

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

INAGÉ INDIO GUERRA MACHADO

**COMPORTAMENTO DE ÍONS METÁLICOS EM SOLOS DO ENTORNO DE ÁREA
DE MINERAÇÃO EM LAVRAS DO SUL, RS.**

Caçapava do Sul

2017

INAGÉ INDIO GUERRA MACHADO

**COMPORTAMENTO DE ÍONS METÁLICOS EM SOLOS DO ENTORNO DE ÁREA
DE MINERAÇÃO EM LAVRAS DO SUL, RS.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação *Stricto sensu* em Geoquímica da Universidade Federal do Pampa como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia Mineral. Orientadora: Zilda Baratto Vendrame

Caçapava do Sul

2017

AUTOR: INAGÉ INDIO GUERRA MACHADO

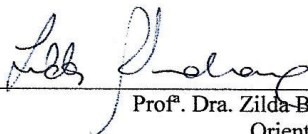
TÍTULO: Comportamento de íons Metálicos em Solo do entorno de área de Mineração em Lavras do Sul, RS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação Stricto Sensu em Tecnologia Mineral da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia Mineral.

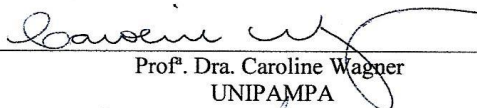
Área de concentração: Tecnologia Mineral

Dissertação defendida e aprovada em: 26/04/2017.

Banca examinadora:



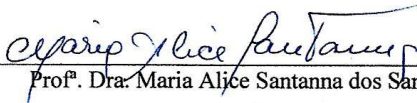
Prof.^a. Dra. Zilda Baratto Vendrame
Orientador
UNIPAMPA



Prof.^a. Dra. Caroline Wagner
UNIPAMPA



Prof.^a. Dra. Delia Del Pilar Montecinos de Almeida
UNIPAMPA



Prof.^a. Dra. Maria Alice Santanna dos Santos

Dedico esta dissertação aos meus amados pais, José Índio Machado (*“in memoriam”*), minha mãe Laís Guerra Machado e Dóris Silveira, minha querida companheira. Como outros tantos, estes foram meus maiores incentivadores, fonte inesgotável de apoio, exemplo, amor e compreensão.

AGRADECIMENTO

Ao meu supremo e celestial professor. Á minha família.

Agradeço à Universidade Federal do Pampa, nas pessoas das doutoras professoras Delia Del Pillar Montecinos e Zilda Baratto Vendrame por me haver proporcionado a oportunidade de crescer intelectualmente e melhor contribuir com os meus semelhantes, exibindo-me as infinitas possibilidades em que a minha participação pode contribuir para que o meio que compartilhamos seja dividido de forma mais justa e saudável. A Universidade Federal de Santa Maria, na pessoa da doutora professora Maria Alice Santanna por me haver acompanhado na trilha do aperfeiçoamento, com indiscutível carinho.

Agradecer a todos que se ocupam, com seu trabalho na Universidade com as atividades que dão sustentação ao ensino. Aos vigilantes; aqueles amigos da manutenção e apoio; às “senhoras da depuração”; aos amigos do esteio administrativo, aos professores, aos jovens alunos cheios de força e garra na perseguição de seus ideais. Aos amigos de laboratório, tanto nesta universidade como na Universidade Federal de Santa Maria.

O ato de agradecer não foi uma mera formalidade. Para mim, foi o reconhecimento de que estive, pelo tempo que estive, junto de minha segunda grande família, tantas foram as horas em que estivemos juntos.

Como é próprio da cultura de meus ancestrais e assim eu sigo, reconheço em todos a prestimosa participação na minha construção. Espero que permaneçam em minha memória tanto quanto como pretendo me estender sobre as vossas.

Há uma lista enorme de nomes. Por maior respeito a todos estes e para todos invoco proteção divina e retribuição ao tanto que se doaram.

“Que homem é um homem que não torna o mundo melhor”

(CRUZADA)

RESUMO

Na atualidade, enquanto diminuem as reservas dos recursos naturais, aumentam a quantidade e extensão dos danos ambientais decorrentes desta exploração. Entre as diversas atividades produtivas a mineração é uma das que também causam perdas à qualidade do ar, águas e solos, entre outras razões, por extravio de minério em rejeitos, cujo significado pode ser traduzido como contaminação. Este é o cenário que se observa hoje, no entorno da pequena cidade de Lavras do Sul, distante 320 Km a oeste da capital do estado do Rio Grande do Sul, onde três séculos de vocação mineira e os sonhos de riquezas fartas produziram incontável número de escavações, acompanhadas de grandes quantidades de rejeitos e estéril, em pilhas ou espalhados na superfície. Sob este contexto é que foi escolhida a área “Mina Cerro Rico” (MCR), distante cerca de seis Km a leste da cidade, com o objetivo de avaliar como se comportam os íons dos metais como o cobre, chumbo, zinco e o metalóide arsênio, nos solos do entorno destas áreas exploradas durante tantos anos, para produção de ouro e prata. Os trabalhos visaram inicialmente entender a capacidade em reter os íons dos metais escolhidos, que as substâncias húmicas do solo podem possuir. A seguir, foi reproduzido em laboratório, o processo de lixiviação da camada superior de solo total (0,00 a 0,15 m), por águas que simularam aproximadamente as mesmas condições de chuvas, com emprego da técnica de colunas de percolação. O trabalho foi acompanhado de análises químicas da concentração de metais e metalóide, por FRX e ICP-OES, para deste modo apreciar a existência eventual de contaminação segundo critérios FEPAM, CONAMA e USEPA. O comportamento dos íons de Cu, Pb, e Zn, metais escolhidos para o estudo, assim como o do As, foi estimado pelo reconhecimento da especiação e a mobilidade das espécies, empregando o software PHREEQC aos percolados obtidos na lixiviação do solos

Palavras-chave: solo, contaminação, metais pesados, concentração e PHREEQ.

ABSTRACT

At the present time, while decreasing natural resources reserves, the amount and extent of environmental damages resulting from this exploitation increase. Among the various productive activities mining is one of those that also cause losses to the quality of air, water and soil, among other reasons, due to the loss of ore in tailings, whose meaning can be translated as contamination. This is the scenario that is observed today, around the small town of Lavras do Sul, 320 km west of the capital of the state of Rio Grande do Sul, where three centuries of mining vocation and the dreams of riches have produced countless Excavations, accompanied by large quantities of tailings and sterile, in piles or scattered on the surface. In this context, the "Cerro Rico Mine" (MCR) area was chosen, about six kilometers east of the city, with the objective of evaluating the behavior of metals ions such as copper, lead, zinc and metalloid arsenic, in the soils surrounding these areas exploited for so many years, for the production of gold and silver. The works initially aimed at understanding the ability to retain the ions of the chosen metals, which soil humic substances may possess. Next, the leaching process of the upper layer of total soil (0,00 to 0,15 m) was reproduced in the laboratory, by water that simulated approximately the same rainfall conditions, using the technique of percolation columns. The work was accompanied by chemical analyzes of the concentration of metals and metalloid, by FRX and ICP-OES, in order to evaluate the possible existence of contamination according to FEPAM, CONAMA and USEPA criteria. The behavior of the Cu, Pb, and Zn ions, metals chosen for the study, as well as of the As, was estimated by the recognition of speciation and species mobility, using the PHREEQC software to percolates obtained in soil leaching

Keywords: soil, contamination, heavy metals, concentration and PHREEQ

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Mapa de acesso à Lavras do Sul.....	13
Figura 02 – Mapa de localização da área MCR.....	14
Figura 03 – Imagem da entrada sul na área MCR.....	14
Figura 04 – Imagem Google com cenários ambientais.....	15
Figura 05 – Imagem da escavação “Poço Fundo”.....	16
Figura 06 – Mapa-base para informações de campo.....	17
Figura 07 – Imagem da ruína do Engenho Cerro Rico”.....	18
Figura 08 – Imagem com localização das antigas “Minas”.....	20
Figura 09 – Populares, suas bateias na beira do Camaquã.....	21
Figura 10 – Divisão em domínios geomorfológicos.....	23
Figura 11 – Bacia do rio Camaquã.....	25
Figura 12 – Imagem do encontro dos rios Camaquã.....	26
Figura 13 – Detalhe de água esbranquiçada de drenagem MCR.....	27
Figura 14 – Vegetação Savonóide na Região MCR.....	28
Figura 15 – Mapa dos Ventos no RS.....	30
Figura 16 – Mapas Pluviometria X altimetria RS.....	31
Figura 17 – Vista da seca no rio Camaquã (2011).....	31
Figura 18 – Unidades Geológicas no RS.....	32
Figura 19 – Geologia MCR em detalhe.....	36
Figura 20 – Imagem de fragmento da estrutura mineralizada.....	39
Figura 21 – Mineralização de massas de cristais de pirita.....	40
Figura 22 – Mineralização em massas de arsenopirita.....	41
Figura 23 – Imagem de calcosina, calcantita (sulfato de cobre).....	41
Figura 24 – Imagem de massas finas de malaquita (carbonato de Cu).....	42
Figura 25 – Rejeitos rolados das pilhas nas escavações.....	53
Figura 26 – Colunas para a lixiviação de solos da MCR.....	70
Figura 27 – Entrada na área MCR.....	79
Figura 28 – Vista oeste da área MCR.....	80
Figura 29 – Vista leste da área MCR.....	80
Figura 30 – Imagem do trado para coleta de amostras de solo.....	83
Figura 31 – Molde deixado no solo, da coleta de amostras.....	84
Figura 32 – Mapa de localização das amostragens.....	85

Figura 33 – Espectrômetro FRX <i>BRUCKERS, S1-SD</i>	90
Figura 34 – Amostras para análise por FRX.....	91
Figura 35 – Microondas <i>MARS Multiwave 3000</i>	95
Figura 36 – Interface PHREEQC resultados de concentração.....	96
Figura 37 – Interface PHREEQC resultados dos Índices de Saturação (SI)...	97
Figura 38 – Curva potenciométrica AF, am. 01 / Cu^{2+}	100
Figura 39 - Curva potenciométrica AF, am. 01 / Pb^{2+}	101
Figura 40 - Curva potenciométrica AF ,am. 01 / Zn^{2+}	101
Figura 41 – Curva potenciométrica AH, am. 02 / Cu^{2+}	104
Figura 42 - Curva potenciométrica AH am. 05 / Pb^{2+}	104
Figura 43 - Curva potenciométrica AH am. 01 / Zn^{2+}	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Relação das massas AH e KOH da diluição.....	88
Tabela 02 – Concentração AF nas soluções metálicas à titulação.....	89
Tabela 03 – Concentração AH nas soluções metálicas à titulação.....	89
Tabela 04 – Quantidade em massa AF nas soluções à titulação.....	98
Tabela 05 – Quantidade em massa AH nas soluções à titulação (%).....	99
Tabela 06 – Relação concentração metal <i>Versus</i> KOH a AF.....	103
Tabela 07 – Relação concentração metal <i>Versus</i> KOH para AH.....	106
Tabela 08 – Resultados concentração metais (solo matriz) por análise FRX...	107
Tabela 09 – Resultados concentração metais (solo matriz) por ICP-OES.....	108
Tabela 10 – Resultados concentração metais (solo lixiviado) por ICP-OES.....	109
Tabela 11 – Resultados concentração metais (percolado) por ICP-OES.....	110
Tabela 12 – Estimativa especiação/concentração (W) PHREEQC.....	112
Tabela 13 – Estimativa Índice Saturação (SI) PHREEQC	113

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	10
1.1 Objetivos	11
1.1.1. Objetivo Geral.....	11
1.1.2 Objetivos Específicos.....	11
1.2 Justificativas.....	12
2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA	13
2.1 Localização e Acesso.....	13
2.2 O Cenário ambiental contemporâneo.....	15
2.3 Histórico da Mineração em Lavras do Sul.....	17
2.4 Revisão Geográfica.....	23
2.4.1 Geomorfologia.....	23
2.4.2 Hidrografia.....	25
2.4.3 Fitografia.....	28
2.4.4 Clima.....	29
2.5 Geologia.....	32
2.5.1 Geologia Regional.....	32
2.5.2 Geologia na “Mina Cerro Rico”.....	35
2.5.3 A Alteração Hidrotermal.....	36
2.5.4 As Mineralizações – Sulfetos.....	38
3. O ESTADO DA ARTE.....	43
3.1 Os Metais Pesados.....	43
3.1.1 Conceito.....	43
3.1.2 Propriedades dos Metais Pesados.....	45
3.1.2.1 (Eco) Toxicologia dos Metais Pesados.....	47
3.1.3 Contaminação por Metais Pesados.....	48
3.1.3.1 A Contaminação em Lavras do Sul.....	51
3.1.4 O Estudo do As e MP na Mina Cerro Rico.....	52
3.1.4.1 O Arsênio (As).....	53
3.1.4.2 O cobre (Cu).....	54
3.1.4.3 O Chumbo (Pb).....	55

3.1.4.4 O Zinco (Zn).....	56
3.2 Os solos.....	57
3.2.1 Entendendo o solo.....	57
3.2.2 A Composição do solo.....	58
3.2.2.1 A contribuição mineral.....	59
3.2.2.2 A Matéria orgânica.....	60
3.2.2.2.1 As Substancias húmicas.....	61
3.2.3 Os Atributos do solo	63
3.2.3.1 A Complexação de metais pesados.....	66
3.2.4 A Amostragem em solos.....	67
3.2.5 Lixiviação de solos.....	68
3.3 Determinações analíticas para metais pesados.....	71
3.3.1 Técnicas Analíticas para estudo de solos/sedimentos.....	72
3.4 A Modelagem hidrogeoquímica.....	74
3.5 A Reabilitação de áreas contaminadas.....	76
4. MATERIAIS E METODOLOGIAS.....	78
4.1 Atividades de campo.....	78
4.1.1 Reconhecimento da área MCR.....	78
4.1.2 Amostras de solo.....	81
4.1.2.1 Solos / substâncias húmicas.....	82
4.1.2.2 Solos / lixiviação.....	82
4.2 Procedimentos Realizados na UNIPAMPA.....	85
4.2.1 Estudo das relações SH / MP.....	85
4.2.1.1 Reagentes e equipamentos.....	85
4.2.1.2 Metodologias de investigação.....	86
4.2.1.2.1 Preparação de amostras.....	86
4.2.1.2.2 Extração, separação e purificação de SH.....	87
4.2.1.2.3 Titulação potenciométrica.....	88
4.2.2 Espectrometria de XRF.....	89
4.2.2.1 Equipamento utilizado.....	90
4.2.2.2 Metodologia de análise por XRF.....	90
4.2.3 Estudo da lixiviação	91
4.2.3.1 Reagentes e equipamentos.....	91

4.2.3.2 Materiais e colunas de lixiviação.....	91
4.2.3.3 Metodologia da lixiviação.....	92
4.3 procedimentos de laboratório na UFSM.....	93
4.3.1 Reagentes e equipamentos.....	93
4.3.2 Metodologia das análises ICP-OES.....	94
4.4 Simulação computacional.....	95
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	98
5.1 Interações substancias húmicas e metais pesados.....	98
5.1.1 Titulação potenciométrica AF e AH.....	100
5.2 Espectrometria de fluorescência de raios – X.....	106
5.3 Estudo da lixiviação de solos.....	107
5.3.1 O solo matriz (CRLX_m).....	108
5.3.2 O Solo lixiviado (CRLX_L).....	109
5.3.3 A solução do percolado (CRLX_p).....	110
5.4 Aplicação da simulação PHREEQC.....	111
6. CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS.....	115
7. REFERÊNCIAS.....	117

1. INTRODUÇÃO

Os recursos naturais do planeta estão sendo explorados, transformados, consumidos e descartados em um ritmo incompatível não só com a quantidade das reservas, mas também com as projeções das futuras necessidades (HOCHSTETLER, 2002). Junte-se a isto o crescimento populacional desequilibrado e injusto, o descarte irresponsável, a expectativa cada vez maior da falta de alimentos e a crença popular de que o planeta pode fazer, em curto espaço de tempo, a depuração de dejetos e reposição de recursos. Estes problemas já há algum tempo passaram a ser o principal motivo da preocupação de muitos cientistas e estudiosos, que buscam formas de evitar, conter e corrigir tudo aquilo que represente algum risco à sobrevivência das espécies orgânicas e biotas (MARTIN e GRISWOLD, 2009).

Em cenário de incontáveis distúrbios ambientais, diversas são as áreas do fazer humano que contribuem para por em risco estes habitats. Nas áreas urbanas, por exemplo, são as indústrias, o esgoto e o descarte displicente das comunidades. Na área rural, a agricultura e a mineração entre outras. A extração mineral tem sido responsabilizada por diversos danos ambientais causados na maioria das vezes por displicência no trato do estéril e dos rejeitos (SILVA *et al.*, 2004). Estes materiais, com frequência, ficam sujeitos a riscos que os tornam contaminantes dos solos e daí para as águas.

Sob este ponto de vista, estudos foram conduzidos no município de Lavras do Sul-RS, aonde de acordo com Pestana *et al.*, 2000 a região já vinha sendo estudada para contaminações de Hg e cobre em sedimentos de corrente, desde 1993. A partir desta data, outros estudos foram assumindo um caráter cada vez mais comprometido, incluindo solos e ao mesmo tempo aumentando o número de espécies químicas nas pesquisas (GRAZIA & PESTANA, 2008). A área Mina Cerro Rico (MCR), em Lavras do Sul, foi escolhida para este estudo, por exemplificar de forma mais completa dos danos ambientais causados pela mineração em quase todo o entorno da cidade sede.. O trabalho foi desenvolvido seguindo três linhas de pesquisa: a avaliação de solos pela interação entre Substancias Húmicas (SH) e os

Metais Pesados (MP); análises de solos por espectrometria de fluorescência de raios-X e a análise do solo matriz, solo lixiviado e percolado, por ICP-OES.

A proposta abrangeu o metalóide arsênio e os metais, cobre; chumbo e zinco. Para o melhor entendimento foi empregado o software *PHREEQC* (PARKHURST e APELLO, 2012), de simulação hidrogeoquímica, da agência de proteção ambiental norte americana, que auxilia no reconhecimento das espécies presentes em meios aquosos e sua mobilidade através do índice de saturação (MERKEL e PLANER-FRIEDRICH, 2012).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o comportamento dos íons metálicos Pb, Cu, Zn e o metalóide As, no solo de área onde ocorreu a mineração de estruturas portadoras de sulfetos, em local denominado “Mina Cerro Rico”.

1.1.2 Objetivos Específicos

*Estabelecer a superfície da área que contem escavações e os rejeitos/estéril dos trabalhos de exploração na “Mina Cerro Rico”;

*Extrair e quantificar as substancia húmicas (AF e AH) em solos do entorno das escavações de mineração em superfície e verificar as interações destes com os metais selecionados para estudo e o As;

*Determinar as concentrações dos metais e o As no solo da área, com o uso das metodologias de lixiviação de solos em colunas e da aplicação de técnicas analíticas de FRX e ICP-OES;

*Avaliar comparativamente as concentrações obtidas, segundo as normas previstas na Portaria nº 085/2014 da FEPAM e Resolução CONAMA 420/2009 e indicar prováveis contaminações.

*Estimar a participação de espécies derivadas dos metais em estudo e a mobilidade das fases por elas formadas, empregando a simulação com software PHREEQC em percolados obtidos na lixiviação de amostras solos, das áreas do entorno das escavações de mineração na MCR.

1.2 Justificativas

A realização das pesquisas na contaminação por metais pesados da área MCR, se justifica pelos seguintes fatos:

*Os pesquisadores Grazia e Pestana, (2008), comprovaram a existência de diversos focos de contaminação em sedimentos de corrente e solos, na região de Lavras do Sul.

*A literatura sobre as relações entre as contaminações por metais pesados e a saúde de diversos organismos que ocupam o mesmo local, indica que estes são responsáveis por um grande número de doenças (TAVARES e CARVALHO, 1992; PAOLIELLO e CHASIN, 2001; CORTECCI, 2004; CESAR *et al.*, 2014; SEMEDO, 2014 e SILVA; SANTOS; GUILHERME, 2015) e isto pode vir a ser correto, também para grandes áreas no município de Lavras do Sul.

* Os territórios que anteriormente eram apenas utilizados para uma frágil produção pecuária agora experimentam acentuado crescimento de escala, que aos poucos passa a ser uma produção agropecuária, mais vigorosa, dinâmica e acompanhada de substancial crescimento nas dimensões e da ocupação popular por produtores e trabalhadores rurais que residem no local e dele retiram o complemento de seu sustento alimentar.

2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

2.1 Localização e Acesso

A área MCR está localizada à cerca de 10 km ao Este (leste) da cidade de Lavras do Sul-RS, segundo a posição definida pelas coordenadas UTM, de 229900 m a 230500m Este e de 6588050 m a 6587300 m Norte (referencial Córrego Alegre, fuso 22). A superfície total da área contaminada, em estudo (45 ha), está contida no interior de uma única propriedade rural, com o mesmo nome, e isto por se haver encontrado lá significativa quantidade de ouro livre na superfície, tanto quanto em subsolo, em um passado remoto. Para chegar até a área a partir de Porto Alegre - RS, por via terrestre, toma-se a BR-290 na capital, em direção ao oeste (W), por 240 km até o entroncamento entre as BR-290 e a BR-392. Depois, seguindo para sudoeste (SW), para a cidade de Caçapava do Sul pela BR-392. Já nesta cidade, ruma-se para Lavras do Sul pela RS-357, por quase 50 km, conforme mostra a Figura 01.

