, em maiores quantidades, em estruturas iônicas complexas na matéria orgânica, sendo que os metais com maiores possibilidades de formar hidroxocomplexos são mais reativos.

Em sedimentos, sob condições de redução, ocorre ainda a precipitação dos sulfetos de metais ou a associação dos metais com complexos de sulfeto de ferro. A maioria dos metais tem baixa solubilidade na presença de sulfetos, sendo facilmente precipitados quando na forma de  $\text{CuS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{HgS}$ , etc., mas, quando o sedimento é colocado em condições oxidadas (ou exposto), verifica-se a remobilização dos metais. A oxidação dos sedimentos reduzidos resulta na oxidação dos sulfetos de metais, formando sulfetos e íons de metais livres. Aparentemente, ocorre um aumento na liberação (dessorção) de Fe e Mn em condições de redução e aumento na liberação de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn em ambientes oxidados.

Por outro lado, um incremento nas concentrações de oxigênio no sedimento promove a formação de hidróxidos de metais e carbonatos. Estes hidróxidos constituem importante precipitador de metais, uma vez que parte destes elementos reage com os óxidos de Fe e Mn em sedimentos oxidados (EYSINK & MORAIS, 1998).

O equilíbrio dessas reações é controlado pela atividade do elétron livre, podendo ser expresso pelos valores do logaritmo negativo da atividade do elétron livre, pE ou pela diferença de potencial, Eh, (LINDSAY, 1979 apud ROCHA *et al.*, 2004). O fator de conversão de unidades é  $\text{Eh (mV)} = 59,2 \text{ pE}$ . Altos valores de pE favorecem a existência de espécies oxidadas como o  $\text{Fe}^{3+}$ , e baixos ou negativos valores de pE estão associados à presença de espécies reduzidas como o  $\text{Fe}^{2+}$  (ALLOWAY, 1993 apud ROCHA *et al.*, 2004).

Assim, algumas espécies podem sofrer influências, indiretamente, por mudanças nas condições dos sedimentos. Por exemplo, íons sulfato podem ser reduzidos a sulfeto, com valores de pE abaixo de -2,0, sendo possível a ocorrência da precipitação de sulfetos metálicos (SPOSITO & PAGE, 1985 apud ROCHA *et al.*, 2004). Analisando os princípios básicos da eletrostática (DAL BOSCO, JIMENEZ, & CARVALHO, 2004), a força com que um íon é atraído é proporcional à sua carga iônica e, por consequência, íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelos centros ativos dos materiais de troca catiônica.

O Fe e Mn são altamente reativos e estão envolvidos em muitas reações redox, sendo elementos muito comuns em sedimentos. Portanto, exercem influência na mobilidade de muitos poluentes e seus compostos são os principais constituintes relacionados às reações de adsorção. Segundo Rocha *et al.*, (2004), resultados têm mostrado que algumas espécies metálicas podem ser adsorvidas, em maiores quantidades, em estruturas iônicas complexas na matéria orgânica de sedimentos. Segundo o mesmo autor, a adsorção específica é fortemente dependente do pH e está relacionada à hidrólise dos metais. Assim, os metais com maiores possibilidade de formar hidroxocomplexos são mais absorvíveis. Os valores de



pK da reação determinam o comportamento de adsorção de diferentes metais em sedimentos. A adsorção específica aumenta com a diminuição dos valores de pK. Os íons metálicos podem se difundir nos sedimentos. A velocidade de difusão relativa aumenta com o pH até um valor máximo do produto das concentrações dos íons correspondente ao valor de pK, quando a velocidade de difusão relativa começa a diminuir. Também esta última está associada ao diâmetro iônico, sendo que, quanto menor este, maior será sua velocidade de difusão e a adsorção do metal no sedimento (BRUMMER, 1986 apud ROCHA *et al.*, 2004).

A diferença de comportamento observada no processo de troca iônica com os diferentes metais pode ser avaliada em função do tamanho e da carga dos cátions e da característica físico-química do sedimento. Portanto, a interação dos cátions metálicos hidratados com os sítios ativos nos sedimentos só pode ocorrer mediante a remoção de parte das moléculas de água que compõem a sua estrutura. Assim, segundo Brummer (1986), observa-se a seguinte ordem experimental de adsorção:  $\text{Ni}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Mn}^{+2} > \text{Cr}^{+3}$ , considerado apenas o raio iônico das espécies hidratadas. A elevada retenção de  $\text{Cr}^{+3}$  pode ser relacionada à maior força Coulômbica de sua interação com os centros ativos, pois é um cátion trivalente enquanto todos os demais são divalentes. Por outro lado, a elevada retenção de  $\text{Ni}^{+2}$  em relação ao  $\text{Cd}^{+2}$  só pode ser entendida quando se considera o seu grau de hidratação, pois, ele apresenta de tamanho (4,04 Å) o que favorece o processo de troca.

#### 4.2.5 Interação com a matéria orgânica: Especiação

Sabe-se que a biodisponibilidade de metais pesados é influenciada principalmente pela forma encontrada na natureza, e não só pela concentração total, como se acreditava no passado. Em sistemas aquáticos, íons metálicos podem estar presentes em diferentes formas físico-químicas, influenciando seu comportamento.

A especiação é influenciada por diversos fatores, como pH, potencial redox, tipos e concentrações de ligantes orgânicos (ex: substâncias húmicas, etc.) e inorgânicos, materiais particulado e coloidal. Os fatores mais relevantes a serem considerados na caracterização das espécies MO/Metais são: a característica, o teor de grupos funcionais, a capacidade de complexação, o tamanho molecular da matéria orgânica e as estabilidades termodinâmicas e cinéticas do complexo MO/Metal (MORRISON *et al.*, 1989, apud ROCHA *et al.*, 2004).

Uma espécie complexa entre os compostos orgânicos em corpos hídricos são os HPA's, que também podem surgir em ambiente aquático através de atividades de mineração

de carvão. Nos corpos hídricos, a interação entre os metais pesados e esses compostos, geralmente ocorre por catálise e complexação, às vezes formando compostos ainda mais tóxicos, mas para isto é necessário que o anel aromático apresente centros ativos que sejam capazes de formar ligações de coordenação (KOTZ & PAUL, 2009). O processo de degradação dos complexos formados com os metais pesados ocorre principalmente através de processos químicos e físicos. A interação entre moléculas de HPA's e íons metálicos, ou a excitação dos átomos dessas moléculas por efeito da luz e da temperatura, conduzem a desestabilização da estrutura das moléculas e ao rompimento das ligações. No entanto, estes processos são lentos e incompletos, sendo que a biodegradação nos sedimentos, é a principal via de destruição dessas espécies, eliminação dos HPA's e dessorção dos íons metálicos (DOUGLAS *et al.*, 1996).

#### 4.2.6 Fatores estruturais na distribuição e rearranjos das espécies metálicas

Em águas naturais, vários ligantes têm capacidade de reduzir ou aumentar os efeitos tóxicos dos metais. Isto tem sido atribuído às características que surgem da complexação entre as espécies no ambiente. A capacidade de complexação dos metais pesados pela matéria orgânica, está muito associada, a sua força iônica, ao pH do meio e a elevada massa molecular do composto orgânico. A maior parte dessa matéria orgânica dissolvida tem característica semelhante às dos ácidos fúlvicos e varia com o sistema aquático em questão.

Para o estudo de reações de complexação é preciso utilizar modelos estruturais, ligados às propriedades físicas das espécies formadas. Devido à complexidade do sistema, todos os modelos de complexação de metal por matéria orgânica são empíricos. No entanto, um modelo deve descrever a interação do metal em função do pH, da concentração do ligante e da força iônica (PERDUE, 1988 apud ROCHA *et al.*, 2004).

A expressão de equilíbrio que descreve uma reação de complexação de uma espécie metálica por um meio simples de complexação é:



Onde os termos  $[M]$ ,  $[L]$  e  $[M_m L_a]$  representam as concentrações do íon metálico livre, ligante e complexo, respectivamente, no equilíbrio.

No entanto, um ecossistema aquático, não se trata de um meio reacional simples e a interação MO/Metal, é for

temente influenciado por interferentes dentre eles íons  $H^+$  existentes no meio. Desta forma, a facilidade da formação do complexo, depende também da sua estabilidade nas condições encontradas no meio aquático. Assim, se uma determinada espécie química interferente A se encontra no corpo hídrico, forma com o metal um complexo mais estável, isto é com uma constante K maior, o complexo MO/Metal não se forma, até que a concentração do interferente A se anule.

Contudo, a estabilidade cinética e termodinâmica da espécie formada pelos íons metálicos é um fator muito importante no estudo da distribuição de metais em águas naturais, possibilitando um melhor entendimento dos fenômenos de transporte, acumulação e biodisponibilidade das várias espécies metálicas no ambiente aquático.

Segundo Rocha *et al.*, (2004), quando as macromoléculas orgânicas interagem com íons metálicos formando diferentes espécies, devido a rearranjos inter e/ou intramoleculares, o complexo formado tende a se estabilizar ao longo do tempo. Conseqüentemente, a labilidade relativa dos íons metálicos diminui. Assim, em águas com elevada concentração de matéria orgânica, estas últimas podem agir como um “tampão”, diminuindo a disponibilidade de íons metálicos para participar de outras reações no ambiente aquático, dificultando processos de autodepuração do corpo hídrico.

#### **4.2.7 Toxicidade dos metais pesados**

São denominados metais pesados todos aqueles metais que apresentam massa específica superior a  $6 \text{ g/cm}^3$ , poluem o meio ambiente e podem provocar diferentes níveis de danos à biota. Os principais metais pesados são: Ag, Fe, Cd, Co, Mn, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, e Zn (VOGEL, 1981), aos quais poderão, futuramente, ser incluídos outros metais, conforme a contaminação ambiental antropogênica. Os metais pesados são encontrados naturalmente no solo em concentrações variadas consideradas tóxicas ou não, dependentemente de cada organismo vivo.

Geralmente, os vapores de metais líquidos (particularmente o Hg), apresentam alta toxicidade devido à superconcentração no ambiente na forma de gotículas, o que aumenta a superfície de contacto com a atmosfera e a pressão de vapor. Já na forma iônica, são todos eles tóxicos, principalmente quando se encontram em cadeias carbônicas curtas, pois é transformado por microorganismos numa forma orgânica que se concentra na cadeia alimentar aquática. Alguns elementos apresentam sua forma mais tóxica quando se encontram ligados a um grupo alquil, devido à solubilidade desses compostos no tecido

animal (lipídeos, etc.) e podem passar através de algumas membranas biológicas (DÉOUX, 1996).

A toxicidade de uma determinada concentração do metal pesado presente na água natural depende, sobretudo do pH do meio, microorganismos e da quantidade de matéria orgânica dissolvida e em suspensão (WALKER, 2001), já que interações como complexação e adsorção podem remover de forma satisfatória alguns íons metálicos e eliminar a sua atividade biológica potencial (EYSINK *et al.*, 1998). Conforme Forstner & Wittmann (1981), à medida que aumenta a concentração de um elemento ao longo de uma determinada cadeia alimentar, ocorre a bioacumulação. Entretanto os metais pesados são bioacumulados e presentes na dieta alimentar dos homens a partir dos organismos que vivem nos ecossistemas aquáticos em que se encontram sem descartar a ingestão direta da água.

Do ponto de vista bioquímico, o mecanismo da ação tóxica resulta das suas fortes afinidade com o enxofre (COTTON & WILKINSON, 1978), isto é, os cátions presentes nos organismos vivos ligam-se facilmente e com relativa estabilidade ao grupo sulfídrico (-SH) das enzimas que controlam a velocidade das reações metabólicas, de importância vital ao organismo humano (OCHIAI, 1985). A enzima fica assim impedida de exercer a sua ação e conseqüentemente afeta a saúde e configura um quadro de envenenamento.

De acordo aos conceitos de Bioinorgânica de Ochiai (1985), em caso de envenenamento por metais pesados, trata-se usando um antídoto com mais afinidade ao metal que é capaz de deslocá-lo da enzima, sendo depois eliminado pelo processo metabólico natural. Um dos antídotos mais usados no tratamento de envenenamento por Hg e Pb é o BAL (Antilewisita Britânico). Conforme Azevedo & Chasin (2004), moléculas que contêm dois grupos - SH, como por exemplo, o EDTA (Ácido etileno di-amino tetra-acético)  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$  na forma de sal de cálcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ), têm capacidade de capturar o metal tóxico, que solubiliza a maioria dos íons metálicos por quelatação ou complexação com deslocamento do íon cálcio.

No geral, a toxicidade dos metais pesados depende do comportamento químico do respectivo elemento químico, ou seja, da grande capacidade de formar compostos tóxicos diversificados.

## 4.3 DESCRIÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO

### 4.3.1 Localização geográfica

O Campo Morozini compreende uma área total de cerca de 381 ha, dos quais aproximadamente 226,90 ha são áreas influenciadas pela mineração, incluindo área de 8,64 hectares que foram desapropriadas pela Prefeitura Municipal de Treviso (FILHO *et al.*, 2007).

Trata-se de uma área compreendida entre as coordenadas 6.841.000 e 6.845.000 (Norte) e 650.000 e 656.000 (Leste), em UTM (WATERLOO BRASIL Ltda., 2001). Desta forma, o campo localiza-se na região Sudeste do Estado de Santa Catarina, no município de Treviso próximo a divisa com Siderópolis, em área denominada microrregião carbonífera do estado de Santa Catarina.

### 4.3.2 Características geomorfológicas

De acordo com projeto FILHO *et al.*, (2007), o campo está posicionado no sopé do “Montanhão”, pequena serra com altitudes máximas próximas a 600 metros, cumeada por rochas básicas da Formação Serra Geral (Grupo São Bento). Tal “montanha” exhibe em suas encostas, rochas sedimentares das Formações Irati (Grupo Passa Dois) e Palermo (Grupo Guatá). Na base da seqüência de rochas sedimentares depositadas no local são encontradas litologias da Formação Rio Bonito (base do Grupo Guatá), que abriga as principais camadas de carvão da Bacia Catarinense.

A paisagem encontra-se descaracterizada, com pilhas de estéreis de até 15 metros de altura. Focos de erosão, baixa biodiversidade e comprometimento da qualidade das águas superficiais e subterrâneas, além da ausência da mata ciliar ao longo do rio Morosini denunciam a necessidade de reabilitação local. Essas características persistem, embora nesse campo tenham sido implementadas tentativas de recuperação de áreas degradadas, baseadas no conhecimento e tecnologia dominadas na época. Em aproximadamente 50 ha do Campo, o substrato foi nivelado, recebendo cobertura com argila, o rio Morosini foi desviado e canalizado, e uma das lagoas recebeu a adição de agente alcalinizante (FILHO *et al.*, 2007).

Outro fato que deve ser considerado no Campo Morozini é o regime tectônico da área. Devido à proximidade com o Montanhão, que nada mais é do que um grande sill de rocha básica que se encaixou no meio das rochas sedimentares da Bacia do Paraná, aparecem

diversas falhas, algumas das quais preenchidas por material ígneo (diques). Tal situação dificulta o diagnóstico das águas subterrâneas, uma vez que em alguns casos o material ígneo, por ser maciço e pouco permeável, acaba por funcionar como barreira para o fluxo subterrâneo (WATERLOO BRASIL Ltda., 2001).

No que se refere aos horizontes dos solos, deve-se mencionar que antes da exploração do carvão, haviam duas classes no local: a) um Neo-solo Flúvico, ou seja, um aluvial distrófico no vale do rio Morosini que se apresentava sobre um material de origem recente, de alta fragilidade, com a morfogênese superando a pedogênese do solo da planície aluvial, que apresentava um soterramento recente de cerca de 50 cm e que foi totalmente destruído; e b) um Podzólico Vermelho-Amarelo, que foi parcialmente degradado ou destruído no restante da área.

Das 29 zonas homólogas identificadas no local, apenas cinco apresentam características naturais de gênese do solo, sendo estas as zonas 1, 8, 19, 20 e 29, com solos que podem ser classificados como Podzólicos Vermelho-Amarelos álicos. De acordo aos dados do PRAD da FILHO *et al.*, (2007), o substrato do local apresenta-se de maneira geral desestruturado e associada a uma elevada pedregosidade; com cor amarela brunada na matriz 10 YR; textura franco-arenosa classificada predominantemente na classe 3 (23 das 29 zonas) com estrutura em grãos simples; consistência solta, não plástica, não pegajosa e tendo seqüência de horizontes do tipo A, Bt e C, com boa diferenciação entre os horizontes.

#### **4.3.3 Características climáticas**

Os dados climáticos da região foram obtidos na Estação Meteorológica de Urussanga, através de dados históricos mensais, médios medidos em vários anos. Em termos de precipitação pluviométrica, observaram-se 2 regimes distintos: uma época de maiores médias mensais, de setembro a março, e outra época mais seca, de abril a agosto.

Particularmente nesta região, segundo CPRM (1984), são comuns as chuvas orográficas, ocasionadas em função das serras locais que provocam a elevação das massas de ar úmidas provenientes do litoral, que, devido ao resfriamento adiabático, ocasionam a condensação da umidade e conseqüente precipitação.

A temperatura média anual é em torno de 19°C, cujos meses mais quentes são dezembro, janeiro e fevereiro e os mais frios são junho, julho e agosto. A amplitude térmica é de aproximadamente 10°C, e a recarga local na área minerada e nas pilhas de estéril é

estimada em cerca de 350 mm/ano, devido à topografia irregular que facilitam a percolação da água (FILHO *et al.*, 2007).

#### **4.3.4 Características biológicas**

##### 4.3.4.1 Fauna

No rio Morosini são observados peixes que se alimentam no fundo (*Geophagus Brasiliensis*, *Cichlasoma Facetum* e *Jenynsia Unitaenia*), peixes que se alimentam principalmente no ambiente intersticial e na superfície (*Mimagoniates Microlepis*, *Hyphessobrycon luetkenii* e *Astyanax scabripinis*), além de carnívoros (*Hoplias Malabaricus* e *Crenicichla Lepidota*), indicando uma reestruturação de sua composição original segundo o PRAD (FILHO *et al.*, 2007). Nas lagoas são observadas apenas três espécies de peixes, possivelmente introduzidas por re-colonização.

Quanto às espécies terrestres da região, deve-se comentar que a diversidade de espécies da avifauna no Campo Morozini está diretamente relacionada aos tipos de formações vegetais. Assim sendo, com a manutenção das áreas mais preservadas e a reabilitação das áreas degradadas espera-se atrair um maior número de espécies não somente da avifauna, mas também da mastofauna e herpetofauna, as duas últimas mais escassas no local.

##### 4.3.4.2 Flora

Com relação à vegetação, percebe-se a presença expressiva de plantas exóticas (pinus e eucaliptos), além de nativas pioneiras e ruderais, pouco exigentes quanto às condições de fertilidade do solo, apresentando ainda elevado caráter competitivo, grande capacidade adaptativa e dinamismo. Tais espécies resistem a estiagens ocasionais, à elevada acidez, a deficiência de nutrientes e presença de metais tóxicos. Entretanto, quando comparadas às espécies vegetais encontradas em áreas naturais as exóticas apresentam crescimento menor e mais lento (FILHO *et al.*, 2007).

### 4.3.5 Características físico-químicas

#### 4.3.5.1 Características do solo

Os solos da região apresentam-se como muito pobres, exibindo baixa fertilidade, altos teores de alumínio trocável, alta acidez e baixa capacidade de retenção de água, muito semelhantes às áreas caracterizadas em diagnósticos ambientais de áreas degradadas pela mineração de carvão (IPAT/UNESCO, 2002a e 2003).

De acordo aos resultados de monitoramento do PRAD, o pH do substrato, em toda a área do projeto foi classificado como “muito baixo”, com uma variação de 2,7 a 4,5 em uma escala que varia de 0 a 14. Já as concentrações de fósforo (P) apresentaram-se como limitantes em 23 das 29 zonas (2 a 4, 6, 7, 9 a 15, 17 a 19, 21, 22 a 25, 27 a 29), muito baixo (zonas 5, 16, 20), baixo (zonas 1, 26) e médio na zona 8, utilizada como padrão e não objeto deste projeto de recuperação. Considerando os níveis presentes de P, a indisponibilidade deste elemento e os níveis de pH, conclui-se que sem intervenção, o processo de recuperação da área será extremamente lento.

A concentração ambiental dos elementos ferro (Fe) e cobre (Cu) encontram-se acima dos limites considerados normais para solos naturais. O potássio (K) é um elemento que normalmente apresenta-se em concentrações que não limita o crescimento das plantas e mesmo este elemento apresentou concentrações abaixo do teor de 80 ppm, que é o nível crítico no solo em 16 das 29 zonas levantadas.

