



RENATA DILLENBURG - VOSS

**CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA BARRO BRANCO
E DE SEUS EFLUENTES EM DUAS MINAS DE CARVÃO DE
SANTA CATARINA**

Porto Alegre, 2011

RENATA DILLENBURG - VOSS

**CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA BARRO BRANCO
E DE SEUS EFLUENTES EM DUAS MINAS DE CARVÃO DE
SANTA CATARINA**

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Apresentado na forma de monografia, junto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau de Geólogo.

Orientadores: Prof. Dr. Wolfgang Dieter Kalkreuth
Profa. Dra. Teresinha Guerra

Porto Alegre, 2011

Dillenburg-Voss, Renata

Caracterização da camada Barro Branco e de seus efluentes
em duas minas de carvão de Santa Catarina. /

Renata Dillenburg Voss - Porto Alegre : IGEO/UFRGS, 2011.

[129 f]. il.

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia. –
Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de
Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2011.

Orientação: Prof. Dr. Wolfgang Dieter Kalkreuth
Prof^a. Dr^a. Teresinha Guerra

1. Jazida sul-catarinense. 2. Camada de carvão Barro Branco.
3. Água do efluente de minas. I. Título.

Catálogo na Publicação
Biblioteca Geociências - UFRGS
Miriam Alves CRB 10/1947

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS DEPARTAMENTO DE
GEOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso **CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA BARRO BRANCO E DE SEUS EFLUENTES EM DUAS MINAS DE CARVÃO DE SANTA CATARINA**, elaborado por RENATA DILLENBURG VOSS, como requisito parcial para obtenção do grau de Geólogo.

Comissão examinadora:

Profa. Dra. Maria Lidia Medeiros Vignol-Lelarge

Doutoranda Janaína Hugo Levandowski

Comissão dos projetos temáticos:

Prof. Dr. Norberto Dani Prof.

Dr. Rualdo Menegat Prof. Dr.

Marcus V. D. Remus

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, por terem me educado no caminho do bem, por terem me dado chances e me incentivado a sempre buscar o melhor de mim, especialmente me incentivando e me dando condições de estudar, e por terem me apoiado na maioria das decisões que tomei até hoje.

Agradeço a toda minha família, por terem me ajudado de terem sido parte tão importante da minha vida, da minha história até hoje, e ainda por terem me ajudado no que precisei quando me mudei para Porto Alegre. Agradeço em especial à minha vó Loiva, por toda a convivência e conhecimento passado e à vó Alice, por me incentivar à leitura desde cedo. Agradeço à minha irmã Cibele, pela boa (apesar das diferenças!) convivência da infância e por ter me dado uma sobrinha tão querida e amada, a Sabine, que é a alegria da família!

Às minhas amigas Sissa, Fê e Mí (duas primas loucas!) pelas festas e encontros que sempre foram uma alegria na minha vida. Adoro vocês! E em especial à Sissa, por ter sido parte importante na minha escolha de prestar vestibular na UFRGS e por ter sido uma colega de apartamento (e amiga, mais que tudo) tão especial durante 1 ano e 2 meses, logo quando nos mudamos para Porto Alegre, iniciando uma vida totalmente nova juntas! Ao Duda, meu agradecimento pelos programas divertidos e regados à sinuca e boas conversas!!

A todos os meus amigos da Escola Técnica Estadual Visconde de São Leopoldo, onde tive tantas experiências boas e fiz amigos pra vida toda, onde o professor Atos sempre era um exemplo de dedicação aos estudos, onde o professor Illi me introduziu à pesquisa e às feiras de projetos com o projeto Marrequinha II e onde a geóloga e professora Vera serviu de inspiração à escolha da minha profissão! Em especial, um agradecimento pela amizade da Carlota, da Dedé, da Nize, da Mari, do Renan, da Alemoa, da Fafá, do Jones e de tantos outros bons amigos que estão até sendo um pouco injustiçados por não terem os nomes citados aqui.

À família do meu namorado, em especial aos seus pais, Fifa e Miro, agradeço por tudo que fizeram por nós dois durante esses anos.

Aos meus colegas Adriano, Gustavo, Jaques, Karine, Saulo e à Prí, agradeço pela amizade que construímos e bons momentos que tivemos e por todas as

experiências que encaramos juntos! E à Pri um agradecimento especial por ter sido minha eterna colega de bolsa!!

Agradeço aos meus orientadores, professor Kalkreuth e professora Teresinha, por terem abraçado comigo esse projeto, por toda a assistência prestada e pela paciência que tiveram nesse um ano e meio.

Aos queridos colegas do Laboratório de Carvão, pelas boas risadas e por me aturarem e me ajudarem, até nos meus momentos mais estressantes do período do projeto temático (eu sei que não deve ter sido fácil!!). Em e special à Jana, ao Rodrigo e ao Maiquel, por terem me acompanhado no campo e por tê-lo feito mais divertido! E à Carol e Rodrigo, por terem sempre me quebrado todos os galhos, e troncos e árvores inteiras quando eu precisei!! E aos demais colegas de laboratório, que de uma forma ou outra foram importantes ao longo desses anos, Adriano, GustavoS (Garcia e Simão), Marleny, Tânia, Josi e Ismael.

Aos motoristas Armando e Claudinho, pela parceria nos campos, e ao Adalto, que sempre nos aturava na Brasinca!

Aos professores do IGeo Lídia e Ari, pelas dúvidas esclarecidas e ainda pelos aparelhos emprestados pela professora Lídia.

Aos técnicos de laboratório Simone e Fabrina (do Instituto de Química), Ronaldo (do Laboratório de Gequímica do CPGq), Mariana (do LGI do IGeo) e ao Eduardo (o Duda, da Ecologia), pelas dúvidas esclarecidas, material emprestado e/ou pela paciência em me ajudar quando precisei! À colega Susan, pelas dúvidas esclarecidas e dicas.

Às carboníferas Belluno e Criciúma, por permitirem a realização das amostragens e disponibilizarem seu espaço e funcionários, e em especial ao engenheiro Clederson Salvaro Brolessi, da C. Belluno, e à química Priscila dos Reis Martins Barbosa, da C. Criciúma, pela atenção prestada durante e após os campos.

Ao amigo (e vizinho!) Gustavo Cunha, pela amizade e pelas caronas.

E a todos aqueles que eu não citei aqui, mas que foram e são importantes na minha vida, na minha eterna construção!

E por último e em especial, ao meu namorado, companheiro e, mais importante, amigo, Luciano (vulgo Marquitto!), por esses 5 anos, que têm sido tão felizes, e por me ensinar constantemente que as coisas podem dar certo, que tudo sempre pode melhorar e por tudo mais que venho aprendendo com ele! Não há palavras que façam jus a tudo que tu representa na minha vida!

“Nada é verdadeiramente aprendido
enquanto não é vivido.

[...]

A sabedoria em seu interior é como uma centelha que,
uma vez acesa, nunca pode se extinguir.”

(Deepak Chopra)

RESUMO

Importantes depósitos de carvões permianos ocorrem na região sul do Brasil, associados à Formação Rio Bonito, da Bacia do Paraná. Apesar dos benefícios econômicos do carvão, sua exploração pode causar impactos ao meio ambiente, principalmente sobre os recursos hídricos. Este trabalho tem por objetivo a análise das características petrográficas e geoquímicas do carvão bruto e suas variações dentro da camada Barro Branco (Banco, Quadração e Forro), do beneficiado e do rejeito e as características hidrogequímicas da água do efluente das minas Verdinho e Morrozini da Jazida Sul -Catarinense. A amostragem da camada foi realizada com o método tipo canal, nos três intervalos, além da coleta de carvão beneficiado e rejeito. A água de efluente das minas foi coletada antes e depois de tratamento. Os resultados petrográficos indicaram o valor médio de 0,79% Rrandom da reflectância da vitrinita na mina Verdinho e de 1,74% Rrandom na mina Morrozini, o que classifica o carvão da camada Barro Branco segundo o *rank* como betuminoso alto volátil A e betuminoso baixo volátil, respectivamente. A análise de macerais mostra predominância de vitrinita e argilominerais. Os resultados de análise imediata indicaram significativa variação entre os intervalos da camada e entre beneficiado e rejeito e pouca variação entre as minas. A análise mineralógica semiquantitativa por DRX identificaram quartzo, caulinita, illita e pirita como os minerais mais abundantes e os elementos -traço mais abundantes foram Cr, Mn, Ni, V e Zn. O carvão da camada na mina Verdinho apresentou maiores concentrações para os elementos As, Cr, Li, Mn, Ni, Pb e Zn. O carvão da camada na mina Morrozini apresentou as maiores concentrações de Co, Cu, Mo e V. A camada de carvão Barro Branco apresentou variações composicionais tanto regionalmente, de uma mina para outra, como entre os intervalos da camada, para todos os parâmetros analisados, em maior ou menor intensidade de acordo com o parâmetro. A água do efluente das minas antes do tratamento apresentou baixo pH e altos teores de condutividade, ORP, MPS, sulfato, Fe e Al. Entre os elementos-traço estudados o Br, Li, Mn, Ni, P, Sr e Zn se destacam pelos elevados valores. Após o tratamento do efluente da mina, verificou-se que há melhoria significativa para a maioria dos parâmetros analisados, mas Al, Li, Mn, P, Sr, sulfato e a condutividade permanecem elevados. Além disso, apesar do tratamento, os teores de sulfato, Al dissolvido, Mn total e dissolvido e P total apresentaram valores acima do estabelecido pela legislação vigente. De acordo com os resultados desse estudo, o tratamento de efluente mais eficiente é o realizado na mina Verdinho, especialmente na redução das concentrações de elementos -traço.

Palavras-Chave: Jazida Sul-Catarinense, camada de carvão Barro Branco, água do efluente de minas.

ABSTRACT

Important coal deposits occur in the southern region of Brazil, associated with the Permian age Rio Bonito Formation, Paraná Basin. Despite the economic advantages of coal use, its exploitation generates environmental impacts, especially on water resources. The present study aims to analyze the petrographic and geochemical characteristics of the Barro Branco coal seam (Banco, Quadração and Forro intervals) collected at two mine sites (Verdinho and Morrozini coal mines, South Santa Catarina coalfield), the beneficiated coal, coal waste and the hydrogeochemical characteristics of the wastewater before and after treatment. Petrographic results indicate an average value of 0.79% Rrandom vitrinite reflectance at Verdinho mine and 1.74% Rrandom vitrinite reflectance in Morrozini mine, that classifies the coal seam according to rank as high volatile bituminous coal A and low volatile bituminous coal, respectively. The maceral analyses show predominance of vitrinite macerals and clay minerals. The proximate analysis results indicate significant variation among seam intervals and between beneficiated and coal waste samples and little variation between the two mine sites. The semi-quantitative mineralogical analysis identified quartz, kaolinite, illite and pyrite as most abundant minerals, and the most abundant trace elements were Cr, Mn, Ni, V and Zn. The Barro Branco coal seam at Verdinho mine showed the highest concentrations for As, Cr, Li, Mn, Ni, Pb and Zn. The Barro Branco coal seam at Morrozini mine showed the highest concentrations of Co, Cu, Mo and V. The Barro Branco coal seam showed compositional variations for all parameters analyzed both regionally, from one mine to the other, as well as among seam intervals. The compositional differences occur in greater or lesser intensity according to the parameter used. The wastewater from the two mines before treatment showed low pH and high levels of conductivity, Eh, suspended particulate matter, sulfate, Fe and Al. Among the studied trace elements Br, Li, Mn, Ni, P, Sr and Zn are characterized by high concentrations. After wastewater treatment, it was found that there is significant improvement for most analyzed parameters, except for Al, Li, Mn, P, Sr, sulfate and conductivity, that remain high. Furthermore, despite the waste water treatment, the levels of sulfate, dissolved Al, total and dissolved Mn and total P showed levels above the currently established legislation. According to the results of the present study, the most efficient treatment is performed at the Verdinho mine, especially in reducing the trace element concentrations.

Keywords: South Santa Catarina coalfield, Barro Branco coal seam, wastewater from mines.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: A) localização da Bacia do Paraná; B) localização das jazidas de carvão no Rio Grande do Sul e Santa Catarina e C) localização das minas a serem estudadas: 1= Morrozini; 2=Mina Verdinho. C. Belluno= Carbonifera Belluno LTDA. C. Criciúma= Carbonífera Criciúma S.A. Fonte: Kalkreuth <i>et al.</i> , 2010, modificado. .31	
Figura 2: Recorte da carta geológica da folha Criciúma 1:250.000. Marcações (quadrados vermelhos) demarcam a região de entorno das duas minas do estudo. Fonte: Silva, Leites & Caruso, 2000a, modificado. 32	32
Figura 3: Carta estratigráfica da Bacia do Paraná, com destaque para as formações aflorantes na área (em vermelho) e a Formação Rio Bonito (em amarelo), portadora das camadas de carvão. Fonte: Milani <i>et al.</i> , 2007, modificado. 35	35
Figura 4: Colunas litológicas da camada Barro Branco levantada nas minas Verdinho e Morrozini. 40	40
Figura 5: Coleta de carvão na Mina Verdinho. A) entrada da mina, por elevador; B) coleta de carvão na camada; C) camada de carvão Barro Branco, onde foi realizada a amostragem, com intervalos demarcados (Banco, Quadração com siltito Barro Branco e coringa, Forro); D) coleta de carvão beneficiado; E) coleta de rejeito.42	42
Figura 6: Coleta de carvão na Mina Morrozini. A) entrada da mina subterrânea; B) camada Barro Branco, onde foi realizada amostragem. 43	43
Figura 7: Coleta de água na Mina Morrozini. A) local de coleta do ponto 13, na entrada da mina; B) amostragem e medições ponto 13; C) vista dos tanques do sistema de tratamento de água, com detalhe para o local de coleta do ponto 14; D) amostragem e medições do ponto 14. 44	44
Figura 8: Amostragem de água na Mina Verdinho. A) saída de água de subsolo da mina, indicada pela flecha, ponto de coleta 07; B) amostragem de água no ponto 07; C) bacia biológica de tratamento <i>wetland</i> , ponto de coleta 06; D) amostragem de água no ponto 06. 45	45
Figura 9: Preparação amostras em laboratório da Mina Verdinho, no fim do dia 27 de abril. A) filtragem de amostras com auxílio de holder e bomba de vácuo; B) holder; C) acidificação de amostras. 46	46
Figura 10: Preparo de amostras de carvão. A) britador para trituração de amostras; B) moinho para pulverização de amostras de carvão; C) quarteador e peneiras. 49	49
Figura 11: Fluxograma simplificado da preparação de amostras de carvão para análises. 50	50
Figura 12: A) difratômetro <i>BRUKER-AXS-SIEMENS</i> , modelo D5000 do Laboratório de Difractometria de Raios X do Instituto de Geociências da UFRGS ; B) lâminas de vidro com sulco para colocação de amostras para análise. 53	53
Figura 13: A) ponto de confluência; B) separador gás-líquido; C) aparelho ICP-OES Perkin Elmer Optima 2000DV do laboratório. 57	57
Figura 14: A) plug ou seção polida, de 1 polegada de diâmetro; B) poltriz e lixadeira da marca Buehler. 61	61
Figura 15: A) bomba adiabática calorimétrica, com cilindro acoplado; B) detalhe para partes do cilindro. Fonte: IKA – WERKE, 2004, modificado. 63	63
Figura 16: Medidas de reflectância da vitrinita (Rrandom %) das amostras de carvão dos intervalos da camada e do carvão beneficiado das minas. Quad.: intervalo Quadração; Benef.: carvão beneficiado; MC: valor médio da reflectância da vitrinita da camada de carvão das minas Verdinho e Morrozini, SC. 73	73

Figura 17: Diagrama ternário mostrando a composição petrográfica das amostras de carvão (em vol.%) da camada, carvão beneficiado e rejeito de carvão das minas Verdinho e Morrozini, SC.	74
Figura 18: Coluna litológica e variação composicional dos macerais e matéria mineral (vol.%) e reflectância da vitrinita (Rrandom %) nos intervalos da camada de carvão na mina Verdinho, SC.	75
Figura 19: Coluna litológica e variação composicional dos macerais e matéria mineral (vol.%) e reflectância da vitrinita (Rrandom %) nos intervalos da camada de carvão na mina Morrozini, SC.	77
Figura 20: Variação composicional dos macerais, matéria mineral e teor de cinzas nas amostras de carvão da camada, do carvão beneficiado e do rejeito nas minas Verdinho e Morrozini, SC. A) Vitrinita; B) Liptinita; C) Inertinita; D) Matéria mineral e teor de cinza. MM: matéria mineral; Quad.: intervalo Quadração; Benef.: carvão beneficiado; Rej.: rejeito; MC: média da camada; M.: mina.	78
Figura 21: Análise imediata na camada de carvão, no beneficiado e no rejeito. A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini. Quad.: intervalo Quadração; Benef. : carvão beneficiado; Rej.: rejeito; MC: média da camada; MV: matéria volátil; d.a.f: <i>dry, ash free</i> ; CF: carbono fixo.	80
Figura 22: Classificação segundo o percentual de cinzas. Fonte: <i>International Classification of In-Seam Coals</i> (1998), modificado.	81
Figura 23: Variação dos resultados de poder calorífico das amostras. Quad.: intervalo Quadração; Benef.: carvão beneficiado; Rej. : rejeito; MC: média da camada; PC: poder calorífico; d.a.f: <i>dry, ash free</i> – base seca, livre de cinza.	82
Figura 24: Composição e variação de elementos-traço mais abundantes (Cr, Mn, Ni, V e Zn) nos intervalos da camada de carvão, carvão beneficiado (Benef.), rejeito (Rej.) e média da camada em cada mina (MC). A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini.	85
Figura 25: Composição e variação de elementos-traços menos abundantes (As, Co, Cu, Hg, Li, Mo e Pb) analisados nas amostras de carvão nos intervalos da camada de carvão, carvão beneficiado (Benef.) e rejeito (Rej.), e média da camada em cada mina (MC). A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini.	86
Figura 26: Comparação dos teores de elementos-traço menos abundantes (As, Co, Cu, Hg, Li, Mo e Pb) versus os teores de matéria mineral das amostras de carvão dos intervalos da camada, beneficiado e rejeito das minas Verdinho e Morrozini. A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini. MM: matéria mineral; ET's: elementos -traços. ...	88
Figura 27: Comparação dos teores de elementos-traço mais abundantes (Cr, Mn, Ni, V e Zn) versus os teores de matéria mineral das amostras de carvão dos intervalos da camada, beneficiado e rejeito das minas Veridnho e Morozini. A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini. MM: matéria mineral; ET's: elementos -traços.	89
Figura 28: pH da água antes de tratamento (AT) e após tratamento (Ap T). A área demarcada em rosa representa o intervalo de pH aceitável definido para efluentes e classes de água pela legislação (CONAMA, 2005 e 2011; Santa Catarina, 2009). tot: total; dis: dissolvido. A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini.	94
Figura 29: Condutividade, ORP e sulfato da água antes de tratamento (AT), após tratamento (Ap T). A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini.	96
Figura 30: Concentração de Al e Fe, total e dissolvido na água antes de tratamento (AT), após tratamento e valores máximos existentes na legislação. tot: total; dis: dissolvido; Clas.: classe; Eflu.: efluente. A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini.	98
Figura 31: Variações das concentrações de Mn, Sr e Zn, total e dissolvido, nos pontos de amostragem, e valor de referência da legislação para o Mn total e	

dissolvido, classe 3 do CONAMA 357 (2005) para o Mn total e efluente do CONAMA 430 (2011) para o Mn dissolvido. AT: antes de tratamento; Ap T: após tratamento; tot: total; dis: dissolvido; Clas.: classe. A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini.	101
Figura 32: Variações das concentrações de Br, Li, Ni e P, total e dissolvido, nos pontos de amostragem, e valor de referência da legislação para o P total, na classe 3 do CONAMA 357 (2005). AT: antes de tratamento; Ap T: após tratamento; tot: total; dis: dissolvido; Clas.: classe. A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini.	103
Figura 33: Variações das concentrações de B, Co e Cu, total e dissolvido, nos pontos de amostragem. AT: antes de tratamento; Ap T: após tratamento; tot: total; dis: dissolvido. A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini.	104
Figura 34: Variações das concentrações de Be, Cr, U e V, total e dissolvido, nos pontos de amostragem. AT: antes de tratamento; Ap T: após tratamento; tot: total; dis: dissolvido. A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini.	105
Figura 35: Variações das concentrações de As, Cd, Pb e Se, total e dissolvido, nos pontos de amostragem. AT: antes de tratamento; Ap T: após tratamento; tot: total; dis: dissolvido. A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini.	107
Figura 36: Variações das concentrações de Hg, Mo, S e Tl, total e dissolvido, nos pontos de amostragem. AT: antes de tratamento; Ap T: após tratamento; tot: total; dis: dissolvido. A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini.	108
Figura 37: Difratogramas gerados pela análise mineralógica por DRX. A) amostra 11-079; B) amostra 11-080; C) amostra 11-081; D) amostra 11-082; E) amostra 11-083; F) amostra 11-084; G) amostra 11-085; H) amostra 11-086; I) amostra 11-087; J) amostra 11-140.	126
Figura 38: Classificação do rank dos carvões de acordo com a norma norte americana (ASTM). Fonte: Stach, 1982, modificado.	128

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Lista de amostras de carvão e água coletadas nas minas Verdinho e Morrozini.....	47
Quadro 2: Lista de amostras de carvão dos intervalos da camada Barro Branco, carvão beneficiado e rejeito coletadas nas minas Verdinho e Morrozini.	118
Quadro 3: Classificação dos macerais aplicada no estudo. Fonte: Stach, 1982; ICCP, 1995, modificado.	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Limites de detecção para cada elemento analisado nas amostras de carvão, em µg/g.....	54
Tabela 2: Valores máximos estabelecidos pela legislação para composição da água doce, nas classes efluente e classes 1 e 3, por CONAMA 357/2005 e 430/2011 e pela legislação ambiental estadual catarinense - Lei 14675/2009 (Santa Catarina, 2009).	64
Tabela 3: Limites de detecção para cada elemento do pacote analítico do laboratório ACME Labs.	66
Tabela 4: Reflectância da vitrinita (Rrandom%). D.P: desvio padrão; MC: média da camada de carvão das minas Verdinho e Morrozini, SC.	72
Tabela 5: Poder calorífico do carvão das minas Verdinho e Morrozini, SC. Benef.: carvão beneficiado; Rej.: rejeito; PC: poder calorífico; d.a.f: <i>dry, ash free</i> – base seca, livre de cinza; MC: média para a camada.	82
Tabela 6: Resultado da análise semiquantitativa de difratometria de raios X da composição mineralógica do carvão da camada, do beneficiado e do rejeito das minas Verdinho e Morrozini. Quad.: intervalo Quadração; Benef.: carvão beneficiado; Rej.: rejeito. * argilominerais do grupo da caulinita.	83
Tabela 7: Média das concentrações (em µg/g) dos elementos-traço analisados nas amostras de carvão dos intervalos da camada em cada mina e para as duas minas, e comparação com médias da literatura: da camada Barro Branco ((a) Kalkreuth <i>et al.</i> , 2010), de Santa Catarina (SC) ((a) Kalkreuth <i>et al.</i> , 2010), do Rio Grande do Sul (RS) ((b) Kalkreuth <i>et al.</i> , 2006) e dos Estados Unidos (EUA) ((c) Bragg <i>et al.</i> (1997).	90
Tabela 8: Resultados das análises realizadas nas amostras de água. LD: limite de detecção; T: temperatura; Cond.: condutividade; ORP: potencial redox; DQO: demanda química de oxigênio; fil: filtrada; brut: bruta; * limite de quantificação; tot: total; dis: dissolvido.	91
Tabela 9: Resultado da análise de macerais e matéria mineral (em vol.%) das amostras da mina Verdinho. Quadr.: Quadração; Benef.: carvão beneficiado; Rej.: rejeito.	119
Tabela 10: Resultados da análise de macerais e matéria mineral (em vol.%), mina Morrozini. Quadr.: Quadração; Benef.: carvão beneficiado; Rej.: rejeito.	120
Tabela 11: Resultados da análise imediata, em peso %. MC: média da camada; MV: matéria volátil; d.a.f: <i>dry, ash free</i> ; CF: carbono fixo, CB: carvão bruto.	121
Tabela 12: Resultados da análise de Hg nas amostras de carvão, carvão beneficiado e rejeito, realizada por meio de geração de vapor em conjunto com Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP -OES). * limite de detecção do método.	126
Tabela 13: Resultados da análise de elementos-traços nas amostras de carvão, carvão beneficiado e rejeito, realizadas por ICP-AES, incluindo Hg, analisado por geração de vapor em conjunto com ICP -OES. * limite de detecção do método. Interv.: intervalo; Quad.: intervalo Quadração; Benef.: carvão beneficiado; Rej.: rejeito.	127

LISTA DE ABREVIATURAS

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica .

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente .

d.a.f – *dry, ash free* (base seca e livre de cinza).

DAM – drenagem ácida de mina.

DQO – demanda química de oxigênio.

DRX – difratometria de raios X.

ICP-AES ou ICP-OES - Espectrometria de emissão atômica óptica com plasma indutivamente acoplado - *Inductively coupled plasma atomic/optic emission spectrometry*.

ICP-MS - Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado - *Inductively coupled plasma mass spectrometry*.

MPS – material particulado em suspensão.

ORP (ou Eh) – potencial redox.

ROM – *run of mine*.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	ESTADO DA ARTE	19
1.1.1	Definição de carvão	25
1.1.2	Drenagem ácida de mina (DAM)	27
1.2	PROBLEMA	28
1.3	OBJETIVOS	28
1.3.1	Objetivo geral	28
1.3.2	Objetivos específicos	29
2	LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE INVESTIGAÇÃO E CONTEXTO GEOLÓGICO	30
2.1	LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE INVESTIGAÇÃO	30
2.2	CONTEXTO GEOLÓGICO	32
2.2.1	Bacia do Paraná	32
2.2.2	Depósitos cenozóicos	36
3	METODOLOGIA	38
3.1	PRIMEIRA ETAPA: PRÉ-CAMPO	38
3.2	SEGUNDA ETAPA: CAMPANHAS DE CAMPO	39
3.3	TERCEIRA ETAPA: ANÁLISES	48
3.3.1	Preparação de amostras e envio para análise	48
3.3.2	Análises de Carvão	51
3.3.2.1	Difratometria de Raios X (DRX)	52
3.3.2.2	ICP-AES ou ICP-OES (Espectrometria de emissão atômica óptica com plasma indutivamente acoplado - Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry)	53
3.3.2.3	Análise de Hg por meio de geração de vapor em conjunto com ICP -OES (Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado)	56
3.3.2.4	Análise imediata	57
3.3.2.5	Análises petrográficas – Reflectância da vitrinita e análise de macerais	60
3.3.2.6	Poder calorífico	62
3.3.3	Análises de Água	63
3.3.3.1	ICP-MS (Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado - Inductively coupled plasma mass spectrometry) e ICP-AES ou ICP-OES (Espectrometria de emissão atômica óptica com plasma indutivamente acoplado - Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry)	65
3.3.3.2	Análise de Hg por meio de geração de vapor em conjunto com ICP -OES (Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado)	67
3.3.3.3	Sulfato	68
3.3.3.4	Demanda química de oxigênio (DQO)	69
3.3.3.5	Ferro total (Fe tot)	69

3.3.3.6	Material particulado em suspensão (MP S)	70
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
4.1	CARVÃO	71
4.1.1	Litologia e espessura da camada	71
4.1.2	Petrografia (reflectância da vitrinita e análise de macerais)	72
4.1.3	Análise imediata	78
4.1.4	Poder calorífico	81
4.1.5	Difratometria de Raios X (DRX)	83
4.1.6	Elementos-traço	84
4.2	ÁGUA	91
4.2.1	Variáveis físicas: Material particulado em suspensão (MPS)	92
4.2.2	Variáveis químicas	93
4.2.2.1	Medidas de pH, potencial redox (ORP ou Eh), demanda química de oxigênio (DQO), condutividade e sulfato	93
4.2.2.2	Elementos-traço	97
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	111
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
	APÊNDICE A – Tabelas, quadros e figuras	118
	ANEXOS	128

1 INTRODUÇÃO

No Brasil importantes depósitos de carvão ocorrem na região sudeste da Bacia do Paraná (Fig. 1), principalmente nos estados de Rio Grande do Sul e Santa Catarina. As reservas de carvão mineral na Bacia do Paraná são da ordem de 32,26 bilhões t, sendo que 28,8 bilhões t se encontram nos depósitos no Rio Grande do Sul e 3,35 bilhões t em Santa Catarina, e correspondem, respectivamente, a cerca de 89% e 10% do total (DNPM, 2000).

Apesar dos benefícios do uso de carvão, principalmente para geração de energia em termelétricas e em siderúrgicas, as atividades de exploração e uso deste bem mineral causam impactos ao ambiente, como contaminação dos recursos hídricos, do solo e do ar por elementos-traço e outras substâncias. Os tipos e dimensões dos impactos variam conforme as diferentes características do carvão, usos e técnicas adotadas para minimizá-los em cada localidade.

O conhecimento das propriedades do carvão explorado é importante para as empresas que o utilizam, para definir seu uso assim como para prever e planejar procedimentos no sentido de mitigação de impactos ao meio ambiente. Neste sentido, neste trabalho utilizou-se petrografia e análises químicas para caracterizar o carvão da camada Barro Branco em duas minas, da Jazida Sul-Catarinense, bem como para identificar variações de suas propriedades e composição. E no sentido de avaliar o impacto da exploração deste carvão, os efluentes dessas duas minas foram analisados, antes e após tratamento, constatando-se que o tratamento nas minas ainda não é 100% eficiente, não atendendo inclusive ao estabelecido pela legislação para parâmetros como sulfato e Al.

No Brasil o uso de carvão para geração de energia elétrica iniciou com a construção da primeira usina termelétrica no país em 1924 no município de Arroio dos Ratos, Rio Grande do Sul, que operou até 1956, quando uma nova usina entrou em operação no município de Charqueadas (Osório & Silva, 2009).

O carvão responde por 41% do total de energia elétrica gerada no mundo, e se considerarmos sua participação na produção de energia primária, ele responde

por 26% (IEA *apud* ANEEL, 2008)¹, porém a projeção de uso desse minério terá continuidade nos próximos 30 anos.

O carvão representa pouco mais de 1,5% da matriz da energia elétrica no Brasil, porém essa participação do carvão na matriz energética deve aumentar e de acordo com dados da ANEEL (2008) o Brasil possuía, em novembro de 2008, cinco centrais termelétricas a carvão mineral, das quais três no RS, uma em SC e uma no PR.

Ao projetar a diversificação da matriz nacional, o Plano Decenal de Expansão de Energia Elétrica (PDEE 2006/2015 – MME/EPE, 2006) prevê a expansão da utilização do carvão. Dois empreendimentos já se encontram em construção e devem entrar em operação até 2010 na região Sul: Jacuí e Candiota III, cada um com potência de 350 MW. Além disso, em julho de 2008 outros cinco projetos, com potência total de 3.148 MW, se encontravam em fase de estudos de viabilização técnico-econômica e socioambiental, segundo registra o Plano Nacional de Energia 2030. (ANEEL, 2008, p. 138).

O carvão catarinense é classificado, em geral, como carvão betuminoso alto volátil A (Kalkreuth *et al.*, 2010). Ele ocorre, na Formação Rio Bonito, de idade Permiana, na Jazida Sul-Catarinense, localizada na região sudeste do estado (Fig. 1), em 12 camadas, sendo que as mais importantes são as camadas Barro Branco, Irapuá e Bonito, por melhor continuidade lateral, espessura e recuperação de carvão, exploradas desde o século 19 (Santa Catarina, 1990; Kalkreuth *et al.*, 2010). Na Jazida Sul-Catarinense, o carvão apresenta alto teor de cinza e significativas concentrações de alguns elementos-traço que são considerados como possíveis causadores de impacto ao meio ambiente, como As, Co, Cr, Cu, Hg, Li, Ni, Pb, Tl, V e Zn (Kalkreuth *et al.*, 2010). A camada de carvão Barro Branco é considerada a mais importante da Jazida Sul-Catarinense. Ela pode ser dividida, no geral, em três diferentes intervalos, que possuem variações litológicas, tendo o intervalo chamado Banco na base, Quadração na porção média e o Forro no topo (Kalkreuth *et al.*, 2010).

Estudos anteriores demonstraram que a principal causa da poluição hídrica em Santa Catarina é gerada pelas atividades de extração, beneficiamento e rebeneficiamento de carvão (Alexandre, 1996). Consta na literatura que a água ácida de minas de carvão, bombeada de subsolo no caso de minas subterrâneas, apresenta caracteristicamente altos teores de Al, Fe, Mn e Zn, entre outros metais, sulfato, além de pH baixo e alta condutividade. E, mesmo após tratamento realizado,

¹ IEA - *International Energy Agency* – disponível em www.iea.org.

o efluente final é descartado mantendo ainda muitas dessas características, em alguns casos com parâmetros apresentando valores acima do estabelecido pela legislação para efluentes (Göthe, 1989, *apud* Scheibe, 2002²; Schneider, 2006; Fungaro & Izidoro, 2006; Castilhos *et al.*, 2011). Göthe (1989, *apud* Scheibe, 2002)², aponta que os elementos-traço que mais comumente ocorrem nos efluentes de minas de carvão em concentrações acima do permitido são Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Se, Ni, Ag, Hg, As, Ba e Cd. Essa situação é confirmada pelas características que rios atingidos pelas atividades carboníferas da região costumam apresentar em estudos, entre eles os rios Sangão e Mãe Luzia, pertencentes à Bacia Hidrográfica do rio Araranguá, considerada a mais impactada pela atividade carbonífera. Esses rios impactados costumam ter altos teores de Fe, Al, Mn, Zn, sulfato, muito acima quando comparados a rios da região não impactados pelas atividades carboníferas, e baixos valores de pH (Alexandre, Krebs & Viero, 1995; Alexandre, 1999; Castilhos *et al.*, 2007; Castilhos *et al.*, 2010).

1.1 ESTADO DA ARTE

No Brasil, importantes depósitos de carvão ocorrem na porção sul da Bacia do Paraná, inserido no Grupo Guatá, Formação Rio Bonito, do período Permiano, com as maiores ocorrências nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (DNPM, 2000; Milani *et al.*, 2007).

Kalkreuth *et al.* (2006) caracterizaram química e petrograficamente os carvões permianos da Bacia do Paraná (Jazidas de Santa Terezinha, Leão-Butiá e Candiota no RS). Análise de sequência estratigráfica demonstrou que a deposição do carvão, da turfa no Permiano ocorreu em associação a um sistema de ciclos transgressivos - regressivos, com a acumulação ocorrendo predominantemente em um ambiente laguna-barreira. As análises petrográficas do carvão indicaram carvão sub-betuminoso para as jazidas de Candiota e Leão-Butiá e carvão betuminoso alto volátil para a jazida de Santa Terezinha. As análises químicas demonstraram que o

² Göthe, C. A. V. Diagnóstico Ambiental da Região Carbonífera Catarinense. 1989. In: Encontro Nacional de Estudos sobre Meio Ambiente, 2. Florianópolis: Departamento de geociências da UFSC. **Anais...**, v.3, p. 62-103.

carvão é rico em matéria mineral (média de 49,09%), sendo o quartzo e argilominerais comuns em todas as amostras, além de encontrados ainda pirita, carbonatos, caolinita, barita, entre outros. Na determinação de elementos maiores obteve-se SiO_2 e Al_2O_3 como dominantes, e as concentrações de elementos maiores e traços, como Fe, B e S aparecem controlados pelo ambiente deposicional.

Segundo Levandowski (2006), o carvão do estado do Paraná, retirado da mina Cambuí e utilizado na Usina Termelétrica de Figueira, é classificado como betuminoso alto volátil B-C. Quanto aos macerais, são compostos predominantemente de vitrinita (51,6-70,9%), seguido de inertinita (19,4-38,6%), e em menor teor por liptinita (6,4-12,4%). Segundo análise petrográfica, contém relativamente alto conteúdo de matéria mineral (13,4-38,4%), sendo a argila predominante, seguida de pirita. Já segundo análise de DRX, são compostos principalmente de caolinita, quartzo, plagioclásio e pirita. Possuem variação litológica da base para o topo da sequência, tendo o litotipo carvão brilhoso como predominante na base e diminuindo em direção ao topo, ocorrendo associado uma diminuição da vitrinita e aumento de matéria mineral e inertinita. A análise imediata apresentou altos teores de cinza (21,4-69,1%, com média de 26,37%), média de 36,57% de matéria volátil. A média do teor de enxofre do carvão beneficiado foi de 5,73%, enquanto que do carvão bruto da mina (não beneficiado) o teor chegou a 12,68%. Segundo análise de ICP-MS e ICP-OES para os elementos traço, o Zn apresenta altos teores, seguido pelo As, além do U, que apresenta valores mais elevados do que o normalmente verificado em carvões.

Kalkreuth *et al.* (2010) estudaram o carvão permiano da Bacia do Paraná na Jazida Sul-Catarinense em três diferentes camadas, Bonito, Irapuá e Barro Branco. O estudo foi realizado com base na análise de carvão amostrado em onze minas, as quais foram Novo Horizonte, Esperança, Morrozini, Malha II Norte, do Trevo, Verdinho, Minera II e Verdinho, da camada Barro Branco; Bonito e Fontanella, da camada Bonito; e Santa Augusta, da camada Irapuá. As amostras foram analisadas por métodos petrográficos e químicos, para estudar variações nas características químicas e petrográficas. Os carvões estudados são na maior parte classificados como carvão betuminoso alto volátil A. A espessura das camadas varia de 1,7 a 2,39 m, mas grandes proporções das camadas são de carvão impuro ou folhelhos carbonosos e siltitos. A distribuição dos macerais varia bastante, com a camada Barro Branco apresentando os maiores teores de vitrinita (média de 67,5 Vol.%),

enquanto a camada Irapuá apresenta o maior conteúdo de inertinita (33,8 Vol.%), e os valores médios de liptinita variam de 7,8 Vol.% (camada Barro Branco) a 22,5 Vol.% (camada Irapuá). As três camadas contêm um alto teor de cinza (50,2 -64,2 wt.%). O conteúdo de enxofre varia de 3,4-7,7 wt.%, que na maior parte ocorre na pirita. A análise de DRX indica predominância de quartzo, caolinita e pirita. Os elementos maiores são predominantemente SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Em relação à concentração de elementos-traço, as três camadas são significativamente enriquecidas em As (28 ppm), Co (15,7 ppm), Cr (54,5 ppm), Cu (25,9 ppm), Hg (0,46 ppm), Li (59,3 ppm), Ni (30,0 ppm), Pb (58,0 ppm), Tl (4,6 ppm), V (99,6 ppm) e Zn (84,9 ppm), quando comparado à média dos carvões do RS. A partir de interpretação de sequência estratigráfica, conclui-se que as camadas de carvão de Santa Catarina se formaram em um ambiente de *estuarine-barrier-shoreface*, com a maior acumulação de turfa em um trato de sistemas de nível alto (camadas Pré - Bonito e Bonito), um trato de sistemas de nível baixo (camada Ponta Alta, camada A e camada B) e um trato de sistemas transgressivo (camadas Irapuá, Barro Branco e Treviso).