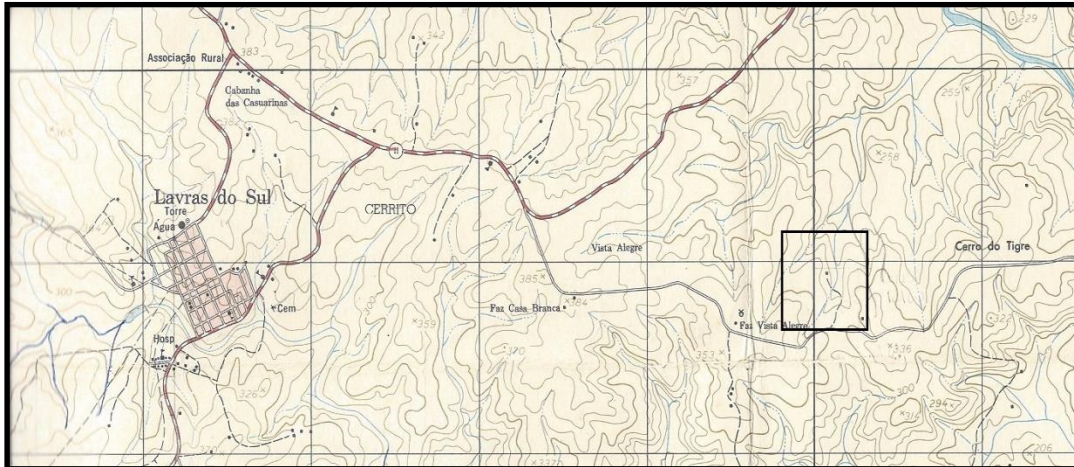
Figura 01 – Mapa de localização e acesso ao município de Lavras do Sul - RS



Fonte: Web site www.daer.rs.gov.br (maio, 2014)

A MCR pode ser alcançada seguindo-se a estrada de chão batido para o Rincão da Cruzinha, a partir da saída na rótula de acesso-retorno, nordeste (entrada NE), próximo ao km 50 da RS - 357, percorrendo-se cerca de 4 km, conforme mostra o mapa de detalhe da Figura 02.

Figura 02 – Mapa de detalhe da localização da área MCR, em Lavras do Sul.



Fonte: ME– DSG Folha SH-22-Y-A-IV-3 Lavras do Sul. Escala 1:50.000 (1979)

A área limita-se ao sul pela estrada do Rincão de Cruzinha, a leste com campos da propriedade Cerro do Tigre, ao norte pelos territórios da Costa do Arroio do Hilário e a oeste pela Vista Alegre. A Figura 03 mostra imagem da entrada na área MCR, a partir da estrada do Rincão da Cruzinha.

Figura 03 – Imagem da entrada sul na área MCR



Fonte: Acervo pessoal do autor (agosto, 2016).

2.2 O Cenário Ambiental Contemporâneo

A partir da entrada sul da área (Figura 04), é possível visualizar dois cenários bem distintos. O primeiro cenário, ao oeste, pode ser descrito como possuindo a superfície formada por lavouras de soja/pastagens, onde recortes de vegetação mais densa e alta se posicionam como “ilhas” ou seguem o traçado das margens das drenagens. Este cenário foi transformado de onde antes havia um número expressivo de escavações (trincheiras, poços), por vezes profundas, acompanhadas das pilhas de estéril e rejeitos, praticamente camufladas em densa vegetação arbustiva espinhenta. O descapoeiramento e a terraplenagem entulharam as escavações, bem como espalharam sobre a superfície grande quantidade de minério rejeitado. Este trabalho de recuperação foi executado para aumentar a produtividade da propriedade Cerro Rico.

Figura 04 – Vista ocidental dos campos em lavouras e as ilhas de vegetação remanescentes, ou seguindo as drenagens. Polígonos com a seleção das áreas com diferentes cenários contemporâneos da superfície.



Fonte: Imagem do Google Earth (junho, 2016).

Do lado leste da entrada ainda resistem terrenos de superfície remanescente, com farta cobertura arbustiva, camuflando a observação de diversos conjuntos de escavações, também de variadas profundidades e tendo sempre ao lado as respectivas pilhas de rejeitos e estéril. A área não recebeu (ainda) modificações na superfície, para melhoria no aproveitamento da produtividade, à semelhança do lado ocidental. Tal fato parece estar relacionado à forte declividade da superfície, solos praticamente desprovidos do horizonte a e um grande número de afloramentos de rochas das litologias locais.

A ilustração da Figura 05 mostra a escavação denominada “Poço Fundo”, explorada em diversas oportunidades e até bem recentemente. Não é possível detectar a presença nas imagens do Google Earth em vista da vegetação estar projetada para dentro, cobrindo um espelho d’água de cerca de 5,0 metros de profundidade e uma superfície de 20 a 30 m².

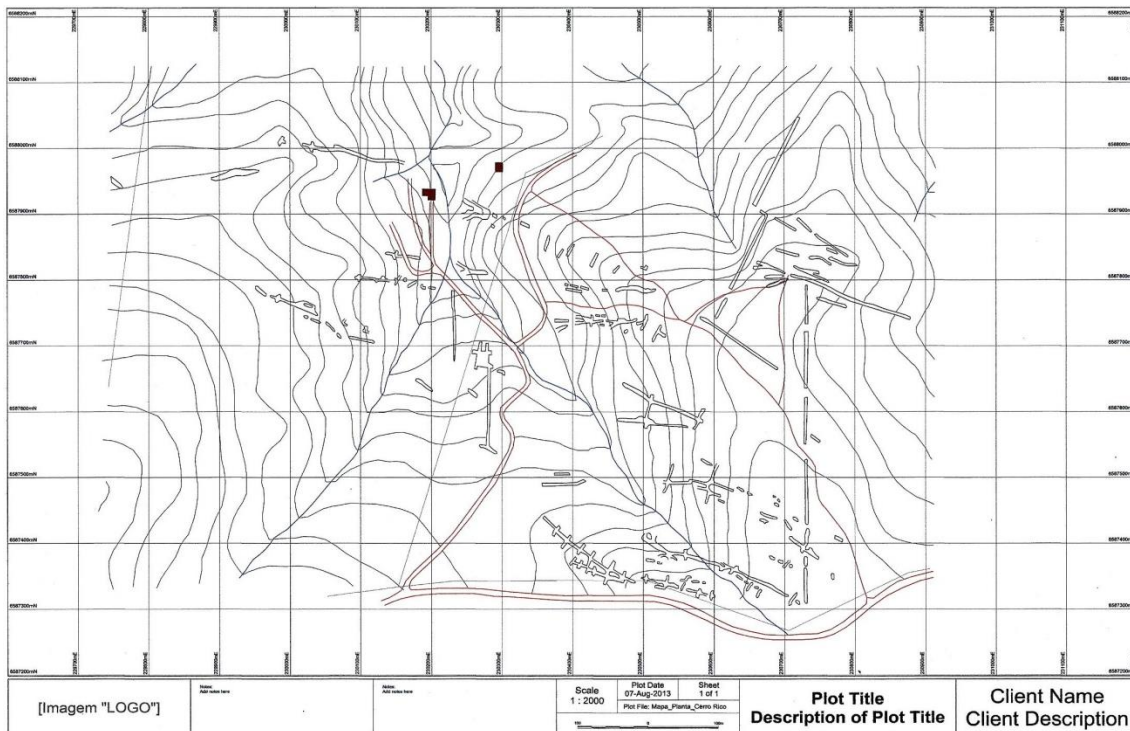
Figura 05 – Imagem de antiga escavação de exploração de ouro, parcialmente escondida pela vegetação do entorno.



Fonte: Acervo pessoal: Vendrame, Z. B. (2016).

Os trabalhos preliminares na área de pesquisa, executado pela empresa detentora dos direitos, incluíram mapeamento e amarração por georreferenciamento, das escavações existentes em superfície antes dos serviços que retificaram a superfície, do lado oeste, para transformar o campo em lavouras destinadas ao plantio de grãos. Deste modo, muitas das escavações já não podem mais ser observadas, mas aparecem no mapa base da Figura 06, onde consta em detalhe comprimentos, orientação e densidade de exploração, original aos tempos da mineração.

Figura 06 – Mapa da base topogeográfica da área MCR



Fonte: Mapa cedido por LDS – Mineração, (2013).

2.3 Histórico da Mineração em Lavras do Sul

Os registros mais antigos datam do final do século XVIII (CARVALHO, 1932), quando teriam ocorrido as primeiras descobertas de ouro, levadas ao conhecimento do senhor intendente em Rio Pardo, por índios ou bandeirantes (Simões Pires e Brito Peixoto). Outros autores, (MULLER, 2011 e CARVALHO, 2015), mencionam

que as tropas eram sempre acompanhadas de mineradores à procura de ouro, por ordem de sua Majestade, já que o metal em Minas Gerais dava notícias de escassez e esgotamento das reservas.

Tão logo as informações de descobertas de ouro chegaram às autoridades reais, um representante da coroa portuguesa foi encaminhado à região (“Guarda-Mor”), bem como as primeiras famílias de colonizadores, procedentes das Ilhas Canárias (CARVALHO, 1932), ou Açorianos (SILVA, 2012). Procede que se instalaram às margens do rio para melhor realizar a extração de ouro junto ao material das barrancas e dentro do rio, formando ali o núcleo que mais tarde levaria o nome de Lavras, sempre muito próximo de onde extraíam o metal, fosse para segurança deles próprios e/ou de seus “lotes”.

No início do século XIX, por volta de 1809, segundo Pires,(2002), o engenheiro Von Tinder teria realizado estudos mineralógicos na região em questão, sendo estes interrompidos por períodos da história regional: primeiro durante a Revolução Farroupilha (1835-1845), e posteriormente a Guerra do Paraguai (1864-1870). Somente ao final de 1870 o capital privado teria trazido para a região, a primeira empresa exploradora de ouro (TEIXEIRA e LEINZ, 1942) denominada The Rio Grande do Sul Gold Mining Company. Ela teria como objetivo a exploração do minério dos veios de quartzo descobertos ao final da exploração aluvial. A construção do engenho para moagem e extração do ouro foi atribuída a um engenheiro belga, William Chalmer, que teria trazido junto consigo inúmeros artífices (pedreiros, carpinteiros, padeiros e outros) (IBGE-Cidades, 2015). De 1870 a 1915, pelo menos duas empresas trabalharam na região de Lavras, de acordo com Silva, (2012). A Brazilian Gold Field Ltd e a Tallouard & Cia. Elas teriam paralisado os trabalhos não só por condições técnicas, mas também pela dificuldade em lavrar um minério de teor compensativo (PIRES, 2002), de modo que apenas as intenções locais passaram a arriscar-se nas escavações e/ou nos rejeitos mais antigos.

Em 1928 o Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil-SGMB, enviou para Lavras do Sul o eng.º Paulino Franco de Carvalho (CARVALHO, 1932), para estudos da geologia das mineralizações, que foram publicados em 1932. Em 1935, o proprietário da fazenda Vista Alegre, localizada ao Sudoeste da MCR, já extraía os veios de minério de ouro e cobre em sua propriedade, e os remetia para o engenho

de José Hipólito de Souza, na Mina Cerro Rico, para tratamento e apuração do ouro, no engenho que havia pertencido à empresa Braziliam Gold Field Ltd, conforme ilustra a Figura 07

Figura 07 – Imagem das ruínas do engenho de beneficiamento de minério de ouro da área Mina Cerro Rico.



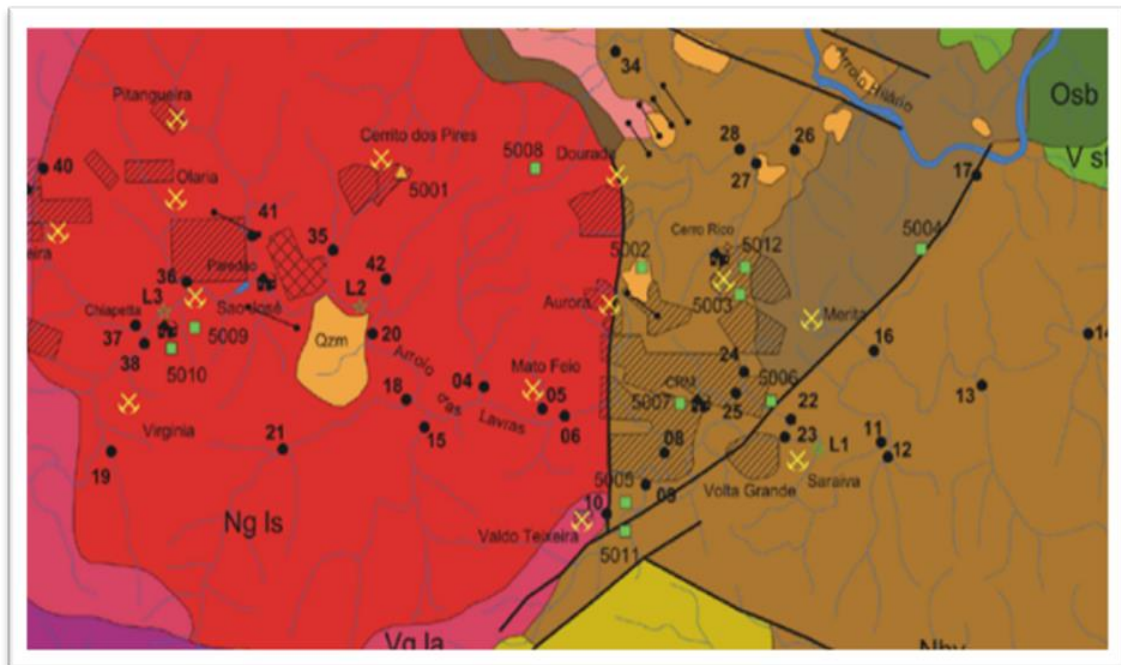
Fonte: Acervo pessoal do autor (março, 2014).

Anos mais tarde (1936) o proprietário da Vista Alegre, ao sul da área, Serapião de Souza, teria registrado junto aos órgãos competentes (DNPM) o alvará designando Manifesto de mina nº 190/1936, reclassificado posteriormente sem perda de efeito, pelo alvará DNPM2122/36, para as áreas 01 e 02, respectivamente “Mina Vista Alegre” (01) e “Fazenda da Chácara” (02). Esta última localizada sobre uma grande superfície de terras graníticas ao sudoeste da cidade de Lavras do Sul.

Por outro lado, Teixeira & Leinz, (1942), outros pesquisadores foram enviados à região para estudar o comportamento geológico das formações rochosas portadoras de ouro, sob a responsabilidade do Departamento da Produção Mineral do Ministério da Agricultura (Divisão de fomento da Produção Mineral). Eles registraram em 1936 a presença, na margem direita do rio Camaquã e ao sul da

cidade de Lavras, o engenho “São João”, de propriedade da empresa *Pedro Mata & Cia*, que detinha os direitos minerários de exploração da antiga mina do local, denominada “*Bloco do Butiá*” (ao sul e próximo da cidade de Lavras do Sul), onde também havia sido construída uma barragem para fornecer força motriz aos equipamentos do engenho. Desfeita a sociedade nesta empresa, o engenheiro Pedro Mata, que detinha os direitos minerários da principal escavação (“Bloco do Butiá”), fundou então a *Companhia de Mineração de ouro do Butiá Ltda.*, que processava inclusive minério da “Mina Valdo Teixeira” próxima da “Volta Grande” no rio Camaquã e ao Sul, região conhecida como Vista Alegre. Entre as décadas de 30 e 40 a produção artesanal encontrou período muito próspero e os trabalhadores rurais investiram com bateias e pás, em múltiplas escavações de “minas” no distrito de Lavras do Sul, produzindo um cenário todo “recortado” por empreendimentos de produção de ouro (Figura 08).

Figura 08 – Imagem com a localização das antigas “minas” de ouro da região de Lavras do Sul.



Fonte: DEGRAZIA & PESTANA, (2008, p. 18). Modificado

Em meados dos anos 1900 a vocação mineira dos moradores locais já representava motivo de grande orgulho, tanto que quando a cidade recebia a visita de personalidades de destaque, os locais deixavam-se pintar e/ou fotografar com suas bateias à beira rio, “tirando ouro”.

Figura 09 – Garimpeiros e suas bateias nas margens do rio Camaquã, na Mina do Butiá, no final do século XIX, início do século XX.



Fonte: Web site fotos de garimpeiros em Lavras do Sul (setembro, 2014).

As atividades sob o controle de José Hipólito de Souza na MCR chegaram até o ano de 1958, quando a empresa foi multada por questões trabalhistas e não pode mais operar. De 1959 a 1963 o DNPM conduziu trabalhos de prospecção sob a responsabilidade do eng.º Eros Faria Gravronsky na propriedade Vista Alegre, agora de propriedade do filho de Serapião de Souza, João Ricardo de Souza, que com isto recebeu aporte financeiro do Grupo Langoni, interessado no cobre da Vista Alegre (ou Volta Grande, como muitos se referiam à propriedade).

De 1972 a 1976 o Distrito Mineiro de Lavras do Sul (DMLS) recebeu um grande número de empresas interessadas na realização de trabalhos de prospecção (geologia, geofísica e geoquímica). Esteve lá a *Companhia Rio-grandense de Mineração CRM*; a *Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais-CPRM*; o *Departamento de Produção Mineral-DNPM*; a *DOCEGEO-Rio Doce Geologia e*

mineração e a *Companhia Brasileira do Cobre-CBC* e outras menos importantes. Estes foram tempos de significantes altas nas commodities de metais nas bolsas em todo o mundo. Algumas permaneceram ativas, como a CRM em Lavras do Sul e a CBC em Caçapava do Sul. Este período pareceu uma nova “Idade do Ouro” para Lavras do Sul. Pelo menos no início da década de 80, quando a CRM anunciou, indevidamente, o início da produção mensal de 20 kg de ouro (ZERO HORA, 21/10/1982), quantidade que não só não atendeu, e ainda trouxe mais insegurança ao Projeto da Divisão Lavras do Sul-DLS.

De 1985 a 1987/88 a Divisão Mina Souza (DMS) da CRM sucedeu a antiga DLS, após processo de reorganização, tendo produzido ouro de sua jazida de aluvião, na Volta Grande do rio Camaquã, a uma razão média de cerca de três kg de ouro bruto/mês. Em 1985 a CRM anunciou sua situação econômica insustentável (ZERO HORA, 09/05/6/1985) e as notícias provocaram uma grande quantidade de invasões por garimpeiros locais e estrangeiros, em todas as áreas sob o controle da Empresa, supondo o eminente abandono da área. Depois de frustrada tentativa de associação da CRM com a CBC, em 1987 surgiu à possibilidade de formar uma empresa de capital misto, entre a CRM e a *Companhia de Mineração e Participações-CMP*. Isto se concretizou com a formação da *Companhia de Mineração Lavras do Sul (CMLS)*. Os trabalhos da nova Empresa começaram pelo detalhamento em superfície do alvo mais promissor (Área IV, ao sudoeste da MCR), na Mina Vista alegre (ou Volta Grande), para onde já estaria sendo programada uma sondagem rotativa á diamante, bem como abertura de galeria exploratória. O empreendimento não teve continuidade por enfrentar problemas financeiros causados pelas restrições do Plano Collor.

O século XXI trouxe novo fôlego à mineração em Lavras do Sul. Tanto acadêmicos quanto prospectores retornaram com renovada curiosidade sobre aspectos geológicos, à região, movidos também pelo interesse privado e o crescimento na cotação internacional do ouro, além das perspectivas otimistas da economia. As empresas que mais marcaram presença na região foram a *Rio Tinto Mineração*; *IAM Gold Corporation*; a *Placer Dome do Brasil*; a *Seahawk Minerals Limited* e a *Votorantim*. Na atualidade somente a *Lavras do Sul Mineração (LDS)* está pesquisando na região, nas áreas no Bloco do Butiá, Cerrito e Cerro Rico (Mina

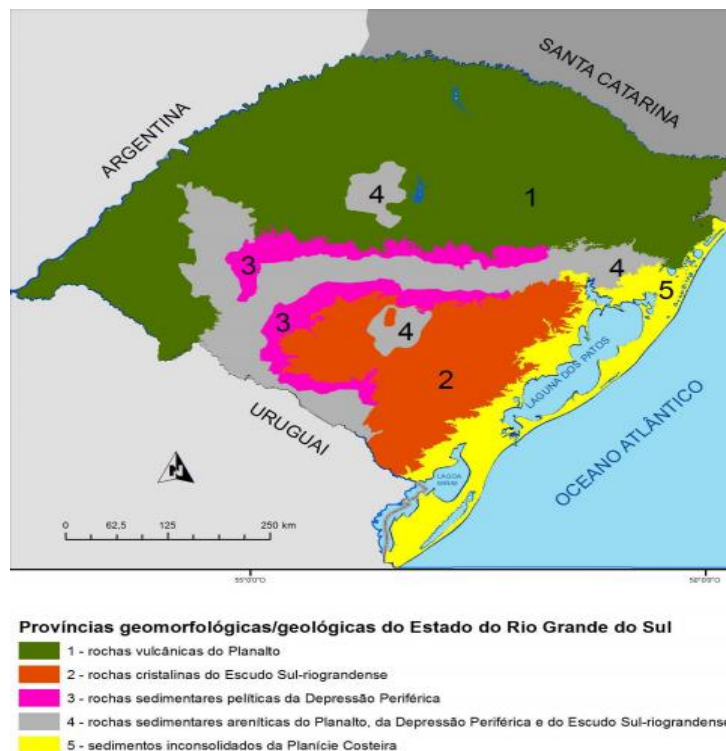
Cerro Rico), tendo iniciado os trabalhos por levantamentos de geofísica e agora concluído sondagens no Bloco do Butiá e Cerro Rico.