A porcentagem de matéria orgânica (MO) variou desde alta até média (zonas 1, 6, 7, 8, 10, 13, 15, 18, 19, 26, 28 e 29), enquanto que nas demais quatorze zonas, que correspondem a maior parte da área pesquisada, os níveis de M.O determinados foram baixos.

Os níveis de Saturação de bases (V%) estão muito baixos em quase todas as zonas, com exceção da 8 e da 29, ficando entre 0,90 e 18,52%, aquém tanto dos valores estabelecidos para as necessidades nutricionais, quanto dos indicados para o equilíbrio químico do solo, já que a soma de  $Al^{3+}$  e  $H^+$  variou de 99,1% e 81,48%. Estes valores, associados ao baixo teor de MO e à classe textural presente nos solos alterados, levam a acreditar que as ações no processo de reabilitação passam primeiramente pela recuperação da estrutura do solo, com a adição de fração coloidal (MO e argila) com indisponibilidade e neutralização (uso de calcário) dos cátions tóxicos presentes no solo.



#### 4.3.5.2 Características do lençol freático

No sul e sudeste da área em estudo, principalmente nos blocos 2 e 3 (Anexo 6 - Mapas e Plantas do PRAD - Mapa de Zoneamento / Cód. PR-MR-TEM-0005), a água subterrânea caracteriza-se como a de pior qualidade do que a de outros pontos da área.

Para o monitoramento, foram instalados 27 poços e coletadas um total de 43 amostras de água. Em um dos poços de monitoramento, o PM 16, o nível d'água está próximo à superfície (2 metros de profundidade) e atravessa material fortemente poluente (litologia silte-arenosa com pirita). A facilidade de oxigenação e infiltração de água superficial neste local faz com que o sulfeto ali depositado se altere rapidamente gerando águas ácidas ricas em sulfato, ferro e manganês.

#### 4.3.5.3 Características do corpo hídrico superficial

No rio Morosini a qualidade das águas superficiais pode ser considerada satisfatória, quando comparada aos padrões fixados na Resolução n° 357/2005 do CONAMA, enquanto que nas lagoas as condições vão desde boas até ruins. Segundo o último diagnóstico (FILHO *et al.*, 2007), nota-se nitidamente um aumento da concentração dos poluentes da Lagoa 1 para a Lagoa 4, essa última com a pior qualidade de água na área estudada.

Devido a uma das falhas ocorridas no sul do campo Morozini, o fluxo da água que vem do Montanhão e passa pelo local do poço PM-16, segue em parte rumo a Lagoa 4 (a mais crítica) e em parte rumo ao rio Mãe Luzia contribuindo para a degradação de sua qualidade. Pode-se concluir assim que, a condição da Lagoa 4 deve-se tanto à contribuição das águas subterrâneas que cortam parte do sudeste do Campo Morozini, como também às águas superficiais que lixiviaram soluções ácidas ricas em sulfato, ferro e outros metais. Esta lagoa apresenta uma estratificação em sua coluna d'água com relação ao potencial de oxidação e disponibilidade de oxigênio dissolvido. Dessa forma, encontram-se presentes dois mecanismos de oxidação responsáveis pelo processo de geração de drenagem ácida, ou seja: o oxigênio dissolvido atuante próximo a superfície da água e o  $\text{Fe}^{3+}$  na zona onde o ambiente é redutor, do meio para o fundo da lagoa (FILHO *et al.*, 2007).

Naturalmente, há uma grande relação entre os poluentes aquáticos e os organismos existentes nas lagoas, sem, no entanto limitar seu valor econômico e social. Pois, alguns metais diagnosticados, no que se refere aos ecossistemas aquáticos, o Brasil não

possui um limite específico de zinco (Zn) para organismos aquáticos destinados ao consumo humano (CETESB, 2001). Portanto, para comparação com os valores encontrados nas espécies de peixes (herbívoro e carnívoro) coletadas nas Lagoas 1, 2 e 6, considerou-se o limite de 50  $\mu\text{g.g}^{-1}$  ou 50 ppm (partes por milhão) para a categoria “outros alimentos” estabelecido pelo Decreto 55.871 de 26 de março de 1965 (Ministério da Saúde) e Portaria n° 685, de 27 de agosto de 1998 (BRASIL, 1965; ANVISA, 1998).

Considerando que o tecido muscular dos peixes é a parte geralmente aproveitada pelos humanos como alimento, pode-se inferir que as espécies avaliadas encontram-se em condições de consumo.

Apesar das concentrações de zinco detectadas no fígado sejam díspares, quando comparadas aos resultados obtidos das amostras referentes ao tecido muscular, há de se destacar que o fígado por suas características concentra naturalmente metabólitos e metais (YOUSUF, SHAHAWI e AL-GHAIS, 1999). Ainda no que se refere aos metais, a sua maior concentração tecidual pode ocorrer devido à bioconcentração (quando o elemento tóxico é assimilado pelo organismo através da água) ou pelo mecanismo da biomagnificação (quando o organismo assimila o elemento tóxico através da cadeia alimentar, aumentando suas concentrações a cada nível trófico).

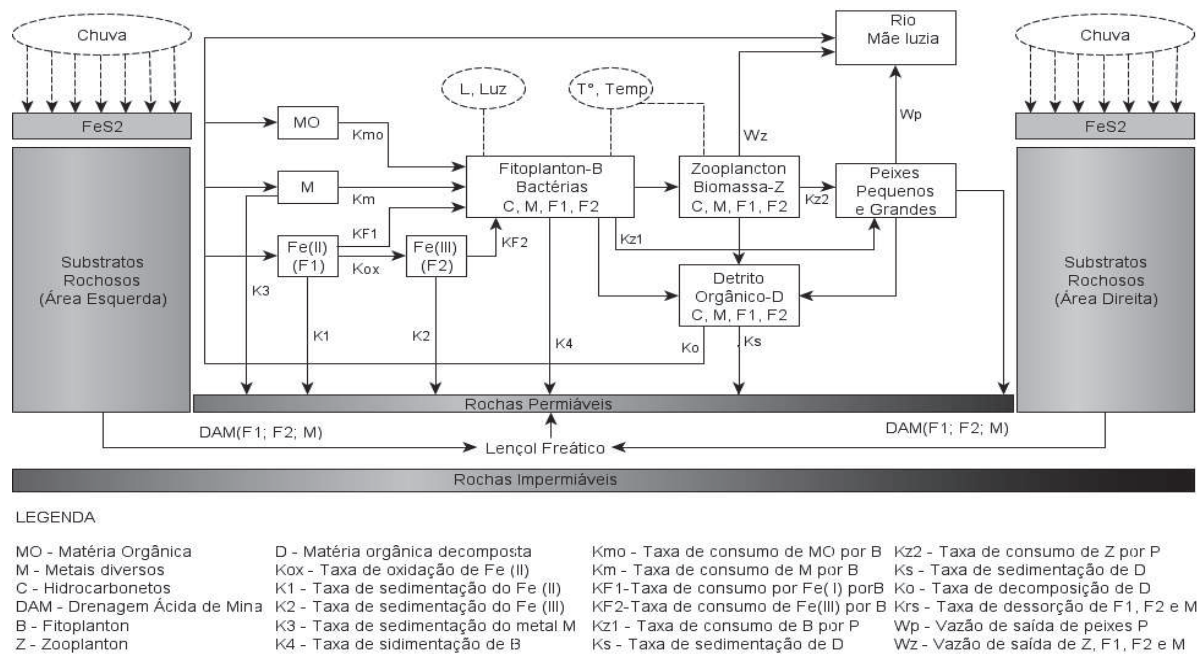
Estima-se que o zinco presente na Lagoa 6 deve fazer parte da geoquímica local, podendo ser tanto de origem natural como também pode estar sendo disponibilizado através da lixiviação e solubilização. Nesse contexto, cabe destacar que diferente da Lagoa 4 que é o principal corpo hídrico afetado, e o objeto de estudo deste trabalho, a Lagoa 6 não sofreu intervenções relacionadas ao processo de mineração, sendo sua condição mais próxima à natural, sendo portanto, considerada uma área de referência (área controle ou ponto branco).

#### **4.3.6 Mecanismo de mobilidade e transferência dos poluentes**

As principais fontes de poluição identificadas no local são os rejeitos e estéreis, principalmente os arenitos, ambos ricos em pirita os quais aparecem dispostos como blocos soltos em pilhas, ao longo das estradas ou ainda como afloramentos representando os últimos cortes da mineração. Como produtos da ação do intemperismo sobre o sulfeto de ferro, são observados sulfatos de ferro hidratado - melanterita - como uma massa branca cristalizada por sobre os depósitos de rejeitos do beneficiamento de carvão mineral, além de hidróxidos ou óxidos de ferro de cor alaranjada precipitados sobre os arenitos.

Considerando os resultados do diagnóstico do PRAD (FILHO *et al.*, 2007), a dinâmica da interação dos poluentes do sistema ambiental pode ser apresentada conforme a Figura 1 demonstrada abaixo, onde os valores de  $K$  correspondem às taxas de formação, degradação e consumo, são os coeficientes de transferência água/sedimento correspondentes.

Figura 1-Mobilidade dos contaminantes nos sistemas ambientais do campo Morozini



Fonte: Do autor, 2011.

O mecanismo de transferência dos poluentes é baseado no conjunto de características dos poluentes, associado tanto às características do solo, aquífero e da Lagoa, quanto as suas condições bióticas e abióticas. Estas interações se referem às variáveis de entrada, de saída e fatores ativos de transformação de cada um dos poluentes, que são específicos, dependentes unicamente de suas propriedades físicas, químicas estruturais.

Como se verifica na Fig. 1, a DAM contendo além do  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  derivados de processos oxidativos da pirita  $FeS_2$ , outros metais M associados, são transportados por infiltração até ao lençol freático. A infiltração ocorre tanto na região contaminada a esquerda, como a direita, considerando a direção do fluxo da Lagoa 4.

No sul e sudeste da área, principalmente nos blocos 2 e 3 (Anexo 6 - Mapas e Plantas do PRAD - Mapa de Zoneamento / Cód. PR-MR-TEM-0005), a água subterrânea caracteriza-se como de pior qualidade do que a de outros pontos da área. Em um dos poços de monitoramento, o PM 16, o nível d'água está próximo à superfície (2 metros de profundidade) e atravessa material fortemente poluente (litologia silte-arenosa com pirita). A

facilidade de oxigenação e infiltração de água superficial neste local faz com que o sulfeto ali depositado se altere rapidamente gerando águas ácidas ricas em sulfato, ferro e manganês.

Outro fato que deve ser considerado no Campo Morozini é o regime tectônico da área. Devido à proximidade com o Montanhão, que nada mais é do que um grande sill de rocha básica que se encaixou em meio às rochas sedimentares da Bacia do Paraná, aparecem diversas falhas, algumas das quais preenchidas por material ígneo (diques). Tal situação dificulta o diagnóstico das águas subterrâneas, uma vez que em alguns casos o material ígneo, por ser maciço e pouco permeável, acaba por funcionar como barreira para o fluxo subterrâneo.

Devido a uma das falhas ocorridas no sul do Campo Morozini, o fluxo da água que vem do Montanhão e passa pelo local do poço PM-16, segue em parte rumo a Lagoa 4 (a mais crítica) e em parte rumo ao rio Mãe Luzia contribuindo para a degradação de sua qualidade.

No sistema hídrico da Lagoa 4, os processos de mobilidade dos poluentes F1, F2 e M, dependem da cinética das reações, além do fitoplanton, zooplanton e da massa de peixes no ecossistema, conforme visto no ponto 4.3.1, e que ocorrem principalmente na região de transferência da lagoa ao Rio Mãe Luzia. Por sua vez, devido as suas características estruturais, na lagoa, os metais, reagem por oxidação-redução (como o caso da reação de F1 a F2), precipitando-se ou formando compostos mais estáveis que se depositam nos sedimentos. Nesses materiais depositados, os íons metálicos se agregam a estruturas da matéria derivada da decomposição de detritos orgânicos, onde permanecem até as condições de redissorção e dispersão.

Além dessas condições que condicionam a dispersão dos poluentes na lagoa e no solo, neste modelo ambiental, é necessário considerar a temperatura e a radiação solar como fatores significativamente relevante na atividade das bactérias, na decomposição da matéria orgânica e transformação dos íons metálicos.

Pode-se concluir que a condição da Lagoa 4 deve-se tanto à contribuição das águas subterrâneas que cortam parte do sudeste do Campo Morozini, como também às águas superficiais que lixiviaram soluções ácidas ricas em ferro e outros metais. Este sistema apresenta uma estratificação em sua coluna d'água com relação ao potencial de oxi-redução e disponibilidade de oxigênio dissolvido. Dessa forma, encontram-se presentes dois mecanismos de oxidação responsáveis pelo processo de geração de drenagem ácida, ou seja:

o oxigênio dissolvido atuante próximo a superfície da água e o  $\text{Fe}^{3+}$  na zona onde o ambiente é redutor, do meio para o fundo da lagoa.

Considerando o resultado da transferência de diversos contaminantes entre os sistemas interligados, segundo o diagnóstico do PRAD (FILHO *et al.*, 2007) no rio Morosini a qualidade das águas superficiais pode ser considerada satisfatória, quando comparada aos padrões fixados na Resolução nº 357/2005 do CONAMA, enquanto que na Lagoa 4, as condições são ruins, com a pior qualidade de água na área estudada.

#### **4.3.7 Projeto de recuperação da área degradada**

A extração de carvão a céu aberto no Campo Morozini, em Treviso – SC ocorreu entre 1982 e 1989, sob cargo da Carbonífera Próspera S.A.. A remoção da camada de carvão Barro Branco foi realizada com auxílio da Dragline Marion e atingiu cerca de 12 metros de profundidade, em média, expondo as rochas que estavam associadas ao carvão em profundidade (FILHO *et al.*, 2007).

Os rejeitos do beneficiamento de carvão mineral encontrados no Campo Morozini perfazem um volume de aproximadamente 100.000 m<sup>3</sup>. Entretanto, boa parte dos 226,90 ha que sofreram influência da mineração necessita ser reabilitados (Anexo 6 - Mapas e Plantas do PRAD - Mapa Topográfico Original / Cód. PR-MR-TOP-0001). Assim, o Projeto de Reabilitação de Áreas Degradadas (PRAD) ora apresentado foi elaborado com o intuito de apresentar aos Órgãos Públicos competentes, as características químicas, físicas e biológicas do Campo Morozini, e as medidas de reabilitação que promovam o equilíbrio ambiental do local (FILHO *et al.*, 2007). Dessa forma, pretende-se atender às exigências formuladas pela Fundação do Meio Ambiente (FATMA), após análise de projetos originais referentes ao Campo Morozini.

A execução do PRAD demandará o prazo estimado de 80 meses para ser concluído, integrando: a retirada e deposição controlada dos rejeitos encontrados na área; a manutenção das maiores lagoas artificiais do local, com a neutralização das águas contaminadas; a remodelagem da superfície do terreno; a reconstrução do solo; a introdução de espécies vegetais (arbóreas e herbáceas) a partir de um banco de sementes (turfa) e semeadura; a disposição em taludes e bancadas dos estéreis que estão às margens da Lagoa 4; e a manutenção de áreas onde houve regeneração natural. Essas ações visam restabelecer o equilíbrio do ambiente do local, propiciando o retorno e a manutenção da fauna e da flora

nativa, além de eliminar ou isolar as fontes de poluição que contribuem para alterar a qualidade do solo e dos recursos hídricos.

A fragilidade do ambiente que será reconstruído faz com que o uso futuro do local, após a reabilitação e um período de monitoramento de cinco anos, seja voltado à preservação, evitando-se as atividades agropecuárias extensivas. A criação de suínos e frangos em granjas, a produção de mel e a delimitação de locais para lazer, podem coexistir com as áreas de preservação desde que essas atividades sejam devidamente planejadas e licenciadas pelos órgãos competentes.

#### 4.3.7.1 Processo de correção do solo

As recomendações de corretivos da acidez e da necessidade de fertilizantes foram baseadas em resultados de análises de solo realizadas em amostras representativas das diferentes condições dos substratos encontrados no Campo Morozini. As quantidades indicadas de calcário, de nitrogênio (N), de fósforo (P) e de potássio (K) pressupõem que os demais fatores que influenciam o estabelecimento da vegetação estejam em níveis satisfatórios.

A correção do substrato para a introdução da vegetação, por meio de semeadura, nas áreas dos Blocos 2, 3, 5 e 6 onde o relevo será reconfigurado, exigirá a aplicação de 69,92 toneladas por hectare de calcário com PRNT mínimo de 75,1% (classe C), que poderá ser distribuído com a utilização de calcariadeira puxada por trator agrícola. Durante essa operação, 70% do volume total de calcário necessário será aplicado sobre os estéreis e incorporados ao mesmo. O restante será distribuído e incorporado à argila que recobrirá os estéreis, possibilitando, dessa forma, não só a correção do substrato, mas também tornar indisponíveis metais tóxicos como o Ferro, o Manganês e o Alumínio.

A incorporação do calcário poderá ser feita com o auxílio de grade de disco dentada, com pouco ângulo de abertura, permitindo a incorporação mínima necessária para impedir a formação de uma “camada de reação” indesejada. Outra forma de incorporação é a utilização de escarificador fixo em trator de esteira ou de pneus tomando cuidado para que a profundidade de penetração não ultrapasse 5 cm. O processo de incorporação será definido em função das características dos estéreis (quantidade e tamanho das pedras) após a reconformação da topografia.

A aplicação do calcário deverá ser feita logo após a regularização da área e, embora tecnicamente o plantio deva ser feito 2 à 3 meses após a aplicação, em função da

instabilidade do substrato, o mesmo deverá ser feito logo após o recobrimento com material argiloso.

#### 4.3.7.2 Processo de neutralização do corpo hídrico

A análise dos resultados laboratoriais nos cursos d'água superficiais, e nas lagoas formadas pela atividade de mineração de carvão a céu aberto, acrescidos das observações das equipes responsáveis pela caracterização da fauna e da flora sugere que, as lagoas identificadas como 1 e 2 encontram-se em processo de regeneração natural, enquanto que a Lagoa 3 apresenta uma boa qualidade da água em função da adição de neutralizantes durante o período de atividade da mina. Por essa razão, segundo FILHO *et al.*, (2007) optou-se por não realizar intervenções diretas nas lagoas, uma vez que qualquer ação poderá interferir negativamente nesse processo de reabilitação. No entanto, no entorno da Lagoa 4 haverá intervenções para a retirada de rejeitos do beneficiamento de carvão mineral, recobrimento com material argiloso e cobertura vegetal das margens. Essas medidas propiciarão a melhoria da qualidade da água do rio Mãe Luzia.

Segundo o PRAD (FILHO *et al.*, 2007), algumas considerações devem ser levadas em conta para justificar a seleção da metodologia de reabilitação dessas lagoas, entre as quais: os indicadores ambientais obtidos na Lagoa 4 acusam um ambiente com baixos valores de pH, conseqüentemente com alta acidez, condutividade elevada, reforçando a presença de contaminação de origem inorgânica. Elevada concentração de ferro, alumínio e manganês. Bom índice de oxigenação das águas na superfície, demonstrando que nessa porção o ambiente é fortemente oxidante, enquanto que a porção inferior da lagoa apresenta-se como ambiente anóxico, e não apresentam alcalinidade residual, apesar de apresentarem boa concentração de cálcio e magnésio.

A Lagoa 4 não recebe contribuição de águas superficiais, a não ser do escoamento em períodos de chuva. Conclui-se que, a Lagoa 4 recebe contribuição de fluxo sub-superficial que migra através de áreas de estêreis piritosos, o que faz com que a água dessa lagoa se apresente com a qualidade descrita no Diagnóstico Ambiental.

Estudos de tratamento ativo no controle da DAM estão sendo discutidos em termos de viabilidade técnica e econômica dos processos de flotação e sedimentação lamelar (RUBIO *et al.*, 2007; RUBIO *et al.*, 2008). As principais vantagens de sistemas ativos ocorrem pela elevada taxa de aplicação em plantas de tratamento do efluente e eficiência na remoção de íons, superior aos tratamentos passivos (redução biológica, banhados).



Uma medida para se adicionar alcalinidade em drenagens ácidas visando a melhoria da sua qualidade é através de adoção de sistemas biológicos construídos de forma a prevalecer a respiração anaeróbia. Pelo volume de água contido na Lagoa 4 e sua atual condição (oxidante na superfície e redutora na porção médio-inferior), sugere-se que o incremento de alcalinidade seja realizado através da adição de agentes neutralizantes.