Em relação à camada Barro Branco, ela possui uma espessura média de 1,80 m. A camada geralmente apresenta um intervalo carbonoso na base (Banco), podendo ser um folhelho com lentes de carvão (*coaly shale*) ou um carvão rico em matéria mineral (*shaley coal*). A porção média da camada é caracterizada por alternância de estratos de siltito, arenito e finos estratos de carvão, chamada Coringa e Quadração. O topo da camada termina com outro intervalo de carvão (chamada de Forro), de espessuras variáveis. De acordo com análise petrográfica (Kalkreuth *et al.*, 2010), os macerais estão distribuídos em vitrinita, que varia de 21,8-70,9 vol.%, liptinita varia de zero a 12,4 vol.% e inertinita varia de 8,6 -29,0 vol.%. A matéria mineral variou de 34,0 a 60,2 vol.%, com argilominerais e pirita sendo os mais abundantes. A camada apresentou, na análise de DRX, em uma porcentagem semiquantitativa, de 5 a 23% de pirita, variando com as amostras e não ocorrendo em todas, tendo os minerais quartzo e caolinita como predominantes. A análise de enxofre na camada bruta apresentou média de 5,35 wt.% nas amostras, estando próximo da média considerando também as outras camadas, sendo predominantemente formado por enxofre pirítico. A média de teor de cinza da camada Barro Branco foi de 60,80 wt.%, aproximadamente a mesma considerando as três camadas analisadas (Bonito, Irapuá e Barro Branco). Quanto aos elementos

maiores, SiO_2 e Al_2O_3 são predominantes (média de 31,46 e 15,82 wt%, respectivamente), seguido de Fe_2O_3 (média de 7,76 wt.%). Em relação aos teores de elementos-traço da camada, apresenta teores próximo ou menores que as médias mencionadas das três camadas, com exceção para Co (19,2 ppm), Cr (62,6 ppm), Cu (33,6 ppm), Hg (0,56 ppm), Li (77,2 ppm), Ni (38,8 ppm), Pb (64,9 ppm), Tl (5,6 ppm), V (111,0 ppm) e Zn (118,8 ppm) (Kalkreuth *et al.*, 2010).

Um dos principais problemas da atividade de mineração de carvão está relacionado com o meio ambiente. A exposição do carvão à superfície e aos agentes intempéricos, pela exploração, lixiviação das minas e dos depósitos de rejeitos, gera oxidação de sulfetos (principalmente da pirita, principal sulfeto encontrado no carvão), que é a principal causa de drenagem ácida nas áreas de mineração, caracteristicamente contendo altas concentrações elementos-traço dissolvidos (devido ao baixo pH), alta condutividade específica e altas concentrações de Al, Fe e sulfato (Teixeira *et al.*, 2000). Esse processo ocorre em diferentes graus, conforme composição do carvão e condições físico-químicas do ambiente.

A queda do pH interfere na especiação e distribuição geoquímica de metais, tornando-os disponíveis na fase dissolvida, e impedindo que se liguem ou sejam adsorvidos pelas fases sólidas presentes na água, como óxidos/hidróxidos de Fe e Mn, substâncias orgânicas e argilominerais. Essas fases sólidas têm papel importante na regulação da química das águas naturais e fixação dos poluentes nos sedimentos (Salomons & Förstner, 1984, *apud* Teixeira *et al.*, 2000³; Castilhos *et al.*, 2007). Ficam dissolvidos na água então metais pesados (Cr, As, Pb, Hg, Cu, Ni, Zn, Al, Mn, Fe), além de sulfato. A água transporta, então, os componentes incorporados e/ou dissolvidos à jusante e ao alcançar os corpos hídricos superficiais e/ou subterrâneos pode acarretar contaminação do meio. Assim, a água se comporta como um agente difusor da poluição. Nesse momento, então, é que há perigo para a biota, já que se tornam disponíveis na cadeia alimentar, nas partículas finas, adsorvidos à matéria orgânica, aos colóides e aos argilominerais de fração muito fina.

Martins (2002) cita, entre outros, os elementos Be, Tl, Sn, As, Sb, Se, V, Mo, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg e Ba como sendo considerados elementos tóxicos e disponíveis segundo classificação biótica. Já elementos como Li, Sr, B, Al, Fe, P e

³ Salomons, W.; Förstner, U. 1984. *Metals in the Hydrocycle*. New York: Springer-Verlag, 349 p.

Br são considerados elementos essenciais aos seres vivos. Porém, essa definição de toxicidade varia de acordo com as concentrações dos elementos e outros parâmetros.

O primeiro estudo ambiental realizado nas três bacias hidrográficas da Região Carbonífera de Santa Catarina foi realizado por FATMA -UFRGS (1978, *apud* Ortiz & Teixeira, 2002)⁴.

Estudos realizados por Alexandre, Krebs e Viero (1995) em Santa Catarina, nas águas superficiais da região de Criciúma mostraram que o rio Criciúma está degradado já nas nascentes devido às atividades de mineração de carvão, com um pH abaixo dos padrões de qualidade de água. Os resultados que mais demonstraram a péssima qualidade das águas do rio foi o oxigênio dissolvido, que chegou a marcar 0 mg de O₂/L em algumas estações. Também foi verificado problemas referentes a baixos valores de pH e altas concentrações de acidez, sulfatos e ferro total em estações estudadas nos rios Maina, Criciúma, Sangão, Linha Nata e Ronco d'Água, onde as águas são consideradas impróprias para consumo.

Segundo Alexandre (1999), as diferenças são significativas quando se comparam as características de rios da região sul de Santa Catarina, com e sem influência da mineração de carvão. Os rios sem influência de mineração apresentam pH variava de 6,5-7,4, conteúdo de ferro total menor que 4,0 mg/l, sulfatos de 8-25 mg/L, alumínio 0,2-0,5 mg/L, e Pb, Zn e Mn constavam como não detectados. Entretanto, os rios sob influência da mineração apresentam pH de 2 -4, teor de ferro total de 10-100 mg/L (chegando a 190 mg/L no rio Sangão), o teor de sulfatos de 100-1000 mg/L (chegando a 2000 mg/L no rio Sangão), alumínio de 10-100 mg/L (chegando a 1000 mg/L no rio Sangão), Pb 0,02-0,2 mg/L (chegando a 2 mg/L no rio Sangão), Zn 1-5 mg/L (chegando a 10 mg/L no rio Sangão), Mn 0,5-10 mg/L (chegando a 15 mg/L no rio Sangão).

Schneider (2006) estudou o minério, rejeito e águas do complexo de mineração da mina UM II – Verdinho, em Forquilha, Santa Catarina. Os rejeitos de carvão, em termos de periculosidade, foram classificados como Resíduo Classe II-A (NBR 10.004) (ABNT, 2004), não-inertes, por solubilizarem em água elementos

⁴ FATMA-UFRGS. 1978. **Estudos Sobre o Impacto Ecológico da Mineração e Beneficiamento do Carvão na Região Sul do Estado de Santa Catarina**. Relatório Final Convênio FATMA-UFRGS. Porto Alegre.

como alumínio, ferro e manganês. Os rejeitos do beneficiamento de carvão da mina demonstraram, em ensaios de laboratório, um elevado potencial gerador de acidez. As principais fontes de acidez e metais identificadas na mina foram os efluentes de galerias inativas e a água proveniente dos depósitos de rejeitos, que geram, ao interagir com a drenagem, alta acidez, alto teor de sulfatos, de ferro, alumínio, manganês e zinco na água. Porém, o autor cita que já há implantado no complexo de mineração, há alguns anos, um relativamente eficiente sistema de tratamento e gestão dos resíduos sólidos e líquidos. As laterais dos taludes das pilhas de rejeitos foram impermeabilizadas com argila protegida por capa vegetal. Além disso, foi implantado um sistema de recirculação dos fluxos de água (drenagem periférica) no interior do complexo industrial, onde esta é aproveitada no processo de beneficiamento concomitantemente ao tratamento físico-químico dado. Mas ainda assim, o estudo mostra que o sistema não é 100% eficiente, já que houve um progressivo aumento dos efluentes liberados sem tratamento pelo vertedouro periférico. Segundo Schneider (2006, p.111), “a relação entre a produção de carvão e o volume de efluentes líquidos tratados está em 2,45 m³ de efluente por tonelada de minérios ROM.” Nesse estudo, foram ainda analisados, entre outros, a água bombeada do subsolo da mina Verdinho (ponto chamado EDM1) e o efluente final da mina, na saída da bacia de tratamento biológico *wetland* (ponto chamado ETD5). As amostras do primeiro ponto apresentaram elevadas concentrações de sulfato (1.029,6 a 1.190 mg/L), Fe total (18.460 a 24.660 µg/L), Al (4.730 a 6.740 µg/L), Mn (2.140 a 3.060 µg/L) e Zn (510 a 730 µg/L). Após o tratamento, no ponto ETD5, as amostras apresentaram concentrações de 1.197 a 1.493 mg/L de sulfato, 580 a 1.000 µg/L de Fe total, 100 a 2.000 µg/L de Al, 3.260 a 5.070 µg/L de Mn e de 110 a 180 µg/L de Zn.

Em um estudo realizado nas bacias hidrográficas dos rios Araranguá, Tubarão e Urussanga, na região sul de Santa Catarina por Castilhos *et al.* (2007), com coletas em fevereiro e julho de 2007, os resultados obtidos demonstraram uma alta acidez (de 2,7 a 1.086,4 mg/L), elevadíssimos teores de sulfato (de <5 a 1.458 mg/L), de Al (de <0,1 a 121,93 mg/L), Fe total (de 0,05 a 131,66 mg/L), Mn total (de <0,01 a 7,3 mg/L), Mn solúvel (de <0,01 a 6,87 mg/L) e Zn (de <0,01 a 1,78 mg/L), e de sólidos totais (de 63 a 2.496 mg/L) muito acima do estabelecido pelo CONAMA 357 (2005). Os resultados demonstraram o grau de impacto sofrido pelas três bacias hidrográficas, em diferentes condições climáticas, sendo que no inverno tende a

aparecerem teores mais concentrados, pela menor taxa de pluviosidade e conseqüente diminuição de vazão nas drenagens (Castilhos *et al.*, 2007).

Castilhos *et al.* (2010) realizaram monitoramento na estação seca e chuvosa em rios da Bacia Carbonífera Sul Catarinense, consolidando alguns parâmetros como imprescindíveis na avaliação de qualidade das águas na região, como pH, acidez, ferro, alumínio, manganês, sulfato, sólidos em suspensão, zinco, sílica e mercúrio. Os valores de pH chegaram a 3 e 4 na estação seca, muito abaixo do estabelecido pela legislação. As concentrações de Al, Fe, Mn, Zn, sulfato e acidez, entre outros, foram acima do estabelecido pelo CONAMA 357 (2005). Das três bacias hidrográficas estudadas (Araranguá, Tubarão e Urussanga), a do rio Araranguá foi a mais impactada. Esses dados confirmam a necessidade de tratamento de efluentes da indústria carbonífera, abrangendo as minas, as áreas de beneficiamento e de deposição de rejeito, ou melhoria dos métodos de tratamento já empregados, para recuperação ambiental das áreas afetadas.

Castilhos *et al.* (2011) estudaram os parâmetros físico-químicos de 3 amostras de efluentes finais de minas de carvão, entre eles pH, Al, Al dissolvido, Cu, dissolvido, Fe dissolvido, Mn, Zn e sulfato. Os teores de sulfato nas amostras variaram de 568 a 1.915 mg/L nas amostras, estando acima do estabelecido pela legislação (CONAMA, 2005, classe 3); o pH ficou entre 6,7 e 7,2; os teores de Zn variaram de <4 µg/L a 3.800 µg/L; o Mn, que apresentou altos teores, chegou a 7.900 µg/L em uma das amostras, estando bastante acima do estabelecido pela legislação; Fe dissolvido variou de <20 µg/L a 132.000 µg/L; os teores de Cu dissolvido foram baixos, com máximo de 50 µg/L; e os teores de Al e Al dissolvido variaram bastante entre as amostras, de 40 a 62.800 µg/L e de <10 a 60.700 µg/L, respectivamente, estando acima do estabelecido pela legislação em um dos pontos.

1.1.1 Definição de carvão

O carvão é uma rocha sedimentar combustível, formada em ambientes alagados, geralmente em planícies costeiras (deltas e laguna-barreira) e fluviolacustres (várzeas), a partir da deposição e acumulação de grandes quantidades de restos vegetais. Esse material vegetal sofre, então, decomposição

parcial, livre de contato com o ar, e sob, inicialmente, ação de bactérias e depois com aumento de soterramento (aumento de pressão e temperatura) num longo período de tempo, ocorre o fenômeno de carbonificação, em que a matéria vegetal é transformada em carvão, com o aumento do teor de carbono e diminuição na quantidade de hidrogênio e oxigênio, que são degradados sob a forma de água e CO₂ e escapam do depósito (MINEROPAR, 2001, 2010).

O carvão é constituído por matéria orgânica (C, H, O, N, S) e matéria mineral (como quartzo, sulfetos, carbonatos, argilominerais, etc.). Estes constituintes são formados por elementos maiores (SiO₂, Al₂O₃, K₂O, FeO_{tot}, etc) e ainda por elementos-traço (As, Hg, Pb, Cu, Cr, Zn, Mn, etc), podendo estes últimos ocorrerem em diferentes teores conforme ambiente de formação do carvão. Os elementos maiores são encontrados na matéria mineral do carvão, já os elementos -traço podem estar associados tanto à matéria mineral quanto à fração orgânica (Ortiz & Teixeira, 2002). A maioria dos elementos-traço são associados à matéria mineral do carvão. Na matéria mineral, os elementos-traço podem ocorrer então substituindo elementos maiores na estrutura, associados aos óxidos e hidróxidos, adsorvidos à superfície de partículas coloidais, adsorvidos ou na camada trocável de argilominerais ou ainda como constituintes de minerais não usuais. Nos sulfetos podem ocorrer Mn, As, Ni, Cd, Pb, Co e Hg, entre outros. Associados aos óxidos e hidróxidos podem ocorrer elementos como Mn, Co, Cr e As; aos silicatos e aluminossilicatos, incluindo aí argilominerais como caulinitas e ilitas, podem ocorrer Cr, V, Li, Co, Ni, Pb, Mn e outros; e nos carbonatos podem ocorrer elementos -traço como Mn, Co, Ni, Pb e outros (Davidson & Clarke, 1996, *apud* Pires, Fiedler & Teixeira, 2002)⁵.

A componente orgânica do carvão é constituída por um conjunto de componentes microscópicos, identificados através do microscópio ótico, chamados macerais. Segundo ICCP (1971), macerais são partes remanescentes de plantas carbonificadas, mas que ainda podem preservar certas propriedades e têm características próprias à natureza do material, como forma e/ou estrutura. Os macerais são divididos em três grupos: vitrinita, liptinita e inertinita. A carbonificação de substâncias húmicas, as quais são essencialmente originadas de lignina das paredes celulares, gera a vitrinita. A liptinita é originada de remanescentes dos

⁵ Davidson, R. M.; Clarke, L. B. 1996. *Trace elements from coal*. London: IEA Coal Research.

componentes relativamente ricos em hidrogênio, como esporos, cutículas, resinas e algas. A inertinita (maceral relativamente inerte à queima) é derivada das mesmas substâncias originais que formam a vitrinita, mas submetidas a um processo de decomposição primária diferente. Um tecido lenhoso é transformado em vitrinita por processos de humificação e gelificação com alto nível de água no pântano (acesso de oxigênio limitado), enquanto que um tecido lenhoso pode transformar-se em inertinita por incêndio na floresta ou oxidação em períodos de baixo nível de água (com acesso de oxigênio) (Taylor *et al.*, 1998).

1.1.2 Drenagem ácida de mina (DAM)

A exposição do carvão à ação dos agentes intempéricos, como água e oxigênio, produz a oxidação dos sulfetos presentes, liberando Fe^{2+} solúvel e Fe^{3+} na forma de hidróxidos. O sulfeto de ferro pirita é a maior fonte de drenagem ácida, mas pode também ser gerada pela oxidação de outros sulfetos, como por exemplo calcopirita (sulfeto de Cu e Fe), pirrotita (sulfeto de Fe), marcasita (sulfeto de Fe), esfalerita (sulfeto de Zn) e galena (sulfeto de Pb), mas que comum ente são menos abundantes no carvão do que a pirita (Ortiz & Teixeira, 2002).

A alteração de sulfetos, a baixas temperaturas e em contato com água e oxigênio, gera a liberação de sulfatos e de ferro solúveis. As de oxidação da pirita e outras reações envolvidas são expostas abaixo (Ortiz & Teixeira, 2002):

- a) $2 \text{FeS}_2 + 7 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + 4 \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+$
- b) $4 \text{Fe}^{2+} + 10 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \Leftrightarrow 4 \text{Fe}(\text{OH})_3 + 8 \text{H}^+$
- c) $\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ \Leftrightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
- d) $\text{FeS}_2 + 14 \text{Fe}^{3+} + 8 \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 15 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 16 \text{H}^+$

Essas reações dissociam a pirita, liberam Fe^{2+} em solução, que é oxidado a Fe^{3+} , que formam hidróxidos de Fe. As reações ocorrem sob ação de oxigênio, água e com ou sem ação bacteriana envolvida, que pode ocorrer em diferentes intensidades, conforme condições do ambiente. Com o avanço das reações, o pH da água é reduzido, com forte geração de sulfato e acidez (Ortiz & Teixeira, 2002).

1.2 PROBLEMA

A camada de carvão Barro Branco é dividida em três principais intervalos (Banco, Quadração e Forro, da base ao topo), identificados por variações macroscópicas na litologia. A caracterização de variações geoquímicas e petrográficas entre os intervalos bem como uma variação regional da camada e do carvão beneficiado e rejeito das minas são parte do problema.

A exploração e beneficiamento deste carvão poluem o ambiente, sendo um grande problema a geração de drenagem ácida de mina (DAM). Então, a composição e caracterização do efluente gerado pelas atividades de exploração do carvão da camada Barro Branco nas minas, identificando qual o seu potencial poluidor para o ambiente e o que é liberado para os cursos d'água da região constituem outra parte do problema.

1.3 OBJETIVOS

Este trabalho propõe o estudo da camada Barro Branco e de água de seus efluentes de duas minas subterrâneas: (1) Mina Morrozini, localizada no município de Treviso, pertencente à Carbonífera Belluno LTDA e a Mina Verdinha, localizada no município de Forquilha, pertencente à Carbonífera Criciúma S.A.

1.3.1 Objetivo geral

Identificar as variabilidades geoquímicas e petrográficas da camada de carvão Barro Branco, carvão beneficiado e rejeito e caracterizar a água de efluente das minas Morrozini e Verdinha.

1.3.2 Objetivos específicos

- a) Caracterizar a geoquímica e petrografia do carvão da camada Barro Branco, do carvão beneficiado e rejeito coletados nas Minas Morrozini e Verdinho, em Santa Catarina.
- b) Identificar a variação das características geoquímicas e petrográficas do carvão, interna (da base ao topo) e regionalmente à camada de carvão Barro Branco.
- c) A partir dos resultados, avaliar sobre a relação dos elementos-traço com os constituintes do carvão, a partir da análise do carvão da mina, do carvão beneficiado e do rejeito, avaliando assim, qual o teor e quais elementos -traço ficam disponíveis ao ambiente a partir do rejeito da mina.
- d) Caracterização hidrogeoquímica da água do efluente que é extraída de subsolo nas minas e a água do complexo de mineração após receber tratamento, que é então descartada para o ambiente através dos cursos d'água da região.
- e) Avaliar se o efluente final se enquadra ou não no estabelecido pelas legislações estadual e federal.

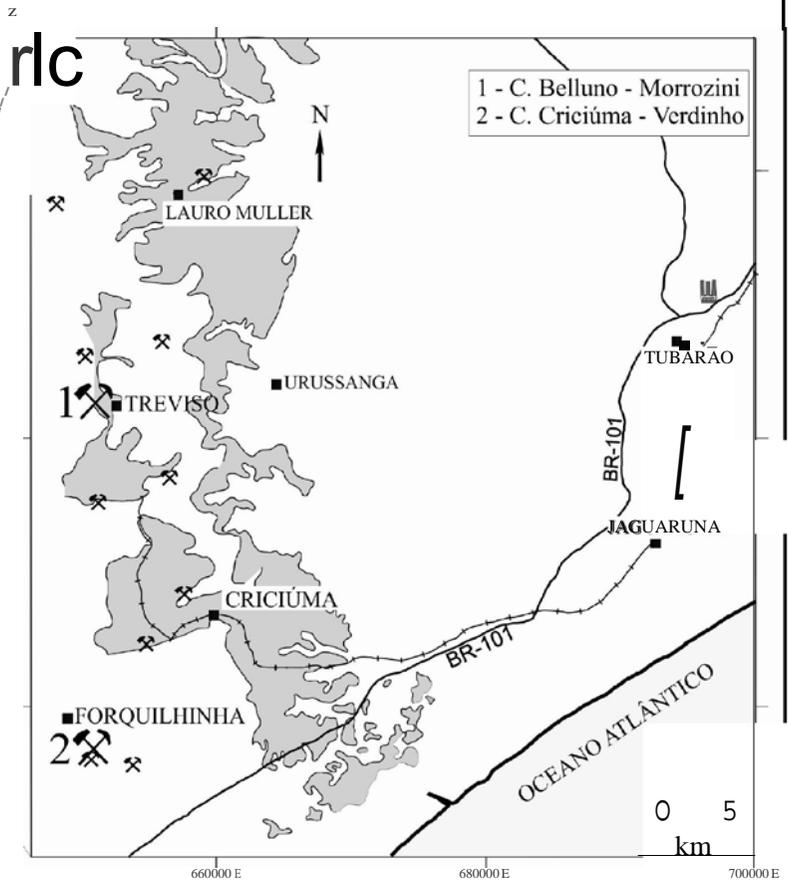
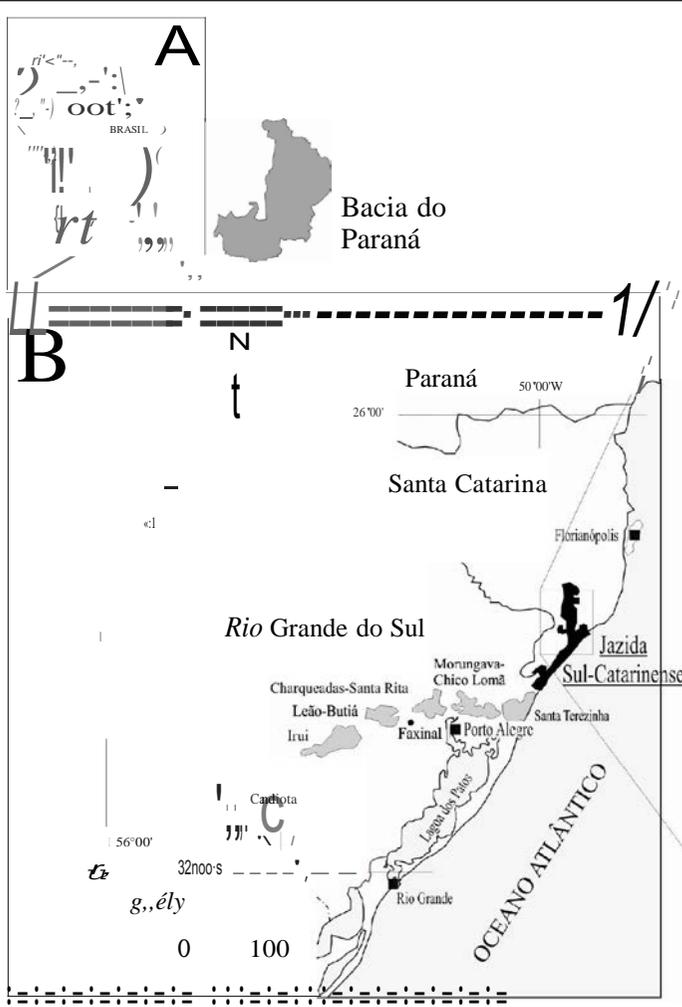
2 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE INVESTIGAÇÃO E CONTEXTO GEOLÓGICO

A seguir são apresentados a localização da área e seu contexto geológico.

2.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE INVESTIGAÇÃO

A área de estudo situa-se na Jazida Sul-Catarinense, na região sudeste do estado, entre os municípios Treviso e Forquilha (Fig. 1). A mina Verdinho encontra-se na bacia do rio Sangão, para onde o efluente final, após tratamento, é descartado. Já a mina Morrozin i encontra-se em área da bacia do rio Mãe Luzia, para onde o efluente final, após tratado, é descartado. Esses rios formam sub bacias da bacia hidrográfica do rio Araranguá (Castilhos *et al.*, 2010). A distância entre os pontos de coleta de carvão nas minas é de aproximadamente 32 km.

OS:G):!!
 Qru<\$
 ga w
 -CD
 -c)>
 -rv
 S:!! f) o
 m
 > c) o
 .Seu.o.s:
 & o
 ;d. e o
 ;x>Q:D>c
 TI O O
 orurn
 Os. W
 :A. ru c.
 rnm
 m
 :r-o-ru
 B II
 e =rn
 o =rn
 o c.
 ru cn
 ;rn3
 ru=runi
 cench
 o
 rcnO.:
 --ICDru
 o(i)cn
)>3c
 ()qpc">
 .!!!.
 ()cc. S
 O
 O.ru
 3, ch o
 Q.....to.
 II II O



[] Afloramento da Fonnação Rio Bonito

2.2 CONTEXTO GEOLÓGICO

A área de estudo situa-se, geologicamente, na borda sul-sudeste da Bacia do Paraná e sobre coberturas terciárias e quaternárias (Silva, Leites & Caruso, 2000a) (Fig. 2).

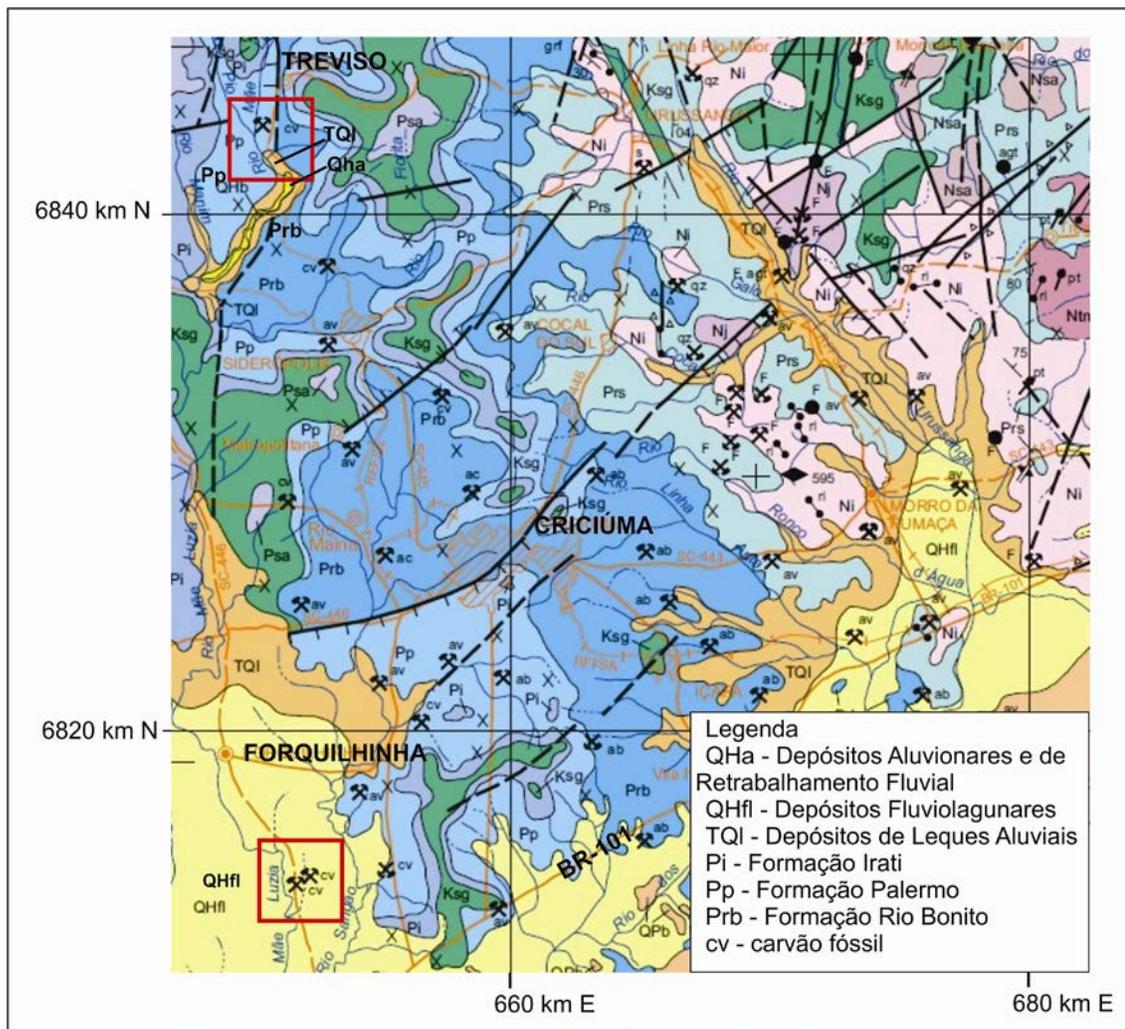


Figura 2: Recorte da carta geológica da folha Criciúma 1:250.000. Marcações (quadrados vermelhos) demarcam a região de entorno das duas minas d o estudo. Fonte: Silva, Leites e Caruso, 2000a, modificado.

2.2.1 Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná caracteriza-se por uma extensa área sedimentar intracratônica que ocorre no Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai, e que totaliza

uma área de aproximadamente 1,5 milhão km² (Fig. 1A). A bacia apresenta forma ovalada, de orientação preferencial em NNE-SSW, com seu eixo principal e depocentro sobre a calha do rio Paraná. Tem seu contorno atual definido por limites erosivos. Os registros da Bacia do Paraná são formados por um pacote sedimentar-magmático, que apresenta espessura máxima de até 7.000 metros no seu depocentro (Silva, Leites & Caruso, 2000b; Milani *et al.*, 2007).

Quanto aos limites atuais da bacia, o flanco leste foi erodido e modelado tal qual encontra-se hoje sob forte influência do soerguimento crustal gerado pelo rifte do Atlântico Sul (Zanotto, 1993, *apud* Milani *et al.*, 2007)⁶. O flanco oeste é marcado por uma feição estrutural positiva norte-sul, associada à sobrecarga litosférica causada pelo cinturão orogênico dos Andes (Shiraiwa, 1994, *apud* Milani *et al.*, 2007)⁷. Para sul-sudoeste a bacia segue pelo Uruguai e Argentina e para norte-nordeste os limites aparentam ser os originais da deposição, pela predominância em composição arenosa das unidades sedimentares naquelas regiões (Milani *et al.*, 2007).

A formação e evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná teriam iniciado no Neorodoviciano, no final do Ciclo Brasileiro, e ocorreu no interior cratônico do supercontinente Gondwana, associado à formação de cinturões colisionais adjacentes a sudoeste e eventos orogênicos, que formaram uma extensa faixa a sudoeste do continente (Keidel, 1916, *apud* Milani *et al.*, 2007)⁸, e que durante o fanerozóico teria sido uma zona de convergência entre o Gondwana e a litosfera oceânica do Panthalassa.

Os eventos de subsidência da bacia e criação de espaço deposicional estariam fortemente relacionados a eventos orogênicos e flexura litosférica por sobrecarga tectônica, gerada pela calha de antepaís formada na parte ocidental do

⁶ Zanotto, O. A. 1993. Erosão pós-Cretáceo na Bacia do Paraná, com base em dados de reflectância da vitrinita. In: **Simpósio Sul-Brasileiro De Geologia**, 5., 1993. Curitiba, PR, resumos. Curitiba: Sociedade Brasileira de Geologia, p. 58.

⁷ Shiraiwa, S. 1994. **Flexura da litosfera continental sob os Andes centrais e a origem da Bacia do Pantanal**. 1994. 85 p. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

⁸ Keidel, J. 1916. La geología de las sierras de La Provincia de Buenos Aires y sus relaciones con las montañas de Sud Africa y los Andes. **Anales** Del Ministerio de Agricultura de La Nación, Sección Geología, Mineralogía y Minería. Buenos Aires, v. 9, n. 3, p. 1-78.

paleocontinente (Milani, 1997, *apud* Milani *et al.*, 2007)⁹. Para Zalán *et al.* (1990, *apud* Milani *et al.*, 2007)¹⁰, a subsidência teria sido gerada por contração térmica após eventos tectono-magmáticos do Ciclo Brasileiro.

Segundo dados de Milani (1997, *apud* Milani *et al.*, 2007)⁹ a bacia pode ser subdividida em seis unidades ou Supersequências, caracterizados por pacotes rochosos formados durante algumas dezenas de milhões de anos e limitados por superfícies de discordância (Fig.34). As supersequências são: Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero -Eotriássico), Gondwana II (Meso-Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e, no topo, Bauru (Neocretáceo). O registro todo está compreendido entre o intervalo de 460 a 65 Ma, mas dentro deste intervalo há vários hiatos que separam as seis supersequências. As três primeiras supersequências foram definidas como sucessões sedimentares formadas durante ou por ciclos transgressivo -regressivos por oscilações do nível relativo do mar no Paleozóico. As demais supersequências são caracterizadas por pacotes sedimentares continentais com magmatismo associado (Milani *et al.*, 2007).

A supersequência de interesse para o trabalho é a Gondwana I, o mais espesso pacote sedimentar da Bacia do Paraná, chegando a uma espessura total máxima de cerca de 2.500 m e que engloba as unidades dos grupos Itararé, Guatá e Passa Dois. A porção inferior dessa supersequência, representada pelo Grupo Itararé, é constituída por depósitos marinhos de degelo, em ambiente peri-glacial. Após a deglaciação, houve a subida do nível relativo do mar e sedimentação em um sistema transgressivo, em ambientes costeiro, plataformar e restrito, nessa fase formaram-se os grupos Guatá e Passa Dois, sendo que neste último iniciou-se a sedimentação em sistema regressivo, passando progressivamente a ambientes continentais, de lagos rasos, fluvial e eólico (Milani *et al.*, 2007).

De acordo com o mapa geológico 1:250.000 da CPRM (Silva, Leites & Caruso, 2000a), as formações aflorantes na área de estudo pertencentes à Bacia do Paraná são a Formação Rio Bonito e a Formação Palermo, pertencentes ao Grupo

⁹ Milani, E. J. 1997. **Evolução Tectono-Estratigráfica da Bacia Do Paraná e Seu Relacionamento com a Geodinâmica Fanerozóica do Gondwana Sul-Occidental**. 1997. 2v. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

¹⁰ Zalán, P. V.; Wolff, S.; Astolfi, M. A. M.; Vieira, I. S., Ceonzeição, J. C. J.; Appi, V. T.; Santos Neto, E. V.; Cerqueira, J. R.; Marques, A. 1990. *The Paraná Basin, Brazil*. In: Leighton, M. W.; Kolata, D. R.; Oltz, D. F.; Eidel, J. J. (Ed.). **Interior Cratonic Basins**. Tulsa: *American Association of Petroleum Geologists*. p. 681-708 (AAPG. Memoir, 51).

A Formação Rio Bonito se caracteriza por intercalação de pacotes areníticos, siltíticos, siltico-carbonosos, pelíticos e camadas de carvão, de origem flúvio-deltaica e marinha (Kalkreuth *et al.*, 2010; Milani *et al.*, 2007).

Os carvões estão inseridos nos membros Triunfo e Siderópolis (Milani *et al.*, 2007). O maior desenvolvimento de camadas de carvão ocorre em um ambiente deposicional tipo laguna-barreira, com acumulação de turfa em um trato de sistemas de nível alto (camada Bonito) a trato de sistemas transgressivo (camadas Barro Branco e Irapuá) (Kalkreuth *et al.*, 2010).

A Formação Palermo é constituída em geral por siltitos e siltitos arenosos cinza-amarelados, com intensa bioturbação associada, e localmente ocorrem arenitos finos em corpos lenticulares com estratificação tipo *hummocky*, além de folhelhos cinza-escuros (Milani *et al.*, 2007).

A Formação Irati foi formada em um ambiente restrito que proporcionou um contexto hipersalino à bacia interior. Nessas condições, formaram-se depósitos carbonáticos e evaporíticos a norte da bacia e depósitos de folhelhos betuminosos com alto conteúdo orgânico a sul (Milani *et al.*, 2007). Há siltitos e, localmente, folhelhos pirobetuminosos interestratificados com camadas de margas, que formam um aspecto rítmico (Silva, Leites & Caruso, 2000b).

2.2.2 Depósitos cenozóicos

Os depósitos sedimentares cenozóicos que ocorrem na região na maior parte representam a porção emersa da Bacia de Pelotas e constituem fisiograficamente a planície costeira sul-catarinense. Esses depósitos, sobrepostos às unidades do embasamento, constituem-se predominantemente de depósitos formados em três sistemas deposicionais siliclásticos, listados a seguir: 1) Continental - depósitos de leques aluviais e aluvionares, pliocênicos e holocênicos; 2) Transicional – depósitos flúvio-lagunares e flúvio-deltaico-marinhos; 3) Costeiro dominado por ondas – fácies relacionadas à formação de duas barreiras arenosas no Quaternário devido a oscilações glácio-eustáticas do nível do mar, uma pleistocênica e outra holocênica (Silva, Leites & Caruso, 2000b).

Os depósitos terciários e quaternários aflorantes na região da área de estudo são depósitos de leques aluviais (Terciário e Quaternário), depósitos aluvionares e de retrabalhamento fluvial (Quaternário) e depósitos flúvio-lagunares (Quaternário). Os depósitos de leques aluviais são compostos por cascalhos, areias e lamas, resultantes de fluxos gravitacionais e aluviais de material de alteração em vertentes. O acúmulo desses materiais forma rampas de colúvio (predominantemente material fino) e depósitos de tálus (predominantemente material grosso). Os depósitos aluvionares e de retrabalhamento são formados de sedimentos arenosos e lamosos, com eventuais cascalheiras. Esses depósitos ocorrem em regiões baixas e ao longo de cursos d'água, associados à deposição fluvial. Os depósitos flúvio-lagunares ocorrem em regiões de antigas lagoas costeiras, então recortadas pelo sistema fluvial, e caracterizadas por uma sedimentação areno-argilosa com restos orgânicos de origem vegetal. A formação desses depósitos tem origem no evento transgressivo marinho holocênico, que deu origem a corpos aquosos lagunares na atual planície costeira, e após, com o evento regressivo, o nível de base baixou e o sistema fluvial se formou, recortando os então ambientes lagunares (Silva; Leites; Caruso, 2000b).

3 METODOLOGIA

O desenvolvimento e execução deste projeto foram realizados em três etapas, descritas a seguir.

3.1 PRIMEIRA ETAPA: PRÉ-CAMPO

Nesta etapa foi realizada revisão bibliográfica sobre a área de estudo, sobre o carvão do sul do Brasil e da camada Barro Branco, carvão e drenagem ácida, estudos realizados sobre impactos das atividades carboníferas sobre o ambiente e estudos semelhantes.

Para o planejamento dos trabalhos de campo foi feita uma pesquisa sobre metodologias de coleta e preservação de amostras. Posteriormente foi necessário providenciar e organizar todo o material para as atividades de campo e coleta de amostras, pesquisa sobre os laboratórios mais adequados para a realização das análises, incluindo pesquisa de preço para compra de material para ser utilizado no campo e no laboratório como frascos, ácidos, soluções tampão de pH, aquisição de peagâmetro portátil, entre outros. O que não foi possível adquirir possibilitou a troca de informações e o empréstimo de outros laboratórios e de professores de outros órgãos da UFRGS.

Também foram feitos contatos com os responsáveis pelas minas para a liberação de entrada na empresa, bem com o a coleta de amostras fazendo agendamento adequado para ambos. Tendo acertado as datas de viagem e coleta da amostragem, foi necessário o procedimento de lavagem dos frascos para coleta das amostras de água, segundo o padrão laboratorial:

- **Limpeza de frascos de polietileno para coleta de amostras para análise de elementos-traço, ferro total, DQO, sulfato, mercúrio:**

- 1 Os frascos foram deixados de molho em solução HNO_3 7% por 24h;
- 2 Após isso, os frascos foram enxaguados com água destilada e água Mili -Q e deixados secar em capela.

3.2 SEGUNDA ETAPA: CAMPANHAS DE CAMPO

As atividades de campo para coleta foram realizadas em dois períodos. A primeira campanha foi realizada nos dias 18 e 19 de janeiro de 2011 e a segunda campanha foi realizada no dia 27 de abril de 2011.