2.4 Revisão Geográfica

2.4.1 Geomorfologia

O município de Lavras do Sul está posicionado sobre uma das cinco grandes divisões de Domínios Geomorfológicos que ocupam o estado do Rio Grande do Sul. Esta unidade é formada por um substrato rochoso, com idades entre 650/550 milhões de anos (Ma), posicionada a Sul/Sudeste do estado e denominada como Escudo Sul-rio-grandense (GASTAL et al., 2006), na Figura 10.

Figura 10 - Divisão do RS em cinco domínios geomorfológicos



Fonte: Web site da Secretaria de Planejamento do RS, (setembro, 2014).

Esta região recebe também a designação de Planalto Sul-rio-grandense e denota com facilidade os resultados das atividades dos agentes endógenos e exógenos sobre o meio ígneo-vulcânico e sedimentar, de relevos levemente arrasados. Em outros pontos o relevo é mais agudo e se identificam como serras ou cristas, bem mais alto que a planície costeira e os territórios ao Norte.

O relevo é decorrente da ação do intemperismo, imposto pelo clima, bem como pela ação pluvial, fluvial e de geleiras (BONGIOLO, 2011), e não só antrópicas, quanto eólica, pouco menos expressivas. Regionalmente alternam-se feições retilíneas, agudas e abruptas, provocadas na maior parte das vezes por esforços estruturais entre blocos de rochas de comportamento mais rígido, com formas arredondadas, suaves e aplainadas, onde se observam colinas, coxilhas e várzeas estreitas, quase sempre às margens de rios e riachos (LOCZY & LADEIRA, 1976). São raros os matacões (blocos arredondados de quaisquer litologias, com mais 25 cm de diâmetro) expostos sobre a superfície, mas ocorrem mais frequentemente nas áreas graníticas.

A área “Mina Cerro Rico” exhibe uma superfície pouco aplainada, com caimento suave do centro para o Noroeste (8%), assim como para Nordeste. O relevo é típico de sequências vulcânicas e intercalações sedimentares. São colinas suaves, arredondadas, intercaladas por drenagens de primeira ordem. Em alguns lugares é possível se localizar relevo tanto mais abrupto (lado Este), em decorrência de falhas transcorrentes com basculamento de blocos, ou intrusões de origem mais recente.

De modo geral o solo do horizonte “A” é muito estreito (0,05 a 0,100 m) está diretamente assentado sobre o embasamento rochoso alterado ou pouco alterado (DEGRAZIA & PESTANA, 2008), com altas concentrações de material mineral e pouco do material orgânico. O material mineral é formado por fragmentos de rochas andesíticas cuja mineralogia inclui principalmente por plagioclásios, piroxênios e anfibólios, além de quartzo. De modo geral, ricas em Ca, Na, Mg, Al, Fe, Mn e subordinadamente Ti e Cr.

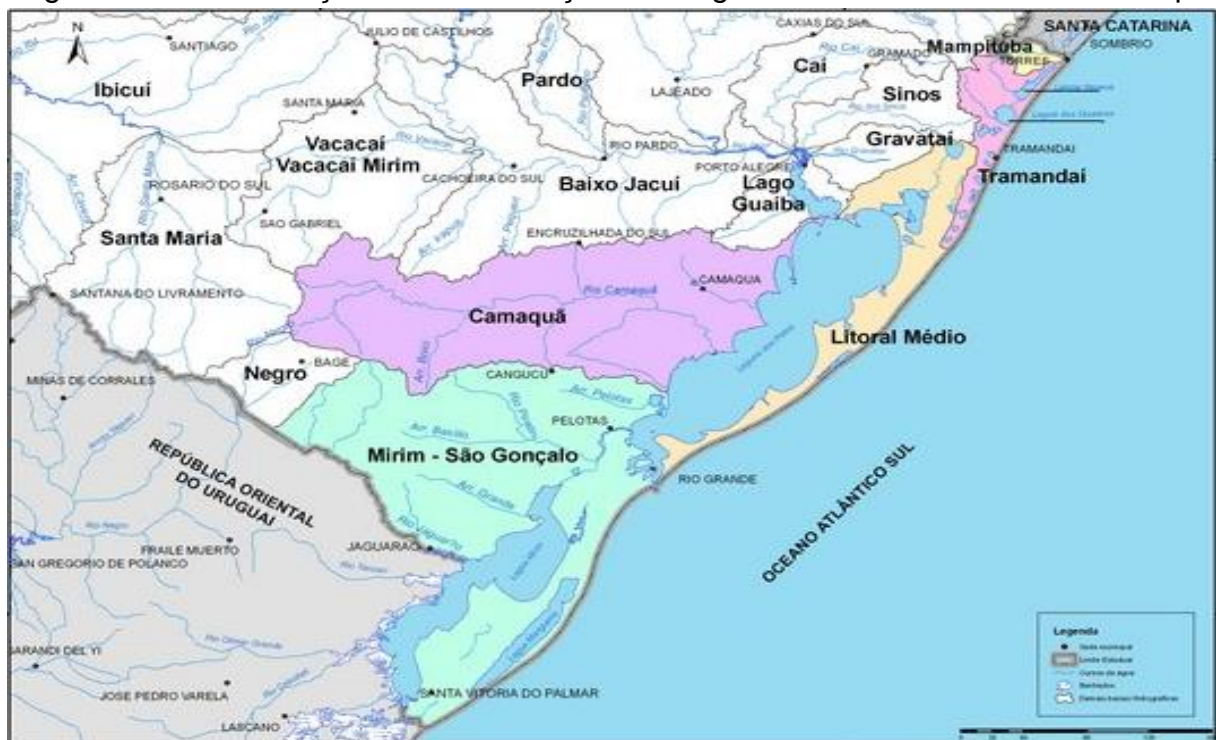
As chuvas de enxurrada costumam remover os fragmentos mais leves e arrasta-los para as margens das drenagens, onde a matéria orgânica está presente em maior concentração e produz perfil de profundidades maiores (0,20 a 0,35 m).

Nas porções de litologias andesíticas os solos são classificados como Neossolos Litólicos Eutróficos (EMBRAPA, 2013), com baixa capacidade de retenção de umidade, fracos em nutrientes para sustento de farta vegetação. O pH é de neutro a básico.

2.4.2 Hidrografia

A mais importante drenagem da região centro-sul do estado do RS é o Rio Camaquã. A extremidade mais ocidental do rio nasce dentro do município de Lavras do Sul, conforme se pode observar na Figura 11, e se estende para o leste até o litoral, descendo de uma altitude média de mais de 300m, modelado em altimetria do tipo colinoso e percorrendo aproximadamente 430 km de extensão.

Figura 11 – Ilustração da distribuição de águas da bacia do rio Camaquã

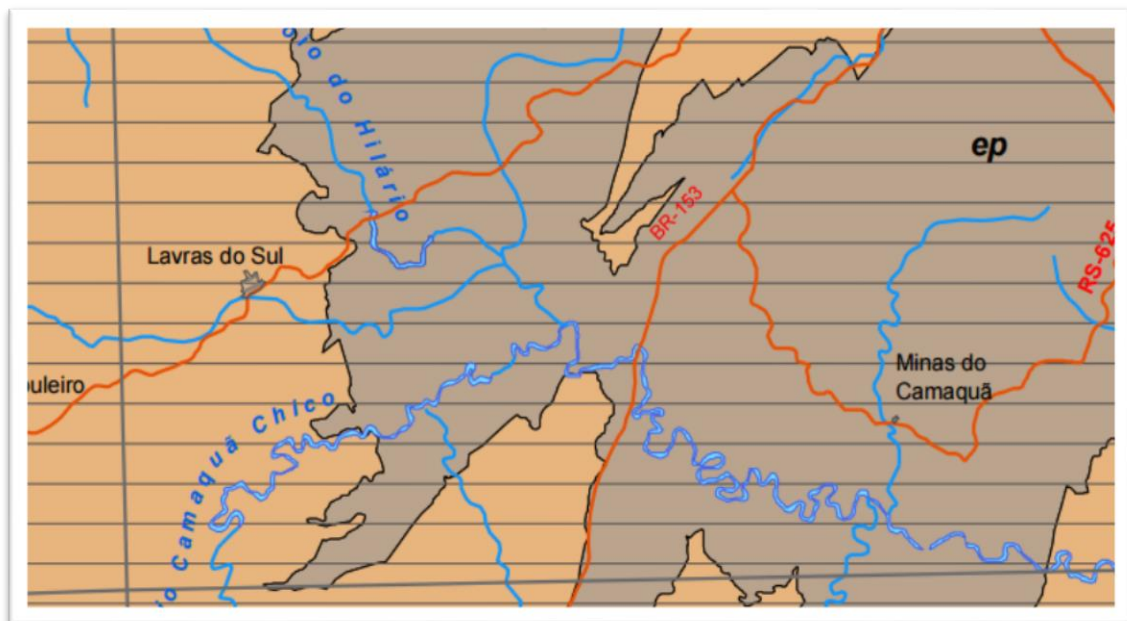


Fonte: Página Web site SEMA / RS- 2006 (__, 2016).

Possui uma bacia de poucos vales largos e abrange uma superfície em torno de 21.300 km², que abastece e serve a 26 municípios, garantindo vida a mais de 250.000 habitantes (Secretaria Estadual do Meio Ambiente - SEMA, 2016). Sofre

pressão ambiental com a poluição provocada por lançamento de esgoto doméstico, efluentes agrícolas e resíduos sólidos de diversas naturezas. Com frequência os órgãos ambientais recebem denúncias de desmatamento ciliar; florestamento com exóticas e assoreamento de drenagens. Em Lavras do sul o Rio Camaquã é formado pelos arroios do Jaques, Hilário, Camaquã das Lavras e Camaquã Chico. Estes quatro tributários formam a parte ocidental da bacia hidrográfica Camaquã (Figura 11), onde a velocidade medida da torrente atinge os 1,35 m/s (e estimados 1,9 m³/s de vazão), em pontos abaixo da união destas águas A água é turva em todos eles, pois todos eles cavam o fundo e as margens, arrastando grandes quantidades de finos, apesar de leito bastante pedregoso. Por vezes o contorno pode ficar muito tortuoso, é quando as feições estruturais comandam o curso de água. De modo geral a largura é em média de 3,5 a 4,5 m, e seu desenho sinuoso também pode ser observado na Figura 12.

Figura 12 – Contorno do rio Camaquã na região de Lavras do Sul



Fonte: Mapa Hidrogeológico do RS, 1:750.000, CPRM-DHGT- 2005 (___, 2015).

Na área MCR as drenagens são de primeira e segunda ordem no máximo. Os traçados são aproximadamente lineares, pouco inclinados e submetido ao controle estrutural das falhas no embasamento rochoso Vulcano-sedimentar, da Formação

Hilário. A largura das drenagens atingem em média 0,50/0,60 m e a velocidade da água é bastante reduzida em períodos de regime normal de chuvas. Entretanto, quando o terreno é submetido às grandes volumes de chuvas, a velocidade aumenta bastante e acontecem enxurradas. A água costuma ser de cor leitosa ou esbranquiçada, conforme é exibido na imagem da Figura 13. As medições de pH resultaram valores em torno de 6,5 para a drenagem que se suspeita, apesar disto, esteja contaminada por metais pesados.

Figura 13 – Imagem da coloração da água em drenagem na área MCR, que atravessa estruturas mineralizadas.



Fonte: Acervo pessoal: Vendrame, Z. B., (____, 2015)

Até onde se sabe não há monitoramento constante para o transporte de metais pesados no rio principal, ficando este juízo para quando é constatado algum acidente ambiental. Em todas as drenagens é possível notar o leito pedregoso, formado por fragmentos de rochas vulcânicas angulares, com muito limo. As drenagens possuem mais areias que argilas. Em períodos com muitas chuvas o

material orgânico é arrastado dos terraços ao lado das margens, e estes ficam lavados, cobertos por fino pasto. Em períodos de secas prolongadas suas águas somem (subterrâneas) nos leitos, denotando assim sua instalação em estruturas tectônicas. As águas se deslocam por sob o leito pedregoso-arenoso, ficando este apenas levemente úmido.

2.4.3 Fitografia

De acordo com Sippel, (2003), a vegetação da região do município de Lavras do Sul é característica de ambiente do tipo savana, embora seja possível encontrar núcleos de campos e florestas (Figura 14).

Figura 14 – Imagem com espécimes da vegetação savonóide, característica de Lavras do Sul e da área MCR.



Fonte: Sippel, C. (2003, p.17).

Grande número dos exemplares que estão sobre os terrenos de origem granítica, também aparece nas porções orientais, com rochas de caráter vulcânico. Embora a vegetação seja a resposta às condições ambientais impostas, fatores bióticos e abióticos podem regular este ou aquele ambiente de forma diferenciada.

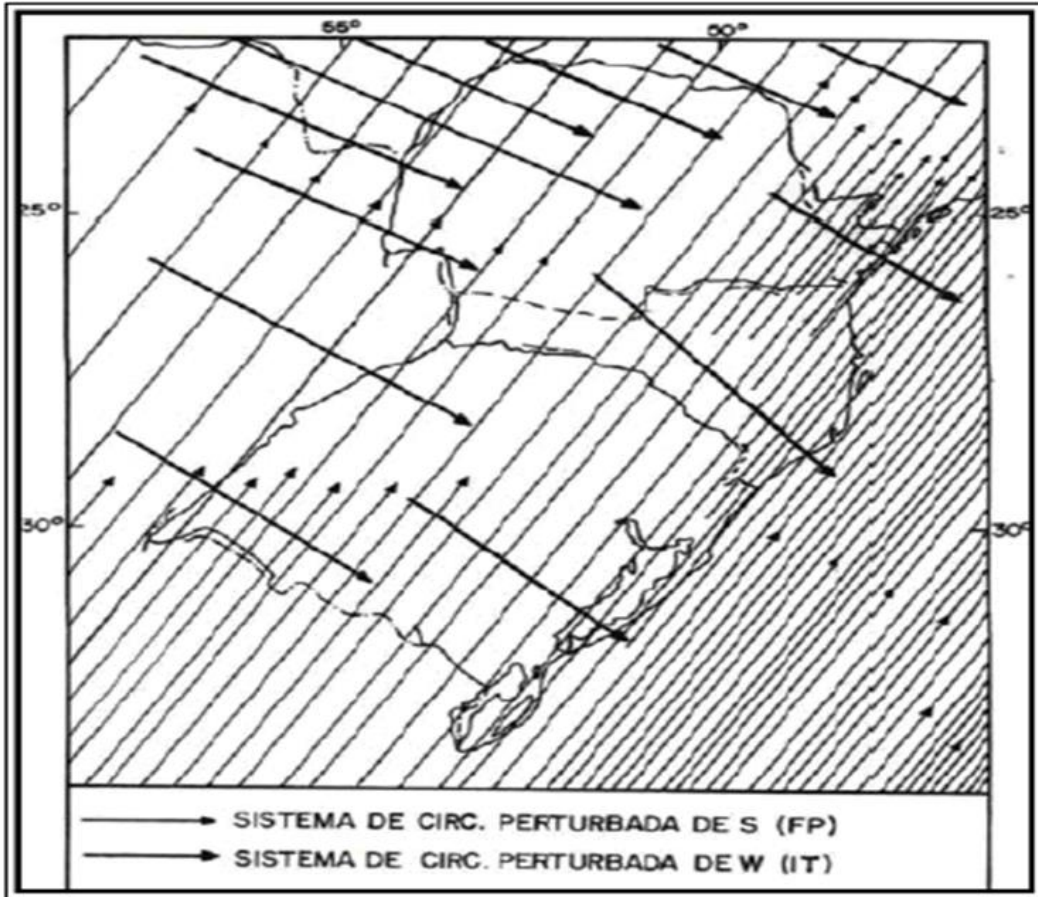
Assim, ambas as superfícies podem conter mosaicos de paisagem vegetal, muito semelhante, mesmo com um substrato pouco diferente em conteúdo geoquímico. A mesma autora (SIPPEL, 2003), afirma que algumas espécies arbustivas do extrato savonóide na área, podem estar associadas às ocorrências de cobre.

Na MCR restam ainda, conforme comentado, alguns espaços com traços do extrato arbóreo correlacionado ao tempo da mineração mais recente. Algumas espécies são naturais e outras foram cultivadas para fornecer madeira (eucalipto) necessária ao escoramento de trincheiras e galerias. Entre as escavações e as pilhas de rejeitos ainda restam estreitos segmentos de vegetação pertencente à categoria Estepe Arbórea Aberta (IBGE, 2012), dividido em três extratos bem definidos. O extrato mais rasteiro ao solo é compartilhado por diversos representantes de gramíneas (macegas), seguindo-se as arbustivas herbáceas, de curta duração e pequena altura (carquejas e unhas de gato). O extrato mais acima é de árvores baixas, que reúnem coronilhas, branquilhos, aroeiras, taleiras e pitangueiras. Junto às drenagens aparecem matas do tipo galeria.

2.4.4 O Clima

A região está à mercê de um clima subtropical mesotérmico, bastante úmido. Segundo Koppen-Geiger apud Peel *et al.* (2007), ele é classificado como temperado chuvoso, sem secas marcantes e forte contraste entre as estações (Cfa). São invernos de umidade estacionada entre 75 a 85%, frequentes nevoeiros que se dissipam quase ao meio dia. As temperaturas médias situam-se entre mínimas de 6^o a 8^oC, em geral acompanhadas de geadas fortes e duradouras, de Abril a Agosto. As temperaturas máximas dificilmente atingem 15^oC. O inverno é o tempo dos ventos gelados que vem dos Andes sulinos (para o estado, de Sudoeste para Nordeste), por vezes chamados “Pampianos” (ou Pampeanos) ou “Vento Minuano”, por assoviar em superfícies agudas, conforme se pode observar na Figura 15.

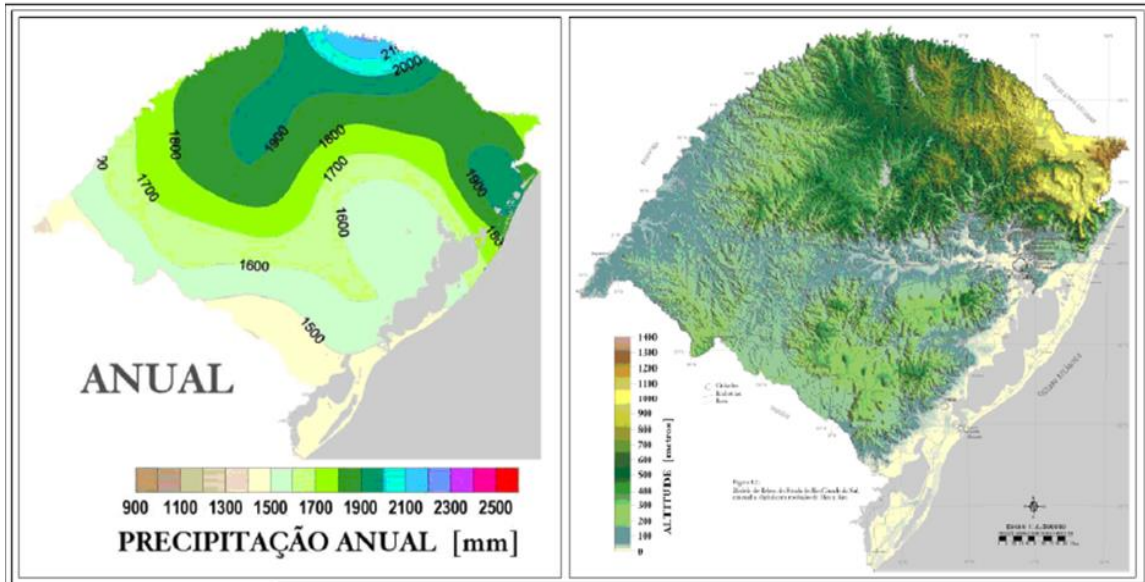
Figura 15 – Mapa de distribuição das duas principais direções dos ventos para o estado do RS, no outono e inverno.



Fonte: Wolmann & Gilvani, (2012, p.98)

As chuvas são regulares, normalmente antecedidas de frentes frias que se deslocam para o Norte/Nordeste (em todas as estações), em médias anuais entorno de 1300 a 1500 mm (FRIZZO, 2002) ou 1600/1750 mm (WOLMANN & GILVANI, 2012) (Figura 16). O pH 5 das águas da chuva sugere uma leve acidez e pode variar conforme as estações anuais. A Figura 16 exhibe as imagens dos mapas de precipitação anual do estado, em mm, e ao lado do mapa topográfico do estado.

Figura 16 – Imagens dos mapas de pluviometria e altimetria do RS



Fonte: Atlas Socioeconômico do RS – SEMA-2006 (In: WOLLMANN,C. A., 2013)

Algumas das condições apontadas sofrem eventuais variações quando ocorrem fenômenos de aquecimento nas águas do Oceano Pacífico e predominam as alterações provocadas por “*El Niño*” e “*La Niña*”. Estes fenômenos podem produzir períodos de fortes e volumosas chuvas, bem como secas duradouras. A Figura 17 é a imagem de um trecho do rio Camaquã, já no município vizinho, no período da primeira seca deste século.

Figura 17 – Imagem do rio Camaquã (seca de 2011)



Fonte: Web site Imagens do rio Camaquã – RS (____, 2015).