Com base nesses dados, o PRAD, a Lagoa 4 receberá a adição de agente neutralizante por 2 anos. A cada 2 meses, toda a superfície da lagoa deverá ter recebido a quantidade correspondente a 1/12 do total de calcário a ser aplicado em 2 anos, ou seja, 674 toneladas que correspondem a 809 m<sup>3</sup> de calcário considerando uma densidade de 1,2 t/m<sup>3</sup>.

Nesse período, esta lagoa continuará sendo monitorada e terá o seu fluxo renovado em 3,65 vezes, tomando-se como base o estudo realizado pela Waterloo Brasil Ltda. (2001). Com base nos resultados obtidos nas Lagoas E e C localizadas no Campo Malha II Leste, em Siderópolis, neste Estado (IPAT/UNESC, 2009), optou-se por utilizar como agente neutralizante calcário granulado, a ser adicionado diretamente sobre toda a superfície da água da Lagoa 4. O cálculo da quantidade de calcário a ser acrescida à Lagoa 4 durante 2 anos, leva em conta a média da vazão do canal de drenagem desta lagoa entre julho/2008 e fevereiro de 2009.

Se a qualidade da água drenada da Lagoa 4 não for compatível com os limites fixados pela legislação ambiental para lançamento de efluentes líquidos em corpos receptores, deverá ser avaliada a necessidade da continuidade da neutralização da lagoa, garantindo assim a sua integração ao ambiente e descartando-se a implantação da estação de tratamento de drenagem ácida.

Será adotado o tratamento *in situ*, ou seja, continuidade de adição de neutralizante na própria lagoa, adoção de biorremediação ou outro método alternativo que venha a possibilitar o enquadramento da drenagem conforme exige a legislação pertinente. Nesse caso, em princípio, não será necessário realizar tratamento complementar. No entanto, o monitoramento ambiental da área deverá garantir que o processo não se reverterá, isto é, que a condição constatada no final de 2 anos de neutralização não retornará à condição em desacordo com a legislação ambiental.

Após a adição da alcalinidade carbonatada, com o conjunto de dados de monitoramento, as condições de qualidade da água da Lagoa 4 serão reavaliada com a finalidade de verificar a necessidade de medidas complementares.



## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

O transporte dos contaminantes depende principalmente de dois fenômenos e a partir dos quais seu comportamento será modelado: advecção e dispersão. Segundo Sknoor (1996) a advecção refere-se ao movimento de materiais particulados muito leves pela velocidade da corrente em qualquer das três direções (longitudinal, lateral ou transversa, e vertical), enquanto que a dispersão refere-se ao processo pelo qual essas substâncias são misturadas dentro da coluna de água. Assim, três processos contribuem para a distribuição dos contaminantes:

1. Difusão molecular: em essência, corresponde a um aumento na entropia, onde substâncias dissolvidas movem-se de regiões com alta concentração para regiões com baixa concentração, de acordo com as leis de difusão de Fick. É um processo extremamente lento.
2. Difusão turbulenta: refere-se à mistura de substâncias particuladas leves, causada por flutuações do tipo redemoinho em fluxos cisalhantes turbulentos. A difusão turbulenta é muitas ordens de grandeza maior que a difusão molecular.
3. Dispersão: a interação da difusão turbulenta, com gradientes de velocidade causados por forças cisalhantes no corpo de água causa um grau de mistura ainda maior conhecido como dispersão. O transporte de substâncias químicas em córregos e rios é predominantemente por advecção, mas o transporte em lagos e estuários é freqüentemente controlado por dispersão.

A modelagem utilizada para o estudo da recuperação de área degradada neste projeto seguiu o modelo de contaminantes em águas nos fenômenos de infiltração, movimento de águas subterrâneas, águas superficiais e de neutralização (SCHNOOR, 1996), expressa nas três coordenadas cartesianas, conforme a equação geral seguinte:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = -u_x \frac{\partial C}{\partial x} - u_z \frac{\partial C}{\partial z} + D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \pm \sum kC \quad (14)$$

Varição da concentração = - Advecção<sub>x</sub> - Advecção<sub>z</sub> + Dispersão<sub>y</sub> + Dispersão<sub>z</sub> ± Reações

Onde  $C$  = concentração do soluto, na unidade dimensional mg/L,  $\mu$  = velocidade de transporte e  $D$  = coeficiente de dispersão, nas direções  $x$  e  $z$ . O fator de retardo  $R$ , adimensional, contempla a resistência no processo de transferência de massa e na cinética

das reações químicas,  $k$  = constante da taxa de formação ou degradação, dependente da cinética.  $u_x$ ,  $u_z$ ,  $D_x$  e  $D_z$  foram considerados consoante a direção do fluxo correspondente.

O fator de retardo  $R$ , é expresso conforme a equação (15), onde  $K_d$  é o coeficiente de distribuição ( $L^3M^{-1}$ ),  $n$  a porosidade efetiva (adimensional),  $\rho_s$  é a densidade da particular sólida ( $ML^{-3}$ ), e  $\rho_b$  é a dimensão media da porosidade do solo ( $ML^{-3}$ ).

$$R = 1 + K_d \frac{\rho_b}{n} = 1 + \frac{K_d \rho_s (1 - n)}{n} \quad (15)$$

As espécies químicas estudadas neste modelo foram solicitadas pelo PRAD de acordo aos resultados do diagnóstico, sendo estas, o pH,  $Fe^{2+}$  e o  $Fe^{3+}$ . O sulfato, apesar de ser um parâmetro de monitoramento, não foi modelado por não ser consumido por neutralização, sendo este o objetivo do trabalho.

O fator de retardo foi obtido empiricamente, sendo o único parâmetro de ajuste entre os dados teóricos e experimentais, conforme as condições iniciais e finais, variando de acordo ao compartimento solo-lençol freático-Lagoa 4, e as condições de contorno para o início e final de cada um dos mesmos.

Para o caso em estudo, o fator de retardo foi significativamente diferente devido a diversos fatores ambientais em cada um dos sistemas modelados, não previstos pelo modelo. Para a integração dos dados cinéticos, o modelo matemático foi resolvido utilizando o software MATLAB em uma única dimensão espacial, vertical  $z$ , para o solo e horizontal  $x$ , para o lençol freático e para a lagoa.

O coeficiente de dispersão no solo foi estimado pela fórmula  $D = \frac{\pi \times R^2}{tempo}$ , onde o raio  $R$ , é à distância percorrida pelo fluxo em um determinado intervalo de tempo, enquanto que para o lençol freático e Lagoa 4, pela seguinte equação matemática  $D = \frac{0,5Q^2}{u.H^3} \sqrt{\frac{f}{8}}$ . O diâmetro das partículas suspensas foi considerado em torno de 2 - 4 $\mu$ m,  $v_s \approx 0,65$  m/d,  $f \approx 0,002$ , de acordo a Schnoor (1996), sendo  $Q$  a vazão,  $u$  a velocidade e  $H$  a altura da coluna de água. Após a determinação de  $D$ , este sofreu ajustes empíricos.

Para os ajustes empíricos e validação do modelo usaram-se os dados do 6º diagnóstico e simulou-se o comportamento obtendo-se os resultados do 7º diagnóstico. Após a verificação da coerência dos resultados, simularam-se os anos posteriores a partir do último diagnóstico ambiental.

## 5.1 REAÇÕES E TRANSPORTE DE ÍONS $H^+$

Para os íons  $H^+$ , o fenômeno de transporte e as reações de formação e consumo podem ser apresentados pela equação abaixo:

$$R \frac{\partial C_H}{\partial t} = -u_x \frac{\partial C_H}{\partial x} - u_z \frac{\partial C_H}{\partial z} + D_x \frac{\partial^2 C_H}{\partial x^2} + D_z \frac{\partial^2 C_H}{\partial z^2} + R_H \quad (16)$$

Onde  $R_H$  = soma das reações de formação e consumo de íons  $H^+$ .

A primeira etapa de formação de  $H^+$  corresponde à oxidação da pirita para formação de sulfatos dada pela reação (1), enquanto que a segunda ocorre a valores de pH abaixo de 3,5 em que a reação (4), onde a concentração de  $Fe^{+3}$  passa a atuar como receptor de elétrons, porém esta etapa não foi contemplada nos ensaios.

Para a primeira reação de formação de  $H^+$ , Soares *et al.*, (2001) simulando as condições naturais, demonstrou experimentalmente que, a variação da concentração de sulfatos  $SO_4^{2-}$  pela oxidação da pirita respeita a equação apresentada abaixo, com a concentração em mg/L e o tempo em dia, d:

$$C_t = 1,962 + 0,0524t \quad (17)$$

Para transformar a concentração em mol/L, é necessário dividir pelo peso molecular da espécie considerada neste caso, do íon sulfato, de 96000mg/mol Logo, a equação fica:

$$C_t = 2,04 \times 10^{-5} + 5,458 \times 10^{-7} t \quad (18)$$

Desta forma, o mecanismo da reação de formação de qualquer espécie na reação, pode ser determinado a partir da equação de formação de  $SO_4^{2-}$ , apresentada na equação (18) da reação de oxidação da pirita, em que é considerada a concentração molar das espécies.

$$\frac{dC_{SO_4^{2-}}}{dt} = 5,458 \times 10^{-7} \text{ [mol. L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}] \quad (19)$$

No entanto, verifica-se que a equação de consumo de sulfetos da pirita ou formação de sulfatos, corresponde a uma reação de ordem 0, dada por:

$$v_{rx} = -\frac{dC_{S^{2-}}}{dt} = k_l \quad (20)$$

Por influência das relações estequiométricas da reação (1), as cinéticas de consumo e produção foram dadas como se segue, na qual a velocidade, ou variação da concentração em função do tempo é multiplicada pelo inverso dos respectivos coeficientes:

$$-\frac{1}{2} \frac{dC_{S^{2-}}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dC_{SO_4^{2-}}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dC_{H^+}}{dt} \quad (21)$$

Assim, isolando a velocidade de formação de sulfatos  $\frac{dC_{SO_4^{2-}}}{dt}$  e do íon  $H^+$ ,

$\frac{dC_{H^+}}{dt}$ , e relacionando-os ao consumo de sulfetos obteve-se:

$$\frac{dC_{SO_4^{2-}}}{dt} = \frac{dC_{H^+}}{dt} = -\frac{dC_{S^{2-}}}{dt} = k_1 = 5,458 \times 10^{-7} \quad (22)$$

Quanto ao consumo de  $H^+$  verificada na segunda reação, Ackman & Kleinmann (1994) demonstraram que a velocidade da reação depende das três espécies reagentes:  $Fe^{2+}$ ,  $O_2$  e o pH ou  $H^+$ . Por influência das relações estequiométricas da reação (2), as cinéticas de consumo de  $Fe^{2+}$  e de  $H^+$  são equivalentes em uma proporção de 1:1, podendo ser apresentada como se segue:

$$v_n = -\frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt} = -\frac{dC_{H^+}}{dt} \quad (23)$$

Segundo os experimentos de Ackman & Kleinmann (1994), podemos observar duas equações diferentes para expressar a cinética da reação, dependentes da variação do pH do sistema:

$$v_n(1) = -\frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt} = -\frac{dC_{H^+}}{dt} = k_2 \frac{C_{Fe^{2+}} \times C_{O_2}}{C_{H^+}^2}, \quad pH \geq 3,5 \quad k_2 = 1,25 \times 10^{-14} \frac{mol^2 \cdot L^3}{mg \cdot h} \quad (24)$$

$$v_n(2) = -\frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt} = -\frac{dC_{H^+}}{dt} = k_3 C_{Fe^{2+}} \times C_{O_2}, \quad pH < 3,5 \quad k_3 = 1,57 \times 10^{-35} \frac{L}{mg \cdot h} \quad (25)$$

Por outro lado, a reação de neutralização foi apresentada como se demonstrada na equação da reação (5). Verifica-se na equação que o calcário não participara na equação da velocidade de neutralização, por ser sólido. Logo, a cinética de neutralização depende somente dos íons  $H^+$ .

Considerando esta etapa de neutralização da lagoa, a cinética dos íons  $H^+$  foi obtida pelo método experimental, e a reação é expressa em  $R_n$ , onde  $d$  é a ordem da reação de neutralização determinada pelo método diferencial:

$$R_n = k_n \times C_{H^+}^n \quad (26)$$

A constante cinética  $k_n$  e a ordem da reação  $n$  foram determinadas por método experimental. Assim, a variável  $R_H$  apresentada na equação de transporte, resulta em:

$$R_H = v_{rx} - R_n - v_n(1) = k_1 - k_n C_{H^+}^d - k_2 \frac{C_{Fe^{2+}} \times C_{O_2}}{C_{H^+}^2}, \text{ pH} \geq 3,5 \quad (27)$$

$$R_H = -R_n - v_n(2) = -k_n C_{H^+}^d - k_3 C_{Fe^{2+}} \times C_{O_2}, \text{ pH} < 3,5 \quad (28)$$

## 5.2 REAÇÕES E TRANSPORTE DE ÍONS $Fe^{3+}$

No caso dos íons  $Fe^{3+}$ , o fenômeno de transporte e as reações de formação e consumo podem ser apresentados pela equação abaixo:

$$R \frac{\partial C_{Fe^{3+}}}{\partial t} = -u_x \frac{\partial C_{Fe^{3+}}}{\partial x} - u_z \frac{\partial C_{Fe^{3+}}}{\partial z} + D_x \frac{\partial^2 C_{Fe^{3+}}}{\partial x^2} + D_z \frac{\partial^2 C_{Fe^{3+}}}{\partial z^2} + R_{Fe^{3+}} \quad (29)$$

Onde  $R_{Fe^{3+}}$  = soma das reações de formação e consumo de íons  $Fe^{3+}$ .

A primeira etapa de formação de  $Fe^{3+}$  é apresentada na reação (2), correspondente ao primeiro momento de consumo de íons  $H^+$  conforme Ackman & Kleinmann (1994) e pode ser dada como:

$$\frac{dC_{Fe^{3+}}}{dt} = -\frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt} = k_2 \frac{C_{Fe^{2+}} \times C_{O_2}}{C_{H^+}^2}, \text{ pH} \geq 3,5 \quad k_2 = 1,25 \times 10^{-14} \frac{\text{mol}^2 \cdot L^3}{\text{mg} \cdot h} \quad (30)$$

A segunda etapa de formação é dada pela condição de baixo pH, conforme descrito a seguir:

$$\frac{dC_{Fe^{3+}}}{dt} = -\frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt} = k_3 C_{Fe^{2+}} \times C_{O_2}, \text{ pH} < 3,5 \quad k_3 = 1,57 \times 10^{-35} \frac{L}{\text{mg} \cdot h} \quad (31)$$

Desta forma, teremos as seguintes velocidades:

$$v_q(1) = k_2 \frac{C_{Fe^{2+}} \times C_{O_2}}{C_{H^+}^2} - k_q \times C_{Fe^{3+}}^q, \text{ pH} \geq 3,5 \quad k_2 = 1,25 \times 10^{-14} \frac{\text{mol}^2 \cdot L^3}{\text{mg} \cdot h} \quad (32)$$

$$v_q(2) = k_3 C_{Fe^{2+}} \times C_{O_2}, \text{ pH} < 3,5 \quad k_3 = 1,57 \times 10^{-35} \frac{L}{\text{mg} \cdot h} \quad (33)$$

A presença da constante cinética de neutralização dos íons  $H^+$  é devido a sua influência sobre a neutralização do  $Fe^{3+}$ , por competição pelos íons  $OH^-$  existentes na solução, derivados do neutralizante calcário.

### 5.3 REAÇÕES E TRANSPORTE DE ÍONS $Fe^{2+}$

Para os íons  $Fe^{2+}$ , o fenômeno de transporte e as reações de formação e consumo podem ser apresentados pela equação abaixo:

$$R \frac{\partial C_{Fe^{2+}}}{\partial t} = -u_x \frac{\partial C_{Fe^{2+}}}{\partial x} - u_z \frac{\partial C_{Fe^{2+}}}{\partial z} + D_x \frac{\partial^2 C_{Fe^{2+}}}{\partial x^2} + D_z \frac{\partial^2 C_{Fe^{2+}}}{\partial z^2} + R_{Fe^{2+}} \quad (34)$$

Onde  $R_{Fe^{2+}}$  = soma das reações de formação e consumo de íons  $Fe^{2+}$ .

A formação de  $Fe^{2+}$  corresponde à primeira etapa de oxidação da pirita para é dada pela reação (1), enquanto que a segunda ocorre a valores de  $pH$  abaixo de 3,5 em que a reação (4), onde a concentração de  $Fe^{+3}$  é reduzido a  $Fe^{2+}$ .

Desta forma, o mecanismo da reação de formação dos íons  $Fe^{2+}$  na reação (1) foi determinado a partir da equação de formação de  $SO_4^{2-}$  apresentada anteriormente. Desta forma, por influência da estequiometria, a cinética foi dada como:

$$-\frac{1}{2} \frac{dC_{S^{2-}}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dC_{SO_4^{2-}}}{dt} = \frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt} \quad (35)$$

Isolando a velocidade de formação de  $Fe^{2+}$ ,  $\frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt}$  e relacionando-os a formação de sulfatos obteve-se:

$$v_{rx}(1) = \frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dC_{SO_4^{2-}}}{dt} = \frac{1}{2} k_1 \text{ para } pH \geq 3,5 \quad (36)$$

Concernente ao consumo de  $Fe^{2+}$  verificada na segunda reação (2), conforme anteriormente apresentado, Ackman & Kleinmann (1994) demonstraram a cinética de oxidação segundo as equações diferenciadas pelas condições de pH da seguinte forma:

$$v_m(1) = -\frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt} = k_2 \frac{C_{Fe^{2+}} \times C_{O_2}}{C_{H^+}^2}, \text{ } pH \geq 3,5 \quad k_2 = 1,25 \times 10^{-14} \frac{mol^2 \cdot L^3}{mg \cdot h} \quad (37)$$

$$v_m(2) = -\frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt} = k_3 C_{Fe^{2+}} \times C_{O_2}, \text{ } pH < 3,5 \quad k_3 = 1,57 \times 10^{-35} \frac{L}{mg \cdot h} \quad (38)$$

Considerando a etapa de neutralização, a cinética para os íons  $Fe^{2+}$  obtida pelo método experimental pelo Ackman & Kleinmann (1994), a reação é expressa em  $R_n$ , onde  $d$  é a ordem da reação de neutralização determinada pelo método diferencial/integral:

$$R_m = k_m \times C_{Fe^{2+}}^m \quad (39)$$

A constante cinética  $k_m$ , e a ordem da reação  $m$  de neutralização foram determinadas por método matematicamente a partir das curvas de correlação. No caso dos metais é necessário considerar que na etapa de neutralização, o consumo do neutralizante também é derivado de outras espécies interferentes, que podem provavelmente estar no sistema.

Assim, a variável  $R_{Fe^{2+}}$  apresentada na equação de transporte, resultou em:

$$R_{Fe^{2+}} = v_{rx}(1) - R_n - v_n(1) = k_1 - k_m C_{Fe^{2+}}^m - k_2 \frac{C_{Fe^{2+}} \cdot C_{O_2}}{C_{H^+}^2}, \quad pH \geq 8,0 \quad (40)$$

$$R_{Fe^{2+}} = v_{rx}(1) - v_m(1) = k_1 - k_2 \frac{C_{Fe^{2+}} \cdot C_{O_2}}{C_{H^+}^2}, \quad 8,0 > pH \geq 3,5 \quad (41)$$

$$R_{Fe^{2+}} = -v_n(2) = -k_3 C_{Fe^{2+}} \cdot C_{O_2}, \quad pH < 3,5 \quad (42)$$

Observa-se que, como a presença de íons  $H^+$  e  $Fe^{3+}$ , se tornam inibidores para a reação de neutralização dos íons  $Fe^{2+}$  devido à competição pelo neutralizante. Desta forma, as concentrações destas espécies são inversamente proporcionais a redução da concentração dos íons  $Fe^{2+}$ .

## 5.4 OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

### 5.4.1 Parâmetros de infiltração e dispersão

Para o fenômeno de infiltração, a modelagem utilizada neste trabalho foi adaptada seguindo o modelo de contaminantes. Neste caso, o fluxo tem a direção vertical  $z$ .

Alguns dados do modelo foram obtidos pelo IPAT (FILHO *et al.*, 2001). Os ensaios para a velocidade de infiltração foram feitos simulando a compactação do solo, em garrafa plastica de 3,5 cm de raio, com 560g de solo por 38, 48 cm<sup>2</sup> de área, compactado até 11 cm de altura, resultando em uma densidade de 1,32g/cm<sup>3</sup>. Os coeficientes de dispersão da água nos diferentes horizontes do solo foram estimados pela análise do espalhamento da água sobre a superfície dos solos, em placa de Petri. Usando 5 amostras e um conta-gotas preso em uma haste a uma altura de 20 cm, deixou-se cair 3 gotas de água colorada na superfície do leito fixo de cada amostra, medindo-se o tempo e diâmetro de dispersão da água em cada uma.