A coleta de carvão foi realizada seguindo o método de amostragem de canal, da base para o topo, com o objetivo de representar toda a camada de uma forma homogênea, numa área próxima à frente de lavra, para coleta de carvão com nenhuma ou pouca oxidação. Neste momento as amostras foram coletadas nos três diferentes intervalos de interesse da camada Barro Branco, ou seja, Banco, Quadração (incluindo aí o Coringa e o siltito Barro Branco) e o Forro, como podem ser vistos nas colunas litológicas levantadas nas minas (Fig. 4). Foram coletadas ainda amostras de carvão beneficiado e do rejeito de carvão. No total, foram coletadas cinco amostras de carvão em cada mina.

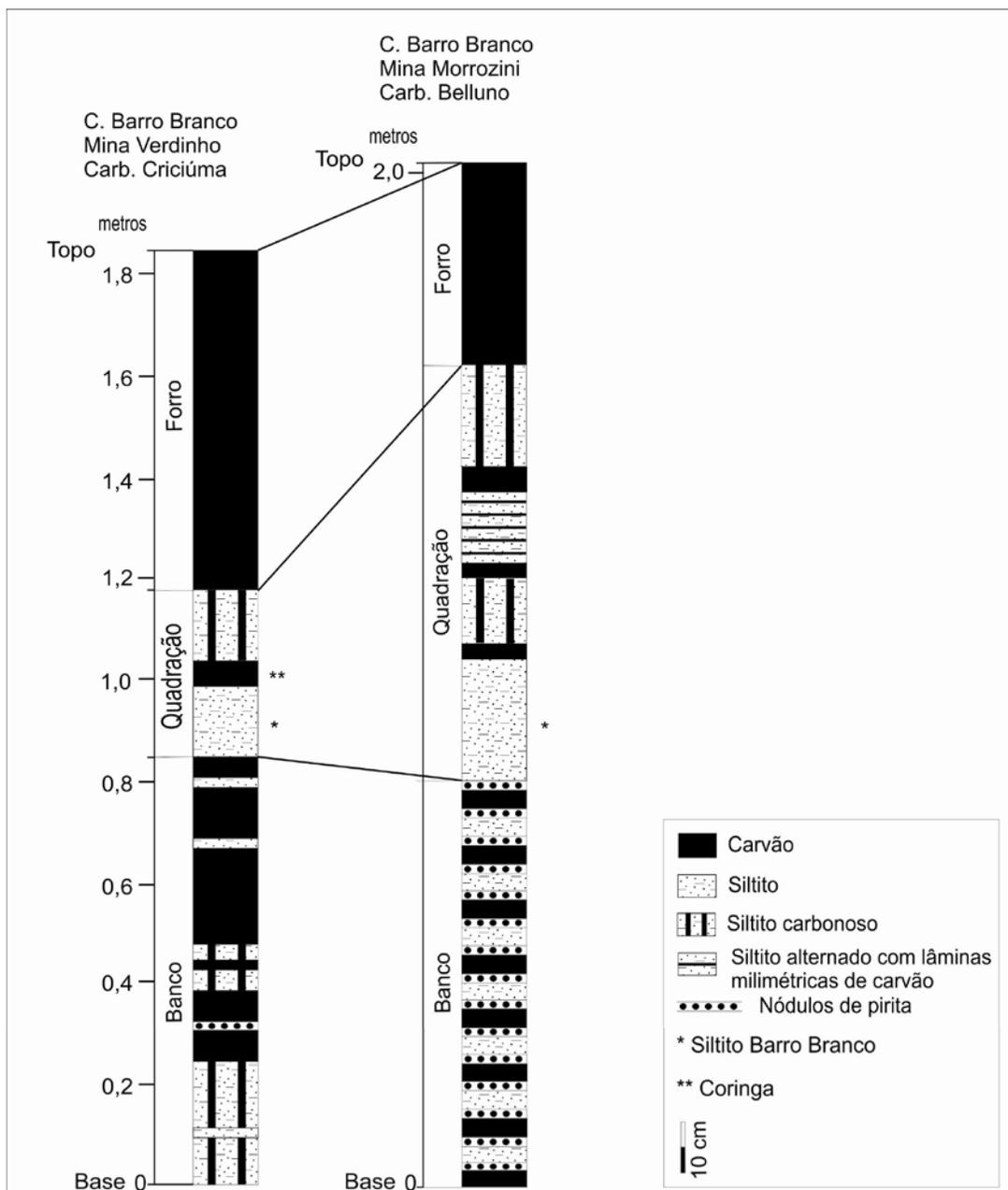


Figura 4: Colunas litológicas da camada Barro Branco levantada nas minas Verdinho e Morrozini.

A coleta de água foi realizada seguindo-se os procedimentos da NBR 9.898/87 ABNT (1987) e recomendações de laboratórios quando não houve referência na norma. A coleta e preservação de amostras foram feitas como segue na lista abaixo:

- **Elementos-traço:** coletou-se água em frasco de polietileno e as amostras foram filtradas no campo. Acidificou-se amostra filtrada e amostra bruta com HNO_3 até

pH<2. Foram mantidas sob refrigeração, podendo ser preservadas assim por até 180 dias.

- **Ferro total (Fe tot)**: coletou-se água em frasco de polietileno. Amostras foram filtradas no campo. Acidificou-se a amostra filtrada e a amostra bruta com HNO_3 até pH<2. Foram mantidas sob refrigeração, podendo ser preservadas assim por até 180 dias.

- **Mercúrio (Hg)**: coletou-se água em frasco de polietileno. Amostras foram filtradas no campo. Acidificou-se amostra filtrada e amostra bruta com, para cada 250 ml de amostra, 1 ml de solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 20% dissolvido em solução HNO_3 1:1. Foram mantidas sob refrigeração, podendo ser preservadas assim por até 24 dias.

- **Sulfato**: coletou-se em frasco de polietileno. Foram mantidas sob refrigeração, por até 7 dias.

- **Demanda química de oxigênio (DQO)**: coletou-se em frasco de polietileno. Acidificaram-se as amostras com H_2SO_4 até pH<2. Foram mantidas sob refrigeração, por até 7 dias.

Nos pontos de coleta de água, foram feitas medidas de pH, ORP (potencial redox), temperatura e condutividade. A medição de pH, ORP e temperatura foram realizadas com auxílio de um aparelho resistente à água e portátil, marca Hanna, modelo HI98121, sendo que o eletrodo de ORP já vinha previamente calibrado de fábrica e o eletrodo medidor de pH foi calibrado em campo com soluções de calibração de pH 7 e 4. A condutividade foi medida com a auxílio de um condutivímetro portátil marca Alfakit AT 230, emprestado do Laboratório de Ecotoxicologia - Centro de Ecologia, do Instituto de Biociências da UFRGS, e previamente calibrado em laboratório.

No dia 18 de janeiro foi realizado o trabalho de campo na Mina Verdinho, no município de Forquilha. Neste dia coletaram-se amostras de carvão (Fig. 5), seguindo-se o procedimento explicado acima, na mina em subsolo, a uma profundidade de 175 metros, onde a exploração é feita sob o método de câmaras e pilares. As amostras de rejeito e carvão beneficiado também foram coletadas neste dia.



Figura 5: Coleta de carvão na Mina Verdinho. A) entrada da mina, por elevador; B) coleta de carvão na camada; C) camada de carvão Barro Branco, onde foi realizada a amostragem, com intervalos demarcados (Banco, Quadrção com siltito Barro Branco e coringa, Forro); D) coleta de carvão beneficiado; E) coleta de rejeito.

No dia 19 de janeiro foi realizado o trabalho de campo na Mina Morrozini, no município de Treviso. Foi feita amostragem de carvão (Fig. 6), segundo procedimento já discriminado, na mina em subsolo, a uma profundidade de 58 metros, onde a exploração é feita sob o método de câmaras e pilares. As amostras de rejeito e carvão beneficiado não puderam ser coletadas neste dia, pois a Carbonífera Belluno estava beneficiando carvão de outra mina e camada em sua planta de beneficiamento, tendo sido coletadas e enviadas pela carbonífera posteriormente.

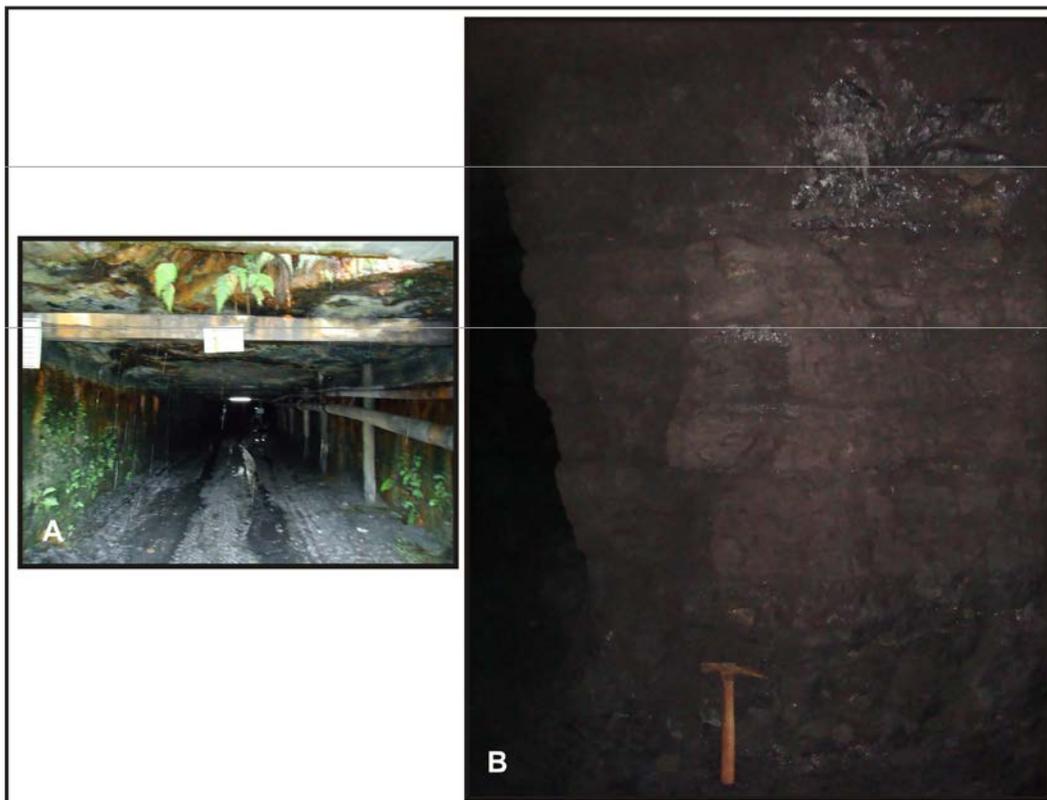


Figura 6: Coleta de carvão na Mina Morrozini. A) entrada da mina subterrânea; B) camada Barro Branco, onde foi realizada amostragem .

Considerando-se as coordenadas UTM dos pontos de amostragem de carvão, dentro das minas, eles estão aproximadamente 32 km distantes um do outro.

Devido à ocorrência de chuva no fim do primeiro dia dessa primeira campanha de campo, a amostragem de água do efluente, realizada no primeiro dia da mina Verdinho e programada para a mina Morrozini no segundo, teve de ser desconsiderada, aliado ainda a problemas técnicos com aparelhos e laboratórios de análise. Então, uma nova campanha de campo para amostragem de água foi programada e realizada em abril de 2011.

No dia 27 de abril foram realizadas as amostragens de água, então um novo campo, nas duas minas. Havia cerca de três dias que não chovia na região.

Pela manhã foi feita amostragem na mina Morrozini (Fig. 7), onde além de água, recebemos a amostra de carvão beneficiado. Eles ainda não tinham para nos entregar o rejeito final da mina, e ficaram de enviar para o laboratório a amostra assim que possível.

No primeiro ponto, ponto 13 (Fig. 7 A), foi feita amostragem de água na saída da mina, água bombeada de subsolo. Neste ponto a água era escura, com muito

material em suspensão. Como não havia um técnico em segurança disponível para nos acompanhar, não pudemos entrar na mina. Então, a coleta foi feita por um funcionário da mina, que recebeu as nossas instruções. E as medidas de pH, ORP, T e condutividade foram feitas em um frasco limpo com amostra recém coletada.

O segundo ponto, ponto 14 (Fig. 7 C), foi feito no final do sistema de tratamento físico-químico da água do complexo de mineração, a partir de onde é enviada para o rio Mãe Luzia. Nesse ponto a água tem um aspecto aparentemente límpido. A água foi coletada e as medidas foram feitas seguindo procedimentos já descritos.



Figura 7: Coleta de água na Mina Morrozini. A) local de coleta do ponto 13, na entrada da mina; B) amostragem e medições ponto 13; C) vista dos tanques do sistema de tratamento de água, com detalhe para o local de coleta do ponto 14; D) amostragem e medições do ponto 14.

À tarde visitamos a Mina Verdinho para coleta de água (Fig. 8), também em dois pontos, um antes de tratamento físico-químico e outro após o tratamento.

O primeiro ponto, chamado ponto 07 (Fig. 8 A), trata-se da saída da água de subsolo da mina, sem qualquer tratamento, que é chamado na carbonífera de EDM1 (efluente de drenagem de mina do poço 1). Nesse ponto a água tem uma coloração amarela. A amostragem (Fig. 8 B) e medições foram realizadas de acordo com procedimentos já descritos.

O segundo ponto, chamado ponto 06 (Fig. 8 C), foi feito na saída de uma pequena lagoa de tratamento, denominada *wetland*, que se trata de uma bacia biológica, onde plantas fazem a fase final do tratamento da água e após a água é conduzida para o Rio Sangão. Nesse ponto a água é aparentemente límpida. A amostragem (Fig. 8 D) e medições foram realizadas seguindo procedimentos já descritos.



Figura 8: Amostragem de água na Mina Verdinho. A) saída de água de subsolo da mina, indicada pela flecha, ponto de coleta 07; B) amostragem de água no ponto 07; C) bacia biológica de tratamento *wetland*, ponto de coleta 06; D) amostragem de água no ponto 06.

As amostras para análise de mercúrio (Hg), elementos -traço e ferro total (Fe tot) foram filtradas em campo, no laboratório da mina Verdinho (Fig. 9 A), com filtros de acetato de celulose marca Sartorius Stedim Biotech, 45 mm de diâmetro e tamanho de poro de 0,45 μm , com auxílio de um *holder* (conjunto de filtros de plástico, onde é acoplado o filtro de acetato de celulose) (Fig. 9 B). O *holder* era lavado, a cada uso, 3 vezes com água Mili-Q, sendo que após a primeira vez era sempre limpo com papel macio, e após enxaguado mais duas vezes. As amostras de água bruta e filtrada foram então acidificadas conforme já especificado acima (Fig. 9 C).

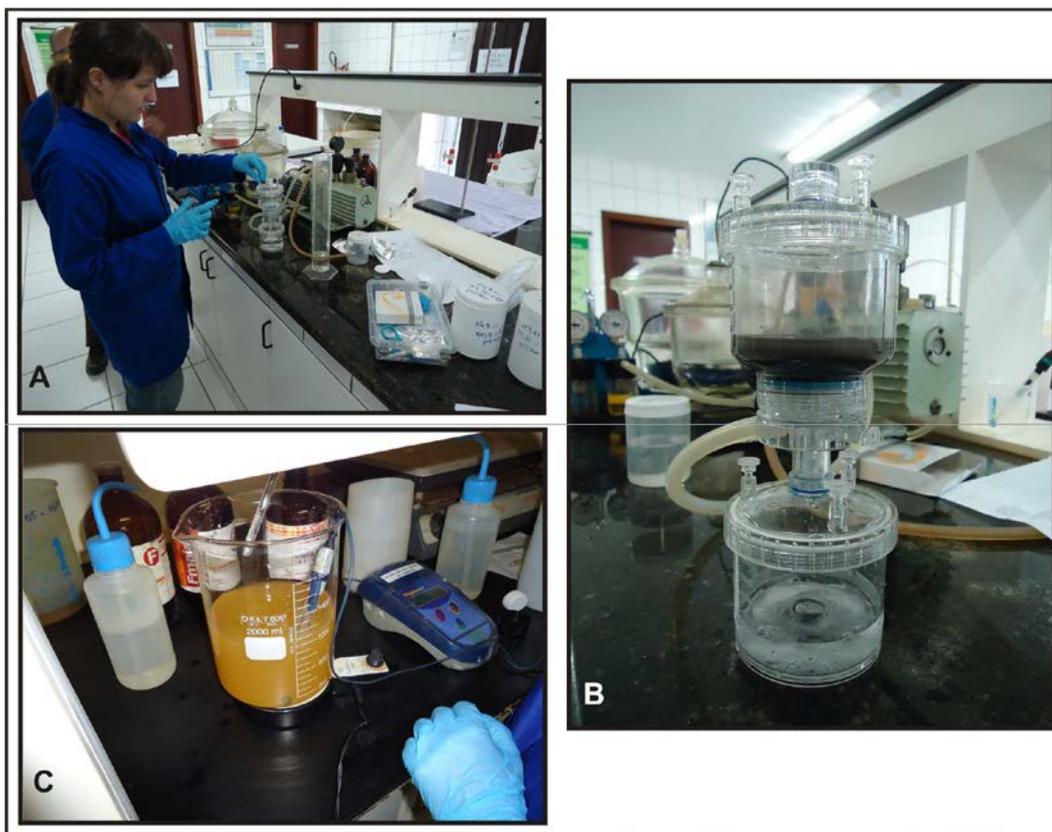


Figura 9: Preparação amostras em laboratório da Mina Verdinho, no fim do dia 27 de abril. A) filtragem de amostras com auxílio de holder e bomba de vácuo; B) holder; C) acidificação de amostras.

O quadro 1 apresenta a lista de amostras coletadas nas minas.

Mina	Amostra	Tipo de amostra	Localização da amostragem
Mina Verdinho	11-079	carvão camada – Banco	Coordenadas UTM: 6811869 m N; 650793 m E. Profundidade:175 m.
	11-080	carvão camada – Quadração	
	11-081	carvão camada – Forro	
	11-082	carvão beneficiado	
	11-083	rejeito	
	06 A; 06B	água filtrada (A) e bruta (B)	bacia biológica (<i>wetland</i> – chamado ETD5), fase final do tratamento. UTM: 6813803 m N; 653770 m E.
	07A; 07 B	água filtrada (A) e bruta (B)	saída de água do subsolo da mina (chamado EDM1). UTM: 6814381 m N; 652165 m E.
Mina Morrozini	11-084	carvão camada – Banco	Coordenadas UTM: 6844580 m N; 651610 m E. Profundidade: 58 m.
	11-085	carvão camada – Quadração	
	11-086	carvão camada – Forro	
	11-087	carvão beneficiado	
	11-140	rejeito	
	13 A; 13 B	água filtrada (A) e bruta (B)	saída de água do subsolo da mina. UTM: 6844248 m N; 651300 m E.
	14 A; 14 B	água filtrada (A) e bruta (B)	ponto de saída no final do tratamento. UTM: 6843318 m N; 651304 m E.

Quadro 1: Lista de amostras de carvão e água coletadas nas minas Verdinho e Morrozini.

3.3 TERCEIRA ETAPA: ANÁLISES

Aqui são apresentados os procedimentos de preparação de amostras e posteriores análises realizadas nas amostras de carvão, carvão beneficiado e rejeito e nas amostras de água. Além disso, nessa etapa foi dado continuidade às pesquisas bibliográficas concomitantemente à elaboração da monografia final.

3.3.1 Preparação de amostras e envio para análise

As amostras de carvão foram preparadas no Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, do Instituto de Geociências da UFRGS, com auxílio de um britador de mandíbulas e um moinho pulverizador, ambos da marca DeLeo (Fig. 10 A e B). Foram usados também peneiras, gral e pistilo de ágata e quarteador (Fig. 10 C). A metodologia de preparo das amostras de carvão está simplificada no fluxograma apresentado na figura 11.



Figura 10: Preparo de amostras de carvão. A) britador para trituração de amostras; B) moinho para pulverização de amostras de carvão; C) quarteador e peneiras.

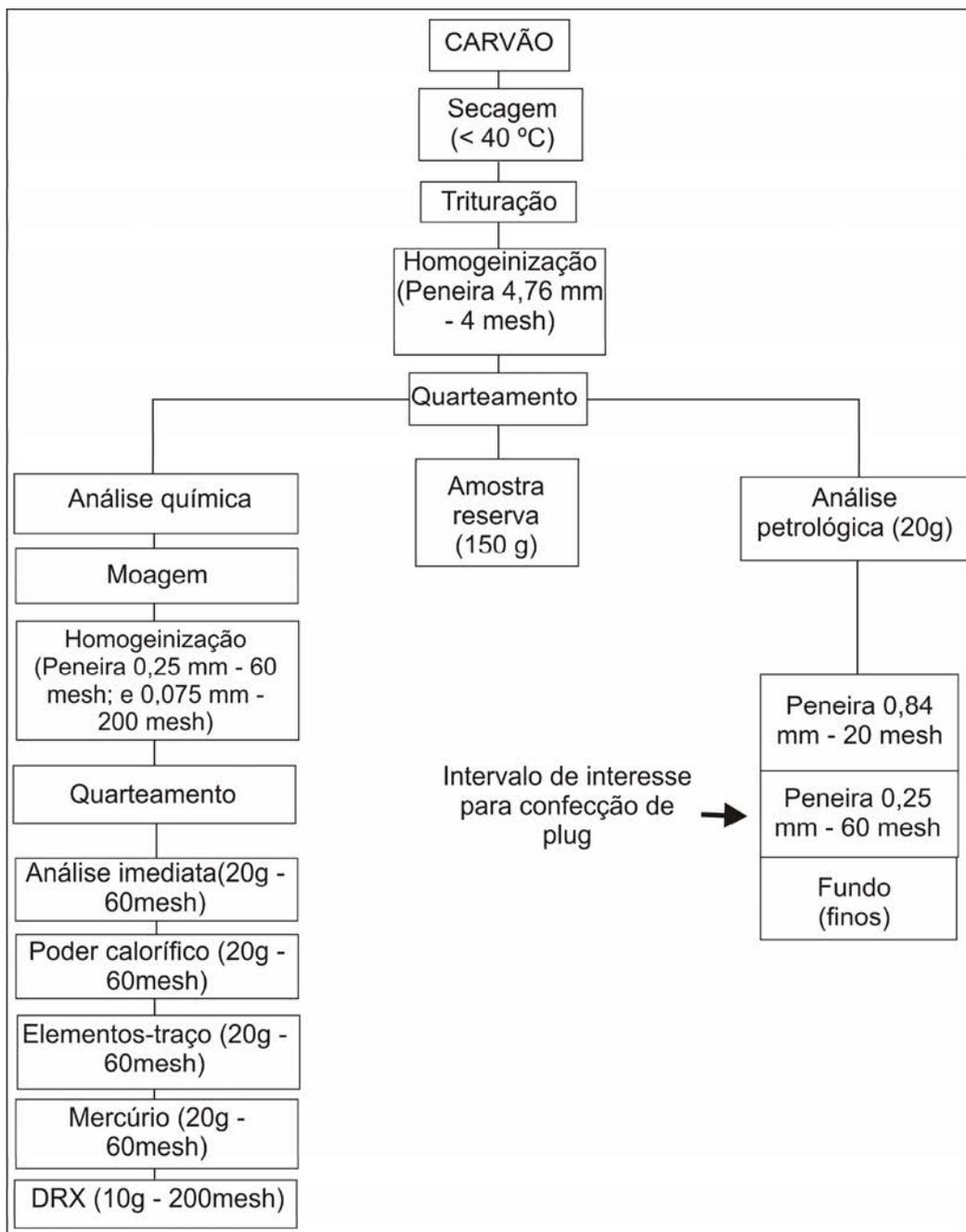


Figura 11: Fluxograma simplificado da preparação de amostras de carvão para análises.

As amostras de água para análise de Fe tot, sulfato e DQO foram entregues na Laborquímica - Laboratório de Análises LTDA, em Canoas. As amostras de água para análise de elementos-traço foram enviadas para o laboratório ACME Labs, para sua filial em Aparecida de Goiânia-GO, para serem enviadas para análise no laboratório ACME em Vancouver, no Canadá. As amostras para análise de Hg foram

entregues no Laboratório de Química Analítica e Ambiental do Instituto de Química da UFRGS.

3.3.2 Análises de Carvão

As análises que foram realizadas nas amostras de **carvão**, do beneficiado e do rejeito são as seguintes:

- Mineralógica, por meio de Difractometria de Raios X (DRX).
- Elementos-traço, por meio de Espectrometria de emissão atômica óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES).
- Hg (mercúrio), por meio de geração de vapor em conjunto com Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).
- Análise imediata (% umidade, % cinza, % matéria volátil e carbono fixo).
- Petrografia (Reflectância da vitrinita e análise de macerais).
- Poder calorífico.

Os resultados das análises realizadas nas amostras de carvão dos intervalos da camada, com exceção dos resultados de DRX, foram recalculados para a média da camada, com base na espessura de cada intervalo e da camada total em cada mina, de acordo com a seguinte equação:

$$Vm \text{ camada} = (A1 \times B1 + A2 \times B2 + A3 \times B3) / BT$$

Onde

vm = valor médio na camada do parâmetro analisado;

A1, A2 e A3 = valor do parâmetro nos intervalos Banco, Quadração e Forro;

B1, B2 e B3 = espessura dos intervalos Banco, Quadração e Forro;

BT = espessura total da camada.

As metodologias das análises são descritas a seguir.

3.3.2.1 Difratomia de Raios X (DRX)

Essa análise será realizada no Laboratório de Difratomia de Raios X do Instituto de Geociências da UFRGS. A difratometria de raios X é uma importante técnica para análise qualitativa, podendo ser também semi quantitativa, de material cristalino, utilizada em várias áreas do conhecimento. Na geologia, é muito importante para identificação de minerais em amostras de rochas.

O aparelho utilizado é um difratômetro *BRUKER-AXS-SIEMENS*, modelo D5000, ano 1992 (Fig. 12 A), goniômetro θ - θ . O passo (*step*) de varredura é de $0,02^\circ$ do goniômetro, variando de 2° a $72^\circ 2\theta$, com tempo de amostragem (*step time*) de 1 segundo. A temperatura de análise é de 25°C (temperatura ambiente).

A radiação é $K\alpha$ em tubo de Cobre, nas condições de voltagem de 40 kV e intensidade de corrente de 25 mA. Para análise dos dados obtidos do difratômetro de raios X é utilizado o software *DiffraPlus® Siemens-Bruker-Axs*, Versão 11.

A análise será realizada pelo método do pó ou análise total, onde todos os minerais e estruturas cristalinas são analisados. O método consiste em depositar cerca de 1 g de amostra, a 200 mesh (75 μm) ou menor, em um sulco na lâmina de vidro ou porta-amostra (Fig. 12 B), procurando-se preservar a desorientação das partículas.

A amostra na lâmina de vidro é então acoplada no difratômetro, onde um feixe de raios X incide sobre a amostra. Os raios X, ao atingirem o material, espalham-se elasticamente, sem perda de energia e, após atingir o material, são difratados e mudam sua trajetória sem perda de energia ou mudança de fase. Os ângulos de difração elucidam a distância interplanar e estrutura cristalina. Os minerais e/ou fases cristalinas são identificados através dos picos de intensidade característicos nas distâncias interplanares nos difratogramas, que são característicos para cada estrutura cristalina.

Para interpretação dos resultados obtidos no difratograma gerado, com os picos e intensidades da amostra, os minerais são identificados a partir da

comparação com picos padrões de cada material cristalino em difratogramas de substâncias padrões de um banco de dados no computador (JCPDS).

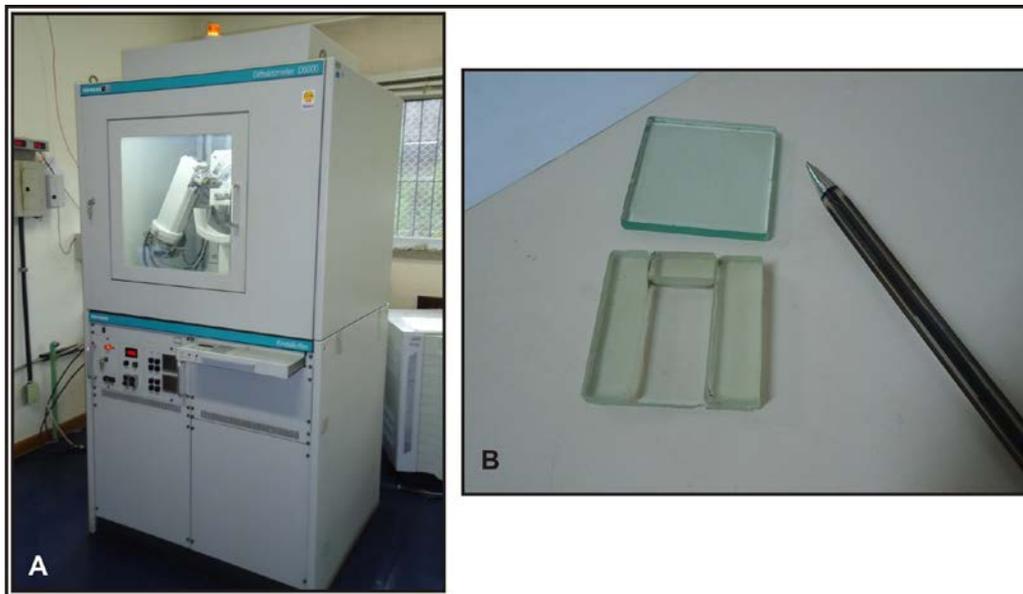


Figura 12: A) difratômetro *BRUKER-AXS-SIEMENS*, modelo D5000 do Laboratório de Difractometria de Raios X do Instituto de Geociências da UFRGS ; B) lâminas de vidro com sulco para colocação de amostras para análise.

3.3.2.2 ICP-AES ou ICP-OES (Espectrometria de emissão atômica óptica com plasma indutivamente acoplado - *Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*)

A análise para determinação elementar nas amostras de carvão bruto da camada, carvão beneficiado e rejeito foram feitas através de ICP-AES.

As análises nas amostras de carvão, carvão beneficiado e rejeito foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais – LAQUIA, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). O carvão foi analisado na fração granulométrica de 60 mesh (0,25 mm).

As amostras de carvão foram submetidas a um procedimento de digestão ácida assistida por radiação microondas (*Ethos 1, Milestone*), com capacidade para 9 decomposições simultâneas. Cerca de 120 mg de amostra foram transferidos para os frascos de decomposição (FEP). Foram adicionados, logo em seguida, 7 ml de

HNO₃ 14 mol/L (ácido bidestilado) e 1 ml de HF 26 mol/L. O procedimento de decomposição das amostras foi por 15 min em potência de 0 a 1000 W, por 40 min em potência 1000 W e por fim resfriamento por 20 min. Após a etapa de digestão, as amostras foram transferidas para frascos de polipropileno e o volume aferido a 30 ml com água de alta pureza (18,2 MΩ cm). Quando necessário, as amostras foram diluídas 10 vezes em água de alta pureza. As determinações foram feitas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) num espectrômetro da *Perkin Elmer*, modelo *Optima 4300 DV*, equipado com nebulizador *Gencone*, câmara de nebulização de *Ryton* tipo Scott e tocha de quartzo com injetor de alumina de 2,0 mm de diâmetro interno. O plasma foi gerado a partir de argônio (99,998% de pureza, *White Martins*).

Quanto à caracterização da composição química do carvão, carvão beneficiado e rejeito, foram analisados por ICP-OES os elementos-traço As, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, V e Zn, além de Hg, analisado por meio de geração de vapor em conjunto com ICP-OES, e que fazem parte daqueles definidos por Kalkreuth *et al.* (2006) como de interesse ambiental, que são As, B, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, U, V, Zn.

Os limites de detecção para os elementos analisados nas amostras de carvão constam na tabela 1.

Tabela 1: Limites de detecção para cada elemento analisado nas amostras de carvão, em µg/g.

Elemento	Limites de detecção
As	9,0
Cd	1,5
Co	1,0
Cr	0,9
Cu	0,4
Li	0,05
Mn	0,25
Mo	4,5
Ni	2,1
Pb	7,2
V	3,0
Zn	6,7

ICP-AES ou ICP-OES

A técnica ICP-AES, também chamada de ICP-OES e ICP-ES, é uma técnica de análise multielementar, qualitativa e quantitativa, que é muito empregada para vários materiais, sendo de alta precisão com bons limites de detecção, quando comparado a outros métodos de análise (Skoog; Holler & Nieman, 2002).

Essa técnica baseia-se na conversão da amostra em átomos ou íons elementares, por meio de uma chama de plasma de argônio, que chega a 4.000-6.000 K. Plasma são gases que, quando submetidos a muito altas temperaturas, dissociam-se em elétrons e cátions e têm a propriedade de condutores de eletricidade. A ionização do fluxo de argônio é iniciada por uma centelha proveniente de uma bobina Tesla. No caso de plasma de argônio, embora haja cátions, há principalmente geração de elétrons e íons de argônio, e estes últimos são capazes de absorver energia suficiente para manterem altas temperaturas, que possibilitam outras ionizações, que sustentam o plasma (Skoog; Holler & Nieman, 2002).

A amostra, preparada em solução, é transportada para a tocha de chama de plasma de argônio, normalmente via nebulizador em argônio. Ali, as altas temperaturas, além de atomizarem ou ionizarem a amostra, causam a excitação de elétrons dessas espécies a altos estados eletrônicos, mais energéticos. E no momento de relaxação dessas espécies excitadas, ou retorno ao estado de energia original, há uma liberação de fótons de energia ou linhas espectrais características para cada tipo de átomo, na faixa do ultravioleta ao visível. Assim, a composição e concentração na amostra podem ser definidas a partir da leitura das linhas espectrais emitidas, que são focalizadas para um espectrômetro que mede a intensidade de emissão e a posição no espectro, uma vez que a quantidade de emissão desses fótons é proporcional ao número de átomos presentes, e a faixa de emissão identifica o tipo de átomo. Para correta medição, o aparelho deve ser calibrado periodicamente com padrões de composição e concentração conhecidas. A curva de calibração gerada trata-se de um gráfico de um sinal elétrico proporcional à intensidade da linha, relacionada à concentração do analito (Skoog; Holler & Nieman, 2002).

3.3.2.3 Análise de Hg por meio de geração de vapor em conjunto com ICP-OES (Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado)

Essa análise foi realizada no Laboratório de Química Analítica e Ambiental do Instituto de Química da UFRGS, nas amostras de carvão bruto da camada, carvão beneficiado e de rejeito.

A geração de vapor em conjunto com técnicas de espectrometria atômica é uma técnica recomendada para determinação de Hg em diferentes tipos de material, que é mais aconselhável do que leitura direta da amostra por técnicas de espectrometria.

Para análise das amostras de carvão, carvão beneficiado e rejeito, foi realizada previamente extração ácida das amostras, apresentadas em granulometria 60 mesh (0,25 mm), que consiste em extrair o analito (Hg) da amostra e colocá-lo em solução. Para isso, 0,500 g de amostra de carvão foram pesados em frasco de polipropileno com capacidade para 15 ml, ao qual foram adicionados 4,5 ml de HNO₃ 65% (m/m) e a mistura deixada em repouso por 24 horas. Após esse período, o volume da mistura foi completado a 14 ml com água e a suspensão centrifugada a 2700 rpm por 5 minutos, para obtenção do sobrenadante (fração líquida). O Hg foi determinado no sobrenadante (que foi diluído com água a 2 a 10 vezes, conforme necessário) por geração de vapor frio (CV) em conjunto com a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

A técnica de geração de vapor frio consiste em submeter o Hg, principalmente o Hg²⁺ de uma solução à redução química, para gerar a espécie Hg⁰, volátil. Para isso, quando a amostra já está em solução (água ou a solução gerada pela extração do carvão), esta é aspirada por um capilar, sendo colocada em contato com HCl a 3% (ácido clorídrico), fornecido por outro capilar, e com NaBH₄ a 0,1% (boroidreto de sódio), fornecido por um terceiro capilar, no chamado ponto de confluência (Fig. 13 A). O NaBH₄ tem a função de reduzir o Hg. O HCl serve como carregador da amostra (Collasiol, 2004). A partir do ponto de confluência, são misturados e levados ao quarto capilar (50 cm) e ao longo desse processo os líquidos reagem e o Hg⁰ é gerado. Essa solução do quarto capilar é conduzida para o separador gás-líquido (Fig. 13 B). A partir daí, líquido é descartado, porque o Hg⁰ deve estar no vapor, volatilizado. O vapor é então arrastado por vazão de Ar

(argônio), que é um gás inerte, para o aparelho de ICP-OES, onde é lido no aparelho segundo a técnica já descrita.

O aparelho utilizado no laboratório é um ICP-OES *Perkin Elmer Optima 2000DV* (Fig. 13 C).

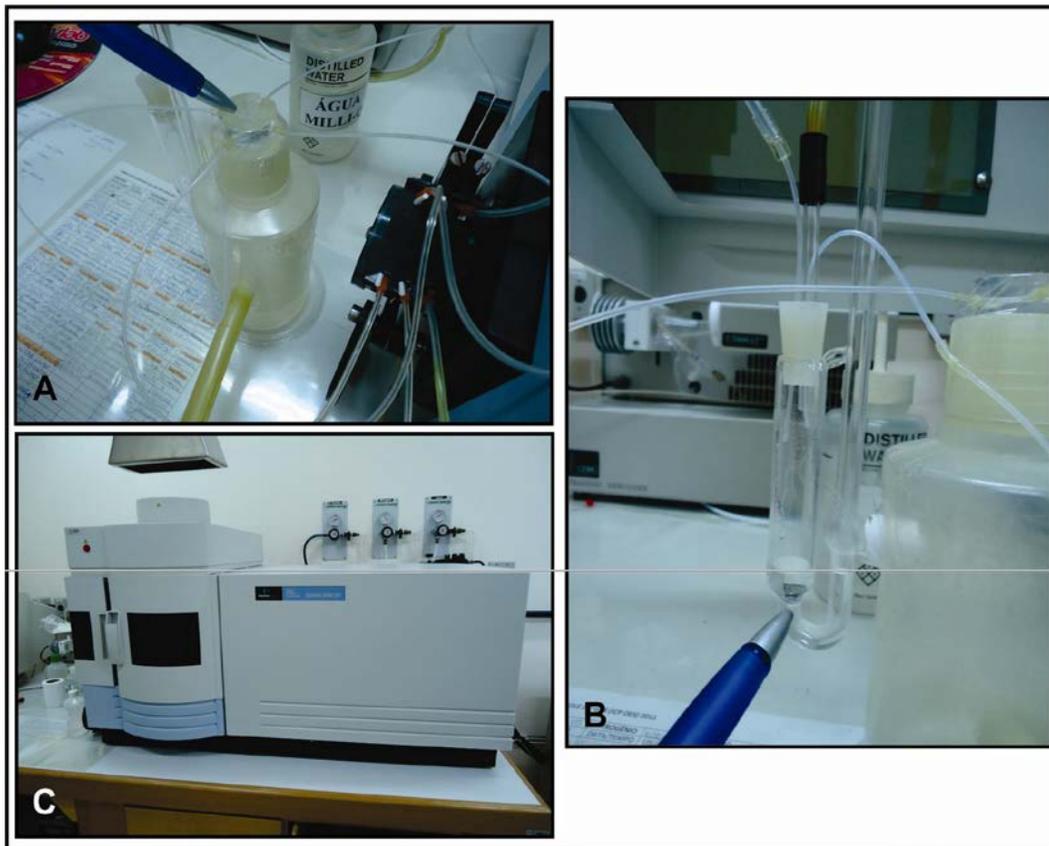


Figura 13: A) ponto de confluência; B) separador gás-líquido; C) aparelho ICP-OES Perkin Elmer Optima 2000DV do laboratório .

3.3.2.4 Análise imediata

A análise imediata consiste na determinação de diferentes propriedades do carvão, que são porcentagem de umidade, cinza, matéria volátil e carbono fixo, sendo os resultados expressos normalmente em uma base seca. As amostras de carvão para essa análise são preparadas em granulometria de 60 mesh (0,25 mm).