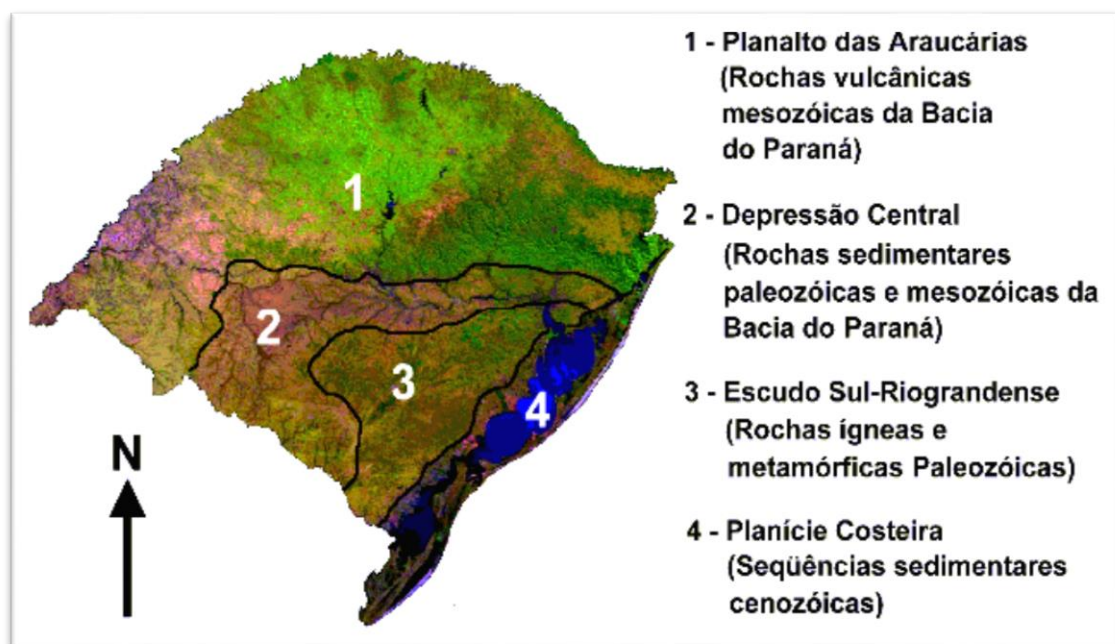
O verão é quente e muitas vezes abafado. As temperaturas variam de médias ao entorno de 15/18°C até máximas de 28/30°C. Os meses mais quentes são dezembro e janeiro. A umidade média fica menor no verão (45/50%).

2.5 Geologia

2.5.1 A Geologia Regional

Lavras do Sul (RS) encontra-se sobre a superfície de espesso, antigo e complexo conjunto de rochas e está inserida na porção sul brasileira da Província Mantiqueira (ALMEIDA *et al.*, 1977), onde recebe a designação de Escudo Sul-Rio-Grandense (ESRG), Serra Sudeste ou Planalto Dissecado de Sudeste. A Figura 18 apresenta a divisão nas quatro principais subdivisões geológicas da superfície do estado do Rio Grande do Sul.

Figura 18 – Divisão da superfície do estado em Províncias Geológicas.



Fonte: Web site - Províncias Geológicas do RS (____,2015)

O ESRG sob o ponto de vista tecto-estrutural pode ser entendido como um conjunto de cinco domínios delimitados por lineações regionais distintas, contendo fragmentos litosféricos de padrões estruturais próprios (TRAVASSOS, 2014), a saber: Domínio Taquarembó (DT); São Gabriel (DSG); Tijucas (DT); Pelotas (DP) e Domínio Paraná (DP). A partir de uma base de informações sustentadas por geofísica, petrologia e geocronologia, Andriotti & Binotto, (2015) reconheceram quatro unidades distintas para o ESRG, as quais denominam também como domínios, relacionando-as conforme se segue: Domínio Pelotas (DP); Encruzilhada do Sul (DES); São Gabriel (DSG) e Taquarembó (DT).

Com efeito, qualquer que seja o entendimento sobre o fracionamento do ESRG, a área em estudo está localizada sobre na porção centro-sul do Bloco São Gabriel (LIZ, 2008), de embasamento representado pelo Complexo Cambaí (900-700 Ma), constituído de metaultramafitos do Cerro da Mantiqueira, metassedimentos da Sequência Marmeleiro e metagranitóides e gnaisses cálcio-alcálicos, relacionados ao Ciclo Brasileiro (650-500 Ma), tendo como principais elementos aflorantes, o Complexo Intrusivo Lavras do Sul (CILS), com idade entre 604 a 590 Ma, e a sequência vulcânica, da Formação Hilário, ou de outra forma incluindo a Associação Shoshonítica de Lavras do Sul (ASLS).

O CILS recebe esta designação para qualificar um conjunto de rochas intrusivas correlacionáveis por ocuparem uma só estrutura intrusiva (tanto na Formação Hilário quanto na Formação Maricá, ao sul), que sugere vigorosamente uma relação única de evolução, a partir de um só centro Vulcano-plutônico (GASTAL *et al.*, 2006). O CILS se apresenta como uma unidade alongada segundo a direção norte-sul, ocupando uma superfície de aproximadamente 170 km², sendo reconhecidos quatro corpos associados: O Monzonito Tapera; o Quartzo Monzonito Pórfiro, formado por pequenos stocks; o Monzonito Arroio do Jaques e o Granito Lavras.

O Granito Lavras abriga inúmeras de mineralizações. Ele é sem dúvida o mais importante dos corpos mineralizados, e uma das fontes de maior resposta aos esforços da intrusão, salvo pelas respostas imputadas à sequência Vulcano-sedimentar da Formação Hilário, onde ocorrem também inúmeras mineralizações, mas por que ele dá lugar ao metamorfismo de baixo grau que é responsável por

forte oxidação no contato, e também por ocupar uma área de 75% do total (GASTAL *et al.*, 2015), entre outras características. Gastal *et al.*, 2006, adequadamente entendem e referem-se a ele como “Complexo Granítico Lavras do Sul”, tendo em vista as observações de Nardi, (1984), onde se reconheceu um núcleo monzogranítico a granodiorítico (~600 Ma) de afinidade shoshonítica, envolvido por sienogranitos e pertitagranitos posteriores (~586 Ma), de afinidade alcalina. Os dois fácies no Complexo Granítico estão separados por litologias híbridas e transicionais (tanto química quanto petrográfica).

A Formação Hilário é tão importante quanto o Complexo Granítico Lavras do Sul. Ambos abrigam um número expressivo de ocorrências em mineralizações de metálicos, principalmente sulfetos, com ouro e o cobre, explorados há mais de três séculos. Foi Robertson, (1966), quem denominou de Andesitos Hilário a sequência espessa de rochas andesíticas extrusivas, que afloravam no leito do Arroio Hilário e com alguma semelhança ao leste do Granito Lavras. A proposta original informava que estas rochas jaziam em discordância angular, sobre a Formação Maricá. De acordo com Lopes, (2013), a FH, do Neoproterozóico (~592 Ma) é parte no Grupo Bom Jardim. Podem ser definidas como um extenso e espesso grupo, basicamente resultantes do vulcanismo andesítico em derrames, tufo, brechas e conglomerados, que ocasionalmente apresentam diques de máficas intrusivas, discordantemente, sobre impostas a Formação Maricá e o ESRG. Degrazia & Pestana, (2008), sugerem tratar-se de um grupo de rochas composto por vulcânicas intermediárias a básicas, com intercalações de vulcanoclásticas, representadas por ortoconglomerados, paraconglomerados e arcóseos, onde os clastos são tanto de rochas vulcânicas quanto de piroclásticas e sedimentares.

Esta formação foi submetida a metamorfismo de contato de baixo grau na intrusão de granitos, numa faixa de até 50 m, sendo estes também responsáveis por extensa alteração hidrotermal mineralizante, que permitiu a instalação de veios de quartzo com sulfetos em estruturas quase E-W, cortando a Formação Hilário.

A porção sudoeste do Escudo apresenta a Associação Shoshonítica de Lavras do Sul (ASLS). Grosseiramente pode ser definido como um grupamento de rochas nem sempre bem individualizadas e delimitadas, com idades neoproterozóicas e representantes, tanto no CILS (GASTAL & LAFON, 1998), como

na sequência Vulcano-sedimentar da Formação Hilário (NARDI & LIMA, 1985). A citação de associação shoshonítica está condicionada à caracterização geoquímica de rochas similares, onde as litologias formam uma série calco alcalina, de arco continental, todavia com acentuado enriquecimento na concentração de litófilos como K, Ba, Rb e Sr. Por assim entenderem ser este o caso, os pesquisadores Nardi & Lima (1985) ao compararam resultados analíticos de rochas do CILS e FH, e perceberam, adicionalmente as baixas concentrações de Nb, Ti e Zr, critério complementar para reconhecimento de tal associação.

A ASLS hospeda algumas ocorrências significativas de Au-Cu-sulfetos (MÜLLER, 2011), relacionadas a depósitos do tipo Cu-Au pórfiro, fazendo dos magmas lamprófiros (ricos em máficos) a principal fonte de ouro e enxofre nos sistemas mineralizantes (com precipitação de sulfetos magmáticos e formação de soluções hidrotermais).

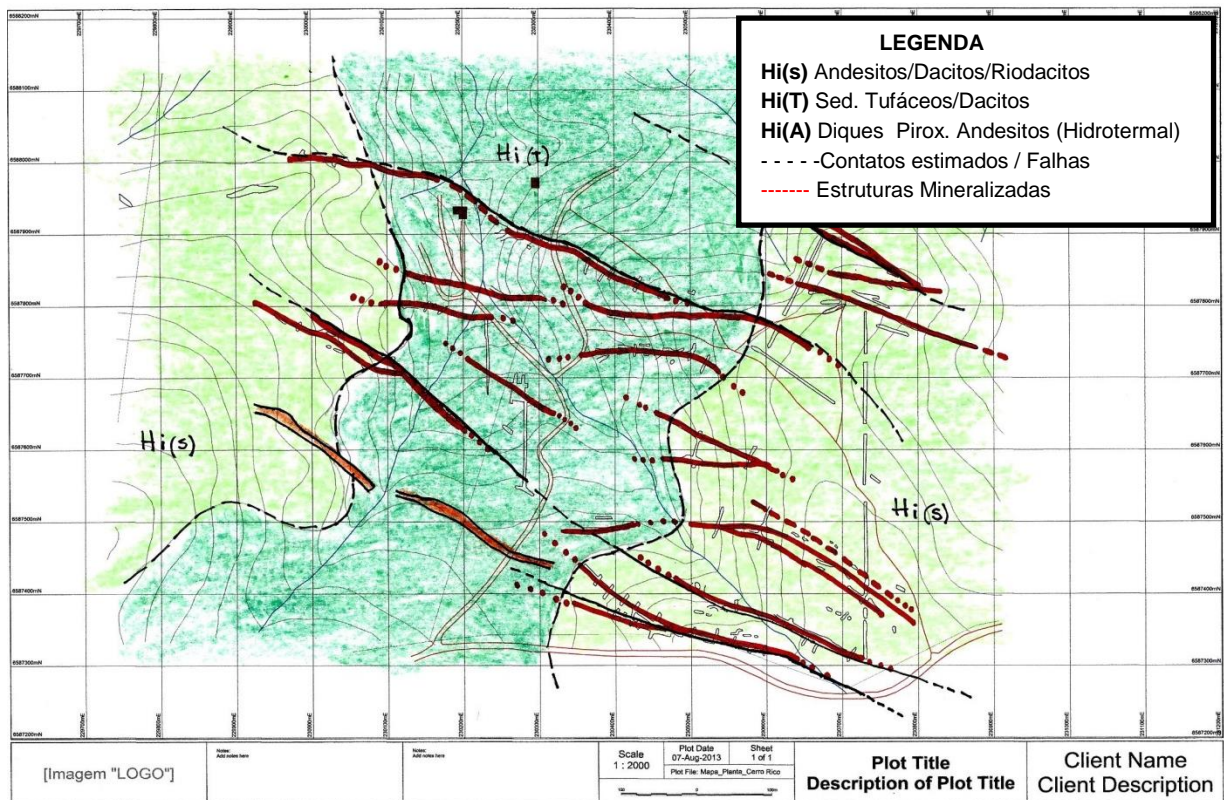
2.5.2 A Geologia da Mina Cerro Rico

De acordo com Pires, (2002,) as rochas que afloram na área MCR, são de afinidade shoshonítica, representadas por lavas latíticas brechadas, seguidas de Lavas andesíticas e rochas piroclásticas da Formação Hilário. Já Pestana & Formoso, (2003) reconhecem três termos: Lavas basálticas a andesíticas, tufos e brechas (Hi) e conglomerados vulcânicos (Hic), estes localizados bem a oeste na MCR (Figura 19). Gastal et al., (2006) fazem referência a rochas traquiandesíticas e vulcanoclásticas enquanto Grazia & Pestana, (2008) comentam que a Formação Hilário na área MCR está representada por rochas vulcânicas intermediárias a básicas, com intercalações de vulcanoclásticas como ortoconglomerados, paraconglomerados e arcóseos.

Em Liz *et al.*, (2009) a citação de litologias para a área MCR é de apenas dos termos genéricos vulcânicas e conglomerados vulcânicos, deixando simplificada a apenas dois termos as exposições de rochas aflorantes na área, já que os diques ou stocks de monzonitos e quartzomonzonitos possuem pequena expressão. Senhorinho, (2012), dividiu a FH, na área, em efusivas e piroclásticas; conglomerado

vulcânico e diques de quartzomonzonitos (Figura nº 19). Finalmente, Gastal et al., (2015) referem-se a Formação Hilário como sendo formada por rochas designadas como lavas traquiandesíticas intercaladas com particuladas de diversos tipos, em extratos orientados segundo a direção NNW-SSE, e com mergulhos suaves para NE.

Figura 19 – Mapa Geológico simplificado da área MCR



Fonte: Informações determinadas pelo autor.

2.5.3 A Alteração Hidrotermal

Alteração Hidrotermal é um processo físico-químico que ocorre quando rochas são postas em contato com fluídos provenientes de grandes profundidades. Estes fluídos, ricos em água, gases e materiais dissolvidos, provocam a dissolução de minerais por onde passam e a subsequente cristalização, quando diminui o rigor das condições (temperatura e pressão de gases), depositando novos minerais.

De acordo com vários pesquisadores (NARDI, 1984; MEXIAS, 1990; MEXIAS et al., 1990 “a” e “b”; LIZ, 2004 e BONGIOLO, 2007), na região de Lavras do Sul este processo ocorre como o principal fator de formação das mineralizações em sulfetos, sejam na forma disseminada, com acontece em granitos no Bloco do Butiá, sejam em veios ou filões de quartzo, calcita e outros minerais, como o que pode ser observado na porção oriental do Granito Lavras e a Formação Hilário. A alteração hidrotermal, considerada “fóssil”, parece ter como origem o movimento de soerguimento das rochas graníticas, próximo a idades de 580 Ma, desenvolvendo-se ao longo de 17 Ma, a profundidade de 32 km. Muito provavelmente o evento não foi único nem contínuo, mas em pulsos diferenciados em intensidade e duração e efeito.

Mexias (1990) afirma que alteração hidrotermal não deve ser confundida com o Metamorfismo de Contato (MC). Este último é muito mais dependente das altas temperaturas, que da pressão de fluídos. O Metamorfismo de contato dá-se em auréolas ou faixas, de acordo com o rebaixamento da temperatura, na horizontal, enquanto a alteração é eminentemente de alívio de pressão. As diferenciadas condições de ocorrência sugerem paragêneses também diferenciadas.

Bongiolo (2011) concluiu que nas partes mais profundas do sistema prevaleceram como sendo os mais influentes (forma pervasiva), os fluídos magmáticos, enquanto nos ambientes mais rasos o domínio foi das águas meteóricas (glaciais). A investigação de corpos de rochas de ambientes hipoabissais forneceu elementos que permitiram caracterizar o sistema como de origem multi-intrusiva (do tipo caldeira), sugerindo como origem para o minério, um sítio Cu-pórfiro, rico em ouro (LIZ, 2004). Por outro lado, Müller, (2011), havia considerado em 1997 (MÜLLER & GROVES, 1997) que as intrusões de magmas, de composição lamprófira (ultra potássica) na crosta teriam promovido circulação hidrotermal, teriam gerado rochas félsicas, estas normalmente associadas a depósitos de ouro. Nardi, (1984), apresentou descrição geoquímica da zonalidade observada para os resultados da alteração hidrotermal sobre as rochas do Granito Lavras, e FH. São quatro faixas ou halos: A fácies de centro; a fácies de borda do granito; a zona de contato da intrusão granítica e as rochas da Formação Hilário, e bem a leste uma última faixa sobreposta na FH, unicamente.

2.5.4 As Mineralizações – Sulfetos

Na região de Lavras do Sul, o processo de formação das mineralizações primárias tem origem na atividade hidrotermal e acontece quando parte dos magmas se diferencia e ascende para a superfície através de regiões preferenciais, aonde vão se reduzindo a pressão e a temperatura e dando lugar à cristalização dos minerais de minério (MEXIAS, 2000). Estes locais são chamados *traps* (armadilhas) que neste caso são regiões de descontinuidades nas rochas, de origem estrutural e tectônica, que formam espaços disponíveis para o movimento e instalação dos fluídos (falhamentos, fraturas e zonas de catáclase intensa). Podem ocorrer também como disseminações em blocos de rochas onde a porosidade facilita o trânsito dos fluídos mineralizantes. No distrito mineiro de Lavras do Sul os conjuntos mais notáveis de mineralizações se encontram nas rochas graníticas e andesíticas.

Nardi & Lima, 1985, Mexias, (2000) alertam para o fato de que as rochas da Associação Shoshonítica de Lavras do Sul (onde se incluem as rochas da área MCR) guardam estreita relação com os sistemas de alteração hidrotermal e por consequência, com as mineralizações.

Mexias, (2000), comentou ainda, que as mineralizações são produtos hipogênicos da alteração hidrotermal, enquanto Nardi & Lima (1985) afirmam que ocorre uma importante interdependência entre as mineralizações e as rochas onde posicionam. Estas em geral, intimamente vinculadas aos modelos metalogenéticos do tipo “Cobre-pórfiro” profundo, comentados anteriormente. De forma semelhante, Liz, (2004), sugeriu que a investigação de corpos hipabissais permitiria identificar sistemas multi-intrusivos (provavelmente do tipo caldeira) e relaciona-los às mineralizações, com uma origem também em um sítio Cu-pórfiro, rico em Au. Mexias, (2000), refere-se às estruturas mineralizadas, observadas nas rochas andesíticas e distintas pela designação de “diques de piroxênio andesito.”

As estruturas mineralizadas (Filões) em sua maioria são subverticais, de espessuras que variam desde centímetros até pouco mais de metro, conforme já foi comentado. A coloração esverdeada tem origem nos piroxênios muitas vezes

alterados para cloritas/sericita, assim como algum feldspato tingido em óxidos de ferro, e hidróxidos.

Nas rochas da Formação Hilário ocorrem segundo a orientação N40⁰/70⁰W e EW (REISCHEL, 1980). A composição mineral é variada. Pode incluir paragênese com sulfetos (Fe, Cu, Pb Zn e Ni), calcita, quartzo, fragmentos metamorfoseados das rochas encaixantes e hospedeiras, além de minerais de alteração. É provável que as estruturas sejam formadas não só por brechação das encaixantes, mas também parte do fluído cristalizado. Distinguem-se das rochas hospedeiras pela fina granulometria, cor esverdeada dos piroxênios, intenso faturamento com fraturas preenchidas em calcita, quartzo, sulfetos e outros minerais (Figura 20).

Figura 20– Fragmento do dique de piroxênio andesito referido.



Fonte: Acervo pessoal do autor, (maio, 2017).

Na área em estudo, MCR, as mineralizações afloravam em alguns trechos e em outros estiveram e estão cobertas por solos.

Descritas por Kaul & Reinheimer, (1974), as estruturas filonares foram encontradas com espessuras variáveis (0,10 a 0,50 m), oxidadas (até a profundidade variável de 1,5 a 3,5 m) pela ação da intempérie. Orientadas de modo geral, na direção N 60⁰-70⁰ W e EW e são formadas por quartzo, calcita, sericita em matriz de composição andesítico-piroxênio, subparalelas, mal distribuídas e com

fortes mergulhos para SW. Podem acontecer deslocamentos laterais por falhamentos nordeste. As mineralizações guardam certa zonalidade de composição, de modo que na medida em que estão mais afastadas do contato com o granito, aumentam a concentração de chumbo, zinco e níquel, diminuindo o ouro e aumentando a prata.

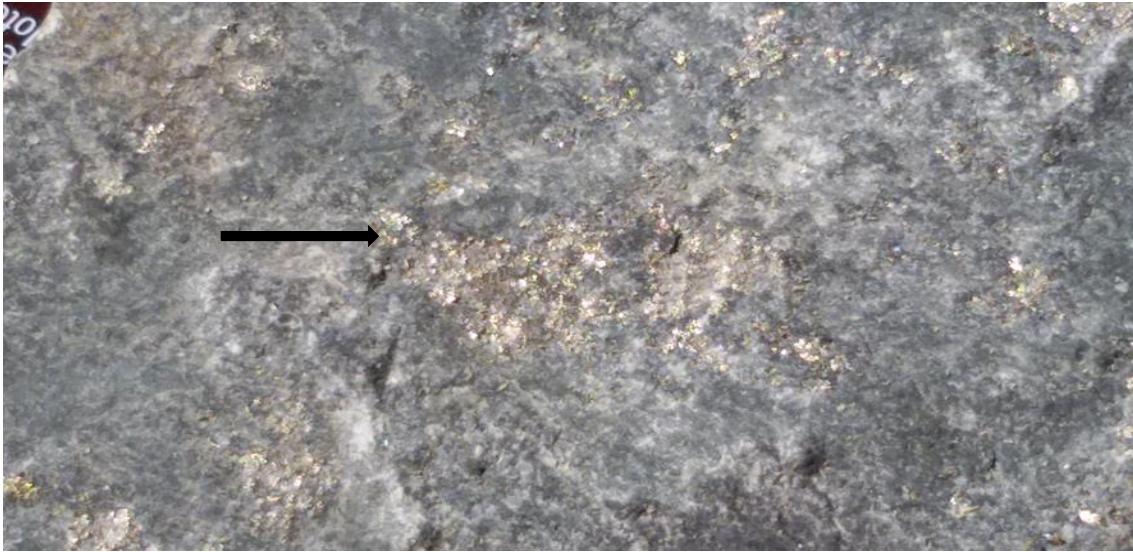
Os sulfetos, que formam mineralizações podem ter em sua composição, ferro (pirita, Figura 21), cobre (calcopirita/calcosina/covelita), chumbo (galena), zinco (blenda) e arsênio (arsenopirita, Figura 22). As mineralizações podem ocorrer preenchendo fraturas, cavidades resultante da brechação nas reativações da movimentação de blocos, e como massas disseminadas (mais raras) ou cristais isolados. As alterações para sulfatos e outros também são encontradas.