As condições iniciais e de contorno da concentração dos contaminantes no solo foram obtidas pelo método Potenciométrico para o pH, Absorção Atômica para o Fe total e

Espectrofotométricos para  $\text{Fe}^{2+}$ , no Laboratório de Instituto de Pesquisas Ambientais e tecnológico - IPAT. Desta forma, a concentração dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  foi calculada por diferença entre o Fe total e  $\text{Fe}^{2+}$ .

Para a obtenção das condições iniciais e de contorno, foram coletadas amostras de solo entre 6 piezômetros instalados, dos quais PM7, PM10, PM11 a direita e PM17, PM18 e PM26 a esquerda do fluxo da Lagoa 4.

A condição de contorno na saída da infiltração, e entrada do lençol freático, foi obtida por cálculo, ajustado as condições de precipitação. Os ensaios foram realizados pelo Laboratório de Solos do Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas IPAT.

No caso do transporte dos contaminantes na água subterrânea e da lagoa, as condições iniciais foram obtidas a partir do Relatório de Diagnóstico Ambiental do IPAT, analisando-se as coletas até então realizadas.

Os coeficientes de dispersão foram estimados matematicamente, com base nas equações descritas no ponto 5.1. No entanto, uma vez que se trata de um modelo específico apresentado por Schnoor (1996), os resultados dos coeficientes sofreram algumas modificações empíricas de modos a se ajustarem aos dados observados ao longo do tempo.

#### 5.4.2 Ensaios de neutralização

Os dados cinéticos da variação da concentração dos íons metálicos, e do pH com o neutralizante adicionado foram obtidos também pelo método espectrofotométrico e potenciométrico como descritos anteriormente, mas, sem agitação e na proporção 1,8:1, Calcário (90%) /amostra, convertendo a pureza de  $\text{CaCO}_3$ , conforme a relação dada pelo PRAD. As condições iniciais de pH e outros contaminantes como o  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , foram obtidas pelo método potenciométrico e espectrofotométricos em água na proporção de 1:2,5 de água e solo respectivamente., obtendo-se a relação dada pela equação (43).

$$pH_{(solo)} = pH_{(água)} - \log(2,5) \quad (43)$$

Inicialmente pesou-se 20 g de cada material sólido, colocaram-se cada um deles em Béqueres diferentes de 100 ml e adicionou-se 50 ml de água destilada (correspondente a 50 g). Agitou-se a mistura em cada Becker com bastão de vidro durante 1 min e deixou-se repousar por 15 min. Repetiu-se o processo de agitação 4 vezes. Após o tempo de espera, determinou-se o pH, fazendo com que ambos os eletrodos do potenciômetro mergulhassem na suspensão. Do mesmo jeito, os dados cinéticos da variação de pH com o neutralizante



adicionado, foram obtidos também por método potenciométrico como descritos acima, mas sem agitação.

Para a cinética de neutralização do  $\text{Fe}^{3+}$ , foram preparadas 4 amostras de 1 L cada, contendo cada uma delas 30 mg/L de  $\text{Fe}^{3+}$  e 50 g de  $\text{CaCO}_3$  90% de pureza. A amostra para a medição foi coletada e medida em cada 10 min por Colorimetria, considerando as condições iniciais determinadas conforme descrito no ponto anterior.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 PROPRIEDADES DOS COMPARTIMENTOS

As velocidades médias e os coeficientes de dispersão para cada camada de solo que alimentaram o modelo são mostrados nas Tabelas 1

A disposição das camadas nas tabelas reflete a correta disposição da areia de estudo (campo Morozini).

Tabela 1 - Condições iniciais (concentração mg/L), dos contaminantes no solo

Camada	Intervalo	Propriedades das camadas de solo				
		pH	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	u <sub>z</sub> (m/s)	D <sub>z</sub> (m <sup>2</sup> /s)
Mistura Indeterm.	0 – 1 m	5,96	270	9,6	2.10 <sup>-3</sup>	0,31
Mistura (argila/estéril)	1 – 2,5 m	4.54	203	7,4		
Estéril compactado	2,5 – 3,5 m	3.67	Y*	Y**	4,05.10 <sup>-5</sup>	0,32

\*Y = (0,0138.Z<sup>2</sup> - 1.7511.Z + 93.5) (equação de condições iniciais de Fe<sup>2+</sup> no perfil abaixo de 2,5m)

\*\*Y = (0,00002.Z<sup>2</sup> - 0.00971.Z + 4.9104) (equação de condições iniciais de Fe<sup>3+</sup> no perfil abaixo de 2,5m)

Os dados de concentração e velocidade do fluxo subterrâneo foram tirados da 7ª campanha de coleta do PRAD do IPAT (em anexo), e os dados de dispersão, calculados com base nas duas declividades, de 14 m e 5 m de profundidade, e vazão de 203m<sup>3</sup>/h, encontram-se descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições iniciais (concentração mg/L), dos contaminantes no Lençol Freático

Intervalo	Propriedades do lençol freático				
	pH	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	u <sub>x</sub> (m/s)	D <sub>x</sub> (m <sup>2</sup> /s)
0 – 100 m	3,64	190	5,8	2.10 <sup>-5</sup>	5,67.10 <sup>-4</sup>
100 – 300 m	Y*	Y**	4,3		9,9.10 <sup>-3</sup>

\*Y = (-1e-11.Z<sup>2</sup> + 3e-8.Z + 3e-6) (equação de condições iniciais de H<sup>+</sup> no perfil do lençol freático)

\*\*Y = (0.007.Z<sup>2</sup> - 3.7629.Z + 540.42) (equação de condições iniciais de Fe<sup>2+</sup> no perfil do lençol freático)

Considerando os dados do PRAD, cuja Lagoa 4 possui em média 18 m de

profundidade, uma área de 56709,20 m<sup>2</sup> e vazão de 38,2 L/s, tendo as características descritas na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições iniciais (concentração mg/L), dos contaminantes na Lagoa 4

Intervalo	Propriedades do Lagoa 4				
	pH	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	u <sub>x</sub> (m/s)	D <sub>x</sub> (m <sup>2</sup> /s)
0 – 200 m	2,96	22,8	4,55	5,8.10 <sup>-3</sup>	0,36
200 – 600 m	3,80	193	4,76		

Verifica-se pelos dados tabelados que, para as condições iniciais, a Lagoa 4 encontra-se com um pH baixo (Tabela 3) em relação aos outros compartimentos. Supõe-se que este fato esteja relacionado à contribuição da drenagem superficial conforme apresentado no PRAD (FILHO, 2007), e aos processos oxidativos que ocorrem na lagoa com a presença de oxigênio atmosférico.

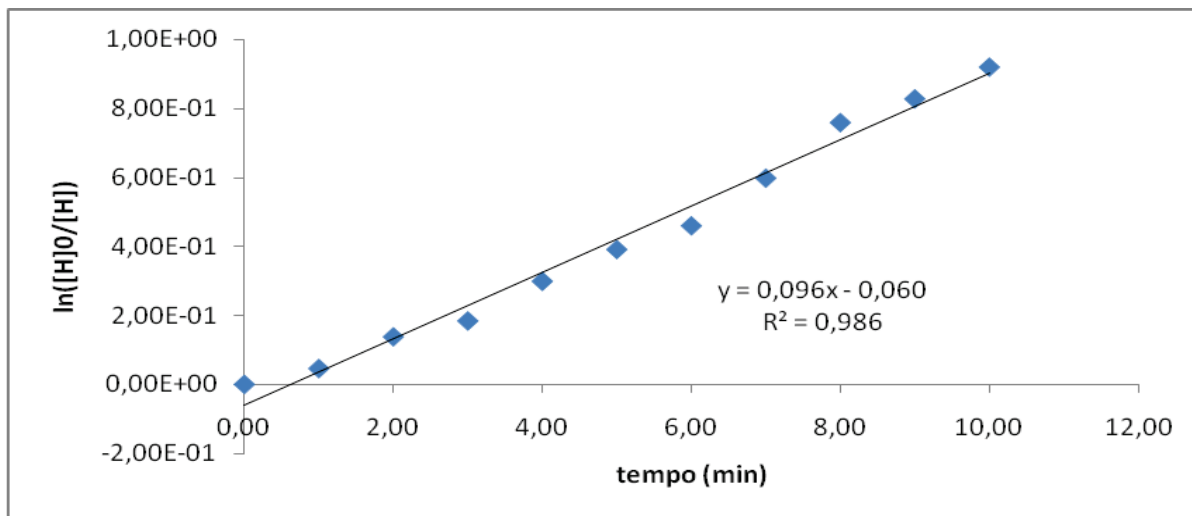
## 6.2 CINÉTICAS DE NEUTRALIZAÇÃO

Usando o método diferencial, a primeira análise cinética envolveu a hipótese de reação de primeira ordem para o H<sup>+</sup> e Fe<sup>3+</sup> utilizando o método integral e de segunda ordem para o íon Fe<sup>2+</sup>, (FOGLER, 1999), e confirmaram-se as ordens das reações pelo método integral.

Tabela 4 - Dados cinéticos do íon H<sup>+</sup>

pH	[H](mol/L)	t (min)	ln([H]0/[H])
2.91	1.230E-03	0.00	0.00E+00
2.93	1.175E-03	1.00	4.61E-02
2.97	1.072E-03	2.00	1.38E-01
2.99	1.023E-03	3.00	1.84E-01
3.04	9.120E-04	4.00	2.99E-01
3.08	8.318E-04	5.00	3.91E-01
3.11	7.762E-04	6.00	4.61E-01
3.17	6.761E-04	7.00	5.99E-01
3.24	5.754E-04	8.00	7.60E-01
3.27	5.370E-04	9.00	8.29E-01
3.31	4.898E-04	10.00	9.21E-01

Figura 2 - Curva cinética de neutralização de  $H^+$  pelo método integral

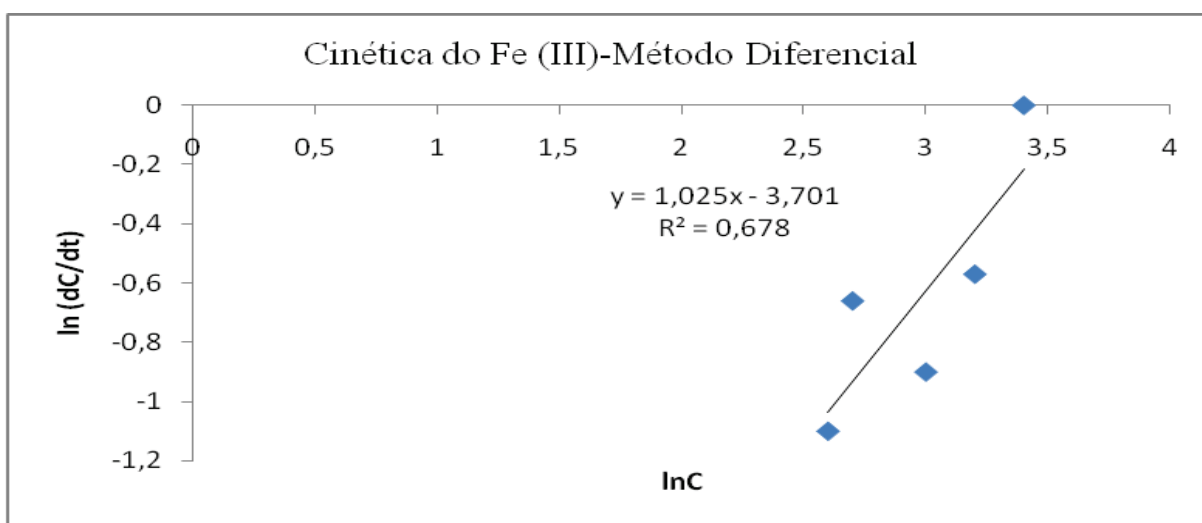


Conforme a Figura 2, o método integral de análise mostrou resultados que indicam reação de 1ª ordem, com constantes da taxa de reação  $k = 0,0963 \text{ min}^{-1}$ .

Tabela 5 - Dados cinéticos do íon  $Fe^{3+}$

C(mg/L)	t (min)	(dC/dt) (mg/L.min)	lnC	ln (dC/dt)	ln (C₀/C)
30	0	0	3.4	0	0
24.32	10	0.568	3.2	-0.57	0.21
20.24	20	0.408	3	-0.9	0.39
15.05	30	0.519	2.7	-0.66	0.69
11.7	40	0.335	2.6	-1.1	0.94

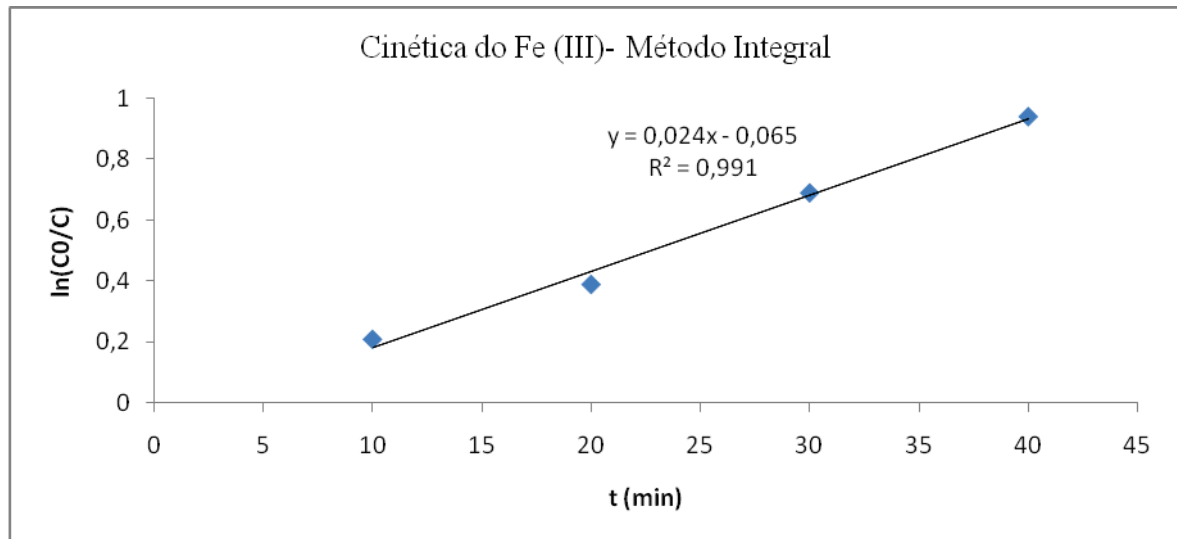
Figura 3 - Curva cinética de neutralização de  $Fe^{3+}$  pelo método diferencial



Verifica-se a partir do coeficiente angular da reta no método diferencial, que a cinética obtida corresponde aproximadamente a 1ª ordem, e constante  $k = 0,0247 / \text{min}$ .

A cinética de 1ª ordem foi confirmada pelo método integral, conforme o gráfico descrito pela Figura 4:

Figura 4 - Curva cinética de neutralização de  $\text{Fe}^{3+}$  pelo método integral



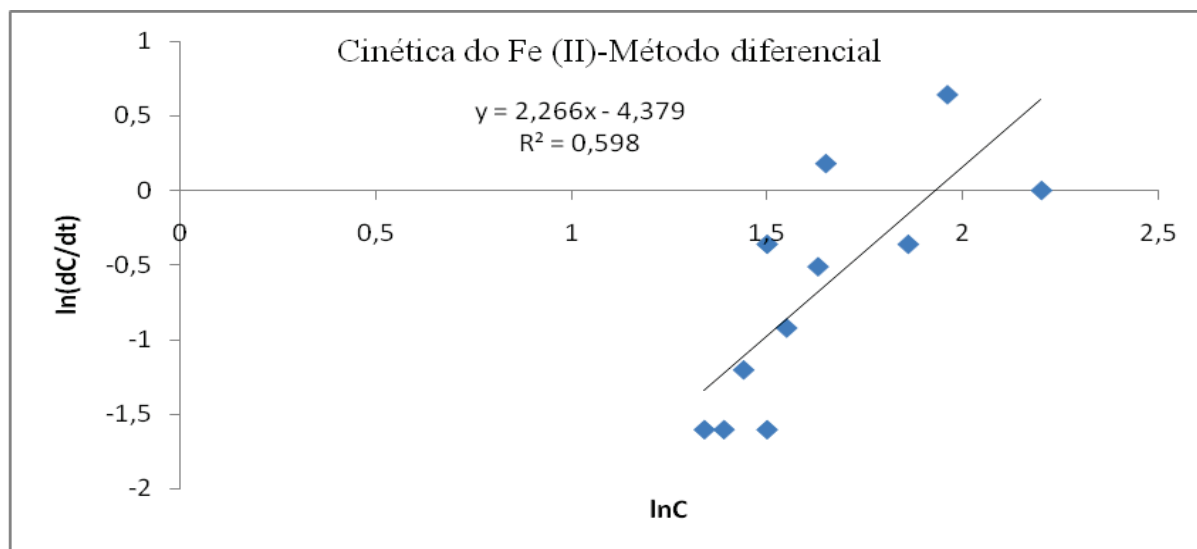
O método integral de análise mostrou resultados que confirmam a reação de 1ª ordem, com constante da taxa de reação  $k = 0,0249/\text{min}$ . No entanto, utilizou-se a média das duas constantes para a modelagem.

Tabela 6 - Dados cinéticos de  $\text{Fe}^{2+}$

t(d)	1/C (L/mg)	C(mg/L)	dC/dt (mg/L.d)	lnC	ln(dC/dt)
0	0.111	9	0	2.2	0
1	0.141	7.1	1.9	1.96	0.64
2	0.157	6.4	0.7	1.86	-0.36
3	0.194	5.2	1.2	1.65	0.18
4	0.223	4.5	0.7	1.5	-0.36
5	0.198	5.1	0.6	1.63	-0.51
6	0.211	4.7	0.4	1.55	-0.92
7	0.224	4.5	0.2	1.5	-1.6
8	0.237	4.2	0.3	1.44	-1.2
9	0.251	4	0.2	1.39	-1.6
10	0.265	3.8	0.2	1.34	-1.6

Fonte: Adaptado de Soares *et al.*, (2001).

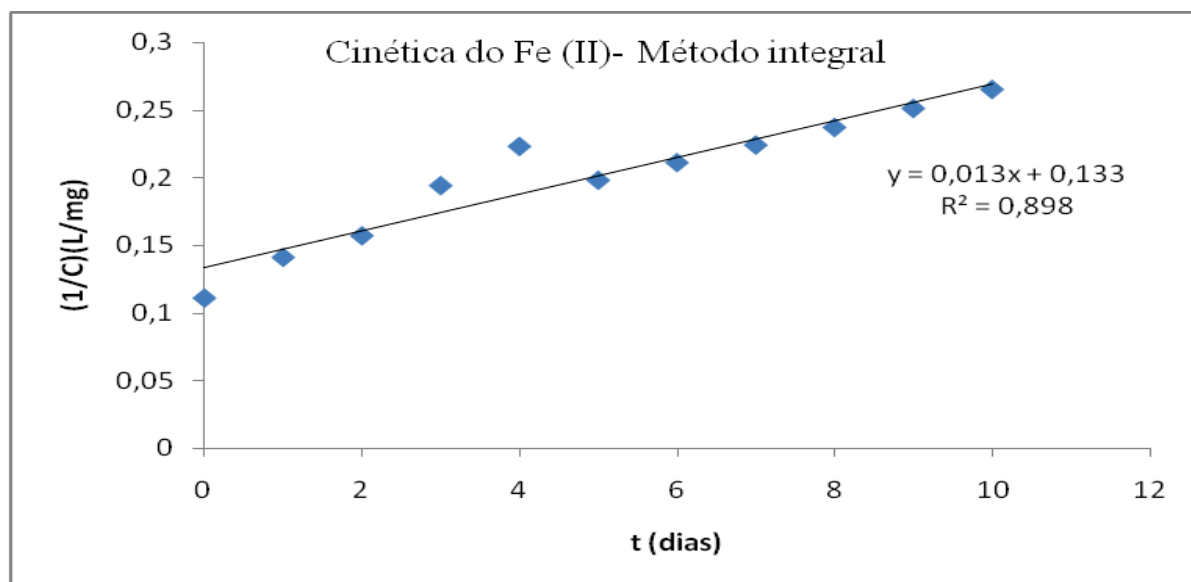
Figura 5-Curva cinética de neutralização de  $\text{Fe}^{2+}$  pelo método diferencial



Verifica-se a partir do coeficiente angular da reta no método diferencial, que a cinética obtida corresponde aproximadamente a 2ª ordem, e constante  $k = 0,0125 \text{L.mg}^{-1} . \text{d}^{-1}$ .