% de Umidade

Essa análise, determinada de acordo com a norma ASTM D 3.173-87 (ASTM, 1991), fornece o percentual de umidade contido na amostra, a partir do cálculo da perda de peso da amostra, quando esta é aquecida sob condições rígidas de controle de temperatura, tempo e atmosfera. É utilizada principalmente para recalcular os outros resultados analíticos em uma base livre de umidade (base seca). A análise é realizada com 1,0 g de amostra colocado em um cadinho de vidro e levado a um forno pré-aquecido a uma temperatura entre 104°C -110°C, durante uma hora. Ao tirar do forno, pesa-se a amostra e calcula-se o percentual de umidade a partir da expressão abaixo:

$$\% \text{ umidade} = [(A-B)/A] \times 100$$

A = massa da amostra inicial, em gramas ;

B = massa da amostra, após o aquecimento .

Essa análise foi repetida duas vezes para todas as amostras e uma terceira vez para as amostras 11-079, 11-083, 11-087 e 11-140. O resultado apresentado é uma média dos resultados obtidos nas duplicatas e triplicatas, com exceção da amostra 11-079, que na primeira análise apresentou valor muito abaixo das duas seguintes (0,3%, em contraste com 1,1 e 1% nas duas seguintes repetições).

% de Cinza

Essa análise é realizada de acordo com a norma ASTM D 3.174 (ASTM, 1991), e ela determina os resíduos inorgânicos gerados após a ignição da combustão do carvão. O percentual de cinzas é determinado a partir da pesagem dos resíduos após a queima do carvão, sob condições rígidas de controle de peso da amostra, de temperatura, tempo e atmosfera. O procedimento consiste de pesar 1 g de amostra em um cadinho de porcelana e levá-la a um forno de mufla em temperatura ambiente e iniciar o aquecimento gradualmente até 500 °C, durante uma hora. Após, aquece-se até 750 °C até o final da segunda hora, mantendo -se essa temperatura por mais duas horas. Durante o aquecimento, uma taxa de fluxo de ar de 2 a 4 mudanças por minuto é mantida no forno. Após o aquecimento durante 4 horas, a amostra é resfriada e pesada novamente. O percentual de cinzas é calculado de acordo com a expressão abaixo:

$$\% \text{ cinza} = [(A-B)/C] \times 100$$

A = soma da massa do cadinho com os resíduos das cinzas (peso depois do aquecimento);

B = massa do cadinho vazio;

C = massa da amostra utilizada antes da queima (1,0g).

% de Matéria Volátil

Essa análise é realizada seguindo a norma ASTM D 3.175 (ASTM, 1991), e determina o percentual de produtos gasosos presente no carvão, que são liberados sob condições de aquecimento controladas, e o conteúdo de matéria volátil é determinado pela medida da perda de peso da amostra corrigida para o conteúdo de umidade. O procedimento de análise consiste em pesar 1 g de amostra em um cadinho de platina com tampa, e então levá-la a um forno de mufla pré-aquecido a 950 °C, por 7 minutos. Retira-se o cadinho do forno, espera-se esfriar e pesa-se novamente a amostra. O percentual de matéria volátil é calculado em duas etapas, de acordo com as expressões abaixo.

$$\% \text{ de perda de peso} = [(A-B)/A] \times 100$$

A = massa da amostra utilizada (1,0g);

B = massa da amostra após o aquecimento .

E o percentual de matéria volátil é dado pela expressão:

$$\% \text{ de matéria volátil} = C - D$$

C = % perda de peso;

D = % de umidade, determinado pela norma ASTM D 3.173-87 (ASTM, 1991), já descrita.

Para o cálculo de porcentagem de matéria volátil em base seca e livre de cinzas (d.a.f), é utilizado o seguinte cálculo:

$$\% \text{ MV (d.a.f)} = [(\% \text{ MV}) / (100 - \% \text{ cinza} - \% \text{ umidade})] \times 100$$

% MV = % de matéria volátil previamente calculado.

% de Carbono Fixo

Determina a quantidade de matéria orgânica não volátil presente no carvão. É calculado pela soma dos percentuais de umidade, cinza e matéria volátil, subtraído de 100, como demonstrado na expressão abaixo :

$$\% \text{ de carbono fixo} = 100 - (\% \text{ umidade} + \% \text{ cinza} + \% \text{ matéria volátil})$$

3.3.2.5 Análises petrográficas – Reflectância da vitrinita e análise de macerais

Para estudo petrográfico do carvão (análise de macerais e reflectância da vitrinita), é necessária a confecção de “plugs” de seção polida em grão (Fig. 14 A), de 1" de diâmetro, que são analisados em microscópio de luz refletida.

A confecção de plugs ou seções polidas consiste em separar-se cerca de 20 gramas de amostra, que são utilizados para o embutimento na confecção de seções polidas em grão. Coloca-se 20 gramas de amostra no fundo de uma forma de plástico, untada com vaselina. A amostra é então misturada com uma resina do tipo Epóxi (Araldite GY279) e Endurecedor (Aradur HY951) a um volume de 20% do volume de araldite. Nesta fase já é colocado o número da amostra dentro do embutimento. Após isso, deixam-se os plugs secar e endurecer por 24 horas em temperatura ambiente dentro de uma capela. Após o endurecimento a amostra é removida das formas plásticas e submetida ao desgaste de uma das faces em lixadeira e politriz semiautomática da marca Buehler (Fig. 14 B), utilizando lixas de granulometria 45 µm e 9 µm, respectivamente, durante dois minutos em cada lixa.

Após o lixamento, realiza-se um banho de ultra-som na Ultrasonic Cleaner, da marca Unique, nas amostras por dois minutos. A última etapa consiste de polimento dos plugs ou seções polidas na politriz Buehler, com aluminas Teclago de 0,3 µm e 0,05 µm, respectivamente, por dois minutos com cada alumina, realizando-se um banho de ultrassom (aparelho UNIQUE Ultrasonic Cleaner) entre elas e outro após a utilização da alumina 0,05 µm para a eliminação de resíduo de alumina. Então, a seção polida está pronta para ser analisada em microscópio de luz refletida.

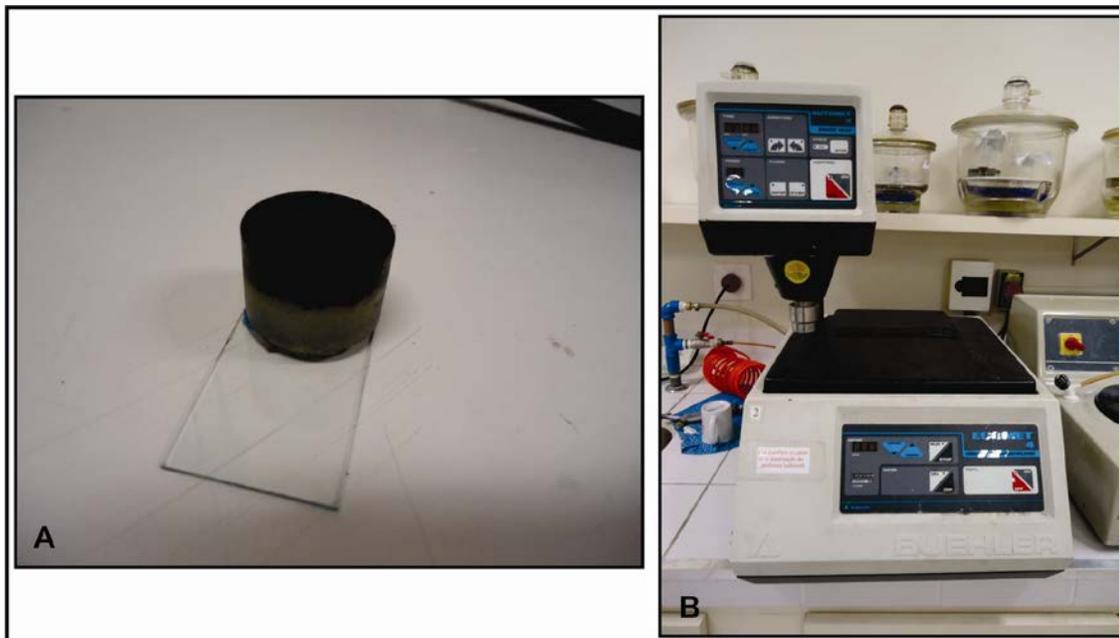


Figura 14: A) plug ou seção polida, de 1 polegada de diâmetro; B) politriz e lixadeira da marca Buehler.

As análises foram realizadas no Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do Instituto de Geociências, UF RGS, em um Microscópio Leica DM6000 M, com luz refletida, com câmera de alta resolução em preto e branco e visualização das imagens em monitor, com objetiva de 20X, em óleo de imersão Immersol 518 F e oculares de 10X, com auxílio de *software Fossil*.

Reflectância da vitrinita

Para determinação da reflectância da vitrinita das amostras de carvão, realizam-se 100 medidas para comparação do poder refletor das vitrinitas (maceral colotelinita) da amostra com padrões de reflectância conhecidos e assim determina-se o grau de carbonificação (rank) do carvão analisado (ISO 7404/5, 1984). O padrão utilizado foi o de Yttrium-Alumínio-Granada, com reflectância nominal de 0,895 Ro %.

Análise de macerais

A análise de macerais é realizada com contagem de 500 pontos (ISO -7404/3, 1984), com identificação e quantificação dos macerais e matéria mineral presentes na amostra. A análise é realizada com luz branca refletida e luz de fluorescência

através de excitação através de uma lâmpada de mercúrio e com filtro azul, que auxilia na identificação dos macerais do grupo da liptinita. A análise petrográfica é expressa em Vol%.

3.3.2.6 Poder calorífico

Essa análise determina o calor produzido a partir da combustão de uma quantidade de amostra sob condições específicas, de acordo com a norma ASTM D 2015 (ASTM, 1991). O poder calorífico de uma amostra de carvão depende ou varia, principalmente, de acordo com sua composição de macerais e mineral. A amostra (1 grama) é submetida à combustão sob atmosfera de oxigênio num aparelho chamado de bomba adiabática calorimétrica (Fig. 15 A). O cilindro (Fig. 15 B), que contém a amostra, é colocado dentro de uma quantidade de água conhecida e com temperatura pré-definida. Para otimizar o processo de combustão, o cilindro é preenchido com oxigênio puro (99,95%) em uma pressão de 30 bar. Durante o processo, o acréscimo de temperatura gerado pela combustão é monitorado. O valor real da amostra é comparado com o de uma amostra de referência (ácido benzóico) e expresso em cal/g. O valor do poder calorífico de uma determinada amostra é dado pelo cálculo do acréscimo da temperatura da água no interior da bomba depois que a ignição da combustão da amostra ocorre dentro do cilindro.

O valor do poder calorífico da amostra é calculado pela seguinte equação:

$$C = \frac{H_{ob} \cdot m}{\Delta T}$$

Onde:

C = Poder Calorífico da amostra.

H_{ob} = Poder calorífico do ácido benzóico.

m = massa da amostra.

ΔT = Aumento da temperatura durante a combustão da amostra.

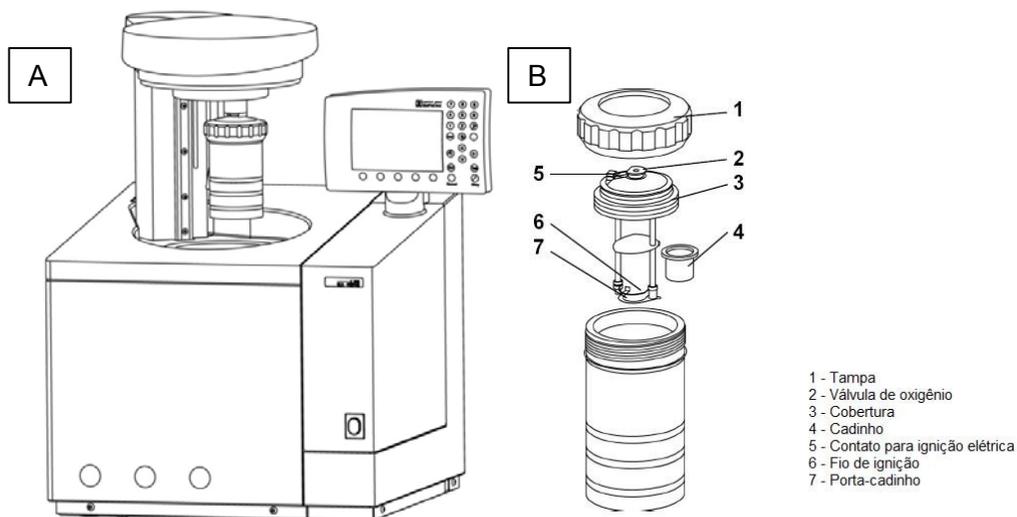


Figura 15: A) bomba adiabática calorimétrica, com cilindro acoplado; B) detalhe para partes do cilindro. Fonte: IKA – WERKE, 2004, modificado.

Para o cálculo do poder calorífico em base seca e livre de cinzas (d.a.f), é utilizado o seguinte cálculo:

$$PC \text{ (d.a.f) (cal/g)} = [(PC)/(100 - \% \text{ cinza} - \% \text{ umidade})] \times 100$$

PC = poder calorífico da amostra, em cal/g.

O equipamento utilizado nessa análise foi uma Bomba Calorimétrica da marca *IKA - Werke* modelo *C2000 Basic*, com um aparelho para banho de refrigeração acoplado, marca *IKA* modelo *KV 600* digital, do Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, no Instituto de Geociências da UFRGS.

3.3.3 Análises de Água

As análises que foram realizadas nas amostras de **água** são as seguintes:

- Elementos-traço, por meio de Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e Espectrometria de emissão atômica óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES).

- Hg (mercúrio), por meio de geração de vapor em conjunto com Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).
- Sulfato.
- Demanda química de oxigênio (DQO).
- Ferro total (Fe tot).
- Material particulado em suspensão (MPS).

Os resultados das análises de água, especialmente os do efluente final, após tratamento nas minas, foram comparados com valores máximos existentes e estabelecidos pela legislação federal (CONAMA 430 e 357, 2005 e 2011) e estadual (Santa Catarina, 2009), para efluente, quando existentes, ou para classes 3 ou 1, quando não havendo para efluente. Os valores da legislação encontram-se na tabela 2.

Tabela 2: Valores máximos estabelecidos pela legislação para composição da água doce, nas classes efluente e classes 1 e 3, por CONAMA 357/2005 e 430/2011 e pela legislação ambiental estadual catarinense - Lei 14675/2009 (Santa Catarina, 2009).

Parâmetro	unidade	CONAMA	CONAMA 357/2005		Efluente - SC Lei
		430/2011	Efluente	Classe 1	Classe 3
pH		5 a 9		6 a 9	6 a 9
Sulfato	mg/L			250	250
Al dis	µg/L			100	200
As tot	µg/L	500		10	33
B tot	µg/L	5000		500	750
Be tot	µg/L			40	100
Cd tot	µg/L	200		1	10
Co tot	µg/L			50	200
Cr tot	µg/L		500	50	50
Cu tot	µg/L				500
Cu dis	µg/L	1000		9	13
Fe dis	µg/L	15000		300	5000
Hg tot	µg/L	10		0,2	5
Li tot	µg/L			2500	2500
Mn tot	µg/L			100	500
Mn dis	µg/L	1000			
Ni tot	µg/L	2000		25	25
P tot	µg/L			25	75
Pb tot	µg/L	500		10	33
Sb	µg/L			5	

Se tot	µg/L	300	10	50	20
U tot	µg/L		20	20	
V tot	µg/L		100	100	
Zn tot	µg/L	5000	180	5000	1000

As metodologias das análises são descritas a seguir.

3.3.3.1 ICP-MS (Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado - *Inductively coupled plasma mass spectrometry*) e ICP-AES ou ICP-OES (Espectrometria de emissão atômica óptica com plasma indutivamente acoplado - *Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*)

A análise para determinação elementos-traço na água foram feitas através das técnicas de ICP-MS e ICP-AES.

As análises de elementos-traço (por ICP-MS e ICP-AES) foram realizadas em amostras de água bruta e filtrada (em filtro de 0,45 µm), para avaliar as concentrações totais e dissolvidas desses elementos.

Quanto à caracterização da composição química da água, foram considerados para o trabalho 19 elementos-traço definidos por Kalkreuth *et al.* (2006) como de interesse ambiental, além de alumínio, bromo, estrôncio, ferro e fósforo.

As análises das amostras de água foram realizadas no Laboratório ACME Labs, em Vancouver, Canadá. Escolheu-se o pacote analítico Grupo 2D, que se destina a amostras de água com alta concentração de sólidos totais dissolvidos (STD), por se deduzir que a água da mina contenha alto teor desses. A técnica consiste em, antes da análise, diluir as amostras de água em 10 ou 100 vezes, quando e conforme necessário, com um aumento correspondente nos limites de detecção. As amostras são, então, analisadas diretamente por ICP-MS, para determinar concentrações de elementos-traço muito baixas, e por ICP-AES, para detectar mais altas concentrações. Os aparelhos utilizados são ICP-AES modelos *Spectro Ciros Vision* e *Varian* e ICP-MS modelos *Perkin Elmer Elan 6000* e *9000*.

Foram realizadas diluições de 10 vezes para as amostras 06A, 06B, 07A, 07B, 14 A e 14B.

Os limites de detecção para as análises de água são dados na tabela 3, abaixo.

Tabela 3: Limites de detecção para cada elemento do pacote analítico do laboratório ACME Labs.

Elemento	Limite de detecção	Elemento	Limite de detecção	Elemento	Limite de detecção
Al	1 ppb	Cu	0,1 ppb	Sb	0,05 ppb
As	0,5 ppb	Fe	10 ppb	Se	0,5 ppb
B	5 ppb	Li	0,1 ppb	Sr	0,01 ppb
Be	0,05 ppb	Mn	0,05 ppb	Tl	0,01 ppb
Br	5 ppb	Mo	0,1 ppb	U	0,02 ppb
Cd	0,05 ppb	Ni	0,2 ppb	V	0,2 ppb
Co	0,02 ppb	P	20 ppb	Zn	0,5 ppb
Cr	0,5 ppb	Pb	0,1 ppb		

Os procedimentos de análise de ICP-AES já foram previamente explicados anteriormente no capítulo de análises de carvão.

ICP-MS

A técnica de análise ICP-MS é semelhante ao ICP-AES, já que possui também uma chama de plasma de argônio que atomiza e ioniza a amostra, e é também uma análise multielementar qualitativa e quantitativa. O ICP-MS é uma técnica que alcança limites de detecção melhores que as demais técnicas de espectrometria óptica e quase todos os elementos da tabela periódica podem ser identificados e quantificados por meio dessa técnica (Skoog; Holler & Nieman, 2002).

A técnica se baseia na medição da razão massa-carga dos íons. A amostra, em solução ou gasosa, é inserida na tocha de plasma, onde é então atomizada e ionizada, e os íons gerados formam uma corrente, quando os íons são separados pela sua razão massa-carga. Por fim, a leitura da medida da corrente iônica produzida é feita por um transdutor de espectrometria de massas, que em geral trata-se de um multiplicador de elétrons, que converte íons em um sinal elétrico que pode ser processado, armazenado num computador e interpretado, definindo-se então a composição e concentração do analito. Os espectros produzidos tratam-se de picos dos isótopos de cada elemento presente na amostra. O processo exige um

sistema de vácuo em seus componentes. Assim como no ICP -AES, o ICP-MS faz uso de conjunto de padrões conhecidos para construção de curvas de calibração do aparelho, onde a razão da contagem de íons do analito e de um padrão é colocada em um gráfico em função da concentração (Skoog; Holler & Nieman, 2002).

3.3.3.2 Análise de Hg por meio de geração de vapor em conjunto com ICP-OES (Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado)

Essa análise foi realizada no Laboratório de Química Analítica e Ambiental do Instituto de Química da UFRGS .

As análises de Hg na água foram realizadas em amostra bruta e filtrada (em filtro de 0,45 μm), para avaliar as concentrações totais e dissolvidas desses elementos.

A geração de vapor em conjunto com técnicas de espectrometria atômica é uma técnica recomendada para de terminação de Hg em diferentes tipos de material, que é mais aconselhável do que leitura direta da amostra por técnicas de espectrometria.

Os procedimentos de análise da técnica de geração de vapor frio já foi previamente explicado no capítulo de análises de carvão. Quanto à análise nas amostras de água, devido ao excesso de material particulado na amostra 13B-11, este foi separado do sobrenadante mediante centrifugação e o Hg presente foi em seguida extraído com HNO_3 , procedendo-se com a análise normal. As análises foram feitas em triplicata. Devido às concentrações encontradas nas amostras de água abaixo do LD (limite de detecção), foi realizado um teste de recuperação nas amostras, para validar resultados, verificando se não houve interferência de matriz e se sistema estava gerando vapor.

3.3.3.3 Sulfato

Essa análise é interessante para quantificação do sulfato liberado na água da mina pela oxidação dos sulfetos presentes no carvão. A análise de sulfatos foi realizada nas amostras de água bruta, no laboratório Laborquímica Laboratório de Análises LTDA, em Canoas. O método utilizado foi o SMEWW 4.500 SO_4^{2-} E *Turbidimetric Method* (APHA, 2005), para concentrações entre 1 a 40 mg SO_4^{2-} /L, com concentração mínima detectável de 1 mg SO_4^{2-} /L.

O método consiste na medição da absorção de luz espalhada pela suspensão de sulfato de bário formado, por um nefelômetro de um turbidímetro portátil modelo Hach 2100P; um agitador magnético; um cronômetro e uma colher de medida com capacidade de 0,2 a 0,3 ml. São utilizados alguns reagentes e soluções como solução tampão A e B, cloreto de bário (BaCl_2) cristais de 20 a 30 mesh e solução padrão de sulfato.

Os procedimentos consistem em medir 100 ml da amostra, ou uma porção adequada para fazer 100 ml em um *erlenmeyer* de 250 ml, posteriormente adicionar 20 ml da solução tampão e misturar no agitador magnético. Enquanto estiver agitando, adicionar uma colher cheia de cristais de BaCl_2 e começar a marcar o tempo imediatamente. Agitar por 60 + - 2s a velocidade constante. Nestas condições, os íons sulfato são precipitados com íons bário, e formam precipitados cristalinos de sulfato bário. Após terminar o tempo de agitação, a absorção de luz espalhada pela suspensão de sulfato de bário é medida no turbidímetro, e a concentração de íons sulfato é determinada pela comparação da leitura com uma curva de calibração, com espaços entre os padrões de 5 mg /L em uma faixa de 0 a 40 mg/L de SO_4^{2-} . A turbidez resultante é proporcional à concentração de sulfatos na amostra. O sulfato é expresso em mg/L de SO_4^{2-} . Corrigir a amostra devido à cor e turbidez correndo um branco tratado como a amostra, porém sem adição de BaCl_2 (APHA, 1995).

3.3.3.4 Demanda química de oxigênio (DQO)

A DQO é usada como uma medida do oxigênio equivalente do conteúdo de matéria orgânica das amostras que é suscetível à oxidação por um oxidante químico forte. Essa análise foi realizada nas amostras de água bruta, no laboratório Laborquímica Laboratório de Análises LTDA, em Canoas. O método utilizado foi o SMEWW 5.220 B, refluxo aberto por titulometria (APHA, 2005). O limite de quantificação foi de 5 mg/L para amostras com baixa concentração de DQO, e de 100 mg/L para amostras com mais alta concentração.

A análise de DQO consiste em oxidar a amostra com uma quantidade conhecida de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), em meio fortemente ácido (ácido sulfúrico concentrado com catalisador sulfato de prata), com sulfato de mercúrio para minimizar a interferência causada pelos cloretos, submetida à digestão por duas horas à 150°C, realizado por refluxo aberto. Após a digestão as amostras eram resfriadas e a quantidade de dicromato de potássio não reduzido era avaliada pelo método titulométrico, onde acrescenta-se sulfato ferroso amoniacal na solução, para terminar de reagir com o $K_2Cr_2O_7$. Mede-se o que reagiu com o $K_2Cr_2O_7$ e por diferença do que reagiu com este em relação ao que foi acrescentado inicialmente, sabe-se quanto foi consumido na reação com oxigênio da amostra, que é equivalente ao teor DQO, dado em mg/L. Pode, então, ser entendido como uma medida de teor de matéria orgânica contido na amostra (APHA, 1995).

3.3.3.5 Ferro total (Fe tot)

A análise de Fe tot permite quantificar o conteúdo desse metal liberado na água pela influência do carvão. Foi realizada nas amostras de água bruta e filtrada, no laboratório Laborquímica Laboratório de Análises LTDA, em Canoas. O método utilizado foi o SMEWW 3.125B (APHA, 2005). O limite de quantificação foi de 0,0001 mg/L para amostras de mais baixa concentração de Fe tot e de 0,002 mg/L para amostras de mais alta concentração.

A análise foi realizada em um aparelho ICP -MS Perkin Elmer.

O método consiste em realizar uma prévia digestão ácida da amostra, de acordo com o SMEWW 3.030 E (APHA, 1995), para colocar em solução todos os com ácido nítrico (HNO_3) concentrado em um balão volumétrico ou em um *erlenmeyer*, com auxílio de uma chapa quente. Adicionar HNO_3 e esquentar amostra aos poucos o quanto necessário até digestão completa, até apresentar -se uma solução limpa, clara. No final, transferir para um béquer e ajustar o digerido por diluição com água livre de metais em balão volumétrico, misturando -se lentamente, até volume original da amostra.

Após a digestão da amostra, essa é levada para análise no ICP -MS, cujo funcionamento já foi descrito anteriormente.

3.3.3.6 Material particulado em suspensão (MPS)

Para medida da quantidade de material particulado em suspensão (MPS), os filtros foram previamente secos em forno a $60\text{ }^\circ\text{C}$, por 24h e pesados, antes da filtragem. Após a filtragem, os filtros foram mantidos novamente em forno a $60\text{ }^\circ\text{C}$, por 24h, e pesados em balança de precisão de 4 dígitos (décimo de miligrama), marca Sartorius, modelo CPA 64, para medir o incremento em peso gerado pelo MPS (mg/L).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no trabalho para as amostras de carvão da camada, de carvão beneficiado e de rejeito e para as amostras de água do efluente das minas Verdinho e Morrozini. Junto com os resultados, já se apresentam as discussões, para facilitar o entendimento e correlação dos dados.

4.1 CARVÃO

Os resultados referentes a análises realizadas nas amostras de carvão coletado nos três intervalos da camada (Banco, Quadração e Forro), de carvão beneficiado e de rejeito são apresentados a seguir.

4.1.1 Litologia e espessura da camada

Na mina Verdinho a camada de carvão apresentou uma espessura total de 1,84 m, sendo que o Banco teve espessura de 84 cm, a Quadração 33 cm e o Forro 67 cm. A mina Morrozini, distante aproximadamente 32 km da mina Verdinho, tem uma camada de carvão com espessura total de 2,02 m, sendo que o Banco teve espessura de 80 cm, a Quadração 82 cm e o Forro 40 cm. Em ambas as minas o Banco caracteriza-se por intercalações finas de siltito, siltito carbonoso e carvão com nódulos de pirita em alguns níveis. A Quadração caracteriza-se pelo siltito Barro Branco na base, níveis finos de carvão, por vezes intercalados com níveis menos finos de siltito e siltito carbonoso. O Forro é formado por uma camada homogênea de carvão. A figura 4 apresenta a coluna litológica da camada identificada em campo nas duas minas. Os dados de amostragem de carvão, carvão beneficiado e rejeito coletado em cada mina pode ser visualizado no quadro 2 do apêndice A.

4.1.2 Petrografia (reflectância da vitrinita e análise de macerais)

A média das medidas de reflectância da vitrinita (Rrandom %) da camada na mina Verdinho foi de 0,79, enquanto que o valor médio de Rr% na mina Morrozini foi de 1,74. As medidas, registradas na tabela 4, não variam muito entre os intervalos da camada em cada mina, com exceção da amostra 11-079, que representa o intervalo Banco da mina Morrozini, que obteve um Rr% de 1,65, contra 1,8 no intervalo Quadração e 1,78 no Forro. Considerando a variação nas medidas de Rr% entre as minas, os resultados demonstraram uma grande diferença entre o carvão das minas em estudo, como pode ser visualizado na figura 16. Essa diferença de reflectância da vitrinita de uma mina para outra e, conseqüentemente, do *rank*, pode ser gerada por alterações termais secundárias, associadas a intrusões vulcânicas na porção da camada na mina Morrozini, proposto por Kalkreuth *et al.* (2010) em estudos realizados nessa mesma área com resultados semelhantes na região.

Tabela 4: Reflectância da vitrinita (Rrandom%). D.P: desvio padrão; MC: média da camada de carvão das minas Verdinho e Morrozini, SC.

Mina	Tipo de amostra	Amostra	Rr%	D.P	n° medidas
Verdinho	CB (Forro - topo)	11-081	0,81	0,045	100
Verdinho	CB (Quadração)	11-080	0,76	0,052	100
Verdinho	CB (Banco - base)	11-079	0,79	0,062	100
Verdinho	Beneficiado	11-082	0,81	0,053	100
Verdinho		MC	0,79		
Morrozini	CB (Forro - topo)	11-086	1,78	0,058	100
Morrozini	CB (Quadração)	11-085	1,80	0,084	100
Morrozini	CB (Banco - base)	11-084	1,65	0,111	100
Morrozini	Beneficiado	11-087	1,75	0,123	100
Morrozini		MC	1,74		

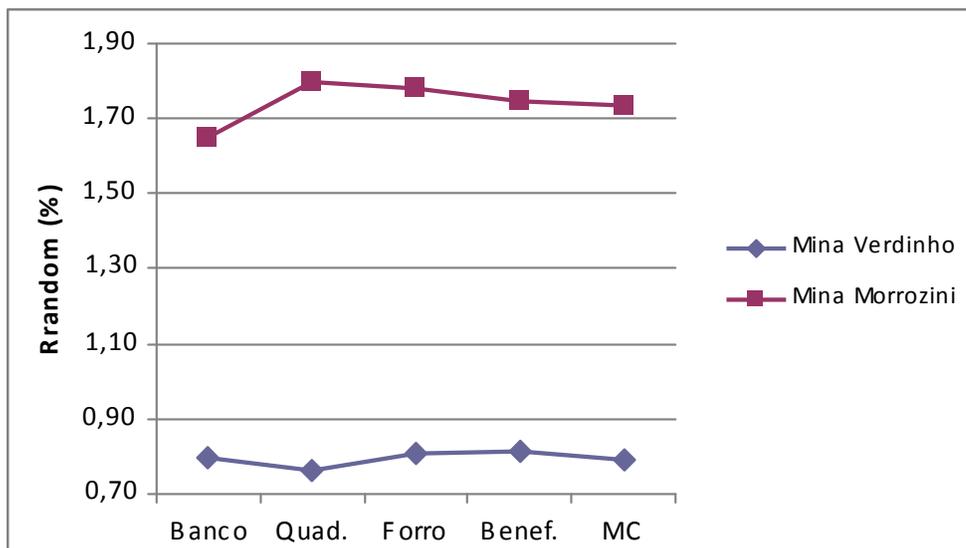


Figura 16: Medidas de reflectância da vitrinita (Rrandom %) das amostras de carvão dos intervalos da camada e do carvão beneficiado das minas. Quad.: intervalo Quadração; Benef.: carvão beneficiado; MC: valor médio da reflectância da vitrinita da camada de carvão das minas Verdinho e Morrozini, SC.

O *rank* da camada Barro Branco, de acordo com a tabela de classificação do *rank* do carvão (Fig. 38, Anexos), é classificado como betuminoso alto volátil A na mina Verdinho e betuminoso baixo volátil na mina Morrozini, baseado no valor médio das medidas de reflectância da vitrinita da camada.

A composição petrográfica da matéria orgânica, obtida a partir da análise de macerais (Quadro 3, Anexos) e recalculada para uma base livre de matéria inorgânica ($V+L+I=100$) é apresentada na figura 17, em diagrama ternário Vitrinita-Liptinita-Inertinita. As concentrações relativas dos 3 grupos macerálicos principais, vitrinita, liptinita e inertinita, variaram de um nível para o outro dentro da camada e de uma mina para a outra. Os teores de vitrinita variam de 52,86% (no rejeito) a 86,27% (no intervalo Quadração) na mina Verdinho e de 65% (rejeito) a 87,62% (no intervalo Forro) na mina Morrozini. Na mina Morrozini, o intervalo Quadração é o segundo mais abundante em vitrinita, com 85,96% de teor. Os teores de inertinita variam de 13,33% (intervalo Quadração) a 45,71% (rejeito) na mina Verdinho e de 11,43% (intervalo Forro) a 35% (rejeito) na mina Morrozini. Os teores de liptinita variam de 0,39% (intervalo Quadração) a 5,26% (intervalo Forro) na mina Verdinho e de 0% (rejeito) a 1,85% (beneficiado) na mina Morrozini.

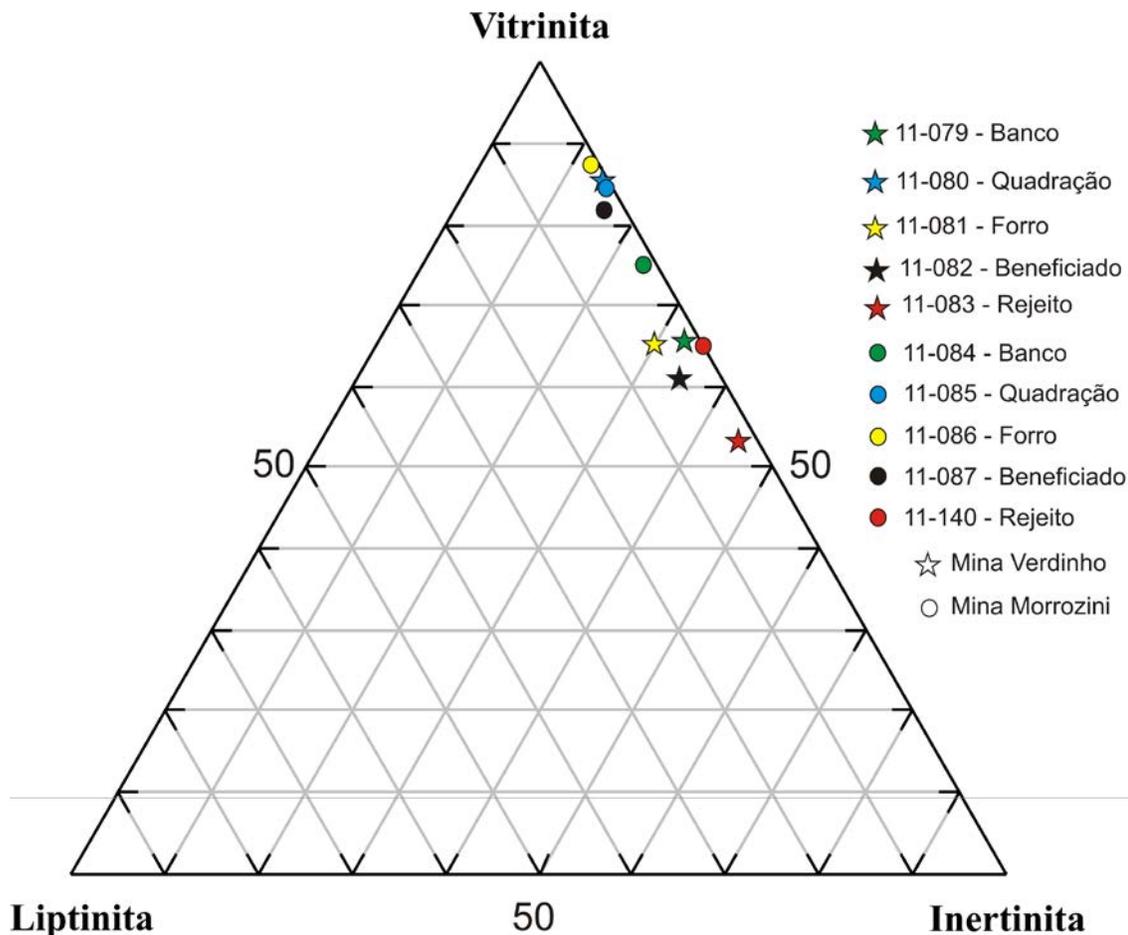


Figura 17: Diagrama ternário mostrando a composição petrográfica das amostras de carvão (em vol.%) da camada, carvão beneficiado e rejeito de carvão das minas Verdinho e Morrozini, SC.

Na camada na mina Verdinho (Fig. 18), de acordo com a análise petrográfica, incluindo o teor de matéria mineral ($V+L+I+MM=100$), o maceral mais abundante é a vitrinita (42,8-52%), seguido pela inertinita (6,8-23,6%) e liptinita (0,2-4,2%). O teor de matéria mineral variou de 20,2 a 49%, sendo que a maior concentração é encontrada no intervalo Quadração, o que pôde ser visto em campo também, de acordo com a coluna litológica levantada (Fig. 15 e 18), e é confirmada pelo alto teor de cinza (Fig. 21). O intervalo Quadração é o que apresenta menor teor de inertinita dos 3 intervalos, e relativamente maior teor de vitrinita. O maceral inertinita é mais abundantemente encontrado no intervalo Banco. A amostra de carvão beneficiado apresentou 84,4% de matéria orgânica, sendo a vitrinita o maceral mais abundante (52%), e 15,6% de matéria mineral. O rejeito apresentou 86% de matéria mineral. Considerando todas as amostras dessa mina, os argilominerais são os componentes mais abundantes da matéria mineral, e secundariamente carbonato, quartzo e pirita,

com baixos teores. O teor de pirita variou de 0 a 0,8% na camada, aumentando para 5,4% no rejeito.

Do grupo da vitrinita, a colotelinita o maceral mais abundante (variou de 31,4 a 40,6% na camada). Da liptinita, predominou a liptodetrinita (de 0,2 -2,8% na camada) e do grupo da inertinita, predominou a inertodetrinita (de 3,6-16,4%).

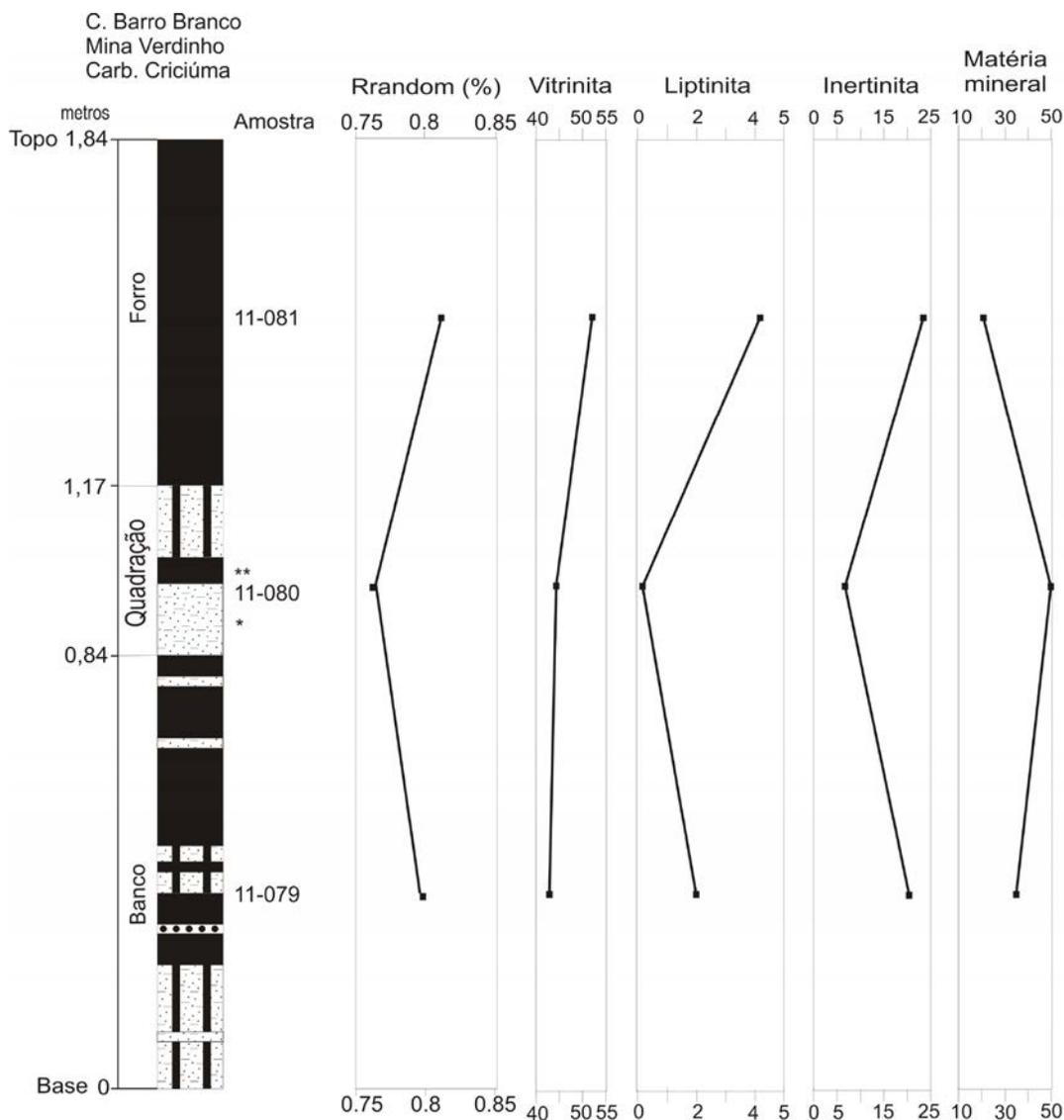


Figura 18: Coluna litológica e variação composicional dos macerais e matéria mineral (vol.%) e reflectância da vitrinita (Rrandom %) nos intervalos da camada de carvão na mina Verdinho, SC.