Figura 21 – Massa de cristais de pirita em carbonato/quartzo



Fonte: Acervo pessoal do autor (maio, 2017).

Figura 22 – Massa de arsenopirita finamente cristalizada em rocha mineralizada.



Fonte: Acervo pessoal do autor (junho, 2014).

Alguns sulfetos de cobre podem dar origem a outros minerais. A calcosina está frequentemente associada à calcantita (sulfato de cobre), (Figura 23).

Figura 23 – Amostra de calcosina acompanhada de calcantita



Fonte: Acervo pessoal do autor (junho, 2014).

A calcopirita, que ocorre em massas disformes (às vezes com a cor azulada/violeta) pode aparecer associada à malaquita (Figura 24).

Figura 24 – Filme de malaquita preenchendo fratura em filão.



Fonte: Acervo pessoal do autor (maio, 2017)

O ouro e a prata são os metais nobres mais importantes nas mineralizações da área MCR. A concentração em ouro, de acordo com Reischel, (1980), podem chegar até 5,0 g/T em alguns sítios como o da mina Vista Alegre, entretanto trabalhos mais recentes (MEXIAS et. al. 2007) dão conta de 1,5 g/T.

3 . O ESTADO DA ARTE

Atualmente os assuntos relacionados ao meio ambiente são preocupação de grande parte da população mundial. Muitos pesquisadores buscam analisar as atividades que possam estar relacionadas a riscos ambientais. Um olhar responsável exige muita atenção dos agentes controladores e executantes, ao ponto de não só procurar sustentabilidade para todas as atividades produtivas, mas restringir ao máximo as perdas de qualidade nos ambientes, ou desperdícios de matérias primas vitais. Um contexto com muito risco de maus resultados aparece com frequência na mineração.

Metais são acompanhados de ameaças de poluição e estão presentes na maioria do que é produzido no contemporâneo, causando prejuízos à biota. Aqueles metais que exigem mais atenção recebem como referência a designação de metais pesados e/ou metais tóxicos. A comunidade acadêmica se inclina para o estudo de processos que possam representar soluções para danos já causados.

3.1 Os Metais Pesados

3.1.1 Conceito

A designação “Metal Pesado” (MP) não é eficiente quando agrupa apenas elementos químicos de acordo com suas propriedades, como foi feito em um passado não muito distante. Hoje em dia, uma definição mais responsável e contemporânea inclui aspectos ambientais e toxicológicos; de armazenamento, tratamento, transporte e descarte inadequado (LIMA & MERÇON, 2011). Uma caracterização mais elaborada para os metais pesados é a que reúne informações

destas áreas, fazendo referência direta às propriedades adicionais como densidade; força catiônica; mobilidade; bioacumulação; biodisponibilidade e especiação, entre outras.

De acordo com a atividade biológica, os metais podem ser divididos em três grupos, a saber: metais essenciais, aqueles com participação nas funções orgânicas dos seres vivos; metais tóxicos, quando há prejuízo à saúde orgânica com sua introdução e metais eventuais que são encontrados em tecidos onde eles não têm função definida, ou aparecem ocasionalmente, podendo indicar algum mau funcionamento na biologia normal do organismo (BEVERIDGE *et al.*, 1997).

A expressão Metais Pesados não deve ser substituída pelas expressões Metais Traço e/ou Metais Tóxicos. Estes conceitos estão muito próximos na medida em que alguns metais podem ser integrantes nos três grupos, ao mesmo tempo, porém não significa que os termos possam ser empregados como sinônimos (LIMA & MERÇON, 2011). “Metal Traço” é aquele cuja concentração é da ordem de partes por bilhão (ppb) em massa, enquanto que “Metais Tóxicos” podem ser considerados todos aqueles que possuam propriedades tóxicas aos seres humanos ou outros organismos vivos, como por exemplo, o arsênio (As), um metaloide frequentemente incluído pelo conceito.

Independente da designação que recebam, os metais estão entre os contaminantes mais contundentes aos ambientes. Podem representar da mesma forma, uma ameaça potencial aos ecossistemas e a biodiversidade. A fonte de contaminação de solos, águas e o ar, que mais importância assume, depois da mineração, são a agricultura e o descarte incorreto do resíduo sólido urbano.

A literatura disponibiliza, de forma muito comum, a referência de MP para os elementos químicos cujas densidades sejam superiores a 5,0 g/cm³ e o Número Atômico superior a 20 (OLIVEIRA & MARTINS, 2011), quando acompanhados das propriedades com maior significado (especiação, mobilidade e bioacumulação). Evidentemente estas mesmas definições esclarecem que, quando são naturais em alguns ambientes, ou participam nos processos biológicos de construção das estruturas de nutrientes nos organismos, a concentração não deve ser elevada, pois neste caso passa a configurar intoxicação.

O presente estudo selecionou, para compor o conjunto de MP pesquisados nas relações de Complexação e Lixiviação em solos da área MCR, os seguintes elementos: Arsênio (As); Cobre (Cu); Chumbo (Pb); Mercúrio (Hg) e Zinco (Zn).

O Mercúrio (introduzido no meio pela via antrópica) é identificado em muitos pontos da superfície do distrito mineiro de Lavras do Sul, conforme comentam em seus trabalhos, Degrazia & Pestana (2008). Isto acontece em solos tanto quanto águas e sedimentos, e foi incluído no estudo, de início. Entretanto os trabalhos revelaram que as técnicas, métodos e equipamentos utilizados neste estudo não foram apropriados, o que resultou em falta de confiabilidade nos resultados. Assim, o estudo da participação do mercúrio deixou de ser feito.

3.1.2 Propriedades dos Metais Pesados

Entre as propriedades que os MP possuem algumas têm importância singular no compromisso com a preservação do meio ambiente. Entre elas distinguimos pela relevância, a mobilidade; a biodisponibilidade; a solubilidade; a especiação e a toxicidade, que foi abordada em separado, apesar daquelas propriedades guardarem íntima relação com o caráter toxicológico que acompanha os metais. De outro lado é importante que seja lembrado, que a simples presença de metais pesados por si só, não representa risco. É necessário que se considere que as propriedades dos contaminantes guardam forte dependência das condições físico-químicas e biológicas apresentadas pelo ambiente (pH, potencial redox, temperatura etc...) de acordo com Santana & Barroncas, (2007). Por outro lado existe um considerável interesse na compreensão das condições de associação dos MT/MP com a fase sólida em solos ou sedimentos. Em verdade o comportamento ambiental daqueles metais é criticamente dependente da forma química que as espécies podem assumir, influenciando sua mobilidade, biodisponibilidade, traduzindo-se em toxicidade (CHOQUE *et al.*,2013).

Muniz & Oliveira-Filho, (2006), estudaram o comportamento de metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e os efeitos sobre a saúde e o ambiente. Os pesquisadores afirmam que qualquer que seja o caminho, natural ou

antrópico, pelo qual os metais alcançam o solo ou as águas subterrâneas, sua composição é de pouca utilidade no entendimento da disponibilidade aos organismos. A maior ou menor mobilidade que possam ter os metais está na razão direta das propriedades que o meio (solo) confere. Os autores comentam que os diferentes graus de mobilidade, atividade e biodisponibilidade dos metais dependem de fatores tais como o pH, a temperatura, o potencial redox, CTC, a competição com outros metais de força iônica diversa e as ligações com ânions disponíveis na solução do solo. Em resumo, a disponibilidade depende da presença da espécie na solução de solo, enquanto a mobilidade se comporta de acordo com as propriedades deste solo (pH, temperatura, oxirredução e cinética das reações entre outras dependências).

Nascimento et al., (2010), realizaram experimento para avaliar a mobilidade do Zn e Pb proveniente de resíduos siderúrgicos, em um solo coletado no município de Juiz de Fora - MG. A pesquisa constou de lixiviação do solo, com água deionizada. As concentrações destes metais foram avaliadas por dosagem química no lixiviado. Os autores concluíram que o Pb não teve significativa mobilidade mesmo com concentrações mais altas. O Zn obteve maior mobilidade. Mesmo assim não foi observado nenhum sinal de toxicidade.

De outra forma, Oliveira & Marins, (2011) salientam que os teores de metais nos solos e sedimentos não são um indicativo de sua qualidade. Isto, contudo, não significa que os valores encontrados em análises químicas indiquem direta disponibilidade destes elementos, sendo necessário conhecer as formas de ocorrência no meio. Os pesquisadores chamam a atenção para o conteúdo de matéria orgânica que pode permitir trocas entre diferentes metais, motivados pela presença de outros (CTC-Capacidade de Troca Catiônica). Isto também pode ser motivo de controle, principalmente onde se tem cátions de Ca^{2+} e Na^+ (são redutores da toxicidade de Co, Ni, Zn em alguns organismos).

Zheng, S.; Zheng, X. & Chen, (2012), estudaram o comportamento de metais pesados (Cu, Pb, Cd e Zn) em solos roxos, artificialmente contaminados e submetidos à chuvas ácidas para apreciação de informações ligadas a lixiviação. O experimento foi conduzido em colunas e os percolados passaram por extração sequencial para determinar a extensão da lixiviação, bem como as transformações

das espécies químicas detectadas. Os pesquisadores concluíram que a lixiviação não possibilitou concentrações de Pb e Cd acima do limite de detecção, enquanto para Cu e Zn as concentrações do percolado foram pouco significativas. Os pesquisadores afirmaram ainda, que a chuva ácida favorece a lixiviação de solos roxos contaminados e faz com que as frações de MP se tornem mais lábeis, pelo aumento do pH.

3.1.2.1 (Eco) Toxicologia dos Metais Pesados

De acordo com César *et al.*, (2014), o termo Ecotoxicologia é uma referência ao ramo das ciências ambientais (Toxicologia) que estuda os efeitos nocivos provocados à biota, como resultado da exposição a agentes tóxicos. Nesta pesquisa foi feita uma revisão eco toxicológica de MP no solo e consta uma análise reflexiva de conceitos e metodologias como geodisponibilidade, bioacessibilidade e biodisponibilidade que contribuem para o entendimento dos efeitos nocivos das contaminações, quando o ambiente é submetido à contaminação. O aspecto tóxico que acompanha os MP é preocupação em diversos estudos.

Pedroso & Lima, (2001), são autores do trabalho “Ecotoxicologia do Cobre e seus Compostos”, parte da série de Cadernos de Referência Ambiental, v. 2, de Secretaria do estado da Bahia, onde relacionam as múltiplas participações do cobre em contaminações ambientais. Os autores afirmam que mesmo que as contaminações sejam naturais ou antropogênicas, elas causam danos à saúde de organismos, quando colocados em risco.

Na mesma série de trabalhos, Paolliello & Chasin, (2001), conceberam “Ecotoxicologia do Chumbo e seus Compostos”, onde de forma semelhante reúnem informações valiosas sobre os compostos de chumbo e as propriedades físico-químicas; as ocorrências, comportamento no meio ambiente; as formas tóxicas e os efeitos sobre a saúde dos organismos submetidos a concentrações superiores aos níveis de tolerância dos seres vivos. Já Muniz & Oliveira-filho, (2006), ao discutir a toxicologia do As e outros metais potencialmente perigosos, afirmaram que os efeitos tóxicos nos seres humanos estão associados a determinadas formas

orgânicas ou inorgânicas por eles formadas; pela quantidade (concentração) do metal no meio e pelo tempo que persiste a exposição.

O comportamento dos metais nos sistemas aquáticos é bastante complexo pois eles podem participar de uma grande quantidade de interações com outros componentes, modificando eventuais condições de equilíbrio no meio, de modo que as condições de existência das espécies fica ameaçada. Os elementos químicos potencialmente tóxicos se diferem dos demais pela sua tendência em formar ligações reversíveis com grande número de compostos, não contarem com a propriedade da biodegradação, portanto perfeitamente preparados para ocupar lugar nos ciclos geobioquímicos, onde a água tem um papel fundamental. De acordo com Guimarães, (2012), os metais adicionados aos sistemas fluviais, tanto por via natural como de modo antrópico, podem gerar alterações nas condições físicas, químicas e biológicas nos ecossistemas, devido as suas propriedades, causando problemas de ordem toxicológica que podem modificar as populações de organismos e por bioacumulação passarem a ser adicionado à cadeia trófica, chegar até o homem. Esta pesquisadora junta ainda às questões iniciais, a característica da persistência no ambiente, o que aumenta as chances da acumulação. Entre os principais papéis destrutíveis dos metais estão: a capacidade de modificarem a permeabilidade de membranas celulares; a geração de interferências na produção de ATP e inibição de enzimas das mais diversas obrigações nos organismos.

3.1.3 Contaminação por Metais Pesados

As ciências ambientais tem recebido atenção de muitos pesquisadores, e por isto é possível reunir inúmeros trabalhos, com os mais diversos enfoques e/ou abrangência, para as contaminações nos diversos ambientes terrestres, principalmente por MP ligados à mineração.

O equilíbrio químico de metais no solo pode indicar estabilidade na contaminação. Ele pode ser caracterizado pela dissolução, difusão, sorção e precipitação de MP. Por outro lado considere-se que as espécies solúveis, trocáveis

e não queladas destes metais representem as formas de maior mobilidade nas soluções de solo, interferindo na biodisponibilidade entre outras propriedades.

O crescimento da concentração de MP no solo e águas próximo de áreas onde ocorreram ou estão ocorrendo atividades de mineração, pode estar ligado a processos químicos e biológicos que controlam a solubilidade, disponibilidade e mobilidade destes metais (MUNIZ & OLIVEIRA-FILHO, 2006). Por outro lado é preciso antes conceituar o entendimento de contaminação que aqui é aplicado. De acordo com a Resolução CONAMA nº 420 de Dezembro de 2009, artigo 6º parágrafo V:

Contaminação: É a presença de substância(s) química(s) no ar, água ou solo, decorrente(s) de atividades antrópicas, em concentrações tais que restrinjam a utilização desse recurso ambiental para os usos atual ou pretendido, definidas com base em avaliação de risco à saúde humana, assim como aos bens a proteger, em cenário de exposição padronizado ou específico.

A qualidade de um solo deve ser obtida não só pela identificação das espécies químicas que possam estar presentes, mas também pela avaliação da disponibilidade destas para a biota. (OLIVEIRA & MARINS, 2011). Várias propriedades interferem na forma como os metais ficam retidos nos solos ou sedimentos. O pH e o potencial redox (Eh) são os mais importantes. Os diferentes e múltiplos pontos de exame das questões ambientais, decorrentes do crescimento do número de contaminações por MP, exigem uma tentativa de sistematização dos trabalhos, que facilite a localização das informações necessárias ao estudo.

Machado *et al.*, (2004) estudaram a contaminação de solos e os organismos vivos na cidade sede do município de Santo Amaro da Purificação-BA. O objetivo teria sido de coletar o maior número de informações multidisciplinares que colaborassem no desenvolvimento e execução de um projeto de remediação para a perigosa contaminação da área urbana, por particulados que emanaram das chaminés de uma empresa de metalurgia de chumbo, que operou durante anos, comprometendo vagarosamente a saúde de centenas de pessoas. A anomalia na concentração de chumbo, também ensaiadas por colunas, atingiu em amostras de solo, 13.000 ppm, bem próximo da superfície e em águas subterrâneas algo em torno de 200 ppb, acima do valor limite estabelecido para água potável (50 ppb). O

objetivo foi atingido e as informações formaram a base para um projeto de recuperação.

Já Sneddon *et al.*, (2006), realizaram experimentos com o objetivo de verificar a possibilidade de estabilizar uma contaminação por metais pesados (Pb, Zn e Cd) presentes em solos, em áreas de mineração de Pb na região de Nenthead em Cúmbria-UK, com o emprego da apatita contida na farinha de osso comercial (em razões equivalentes a 1:10 e 1:25 kg de solo). Eles explicaram como argumento, que a formação de fosfatos de metais, é bastante facilitada e estável (baixa solubilidade) sob as mais variadas condições ambientais (Eh e pH), interferindo na biodisponibilidade e impedindo a transferência para as águas de superfície e subsolo. Ainda neste estudo foi verificado que a apatita, nas cinzas de ossos, é bastante eficiente na retenção do As. Os pesquisadores concluíram através de um experimento de lixiviação em colunas, que ocorreu significativa diminuição na mobilidade dos metais observados (Pb, Zn e Cd), por um período de tempo. A imobilidade temporária do Zn e Cd e Pb pode estar relacionada aos mecanismos de complexação em superfície ou troca iônica.

Pierangeli *et al.*, (2007) afirmaram que os MP passam a produzir efeitos poluentes no ambiente, quando conseguem ultrapassar a capacidade de sorção dos coloides e nesta condição não é possível mantê-los imóveis.

A contribuição de Flores & Rubio (2010) se deu no sentido de reconhecer o impacto ambiental causado pelo movimento de metais pesados, das pilhas de rejeito e estéril na mineração de ouro em Rodalquilar, Almería, sudeste da Espanha. Lá, o minério foi tratado por cianetação, para recuperar o ouro contido. Durante 29 anos ininterruptos os rejeitos e o estéril foram empilhados descontroladamente, perto da cidade e sobre o aquífero livre de Playazo, num total aproximado de 1.500.000 t. Estes pesquisadores se utilizaram das técnicas de colunas de lixiviação, produzindo percolados filtrados em membranas de nitrocelulose em abertura de 0,45 μm , a partir do uso de água levemente mineralizada e água acidificada, com pH em torno de 1,0. Metais pesados (MP) foram detectados migrando para os solos do entorno da mina; para os sedimentos de corrente e as águas das drenagens que servem à região. Os estudos tiveram como objetivo determinar as características geoquímicas do ambiente impactado; a extensão ao redor dos depósitos alcançada pela

movimentação dos MP; os processos que controlariam a mobilidade dos contaminantes, especialmente o As, desde a barragem de rejeito, até as águas subterrâneas. Eles também examinaram o comportamento que a fase sólida impôs à mobilidade dos principais MP, através do estudo mineralógico nos rejeitos/estéreis e do potencial de transferência de massa entre as pilhas, do solo e das águas de subsolo, com interpretação de resultados obtidos, pelo programa *PHREEQC*. As concentrações totais de As, Fe, Mn e outros elementos foram usados na modelagem geoquímica. O contaminante que maior preocupação causou foi o arsênio (679,9 e 345,0 mg/Kg nos sedimentos). A presença deste metalóide nas águas foi explicada pela oxidação da arsenopirita e dessorção a partir da goetita/ferrohidrita e dissolução da jarosita. A conclusão mais importante a que chegaram os pesquisadores é de que o arsênio que contaminou sedimentos e água da drenagem tem como origem a ação da intempérie sobre os rejeitos.

3.1.3.1 A Contaminação em Lavras do Sul

Ao que se tem conhecimento, talvez pela maior publicidade, somente em 2006, Grazia & Pestana disponibilizaram um trabalho que realmente avaliou a contaminação antrópica de mercúrio, em águas e sedimentos de corrente, na região de Lavras do Sul. Neste trabalho os pesquisadores analisaram com profundidade pertinente a contaminação, decorrente da mineração de ouro na região, em especial nos locais onde operaram as unidades de beneficiamento de minério de ouro. Os autores concluíram e afirmaram, que de acordo com os limites de avaliação da CETESB (2001), as áreas onde se localizam os três mais importantes empreendimentos industriais de beneficiamento de minério de ouro, no passado, aconteceu um forte compromisso de valores de contaminação para intervenção agrícola por Cu e Hg, junto ao engenho da CRM, Engenho Chiappetta, e "Mina Cerro Rico". Neste último, adicionalmente, para As e Pb, e na CRM em As.

Os mesmos autores (GRAZIA & PESTANA, 2008), voltaram a estudar a região de forma mais completa, em um convênio entre a FEPAM/CPRM, agora incluindo outros MP, tais como As, Au, Cd, Hg, Ni, Pb e Zn nos solos, sedimentos e

águas de superfície, separando os resultados das amostras coletadas nas áreas graníticas, daquelas coletadas nas áreas andesíticas, em Lavras do Sul. Segundo Grazia e Pestana, foram detectadas contaminações em sedimentos e solos próximos às antigas e desativadas usinas de beneficiamento, quando compararam os resultados com os valores orientadores estabelecidos pela CETESB, (2005).

3.1.4 O Estudo da Contaminação na “Mina Cerro Rico”

Conforme se avaliou durante as discussões sobre os aspectos ligados a geologia no distrito de Lavras do Sul e na área “Mina Cerro Rico”, as mineralizações guardam as assembleias de metais, de origem hidrotermal, onde os sulfetos contém um significativo grupo de MP, com segura participação na contaminação. Os principais minerais de minério são a arsenopirita; a pirita; a calcopirita e seus próximos; a galena e seus próximos e os minerais de zinco como a blenda, hemimorfita etc...