A cinética de 2ª ordem para a neutralização do  $\text{Fe}^{2+}$ , foi confirmada pelo método integral, conforme o gráfico descrito pela Figura 6:

Figura 6 - Curva cinética de neutralização de  $\text{Fe}^{2+}$  pelo método integral



O método integral de análise mostrou resultados que confirmam a reação de 2ª ordem, com constante da taxa de reação  $k = 0,0136 \text{L.mg}^{-1} . \text{d}^{-1}$ . No entanto, utilizou-se a média das duas constantes para a modelagem.

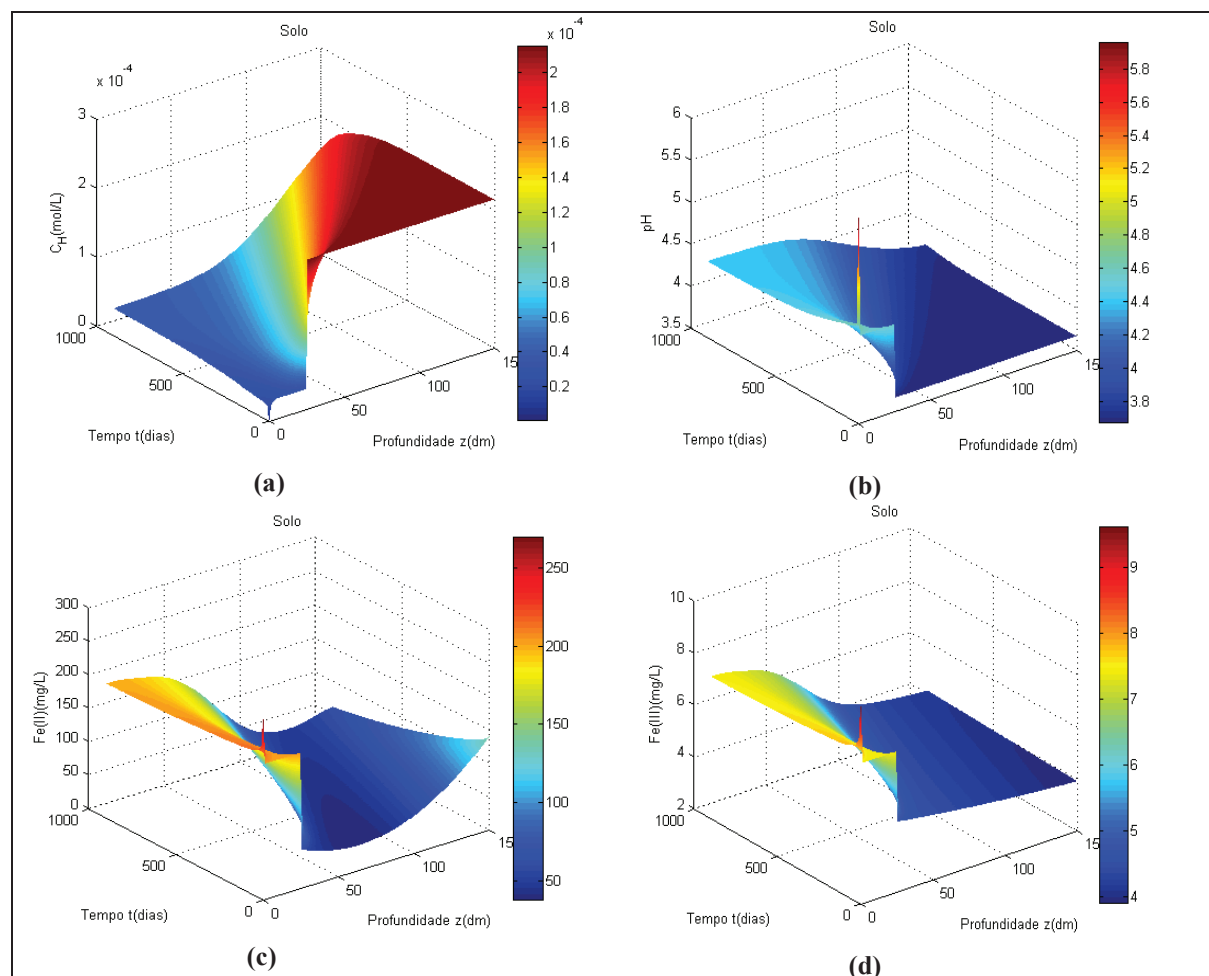
### 6.3 INTEGRAÇÃO DOS DADOS CINÉTICOS

A integração dos dados da variação de pH e dos parâmetros de transporte como a advecção, dispersão e reações, foram montados em gráficos 1D em compartimentos separados, seguindo o modelo descrito pela equação de transporte para cada espécie.

#### 6.3.1 Transporte dos contaminantes pelos compartimentos ambientais

A Figura 7 mostra os resultados da concentração hidrogeniônica, do pH,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  para o perfil do solo do campo Morozini.

Figura 7 - Perfis das concentrações, hidrogeniônica, pH,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , em função da profundidade e do tempo de infiltração do solo

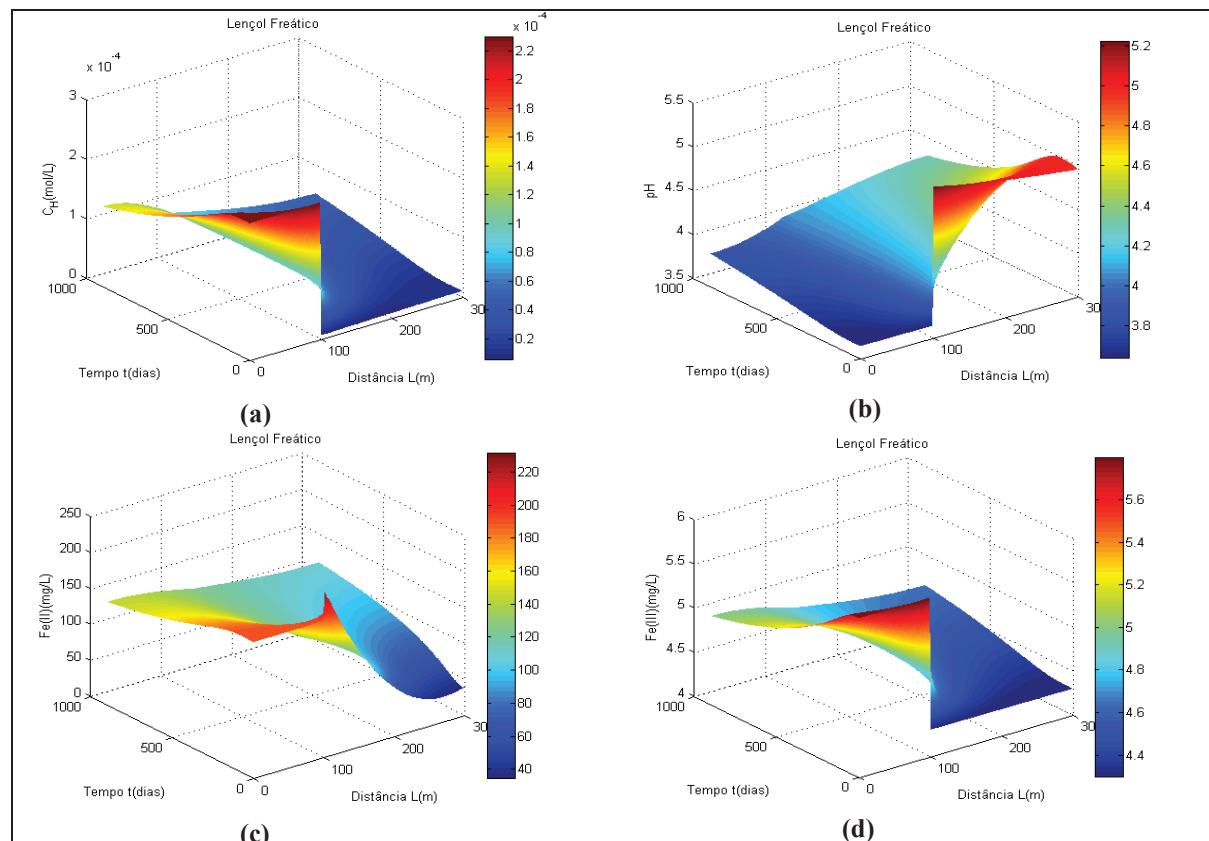


Por influência da composição do solo, as primeiras camadas de solo contendo argila (e outros), apresentam uma concentração de  $\text{H}^+$  próximo a  $0,4 \cdot 10^{-4}$  mol/L, com um pH próximo a 5,7. A concentração hidrogeniônica tende a aumentar devido a presença de rejeito

piritoso após os 2,5 m de profundidade, reduzindo o pH a valores próximos de 3,7 até ao final do do solo, e começo do lençol freático a 15 m de profundidade.

Quanto as concentrações dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , estas, se encontram em valores superiores na camada mais proxima ao rejeito piritoso (a 2,5 m) com 270,0 mg/L na superfície e tempo presente, e 200,49 mg/L na mesma camada a uma previsão de 2,5 anos para o  $\text{Fe}^{2+}$ . Para o final do perfil do solo, as concentrações se encontram em volta de 141,34 mg/L no tempo atual e 60,43 mg/L após 2,5 anos na mesma camada, gerando com uma curva de diminuição ao longo do perfil. Para o  $\text{Fe}^{3+}$  as concentrações se encontram atualmente, por volta de 9,60 mg/L na superfície e 3,90 no final do perfil do solo, enquanto que após 2,5 anos, as mesmas se encontrarão em volta de 7,46 mg/L na superfície e 4,10 mg/L no final do perfil do solo. Observa-se no caso de  $\text{Fe}^{2+}$ , uma tendencia ao aumento após os 10 m de profundidade. Por hipótese, tal fenômeno deve-se as causas derivadas das características da maior adsorção entre 2,5 à 10 m, uma vez que a camada é contém substratos de carvão (WATELOO BRASIL Ltda, 2001). Semelhante a turfa, segundo Dal Bosco, Jimenez, & Carvalho (2004), estes materiais derivados capazes de reter os cátions metálicos.

Figura 8 - Perfis das concentrações, hidrogeniônica, pH,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , em função da distância e do tempo, no lençol freático





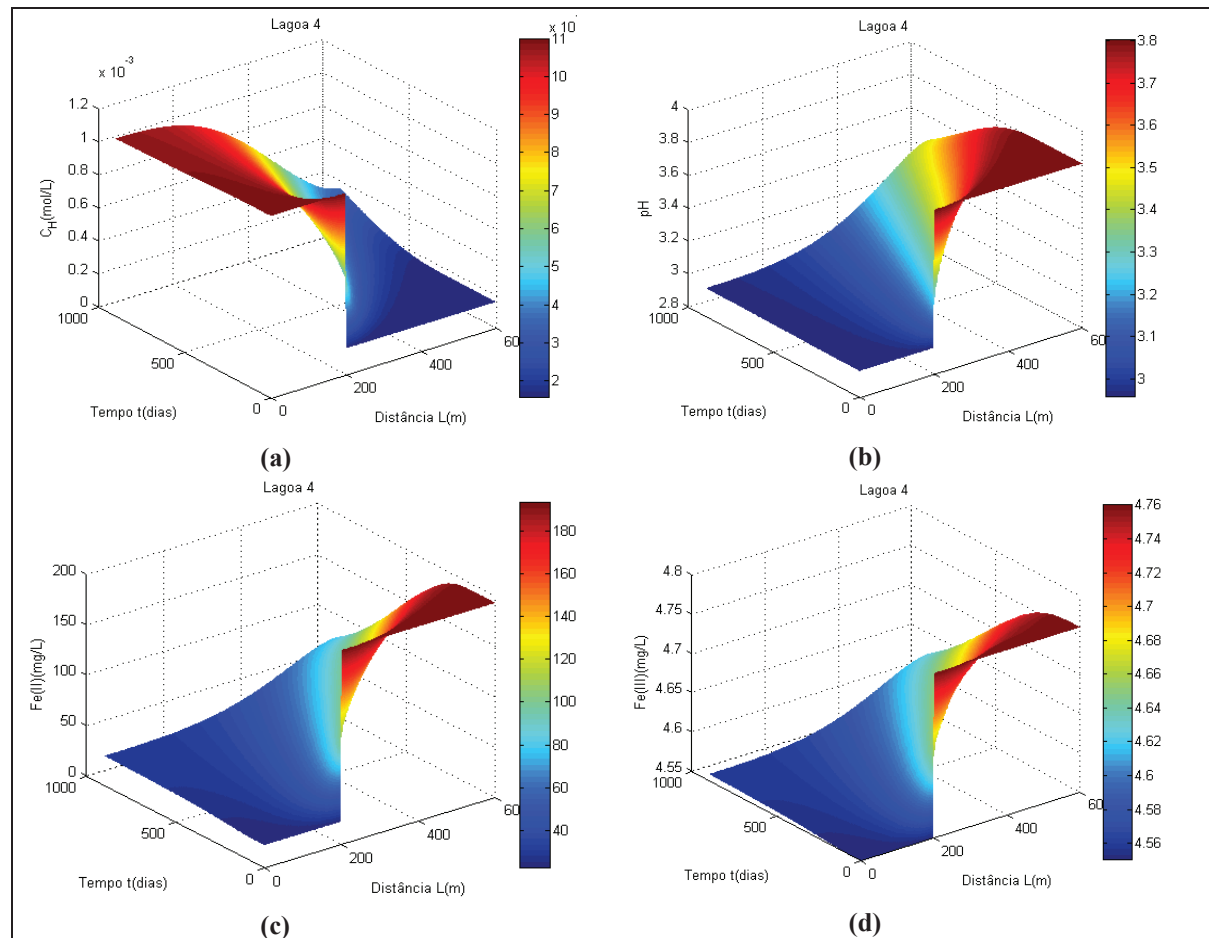
Considerando as condições de concentração dos contaminantes na saída do solo, e consequentemente a entrada no lençol freático, verifica-se uma redução da concentração de  $H^+$  (Figura 8a) e consequente aumento de pH a valores próximos de 5. Porém, segundo os resultados gráficos (Figura 8b), prevê-se um aumento do pH de 3,5 a 3,8 no princípio do trajeto longitudinal, mas uma redução do pH em 2,5 anos, de 5,0 para valores próximos de 4,2. Consequentemente ao aumento do pH no princípio do trajeto no tempo de previsão estimado no mesmo ponto de análise, verifica-se uma redução da concentração de  $Fe^{2+}$ , de valores pouco acima de 150 mg/L, a valores abaixo de 130 mg/L (Figura 8c), e  $Fe^{3+}$  de 5,4 mg/L a valores abaixo de 4,9 mg/L (Figura 8d).

Para o final do trajeto, a 300 m do ponto inicial do lençol freático, no tempo de 2,5 anos de previsão, verifica-se um comportamento oposto a primeira observação. Em consequência a diminuição do pH a valores próximos de 4,2 (Figura 8b), verifica-se um aumento da concentração de  $Fe^{3+}$  de 4,3 a 4,6, e de  $Fe^{2+}$  próximo a 45 mg/L a valores pouco acima de 100 mg/L.

A primeira hipótese sugere que, para a primeira observação, tais fenômenos derivam das reações químicas ocorridas no sistema. A medida que a neutralização do  $Fe^{3+}$  a  $Fe(OH)_3$  ocorre a valores de pH acima de 3,5, conforme apresentado acima, por Ackman & Kleinmann (1994), a redução de  $Fe^{+2}$  ocorre por oxidação processada pelo oxigênio dissolvido. Pois, de acordo a Eysink & Morais, (1998), a presença de oxigênio promove a formação de hidróxidos e estes constituem importante precipitadores de metais. Porém, considerando a hipótese de uma baixa concentração de oxigênio dissolvido no corpo hídrico subterrâneo, dados não contemplados no PRAD (Filho, *et al.*, 2007), uma segunda hipótese analisada, é a redução dos ions metálicos por processos de adsorção durante o fluxo da água. Neste ultimo caso, baseando-se nos princípios da eletrostática, de acordo a lei de Coulomb (COTTON & WILKINSON, 1978), o campo elétrico produzido pela carga do cátion, promove a atração pelos centros ativos negativos no solo, causando a redução da concentração dos mesmos no fluxo.

Para a segunda observação, o grande aumento da concentração de  $Fe^{2+}$  em relação ao  $Fe^{3+}$  por hipótese, esta relacionado à maior facilidade de desorção dos ions  $Fe^{2+}$  em relação ao  $Fe^{3+}$ , por diferença de forças eletrostáticas no fenômeno de atração entre cargas.

Figura 9 - Perfis das concentrações, hidrogeniônica, pH,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , em função da distância e do tempo, na Lagoa 4



Analisando as características do corpo hídrico superficial, com base nos dados do PRAD (Filho *et al.*, 2007), verifica-se uma concentração elevada de  $\text{H}^+$  (Figura 9b) no princípio da Lagoa 4 resultando em pH igual à 2,8, diferente dos valores encontrados na saída do lençol freático de 5,0 (Figura 8b) no tempo presente. No entanto, no final de 2,5 anos o pH tenderá a atingir valores de 2,9 no princípio da Lagoa 4, e aumentará a 3,3 na saída da Lagoa 4 para o rio. O mesmo caso se encontra na análise do  $\text{Fe}^{2+}$  com 22,8 mg/L no princípio da Lagoa 4 (Figura 9c), e 193 mg/L na saída da lagoa, para a entrada do rio Mãe Luzia (Figura 9c), e no final de 2,5 anos, com concentração próxima a 29,06 mg/L no princípio da lagoa, e 76,19 mg/L no final da lagoa, como entrada no rio.

Apesar de que os dados encontrados no PRAD (Filho *et al.*, 2007) não apresentam comportamento fenomenológico claro, indicando perturbações estatísticas imprevisíveis entre a concentração na saída de um compartimento e na entrada em outro, os valores de  $\text{Fe}^{3+}$  se encontram mais coerentes entre os diferentes compartimentos ambientais,

com 4,55 mg/L no princípio e de 4,76 mg/L na saída do lençol freático (Figura 8c), para o tempo presente. A expansão para 2,5 anos de previsão, demonstrou que com 4,56 mg/L de concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  no princípio da Lagoa 4, esta tende a aumentar a 4,62 mg/L no final. Tais resultados demonstram certo equilíbrio entre o consumo e a produção dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  no sistema ambiental.

Considerando a complexidade das características da Lagoa 4, esta, se considera quase homogênea pelo fluxo ascendente em todos os pontos do sistema, caso não considerado nesta modelagem, sendo que o conjunto advecção e as diferenças de concentração entre os pontos se constituem a principal força motriz do fenômeno de transporte. Com base na previsão de redução do pH a valores em torno de 2,8, esperava-se um aumento mais significativo das concentrações dos íons metálicos, especialmente de  $\text{Fe}^{3+}$  devido a solubilização, e do  $\text{Fe}^{2+}$  devido a redução de  $\text{Fe}^{3+}$ , conforme demonstrado na reação 4, por Ackman & Kleinmann (1984) no ponto 4.1.1. Contudo, as previsões encontradas demonstram uma baixa tendência ao aumento das concentrações no tempo previsto. Por outro lado, de acordo aos dados do PRAD, deve-se também considerar por hipótese, que a contribuição de contaminantes derivados da drenagem superficial, apesar de ser muito baixa em relação a do lençol freático, pode estar causando tal variação, e não somente as reações químicas que ocorrem no sistema.