Na mina Morrozini (Fig. 19), a composição petrográfica da camada, incluindo o teor de matéria mineral (V+L+I+MM=100), demonstrou que o maceral mais abundante é a vitrinita (19,6-73,6%), sendo mais abundante no intervalo Forro. A

inertinita é o segundo maceral mais abundante (3-14,4%), com maior teor encontrado no intervalo Banco. A liptinita é bem pouco representativa, o que já foi relatado inclusive por Kalkreuth *et al.* (2010) e relacionado ao alto *rank* da camada nessa mina. Ela variou, de acordo com os resultados, de 0,2 a 0,8%, sendo que no rejeito não foi encontrado liptinita. O teor de matéria mineral variou de 16 a 77,2%, sendo essa última concentração encontrada no intervalo Quadração, o que também ocorre na mina Verdinho, como já relatado, podendo ser relacionado também à coluna litológica (Fig. 15), ao alto teor de cinza dessa amostra (Fig. 21) e aos mais altos teores de quartzo, de acordo com a análise de DRX, cujos resultados serão apresentados adiante. A amostra de carvão beneficiado apresentou 86,4% de matéria orgânica, sendo a vitrinita o maceral mais abundante (70,4%), e 13,6% de matéria mineral. O rejeito apresentou 84% de matéria mineral e 16% de matéria orgânica. Em todas as amostras os argilominerais foram os minerais mais abundantes, com pirita, quartzo e carbonato ocorrendo com menores teores. Na mina Morrozini, ao contrário da mina Verdinho, apresenta maiores teores de pirita, que variou de 0,6% (no carvão beneficiado) a 10,6% (no rejeito), e na camada apresentou uma média de 2,39%.

Do grupo da vitrinita, a colotelinita o maceral mais abundante (variou de 13,8 a 66,2% na camada). Da liptinita, predominou a liptodetrinita (de 0,2 -0,8% na camada) e do grupo da inertinita, predominou a semifusinita (de 1,2 -7,6%).

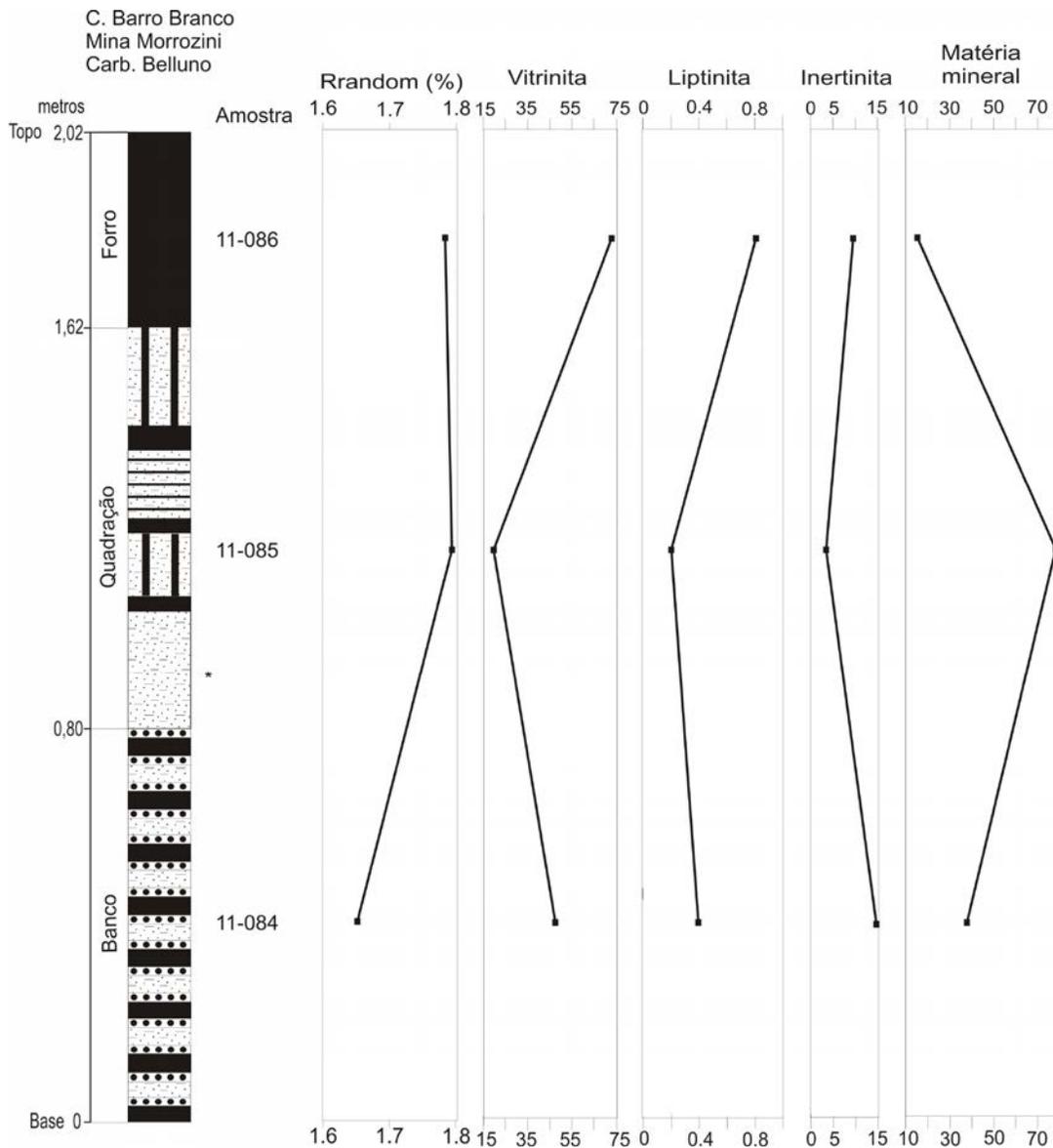


Figura 19: Coluna litológica e variação composicional dos macerais e matéria mineral (vol.%) e reflectância da vitrinita (Rrandom %) nos intervalos da camada de carvão na mina Morrozini, SC.

A figura 20 mostra, em gráficos, bem claramente a variação dos resultados da análise de macerais e matéria mineral, comparando ainda com o teor de cinzas encontrado na análise imediata.

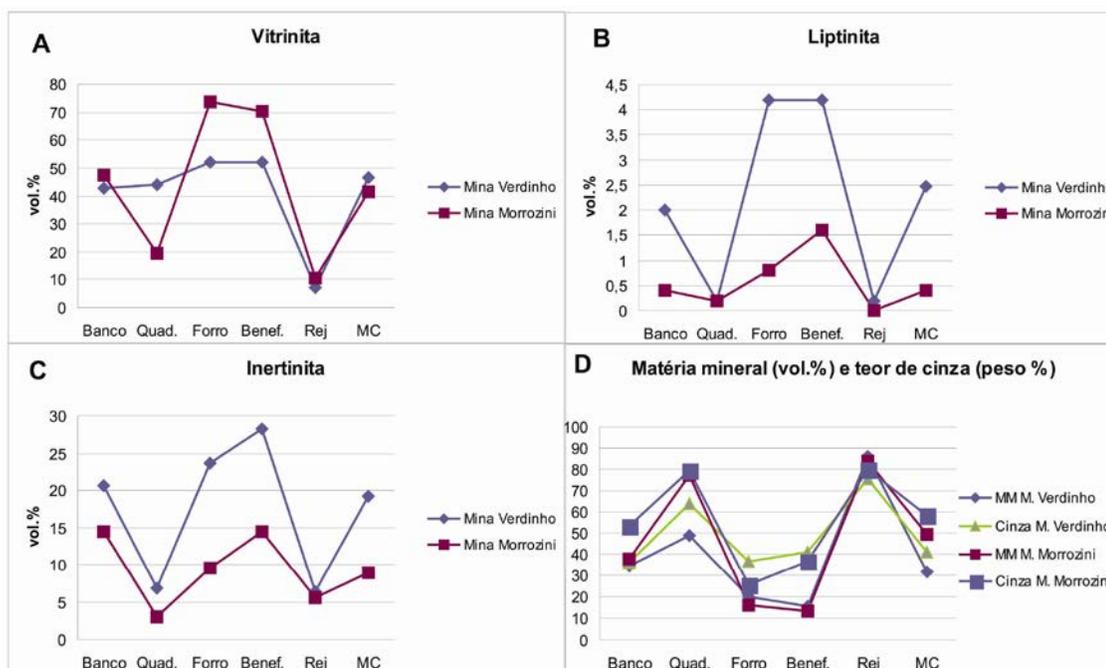


Figura 20: Variação composicional dos macerais, matéria mineral e teor de cinzas nas amostras de carvão da camada, do carvão beneficiado e do rejeito nas minas Verdinho e Morrozini, SC. A) Vitrinita; B) Liptinita; C) Inertinita; D) Matéria mineral e teor de cinza. MM: matéria mineral; Quad.: intervalo Quadração; Benef.: carvão beneficiado; Rej.: rejeito; MC: média da camada; M.: mina.

Os resultados detalhados da análise petrográfica de macerais e matéria mineral pode ser visto nas tabelas 10 e 11 do apêndice A.

4.1.3 Análise imediata

Os maiores teores de cinza são do intervalo Quadração (63,9%, na mina Verdinho, e 79,6%, na mina Morrozini) e do rejeito (75,32%, na mina Verdinho, e 80,04%, na mina Morrozini) (Fig. 21; Tabela 12 do Apêndice A). Os teores de cinza (a partir da análise imediata) variaram em acordo com a variação do teor de matéria mineral (obtida a partir da análise ótica) (Fig. 20 D). Além disso, verificou-se que

quanto maior o teor de cinza nas minas, menor é o poder calorífico (Fig. 23). No intervalo Banco o teor de cinza foi de 36,3 e 53,4%, no Forro foi de 36,6 e 25,37% e no beneficiado foi de 41 e 36,8%, respectivamente para as minas Verdinho e Morrozini.

De acordo com a classificação do *International Classification of In-Seam Coals* (1998) (Fig. 22), utilizando o teor de cinza, o carvão da camada na mina Verdinho (média de 41,36% cinza) é classificado como carvão de categoria muito inferior e na mina Morrozini (média de 58,49% cinza) é classificado como rocha carbonosa, isso porque possui muita matéria inorgânica (>50% peso de cinza), em relação à matéria orgânica, enquanto que a primeira, classificada como carvão, possui mais matéria orgânica, carbonosa, passível de queima. A classificação individual dos intervalos varia bastante, sendo que nas duas minas o intervalo Quadração se enquadra na classificação rocha carbonosa, pelo alto conteúdo de matéria mineral, e conseqüentemente de cinza, desse intervalo.

Quanto ao teor de matéria volátil das amostras, o carvão da camada na mina Verdinho apresentou uma média maior (média da camada de 23,89%) do que o carvão da camada na mina Morrozini (média da camada de 13%), o que pode ser relacionado ao menor teor de matéria mineral encontrado na primeira mina, ao menor teor de cinza e à menor maturação do carvão, de acordo com a classificação do *rank* do carvão da camada, que foi bastante inferior na mina Verdinho (classificado como betuminoso alto volátil A) em comparação com o carvão da mina Morrozini (classificado como betuminoso baixo volátil). Os teores de carbono fixo variaram bastante entre os intervalos da camada nas duas minas, sendo que a média da camada na mina Verdinho foi de 33,48% e na mina Morrozini de 27,08%.

Os resultados da análise imediata mostram um comportamento semelhante na variação de cada parâmetro entre os diferentes intervalos da camada, carvão beneficiado e rejeito nas duas minas.

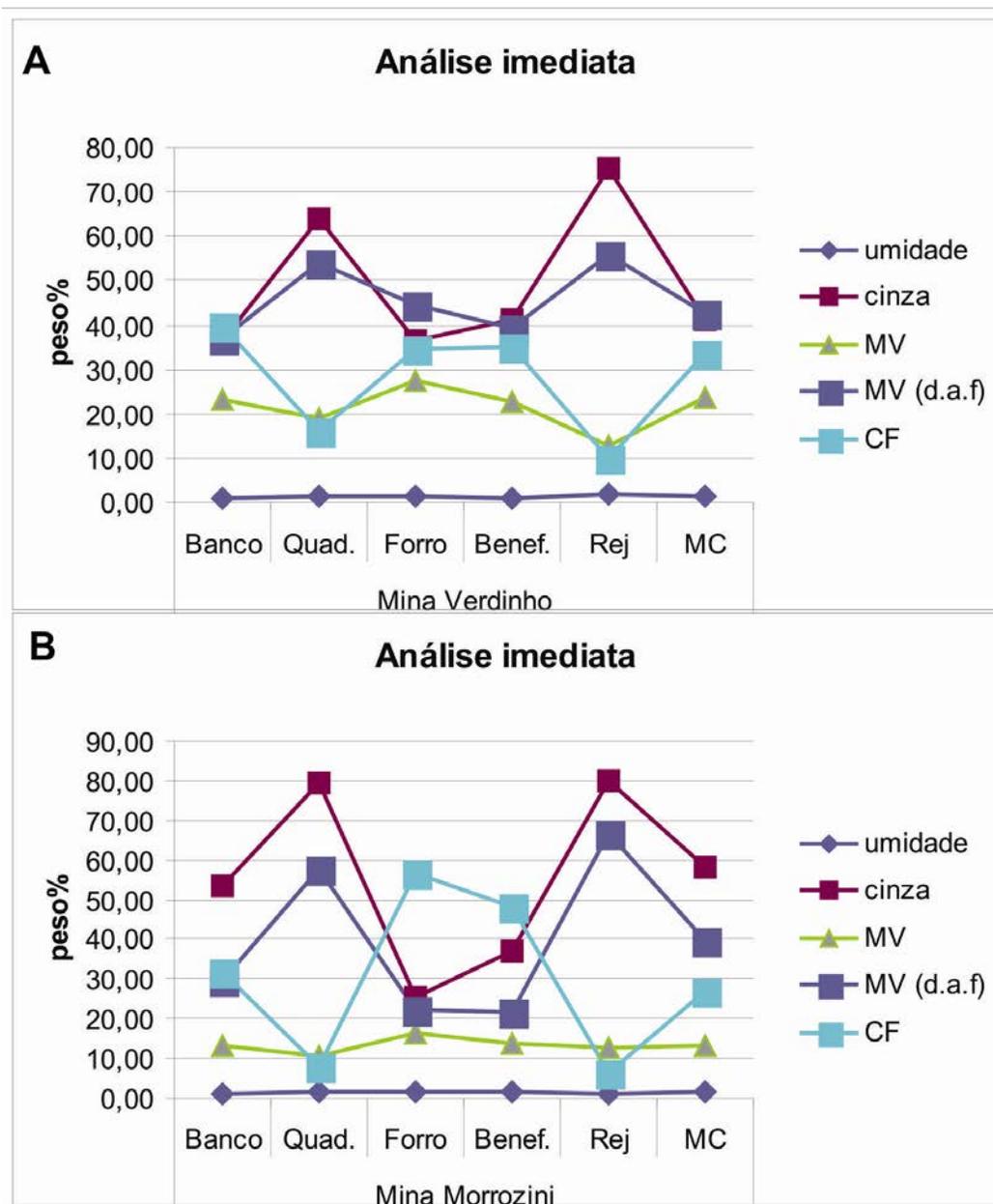


Figura 21: Análise imediata na camada de carvão, no beneficiado e no rejeito. A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini. Quad.: intervalo Quadração; Benef.: carvão beneficiado; Rej.: rejeito; MC: média da camada; MV: matéria volátil; d.a.f: *dry, ash free*; CF: carbono fixo.

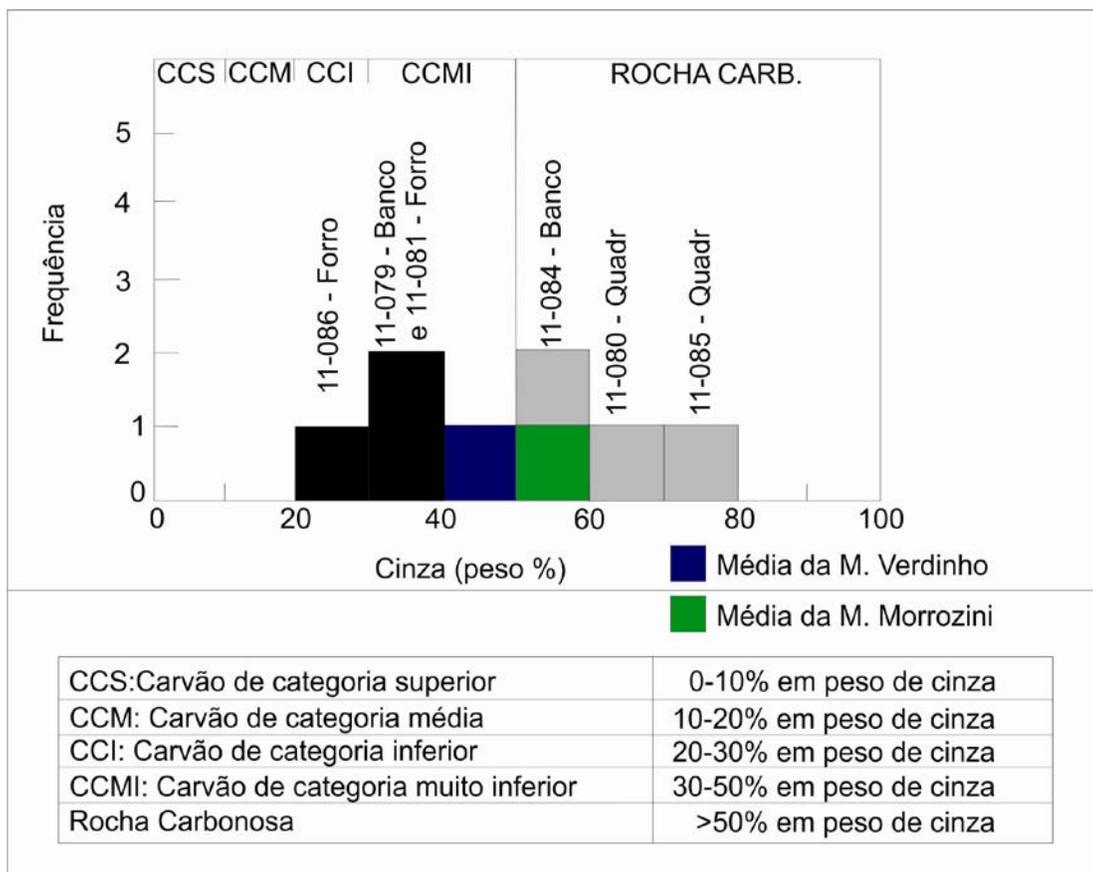


Figura 22: Classificação segundo o percentual de cinzas. Fonte: *International Classification of In-Seam Coals* (1998), modificado.

4.1.4 Poder calorífico

A análise de poder calorífico, calculado para uma base seca e livre de cinza (d.a.f), das amostras apresentou variação, como pode ser visto na figura 23 e na tabela 5. O intervalo Quadração apresentou os menores valores, o que pode ser relacionado aos altos teores de matéria mineral e cinza, já relatados. Os intervalos Banco e Forro apresentaram poder calorífico semelhante, com exceção do intervalo banco na mina Verdinho. Os resultados obtidos nas amostras de rejeito nas duas minas também não foram muito semelhantes. O poder calorífico (d.a.f) para as amostras de carvão beneficiado foram bem semelhantes (7.918,56 na mina Morrozini e 7.949,72 cal/g na mina Verdinho). Assim como para o beneficiado, a

média de poder calorífico da camada (d.a.f) na mina Verdinho foi superior ao encontrado na mina Morrozini (6.949,42 contra 6.154,74 cal/g).

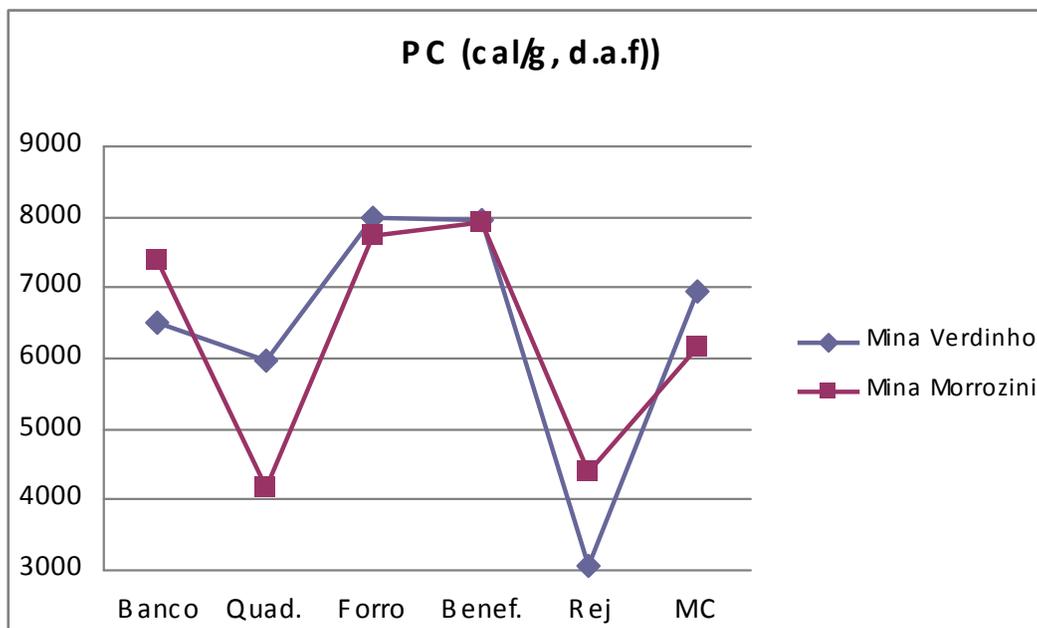


Figura 23: Variação dos resultados de poder calorífico das amostras. Quad.: intervalo Quadração; Benef.: carvão beneficiado; Rej.: rejeito; MC: média da camada; PC: poder calorífico; d.a.f: *dry, ash free* – base seca, livre de cinza.

Tabela 5: Poder calorífico do carvão das minas Verdinho e Morrozini, SC. Benef.: carvão beneficiado; Rej.: rejeito; PC: poder calorífico; d.a.f: *dry, ash free* – base seca, livre de cinza; MC: média para a camada.

Mina	Tipo amostra	N° Lab	PC (cal/g)	PC (cal/g, d.a.f)
Verdinho	Banco – base	11-079	4083	6517,16
Verdinho	Quadração	11-080	2070	5956,32
Verdinho	Forro - topo	11-081	4940	7980,49
Verdinho	Benef.	11-082	4599	7949,72
Verdinho	Rejeito	11-083	699	3063,77
Verdinho	MC		4034,03	6949,42
Morrozini	Banco – base	11-084	3352	7399,56
Morrozini	Quadração	11-085	786	4169,54
Morrozini	Forro - topo	11-086	5660	7734,78
Morrozini	Benef.	11-087	4899	7918,60
Morrozini	Rejeito	11-140	832	4403,26
Morrozini	MC		2767,39	6154,74

4.1.5 Difractometria de Raios X (DRX)

A composição mineralógica das amostras, determinada por análise semiquantitativa por difratometria de raios X, é constituída principalmente de quartzo, argilominerais do grupo da caolinita, calcita e ilita e pirita, e menos representativo, por rodocrosita (5% na amostra 11-083) e gipso (4% na amostra 11-081). Os teores dos minerais variam de uma amostra para outra, entre os intervalos e entre rejeito e carvão beneficiado. Os resultados detalhados da análise são registrados na tabela 6. Os difratogramas obtidos na análise, individuais por amostra, são mostrados na figura 37, do apêndice A.

Observa-se que, assim como encontrado na análise petrográfica, o maior teor de pirita ocorreu na mina Morrozini. Em ambas as minas a pirita tem maiores concentrações no intervalo Forro (14 e 38%, respectivamente para as minas Verdinho e Morrozini) e no rejeito (10 e 27%, respectivamente para as minas Verdinho e Morrozini). Os altos teores de pirita no Forro podem ter sido formado por inundação marinha no ambiente e período de formação do carvão, que disponibilizou sulfato que, com disponibilidade de Fe, permite a sua formação.

Tabela 6: Resultado da análise semiquantitativa de difratometria de raios X da composição mineralógica do carvão da camada, do beneficiado e do rejeito das minas Verdinho e Morrozini. Quad.: intervalo Quadração; Benef.: carvão beneficiado; Rej.: rejeito. * argilominerais do grupo da caolinita.

Mina	Tipo amostra	N° Lab	caolinitas		calcita	ilita	pirita	rodo-crosita	gipso	total
			quartzo	*						
Verdinho	Forro - topo	11-081	52	15	15		14		4	100
Verdinho	Quad.	11-080	90	4	3	2	1			100
Verdinho	Banco - base	11-079	29	29	25	13	4			100
Verdinho	Benef.	11-082	40	24		20	16			100
Verdinho	Rejeito	11-083	47	17	8	13	10	5		100
Morrozini	Forro - topo	11-086	19		16	27	38			100
Morrozini	Quad.	11-085	61	22		13	4			100
Morrozini	Banco - base	11-084	24	24	10	18	24			100
Morrozini	Benef.	11-087	36	37	7	17	3			100
Morrozini	Rejeito	11-140	40	16	8	9	27			100

4.1.6 Elementos-traço

Os resultados das concentrações de elementos -traço estão na tabela 13, do apêndice A.

Os elementos-traço mais abundantes e suas concentrações máximas foram Cr (398 – Quadração, mina Verdinho e 263 $\mu\text{g/g}$ – Quadração, mina Morrozini, com teores no rejeito de 411 na mina Verdinho e 351 $\mu\text{g/g}$ na mina Morrozini), Mn (770 – Forro, mina Verdinho e 500 $\mu\text{g/g}$ – Forro, mina Morrozini, com teores no rejeito de 198 na mina Verdinho e 261 $\mu\text{g/g}$ na mina Morrozini), Ni (175 – Quadração, mina Verdinho e 115 $\mu\text{g/g}$ – Quadração, mina Morrozini, com teores no rejeito de 141 e 132 $\mu\text{g/g}$, respectivamente), V (147 – Quadração, mina Verdinho e 126 $\mu\text{g/g}$ – Banco, mina Morrozini, com teores no rejeito de 78,2 e 84,8 $\mu\text{g/g}$) e Zn (410 – Banco, mina Verdinho e 158 $\mu\text{g/g}$ – Quadração, mina Morrozini, com teores no rejeito de 482 e 270 $\mu\text{g/g}$, respectivamente). A análise de concentração para as duas minas (Fig. 24 e 25) mostra que, no geral, os elementos têm um comportamento semelhante na variação da concentração entre os intervalos estudados e o beneficiado e o rejeito, com exceção do Mn no intervalo Forro em ambas as minas. Na mina Verdinho o Mn apresenta concentrações elevadas (770 $\mu\text{g/g}$) enquanto que na mina Morrozini as concentrações são de 500 $\mu\text{g/g}$.

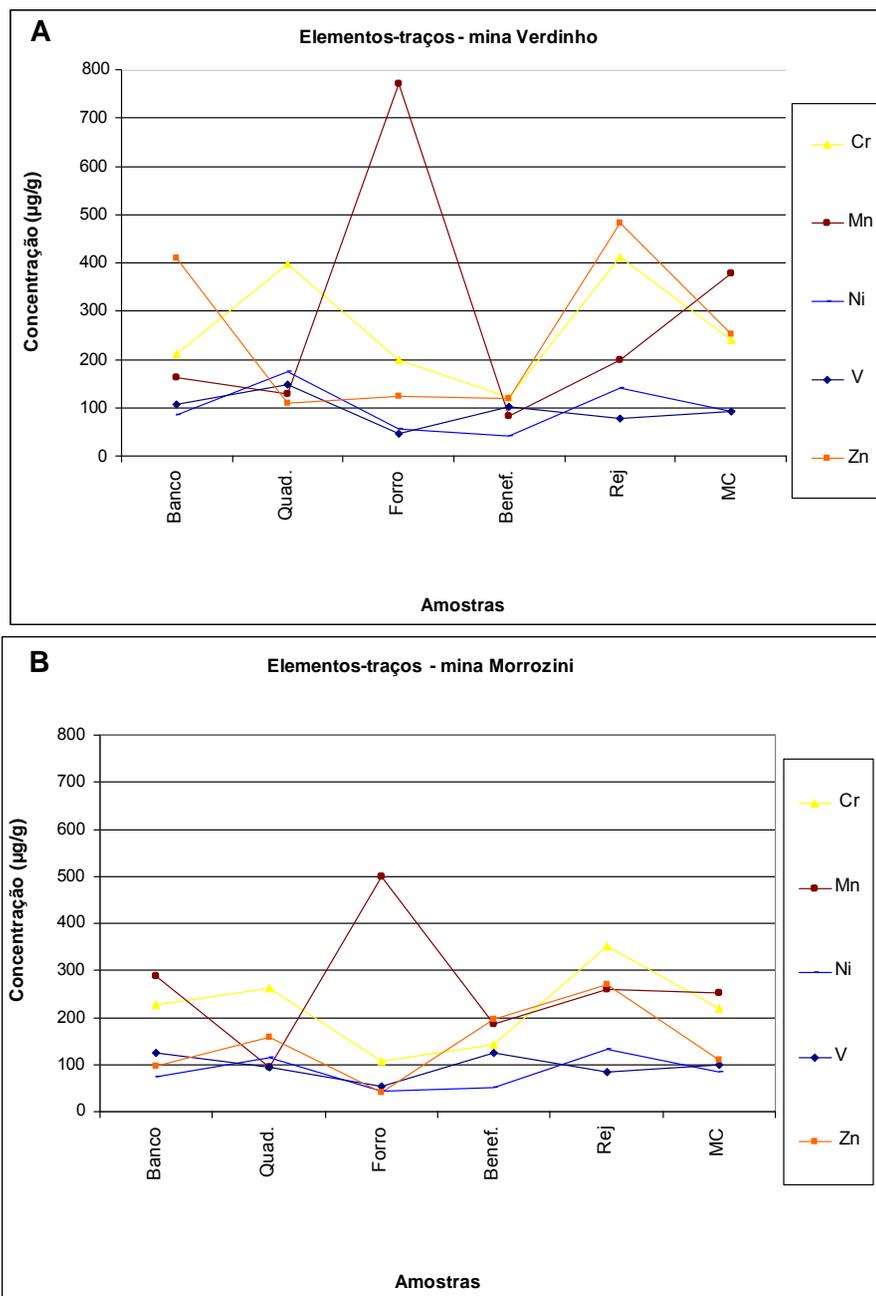


Figura 24: Composição e variação de elementos -traço mais abundantes (Cr, Mn, Ni, V e Zn) nos intervalos da camada de carvão, carvão beneficiado (Benef.), rejeito (Rej.) e média da camada em cada mina (MC). A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini.

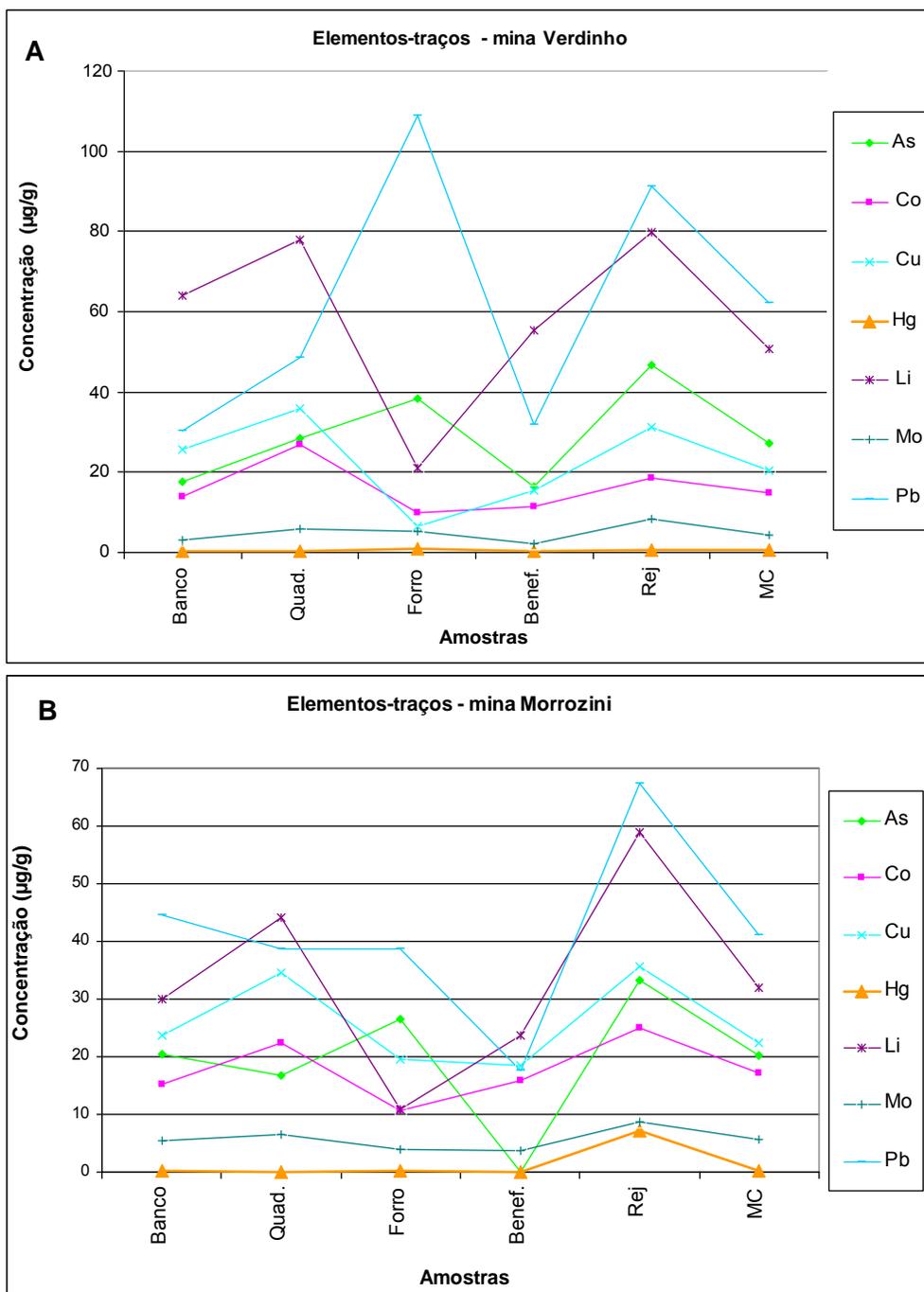


Figura 25: Composição e variação de elementos-traços menos abundantes (As, Co, Cu, Hg, Li, Mo e Pb) analisados nas amostras de carvão nos intervalos da camada de carvão, carvão beneficiado (Benef.) e rejeito (Rej.), e média da camada em cada mina (MC). A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini.

Levando-se em consideração as médias desses elementos na camada em cada mina, a mina Verdinho apresentou maiores concentrações para os elementos As (27,11 contra 20,17 µg/g) , Cr (240,63 contra 218,45 µg/g), Li (50,77 contra 31,88 µg/g), Mn (377,29 contra 251,23 µg/g), Ni (91,17 contra 84,25 µg/g), Pb (62,28

contra 41,20 µg/g) e Zn (251,33 contra 110,67 µg/g). Já a mina Morrozini apresentou as maiores concentrações de Co (17,27 contra 14,8 µg/g), Cu (27,33 contra 20,46 µg/g), Mo (5,6 contra 4,38 µg/g) e V (98,43 contra 92,11 µg/g).

A partir da análise da concentração de matéria mineral versus a concentração de elementos-traço (Fig. 26 e 27), percebe-se que alguns elementos têm uma associação com a matéria mineral, como Co, Cu, Li, Mo, Cr e Ni, que tendem a aumentar sua concentração com o aumento no teor de matéria mineral das amostras. Pb e Zn apresentaram no geral um aumento de concentração com o aumento de matéria mineral, mas apresentaram alguns picos em teores mais baixos de matéria mineral.

Os altos teores de Mn encontrados nas minas, especialmente no nível Forro, pode estar associado ao mineral rodocrosita (MnCO_3), que foi identificado pela análise mineralógica por DRX no rejeito da mina Verdinho (mina em que o teor de Mn foi mais alto). Esse elemento pode estar associado ainda a aluminosilicatos, a outros carbonatos, como siderita e calcita, e à pirita e marcasita (Valkovic, 1983; Querol *et al.*, 2001), o que está de acordo com as altas concentrações de aluminosilicatos (especialmente argilominerais), calcita e pirita encontrados nas amostras. Ele pode ser de origem marinha (Mukherjee *et al.*, 1992) o que confere com o alto teor de pirita do intervalo Forro, que também tem formação associada com fonte marinha.