Também já foi mencionado anteriormente, mas merece ser lembrado, que existem fortes suspeitas de que a contaminação é bastante ampla em distribuição superficial. As espécies metálicas responsáveis (ambientalmente comprometedoras) estão contidas nas pilhas de rejeitos e/ou estéril (na maior parte estão misturados por confusão). Há dois tipos de minérios rejeitados. A maior parte deles, que está disponível ao comprometimento com a degradação pela intempérie é oxidado (minério secundário) e em muitos casos pode ser observado que o processo já permitiu a extração natural do sulfeto e sua degradação junto ao solo. O minério do segundo tipo é o primário, sublocado no interior das pilhas e em início de oxidação (minério primário). Este último é um potencial contaminante e suscita as seguintes observações:

1) A degradação do minério, acumulado em grandes quantidades a céu aberto, ao longo dos diversos ciclos de mineração, pelos quais a área passou (num passado nem tanto remoto era possível encontrar minérios primários entre os escombros, ocasionalmente). Hoje quase só se encontram restos de minério oxidados. Pela facilidade de determinação do ouro contido, a preferência sempre foi pelo minério oxidado, uma vez que o mercúrio capturava o metal livre com facilidade. De outro modo, o minério deteriora rapidamente, quando submetido à intempérie;

2) O frequente revolvimento antrópico nas pilhas de rejeitos de minérios abandonados, expõe maiores quantidades de escombros/minério em superfície conforme se pode observar na Figura 25.

3) Operações de terraplanagem e terraplenagem nas coberturas da superfície provocam a dispersão dos rejeitos das pilhas, e o aumento das possibilidades de oxidação dos minérios.

Figura 25 Imagem de restos de blocos de minério/estéril dispersos em superfície da área “Mina Cerro Rico”



Fonte: Acervo pessoal, Vendrame, Z. B., (2016).

Muniz & Oliveira-filho, (2006) salientam que quando a atividade mineira de um projeto de extração e beneficiamento de metais possui longa duração, as cidades crescem à volta e ao final sempre restam comunidades com enormes problemas sociais, econômicos e ambientais. Assim está a cidade de Lavras do Sul, que nasceu às margens do rio Camaquã, onde começou pela exploração ouro de aluvião à princípio, e depois o ouro em filões ou veios, e nunca cuidou para que a riqueza se perpetuasse em realizações que trouxessem melhorias permanentes para a comunidade e seus ocupantes.

3.1.4.1 O Arsênio (As)

O Arsênio é um metalóide de massa específica maior que $5,0 \text{ g/cm}^3$, o que o coloca no mesmo parâmetro dos MP. Possui vasta dispersão na natureza ($1,5 \text{ mg/Kg}$), sendo mais comum como trióxido (As_2O_3). Quando sólido pode ser observado na cor cinza metálica (RODRIGUES & MALAFAIA, 2008). Associa-se a prata; cobalto; níquel e o ferro quando forma um sulfeto (arsenopirita- FeSAs ou FeAsS) comum em mineralizações hidrotermais.

Apenas modernamente passou a representar um perigoso agente contaminante. A forma inorgânica é a mais preocupante em termos de toxicidade. A ingestão desta, através da água, tem suscitado preocupante questão de saúde pública. Enquanto na forma metálica ou sulfeto, o arsênio é praticamente inerte, mas como gás é extremamente tóxico. Quando posto em contato com o sistema respiratório, seu efeito é letal e rapidamente sentido pelos organismos vivos.

O processo de oxidação da arsenopirita para a liberação do As é bastante complexo e ainda há falta de consenso na literatura (SILVA, 2016). No solo o processo de oxidação da arsenopirita pode produzir ácido sulfúrico, permitindo o rebaixamento do pH, alterações na solubilidade e no Eh. Participam do processo de decomposição dos cristais, microrganismos (oxidação bacteriana) que podem contribuir para a bioacumulação e biomagnificação [LIVESEY & GOLDBLATT ET AL. (1983), apud Andrade, (2007)]. Os óxidos de Fe e Al, potencial redox, pH, a quantidade e a espécie de argila presentes, bem como o Ca trocável e a competição oxianiónica são responsáveis por alguma retenção do As no solo.

3.1.5.2 O Cobre (Cu)

O Cobre, elemento que quando puro é metal marrom-avermelhado, tem densidade em torno de $8,92 \text{ g/cm}^3$. O metal está presente na biologia de organismos como elemento químico essencial. Ele se apresenta com frequência associado à outros metais para favorecer o crescimento em organismos, tanto em animais quanto em plantas. Na forma metálica é representado por Cu^0 , mas pode formar o íon cuproso (Cu^+), que é instável em solução aquosa e dissocia-se rapidamente em cúprico e elementar. O íon cúprico (Cu^{2+}) possui grande afinidade por ligantes

inorgânicos e compostos orgânicos, combinando-se rapidamente com ferro, manganês e alumínio.

A forma metálica quando submetida à umidade, forma sobre a superfície, um filme de cor esverdeada, amorfo, composto de hidróxicarbonatos e hidróxissulfatos. Na natureza pode aparecer na forma metálica, mas como minério aparece mais frequentemente associado ao enxofre (Sulfetos), ou com carbonatos e cloretos (PEDROSO & LIMA, 2001). A toxicidade acontece somente na ingestão de quantidades muito grandes, em curto espaço de tempo. Normalmente, nos seres humanos, antes do limite máximo, estes são acometidos de mal-estar, enjoos e outros sintomas que permitem diagnosticar a intoxicação.

Entre as mineralizações de cobre as mais importantes são a calcopirita, malaquita azurita e raramente a cuprita.

3.1.5.3 O Chumbo (Pb)

Na forma metálica natural tem cor cinza-azulada, é bastante maleável e de alta densidade (em torno de $11,4 \text{ g/cm}^3$). Conhecido há mais de 5000 anos, foi um dos primeiros metais utilizados pelos homens, em artefatos os mais variados. Conta-se que na Roma da antiguidade, o chumbo era acrescentado ao vinho para melhorar-lhe o sabor e a contaminação ao longo do tempo teria sido uma das causas da queda do Império (OLIVEIRA & PRADA, 2010). Por outro lado, é empregado nas proteções contra as radiações X e Gama. Sua principal fonte natural são os minerais de chumbo como a galena (sulfeto de chumbo), cerussita e anglesita, embora a reciclagem movimente grandes quantidades. A extração e produção por metalurgia, ainda se mantém como significativa atividade de mineração, comprometida sob o ponto de vista ambiental.

O chumbo acontece nos estados de valência +2 e +4, para compostos inorgânicos. O composto chumbo tetra-etila é orgânico e foi retirado dos aditivos da gasolina, com o evento do uso de álcool anidro. Ele é estável em ambiente terrestre, tanto quanto na água. Em ambientes aquáticos se prende com força aos sedimentos, e de forma tanto melhor quanto maior for o conteúdo de matéria orgânica. É resistente ao ataque dos ácidos clorídrico e sulfúrico, mas reage espetacularmente na presença do ácido nítrico. Forma variada quantidade de ligas

com outros metais. Algo em torno de 80% do emprego do metal acontece na fabricação de baterias (PAOLIELLO & CHASIN, 2001).

As contaminações por chumbo mais importantes acontecem a partir de ações antrópicas ocupacionais, ficando aquelas de origem natural (vulcanismo e atividade hidrotermal), como as pouco significativas. Para os solos os níveis naturais são menores de 30 ppm. Ocorrem ali, como deposições de vias aéreas, do descarte irregular de derivados e dos pesticidas. Sobre homens e animais, as contaminações causam danos ao sistema nervoso, hepático e reprodutor. Algumas anemias, cólicas, vômitos e perturbações de humor são os sintomas de intoxicação mais frequentes. Na área Mina Cerro Rico sabe-se que ocorrem em pelo menos três afloramentos, associados à prata e extensamente garimpados, ao sul da estrada.

3.1.5.4 O Zinco (Zn)

O zinco também está incluído entre os metais pesados (densidade de 7,14 g/cm³). É de cor cinza prata escura, mas pode ser encontrado como pó branco-azulado. Há relatos da identificação do metal na China, de 1330 a.C.. Peças foram localizadas na Palestina, entre 1000 e 1400 a.C.. Encontrado na natureza mais frequentemente como óxido (ZnO); sulfeto (ZnS); sulfato de zinco (ZnSO₄) e cloreto (ZnCl₂). O estado de oxidação mais importante é o cátion Zn⁺². Muito reativo, se combina facilmente com outros elementos para formar compostos insolúveis, que não são biodisponíveis. É como íon livre ou complexado à matéria orgânica que se dispõe nos solos, com *background* entre 10 e 300 mg.Kg⁻¹, de acordo com Borges Junior, (2008).

Quando em solução, o cátion se hidrolisa produzindo óxidos e hidróxidos insolúveis, guardados os limites de pH/Eh. O metal é obtido dos minerais, blenda (esfalerita), calamina e hemimorfita, onde se associa ao chumbo, prata, cobre e ferro, em sistemas hidrotermais (RODRIGUES, 2002) não é abundante na crosta terrestre, mas está presente em quase toda a parte. Particulado, ele pode ser colocado no ambiente em incêndios de florestas (na queima do carvão vegetal), na poeira de cidades pela perda da proteção de revestimento de chapas e vigas de aço e ferro, em grandes estruturas e na metalurgia de não ferrosos. O descarte irregular também contribuiu para levar o metal até drenagens. Empregado em cerâmicas,

adubos, indústria têxtil, proteção de madeiras e na purificação de água. Apenas 30% de todo o consumo é reciclado.

O zinco é essencial ao metabolismo de proteínas (síntese do DNA) nos seres vivos (FORTUNATO, 2009). Tem importante papel no bom funcionamento do sistema imunológico, na cicatrização e crescimento de organismos. Está nas carnes vermelhas e sua ingestão recomendada é de 12 a 15 mg/dia. As deficiências podem ser acompanhadas de perda de apetite, prejuízos no crescimento e lesões de pele. Não possui potencial tóxico, embora na forma de óxido e sulfetos seja recomendado muito cuidado. Em excesso, suprime a absorção de outros metais importantes ao bom funcionamento dos organismos, como por exemplo, ferro e cobre, onde inibe a formação de colesterol bom. Na toxicidade crônica parece estar associado à carcinogênese (SIMÕES, 2011). Ocorre na área MCR, mas em menor proporção.

Na área MCR o As está presente em um dos sulfetos portadores de ouro identificados como arsenopirita. Sua oxidação pela intempérie ou microrganismos libera o As na forma de arsenatos de Fe e Ca (BORBA e FIGUEREDO, 2004).

3.2 Os Solos

3.2.1 Entendendo o Solo

Bragato (2006) entende o solo como um sistema complexo que contém tanto materiais orgânicos quanto minerais; é habitado por diversas formas macro e microscópicas de organismos que catalisam várias reações importantes. A Matéria Orgânica (MO) contida inclui plantas vivas e em decomposição; compostos húmicos formados a partir de resíduos vegetais e animais. A Matéria Mineral (MM) é basicamente composta de fragmentos de rochas em decomposição; minerais os mais variados como os argilominerais, hidróxidos de Fe, Mn e Al, além de alguns óxidos. Já Barros *et al.*, (2010) descrevem o solo como um corpo vivo em que todos os seus processos e componentes estão equilibradamente interligados e dependentes. São vitais aos processos de manutenção da existência de uma biota saudável, com uma cadeia trófica completa e instalada para garantir continuidade das espécies. Entretanto, Ribeiro, (2013), considera o solo como substrato essencial na biosfera, integrando tanto a atmosfera como as águas. Sua importância está, segundo ele, na regularização do ciclo hidrológico; no papel condicionador da

qualidade e quantidade da água; em suas propriedades de transformação, filtragem e tampão. O solo não é apenas a base para 90% de todo o alimento humano e animal, mas também um meio para reprodução de organismos vivos, e especial agente de relevante valor cultural e social.

De acordo com Mantovani (2009), nas relações mantidas entre solos e MP, as propriedades mais significativas são a solubilidade; mobilidade; especiação e disponibilidade, já mencionada anteriormente neste trabalho. Atualmente são estas propriedades que auxiliam a ordenação do poder de risco de uma substância química ou elementar, bem como proporcionam ao solo uma condição de dinâmica muito importante.

O Artigo 3º da Resolução CONAMA nº 420/2009 estabelece a condição completa de proteção que deve ser conferida ao solo. Esta preocupação deve antes de tudo ter caráter preventivo, de modo a conferir-lhe funcionalidade e restauração das funções originais, para ser usado dentro de sua apropriada funcionalidade. Diz ele em seu parágrafo único:

São funções principais do solo:

- I - servir como meio básico para a sustentação da vida e de habitat para pessoas; animais; plantas e outros organismos vivos;*
- II - manter o ciclo da água e dos nutrientes;*
- III - servir como meio para a produção de alimentos e outros bens primários de consumo;*
- IV - agir como filtro natural, tampão e meio de adsorção, degradação e transformação de substâncias químicas e organismos;*
- V - proteger as águas superficiais e subterrâneas;*
- VI - servir como fonte de informação quanto ao patrimônio natural, histórico e cultural;*
- VII - constituir fonte de recursos minerais e*
- VIII - servir como meio básico para a ocupação territorial; práticas recreacionais e propiciar outros usos públicos e econômicos.*

O solo é o terceiro maior depósito de carbono no planeta, agindo assim sobre a contenção de indesejadas mudanças climáticas. Não finalmente, dele é exigido ainda, fazer a função de reator de reciclagem de materiais orgânicos e inorgânicos dos resíduos urbano e rurais.

3.2.2 A composição do Solo

De acordo com Oliveira & Marins, (2011), Os solos são constituídos por três principais fases:

- 1 - A fase sólida que reúne a matéria mineral e a matéria orgânica;
- 2 - A fase líquida (entendida como solução do solo) e
- 3 - A fase gasosa.

O solo é objeto de estudo há mais de quatrocentos anos, embora apenas nos últimos dois séculos ele esteja recebendo maior interesse do campo ambiental, em função da grande quantidade de notícias do andamento de processos de contaminação, e a crescente necessidade de alimentos. Eles são produto da associação entre a matéria mineral, representada por restos de rochas de diversos tamanhos e origens, e a matéria orgânica que inclui tanto organismos vivos quanto restos em decomposição. São meios porosos, contêm gases, água e por tal são considerados sistemas abertos, pois recebem alterações e interferência de inúmeras vias (inclusive antrópica). Distribuem-se por toda a superfície do planeta. Sua formação deriva do intemperismo, dos processos biológicos, geológicos e hidrológicos (SPOSITO, 1989) que acontecem com toda a matéria disponível.

3.2.2.1 A Contribuição Mineral

O material mineral se representa em sua maior parte como resultado da ação de processos de erosão (clima e biosfera) e intemperismo sobre outros solos, ou rochas. É o mesmo intemperismo que degrada tanto o MM ao ponto de separar elementos formadores de minerais, nos fragmentos na fração de menor granulometria.

O material mineral tem maior densidade. É formada por fragmentos de variados tamanhos e composições químicas. Vão desde fragmentos de rochas até minerais, ou fragmentos deles. A resistência ao desgaste é um dos fatores que regula o tempo de permanência do material mineral ainda assim definido. Alguns processos que contribuem com a formação da fração mineral do solo são considerados naturais. Em sua maioria eles são decorrência de processos erosivos e biológicos. Isto não significa que se deva excluir a relevância da participação direta ou indireta das atividades antrópicas, as quais podem se estender inclusive a

deposição de rejeitos diversos, ou ao contrário, sua subtração de determinados locais e transporte par outros sítios. O material mineral pode acompanhar o movimento de fluxos aquosos (arraste), em sistemas fluviais, por vários quilômetros. Tanto podem acumular-se às margens destes fluxos como nas planícies de inundação, como ao fundo das calhas, resultando assoreamento. O desgaste chega ao ponto da separação elementar, passando aí a confundir-se com demais componentes.

3.2.2.2 A Matéria Orgânica

Santos *et al.*, (2013) divide a matéria orgânica no solo em material fíbrico, quando são identificadas grandes quantidades de fibras vegetais: material hêmico quando o material orgânico se encontra em um estado intermediário, sendo ainda possível identificar algumas fibras, mas bastantes comprometidas pela deteriorização. Quando a Matéria orgânica atinge o estágio final de decomposição, aumenta a densidade, diminui a capacidade de retenção de umidade, ele é classificado como material sáprico.

As questões de produtividade de alimentos nos solos ainda são as mais importantes. Estas foram rapidamente associadas às características de possuir uma cor escura; forte cheiro azedo; fartura em umidade e frequentemente vir acompanhados de organismos tanto macro quanto microscópicos, vivos, bem como em diferentes etapas de decomposição. Deste modo, este material recebeu o nome de “humos”.

Já Meneses, (2008), considera como matéria orgânica a referência a todos os compostos que contém carbono orgânico presentes no solo, incluindo microrganismos vivos e mortos, em seus diversos estágios de decomposição.

Primo, Menezes & Silva (2011) referem-se à matéria orgânica contida no solo (MOS) como o grande reservatório de carbono da superfície dos terrenos. Muito mais que o material mineral, a MOS realiza a reciclagem de elementos químicos nutrientes, portanto é responsável pela fertilidade. Constitui material muito dinâmico em mobilidade e composição. Os teores de MOS podem variar de 5 a 50 g/kg do solo, mesmo nos horizontes minerais. De acordo com os autores, este material se constitui basicamente de organismos vivos e não vivos. A porção dita viva é aquela formada por raízes e organismos que habitam os solos. Podem chegar a 4% do

total. A porção não viva corresponde a todos os organismos perecidos, ou seja, em decomposição.

Abate (1998) focalizou atenção no estudo, na Matéria Orgânica, mais especificamente nas propriedades das SH obtidas em duas fontes diferentes, uma comercial e outra isolada dos sedimentos coletados no rio Tietê, em São Paulo. O processo de isolamento nos sedimentos foi executado de acordo com a sugestão da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (SISH). As duas amostras foram caracterizadas em paralelo, como afirma o pesquisador, através de análise de concentração elementar, absorção molecular no visível (E4/E6) e infravermelho e teor de cinzas. As propriedades de complexação dos Ácidos Húmicos com cátions de Cu, Pb, Cd e Zn foram estudadas por titulação potenciométrica, constatando a seguinte ordem de estabilidade para a concentração complexada (C_c): $C_c \text{ Pb} > C_c \text{ Cu} > C_c \text{ Cd} \approx C_c \text{ Zn}$.

3.2.2.2.1 As Substâncias Húmicas

Uma das principais formas de matéria orgânica distribuídas nos solos são as Substâncias Húmicas (SH) de acordo com Botero *et. al.*, (2006). A caracterização química das SH é motivada pelo intenso efeito sobre a produção agrícola e nas interações com os metais pesados (solubilidade e mobilidade) (CAMPOS, 2010). Uma maioria de pesquisadores aceita e faz referência às SH pela caracterização de Stevenson, 1994, de acordo com Menezes, (2008). Este estudioso entende que as SH são um grupo de compostos à base de carbono, gerados pela decomposição de resíduos orgânicos de natureza vegetal, animal, incluindo microrganismos, que sofrem ressíntese, dando origem à um material genericamente denominado “*humos*”. Abate, (1998), comenta que as SH são provenientes da decomposição da matéria orgânica natural, enquanto Oliveira, (2007), prefere salientar a capacidade complexante que afirma não estar diretamente ligada ao teor de carbono. Este autor afirma que são substâncias amorfas, escuras, repletas em funções orgânicas derivadas de grupos carboxílicos, fenólicos, enólicos, alcoólicos, quinonas e outros.

Com efeito, são várias as formas de caracterização ou definição com base em elementos químico-físicos, de gênese ou funcionalidade.

Primo, Menezes & Silva, (2011) reiteram que as SH são frações estáveis do material orgânico, sendo entendidas como resultado das transformações químicas,

físicas e biológicas dos restos de animais, vegetais e microrganismos, presentes nos solos e dependentes de considerações específicas sobre os locais de formação. Os pesquisadores salientam, no entanto, que os processos de humificação ainda não são totalmente entendidos, existindo dúvidas quanto às estruturas físico-químicas e de potencialidade na nutrição de vida vegetal.

São normalmente de coloração escura e portam incipiente cheiro característico de azedo, como já foi comentado. Embora as SH participem do solo em menor quantidade, elas são fonte de nutrientes (N, P e S) para as plantas (VENDRAME, *et al.*, 2013). Sua maior contribuição segundo o critério ambiental se traduz principalmente pela função de retenção de cátions metálicos com potencial para formarem uma contaminação. As SH também são encontradas em águas naturais, em turfas, sedimentos aquáticos, nos pântanos, corpos de água doce, bem como no esgoto urbano. Nestes compartimentos elas podem estar envolvidas em processos de retenção de íons (polieletrólitos) e no transporte e transformação de outras espécies químicas (POLLI *et al.*, 2012). De modo geral, é de sua natureza química, entre outras propriedades, influenciar na biodisponibilidade, no transporte e na migração de cátions no meio onde se encontram. Atributos supostamente provocados pelo pH, Eh e demais fatores. Sua característica heterogênea e complexa dificulta a modelação de moléculas polidifusas, com elevada massa molar, alto teor de grupos funcionais contendo O₂ na forma de carboxilas fenólicas e carbônicas.