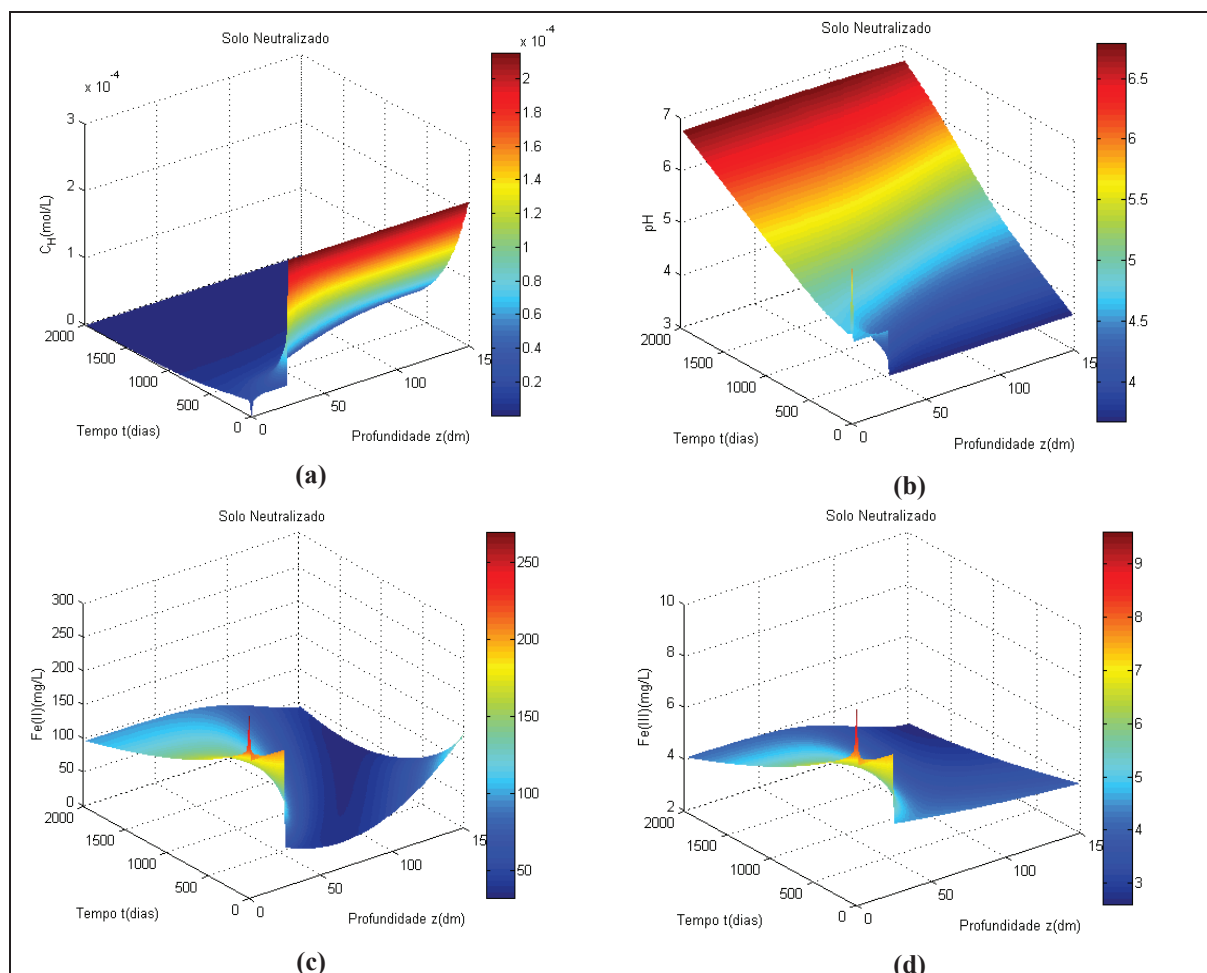
Analisando-se os dados de monitoramento descritos no PRAD deste projeto (Filho *et al.*, 2007), em anexo, verifica-se uma elevada concentração de Fe total nos sedimentos, em torno de 1500 a 2100 mg/kg. Analizando-se as condições de pH dos sedimentos em torno de 5,5 (conforme o PRAD), os íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  estão entre os mais reativos, sendo que, de acordo a Azevedo & Chasin (2004), estes elementos são muito comuns em sedimentos e estão envolvidos em muitas reações redoxes, e seus compostos são os principais constituintes relacionados às reações de adsorção. Por outro lado, a tendência a redução da concentração dos íons metálicos ao longo do tempo previsto, pode estar também associada à retenção derivada das partículas suspensas e de material orgânico, conforme explicado anteriormente no ítem 4.2.

### 6.3.2 Caracterização dos compartimentos neutralizados

A primeira parte da modelagem dos compartimentos neutralizados, baseou-se na análise do solo em 5 anos (1800 dias) de previsão, enquanto que para a Lagoa 4, foi necessário apenas um período de 4 anos, devido ao favorecimento da dinâmica ambiental do corpo hídrico ao processo de neutralização.

A Figura 10 demonstra a variação das concentrações dos contaminantes no perfil do solo, após a adição de calcário para a neutralização.

Figura 10 - Perfis das concentrações, hidrogeniônica, pH,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , em função da distância e do tempo, no solo neutralizado

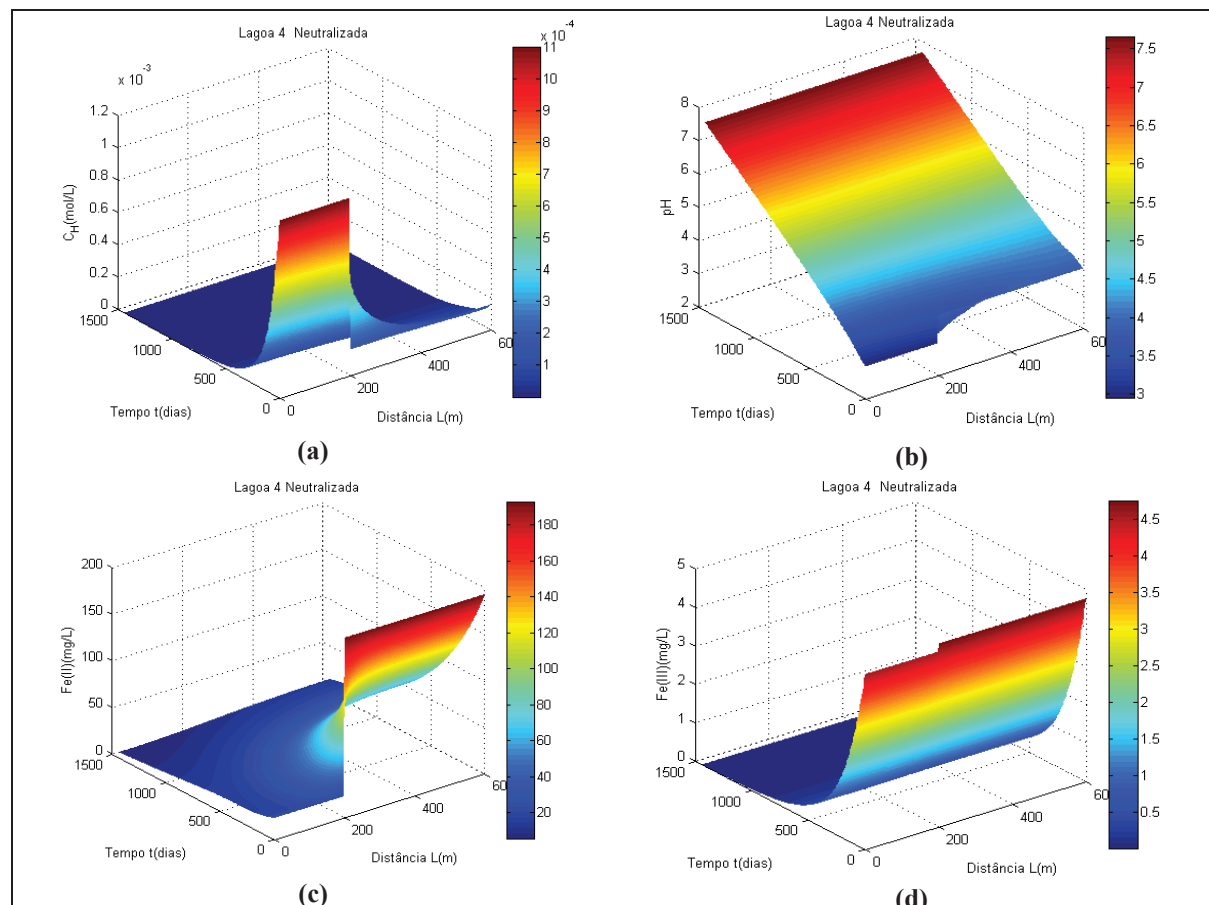


Analisando-se os resultados obtidos, verifica-se que em menos de 5 anos, o solo tende a atingir um pH acima de 6,7, em quase toda sua extensão, enquanto que o  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , com quase 270 e 9,6 mg/L respectivamente na superfície, e 141,0 e 3,9 mg/L na entrada do lençol freático, para o tempo presente. Expandindo-se a previsão para 5 anos (1800 dias),

verificou-se a estabilização do pH a valores próximos de 6,7, e valores de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  de 97,9 e 4,1 mg/L respectivamente na superfície, e valores de 43,5 e 2,6 mg/L dos respectivos íons no final do solo e/ou entrada do lençol freático. Contudo, é necessário considerar que, a capacidade de neutralização do calcário não depende somente do transporte nem da estequiometria, depende, sobretudo, da capacidade de solubilização do neutralizante nas condições de disponibilidade de água, pois a solubilização for lenta nessas condições maior será o tempo necessário para a neutralização completa do estéril.

Apesar destes fatores relevantes, a grande disponibilidade e baixo custo do calcário são os principais motivos da sua utilização, uma vez que a área a ser recuperada apresenta uma extensão considerada.

Figura 11 - Perfis das concentrações, hidrogeniônica, pH,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , em função da distância e do tempo, na Lagoa 4 neutralizada



A plotagem dos gráficos para a previsão dos resultados da neutralização da Lagoa 4, foi útil para a comparação da variação da concentração em função do tempo de previsão. Consta-se a partir dos resultados das simulações que, a Lagoa 4 tende a atingir

um pH próximo a 7,8 (Figura 11b) no final de 4 anos, correspondentes a 1440 dias. Com base nos resultados de pH no tempo de previsão, esperava-se que os íons  $\text{Fe}^{2+}$  fossem reduzidos somente após 5 anos, uma vez que seu intervalo de pH de precipitação se encontra acima de 8,0 conforme os dados de Cotton & Wilkinson (1978). No entanto, verifica-se que em 4 anos, o  $\text{Fe}^{2+}$  sairá de 193 mg/L que se encontra a quase 200 m, e atingirá uma concentração de 5,6 mg/L no princípio da Lagoa 4 (antes do ponto L4.1 conforme o mapa em anexo 6), e sairá da lagoa chegando ao rio Mãe Luzia com 13,87 mg/L (Figura 11c). No caso do íon  $\text{Fe}^{3+}$ , como esperado, a concentração no final de 4 anos será reduzida de 4,55 à 0,0026 mg/L no princípio do corpo hídrico, e sairá do mesmo para o rio Mãe Luzia a valores próximos de 0,0028 mg/L (Figura 11d).

Para o caso do  $\text{Fe}^{2+}$ , por hipótese, sua concentração reduz ao longo do tempo e a medida que a concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  se reduz, porque, por influência da reação química de neutralização do  $\text{Fe}^{3+}$  e consume de  $\text{H}^+$ . Com o aumento do pH, como apresentado por Ackman & Kleinmann (1994) ao tratar da cinética do  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  no ponto 5.1 descrito anteriormente, os íons  $\text{Fe}^{2+}$  tendem a ser mais consumidos por oxidação derivada do oxigênio dissolvido, e convertidos a  $\text{Fe}^{3+}$ . Este último fato justifica neste caso, o ligeiro aumento da concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  no princípio da lagoa com 0,0026 mg/L, a valores de 0,0028 mg/L no final da mesma.

## 7 CONCLUSÃO

Após a finalização da simulação do comportamento dos sistemas ambientais, e dos ensaios e neutralização dos mesmos, chegou-se a conclusão que, o perfil do solo, por conter uma camada de argila, tende a apresentar uma maior resistência ao transporte dos contaminantes em relação a outros compartimentos. Contudo, a existência de traços de material derivado de carvão, causa uma diminuição dos cátions entre 5 a 10 m de profundidade, por processo de adsorção, verificando-se certo aumento da concentração nas camadas posteriores. Já no lençol freático, a variação da concentração dos contaminantes é mais limitada, encontrando-se neste caso, superfícies de concentrações mais planas.

Conforme os resultados alcançados pela simulação, conclui-se que, apesar da complexidade da Lagoa 4 devido as suas características de homogeneidade, existe certo equilíbrio entre os fenômenos de transporte e os processos químicos no sistema ambiental. O aumento da concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  e redução de  $\text{Fe}^{2+}$  esta limitado não só pelo pH, mas, sobretudo, quando o íon  $\text{Fe}^{3+}$  se encontra em elevadas concentrações, agindo como oxidante e o caso contrário ocorre a valores de pH elevados.

Contudo, com base nos resultados alcançados, conclui-se pela simulação do ambiente natural em 2,5 anos de previsão, uma maior tendencia de diminuição dos contaminantes  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  com pH decrescente na superfície do solo, atingindo 4,5. Os valores de concentração nestas condições será de 200,5 mg/L para  $\text{Fe}^{2+}$  e 7,5 mg/L para o  $\text{Fe}^{3+}$ . Para o mesmo tempo de simulação, na saída do perfil do solo, o pH chegará a 3,7, e os ions metálicos, 60,4 mg/L para o  $\text{Fe}^{2+}$  e 4,1 mg/L para o íon  $\text{Fe}^{3+}$ . No mesmo ambiente, neutralizando e expandindo-se para 5 anos de previsão conclui-se que, o solo alcançará na superfície um pH acima de 6,7, característico de áreas recuperadas, enquanto que para os ions metálicos, a concentração chegará a 97, 9 mg/L para o  $\text{Fe}^{2+}$ , e 4,1 mg/L para o  $\text{Fe}^{3+}$ . Para o segundo caso, mesmo tempo de simulação em condições de neutralização, na saída do perfil do solo, com valores de pH de 6,7, os ions metálicos chegarão a 43,5 mg/L para o  $\text{Fe}^{2+}$  e 2,6 mg/L para o íon  $\text{Fe}^{3+}$ .

Com relação à Lagoa 4 em ambiente natural e 2,5 anos de previsão, conclui-se que os primeiros 200 m atingirá um pH em volta de 2,9, com valores de concentração de ions metálicos de 29,06 mg/L para o  $\text{Fe}^{2+}$  e 4,55 mg/L de  $\text{Fe}^{3+}$ , e no final da lagoa com pH de 3,3 e 76,19 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  e 4,62 mg/L de  $\text{Fe}^{3+}$ . Já no ambiente neutralizado, e expandido a 4 anos de previsão, conclui-se que a lagoa atingirá um pH de 7,8 no final do tempo de simulação,

com valores de concentração de 5,6 e 0,0026 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  respectivamente no princípio da lagoa, e 13,87 e 0,0028 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  respectivamente, no final da lagoa.

Desta forma, a modelagem matemática dos sistemas descritos nos compartimentos ambientais, tornou-se uma ferramenta útil para a previsão dos resultados e planejamento. Assim, os resultados alcançados apresentam um diagnóstico quantitativo dos contaminantes com algumas oscilações estatísticas entre a saída do lençol freático e a entrada na Lagoa 4, limitadas por falta de dados suficientes no PRAD. Contudo, tais resultados são confiáveis e de possível análise das características dos fenômenos ao longo do tempo e dos compartimentos ambientais, facilitando a tomada de decisão a favor de um planejamento de recuperação mais econômica e sustentável.



## REFERÊNCIAS

ACKMAN, T. E.; KLEINMANN, L. P. **In-Line Aeration and Treatment of Acid Mine Drainag**. Bureau of Mines Report of Investigations, U.S, 1984.

ALEXANDRE, N. **Diagnóstico Ambiental da Região Carbonífera de Santa Catarina: Degradação dos Recursos Naturais**. Revista de Tecnologia e Ambiente. Universidade do Extremo Sul Catarinense, FUCRI/UNESC. Vol. 5, nº. 2, Criciúma, 1999. p. 9-27.

APELO C. A. J.; POSTMA, D. **Geochemistry, groundwater and Pollution A**. A Balkima, Rotterdam Brookfield, Netherlands, 1994.

AZEVEDO, Fausto A.; CHASIN, Alice A. Da Mata. **As Bases Toxicológicas da Ecotoxicologia**. RiMia, São Paulo, 2003.

BORMA, Laura De Simone; SOARES, Paulo S. M. **Drenagem Ácida e Gestão de Resíduos Sólidos de Mineração**. Cap. 10. LNCT/ MCT & CETEM/ MCT, 2006, p.243–266.

BRADY, K.; HORNBERGER, R.; CHISHOLM, W.; SAMES, G. How Geology Affects Mine Drainage Prediction. In: **Prediction of Water Quality at Surface Coal Mines**. Published by The National Mine. West Virginia, U.S., December, 2000, p.8-35.

CETEM. Centro de Tecnologia Mineral; CANMET. Canada Centre for Mineral and Energy Technology. **Projeto Conceitual para a Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense**. 3 v. 194 p. 2000.

COTTON, F. Albert; WILKINSON, Geoffrey. **Química Inorgânica**. Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ. RJ, 1978.

DAL BOSCO, S. M.; JIMENEZ, R. S.; CARVALHO, W. A. **Competição entre os cátions e processo de dessorção**. Em: Aplicação da zeolita natural escolecita na remoção de metais pesados e efluentes industriais. Eclética Química, vol. 29, nº 1, Campinas – São Paulo, 2004. p. 47-57.

DÉOUX, Suzanne e Pierre. **Ecologia é a Saúde**. O impacto da deterioração do ambiente na saúde: Conhecer para poder agir diariamente. Instituto PIAGET, Lisboa, 1996.

DOUGLAS, G.S; BENCE, A.E.; PRINCE, R. C.; Mc.MILLEN, S.J.; BUTLER, E.L. **Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios**. Environmental Science & Technology, 1996.  
Disponível em: [www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/pdf](http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/pdf), acessado em 30 de Julho de 2008.

EYSINK, Geraldo G. J; MORAIS, Roberto P. de. **Subsídio para manejo e recuperação de ecossistemas aquáticos contaminados por metais pesados**. Em: Recuperação de áreas degradadas. Viçosa, 1998. p. 235-246.

FILHO, A. M.; VOLPATO, G.; BACK, M.; SANTO, E. **Projeto de Reabilitação Ambiental de Áreas Degradadas pela Extração de Carvão Mineral**. Campo Morozini:

Treviso – Santa Catarina. Vol. 2, UNESC – UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE/IPAT – INSTITUTO DE PESQUISAS AMBIENTAIS E TECNOLÓGICO, Criciúma, SC, 2007.

FORSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. Springer-Verlag. Berlin, Second Revised Edition, 1981.

GEIDEL, G. CARUCCIO, F. T. Application of Limestone Surface Layers to Affect Mine Drainage quality, 1982. In: **Prediction of Water Quality at Surface Coal Mines**. Published by The National Mine. West Virginia, U.S., December, 2000, p.99-139.

KLEINMANN, R. L. P. Bactericidal Control of Acid Drainage in Coal Mine Drainage and Prediction and Pollution Prevention, 1998. In: **Prediction of Water Quality at Surface Coal Mines**. Published by The National Mine. West Virginia, U.S., December, 2000, p.99-139.

KOTZ, John C.; TRICHEL Jr., Paul M.; **Química Geral 1 e Reações Químicas**. Gengage Learning, 5ª ed., São Paulo, 2009a.

LATTUADA, R. M.; PAVEI, P. T.; MENEZES, C. T. B.; PIAZZA, F. C. **Relação entre os teores de ferro, zinco e manganês e a toxicidade remanescente após tratamento para remoção de metais em efluentes de drenagem ácida de mina**. Em: IV Simpósio Brasileiro de Engenharia Ambiental, Ribeirão Preto, 2005. Anais Disponível em CD-Rom.

MELLO, J. W. V.; ABRAHÃO, W. A. P. **Geoquímica da drenagem ácida**. Em: Recuperação de áreas degradadas. Viçosa, 1998, p. 45-57.

MENEZES, C. T. B. **Tratamento de efluente ácidos de mina por neutralização e remoção de metais**. TESE DE DOUTORADO, Escola Politécnica de São Paulo, Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo, São Paulo, 2003.

MILIOLI, Geraldo. **Abordagem ecossistêmica para a mineração**: Uma perspectiva comparada para Brasil e Canadá. TESE DE PÓS-GRADUAÇÃO, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1999. Disponível em: [www.eps.ufsc.br/teses99/milioli/index.html](http://www.eps.ufsc.br/teses99/milioli/index.html) - 41k, acessado em 03 de Março de 2008.

OCHIALI, El-Ichiro. **Química Bioinorgânica**: Una Introducción. Reverté, S. A. Espanha, 1985.

PERIN, G.; FABRIS, R.; MANENTE, S.; WAGNER, Rebello A.; HAMACHER, C.; SCOTTO, S. **A five-year study on the heavy-metal pollution of Guanabara Bay sediments and evaluation of the metal bioavailability by means of geochemical speciation**. Water Research, Rio de Janeiro, 1997.

RUBIO, J. SILVA, R. e SILVEIRA, A. **Técnicas para tratamento e aproveitamento de águas ácidas residuais da mineração de carvão**. III Workshop Gestão e Reúso de Água na Indústria. Florianópolis, SC, 2007.