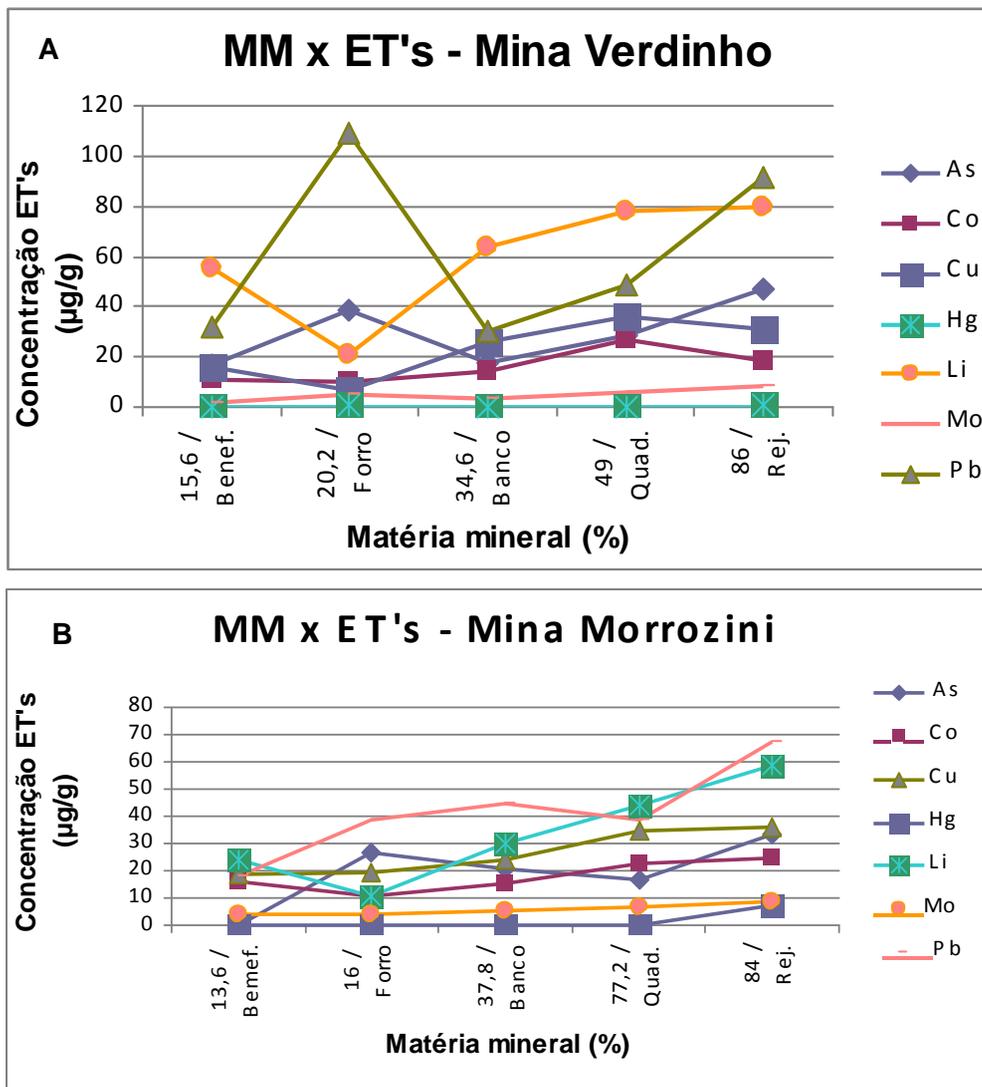


Figura 26: Comparação dos teores de elementos-traço menos abundantes (As, Co, Cu, Hg, Li, Mo e Pb) versus os teores de matéria mineral das amostras de carvão dos intervalos da camada, beneficiado e rejeito das minas Verdinho e Morrozini. A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini. MM: matéria mineral; ET's: elementos-traços.

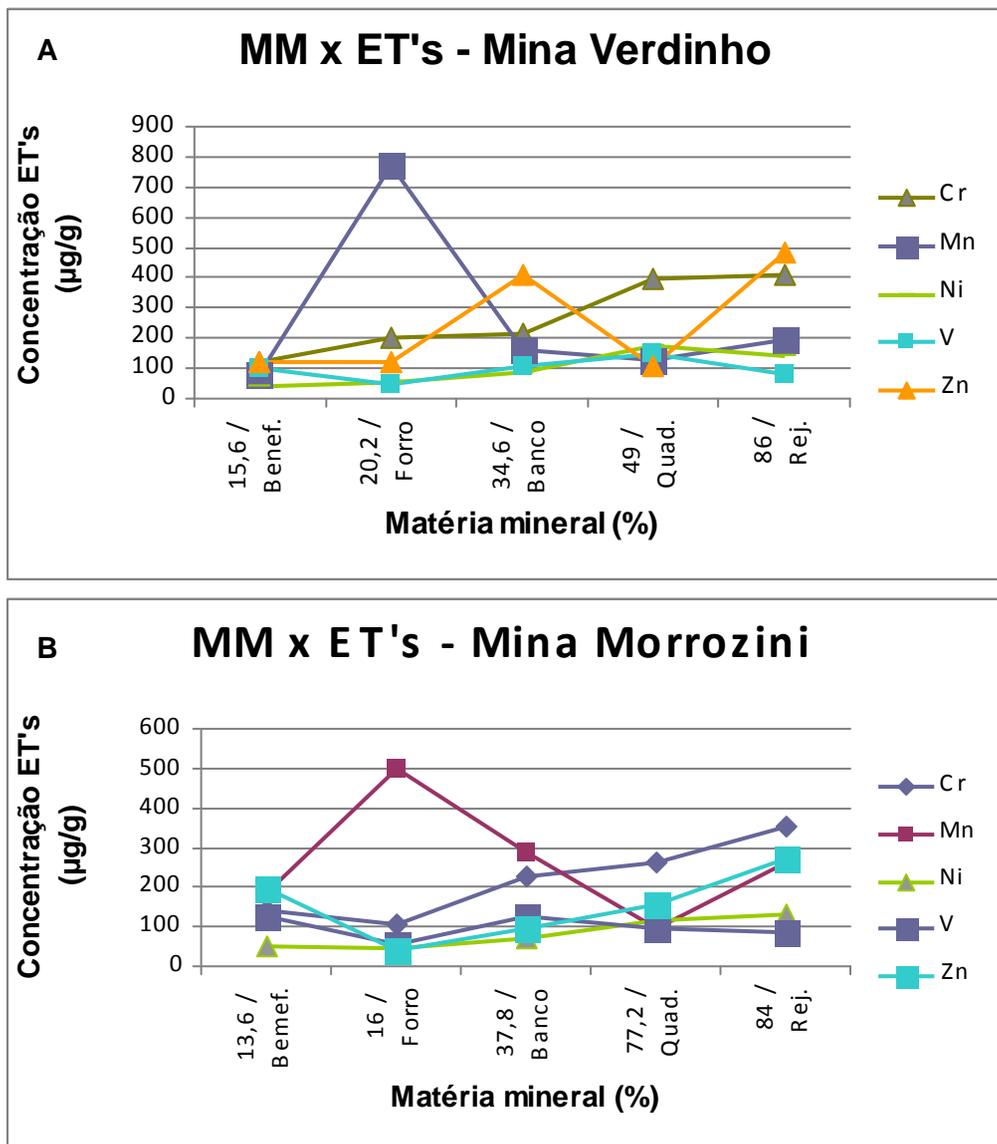


Figura 27: Comparação dos teores de elementos-traço mais abundantes (Cr, Mn, Ni, V e Zn) versus os teores de matéria mineral das amostras de carvão dos intervalos da camada, beneficiado e rejeito das minas Verdinho e Morozini. A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini. MM: matéria mineral; ET's: elementos-traços.

Os teores de elementos-traço deste trabalho (médias de cada mina e média das duas minas) foram comparados com os dados de Kalkreuth *et al.* (2010) (média camada Barro Branco e média Santa Catarina), por Kalkreuth *et al.* (2006) (média carvões Rio Grande do Sul) e por Bragg *et al.* (1997) (média dos carvões norte-americanos) (Tab. 7). Verificou-se que os teores de As, Co, Cu, Li, Pb e V estão abaixo da média do publicado para a camada Barro Branco e abaixo ou muito próximo da média dos carvões de Santa Catarina, e acima das médias dos carvões do Rio Grande do Sul e dos Estados Unidos. Os teores de Cr, Mn, Mo, Ni e Zn estão

acima das médias da camada Barro Branco, dos carvões de Santa Catarina, do Rio Grande do Sul e dos Estados Unidos.

Tabela 7: Média das concentrações (em $\mu\text{g/g}$) dos elementos-traço analisados nas amostras de carvão dos intervalos da camada em cada mina e para as duas minas, e comparação com médias da literatura: da camada Barro Branco ((a) Kalkreuth *et al.*, 2010), de Santa Catarina (SC) ((a) Kalkreuth *et al.*, 2010), do Rio Grande do Sul (RS) ((b) Kalkreuth *et al.*, 2006) e dos Estados Unidos (EUA) ((c) Bragg *et al.* (1997).

	MC M. Verdinho	MC M. Morrozini	MC minas	Barro Branco (a)	SC (a)	RS (b)	EUA (c)
As	27,11	20,17	23,64	30,80	28,00	16,90	24,00
Cd	<1,5	<1,5	<1,5	0,3	0,2	0,3	0,5
Co	14,80	17,27	16,03	19,20	15,70	11,90	6,00
Cr	240,63	218,45	229,54	62,60	54,50	40,20	15,00
Cu	20,46	27,33	23,90	33,60	25,90	16,00	16,00
Hg	0,53	0,2	0,36	0,56	0,46	0,19	0,17
Li	50,77	31,88	41,33	77,20	59,30	39,20	16,00
Mn	377,29	251,23	314,26	138,70	150,40	265,00	43,00
Mo	4,38	5,60	4,99	3,00	2,50	3,90	3,30
Ni	91,17	84,25	87,71	38,80	30,00	23,90	14,00
Pb	62,28	41,10	51,69	64,90	58,00	28,20	11,00
V	92,11	98,43	95,27	111,00	99,60	71,70	22,00
Zn	251,33	110,67	181,00	118,80	84,90	74,80	53,00

4.2 ÁGUA

Os dados de análise de água (pH, condutividade, potencial redox - ORP, demanda química de oxigênio - DQO, sulfato, material particulado em suspensão - MPS, Al, As, B, Be, Br, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sr, Tl, U, V e Zn) proveniente das minas de carvão Verdinho e Morrozini, antes do tratamento e após o tratamento podem ser visualizados na tabela 8 e nas figuras 28 a 36.

Tabela 8: Resultados das análises realizadas nas amostras de água. LD: limite de detecção; T: temperatura; Cond.: condutividade; ORP: potencial redox; DQO: demanda química de oxigênio; fil: filtrada; brut: bruta; * limite de quantificação; tot: total; dis: dissolvido.

Parâmetro	Mina	unid	LD	Verdinho		Morrozini	
				antes	após	antes	após
				tratamento	tratamento	tratamento	tratamento
			Amostra 7	Amostra 6	Amostra 13	Amostra 14	
pH				2,8	6,5	3,2	8,1
T	°C			27,5	22,3	16,8	20,9
Cond.	µS/cm			3720	3090	1012	2570
ORP	mV			455	243	420	206
DQO	mg/L	5 a 100 *		7,7	< 5	1188	<5
Sulfato	mg/L	1 *		2369	1889	429	2558
MPS	mg/L			78,3	7,6	4170,6	7,3
Al tot	µg/L	1		55468	125	28002	1617
Al dis	µg/L	1		60388	115	17882	513
As tot	µg/L	0,5		11	<5	9,6	<5
As dis	µg/L	0,5		< 5	<5	1,4	<5
B tot	µg/L	5		144	77	33	<50
B dis	µg/L	5		160	63	45	<50
Be tot	µg/L	0,05		30,7	<0.5	19,4	<0.5
Be dis	µg/L	0,05		38,7	<0.5	13,88	<0.5
Br tot	µg/L	5		1195	631	38	<50
Br dis	µg/L	5		1305	637	37	73
Cd tot	µg/L	0,05		10,5	<0.5	5,16	1,2
Cd dis	µg/L	0,05		10,9	<0.5	4,19	<0.5
Co tot	µg/L	0,02		267,3	0,4	248,65	54,8
Co dis	µg/L	0,02		294,8	0,4	207,55	53,3
Cr tot	µg/L	0,5		26	<5	41,8	<5
Cr dis	µg/L	0,5		26	<5	5,1	<5
Cu tot	µg/L	0,1		113	7	154,3	8
Cu dis	µg/L	0,1		123	8	56,3	7
Fe tot	µg/L	0,1 a 2 *		129900	15,5	59300	50,3
Fe dis	µg/L	0,1 a 2 *		90400	6,9	15600	21,7

Hg tot	µg/L	0,3	<0,3	<0,3	1,1	<0,3
Hg dis	µg/L	0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Li tot	µg/L	0,1	556	391	103,3	242
Li dis	µg/L	0,1	591	389	91,3	249
Mn tot	µg/L	0,05	7064,9	67,6	7120,55	6902,7
Mn dis	µg/L	0,05	7849,3	66,2	6466,45	6835,4
Mo tot	µg/L	0,1	<1	2	0,4	<1
Mo dis	µg/L	0,1	<1	2	0,1	<1
Ni tot	µg/L	0,2	415	<2	297,7	93
Ni dis	µg/L	0,2	448	<2	240	97
P tot	µg/L	20	218	483	210	250
P dis	µg/L	20	377	445	49	730
Pb tot	µg/L	0,1	4	<1	14,3	3
Pb dis	µg/L	0,1	4	<1	1,2	<1
Sb tot	µg/L	0,05	<0,5	<0,5	0,08	<0,5
Sb dis	µg/L	0,05	<0,5	<0,5	<0,05	<0,5
Se tot	µg/L	0,5	6	<5	2,3	<5
Se dis	µg/L	0,5	6	<5	1,2	<5
Sr tot	µg/L	0,01	3351,8	4635,5	1398,17	3134,4
Sr dis	µg/L	0,01	3584,6	4657,2	1213,28	3181,8
Tl tot	µg/L	0,01	1	0,5	1,26	0,6
Tl dis	µg/L	0,01	1	0,4	0,48	0,7
U tot	µg/L	0,02	65,5	<0,2	8,19	0,8
U dis	µg/L	0,02	71,4	<0,2	5,46	0,7
V tot	µg/L	0,2	14	<2	45,3	<2
V dis	µg/L	0,2	7	<2	<0,2	<2
Zn tot	µg/L	0,5	2901	14	1296,6	29
Zn dis	µg/L	0,5	3130	9	927,6	24

4.2.1 Variáveis físicas: Material particulado em suspensão (MPS)

As medidas de material particulado em suspensão (MPS) indicaram que as amostras na saída da mina têm elevada concentração (4.170,6 mg/L) de MPS, especialmente na mina Morrozini. Após receberem tratamento, a concentração de MPS é baixa, na ordem de 7 mg/L. O processo de tratamento precipita o MPS, porém podem permanecer elementos dissolvidos e colóides em solução e também está relacionado com os valores de condutividade no ambiente aquático.

4.2.2 Variáveis químicas

A análise das variáveis químicas de pH, condutividade, ORP, DQO, sulfato, Al, As, B, Be, Br, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sr, Tl, U, V e Zn foram determinadas no efluente das minas Verdinho e Morrozini, respectivamente, antes e depois do tratamento e são descritas a seguir.

4.2.2.1 Medidas de pH, potencial redox (ORP ou Eh), demanda química de oxigênio (DQO), condutividade e sulfato

O pH medido antes do tratamento é baixo (2,75 para a mina Verdinho e 3,42 para a mina Morrozini), caracterizando-o como ácido, o que é comum em efluentes de mineração de carvão, onde ocorre a oxidação de sulfetos e acidificação da água. Porém, com o tratamento, o efluente final é liberado com pH estabilizado, tanto para a mina Verdinho com pH de 6,46, como para a mina Morrozini com pH de 8,1 (Fig. 28), enquadrando-se dentro dos limites de pH estabelecidos para efluentes pela legislação ambiental de Santa Catarina (2009), bem como pelo CONAMA (2005 e 2011).

Os resultados do trabalho estão de acordo com resultados de outros trabalhos semelhantes em efluentes e rios atingidos por efluentes de minas de carvão. Castilhos *et al.* (2011), ao estudarem efluentes tratados provenientes de minas de carvão encontraram medidas de pH variando de 6,7 a 7,2. Schneider (2006) estudou amostras de efluentes também da mina Verdinho, da carbonífera Criciúma, e encontrou pH variando de 4,4 a 6,7 no ponto de saída da água de subsolo da mina e o efluente final, tratado, de 6,6 a 6,94. Fungaro e Izidoro (2006) estudaram água ácida de mina na usina termelétrica de Figueira (PR) não tratados e obtiveram medida de pH de 2,7. Alexandre (1999) publicou dados sobre as condições dos rios da região Sul de Santa Catarina, afetados por atividades carboníferas, e registraram pH de 2 a 4 nos rios estudados.

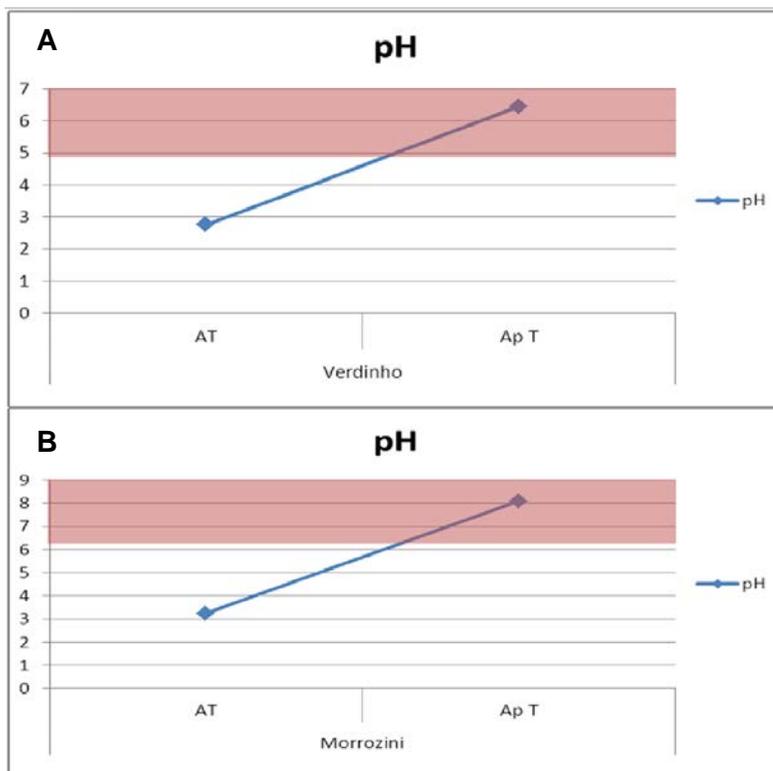


Figura 28: pH da água antes de tratamento (AT) e após tratamento (Ap T). A área demarcada em rosa representa o intervalo de pH aceitável definido para efluentes e classes de água pela legislação (CONAMA, 2005 e 2011; Santa Catarina, 2009). tot: total; dis: dissolvido. A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini.

Os dados de condutividade, sulfato e potencial redox (ORP) podem ser visualizados na figura 29. As medidas de condutividade variaram de 1.012 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (antes do tratamento, na mina Morrozini) a 3.720 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (antes do tratamento na mina Verdinho). A condutividade é um parâmetro que está diretamente relacionado com a quantidade de sólidos dissolvidos, refletindo as concentrações de ânions e cátions em solução, bem como ao material particulado, que tem grande teor na saída da mina, especialmente na mina Morrozini, com valores de MPS de 4.170,6 mg/L, porém após receber tratamento, a concentração de MPS é baixa, na ordem de 7 mg/L. Indica que grande parte precipita no processo de tratamento, porém podem permanecer elementos dissolvidos e colóides em solução. Segundo CETESB (2008), em geral, níveis de condutividade superiores a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ indicam ambientes impactados. Os resultados de condutividade apresentados por Schneider (2006), medidos no efluente bombeado de subsolo da mina Verdinho foram de 1.400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e de 3.100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no efluente tratado, abaixo dos valores medidos neste estudo.

As concentrações de sulfato apresentaram altos teores na água antes do tratamento (2.369 mg/L na Verdinho e 429 mg/L na Morrozini). Verifica-se que, após o tratamento da água a concentração de sulfato diminui para 1.889 mg/L na Verdinho, mas aumenta para 2.558 mg/L na mina Morrozini. Esse acréscimo pode estar relacionado à contribuição da água de pátio ao efluente final, causando maior dissolução de sulfato. Os resultados estão acima dos valores máximos de 250 mg/L, estabelecidos pela legislação para as Classes 1, 2 e 3 do CONAMA 357/2005. Há uma forte relação entre a variação do teor de sulfato e as medidas de condutividade (Castilhos et al., 2010). No presente trabalho, o ânion sulfato parece ser o maior contribuinte para as medidas de condutividade observados, tendo em vista suas altas concentrações e o comportamento semelhante de ambos os parâmetros. A solubilização gerada pelas condições extremamente ácidas em áreas afetadas por DAM's tende a gerar altas medidas de condutividade.

O estudo realizado por Castilhos *et al.* (2011) em três amostras de efluentes de minas de carvão de Santa Catarina mostram, também, altos teores de sulfato, os quais variaram de 568 a 1.915 mg/L. Os resultados de Schneider (2006) quanto a teores de sulfato no efluente bombeado de subsolo da mina Verdinho variaram de 1.029,6 a 1.190 mg/L. E após tratamento, o autor obteve teores de sulfato entre 1.197 a 1.493 mg/L. Dados de Alexandre (1999) indicaram altos teores de sulfato nos rios da região Sul de Santa Catarina, variando de 100 a 2.000 mg/L, sendo os valores máximos registrados no rio Sangão, que é o rio que recebe os efluentes da mina Verdinho e que é um afluente do rio Mãe Luzia, que é outro rio muito impactado e que é o rio que recebe os efluentes da mina Morrozini.

As medidas de potencial redox (ORP ou Eh) efetuadas tiveram comportamento semelhante ao do pH e da tendência geral de concentração dos demais elementos analisados, sendo maior antes do tratamento (420 e 455 mV), onde o pH é baixo, e mais baixo após o tratamento (206 e 243 mV), onde o pH é mais alto. O potencial redox se refere ao grau de disponibilidade de elétrons, refletindo estados de oxidação, onde altos valores indicariam condições oxidantes, que por sua vez estimulariam a solubilização de óxidos e hidróxidos, sulfetos e carbonatos de ferro e outros metais. Essas condições geram a disponibilização de metais em solução para a água. Sob condições de baixo ORP, ou seja, ambiente redutor, íons podem ser reduzidos e complexados por ânions (por exemplo, sulfato), podendo precipitá-los nos sedimentos de fundo na forma de minerais (Maia, 2004).

Segundo estudos de Guevara (2007), valores de medidas de ORP abaixo de 400 mV indicam que a geração de DAM encontra-se em fase inicial, enquanto que valores acima de 450 mV podem indicar forte oxidação e geração de DAM, com participação de bactérias ferrooxidantes .

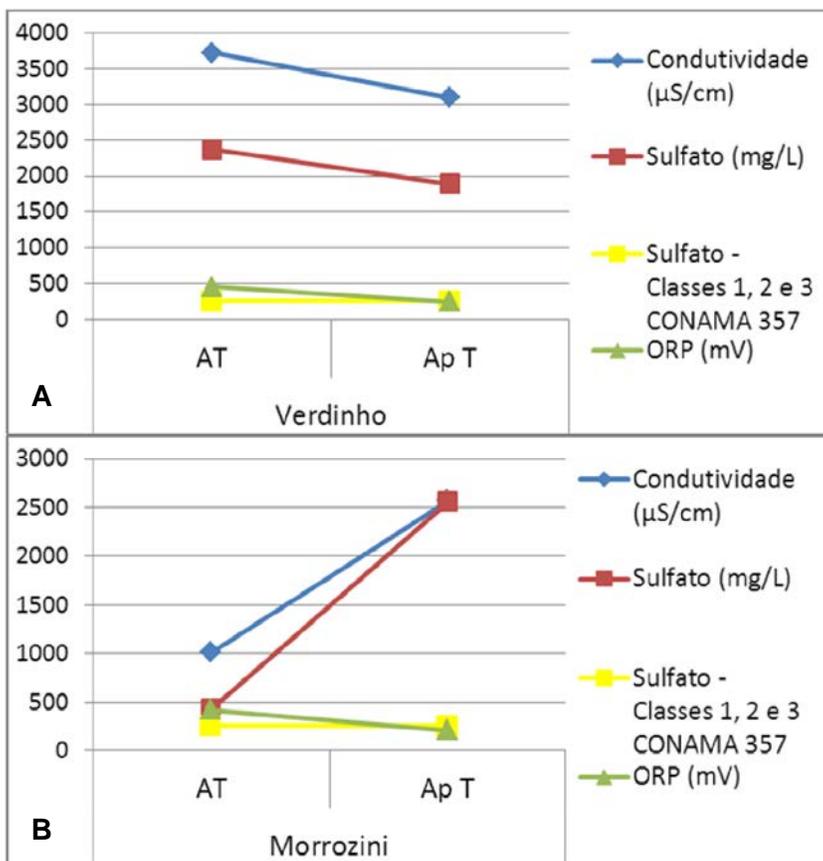


Figura 29: Condutividade, ORP e sulfato da água antes de tratamento (AT), após tratamento (Ap T). A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini.

Os resultados da análise de demanda química de oxigênio (DQO) apresentaram baixos valores, exceto para o ponto 13 (na saída de subsolo da mina Morrozini), que apresentou DQO de 1.188 mg/L, possivelmente associado ao alto MPS. A análise de DQO mede a quantidade de oxigênio necessário para oxidar a matéria orgânica, através de reações químicas, até mesmo as mais resistentes à oxidação, como moléculas aromáticas muito estáveis como benzeno e tolueno, podendo oxidar também sais inorgânicos (Medeiros *et al.*, 2006).

4.2.2.2 Elementos-traço

As concentrações de Fe total, muito elevadas antes de tratamento (129.900 e 59.300 µg/L), são eficientemente reduzidas após, chegando a 15,5 e 50,3 µg/L. Os teores de Fe dissolvido também são reduzidos (de 90.400 e 15.600 µg/L para 6,9 e 21,7 µg/L). Os teores de Al também são significativamente reduzidos com o tratamento, passando de 28.002 e 55.468 µg/L para 1.617 e 125 µg/L para o Al total, e semelhantemente para o Al dissolvido. As concentrações de Fe dissolvido após o tratamento têm seus teores enquadrados dentro do estabelecido pela legislação para efluente (CONAMA 430/ 2011), enquanto que o Al dissolvido na mina Morrozini fica acima dos 200 µg/L estabelecidos para a classe 3 (CONAMA 357/2005), apresentando concentração de 513 µg/L. As concentrações e variações de Fe e Al podem ser vistas na figura 30.

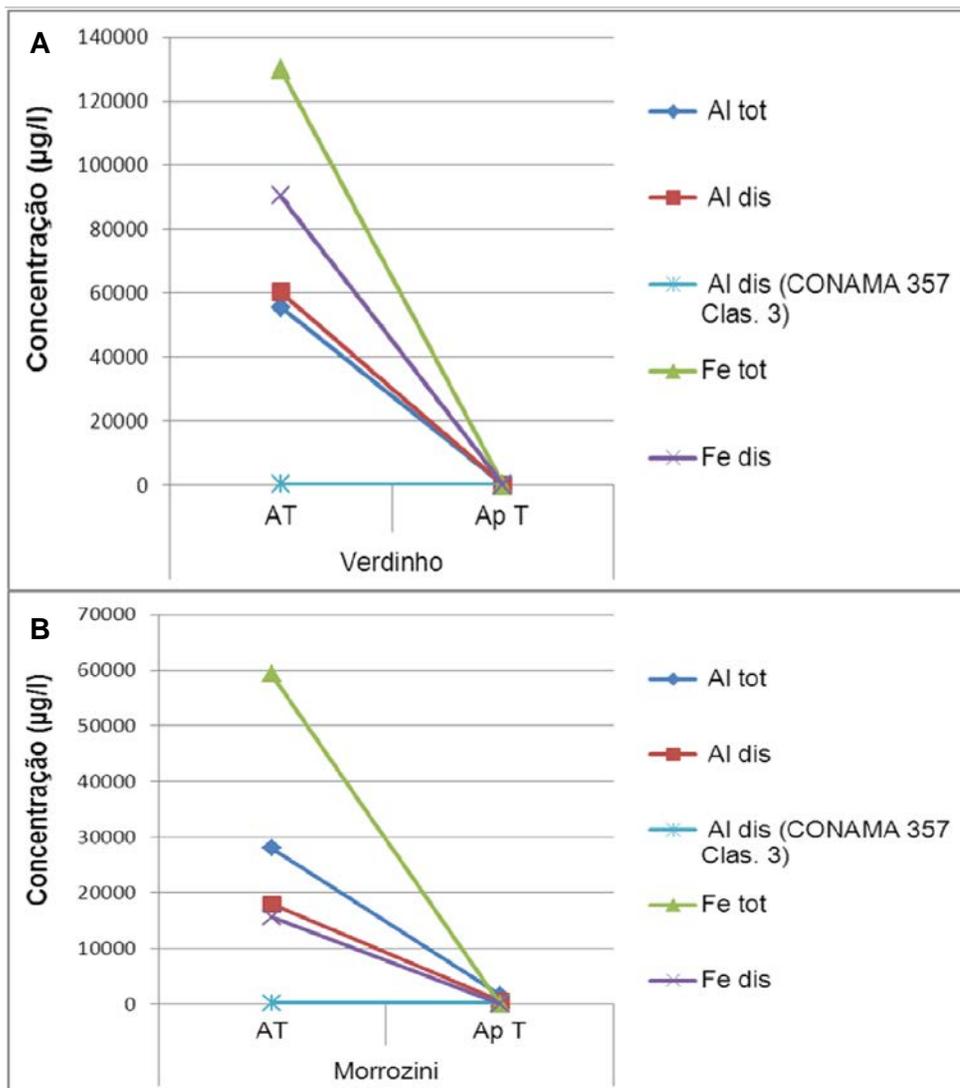


Figura 30: Concentração de Al e Fe, total e dissolvido na água antes de tratamento (AT), após tratamento e valores máximos existentes na legislação. tot: total; dis: dissolvido; Clas.: classe; Eflu.: efluente. A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini.

Estudos realizados em cursos d'água na bacia carbonífera sul-catarinense por Castilhos *et al.* (2010) demonstraram que a determinação de Al e Fe está diretamente relacionada à concentração de acidez e às medidas de pH. No presente trabalho esta proposta se confirma, uma vez que antes do tratamento, onde o pH é baixo, Fe e Al apresentam as maiores concentrações, enquanto que após o tratamento, onde o pH é alto, esses têm seu teor reduzido. As concentrações de Al e Fe em efluentes de mineração de carvão em estudo anterior (Castilhos *et al.*, 2011) também foram altas. Eles encontraram teores variando de <10 a 60.700 µg/L para Al dissolvido, de 40 a 62.800 µg/L para o Al, e de <20 a 132.000 µg/L para o Fe dissolvido. As concentrações de Al e Fe detectadas por Schneider (2006) nos

efluentes sem e com tratamento na mina Verdinho foram superiores ao encontrado nesse trabalho. Ele obteve, para Fe total, teores variando de 18.460 a 24.660 $\mu\text{g/L}$ no efluente bombeado de subsolo na mina e de 580 a 1.000 $\mu\text{g/L}$ no efluente final, tratado. Já para Al, o autor obteve teores de 4.730 e 6.740 $\mu\text{g/L}$ no efluente não tratado, bombeado da mina, e variando de 100 a 2.000 $\mu\text{g/L}$ no efluente final tratado. Fungaro e Izidoro (2006) estudaram água ácida de mina na usina termelétrica de Figueira (PR) não tratados e obtiveram concentração de 251.900 $\mu\text{g/L}$ de Fe. Estudos de Alexandre (1999) indicaram altas concentrações de Fe total nos rios da região Sul de Santa Catarina, de 10.000 a 190.000 $\mu\text{g/L}$, e de Al, que variaram de 10 mg/L (10.000 $\mu\text{g/L}$) a 1.000 mg/L, sendo que os valores máximos foram registrados no rio Sangão.

A eficiente redução no teor de Fe no efluente após o tratamento pode ser atribuída ao processo de tratamento que possibilita a precipitação do Fe e outros componentes para gerar subprodutos como goethita e gesso agrícola para o uso industrial como pigmentos na mina Verdinho.

Os elementos As, B, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, U, V e Zn têm a tendência geral de serem eficientemente reduzidos com o tratamento, como pode ser visualizado nos gráficos construídos de pontos de amostragem (antes e após tratamento) versus concentração para estes elementos (Fig. 31-36), mesmo alguns destes tendo apresentando teores bem elevados antes do efluente ser tratado. Após o tratamento, seus teores enquadram-se dentro do estabelecido pelas legislações federal e estadual para efluente ou para classe 3 ou 1 quando inexistentes valores para efluente (CONAMA, 2005 e 2011; Santa Catarina, 2009). Essa tendência de redução, a exemplo do já mencionado anteriormente, é consistente com as medidas de pH, que tende a ter relação com o teor de metais em solução, uma vez que antes do tratamento, onde o pH é baixo, estes elementos apresentam as maiores concentrações, enquanto que após o tratamento, onde o pH é mais alto, esses parâmetros têm seu teor reduzido, assim como já relacionado para Fe e Al.

O Zn foi um dos elementos que apresentou mais elevadas concentrações (927,6 $\mu\text{g/L}$) no efluente da mina Morrozini, reduzindo sua concentração a 24 $\mu\text{g/L}$ quando tratado, enquanto que na mina Verdinho a concentração do efluente da mina é de 3.130 $\mu\text{g/L}$, diminuindo para 9 $\mu\text{g/L}$ quando o efluente é tratado (Fig. 31).

As concentrações de Sr (total e dissolvido) nas duas minas são mais altas após o tratamento em comparação com o detectado nas amostras antes de tratadas.

Os teores máximos antes de tratamento são de 3.584,6 µg/L de Sr dissolvido e 1.398,17 µg/L de Sr total, respectivamente para as minas Verdinho e Morrozini. Enquanto que após tratamento chegam a 4.657,2 µg/L na mina Verdinho e a 3.181,8 µg/L na mina Morrozini, para o Sr dissolvido (Fig. 31).

As concentrações totais e dissolvidas de Mn apresentaram valores bastante altos, de 7.849,3 µg/L para o Mn dissolvido antes do tratamento reduzindo para 66,2 µg/L a concentração de Mn no efluente após tratamento na mina Verdinho, e de 7.120,55 µg/L para o Mn total antes do tratamento, reduzindo para 6.902,7 µg/L na mina Morrozini. Percebe-se que a minimização desse elemento no tratamento da mina Verdinho ocorre eficientemente, porém na mina Morrozini há a permanência de altas concentrações, estando o efluente final acima do estabelecido pela legislação para o Mn, que é de 1.000 µg/L para o Mn dissolvido (efluente CONAMA 430/2011) e 500 µg/L para o Mn total (classe 3 – CONAMA 357/2005), limite muito abaixo da concentração de 6.835,4 µg/L verificado para o Mn dissolvido e 6.902,7 µg/L para o Mn total nas amostras do efluente final dessa mina (Fig. 31).

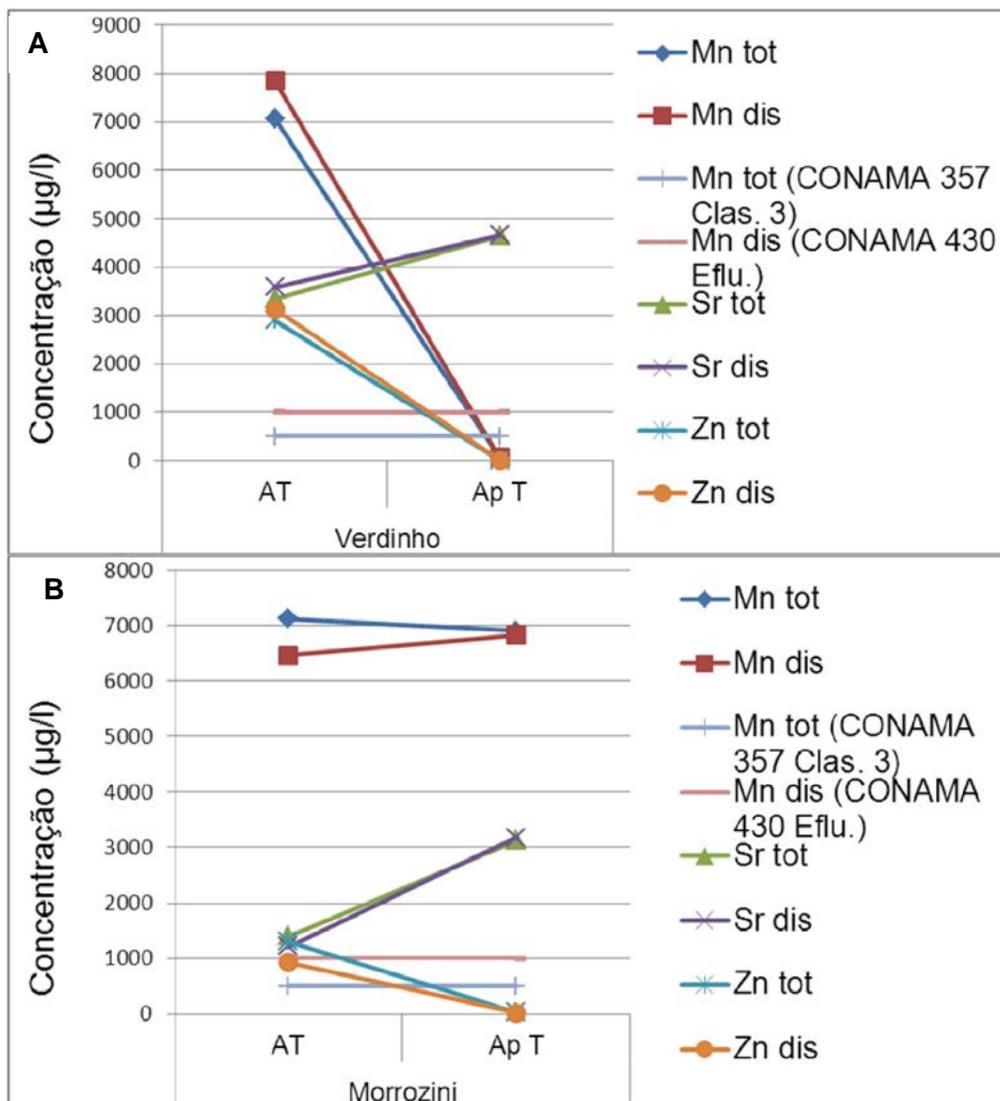


Figura 31: Variações das concentrações de Mn, Sr e Zn, total e dissolvido, nos pontos de amostragem, e valor de referência da legislação para o Mn total e dissolvido, classe 3 do CONAMA 357 (2005) para o Mn total e efluente do CONAMA 430 (2011) para o Mn dissolvido. AT: antes de tratamento; Ap T: após tratamento; tot: total; dis: dissolvido; Clas.: classe. A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini.

Assim como neste trabalho, Castilhos *et al.* (2011) encontraram altos teores de Zn em efluentes de mineração de carvão, de $<4 \mu\text{g/L}$ a $3.800 \mu\text{g/L}$ e teores bastante altos de Mn, de 900 a $7.900 \mu\text{g/L}$. Schneider (2006) obteve concentrações de Zn no efluente bombeado de subsolo na mina com valores mais baixos, correspondente a 510 a $730 \mu\text{g/L}$ e no efluente final tratado os teores de Zn variaram de 110 a $180 \mu\text{g/L}$. O autor obteve teores mais altos de Mn após tratamento (3.260 a $5.070 \mu\text{g/L}$) em comparação com o efluente bombeado de subsolo na mina, onde os teores variaram de 2.240 a $3.060 \mu\text{g/L}$. Fungaro e Izidoro (2006) estudaram água

ácida de mina na usina termelétrica de Figueira (PR) não tratada e obtiveram concentração de 26.200 µg/L Zn e de 6.600 µg/L de Mn. Estudos de Alexandre (1999) nos rios da região Sul de Santa Catarina obtiveram concentrações de 1.000 a 10.000 µg/L de Zn e de 500 a 15.000 µg/L de Mn, sendo os valores máximos registrados no rio Sangão.

O Ni foi outro elemento com concentrações elevadas antes de tratamento no efluente de ambas as minerações (448 µg/L mina Verdinho e 297,7 µg/L na mina Morrozini), reduzindo para <2 µg/L Ni na mina Verdinho e 93 µg/L Ni na mina Morrozini (Fig. 32).

Os elementos Li e Br apresentaram comportamento semelhante ao Mn, ambos tendo redução de teor na mina Verdinho após tratamento, onde o Br, um dos elementos com mais altas concentrações, decai de 1.305 µg/L de Br dissolvido para 637 µg/L no efluente tratado, e o Li dissolvido decai de 591 µg/L para 389 µg/L. Enquanto que na mina Morrozini o teor de Br dissolvido sobe de 37 µg/L para 73 µg/L no efluente tratado e o Li dissolvido de 91,3 µg/L para 249 µg/L após tratado. Os teores totais e dissolvidos para cada elemento em todos os pontos foi muito semelhante. Suas concentrações e variações são mostradas na figura 32.