As SHs apresentam preferencialmente tamanho coloidal e constituem 80 a 90% do carbono do solo, dependendo do uso e manejo com qual são lidados (SANTOS 2005). Para o fracionamento químico e separação dos constituintes o método mais empregado é aquele proposto pela Sociedade Internacional de Substancias Húmicas (IHSS), que sugere a utilização do NaOH, nas concentração de 0,1 ou 0,5 mol/L. Por este método, o rendimento pode chegar até 2/3 do total da matéria orgânica, quando usado na forma sequencial. Sua aplicação gera três frações diferentes, a diferentes pH's: Ácido Húmicos (AH); Ácidos Fúlvicos (AF) e Huminas (H) (SANTOS, 2005).

Um grupo de pesquisadores (DOBBSS *et al.*, 2009) realizou estudos de detalhamento sobre as SH da matéria orgânica. O trabalho incluiu a determinação das características estruturais, essencial ao entendimento do comportamento químico na superfície de solos altamente intemperizados. Os resultados permitiram

respostas para um grande número de questionamentos, entre eles que as características das SH dependem dos fatores de formação do solo e são bastante modificadas ao longo do tempo da permanência na superfície. Podem sofrer maior modificação, pela intensidade da atividade antrópica de ocupação. Adicionalmente, afirmaram os pesquisadores, as SH servem como um importante provedor do nitrogênio do solo, tendo os AF menor concentração de carbono e maior de oxigênio e grupos ácidos, além da capacidade de oxidação, grau de aromaticidade e maior hidrofobicidade.

Tessier, Campbell & Bisson, (1979), entenderam que os processos de separação e extração das SH deviam ser pouco agressivos para minimizar as alterações que a matéria orgânica sofre por ação de reagentes de forte poder dissociativo, como os ácidos e bases fortes.

Rosa, Rocha & Furlan, (2000), desenvolveram trabalhos de avaliação das técnicas de extração química. Estes autores afirmaram que a extração de SH dos solos não possuía uma metodologia oficialmente adotada, e neste trabalho fizeram a sugestão de que a primeira etapa deveria começar por estabelecer uma técnica de extração que não causasse interferências nas interpretações futuras, isto é, importante fator para o desenvolvimento de métodos analíticos de extração que satisfizessem um mínimo de alteração estrutural; que fossem executadas em curto intervalo de tempo, com elevado rendimento e que contivessem um mínimo de contaminantes. A SISH recomenda um procedimento com a base NaOH, à temperatura ambiente e na razão solo/extrator de 1:1 em massa/volume, e sob atmosfera de nitrogênio.

As SH podem ser fracionadas por procedimentos há muito conhecidos, sendo os processos tanto de natureza física como química (CUNHA *et al.*, 2007). O processo físico é considerado menos destrutivo e mais ligado a conservação das estruturas participantes da MO, sejam obtidos por diferenças de densidade ou granulometria (ou ainda a composição de ambos). Os processos químicos basicamente dividem a MO em Ácidos Húmicos (AH); Ácidos Fúlvicos (AF) e Huminas, onde as principais diferenças nas características físico-químicas dependem das condições do meio em que se encontram, onde são formadas (BOTERO *et al.*, 2006).

3.2.3 Os Atributos dos Solos

O reconhecimento de cada um dos atributos do solo serve ao estudo ambiental na medida em que permite reconhecer quais fatores podem estar prejudicando a produção de alimentos, finalidade primeira deste meio (CARNEIRO *et al.*, 2009). De outra forma, os atributos são o caminho para entender a dinâmica dos solos e atuar no sentido de preservar as prerrogativas mais importantes. Para tal, Carneiro *et al.*, (2009), subdividiram os atributos em físicos, químicos e biológicos, afirmando que estes argumentos de controle, devem sempre estar relacionados às condições de tempo e espaço. Os autores relacionaram sob o título de físicos a composição granulométrica; a mineralogia; textura; densidade, volume de poros e resistência à penetração. Como químicos eles elencaram o pH; Eh; a umidade; a quantidade total de carbono; a CTC e a concentração dos presentes. Mantovani (2009) e Oliveira & Marins, (2011), citaram como principais propriedades (ou atributos) dos solos, o pH; o potencial redox (Eh); a textura; a composição mineralógica (concentração de argilas e óxidos de Fe, Mn e Al); a Capacidade de Troca de Cátions (CTC); a umidade; a concentração de MO; a presença de microrganismos; a temperatura do ambiente e a capacidade de armazenamento de água. Um exemplo significativo da importância dos atributos dos solos está contido no trabalho de Mantovani, (2009), que estudou os efeitos da aplicação de calda bordalesa (sulfato de cobre e óxido de cálcio) na cultura da videira, para controle de doenças fungicas. O pesquisador conduziu cinco experimentos diferenciados para avaliar a influência que observou, acontece no crescimento vegetal, na carga de microrganismos presentes e nas propriedades químicas do solo. Ela observou que a capacidade máxima de adsorção de cobre foi proporcional ao teor de matéria orgânica, e variou com o pH, assim como a capacidade de troca catiônica (CTC). As mesmas conclusões chegou Félix, (2005).

A mesma relevância foi vista por Freitas *et al.* (2012) e (2014). Os autores salientaram que as alterações na cobertura vegetal e o uso do solo promovem mudanças na quantidade e qualidade dos atributos químicos e conseqüentemente na quantidade de carbono (MO), pH; acidez potencial, influenciando finalmente na capacidade de retenção de metais com as SH.

Para entender o comportamento, os mecanismos de transporte e especiação de metais no solo, entre outras coisas, é preciso conhecer e avaliar os atributos dos solos (CAMPOS, 2010). A importância do tema para as ciências ambientais do solo está na possibilidade de aperfeiçoar as ações de prevenção e reabilitação de áreas degradadas.

Menezes, (2008), observou que o uso da terra é um dos principais fatores que modificam os atributos químicos e físicos do solo. Ele verificou que a posição em que se instalam as lavouras na paisagem possuía importante papel na distribuição de materiais acrescentados às sequências de topo dos solos. Ele demonstrou que os teores de carbono em diferentes extratos de frações de matéria orgânica avaliadas, provenientes de solos de três diferentes tipos de lavouras, estão relacionados como atributos e assim classificados o pH; a participação qualitativa da matéria orgânica; o potencial redox (Eh); tipologia e a quantidade de argila e a presença de óxidos/hidróxidos. Há ainda quem reúna adicionalmente o regime hídrico; a capacidade de retenção de água e a posição do solo na geomorfologia do terreno (OLIVEIRA & MATIAZZO, 2001), além da distribuição granulométrica dos componentes minerais.

Por outro lado Cesar *et al.*, (2007), avaliaram o papel da granulometria dos componentes dos solos tropicais, através da toxicidade e biodisponibilidade de mercúrio em organismos (*Eisenia foetida*), que vivem neste ambiente. Em outro trabalho (CESAR *et al.*, 2008), aprofundaram os conhecimentos sobre a contaminação tóxica de metilmercúrio, zinco e cobre em solos de uma área de mineração de ouro abandonada em Minas Gerais, também com organismos vivos (*Eisenia andrei*), em distintas frações granulométricas dos solos coletados (75; 150; 180; 350 e 1700 μm). Os autores concluíram que existiu uma afinidade muito grande entre o tamanho das partículas e o da concentração dos metais. Isto pareceu significar uma direta concordância com o aumento de superfície específica nos grãos menores. Em relação à toxicidade para os organismos, estes absorveram Hg e Cu; a transposição do Zn; a absorção e bioacumulação muito maior nas frações mais finas.

É oportuno lembrar a colaboração de Bezerra; Takiyama; Bezerra, (2009), em que estudam as principais interações entre a MO e os minerais pesados eventualmente encontrados em corpos de águas contaminadas. Estes pesquisadores enfatizaram que os processos mais importantes são a adsorção de

MP; as reações de trocas iônicas e a complexação. O estudo acolheu observações dos comportamentos de Cu (II); Cd (II) e Pb (II) com a matéria orgânica de um ácido húmico comercial, sob diversas forças iônicas, e comparou com resultados das interações de MO de corpos de águas da Amazônia legal. Entre outros, os autores da pesquisa salientam: a capacidade de complexação da MO; a concentração dos cátions escolhidos (que são diretamente proporcionais). É provável que no solo aconteçam reações semelhantes. O Pb mostrou maior frequência e preferência nas reações de complexação

César *et al.*, (2014), afirmam que a presença e mesmo a distribuição de MO no ambiente, em geral está associada ao material de granulometria mais fina (aspecto textural e granulométrico) nos solos ou sedimentos, visto que a MO não forma complexos com partículas grosseiras.

3.2.3.1 A Complexação de Metais Pesados

O conhecimento de que os metais guardam forte intimidade com a MO está amplamente apresentado na literatura ambiental (BERTONCINI & MATTIAZZO, 1999; FÉLIX, 2005; CÉSAR, 2007; BEZERRA, TAKIYAMA & BEZERRA, 2009; AMERY, 2010; CAMPOS, 2010 E POLLI *et al.*, 2012 entre outros). Mesmo assim o tema não está esgotado. Ao contrário, ele continua despertando a curiosidade e o empenho de pesquisadores, que procuram entender as particularidades das reações nos processos de captura de MP pela matéria orgânica.

Dos atributos do solo, um dos mais importantes, em termos de comportamento nas contaminações ambientais por íons metálicos, é o processo de complexação, ou de outra forma, a quantidade e qualidade da MO. Neste processo as SH retêm, até determinado ponto (saturação), cátions livres (principalmente metálicos), em grupos funcionais, nos sítios carboxílicos e hidroxílicos, com relativa seletividade (BOTERO *et al.*, 2006).

A literatura aponta que peculiaridades e um grande número de variáveis, são os motivos pelos quais é difícil compreender as relações entre a MO e íons metálicos, nos corpos hídricos (BEZERRA, TAKIYAMA & BEZERRA, 2009), então estas mesmas razões devem valer para a complexação no solo. Com efeito, as interações entre a matéria orgânica e os MP (entendidas como um conjunto de reações químicas interdependentes) são influenciadas por uma diversidade de

fatores que vão desde as cargas iônicas das espécies até a diferente natureza dos complexadores. Isto tudo sem levar em conta que é possível referir-se inclusive às mudanças na solubilidade, especiação, transporte e migração, dentro do próprio meio.

Boa parte dos estudos das interações ente metais pesados e matéria orgânica, entre eles a complexação, tem como etapa preliminar, a extração das substâncias húmicas das soluções de solo. Neste sentido se faz importante lembrar que Rosa, Rocha & Furlan, (2000), trabalharam para estabelecer um condicionamento das melhores circunstâncias de execução deste processo. Eles separaram como determinante os seguintes parâmetros que influenciam a extração das SH, pela via alcalina na turfa: Tipo de extrator alcalino; a concentração do extrator; o tempo de extração; a temperatura; a razão entre a quantidade de turfa e o extrator e a melhor granulometria para eficiência da reação.

3.2.4 As Amostragens em Solos

A primeira etapa que merece atenção nos estudos com solos é a amostragem. Segundo a Embrapa, (2006), os erros cometidos nos processos de coleta das parcelas dos solos não podem ser corrigidos nas etapas posteriores, muito menos compensados nas análises realizadas. Assim de acordo com esta publicação, diversas condições devem ser previamente avaliadas e consideradas para que o processo de execução resulte em amostras representativas da parcela em estudo, de modo que sejam possíveis considerações mais precisas. A amostragem envolve a necessidade de avaliação prévia de uma lista de circunstâncias, condições, prazos, locais, épocas, equipamentos, ferramentas, mão de obra treinada e principalmente preservação de amostras e pontos de extração. Outra questão pertinente é as condições do clima, ao tempo da coleta, que interfere externamente na amostra, bem como internamente no material amostrado.

Nogueira, (2003), adverte que os principais cuidados devem estar voltados para a coleta, identificação, preparação e armazenamento, sejam amostras de sedimentos, água, ou solo. O processo de coleta deve atender sempre ao tipo de análise desejado, e os procedimentos devem ter total correção e representatividade. Para isto a amostragem pode ser pontual ou composta; simples ou múltipla e de

frequência dependente do tipo de avaliação. Sejam para MP de mineração; para uso na agricultura ou em terrenos de aterro sanitário.

Do Projeto CETESB-GTZ (1999) resultou na norma 6300- “Amostragem do Solo”, com base em normas e sugestões USEPA (1998,1999), dividida em três capítulos que acolheram desde as definições de objetivos pretendidos com a amostragem, passando pela avaliação de dados relacionados ao prévio reconhecimento da área; os tipos de informações desejadas quanto ao trabalho; representatividade; esquemas de amostragem; relação profundidade/objetivo; ferramentas de coleta, até a preparação adequada ao propósito, visando custos.

Camargo *et al.*, (2009), fazem referências criteriosas às operações de amostragem de solos segundo o destino mais insigne, a análise química. Este trabalho caracteriza quais cuidados são necessários, como devem ser tomados durante as coletas e abrange itens como o modo de operação; as ferramentas adequadas à coleta; as embalagens apropriadas; as descrições correspondentes, etc..., incluindo propostas adequadas de análises químicas relacionadas ao objetivo pretendido.

3.2.5 Lixiviação de solos

De modo geral se entendeu aqui como lixiviação, o processo pelo qual fluídos construídos à a partir das chuvas, permeiam as camadas de solos sobre as superfícies de terrenos que também são submetidos ao rigor da intempérie de temperaturas, ventos e fenômenos naturais que interferem no equilíbrio de um ambiente. Estes fenômenos, com alguma aproximação, podem ser reproduzidos para melhorar o entendimento que contribua não só na supressão, mas também na prevenção de danos ambientais. A reprodução deve seguir normas de reprodução para que a pesquisa melhor se aproxime dos acontecimentos no meio ambiente.

A norma brasileira, ABNT-NBR 10005, que regula o procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduo sólido entende por processo de lixiviação, aquele empregado para determinar a capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, submetido à dissolução por um agente extrator. O processo de lixiviação frequentemente faz uso da técnica de colunas verticais (à semelhança do que é mostrado na Figura nº 26), onde o meio é

transpassado geralmente por fluído extrator, pela força de seu próprio peso (verticalmente).

A lixiviação de soluções sólidas de múltiplas naturezas está amplamente empregada no estudo das contaminações ambientais por MP e aparece relatada em diversos trabalhos (BERTONCINI & MATTIAZZO, 1999; ALCÂNTARA & CAMARGO, 2001; OLIVEIRA, 2001; CUKROWSKA, GOVENDER & VILJOEN, 2004; FELIX, 2005; OLIVEIRA, 2005; SHAW, AL & MACQUARRIE, 2006; CÉSAR *et al.*, 2007 e 2008; KORF *et al.*, 2008; NASCIMENTO, 2010; SANTOS, 2011 e ZHENG, ZHENG & CHEN, 2012).

As soluções de sólidos com metais podem corresponder tanto a solos; rejeitos de beneficiamento; rejeitos de mineração; escória de metalurgia; material das pilhas de estéril; sedimentos de fundo de rios, quanto à lama de tratamento de esgotos urbanos. Alguns pesquisadores de solos, como Bertoncini e Mattiazzo (1999), não concordam que a técnica de lixiviação em coluna seja seguramente uma repetição simulada dos eventos de campo. De acordo com Bertoncini e Mattiazzo as colunas podem subestimar ou superestimar a mobilidade de metais, por exemplo, na medida em que pode acontecer o transporte via fluxo preferencial, principalmente quando a amostra de solo é do tipo “deformado”. (O solo é dito deformado quando ele é colocado no interior das colunas tentando simular a mesma densidade que possuía antes de sua coleta “*in-situ*”, mas com arranjo espacial das partículas diferente que o compuseram primitivamente). Já Flores & Rubio (2010) afirmam que as experiências em lixiviação por colunas, quando executadas em laboratório, permitem conclusões mais precisas, além de sofrerem menor interferência ou influências externas e desconhecidas, que podem induzir a um entendimento incompleto ou descaracterizado. A Figura 26, logo a seguir, mostra as colunas preenchidas com as amostras de solo matriz que foram lixiviadas dentro das orientações pertinentes.

Figura 26 – Colunas de lixiviação utilizadas para a obtenção do percolado avaliado, bem como os solos matriz e lixiviado.



Fonte : Acervo pessoal do autor (agosto,2015)

O processo de lixiviação tanto pode ser executado em laboratório, em condições bastante controladas, quanto em casas de vegetação, sempre simulando a ação de fluídos percolantes que passam através de um determinado meio contido nas colunas, e arrastam ou saturam em espécies químicas ou biológicas, conforme o objeto em estudo. O material pode ser colocado também em vasos (ANDRADE *et al.*, 2006), onde o fluxo normalmente é vertical descendente, seja por pressão ou apenas força da gravidade. Os percolantes coletados e o material das soluções sólidas são avaliados analiticamente para a determinação de concentrações, fornecendo dados para programas de interpretação matemática.

A condução de experimentos de lixiviação deve seguir propostas reguladoras, para as práticas, contribuindo de modo a regular a uniformização e reprodutibilidade nos processos. O Boletim 312/2004 da *OECD/OCDE* (*OECD Guidelines for the*

Testing of Chemicals-Leaching in Soil Columns) e a Norma D4874-95, aprovada em 2014, da *ASTM-International* (Standard Test Method for Leaching Solid Material in Column Apparatus)

Andrade *et al.*, (2006), realizaram experimento em casa de vegetação para definir as formas e a disponibilidade dos MP, empregando plantas como indicadoras, em amostras de solos das áreas de mineração e metalurgia de Pb, no município de Adrianópolis-PR. Neste trabalho foram testados quatro diferentes métodos de extração (o DTPA-TEA pH de 7,3; o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ na concentração de 0,5 mol/L; o método que utiliza o HNO_3 nas concentrações de 0,5 mol/L, 1,0 mol/L e 4,0 mol/L, e finalmente a água régia. Tanto as amostras de solo quanto as de massas verdes secas foram digeridas em forno de microondas pelo método SW 846 – 3051^a (USEPA, 2007) e analisados por ICP – AES. Nas condições em que foram executados os estudos ficou evidente que as extrações nítricas são mais eficientes, principalmente para o Pb e o Zn, e que o extrator com princípio de quelação não favoreceu a disponibilidade dos metais para as plantas.

3.3 As Determinações Analíticas de Metais Pesados

Com frequência os solos são o objeto central do estudo de contaminações, pelas razões já discutidas. Deste modo a pesquisa inicia com a busca pelo reconhecimento das possibilidades de que uma determinada substância química, considerada tóxica, esteja participando das relações entre organismos e entre organismos e o ambiente, em desequilíbrio com a natureza normal do local (LACERDA, 1996). Assim é necessário determinar quais são as substâncias e em que quantidade elas sobrecarregam a capacidade de recuperação do meio sem colocar em risco a integridade dos organismos envolvidos.

Também aqui, numerosos trabalhos na área da pesquisa ambiental trazem com riqueza de detalhes as principais ferramentas e técnicas para o reconhecimento da dimensão das contaminações e seu peso para os ecossistemas. Trata-se, em primeira instância, da Química Analítica voltada aos MP e suas várias possibilidades de colaboração, oferecendo múltiplas vias de determinação da concentração daqueles metais, bem como os inúmeros instrumentos/equipamentos que de maneira direta e/ou indireta, contribuem para o estudo, na medida em que evoluem as necessidades.

Os critérios para analisar a poluição de solos contaminados baseavam-se geralmente em quantidades totais dos MP (KUMMER, 2011). O teor total, entretanto não é característica que possa expressar a disponibilidade destes, para plantas e organismos e configure base segura para afirmação de uma suposta contaminação. A distribuição de MP nos diferentes compartimentos de adsorção de partículas no solo pode ser usada para estimar a biodisponibilidade e contaminações no meio ambiente.

3.3.1 Técnicas Analíticas para Estudo de Solos/ Sedimentos

A literatura específica para a avaliação qualiquantitativas de espécies químicas presentes em solos e sedimentos que permitam reconhecer-lhes as contribuições de risco ao conjunto ambiental, está repleta de exemplos com as mais diversas formas de avaliação, seguindo avanços tecnológicos ou sendo executadas com meios mais modestos em função das necessidades de reconhecimento ou o objetivo pretendido (MACHADO *et. al.*, 2004; CUKROWSKA; GOVENDER; VILJOEN, 2004; FELIX, 2005; GRAZIA e PESTANA, 2006; POLLI *et. al.*, 2012 e SILVA, 2015). Pertinentes ao caso em estudo (solos contaminados com MP) foram separados trabalhos como o de Milagres *et al.*, (2007), que realizaram um estudo comparativo entre a espectrofotometria de absorção atômica (EAA) e a espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP), na determinação de metais em solo. Estes autores observaram a precisão, a reprodutibilidade e a magnitude dos teores de micronutrientes (Fe, Zn, Cu e Mn) extraídos por Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA-TEA, assim como a seleção criteriosa dos comprimentos de onda que apresentassem menores interferências espectrais do ICP. Os resultados obtidos tanto por ICP quanto por EAA foram precisos e reprodutíveis para as dosagens de Zn e Cu. Os métodos aplicados diferiram estatisticamente pelo teste de identidade aplicado, nas dosagens daqueles elementos, quando utilizado Mehlich-1 Mehlich-3 e DTPA-TEA, causando comprometimento na comparação dos resultados de ICP, tomando por base os níveis críticos gerados a partir do EAA.