RUBIO, J. SILVA, R. e SILVEIRA, A. **Técnicas para tratamento e alternativas de reúso de águas ácidas de minas de carvão**. VI Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental - ABES-RS e PUCRS/FENG. Porto Alegre, 2008.

SANCHEZ, L.E.; HENNIES, W. T.; MENEZES, C.T.B. **Cumulative impacts and environment liabilities in the Santa Catarina coalfield in Southern Brazil**. In: International Conference Environment Technology. Proceedings. Perth University, 1994. p. 75-84.

SENGUPTA, M. **Environmental Impacts of Mining – Monitoring, restoration and control**. Lewis Publishers, United States of America, 1993.

SCHNOOR, J. L. **Environmental Modeling: Fate and Transport of Pollutants in Water, Air, and Soil**. New York: John Wiley, 1996.

SOARES, E. R.; MELLO, J. W. V. CORRÊA, M. L. T.; COSTA, L. M.; SCHAEFER, C. E. G. R. **Efeito da compactação e  $\text{CaCO}_3$  na Oxidação da Pirita em estéril de Mineração de carvão**. TESE DE DOUTORADO. Universidade federal de Viçosa, UFV, 2001.

TOREM, Maurício L.; CASQUEIRA, Rui de Góes. **Flotação aplicada à remoção de metais pesados**. Revista Série Tecnologia Ambiental. CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2003. 75p.

VOGEL, A. **Química Analítica Qualitativa**. Mestre Jou, São Paulo, 1981.

WALKER, C. H.; HOPKINS, S. P.; SIBLY, R. M.; PEAKALL, D. B. **Principles of ecotoxicology**. Taylor & Francis, 2<sup>a</sup> ed. London:, 2001.

WATELOO BRASIL Ltda. **Avaliação Hidrogeológica e Modelagem Matemática**: Campo Morozini. CSN, Santa Catarina, 2001.

## **APÊNDECE 1 - Código de Programação de Modelagem do Solo**

```

function [ u0 ] = morozinici( z )

%CONDIÇÕES INICIAS NOS COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS (SOLO)/CAMPO MOROZINI
if z <= 1
    u0 =[(1.106e-6)*1e8 % mol/L
        (270/56000)    % mol/L
        (9.6/56000)]; % mol/L

elseif z >= 1 && z <= 25
    u0=[(2.854e-5)*1e8 % mol/L
        (203.3/56000) % mol/L
        (7.4/56000)]; % mol/L

else
    u0=[(2.154e-4)*1e8 % mol/L
        ((0.0138*z^2 - 1.7511*z + 93.5)/56000) % mol/L
        (0.0138*z^2 - 1.7511*z + 93.5)/56000]; % mol/L

end
end

```

---

```

=
function [ pu,qu,pd,qd ] = morozinicc( zu,uu,zd,ud,t )
%SOLO - CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA CONTAMINANTES

pu = [0
      0
      0
      0];

qu = [1
      1
      1
      1];

pd = [0
      0
      0
      0];

qd = [1
      1
      1
      1];

end

```

---

```

function [ c,f,s ] = morozini( z,t,u,dudz )

%ORDEM SIMULAÇÃO DA MODELAGEM DOS CONTAMINANTES: Ch;CF2;CF3;Csu
global R1 R2 R3
if z <= 25
    uz = 1.142*60*24; % dm*dia^(-1)
    Ez = 17.32*60*24; % dm^2*dia^(-1)
else
    uz = 3.59*60*24; % dm*dia^(-1)
    Ez = 19.46*60*24; % dm^2*dia^(-1)
end

k1 = 5.458e-7; %mol/(L.dia)

```

```

k2 = 1.25*24e-14; %mol^2*L^3/(mg.dia)
k3 = 1.37*24e-35; %L/(mg.dia)
OD = 5; %mol/L 5mg/L

    c = [R1
         R2
         R3];

f = [Ez*dudz(1)
     Ez*dudz(2)
     Ez*dudz(3)];

%Condições das reações químicas, em função do pH

if dudz(1)<=10^-8%pH >8,0
    s = [-uz*dudz(1) + k1- k2*dudz(2)*OD/dudz(1)^2
         -uz*dudz(2) + k1 - k2*dudz(2)*OD/dudz(1)^2
         -uz*dudz(3) + k2*dudz(2)*OD/dudz(1)^2];

elseif 10^-8<dudz(1)<=10^-3.5 % 3.5<=pH<=8,0

    s = [-uz*dudz(1) + k1 - k2*dudz(2)*OD./dudz(1)^2
         -uz*dudz(2) + k1 - k2*dudz(2)*OD./dudz(1)^2
         -uz*dudz(3) + k2*dudz(2)*OD/dudz(1)^2];

else %pH<3.5
    s = [-uz*dudz(1) - k3*dudz(2)*OD
         -uz*dudz(2) - k3*dudz(2)*OD
         -uz*dudz(3) + k3*dudz(2)*OD];

end



---


clear
clc
close all

global R1 R2 R3
% Fatores de retardo
R1 = 4e4;
R2 = 10e4;
R3 = 12e4;

% Tempo de modelagem
tf = 900; % dias
% Malha computacional
nz = 200;
nt = 200;
z = linspace(0,150,nz);
t = linspace(0,tf,nt);

m = 0;

sol = pdepe(m,@morozini,@morozinici,@morozinicc,z,t);
Ch = sol(:, :, 1)/1e8;
CF2 = sol(:, :, 2)*56000;

```

```

CF3 = sol(:, :, 3)*56000;
figure
surf(z,t,Ch, 'FaceColor', 'interp', 'EdgeColor', 'none', 'FaceLighting', 'phong'
)
title('Solo')
xlabel('Profundidade z (dm)')
ylabel('Tempo t (dias)')
zlabel('C_H (mol/L)')
colorbar

pH = -log10(Ch);
figure
surf(z,t,pH, 'FaceColor', 'interp', 'EdgeColor', 'none', 'FaceLighting', 'phong'
)
title('Solo')
xlabel('Profundidade z (dm)')
ylabel('Tempo t (dias)')
zlabel('pH')
colorbar

%=====
figure
surf(z,t,CF2, 'FaceColor', 'interp', 'EdgeColor', 'none', 'FaceLighting', 'phong'
)
title('Solo')
xlabel('Profundidade L (m)')
ylabel('Tempo t (dias)')
zlabel('Ferro(II) (mg/L)')
colorbar

%=====

figure
surf(z,t,CF3, 'FaceColor', 'interp', 'EdgeColor', 'none', 'FaceLighting', 'phong'
)
title('Solo')
xlabel('Profundidade z (dm)')
ylabel('Tempo t (dias)')
zlabel('Ferro(III) (mg/L)')
colorbar

```

## **APENDECE 2 - Código de Programação de Modelagem do Lençol Freático**



```
function [ u0 ] = morozinici( z )

%CONDIÇÕES INICIAS NOS COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS (LENÇOL FREÁTICO)
if z <= 100
    u0 =[(2.3e-4)*1e8 % mol/L
         (270/56000) % mol/L
         (9.6/56000)]; % mol/L

else
    u0 =[(-(1e-11)*z^2 + 3e-8*z + 3e-6)*1e8 % mol/L
         (203.3/56000) % mol/L
         (7.4/56000)]; % mol/L
end
end
```

---

```
function [ pu,qu,pd,qd ] = morozinicc( zu,uu,zd,ud,t )
%LENÇOL FREÁTICO - CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA CONTAMINANTES
```

```
pu = [0
      0
      0
      0];
```

```
qu = [1
      1
      1
      1];
```

```
pd = [0
      0
      0
      0];
```

```
qd = [1
      1
      1
      1];
```

```
end
```

---

```
function [ c,f,s ] = morozini( z,t,u,dudz )
function [ c,f,s ] = tanquel( z,t,Ch,dChdz )
%ORDEM SIMILAÇÃO DA MODELAGEM DOS CONTAMINANTES: Ch;CF2;CF3;Csu
global R1 R2 R3
uz = (2e-5)*60*60*24;% m*dia^(-1)
if z <= 100
    Ez = (3.67)*60*60*24; % m^2*dia^(-1)
else
    Ez = (9.9)*60*60*24; % m^2*dia^(-1)
end
k1 = 5.458e-7; %mol/(L.dia)
k2 = 1.25*24e-14; %mol^2*L^3/(mg.dia)
k3 = 1.37*24e-35; %L/(mg.dia)
OD = 5; %mol/L 5mg/L

c = [R1
     R2
```

```

R3];
f = [Ez*dudz(1)
     Ez*dudz(2)
     Ez*dudz(3)];

%Condições das reações químicas, em função do pH

if dudz(1)<=10^-8%pH >8,0
    s = [-uz*dudz(1) + k1- k2*dudz(2)*OD/dudz(1)^2
         -uz*dudz(2) + k1 - k2*dudz(2)*OD/dudz(1)^2
         -uz*dudz(3) + k2*dudz(2)*OD/dudz(1)^2];

elseif 10^-8<dudz(1)<=10^-3.5 % 3.5<=pH<=8,0

    s = [-uz*dudz(1) + k1 - k2*dudz(2)*OD./dudz(1)^2
         -uz*dudz(2) + k1 - k2*dudz(2)*OD./dudz(1)^2
         -uz*dudz(3) + k2*dudz(2)*OD/dudz(1)^2];

else %pH<3.5
    s = [-uz*dudz(1) - k3*dudz(2)*OD
         -uz*dudz(2) - k3*dudz(2)*OD
         -uz*dudz(3) + k3*dudz(2)*OD];

end



---


clear
clc
close all

global R1 R2 R3
% Fatores de retardo
R1 = 5e4;
R2 = 4e4;
R3 = 4e4;

% Tempo de modelagem
tf = 900; % dias
% Malha computacional
nz = 200;
nt = 200;
z = linspace(0,300,nz);
t = linspace(0,tf,nt);

m = 0;
sol = pdepe(m,@morozini,@morozinici,@morozinicc,z,t);

Ch = sol(:,:,1)/1e8;
CF2 = sol(:,:,2)*56000;
CF3 = sol(:,:,3)*56000;

figure
surf(z,t,Ch,'FaceColor','interp','EdgeColor','none','FaceLighting','phong'
)
title('Lençol Freático')
xlabel('Distância L (m)')
ylabel('Tempo t (dias)')
zlabel('C_H (mol/L)')

```

```
colorbar

pH = -log10(Ch);
figure
surf(z,t,pH,'FaceColor','interp','EdgeColor','none','FaceLighting','phong'
)
title(' Lençol Freático ')
xlabel(' Distância L (m)')
ylabel('Tempo t (dias)')
zlabel('pH')
colorbar

%=====
figure
surf(z,t,CF2,'FaceColor','interp','EdgeColor','none','FaceLighting','phong
')
title('Lençol Freático')
xlabel(' Distância L (m)')
ylabel('Tempo t (dias)')
zlabel('Ferro(II) (mg/L)')
colorbar

%=====

figure
surf(z,t,CF3,'FaceColor','interp','EdgeColor','none','FaceLighting','phong
')
title('Lençol Freático')
xlabel(' Distância L (m)')
ylabel('Tempo t (dias)')
zlabel('Ferro(III) (mg/L)')
colorbar
```

### **APÊNDECE 3 - Código de programação de modelagem da Lagoa 4**

```

function [ u0 ] = morozinici( z )

%CONDIÇÕES INICIAS NOS COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS (LAGOA 4)/CAMPO MOROZINI
if z <= 200
    u0 =[(0.0011)*1e8 % mol/L
        (22.8/56000) % mol/L
        (4.55/56000)]; % mol/L

else
    u0=[(0.000158)*1e8 % mol/L
        (193/56000) % mol/L
        (4.76/56000)]; % mol/L
end
end

```

```

=====
=
function [ pu,qu,pd,qd ] = morozinicc( zu,uu,zd,ud,t )
%SOLO - CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA CONTAMINANTES

pu = [0
      0
      0
      0];

qu = [1
      1
      1
      1];

pd = [0
      0
      0
      0];

qd = [1
      1
      1
      1];

end

```

```

=====
function [ c,f,s ] = morozini( z,t,u,dudz )
%ORDEM SIMILAÇÃO DA MODELAGEM DOS CONTAMINANTES: Ch;CF2;CF3;Csu
global R1 R2 R3
uz = (20.88)*24;% m*dia^(-1)
Ez = (1297.3*24);% m^2*dia^(-1)

k1 = 5.458e-7; %mol/(L.dia)
k2 = 1.25*24e-14; %mol^2*L^3/(mg.dia)
k3 = 1.37*24e-35; %L/(mg.dia)
OD = 5; %mol/L 5mg/L

c = [R1
     R2
     R3];

f = [Ez*dudz(1)

```

```

Ez*dudz(2)
Ez*dudz(3)];

%Condições das reações químicas, em função do pH

if dudz(1)<=10^-8 %pH >8,0
    s = [-uz*dudz(1) + k1- k2*dudz(2)*OD/dudz(1)^2
        -uz*dudz(2) + k1 - k2*dudz(2)*OD/dudz(1)^2
        -uz*dudz(3) + k2*dudz(2)*OD/dudz(1)^2];

elseif 10^-8<dudz(1)<=10^-3.5 % 3.5<=pH<=8,0

    s = [-uz*dudz(1) + k1 - k2*dudz(2)*OD./dudz(1)^2
        -uz*dudz(2) + k1 - k2*dudz(2)*OD./dudz(1)^2
        -uz*dudz(3) + k2*dudz(2)*OD/dudz(1)^2];

else %pH<3.5
    s = [-uz*dudz(1) - k3*dudz(2)*OD
        -uz*dudz(2) - k3*dudz(2)*OD
        -uz*dudz(3) + k3*dudz(2)*OD];

end



---


clear
clc
close all

global R1 R2 R3
% Fatores de retardo
R1 = 2e3;
R2 = 1e3;
R3 = 1e3;

% Tempo de modelagem
tf = 900; % dias
% Malha computacional
nz = 300;
nt = 200;

z = linspace(0,600,nz);
t = linspace(0,tf,nt);

m = 0;

sol = pdepe(m,@morozini,@morozinici,@morozinicc,z,t);
Ch = sol(:,:,1)/1e8;
CF2 = sol(:,:,2)*56000;
CF3 = sol(:,:,3)*56000;

figure
surf(z,t,Ch,'FaceColor','interp','EdgeColor','none','FaceLighting','phong')
)
title('Lagoa 4')
xlabel('Distância L(m)')
ylabel('Tempo t(dias)')
zlabel('C_H(mol/L)')
colorbar

```

```
pH = -log10(Ch);
figure
surf(z,t,pH,'FaceColor','interp','EdgeColor','none','FaceLighting','phong'
)
title('Lagoa 4')
xlabel(' Distância L (m)')
ylabel('Tempo t (dias)')
zlabel('pH')
colorbar

%=====

figure
surf(z,t,CF2,'FaceColor','interp','EdgeColor','none','FaceLighting','phong
')
title('Lagoa 4')
xlabel('Distância L (m)')
ylabel('Tempo t (dias)')
zlabel('Ferro(II) (mg/L)')
colorbar

%=====

figure
surf(z,t,CF3,'FaceColor','interp','EdgeColor','none','FaceLighting','phong
')
title(' Lagoa 4')
xlabel(' Distância L (m)')
ylabel('Tempo t (dias)')
zlabel('Ferro(III) (mg/L)')
colorbar
```

#### **APÊNDECE 4 - Código de programação de modelagem de neutralização do solo**



```

function [ u0 ] = morozinici( z )

%CONDIÇÕES INICIAS NOS COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS (SOLO)/CAMPO MOROZINI
if z <= 1
    u0 =[(1.106e-6)*1e8 % mol/L
        (270/56000)    % mol/L
        (9.6/56000)]; % mol/L

elseif z >= 1 && z <= 25
    u0=[(2.854e-5)*1e8 % mol/L
        (203.3/56000) % mol/L
        (7.4/56000)]; % mol/L

else
    u0=[(2.154e-4)*1e8 % mol/L
        ((0.0138*z^2 - 1.7511*z + 93.5)/56000) % mol/L
        (0.0138*z^2 - 1.7511*z + 93.5)/56000]; % mol/L

end
end

```

---

```

=
function [ pu,qu,pd,qd ] = morozinicc( zu,uu,zd,ud,t )
%SOLO - CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA CONTAMINANTES

pu = [0
      0
      0
      0];

qu = [1
      1
      1
      1];

pd = [0
      0
      0
      0];

qd = [1
      1
      1
      1];

end

```

---

```

function [ c,f,s ] = morozini( z,t,u,dudz )

%ORDEM SIMULAÇÃO DA MODELAGEM DOS CONTAMINANTES: Ch;CF2;CF3;Csu
global R1 R2 R3
if z <= 25
    uz = 1.142*60*24; % dm*dia^(-1)
    Ez = 17.32*60*24; % dm^2*dia^(-1)
else
    uz = 3.59*60*24; % dm*dia^(-1)
    Ez = 19.46*60*24; % dm^2*dia^(-1)
end

k1 = 5.458e-7; %mol/(L.dia)

```

```

k2 = 1.25*24e-14; %mol^2*L^3/(mg.dia)
k3 = 1.37*24e-35; %L/(mg.dia)
OD = 5; %mg/L
kn = 0.0963*60*24; % dia^(-1)
km = 0.0247*60*24*56000; %L/(mol.d)
kq = 0.0247*60*24; %d^(-1)

c = [R1
      R2
      R3];

f = [Ez*dudz(1)
      Ez*dudz(2)
      Ez*dudz(3)];

%Condições das reações químicas, em função do pH

if dudz(1)<=10^-8%pH >8,0
    s = [-uz*dudz(1) + k1- k2*dudz(2)*OD/dudz(1)^2
          -uz*dudz(2) + k1 - k2*dudz(2)*OD/dudz(1)^2 - km*dudz(2)
          -uz*dudz(3) + k2*dudz(2)*OD/dudz(1)^2];

elseif 10^-8<dudz(1)<=10^-3.5 % 3.5<=pH<=8,0

    s = [-uz*dudz(1) + k1 - k2*dudz(2)*OD./dudz(1)^2 - kn*dudz(1)
          -uz*dudz(2) + k1 - k2*dudz(2)*OD./dudz(1)^2
          -uz*dudz(3) + k2*dudz(2)*OD/dudz(1)^2 - kq*dudz(3)];

else %pH<3.5
    s = [-uz*dudz(1) - k3*dudz(2)*OD - kn*dudz(1)
          -uz*dudz(2) - k3*dudz(2)*OD
          -uz*dudz(3) + k3*dudz(2)*OD];

end



---


clear
clc
close all

global R1 R2 R3
% Fatores de retardo
R1 = 4e4;
R2 = 10e4;
R3 = 12e4;

% Tempo de modelagem
tf = 900; % dias
% Malha computacional
nz = 200;
nt = 200;
z = linspace(0,150,nz);
t = linspace(0,tf,nt);

m = 0;

```

```

sol = pdepe(m,@morozini,@morozinici,@morozinicc,z,t);
Ch = sol(:,:,1)/1e8;
CF2 = sol(:,:,2)*56000;
CF3 = sol(:,:,3)*56000;

figure
surf(z,t,Ch,'FaceColor','interp','EdgeColor','none','FaceLighting','phong'
)
title('Solo Neutralizado')
xlabel('Profundidade z (dm)')
ylabel('Tempo t (dias)')
zlabel('C_H (mol/L)')
colorbar

pH = -log10(Ch);
figure
surf(z,t,pH,'FaceColor','interp','EdgeColor','none','FaceLighting','phong'
)
title('Solo Neutralizado')
xlabel('Profundidade z (dm)')
ylabel('Tempo t (dias)')
zlabel('pH')
colorbar

%=====
figure
surf(z,t,CF2,'FaceColor','interp','EdgeColor','none','FaceLighting','phong'
)
title('Solo Neutralizado')
xlabel('Profundidade L (m)')
ylabel('Tempo t (dias)')
zlabel('Ferro(II) (mg/L)')
colorbar

%=====

figure
surf(z,t,CF3,'FaceColor','interp','EdgeColor','none','FaceLighting','phong'
)
title('Solo Neutralizado')
xlabel('Profundidade z (dm)')
ylabel('Tempo t (dias)')
zlabel('Ferro(III) (mg/L)')
colorbar

```

**APÊNDECE 5 - Código de programação de modelagem da Lagoa 4 neutralizada**

```

function [ u0 ] = morozinici( z )

%CONDIÇÕES INICIAS NOS COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS (LAGOA 4)/CAMPO MOROZINI
if z <= 200
    u0 =[(0.0011)*1e8 % mol/L
        (22.8/56000) % mol/L
        (4.55/56000)]; % mol/L

else
    u0=[(0.000158)*1e8 % mol/L
        (193/56000) % mol/L
        (4.76/56000)]; % mol/L
end
end