Os teores de P total e dissolvido também foram maiores após o tratamento (Fig. 32). Considerando as frações com maiores teores, na mina Verdinho o P total aumentou de 218 µg/L na amostra não tratada para 483 µg/L após tratamento e na mina Morrozini o P dissolvido 49 µg/L na amostra não tratada para 730 µg/L na amostra tratada. Considerando o estabelecido para a classe 3 do CONAMA 357 (2005) para P total em ambientes intermediários (ambiente intermediário, com tempo de residência entre 2 e 40 dias, e tributários diretos de ambiente lântico), que é de 75 µg/L, o efluente final não está enquadrado. Considerou-se um ambiente intermediário já que não se trata de um ambiente lântico (ambiente que se refere à água parada, com movimento lento ou estagnado) nem de ambiente lótico (ambiente relativo a águas continentais moventes), considerou-se um ambiente intermediário entre esses.

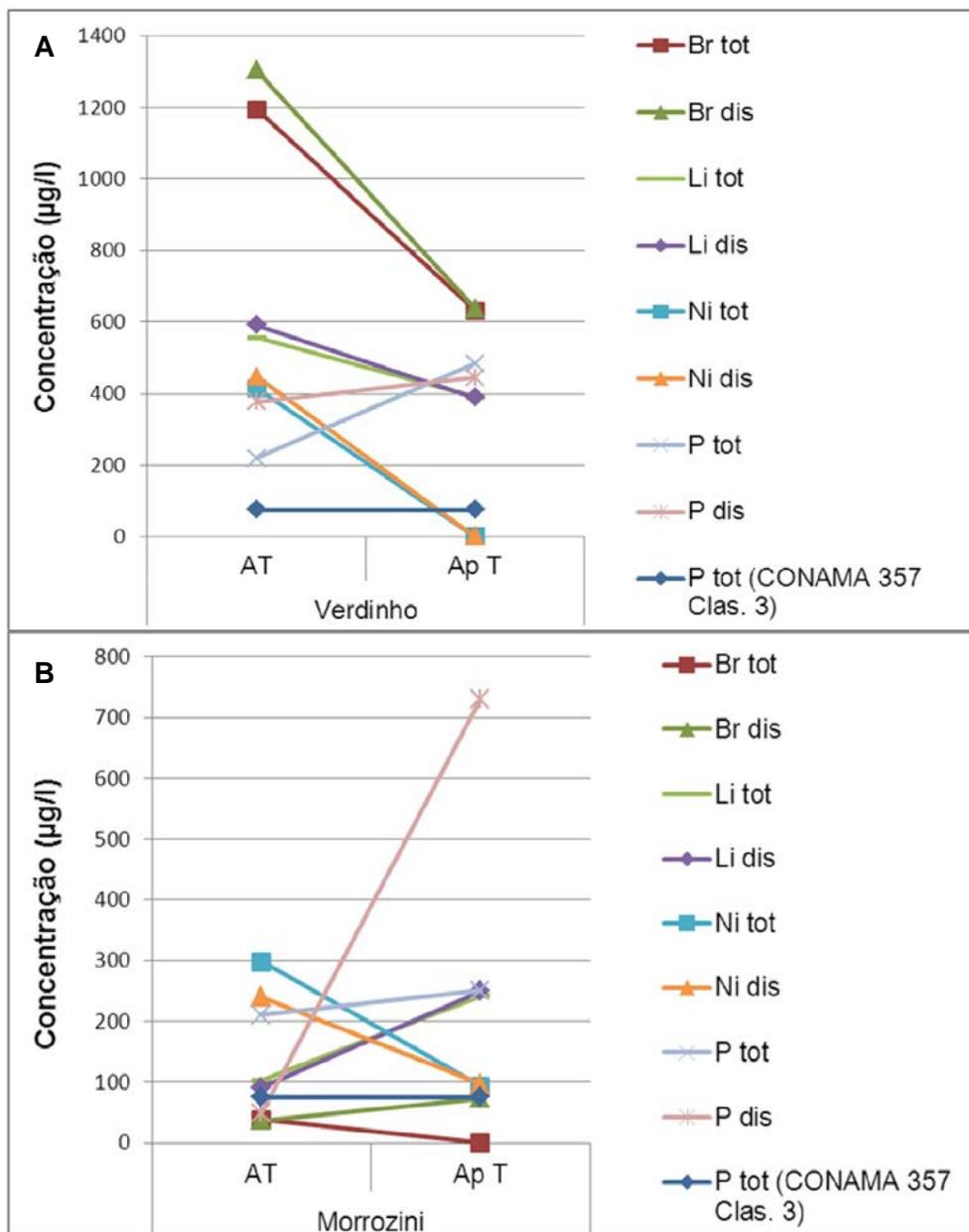


Figura 32: Variações das concentrações de Br, Li, Ni e P, total e dissolvido, nos pontos de amostragem, e valor de referência da legislação para o P total, na classe 3 do CONAMA 357 (2005). AT: antes de tratamento; Ap T: após tratamento; tot: total; dis: dissolvido; Clas.: classe. A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini.

Os elementos B, Co e Cu apresentaram significativa concentração antes de tratamento nas minas, onde os maiores teores de B foram de 160 µg/L para B dissolvido na mina Verdinho e 45 µg/L para B dissolvido na mina Morrozini, de Co foram de 294,8 µg/L para Co dissolvido na mina Verdinho e 248,65 µg/L para Co dissolvido na mina Morrozini e de Cu foram de 123 µg/L para Cu dissolvido na mina Verdinho e 154,3 µg/L para Cu total na mina Morrozini. Após tratamento, todos têm

suas concentrações fortemente reduzidas. As concentrações e variações de cada um podem ser vistos na figura 33.

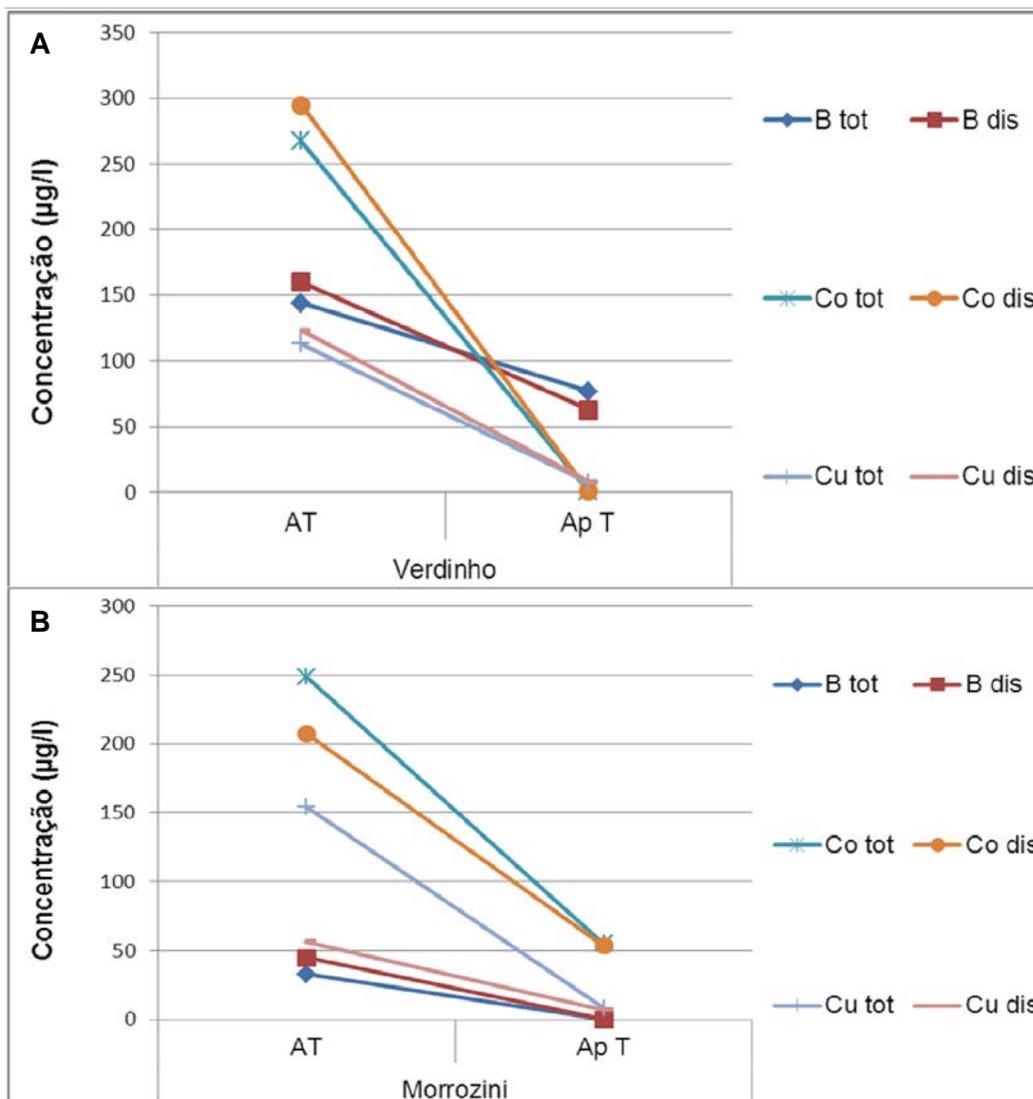


Figura 33: Variações das concentrações de B, Co e Cu, total e dissolvido, nos pontos de amostragem. AT: antes de tratamento; Ap T: após tratamento; tot: total; dis: dissolvido. A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini.

Castilhos *et al.* (2011) obtiveram teores de Cu dissolvido que variaram de <1 µg/L a 50 µg/L em efluentes de mineração de carvão, enquanto que Schneider (2006) obteve teores mais elevados de Cu no efluente bombeado de subsolo na mina Verdinho que variaram de <10 a 940 µg/L. Após o tratamento do efluente os teores de Cu foram <10 µg/L. Fungaro e Izidoro (2006) estudaram água ácida de mina na usina termelétrica de Figueira (PR) não tratada e obtiveram concentração de 150 µg/L de Cu.

Os elementos Be, Cr, U e V apresentaram baixas concentrações antes de tratamento (Fig. 34), com concentrações máximas em cada mina de 38,7 e 19,4 $\mu\text{g/L}$ de Be, 26 e 41,8 $\mu\text{g/L}$ de Cr, 71,4 e 8,19 $\mu\text{g/L}$ de U e 14 e 45,3 $\mu\text{g/L}$ de V, para as minas Verdinho e Morrozini, respectivamente. Após o tratamento do efluente, os teores reduziram para $<0,5$ e $<0,5$ de Be, <5 e <5 de Cr, $<0,2$ e 0,8 de U e <2 e <2 de V nas minas Verdinho e Morrozini, respectivamente. Fungaro e Izidoro (2006) estudaram água ácida de mina na usina termelétrica de Figueira (PR) não tratada e obtiveram concentração de 70 $\mu\text{g/L}$ de Cr.

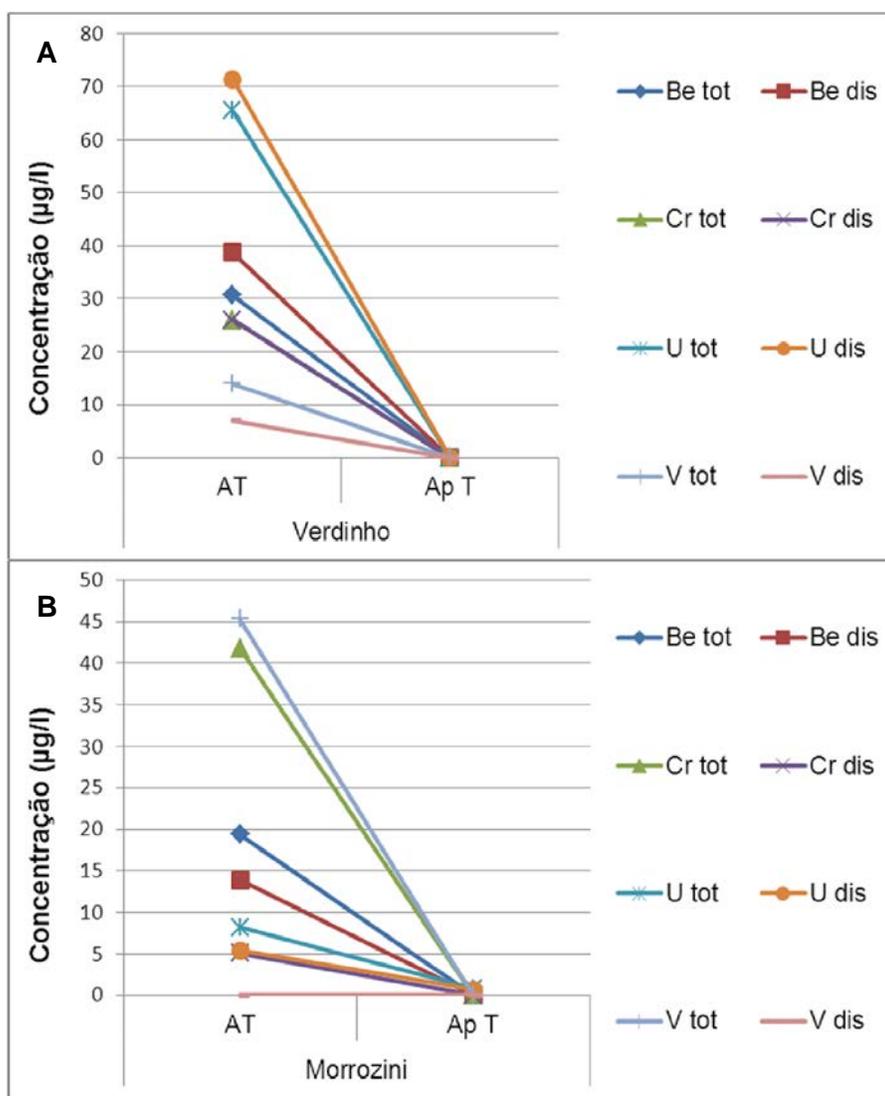


Figura 34: Variações das concentrações de Be, Cr, U e V, total e dissolvido, nos pontos de amostragem. AT: antes de tratamento; Ap T: após tratamento; tot: total; dis: dissolvido. A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini.

Os elementos As, Cd, Pb e Se apresentaram baixas concentrações antes de tratamento e mais baixas ainda após tratado (Fig. 35). As concentrações máximas antes de tratado em cada mina foram de 11 e 9,6 µg/L de As, 10,9 e 5,16 µg/L de Cd, 4 e 14,3 µg/L de Pb e 6 e 2,3 µg/L de Se para as minas Verdinho e Morrozini, respectivamente. Após tratado, as concentrações reduziram para valores máximos de <5 e <5 de As, <0,5 e 1,2 de Cd, <1 e 3 de Pb e <5 e < 5 de Se. Relacionando-se os resultados com estudos semelhantes ou em rios da região, tem-se que Fungaro e Izidoro (2006) estudaram água ácida de mina na usina termelétrica de Figueira (PR) não tratada e obtiveram concentrações de 44, 95 e 24 µg/L de As, Cd e Pb, respectivamente. Estudos realizados por Alexandre (1999) nos rios da região Sul de Santa Catarina mostram concentrações de 20 a 2.000 µg/L de Pb, com valores máximos registrados no rio Sangão.

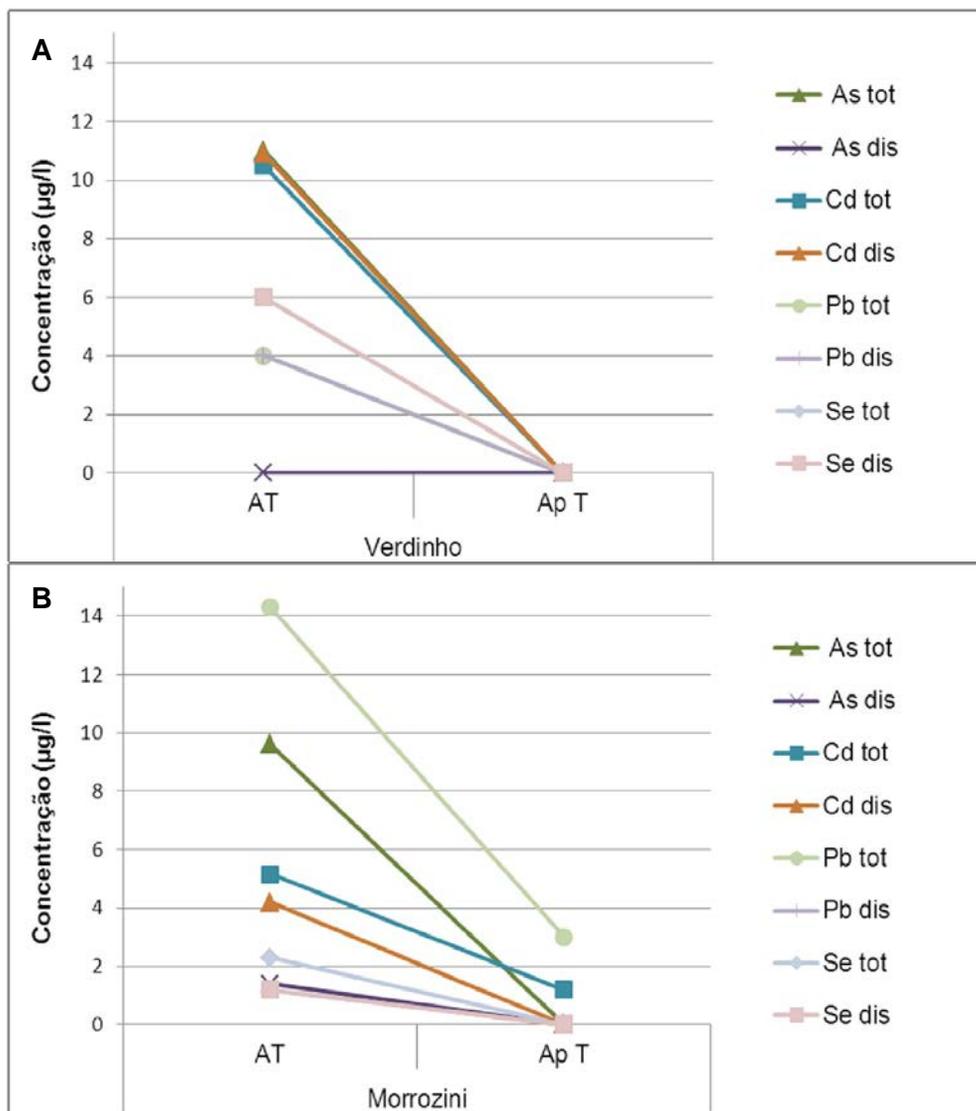


Figura 35: Variações das concentrações de As, Cd, Pb e Se, total e dissolvido, nos pontos de amostragem. AT: antes de tratamento; Ap T: após tratamento; tot: total; dis: dissolvido. A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini.

Os elementos Hg e Sb apresentaram teores abaixo do limite de detecção do método ($<0,3 \mu\text{g/L}$ para o Hg e $<0,05$ e $<0,5 \mu\text{g/L}$ para o Sb), com exceção da amostra não filtrada (fração total dos elementos) do ponto na saída da água de subsolo da mina Morrozini, e deve estar associado ao material particulado em suspensão desse ponto, tendo apresentado concentração de $1,1 \mu\text{g/L}$ de Hg e $0,08 \mu\text{g/L}$ de Sb. O Mo total e dissolvido apresentaram baixos teores em todos os pontos (de $0,1$ e <1 a $2 \mu\text{g/L}$), mas apresentaram tendência a aumentar o teor na amostra tratada na mina Verdinho, passando de $<1 \mu\text{g/L}$ (limite de detecção) a $2 \mu\text{g/L}$ após tratado, para Mo total e dissolvido. As concentrações de TI foram baixas em todos os

pontos, com valores máximos de 1 e 1,26 $\mu\text{g/L}$ antes de tratamento e de 0,5 e 0,7 $\mu\text{g/L}$ após tratamento, respectivamente para as minas Verdinho e Morrozini. As concentrações e variações destes elementos são mostradas na figura 36.

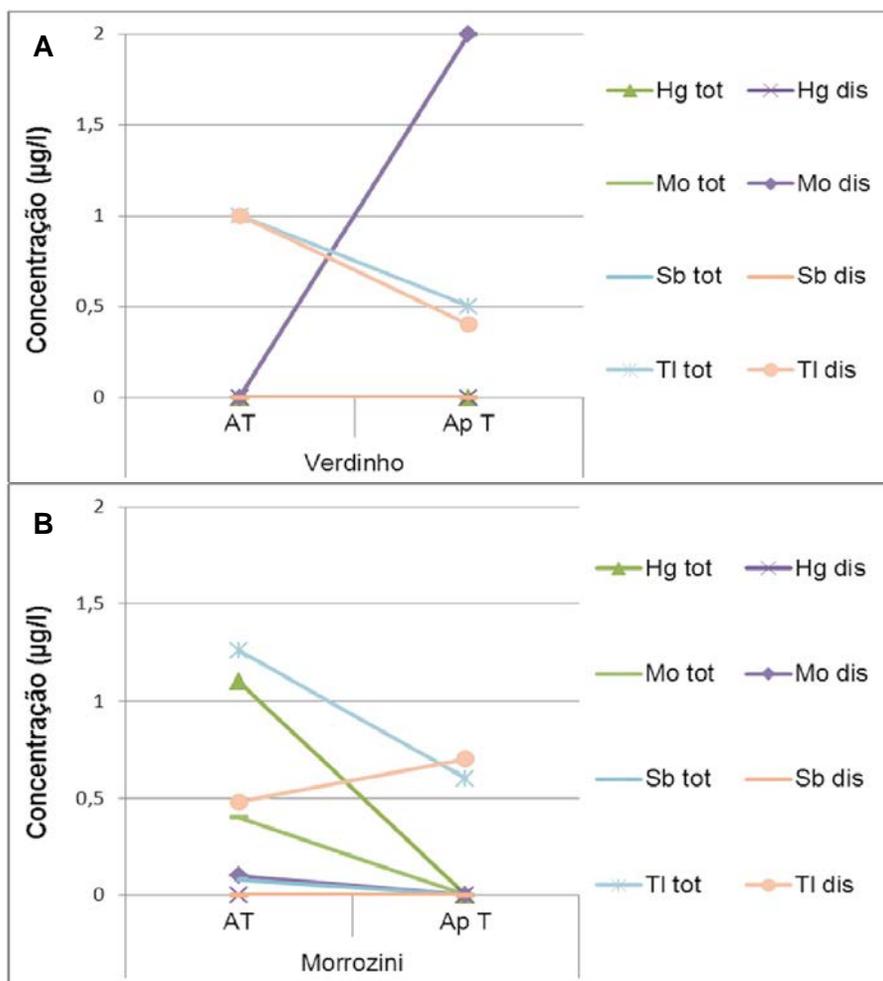


Figura 36: Variações das concentrações de Hg, Mo, S e Tl, total e dissolvido, nos pontos de amostragem. AT: antes de tratamento; Ap T: após tratamento; tot: total; dis: dissolvido. A) Mina Verdinho; B) Mina Morrozini.

Os valores encontrados para alguns elementos mais altos após tratamento em relação a amostras sem tratamento coletadas na saída da água de subsolo na mina podem ser devidos a contribuições de água que circula pelo pátio do complexo de mineração e que pode ter contato com rejeito, já que a água tratada na mina é de todo o complexo de mineração, e não apenas da água de subsolo. Outro fator que pode influenciar a composição do efluente final é a adição de produtos para o tratamento da água, como cal (CaO), para diminuição do pH, coagulantes e polímeros floculantes.

Percebe-se que, de uma maneira geral, o tratamento do efluente proveniente da mineração do carvão é mais eficiente na Mina Verdinho, especialmente quando se considera os constituintes ou parâmetros mais abundantes ou expressivos nas amostras antes de tratamento, como condutividade, sulfato, Al, Co, Fe, Mn, Ni e Zn. Isso pode ser devido ao fato de que o efluente na mina Verdinho passa por uma última etapa de tratamento em bacia de tratamento passivo biológico, com plantas, denominada *wetland*¹¹ (Castilhos *et al.*, 2011).

Em processos de tratamento de efluente de mineração, cal (CaO) ou uma combinação de cal, hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), hidróxido de sódio (NaOH), calcário (CaCO₃) ou carbonato de sódio Na₂CO₃ são comumente utilizados com o objetivo de neutralizar ou controlar o pH, aumentando-o, ou para redução de dureza da água, por precipitação de metais como Fe, Zn, Cu, Al e Pb, dissolvidos na água, na forma de hidróxidos metálicos. Esses hidróxidos precipitados são floculados, por polímeros floculantes adicionados no processo (Rubio & Tessele, 2002). O cal pode ser proveniente de mármore dolomítico, calcítico, calcítico-dolomítico ou calcissilicático, que podem conter CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, Fe₂O₃, FeO, MnO, P₂O₅, em minerais como calcita, dolomita, siderita, anfibólios (como tremolita), piroxênios (como diopsídio e enstatita), talco, clorita, serpentina e outros. Podem ocorrer ainda elementos-traço, tais como Sr, Ba, F, Cl, entre outros (Torres *et al.*, 2006). Coagulantes mais comumente utilizados para tratamento de efluentes, inclusive em minas, são sulfato de alumínio ou ferroso (Oliveira & Luz, 2001). Floculantes geralmente utilizados são polímeros, como poliácridamidas aniônicas e catiônicas (Rubio & Tessele, 2002).

Alguns dos elementos estudados apresentaram teores muito semelhantes nas frações dissolvida (amostra filtrada) e total (amostra bruta), sendo que em alguns casos o teor foi mais alto na água filtrada. Isso deve-se provavelmente à elevada acidez da água do efluente, que propicia a alta solubilização de metais. Esse fato pode ser relacionado às medidas de pH, muito baixas nos pontos de saída da mina (antes de tratamento), e pelas elevadas medidas de condutividade, já mencionadas, que refletem grande quantidade de material dissolvido. O fato de alguns elementos terem apresentado teor mais alto na fração dissolvida em algumas amostras também pode ser relacionado ao fato de que estes podem estar

¹¹ Área alagada construída de eficiente neutralização e redução ou remoção de metais dissolvidos.

complexados em colóides, e o aparelho analisador pode tê-los aspirado, já que a filtragem realizada (com filtro de 0,45 μm) não os retém totalmente, devido às suas dimensões, que podem variar de 10^{-3} a 1 μm (Jafelicci Jr. & Varanda, 1999). Outro fator que deve ser levado em consideração nesse aspecto é a precisão do método, que é de 10% segundo o laboratório, que com a diluição de 10 vezes realizada para as amostras 06A, 06B, 07A, 07B, 14A e 14 B (Quaro 1), que é de praxe ser realizado conforme o teor de sólidos totais dissolvidos das amostras e pode ter acarretado potencialização do erro ou diminuição da precisão.

Ao analisar os dados dos elementos presentes no carvão com os mesmos elementos presentes no efluente das minas observou-se que as maiores concentrações para alguns ocorreram tanto na água como no carvão para a mesma mina, ou seja, a mina Verdinho apresentou maiores concentrações no carvão e na água para os elementos As, Li, Mn, Ni e Zn, em relação à mina Morrozini, e a mina Morrozini para os elementos Cu e V. Desses elementos, Li, Ni e Zn apresentam maior teor no intervalo Banco e As e Mn no intervalo Forro na mina Verdinho. O Cu apresentou maior teor no intervalo Quadração e o V no intervalo Banco na mina Morrozini.

Os elementos-traço Mn, Ni e Zn apresentaram altos teores no carvão e também nos efluentes das minas de carvão Verdinho e Morrozini. As médias destes elementos na camada estão, inclusive, acima do obtido em estudos realizados por Kalkreuth *et al.* (2010) para a camada Barro Branco e dos carvões de Santa Catarina, por Kalkreuth *et al.* (2006) para o carvão do Rio Grande do Sul e por Bragg *et al.* (1997) para os carvões dos Estados Unidos. Estes dados sobre o carvão constam na tabela 7 do capítulo de resultados de carvão.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A camada Barro Branco apresentou significativa variação das medidas de reflectância da vitrinita nas duas minas com média de 0,79% Rrandom na mina Verdinho e 1,74% Rrandom na mina Morrozini. O carvão da camada na mina Verdinho foi classificado segundo o *rank* como betuminoso alto volátil A e, na mina Morrozini é classificado como betuminoso baixo volátil.

A camada Barro Branco na mina Verdinho apresentou o menor teor de cinza (obtido através de análise imediata) e de matéria mineral (obtido através de análise petrográfica) e maior poder calorífico, considerando-se o valor médio da camada na mina. O poder calorífico variou pouco de uma mina para outra, mas variou mais significativamente entre os intervalos. Os teores mais elevados de cinza e matéria mineral associado ao menor poder calorífico foi identificado no intervalo Quadração tanto na mina Verdinho, quanto na mina Morrozini. O Forro é o intervalo com menos teor de cinza da camada e com maior poder calorífico.

De acordo com a classificação do *International Classification of In-Seam Coals*, a camada Barro Branco é classificada como carvão de categoria muito inferior na mina Verdinho e como rocha carbonosa na mina Morrozini.

A vitrinita foi o maceral predominante na camada nas duas minas, em todos os intervalos, a inertinita é o segundo mais abundante, seguido da liptinita e os argilominerais são os minerais predominantes na matéria mineral. A análise mineralógica semiquantitativa por DRX identificou quartzo, caulinita, illita e pirita no carvão. Os elementos-traço mais abundantes foram Cr, Mn, Ni, V e Zn. A mina Verdinho apresentou maiores concentrações para os elementos As, Cr, Li, Mn, Ni, Pb e Zn. A mina Morrozini apresentou as maiores concentrações de Co, Cu, Mo e V. Os teores de Cr, Mn, Mo, Ni e Zn estão acima das médias constantes na literatura para a camada Barro Branco, para os carvões de SC, do RS e dos EUA.

A camada de carvão Barro Branco apresenta variação de espessura da camada e de cada intervalo (Banco, Quadração e Forro) e variação composicional para todos os parâmetros analisados, em maior ou menor grau e variação regional quando comparados os resultados das duas minas.

Os efluentes das minas antes do tratamento apresentaram características comumente registradas para esse tipo de efluente, sendo elas baixo pH e altos

teores de condutividade, ORP, MPS, sulfato, Fe e Al. Entre os elementos -traço estudados o Br, Li, Mn, Ni, P, Sr e Zn se destacam pelos elevados valores. Mn, Ni e Zn apresentaram altos valores tanto na água como no carvão. Após o tratamento físico-químico do efluente realizado nas minas as concentrações e medidas das variáveis analisadas tendem a ser fortemente reduzidas ou estabilizadas, o que mostra que, no geral, o tratamento é eficiente. Porém, os teores de Br, Li, P, Sr, sulfato e condutividade na mina Verdinho e os teores de Al, Li, Mn, P, Sr, sulfato e condutividade na mina Morrozini mantêm altos valores mesmo após tratamento, sendo que Sr e P maiores após tratamento em comparação às amostras antes de tratadas e Li, sulfato e condutividade maiores após tratamento na mina Morrozini.

Além disso, os teores de sulfato e P total apresentaram valores acima do estabelecido pela legislação vigente no efluente final tratado para ambas as minas e os teores de Al dissolvido e Mn total e dissolvido ficaram acima do estabelecido pela legislação na mina Morrozini. O tratamento realizado na mina Verdinho se mostrou mais eficiente, considerando-se os melhores resultados para a maioria dos parâmetros em comparação com a mina Morrozini.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas . 1987. **NBR 9.898**: preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro: ABNT. 34 p.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. 2004. **NBR 10.004**: resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro: ABNT.

Alexandre, N. Z. 1996. Influência da Mineração do Carvão na Qualidade das Águas Superficiais: revisão bibliográfica. **Revista de Tecnologia e Ambiente** , Criciúma, v.2, n. 1, p. 53-61, jan./jun.

Alexandre, N. Z. 1999. Diagnóstico Ambiental da Região Carbonífera de Santa Catarina: degradação dos recursos naturais. **Revista Tecnologia e Ambiente** , Criciúma, v. 5, n. 2, p. 35-50, jul./dez.

Alexandre, N. Z.; Krebs, A. S. J.; Viero, A. C. 1995. Qualidade das Águas Superficiais do Município de Criciúma, SC Dados Preliminares. **Revista Tecnologia e Ambiente**, Criciúma, n. 1, p. 29-54.

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. 2008. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. 3. ed. Brasília : ANEEL.

APHA. 1995. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater** . 19th Ed. APHA – American Public Health Association, Washington, D. C., USA.

APHA. 2005. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater** . 21st Ed. Washington: American Public Health Association.

ASTM. American Society for Testing and Materials . 1991. **Annual Book of ASTM Standards, section 5, Petroleum Products, Lubricants, and Fossil Fuels**, vol. 05.05 Gaseous Fuels; Coal and Coke. Philadelphia, USA.

Bragg, L. J.; Oman, J. K.; Tewalt, S. J.; Oman, C. L.; Rega, N. H.; Washington, P. M.; Finkelmann, R. B. 1997. **U.S. Geological Survey Coal Quality (COALQUAL)** Database: Version 2.0. U. S. Geological Survey Open -File Report, pp. 97–134.

Castilhos, Z. C.; Egler, S. G.; Ramos, A. S.; Cesar, R. G.; Silva, L. C. C. P.; Alexandre, N. Z.; Bianchini, M.; Santos, M. G., Felsmann, V.; Nascimento, T. L.; Silvano, J. 2007. Avaliação dos Impactos Ambientais Associados à Drenagem de Minas em Três Bacias Hidrográficas da Região Carbonífera Sul Catarinense. In: Simpósio: Experiências em Gestão dos Recursos Hídricos por Bacias Hidrográficas , 1., 2007. São Paulo, **Anais...** São Paulo: Consórcio PCJ. 15 p. Disponível em: < http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2007_-116-00.pdf > Acesso em 17 out. 2010.

Castilhos, Z. C.; Bidone, E. D.; Cesar, R. G.; Egler, S. G.; Alexandre, N. Z.; Bianchini, M.; Nascimento, T. 2010. **Metodologia para o monitoramento da qualidade das águas da Bacia carbonífera Sul Catarinense: ferramenta para gestão em poluição ambiental**. Série Gestão e Planejamento Ambiental, 16. Rio de Janeiro: CETEM – Centro de Tecnologia Mineral / MCT – Ministério de Ciência e Tecnologia, 116 p.

Castilhos, Z. C.; Egler, S. G.; Couto, H. J. B.; França, S. C. A.; Rubio, J.; Pereira, C. M. R.; Araujo, P. C. 2011. **Avaliação Ecotoxicológica de Efluentes da Indústria Carbonífera**. Série Tecnologia Ambiental, 61. Rio de Janeiro: CETEM – Centro de Tecnologia Mineral / MCT – Ministério de Ciência e Tecnologia, 78 p.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2008. **Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas e de Amostragem**. Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo – série relatórios. Apêndice A. 41 p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 15 mar. 2011.

Collasiol, A. 2004. **Extração de Mercúrio de Solos e Sedimentos Auxiliada por Ultra-Som**. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2005. **Resolução nº 357, 17 março 2005**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente. 23 p. Disponível em : <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> >. Acesso em 07 nov. 2010.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2011. **Resolução nº 430, 13 maio 2011**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente. 8 p. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> >. Acesso em 23 set. 2011.

DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. 2000. **Informativo Anual da Indústria Carbonífera**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral. Ano XV, Jul. 2000. 217 p. (Ano base – 1999).

Fungaro, D. A.; Izidoro, J. C. 2006. Remediação de Drenagem Ácida de Mina Usando Zeólitas Sintetizadas a partir de Cinzas Leves de Carvão. **Química Nova**. V. 29, n. 4, p. 735-740.

Guevara, L. R. Z. 2007. **Predição Do Potencial de Drenagem Ácida de Minas utilizando o Método Cinético da Coluna de Lixiviação**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-Rio.

ICCP. *Internacional Committee for Coal and Organic Petrology*. 1971. **International Handbook of Coal Petrography**. 2 ed. Paris : *Centre National de La Recherche Scientifique*.

ICCP. *Internacional Committee for Coal and Organic Petrology*. 1995. **Vitrinite Classification**, ICCP System 1994. Aachen, Germany, 24 p.

IKA – WERKE, 2004. C2000 Basic IKA Calorimeter System Operating Instructions. 92p.

International Classification of In-Seam Coals. 1998. *Economic Commission for Europe. Committee on Sustainable Energy, United Nations, Geneva*. 41 p.

ISO-7404/3. 1984. **Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite**. Part 3. *Methods of determining maceral group composition*. 4p.

ISO-7404/5. 1984. **Methods for the petrographic analysis of Bituminous Coal and Anthracite**. Part 5: *Method of determining Microscopically the Reflectance of Vitrinite*. 11p. (First Edition).

Jafelicci Jr., M.; Varanda, L.C. 1999. O Mundo dos Colóides. **Química Nova na Escola**, n. 9, p. 9-13, maio/1999. Disponível em: < <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc09/quimsoc.pdf> > Acesso em 08 nov. 2011.

Kalkreuth, W.; Holz, M.; Kern, M.; Machado, G.; Mexias, A.; Silva, M. B.; Willett, J.; Finkelman, R.; Burger, H. 2006. *Petrology and Chemistry of Permian Coals from the Paraná Basin: 1. Santa Teresinha, Leão-Butiá and Candiota Coalfields, Rio Grande do Sul, Brazil*. **International Journal of Coal Geology**, 68, p. 79-116.

Kalkreuth, W.; Holz, M.; Mexias, A.; Balbinot, M.; Levandowski, J.; Willett, J.; Finkelman, R.; Burger, H. 2010. *Depositional Setting, Petrology and Chemistry of Permian Coals from the Paraná Basin: 2. South Santa Catarina Coalfield, Brazil*. **Internacional Journal of Coal Geology**, 84, p. 213-236.

Levandowski, J. H. 2006. **Caracterização do Carvão e das Cinzas da Usina Termelétrica de Figueira, Paraná**. 2006. 98 f. Projeto Temático em Geologia (Graduação) – Instituto de Geociências, Curso de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Maia, A. D. 2004. **Avaliação da Geração de Drenagem Ácida em um Solo Fabricado em Laboratório contendo Sulfeto de Ferro e Matéria Orgânica**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 213 p.

Martins, A. F. 2002. Elementos-traço em Matrizes Ambientais. In: Teixeira, E. C. **Meio Ambiente e Carvão**: impactos da exploração e utilização. Porto Alegre: FEPAM, p. 229-233.

Medeiros, M.A.C; Vendemiatti, J.A.S., Sobrinho. G.A.; Albuquerque, A.F. 2006. **ST 405 – Química Sanitária e Laboratório de Saneamento II**. Apostila de laboratório. Universidade Estadual de Campinas, 49 p.

Milani, E. J.; Melo, J. H. G., Souza, P. A.; Fernandes, L. A.; França, A. B. 2007. Bacia do Paraná. In: **Boletim de Geociências da Petrobras** : cartas estratigráficas. Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 265-287, Mai/Nov 2007.

MINEROPAR. Minerais do Paraná S/A. 2001. **Atlas Geológico do Estado do Paraná**. Curitiba: MINEROPAR.

MINEROPAR. Minerais do Paraná S/A. 2010. **Glossário**. Curitiba: MINEROPAR. Disponível em:
<<http://www.mineropar.pr.gov.br/>> Acesso em 18 out. 2010.

Mukherjee, K. N.; Dutta, N. R.; Chandra, D.; Singh, P. 1992. *Geochemistry os Trace Elements of Tertiary Coals of India*. **International Journal of Coal Geology**, v. 20, p. 99-113.

Oliveira, A. P. A.; Luz, A. B. 2001. **Recursos Hídricos e Tratamento de Águas na Mineração**. Série Tecnologia Ambiental, 24. Rio de Janeiro: CETEM – Centro de Tecnologia Mineral / MCT – Ministério de Ciência e Tecnologia, 36 p.

Ortiz, L.; Teixeira, E. C. 2002. Influência das Atividades de Processamento do Carvão Sobre a Qualidade dos Recursos Hídricos Superficiais. In: Teixeira, E. C. **Meio Ambiente e Carvão**: impactos da exploração e utilização. Porto Alegre: FEPAM, p. 301-340.

Osório, E.; Silva, M. B. 2009. **Fieldtrip 1: Excursion to the Leão – Butiá Coalfield, Rio Grande do Sul, Brazil**. *International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP) / The Society for Organic Petrology (TSOP) - JOINT 61 ICCP/ 26 TSOP Meeting*. 2009. Gramado, Brasil.

Pires, M.; Fiedler, H.; Teixeira, E. C. 2002. Distribuição Geoquímica de Elementos-traço no Carvão. In: Teixeira, E. C. **Meio Ambiente e Carvão**: impactos da exploração e utilização. Porto Alegre: FEPAM, p. 237-252.

Querol, X.; Alastuey, A.; Zhuang, X., Hower, J. C.; Lopez -Soler, A.; Plana, F.; Zeng, R. 2001. *Petrology, Mineralogy and Geochemistry of the Permian and Triassic Coals in the Leping Area, Jiangxi Province, Southeast China*. **Intenational Journal of Coal Geology**. v. 48, p. 23-45.

Rubio, J.; Tessele, F. 2002. Processos para o Tratamento de Efluentes na Mineração. In: Luz, A. B.; Sampaio, J. A.; Monte, M. B.; Almeida, S. L. (Editores). 2002. **Tratamento de Minérios**. Rio de Janeiro: CETEM-CNPq-MCT, p.637-700.

Santa Catarina. Secretaria de Estado da Ciência e Tecnologia, das Minas e Energia. 1990. **Diagnóstico do Carvão Mineral Catarinense**. Florianópolis: Secretaria de Estado da Ciência e Tecnologia, das Minas e Energia, 77 p.

Santa Catarina. 2009. **Lei nº 14.675, de 13 de abril de 2009**. Código Estadual do Meio Ambiente. Estado de Santa Catarina. 92 p. Disponível em:
<http://www.sc.gov.br/downloads/Lei_14675.pdf>. Acesso em 23 set. 2011.

Scheibe, L. F. 2002. O Carvão em Santa Catarina: mineração e conseqüências ambientais. In: Teixeira, E. C. **Meio Ambiente e Carvão**: impactos da exploração e utilização. Porto Alegre: FEPAM, p. 45-64.

Schneider, C. H. 2006. **Controle da Drenagem Ácida de Minas na Mineração de Carvão de Santa Catarina**: caso da mina UM II – Verdinho. 2006. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Silva, M. A. S.; Leites, S. R.; Caruso Jr, F. 2000a. Carta Geológica Folha Criciúma - SH.22-X-B. Escala 1:250.000. In: Silva, M. A. S.; Leites, S. R. (Organizadores). **Programa de Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil**. Criciúma, Folha SH.22-X-B. Estado de Santa Catarina. Escala 1:250.000. Brasília: CPRM.

_____. 2000b. Geologia da Folha Criciúma - SH.22-X-B. Escala 1:250.000. In: Silva, M. A. S.; Leites, S. R. (Organizadores). **Programa de Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil**. Criciúma, Folha SH.22-X-B. Estado de Santa Catarina. Escala 1:250.000. Brasília: CPRM. p. 7-35.

Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. 2002. **Princípios de análise instrumental**. Tradução Ignez Caracelli. 5 ed. Porto Alegre: Bookman. 836 p.

Stach, E. 1982. *The Lithotypes of Humic and Sapropelic Coals*. In: Stach, E.; Mackowsky, M.Th.; Teichmüller, M.; Taylor, G.H.; Chandra, D. & Teichmüller, R. 1982 (eds.). **Stach's Textbook of Coal Petrology**, 3rd ed, Berlin: Gerbrüder-Bornträger, p. 171-177.

Taylor, G.H.; Teichmüller, M.; Davis, A.; Diessel, C.F.K.; Littke, R.; Robert, P. 1998. **Organic Petrology**. Berlin: Borntraeger.

Teixeira, E. C.; Sanchez, J. D.; Ortiz, L. S.; Vecchio, G.; Migliavacca, D.M.; Haase, J.; Cobalchini, M. S.; Castro, J. E. 2000. **Avaliação Ambiental da Região do Baixo Jacuí, RS, Brasil**: qualidade das águas superficiais e sedimentos fluviais. Porto Alegre, RS: FEPAM, 41p.

Torres, P. F. M.; Parente, C. V.; Sial, A. N.; Dantas, E. L.; Fuck, R. A.; Veríssimo, C. U. V. & Arthaud, M. H. 2006. Aspectos Geológicos, Petrográficos e Geoquímicos dos Mármore Dolomíticos com Nódulos de Quartzo da Sequência Metavulcano-sedimentar de Acarape-CE. **Revista Brasileira de Geociências**. 36 (4): p. 748-760.

Valkovic, V. 1983. **Trace Elements in Coal**. Florida: Boca Raton: Crc Pres, v. 1.

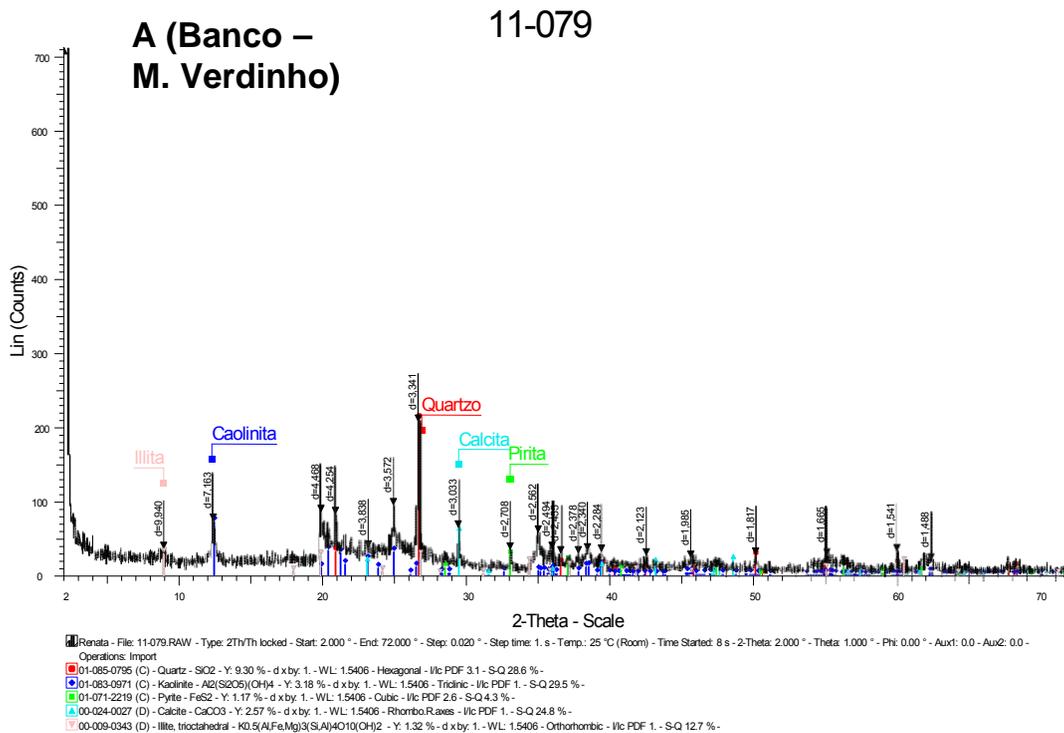
APÊNDICE A – Tabelas, quadros e figuras

Mina	Amostra	Tipo de amostra / intervalo	Localização da amostragem
Verdinho	11-079	carvão camada – Banco	6811869 m N; 650793 m E. Profundidade: 175,3 m.
	11-080	carvão camada – Quadração	
	11-081	carvão camada – Forro	
	11-082	carvão beneficiado	
	11-083	rejeito	
Morrozini	11-084	carvão camada – Banco	6844580 m N; 651610 m E. Profundidade: 58 m.
	11-085	carvão camada – Quadração	
	11-086	carvão camada – Forro	
	11-087	carvão beneficiado	
	11-140	rejeito	

Quadro 2: Lista de amostras de carvão dos intervalos da camada Barro Branco, carvão beneficiado e rejeito coletadas nas minas Verdinho e Morrozini.

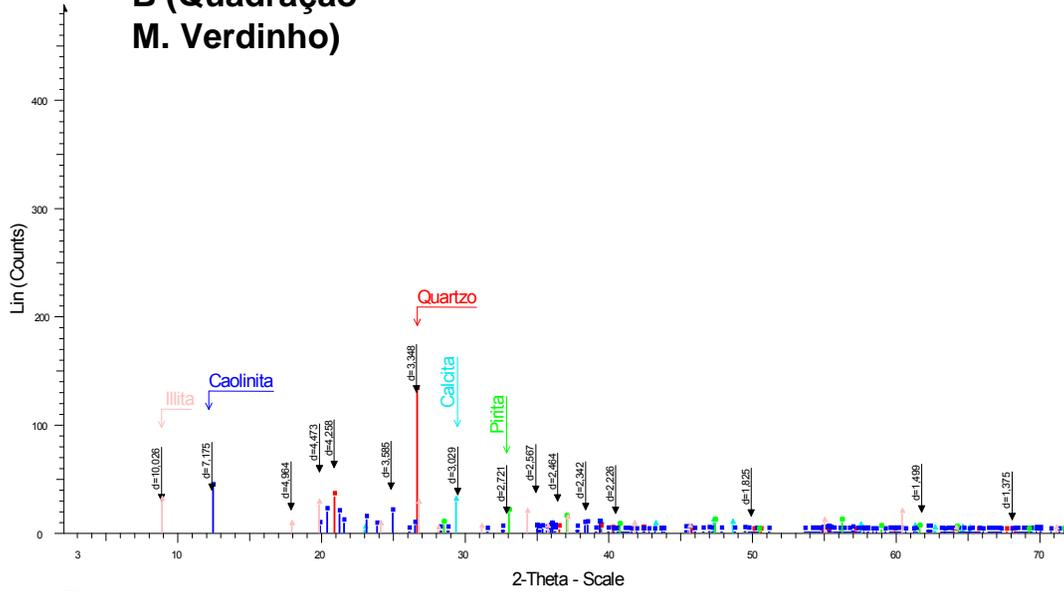
Tabela 11: Resultados da análise imediata, em peso %. MC: média da camada; MV: matéria volátil; d.a.f: *dry, ash free*; CF: carbono fixo, CB: carvão bruto.

Mina	Tipo amostra	N° Lab	umidade	cinza	MV	CF	MV (d.a.f)
Verdinho	CB (Forro - topo)	11-081	1,50	36,60	27,50	34,40	44,43
Verdinho	CB (Quadração)	11-080	1,35	63,90	18,75	16,00	53,96
Verdinho	CB (Banco - base)	11-079	1,05	36,30	23,03	39,62	36,75
Verdinho	Carvão beneficiado	11-082	1,15	41,00	22,63	35,22	39,11
Verdinho	Rejeito	11-083	1,87	75,32	12,74	10,08	55,82
Verdinho	MC		1,27	41,36	23,89	33,48	42,63
Morrozini	CB (Forro - topo)	11-086	1,45	25,37	16,45	56,73	22,48
Morrozini	CB (Quadração)	11-085	1,55	79,60	10,85	8,00	57,56
Morrozini	CB (Banco - base)	11-084	1,30	53,40	13,48	31,82	29,76
Morrozini	Carvão beneficiado	11-087	1,33	36,80	13,57	48,30	21,93
Morrozini	Rejeito	11-140	1,07	80,04	12,62	6,28	66,79
Morrozini	MC		1,43	58,49	13,00	27,08	39,60



B (Quadrção – M. Verdinho)

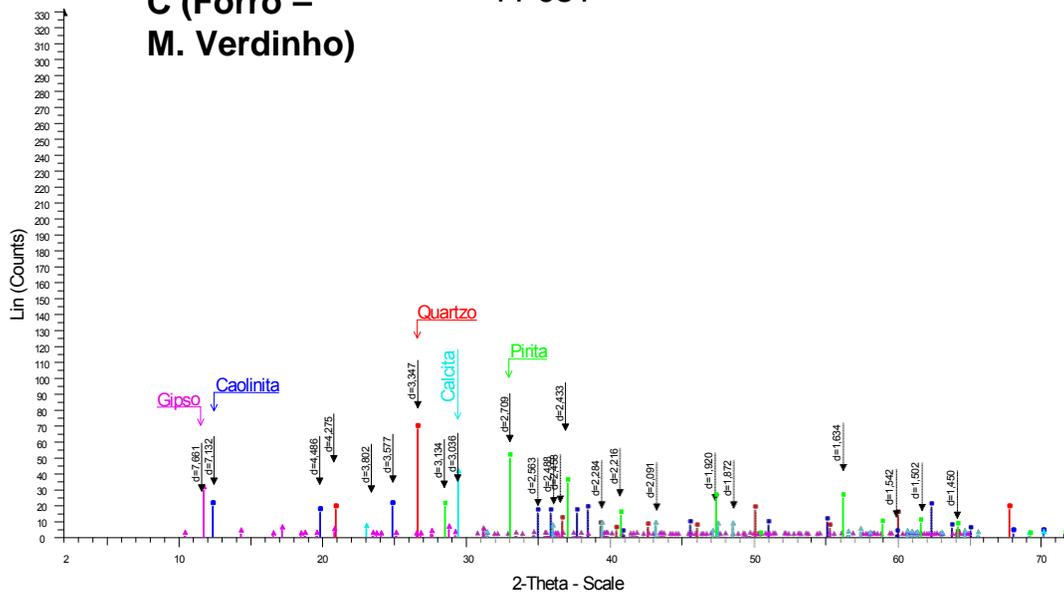
11-080



RENATA - File: 11-080 DRX.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 72.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 - Aux Operations: X Offset 0.067 | Import
00-001-0837 (D) - Calcite - CaCO₃ - Y: 1.03 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.R.axes - Ilc PDF 1. - S-Q 2.7 % -
01-085-0335 (C) - Quartz low - SiO₂ - Y: 4.78 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - Ilc PDF 0.1 - S-Q 90.1 % -
01-083-0971 (C) - Kaolinite - Al₂(Si₂O₅)₂(OH)₄ - Y: 1.50 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - Ilc PDF 1. - S-Q 3.8 % -
01-071-2219 (C) - Pyrite - FeS₂ - Y: 0.64 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - Ilc PDF 2.6 - S-Q 0.6 % -
00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K_{0.5}Al(Fe,Mg)₃(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂ - Y: 1.03 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - Ilc PDF 1. - S-Q 2.7 % -

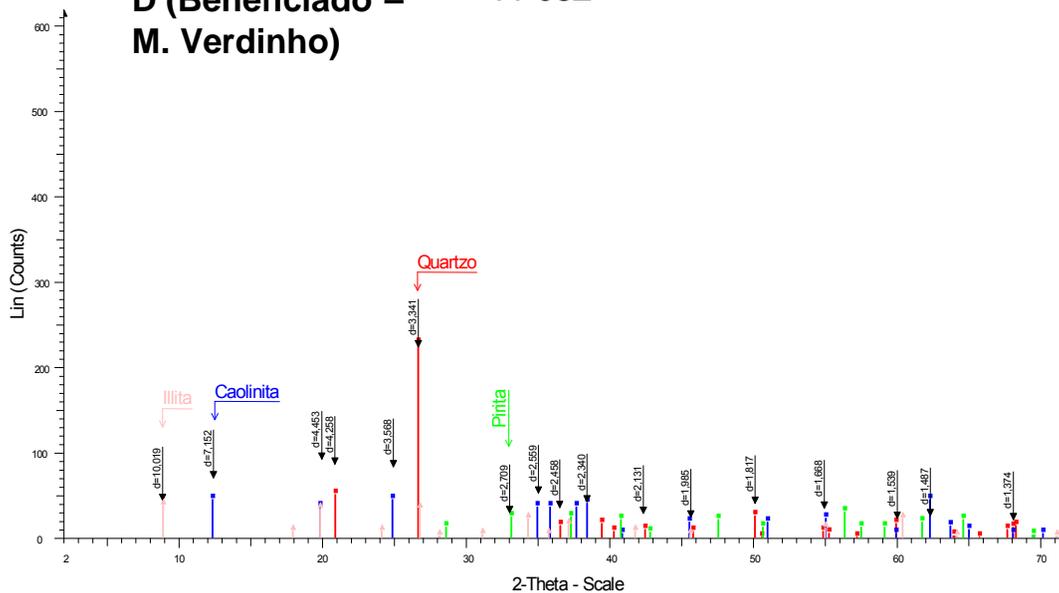
C (Forro – M. Verdinho)

11-081



RENATA - File: 11-081 DRX.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 72.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 - Aux Operations: Import
00-001-0649 (D) - Quartz - SiO₂ - Y: 2.57 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - Ilc PDF 1. - S-Q 51.7 % -
01-071-2219 (C) - Pyrite - FeS₂ - Y: 1.87 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - Ilc PDF 2.6 - S-Q 14.4 % -
00-006-0221 (D) - Kaolinite 1Md - Al₂(Si₂O₅)₂(OH)₄ - Y: 0.72 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - Ilc PDF 1. - S-Q 14.5 % -
01-076-1746 (C) - Gypsum - CaSO₄(H₂O)₂ - Y: 1.11 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - Ilc PDF 5.1 - S-Q 4.4 % -
00-005-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO₃ - Y: 1.49 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.R.axes - Ilc PDF 2. - S-Q 15.0 % -

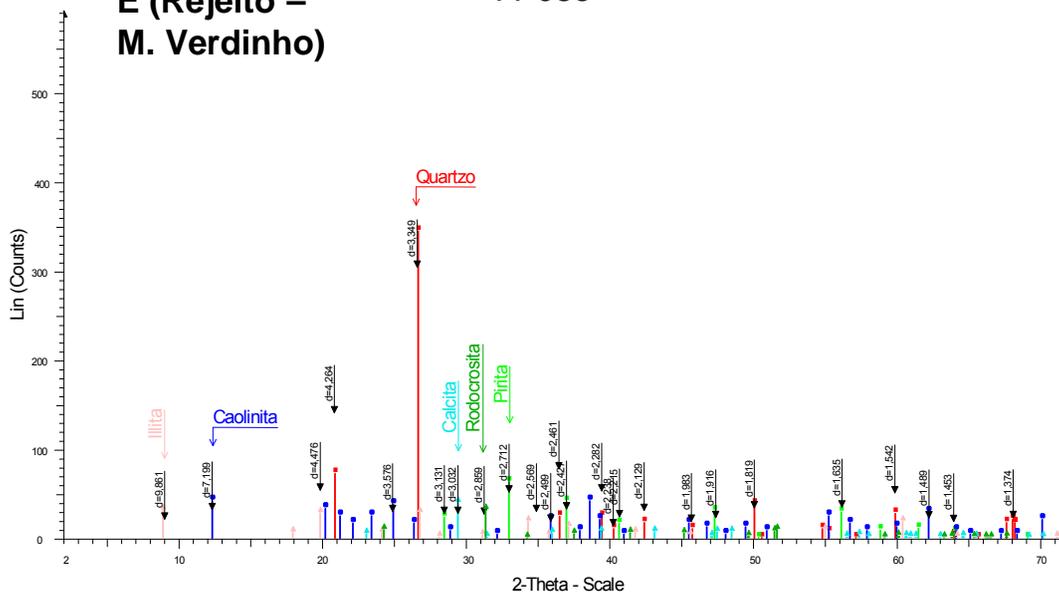
D (Beneficiado – M. Verdinho) 11-082



RENATA - File: 11-082.RAW - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 72.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 - Aux2: 0.0 - Operations: Import

- 01-085-0930 (C) - Quartz - SiO₂ - Y: 8.12 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - Ilc PDF 3.1 - S-Q 40.0 % -
- 00-006-0221 (D) - Kaolinite 1Md - Al₂Si₂O₅(OH)₄ - Y: 1.58 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - Ilc PDF 1.1 - S-Q 23.9 % -
- 00-002-1370 (D) - Pyrite - FeS₂ - Y: 1.06 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - Ilc PDF 1.1 - S-Q 16.0 % -
- ▲ 00-009-0343 (D) - Illite, tricoctahedral - K_{0.5}(Al,Fe,Mg)₃(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂ - Y: 1.33 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - Ilc PDF 1.1 - S-Q 20.1 % -

E (Rejeito – M. Verdinho) 11-083

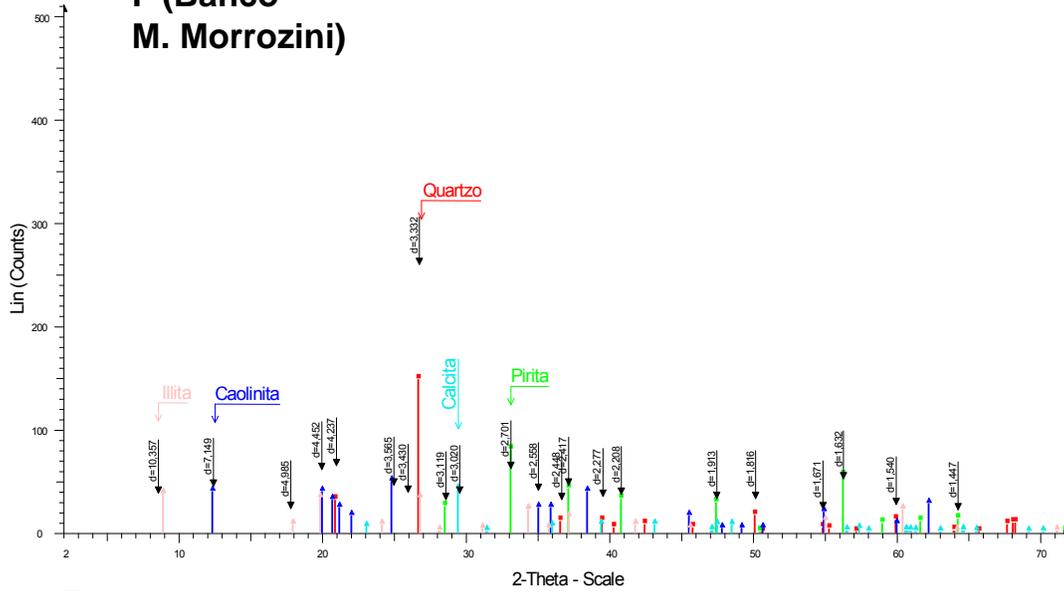


RENATA - File: 11-083.DRXRAW - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 72.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 - Aux2: 0.0 - Operations: Import

- 01-086-1560 (C) - Quartz low - SiO₂ - Y: 12.85 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - Ilc PDF 3.1 - S-Q 47.2 % -
- 01-071-0053 (C) - Pyrite - FeS₂ - Y: 2.34 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - Ilc PDF 2.7 - S-Q 9.8 % -
- 00-002-0106 (D) - Kaolinite - H₂Al₂Si₂O₉Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O - Y: 1.55 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - Ilc PDF 1.1 - S-Q 17.3 % -
- ▲ 00-009-0343 (D) - Illite, tricoctahedral - K_{0.5}(Al,Fe,Mg)₃(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂ - Y: 1.16 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - Ilc PDF 1.1 - S-Q 12.9 % -
- ▲ 00-005-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO₃ - Y: 1.47 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - RhomboR,ees - Ilc PDF 2.1 - S-Q 8.2 % -
- ▲ 00-044-1472 (T) - Rhodochrosite, syn - MnCO₃ - Y: 1.18 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - RhomboR,ees - Ilc PDF 2.8 - S-Q 4.7 % -

F (Banco – M. Morrozini)

11-084

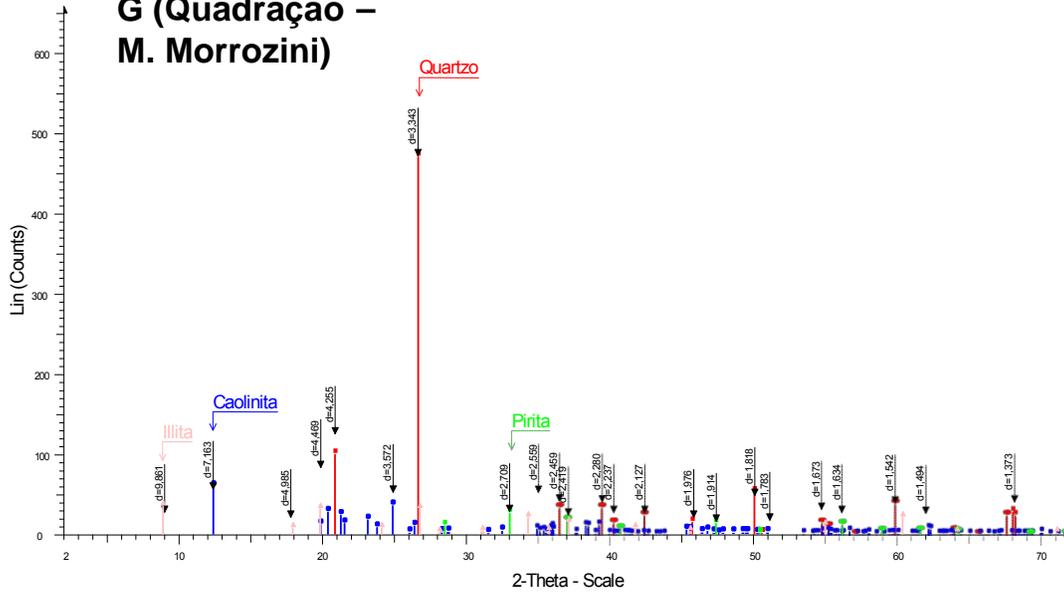


Renata - File: 11-084.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 72.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 - Aux2: 0.0 - Operations: Import

- 01-086-1630 (C) - Quartz low - SiO2 - Y: 5.17 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - Ilc PDF 3. - S-Q 23.8 % -
- 00-042-1340 (*) - Pyrite - FeS2 - Y: 2.78 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - Ilc PDF 1.6 - S-Q 24.2 % -
- 00-001-0527 (D) - Kaolinite - Al2Si2O5(OH)4 - Y: 1.72 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - Ilc PDF 1. - S-Q 23.9 % -
- 00-005-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO3 - Y: 1.45 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.Raxes - Ilc PDF 2. - S-Q 10.1 % -
- 00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5Al(Fe,Mg)3(Si,Al)4O10(OH)2 - Y: 1.29 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - Ilc PDF 1. - S-Q 18.0 % -

G (Quadrção – M. Morrozini)

11-085

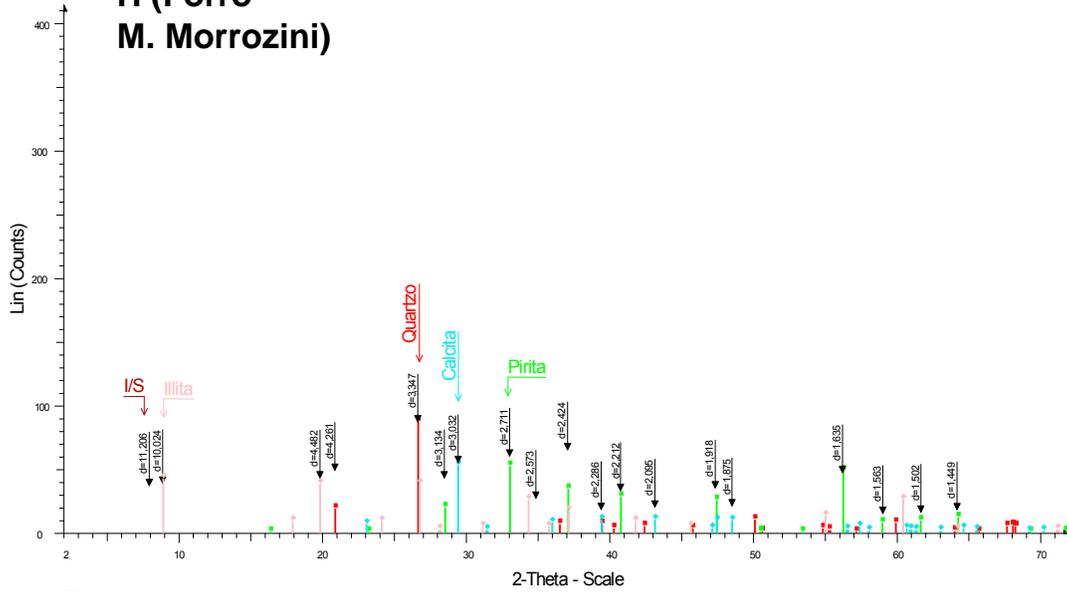


11-085 - File: 11-085.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 72.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 - Aux2: 0.0 - Operations: Import

- 01-086-1560 (C) - Quartz low - SiO2 - Y: 16.54 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - Ilc PDF 3. - S-Q 60.7 % -
- 01-080-0885 (C) - Kaolinite - Al2(Si2O5)OH4 - Y: 2.07 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - Ilc PDF 1. - S-Q 22.1 % -
- 01-071-2219 (C) - Pyrite - FeS2 - Y: 0.90 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - Ilc PDF 2.6 - S-Q 3.8 % -
- 00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5Al(Fe,Mg)3(Si,Al)4O10(OH)2 - Y: 1.20 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - Ilc PDF 1. - S-Q 13.3 % -

H (Forro – M. Morrozini)

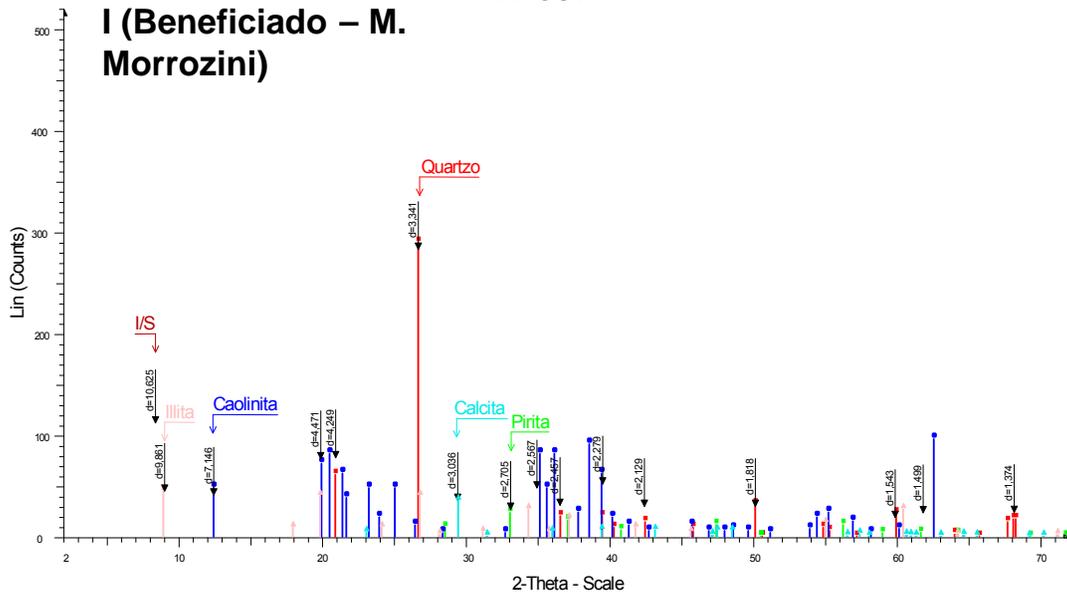
11-086



RENATA - File: 11-086.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 72.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 - Aux2: 0.0
 Operations: Import
 01-086-1560 (C) - Quartz low - SiO₂ - Y: 3.08 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - Ilc PDF 3. - S-Q 18.5 % -
 01-071-1680 (C) - Pyrite - FeS₂ - Y: 1.84 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - Ilc PDF 0.9 - S-Q 37.6 % -
 00-005-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO₃ - Y: 1.86 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.R axes - Ilc PDF 2. - S-Q 16.9 % -
 00-009-0343 (D) - Illite, triclinohedral - K_{0.5}(Al,Fe,Mg)₃(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂ - Y: 1.49 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - Ilc PDF 1. - S-Q 27.1 % -

I (Beneficiado – M. Morrozini)

11-087



11-087 - File: 11-087.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 72.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: 0.0 - Aux2: 0.0
 Operations: Import
 01-086-1630 (C) - Quartz low - SiO₂ - Y: 10.56 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - Ilc PDF 3. - S-Q 36.4 % -
 01-071-2219 (C) - Pyrite - FeS₂ - Y: 0.86 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - Ilc PDF 2.6 - S-Q 3.4 % -
 00-012-0447 (D) - Kaolinite 1T - Al₂Si₂O₅(OH)₄ - Y: 3.50 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - Ilc PDF 1. - S-Q 36.5 % -
 00-009-0343 (D) - Illite, triclinohedral - K_{0.5}(Al,Fe,Mg)₃(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂ - Y: 1.63 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - Ilc PDF 1. - S-Q 17.0 % -
 00-005-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO₃ - Y: 1.29 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.R axes - Ilc PDF 2. - S-Q 6.7 % -

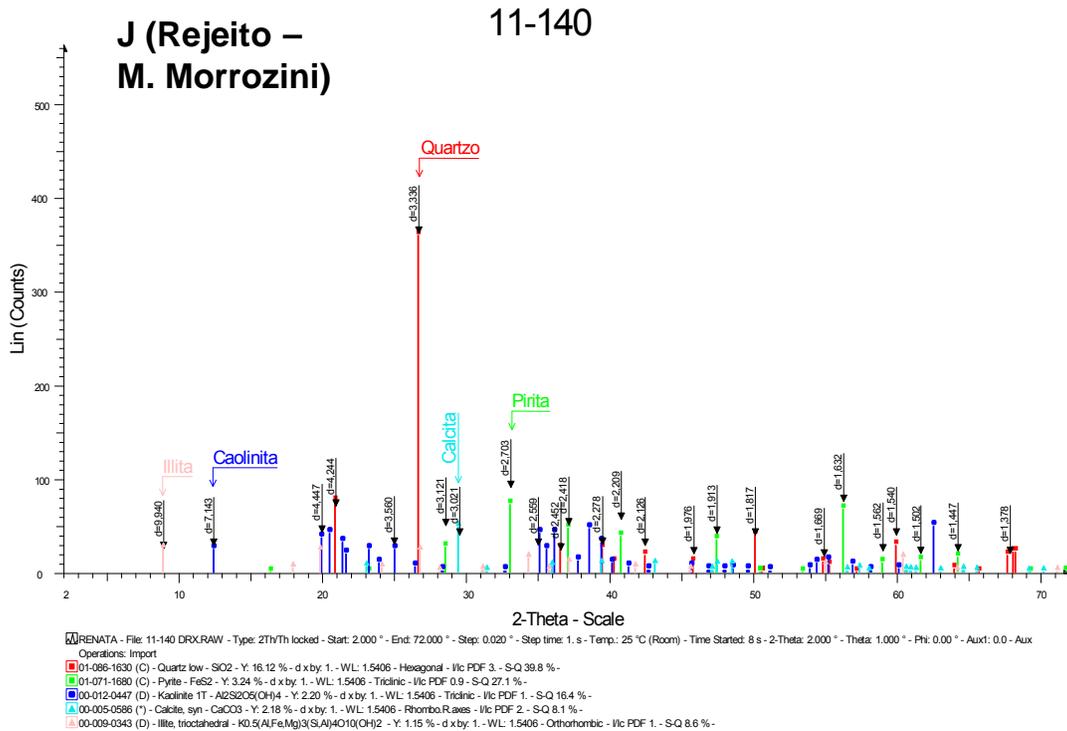


Figura 37: Difratogramas gerados pela análise mineralógica por DRX. A) amostra 11 - 079; B) amostra 11-080; C) amostra 11-081; D) amostra 11-082; E) amostra 11-083; F) amostra 11-084; G) amostra 11-085; H) amostra 11-086; I) amostra 11-087; J) amostra 11-140.

Tabela 12: Resultados da análise de Hg nas amostras de carvão, carvão beneficiado e rejeito, realizada por meio de geração de vapor em conjunto com Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acooplado (ICP -OES). * limite de detecção do método.

Mina	Tipo amostra	Nº Lab	Hg (µg/g)
Verdinho	CB (Banco - base)	11-079	0,22 +- 0,01
Verdinho	CB (Quadração)	11-080	0,25 +- 0,01
Verdinho	CB (Forro - topo)	11-081	1,07+- 0,01
Verdinho	Benefic.	11-082	0,27 +- 0,04
Verdinho	Rejeito	11-083	0,57 +- 0,01
Morrozini	CB (Banco - base)	11-084	0,20 +- 0,02
Morrozini	CB (Quadração)	11-085	<0,04 *
Morrozini	CB (Forro - topo)	11-086	0,19 +- 0,06
Morrozini	Benefic.	11-087	<0,04 *
Morrozini	Rejeito R1	11-140	7,1+-0,5

Tabela 13: Resultados da análise de elementos-traços nas amostras de carvão, carvão beneficiado e rejeito, realizadas por ICP-AES, incluindo Hg, analisado por geração de vapor em conjunto com ICP-OES. * limite de detecção do método. Interv.: intervalo; Quad.: intervalo Quadração; Benef.: carvão beneficiado; Rej.: rejeito.

Mina	Interv.	Amostra	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	V	Zn
Verdinho	Banco	11-079	17,6	< 1,5	14	212	25,6	0,22	63,9	162	3,17	85,8	30,4	107	410
	Quad.	11-080	28,6	< 1,5	26,9	398	35,9	0,25	78	128	5,8	175	48,6	147	108
	Forro	11-081	38,3	< 1,5	9,83	199	6,41	1,07	20,9	770	5,2	56,6	109	46,4	123
	Benef	11-082	16,4	< 1,5	11,3	122	15,6	0,27	55,5	82	2,07	40,9	32	103	118
	Rej.	11-083	46,6	< 1,5	18,5	411	31,1	0,57	79,7	198	8,46	141	91,1	78,2	482
		MC		27,11	<1,5	14,80	240,63	20,46	0,53	50,77	377,29	4,38	91,17	62,28	92,11
Morrozini	Banco	11-084	20,4	< 1,5	15,2	228	23,8	0,2	29,9	288	5,48	72,9	44,6	126	97
	Quad.	11-085	16,8	< 1,5	22,5	263	34,6	<0,04 *	44,1	94	6,56	115	38,8	93,5	158
	Forro	11-086	26,6	< 1,5	10,7	108	19,5	0,19	10,8	500	3,89	43,9	38,8	53,4	41
	Benef	11-087	< 10	< 1,5	15,9	143	18,4	<0,04 *	23,7	185	3,75	52,1	17,7	126	196
	Rej.	11-140	33,2	< 1,5	24,9	351	35,7	7,1	59	261	8,61	132	67,5	84,8	270
		MC		20,17	<1,5	17,27	218,45	22,37	0,2	31,88	251,23	5,60	84,25	41,10	98,43

ANEXOS

Rank		Refi. Vitrin. Rr%	Matér. Volátil %	Carb. Fixo (d.a.f)	Umidade %	Poder Calor. btu/lb (kcal/kg)	Applicability of Different Rank Parametres		
GERMAN	USA								
TORF	PEAT	f-0.2	68						
			64	Ca. 60	Ca. 75				
WEICH	L/GNITE	f-0.3	60			7200 (4000)			
			56						
MATT	SUB. BIT. B	f-0.4	52			9900 (5500)			
			48	Ca. 71	Ca. 25				
GLANZ		f-0.5	44			12600 (7000)			
		1-0.6	44	Ca. 77	Ca. 8.10				
FLAMM	B	1-0.7	40						
		1-0.8	36						
GASFLAMM	A	f-0.9	36						
		f-1.0	32						
GAS	MED. VOL. BIT.	1-1.2	28	Ca. 87		15500 (8650)			
		f-1.4	24						
FETT			20						
	LOW. VOL. BIT.	1-1.6	16						
ESS		1-1.8	16						
	SEMI ANTHR.	1-2.0	12						
MAGER			8	Ca. 91		15500 (8650)			
ANTHRAZIT	ANTHR.	f-3.0	4						
			4						
META-ANTHR	META-A								

Figura 38: Classificação do rank dos carvões de acordo com a norma norte americana (ASTM). Fonte: Stach, 1982, modificado.

Grupo maceral	Maceral
VITRINITA	Colotelinita
	Vitrodetrinita
	Colodetrinita
LIPTINITA	Esporinita
	Liptodetrinita
INERTINITA	Semifusinita
	Fusinita
	Inertodetrinita

Quadro 3: Classificação dos macerais aplicada no estudo. Fonte: Stach, 1982; ICCP, 1995, modificado.