```

```

=====
=
function [ pu,qu,pd,qd ] = morozinicc( zu,uu,zd,ud,t )
%SOLO - CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA CONTAMINANTES

pu = [0
      0
      0
      0];

qu = [1
      1
      1
      1];

pd = [0
      0
      0
      0];

qd = [1
      1
      1
      1];

end

```

```

=====
function [ c,f,s ] = morozini( z,t,u,dudz )
%ORDEM SIMILAÇÃO DA MODELAGEM DOS CONTAMINANTES: Ch;CF2;CF3;Csu
global R1 R2 R3
uz = (20.88)*24;% m*dia^(-1)
Ez = (1297.3*24);% m^2*dia^(-1)

k1 = 5.458e-7; %mol/(L.dia)
k2 = 1.25*24e-14; %mol^2*L^3/(mg.dia)
k3 = 1.37*24e-35; %L/(mg.dia)
OD = 5; %5mg/L

c = [R1
     R2
     R3];
f = [Ez*dudz(1)
     Ez*dudz(2)
     Ez*dudz(3)];

```

```

%Condições das reações químicas, em função do pH

if dudz(1) <= 10^-8 %pH > 8,0
    s = [-uz*dudz(1) + k1 - k2*dudz(2)*OD/dudz(1)^2
        -uz*dudz(2) + k1 - k2*dudz(2)*OD/dudz(1)^2 - km*dudz(2)
        -uz*dudz(3) + k2*dudz(2)*OD/dudz(1)^2];

elseif 10^-8 < dudz(1) <= 10^-3.5 % 3.5 <= pH <= 8,0

    s = [-uz*dudz(1) + k1 - k2*dudz(2)*OD./dudz(1)^2 - kn*dudz(1)
        -uz*dudz(2) + k1 - k2*dudz(2)*OD./dudz(1)^2
        -uz*dudz(3) + k2*dudz(2)*OD/dudz(1)^2 - kq*dudz(3)];

else %pH < 3.5
    s = [-uz*dudz(1) - k3*dudz(2)*OD - kn*dudz(1)
        -uz*dudz(2) - k3*dudz(2)*OD
        -uz*dudz(3) + k3*dudz(2)*OD];

end

clear
clc
close all

global R1 R2 R3
% Fatores de retardo
R1 = 2e3;
R2 = 1e3;
R3 = 1e3;

% Tempo de modelagem
tf = 900; % dias
% Malha computacional
nz = 300;
nt = 200;

z = linspace(0, 600, nz);
t = linspace(0, tf, nt);
m = 0;

sol = pdepe(m, @morozini, @morozinici, @morozinicc, z, t);
Ch = sol(:, :, 1) / 1e8;
CF2 = sol(:, :, 2) * 56000;
CF3 = sol(:, :, 3) * 56000;

figure
surf(z, t, Ch, 'FaceColor', 'interp', 'EdgeColor', 'none', 'FaceLighting', 'phong'
)
title('Lagoa 4')
xlabel('Distância L(m)')
ylabel('Tempo t(dias)')
zlabel('C_H(mol/L)')
colorbar
pH = -log10(Ch);
figure

```

```
surf(z,t,pH,'FaceColor','interp','EdgeColor','none','FaceLighting','phong'
)
title('Lagoa 4')
xlabel(' Distância L (m)')
ylabel('Tempo t (dias)')
zlabel('pH')
colorbar

%=====

figure
surf(z,t,CF2,'FaceColor','interp','EdgeColor','none','FaceLighting','phong
')
title('Lagoa 4')
xlabel('Distância L (m)')
ylabel('Tempo t (dias)')
zlabel('Ferro(II) (mg/L)')
colorbar

%=====

figure
surf(z,t,CF3,'FaceColor','interp','EdgeColor','none','FaceLighting','phong
')
title(' Lagoa 4')
xlabel(' Distância L (m)')
ylabel('Tempo t (dias)')
zlabel('Ferro(III) (mg/L)')
colorbar
```

**ANEXO 1 – Dados da sétima campanha de monitoramento da Lagoa 4**



### Condições físico-químicas de qualidade da água nas lagoas do Campo Morozini. Dados relativos à sétima campanha de monitoramento

Indicadores de Qualidade	Estações de monitoramento - Ambientes Lênticos														
	Lagoa 1			Lagoa 2			Lagoa 3			Lagoa 4.1			Lagoa 4.2		
	s	m	f	s	m	f	s	m	f	s	m	f	s	m	f
Profundidade da Lagoa (m)	6,30			6,60			8,60			7,80			10,80		
Transparência de Secchi (m)	1,60			2,50			1,70			5,90			5,90		
Nível d'água régua (cm)	54			55			56			56			56		
Temperatura do ar (°C)	30,0	30,0	30,0	31,0	31,0	31,0	28,0	28,0	28,0	32,0	32,0	32,0	32,0	32,0	21,0
Temperatura da água (°C)	25,5	24,0	23,0	25,5	24,0	22,5	26,0	25,0	24,0	25,0	23,5	22,5	25,0	23,0	22,0
pH (19,5°C)	6,7	6,7	3,6	7,0	6,3	6,4	6,9	6,6	6,1	3,0	3,0	2,9	3,0	3,0	3,8
Potencial Redox (mV)	277,4	266,5	262,2	164,0	158,0	105,0	183,4	159,4	-9,1	508,8	519,8	479,2	509,6	514	110,8
Condutividade (mS.cm <sup>-1</sup> )	0,049	0,047	0,048	0,553	0,720	0,746	0,388	0,393	0,774	1,582	1,552	1,935	1,588	1,529	2,590
Acidez Total (mg.L <sup>-1</sup> )	5,8	6,3	9,1	9,6	48,2	63,6	5,3	5,3	86,7	374,2	379,5	768,1	327,8	388,6	1.401,40
Alcalinidade Total (mg.L <sup>-1</sup> )	12,1	13	13	34,4	60,5	65,1	27,9	27,9	29,8	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
DBO (mg.L <sup>-1</sup> )	<1	nm	nm	<1	nm	nm	<1	nm	nm	1	nm	nm	1	nm	nm
Fósforo Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01
Alumínio Total (mg.L <sup>-1</sup> )	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	36,9	39,4	63,1	40	38,6	52,4
Cálcio (mg.L <sup>-1</sup> )	2,73	3,18	2,81	108,98	154,23	160,14	54,05	53,99	134,84	192,6	188,45	217,11	191,5	187,37	296,99
Chumbo (mg.L <sup>-1</sup> )	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Cromo Total (mg.L <sup>-1</sup> )	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Ferro Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,34	0,4	0,59	0,45	1,72	6,31	0,16	0,17	14,52	8,23	8,12	65,70	8,43	8,21	580,44
Ferro II	0,1	0,2	0,2	0,2	0,6	6,3	<0,1	<0,1	14,5	1,8	0,9	65,7	1,6	0,8	580,4

Indicadores de Qualidade (mg.L <sup>-1</sup> )	Estações de monitoramento - Ambientes Lênticos														
	Lagoa 1			Lagoa 2			Lagoa 3			Lagoa 4.1			Lagoa 4.2		
	s	m	f	s	m	f	s	m	f	s	m	f	s	m	f
Ferro III (mg.L <sup>-1</sup> )	0,24	0,2	0,39	0,25	1,12	<0,02	0,16	0,17	0,02	6,43	7,22	<0,02	6,83	7,41	0,04
Magnésio (mg.L <sup>-1</sup> )	1,45	1,45	1,42	17,92	24,60	25,32	11,44	11,4	23,71	36,62	35,77	39,2	35,46	35,32	54,52
Manganês Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,22	0,27	0,50	3,14	7,53	7,99	1,09	1,10	6,04	10,06	10,11	12,53	10,31	9,99	19,96
Nitrogênio Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,5	0,3	0,4	0,1	0,3	0,2	0,5	0,4	0,7	0,7	0,3	0,9	0,6	2,5	4,5
Oxigênio Dissolvido (mg.L <sup>-1</sup> )	7,5	2,4	2,4	6,6	2	2	6	5,2	2,7	6,3	5,7	1,2	6,2	4,6	1,1
Sólidos Dissolv. Totais (mg.L <sup>-1</sup> )	28	32	58	506	759	783	312	317	748	1.572	1.514	2.203	1.605	1.577	4115
Sólidos Susp. Totais (mg.L <sup>-1</sup> )	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	23	<10	<10	23	10	<10	<10
Sólidos Totais (mg.L <sup>-1</sup> )	28	32	30	506	759	783	312	317	771	1.572	1.514	2.226	1.605	1.577	4.115
Sulfatos (mg.L <sup>-1</sup> )	<10	<10	<10	346	430	483	189	188	498	990	983	1.384	997	1.009	2.354
Sulfeto (mg.L <sup>-1</sup> )	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	2,7
Coli Totais (NMP.100mL <sup>-1</sup> )	40	nm	nm	13	nm	nm	49	nm	nm	aus	nm	nm	aus	nm	nm
Coli Fecais (NMP.100mL <sup>-1</sup> )	11	nm	nm	4,5	nm	nm	7,8	nm	nm	aus	nm	nm	aus	nm	nm
Bac.Ferroxidantes (NMP.100mL <sup>-1</sup> )	>1600000	>1600000	>1600000	>1600000	>1600000	>1600000	>1600000	>1600000	93	aus	aus	14000	180000	aus	3300
Bac. sulfatorredu-to- ras (NMP.100mL <sup>-1</sup> )	3300	70000	1300	220	1300	1100	3300	1300	22000	7800	45	78	20	78	490

Onde: nm = Parâmetro não monitorado; NMP = Número mais provável; aus = Ausência; S = Superfície; M = Meio; F = Fundo.

**ANEXO 2 – Dados de drenagem da Lagoa 4 no campo Morozini**

Dados de qualidade na drenagem da Lagoa 4 (AR11) obtidos entre 1993 e 2011.

Data Coleta	Responsável Campanha	pH	Acidez mg.L <sup>-1</sup>	Sulfatos mg.L <sup>-1</sup>	Ferro Total mg.L <sup>-1</sup>	Manganês mg.L <sup>-1</sup>	Vazão L.s <sup>-1</sup>
23/03/1993	CSN	2,5	1241	3823	60,9	5,2	nm
15/03/1994	CSN	2,6	1224	538	51,4	36,3	nm
26/02/1997	JICA	3,0	657	607	67,0	3,0	20,0
19/03/1997	JICA	3,0	981	1395	152,9	4,6	21,0
08/09/1997	JICA	2,9	2634	1534	268,8	8,5	15,0
07/08/2000	CSN	2,9	786	1657	57,5	19,0	nm
16/04/2002	IPAT/UNESC (2003)	2,7	760	na	na	na	10,8
18/06/2002	IPAT/UNESC (2003)	2,9	609	1480	42,0	15,8	51,3
08/08/2002	IPAT/UNESC (2003)	3,1	804	1455	57,4	na	7,9
03/01/2003	IPAT/UNESC (2003)	2,8	920	na	na	18,6	13,7
24/02/2003	IPAT/UNESC (2003)	2,8	799	1625	na	na	21,9
18/03/2008	GTA (2008)	2,8	827	1293	38,26	16,73	25,3
22/07/2008	1ª campanha	2,8	632	1424	58,24	14,32	19,0
24/09/2008	GTA (2008)	3,0	608	1374	32,44	9,82	22,9
02/12/2008	2ª campanha	2,8	406	735	14,58	11,67	46,0
11/03/2009	GTA (2009)	3,0	370	523	15,72	8,51	99,1
06/05/2009	3ª campanha	2,8	239	1072	25,60	12,72	25,0
15/10/2009	4ª campanha	2,9	314	875	11,10	9,57	40,0
20/04/2010	5ª campanha	3,0	365	1286	8,78	12,39	36,0
26/10/2010	6ª campanha	3,1	445	1012	6,92	9,77	11
18/04/2011	7ª campanha	3,0	317	1019	6,73	9,82	13,0

nm: não medido; GTA: Grupo Técnico de Assessoramento da ACP 2000.72.04.002543-9/SC.

### **ANEXO 3 – Composição química dos sedimentos**

**Conteúdo de metais total e extraível no sedimento das lagoas localizadas no Campo Morozini. Porcentagem com base no peso seco e em partes por milhão (mg.kg<sup>-1</sup>)**

Lagoa	pH	Ferro		Manganês		Alumínio		Cálcio		Magnésio	
		Total %bs	Extraível %bs	Total %bs	Extraível %bs	Total %bs	Extraível %bs	Total %bs	Extraível %bs	Total %bs	Extraível %bs
L1	6,80	4,47	0,25	0,03	0,03	4,10	<0,01	0,04	0,04	0,19	0,02
L2	6,30	22,85	0,09	0,04	0,01	7,49	<0,01	0,60	0,36	0,11	0,04
L3	6,50	3,51	0,06	0,05	0,02	2,28	<0,01	1,66	0,20	0,96	0,05
L4.1	5,50	6,11	0,15	0,01	<0,01	2,13	0,04	0,08	0,08	0,09	0,01
L4.2	5,50	5,46	0,21	0,01	<0,01	1,73	0,04	0,08	0,08	0,06	0,01

Lagoa	pH	Ferro		Manganês		Alumínio		Cálcio		Magnésio	
		Total mg.kg <sup>-1</sup>	Extraível mg.kg <sup>-1</sup>	Total mg.kg <sup>-1</sup>	Extraível mg.kg <sup>-1</sup>	Total mg.kg <sup>-1</sup>	Extraível mg.kg <sup>-1</sup>	Total mg.kg <sup>-1</sup>	Extraível mg.kg <sup>-1</sup>	Total mg.kg <sup>-1</sup>	Extraível mg.kg <sup>-1</sup>
L1	6,80	44700	2500	300	300	41000	<100	400	400	1900	200
L2	6,30	228500	900	400	100	74900	<100	6000	3600	1100	400
L3	6,50	35100	600	500	200	22800	<10	16600	2000	9600	500
L4.1	5,50	61100	1500	100	<100	21300	400	800	800	900	100
L4.2	5,50	54600	2100	100	<100	17300	400	800	800	600	100

**ANEXO 4 – Dados do monitoramento dos Piezômetros, margem direita da Lagoa 4**

**Condição das águas subterrâneas durante a 7ª campanha de monitoramento do Campo Morozini nos poços de monitoramento localizados na margem direita (MD) do alinhamento das Lagoas 1, 2, 3 e 4, considerando-se o direcionamento do fluxo superficial**

Parâmetro	PM01	PM05	PM06	PM07	PM08	PM09	PM10	PM12	PM13	PM14	PM15	PM20	PM21	PM22
N.E. antes da Purga (m)	4,8	s/a	3,1	D	5,2	s/a	6,5	5,9	6,2	1,4	13,9	10,6	4,2	3,4
N.E. antes da Coleta (m)	5,0	s/a	3,2	D	5,4	s/a	6,6	6,1	6,3	1,6	14,0	10,9	4,3	3,6
Temperatura do Ar (°C)	28,5	s/a	28,5	D	28,5	s/a	28,5	30,0	30,0	28,5	28,5	30,0	28,5	28,5
Temperatura da Água (°C)	25,0	s/a	25,0	D	25,0	s/a	24,5	23,0	24,5	25,0	24,0	22,0	25,0	25,0
pH	5,2	s/a	4,2	D	3,8	s/a	2,9	2,9	3,8	3,8	6,8	3,5	3,7	4,0
Potencial Redox (mV)	254,4	s/a	381,8	D	416,6	s/a	390,1	410,5	284,2	440,3	264,8	330,1	332,3	334,3
Condutividade (mS.cm <sup>-1</sup> )	0,052	s/a	0,062	D	0,241	s/a	2270	1522	1090	0,315	0,358	1361	0,724	0,29
Acidez Total (mg.L <sup>-1</sup> )	61,7	s/a	74,6	D	127,6	s/a	1205,7	512,2	450,6	85,3	27,5	805,2	326	175,3
Alcalinidade Total (mg.L <sup>-1</sup> )	9,3	s/a	<0,5	D	<0,5	s/a	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	89,3	<0,5	<0,5	<0,5
Alumínio Total (mg.L <sup>-1</sup> )	<0,1	s/a	0,8	D	12,9	s/a	116,4	42,2	11,4	8,6	<0,1	79,2	16,6	8,6
Alumínio Solúvel (mg.L <sup>-1</sup> )	<0,1	s/a	0,7	D	12,7	s/a	116	40	11,4	8,2	<0,1	79,2	16,5	8,4
Cromo Total (mg.L <sup>-1</sup> )	<0,02	s/a	<0,02	D	<0,02	s/a	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Cromo Solúvel (mg.L <sup>-1</sup> )	<0,02	s/a	<0,02	D	<0,02	s/a	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Ferro Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,11	s/a	0,09	D	0,23	s/a	189,51	101,08	198,81	2,92	0,98	159,05	73,81	19,73
Ferro Solúvel (mg.L <sup>-1</sup> )	<0,02	s/a	<0,02	D	0,1	s/a	181,7	99,23	198,8	1,96	0,34	159,01	73,81	19,59
Manganês Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,04	s/a	0,03	D	0,09	s/a	9,82	10,3	8,73	1,48	0,17	15,17	3,01	1,47
Manganês Solúvel (mg.L <sup>-1</sup> )	0,04	s/a	0,03	D	0,09	s/a	9,55	10,14	8,73	1,48	0,15	15,17	3,01	1,47
Sólidos Dissolvidos (mg.L <sup>-1</sup> )	56	s/a	56	D	178	s/a	2589	1271	1.138	231	284	1676	695	229
Sulfatos (mg.L <sup>-1</sup> )	<10	s/a	<10	D	108	s/a	1576	869	535	121	80	1076	370	126

N.E. Nível Estático;

D: poço destruído;

s/a: não havia água no período da coleta.



**ANEXO 5–Dados do monitoramento dos Piezômetros, margem esquerda da Lagoa 4**

**Condição das águas subterrâneas durante a 7ª campanha de monitoramento do Campo Morozini nos poços de monitoramento localizados na margem esquerda (ME) do alinhamento das Lagoas 1, 2, 3 e 4, considerando-se o direcionamento do fluxo superficial**

Parâmetro	PM04	PM16	PM17	PM18	PM19	PM24	PM26	PM27
N.E. antes da Purga (m)	10,6	8,7	2,8	5,4	D	s/a	2,8	17,7
N.E. antes da Coleta (m)	10,8	9,0	2,8	5,4	D	s/a	2,9	17,0
Temperatura do Ar (°C)	30,0	30,0	28,0	26,0	D	s/a	30,0	30,0
Temperatura da Água (°C)	22,5	23,0	23,0	23,0	D	s/a	24,0	21,0
pH	6,2	3,4	5,2	4,5	D	s/a	3,5	3,3
Potencial Redox (mV)	80	332,6	197,7	336,1	D	s/a	366	350,4
Condutividade (mS.cm <sup>-1</sup> )	1434	0,906	0,748	1622	D	s/a	0,484	1,759
Acidez Total (mg.L <sup>-1</sup> )	430,3	246,4	138	893	D	s/a	198	617,8
Alcalinidade Total (mg.L <sup>-1</sup> )	36,3	<0,5	6,5	<0,5	D	s/a	<0,5	<0,5
Alumínio Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,3	10,6	2,9	57	D	s/a	12,8	73,3
Alumínio Solúvel (mg.L <sup>-1</sup> )	<0,1	10	0,7	57	D	s/a	12,8	70,6
Cromo Total (mg.L <sup>-1</sup> )	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	D	s/a	<0,02	<0,02
Cromo Solúvel (mg.L <sup>-1</sup> )	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	D	s/a	<0,02	<0,02
Ferro Total (mg.L <sup>-1</sup> )	211,69	59,71	43,47	300,46	D	s/a	42,65	61,4
Ferro Solúvel (mg.L <sup>-1</sup> )	211,63	59,71	43,47	300,4	D	s/a	42,65	61,38
Manganês Total (mg.L <sup>-1</sup> )	7,66	16,5	6,88	17,28	D	s/a	0,25	36,85
Manganês Solúvel (mg.L <sup>-1</sup> )	7,66	16,48	6,85	17,28	D	s/a	0,25	36,85
Sólidos Dissolvidos (mg.L <sup>-1</sup> )	1897	814	727	3073	D	s/a	371	1820
Sulfatos (mg.L <sup>-1</sup> )	1174	466	442	1355	D	s/a	101	1447

N.E. Nivel Estático;

D: poço destruído;

s/a: não havia água no período da coleta

**ANEXO 6 – Mapa de localização do campo Morozini**