Por outro lado, Baroni Jr, Barbosa & Santos, (2010), que avaliaram a determinação de metais por Espectrometria de Absorção Atômica em amostras de águas, sedimentos e solos. Os pesquisadores estudaram extrações e separações

diferenciadas para vários tipos de espectrometrias (FAAS; forno de grafite; geração de hidretos e vaporização a frio) em múltiplos processos de abertura e decomposição (aquecimento com ácidos fortes e bases, em frasco abertos; aquecimento por micro-ondas na presença de ácidos; ignição segundo alta temperatura, na presença de ar ou O₂ e fusão em meios salinos fundidos). Este estudo indica que a espectrometria de absorção atômica, combinada com adequados sistemas de digestão pode ser empregada para uma grande diversidade de amostras, com as vantagens que podem compensar o custo da análise em relação ao limite de detecção.

Donagema *et al.*,(2011), elaboraram o Manual de Métodos de Análises de Solos, editado pela EMBRAPA-Solos, em que reúnem as análises física, química (pH; carbono orgânico; CTC; H extraível) e a análise mineralógica de solos. O trabalho bastante completo neste sentido resultou em múltiplas práticas de laboratório, como a preparação de amostras para as análises químicas de concentração elementar, que podem ser executados por diferentes equipamentos.

A titulometria potenciométrica é uma das técnicas de avaliação das interações que podem ocorrer entre as substâncias húmicas, em particular para o caso em estudo, os ácidos húmicos e fúlvicos. Ainda não muito bem dominada, por deixar sem respostas algumas perguntas, ela foi empregada por cientistas que buscam aumentar os conhecimentos, tais como Richie e Perdure, (2003), que avaliaram quatorze padrões de materiais orgânicos, alguns fornecidos pela IHSS e outros obtidos adicionalmente para verificar as propriedades ácido-base, empregando NaCl 0,1M em grupos carboxílicos e fenólicos, para obter as estimativas curvas potenciométricas em atmosfera de nitrogênio. Estes mesmos autores afirmam que a ausência de pontos de inflexão distintos nas curvas potenciométricas para SH acontece pela ampla superposição de vários valores de pKa [$pKa = -\log Ka$, (constante de acidez)] que possuem os vários grupos participantes das SH. Ammar, Al-Mutiri; Abdalla, (2011) também utilizaram as técnicas de titulação potenciométrica para estudar o comportamento de complexos formados pela mistura de Adenina-Ni e Aminoácidos-Ni, determinando-lhes as constantes de estabilidade. Eles obtiveram curvas potenciométricas de desenho sigmoíde, o mesmo acontecendo com outros complexos na presença do níquel (Ni²⁺). Polli *et al.*,(2012), concentraram a sua

atenção testando pela via eletroquímica (Potenciometria e Condutivimetria) as interações entre de íons metálicos (Pb) e os ácidos húmicos extraídos das substâncias húmicas da Matéria Orgânica (MO). Concluíram que a concentração de íons metálicos é diretamente proporcional à quantidade de MO nos solos.

3.4 A Modelagem Hidrogeoquímica

O modo como o metal está presente na água é chamado de espécie química e o processo que estabelece em que forma ele se encontra é conhecido como especiação química, sendo dependente de fatores físico-químicos e biológicos; salinidade; pH; Eh; concentração e características dos ligantes (complexos aniônicos) (SANTIAGO, 2010).

Butler, Ranville & Ross, 2008, utilizaram do recurso da modelagem geoquímica para avaliar o comprometimento de uma drenagem ácida de mina, com partículas metálicas (Zn, Cu, Fe e Mn) na coluna de água, em North Fork Clear Creek, no estado do Colorado-USA. A drenagem foi escolhida pelo comprometimento marginal, ao longo de boa parte do curso de água, enquanto a modelagem (*MINTEQ-Visual*) foi escolhida para auxiliar na previsão e confirmações de quais os processos estavam em curso naquele ambiente, que os pesquisadores entenderam ser de grande complexidade as informações concorrentes, já que se tratava de uma região onde nevascas, tempestades e degelo interferiam na continuidade da contaminação. A modelação permitiu que concluíssem que a diluição e concentração sazonal era óbvia, assim como as modificações de pH, força iônica, alcalinidade. Outros resultados deste estudo esclareceram que processos diferentes ocorrem com metais, dependendo da condição hidrológica que pode aumentar a complexidade do entendimento de transporte/destino de metais em drenagem ácida, de modo que um único modelo representação precisa.

Warrender *et al.*, (2012), aplicaram a técnica de modelagem geoquímica em dados dos aterros de alguns poços de mineração (Valmy), em uma mina de ouro extinta (Getchell Trend) em Turquoise Ridge, Nevada, USA. Os aterros aplicados continham restos de estéril, das pilhas de descarte de minério e rochas encaixantes, utilizados com a intenção de evitar risco de acidentes e acúmulo de águas que

pudessem acidificar e drenar MP para os lençóis subterrâneos. O exercício servia para prever as concentrações de solutos que poderiam emanar dos aterros nos poços e impactar águas subterrâneas, através de infiltração. Os resultados serviram ao final, também para definir uma cobertura impermeabilizante, de modo a evitar que as águas de superfície infiltrassem e removesses os solutos contaminantes para as águas subterrâneas. Estudos de reatividade química foram executados em laboratório, por colunas de lixiviação, em células de teste de umidade (HCTs), que simulam forte e acelerado envelhecimento por alternância de períodos secos e úmidos. Foram utilizadas diferentes propostas de soluções químicas para a lixiviação, com o objetivo de alcançar uma combinação que possa ir dos laboratórios para as condições de campo, bem como fornecer parâmetros para alimentar de dados a simulação de modelos geoquímicos. A Modelagem Geoquímica (MG) empregou a ferramenta de software *PHREEQC*, [desenvolvida pelo Serviço Geológico norte americano (USGS)]. A solução infiltrante (percolante) simulada foi composta com mistura de água e cargas de massas das diferentes litologias encontradas nos aterros dos poços. Estas soluções foram aplicadas obedecendo aos diferentes escoamentos nos cenários de precipitação média anual, em 1%; 5%; 10%; 50% e 100% do valor total de infiltração que poderiam chegar às águas subterrâneas. Os resultados da modelação demonstraram que o impacto provocado pela erosão nos aterros dos poços, que atingia as águas de subsolo subjacentes era, em sua maior parte, dependente das soluções que escoavam entre os materiais dos aterros dos poços. Em geral, as alterações (impacto químico) já eram sentidas antes do escoamento chegar aos 10% da média pluviométrica anual. Para um cenário de 100%, os resultados eram caracteristicamente carregados por altas concentrações de arsênio, selênio, sulfato e manganês. A solução proposta foi a de recobrir os aterros dos poços com uma camada de material aluvionar, de espessura tal que fosse recuperada a topografia original dos terrenos.

O aplicativo *PHREEQC* (PARKHURST, 1995) foi desenvolvido para auxiliar no entendimento das relações de águas subterrâneas em movimento e as mineralogias das rochas do meio onde circulam. Emprega como fundamento a possibilidade de simulação de várias reações químicas e seu equilíbrio. Foi escrito na versão 2^o já em linguagem C e dispõe da possibilidade de contar com a plataforma Windows para uma interface gráfica. Utiliza banco de dados próprio (*llnl.dat*), mas pode ter auxílio de outros como o *MINTEQ*, projetados para executar

grande variedade de cálculos geoquímicos. Entre eles destacamos os que se referem à especiação e índice de saturação.

3.5 A Reabilitação em Áreas Contaminadas

As soluções para problemas ambientais de contaminação por MP, normalmente demandam estudos tecnológicos que tanto estado quanto empresas privadas são responsáveis por financiar, seja por exigência legal, ou por cobrança social. As tecnologias empregadas para tal finalidade têm como objetivo a recuperação das áreas degradadas, devolvendo às populações do meio, na medida da forma de ocupação, em semelhantes condições ao tempo daqueles locais, as mesmas condições que precederam o dano causado. O caso de maior repercussão, por exemplo, está sendo o rompimento das barragens de rejeitos da Samarco, controlada pelo consórcio Vale-BHP Billinton. Embora o consórcio tenha afirmado que os 50 milhões de m³ de lama não fossem de material tóxico, os laudos solicitados pelo Ministério Público à Tommasi Analítica Ltda., (2015), conhecidos em dezembro de 2015, informam a presença de As, Ba, Pb, Ni e Zn, em águas superficiais, acima dos valores permitidos para a legislação CONAMA para águas subterrâneas. A lama seguiu pelo rio Doce e alcançou o litoral, afetando inúmeras cidades ao longo do trajeto. A literatura ambiental possui vários outros casos de contaminação por acidentes com mineração e entre eles podem-se apresentar os que se seguem:

Sneddon et al., (2006) realizaram um estudo para utilizar a farinha de osso comercial, na imobilização de metais (Pb, Zn e Cd) em uma contaminação por rejeitos de mineração, disposto diretamente sobre o solo, em uma antiga mina de chumbo, localizada em Nenthead, Cumbria-UK. Os pesquisadores concluíram que em razão da complexidade das reações que ocorrem no solo e das pequenas quantidades de metais sequestrados com a formação de fosfatos com baixa solubilidade, que tal proposta não possuía viabilidade.

Santos & Rodella, (2007) estudaram a reabilitação de solos contaminados com MP (Zn, Cu, Mn, Pb e B) através da fitorremediação associada ou não a amenizantes de solos, com a intenção de extrair, sequestrar e/ou reduzir a toxicidade destes poluentes. Acreditaram que esta técnica era efetiva, não destrutiva

e economicamente viável para a remediação de áreas contaminadas. O trabalho foi conduzido em casa de vegetação e o rendimento não alcançou índices desejáveis.

Melo (2009) preocupado com o crescente acúmulo de arsênio (As) em corpos de água e solos, na forma de contaminação, junto a populações humanas e animais, com risco de introdução nas cadeias alimentares dos locais contaminados, propôs estudar comportamento da biodisponibilidade do metaloide frente a diferentes extratores, bem como avaliou a participação de fósforo (P) na disponibilidade para as plantas na produção de biomassa e remoção de As em água e solos. Os trabalhos foram executados em casa de vegetação para eliminar ao máximo a interferência externa. Os resultados indicaram que aumentos na concentração de As nas soluções nutritivas das plantas provocando a redução na produção de matéria seca de raízes e partes aéreas da mamona, mas não causando severos sintomas de intoxicação da planta. As plantas não exibiram características de fitoextratoras, mas significativo potencial para fitoestabilizadoras em áreas contaminadas.

Pode um rio recuperar-se naturalmente e a si mesmo, de uma contaminação por metais pesados? Esta é a pergunta que fizeram e respondem More & Langner, (2012) ao estudar a diminuição natural na concentração em MP no rio Clark Fork localizado no estado de Montana-USA. Eles desenvolveram um trabalho de avaliação da recuperação “Natural” de uma drenagem de grande porte, no oeste do estado de Montana-USA, contaminada por altas concentrações de metais como As, Cd, Cu, Pb e Zn, da qual dispunham informações e resultados analíticos de 20 anos de acompanhamento geoquímico com amostras de sedimentos do leito do Clark Fork River. A mineração e metalurgia na fonte de contaminação teriam iniciado por volta do ano de 1864, tendo ficado mais forte durante os anos 1900. As contaminações atingiram uma longa faixa de solos nas margens do rio, para onde em 2008 foi produzido e colocado em prática um projeto de recuperação, tanto para o rio como para as margens, objetivando que as contaminações atingissem níveis menores, tanto nos solos quanto nos sedimentos, às metas do projeto de restauração, em níveis guiados pela administração do Estado.

Os resultados obtidos do acompanhamento por 20 anos permitiram uma projeção para o prazo de 200 anos na recuperação espontânea dos primeiros 35 km de extensão do rio. A recuperação deveria variar em tempo, de metal para metal, de modo que dependeria ainda, de eventuais aportes decorrentes de atividades antrópicas.

4 – MATERIAL E METODOLOGIAS

A escolha da área “Mina Cerro Rico” se justificou por: grande número de pilhas de estéril e rejeitos de mineração, com significativas quantidades destes materiais já dispersos na superfície; confirmada presença de metais pesados nos minérios e estéril, completamente oxidados (forma iônica, livres); aumento na ocupação da área com trabalhadores rurais que moram no local e tiram sustento paralelo bem como utilizam a água do local; destinação agropecuária mais intensa e facilidades de acesso e deslocamento na área.

O estudo da contaminação do solo, na área Mina Cerro Rico seguiu duas linhas de pesquisa. Na Primeira parte se procurou determinar as informações sobre o processo de complexação entre a matéria orgânica do solo e os metais pesados, tendo por base a utilização das técnicas de análise por titulometria potenciométrica. Na segunda parte o objetivo foi melhorar a compreensão particular ao meio, do processo de lixiviação pelas águas da chuva, combinadas com a degradação provocada pela intempérie, que pode mobilizar os metais pesados e carregá-los para as drenagens, dando maior dimensão à contaminação existente. Paralelamente também foram empregadas análises de solo por espectrometria de fluorescência de raios-X para fornecer panorama preliminar da composição dos solos.

Os resultados analíticos obtidos por ICP-OES dos percolados alimentaram um programa de hidrogeoquímica denominado PHREEQC.

4.1 Atividades de Campo

4.1.1 Reconhecimento da área MCR

O reconhecimento da área MCR, feito em diversos caminhamentos. Esta foi a atividade que marcou o início das tarefas de campo e teve como finalidade coletar as mais diferentes informações, necessárias ao estudo, com atenção especial ao grau de comprometimento pelo qual passou a área. Foi possível identificar pelo

menos três ambientes diferenciados, sobre a superfície da área, assim distribuídos: 25 hectares já modificados por trabalhos de preparação do solo para dar lugar a lavouras e/ou pastagens; outros 15 hectares, que constituem superfície um pouco mais preservada, que ainda mostram pilhas de rejeitos e escavações abertas, em um terreno bastante inclinado, e finalmente uns poucos hectares (07 a 10) restantes, representados por “ilhas” de mata preservada, dentro dos espaços das lavouras. Estes espaços de vegetação, que podem ser definidos como coberturas por mata de galeria e acompanham as drenagens. Todos estes detalhes podem ser observados nas Figuras 27 e 28 e 29.

Figura 27 – Imagem do acesso principal à área Mina Cerro Rico, com ponto de vista no sentido sul para o norte.



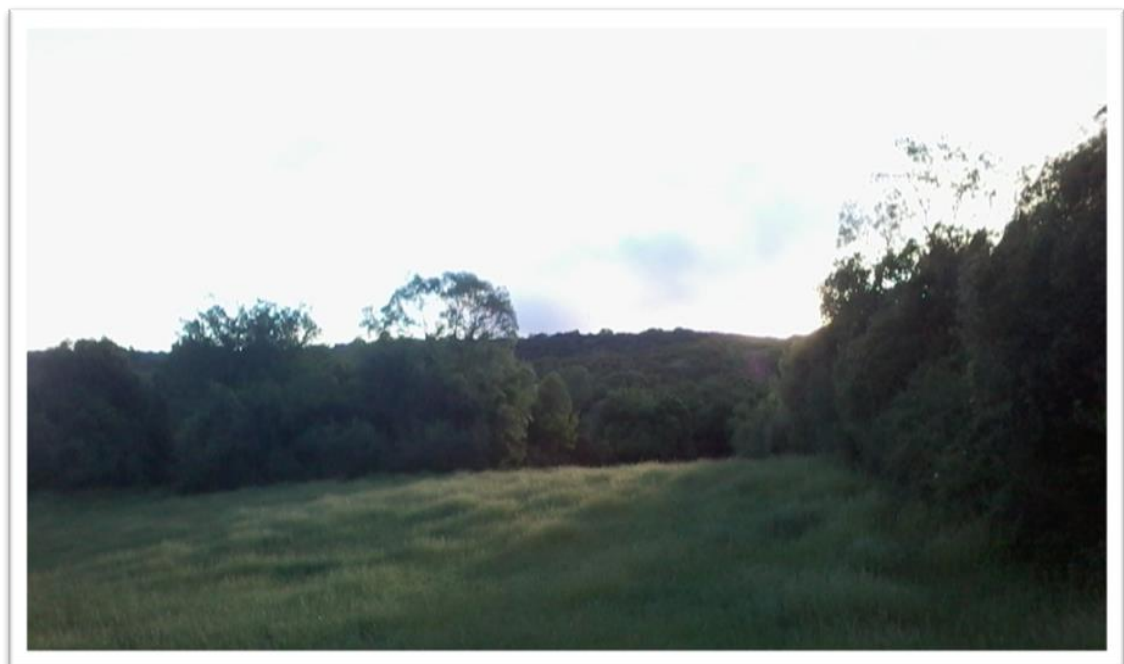
Fonte: Acervo pessoal do autor (julho, 2015)

Figura 28 – Imagem de vista interna da área, da estrada mostrada na figura anterior, tomada segundo o sentido de leste para oeste. Parte da superfície já modificada para a produção agropastoril.



Fonte: Acervo pessoal do autor (abril, 2016)

Figura 29 – Imagem da vista interna da área, tomada da estrada mostrada na imagem da figura 25, fotografada de oeste para leste, mostrando o contraste entre trecho com lavoura e acima terrenos de vegetação arbustiva preservada.



Fonte: Acervo pessoal do autor (maio,2016).

Esta etapa do trabalho contou também com diversas medidas do pH das águas da chuva e das drenagens, durante os meses de maio até meados de agosto de 2014/2015.

As águas da chuva foram coletadas em medidor plástico para pluviometria, lavado com água ultrapura, obtida por osmose reversa. As medidas de acidez foram feitas com papel fita, *MACHEREY-NAGEL*, referência 92-10, com confirmação posterior (por amostragem), empregando o pHmetro da *Hanna Instruments*, modelo *HI- 223*. Os valores obtidos para o pH estiveram próximos à cinco ($\text{pH} \approx 5,0$).

O reconhecimento serviu também ao propósito de verificar a possibilidade de realizar a delimitação entre áreas mais e menos comprometidas, de tal forma que pudesse servir à orientação da coleta de amostras de solo e o dimensionamento de um comprometimento ambiental. Este trabalho resultou na possibilidade de confirmar que, mesmo onde se haviam instaladas lavouras, os solos continham fragmentos de rejeitos das pilhas, aflorantes nos espaços entre as plantas, e leves depressões no piso que poderiam ter se formado por acomodação de material em escavações antigas. Outro aspecto importante foi observado quanto ao estágio pouco avançado da oxidação de rejeitos com fracas mineralizações.

4.1.2 Amostragens de Solos

As amostragens de solos foram realizadas durante três períodos diferentes. Serviram ao estudo das interações das substâncias húmicas (SH) e os metais pesados (MP); para espectroscopia por XRF e à lixiviação de solos em colunas com suas respectivas análises química/modelamento. Foram cinco amostras de solos destinadas ao estudo das substâncias húmicas e quatro (em triplicata) para as avaliações do processo de lixiviação. Adicionalmente outras doze amostras de solo foram coletadas para estudos paralelos, sobre deformação.

4.1.2.1 Solos/ Substâncias Húmicas

As amostras destinadas ao estudo da complexação foram designadas pela sigla **CRIR-** e coletadas entre agosto e outubro de 2013, em dias secos e com temperaturas em torno de 20/27⁰C. Todas foram encaminhadas ao laboratório de química da Universidade Federal do Pampa - Unipampa. Cada uma delas foi referenciada pela utilização de um GPS Garmin, modelo *Etrex*, Vista C, referido ao Córrego Alegre. Elas estão localizadas no mapa base da Figura 32.

O processo de coleta constituiu-se em uma remoção inicial dos dejetos que estavam sobre a superfície no ponto de coleta; a demarcação de um quadrado de 0,15 m de lado sobre a superfície livre e a extração do pasto. O solo foi então escavado até uma profundidade de 0,15/0,20 m. As amostras foram cavadas e coletadas com pá plástica e colocadas em sacos plásticos duplos (15X25 cm) sem cata preferencial. Em sequencia foram feitos os procedimentos de descrição e identificação das amostras. A massa de solo coletada foi de aproximadamente 2,5 Kg por amostra e elas foram imediatamente acondicionadas em caixas de isopor para transporte até o laboratório de química do Campus de Caçapava do Sul da Unipampa.

4.1.2.2 Solos / Lixiviação

A ferramenta utilizada para a coleta das amostras, o trado (Figura 30), passou por testes em setembro de 2014. Todas as amostras coletadas foram referenciadas utilizando o GPS anteriormente citado, sendo as estações (pontos de coleta) descritas tanto quanto as amostras. O procedimento foi executado em duas etapas. Primeiro foram coletadas as amostras para um estudo da formação de fluxo preferencial nas colunas. Neste caso foram 12 amostras distribuídas em torno de pontos próximos (raio de 1,80 m). Estas amostras eram seis do tipo deformadas e seis do tipo não deformadas. As quatro primeiras amostras foram coletadas em março de 2015 e as oito restantes em maio de 2015. As amostras que se pretendeu indeformadas foram coletadas com trado manual, que pode ser observado na figura 30 e especialmente construído para tal. O trado pode ser explicado como sendo um tubo de metal, aço ferramenta, com 2,3mm de parede e diâmetro interno de 75 mm.

Na porção superior uma travessa foi soldada para efetuar o giro de corte. Na extremidade inferior o trado foi dentado e afiado para escavar no sentido horário.

Figura 30 – Imagem do trado utilizado na coleta das amostras indeformadas de solo para os testes de formação de fluxo preferencial no interior da coluna.



Fonte: Acervo pessoal do autor (março,2015).

No interior do trado era possível instalar uma “alma” para a coleta da amostra diretamente na coluna, que consistia em tubo de PVC (Policloreto de Vinila), com diâmetro externo equivalente para o encaixe justo e com 38,5 cm de comprimento. O tubo de PVC para a amostragem foi colocado no interior do trado e travado. A operação consistiu em girar o trado manualmente, e ao mesmo tempo aplicar o peso do corpo do operador sobre ele, para auxiliar a descida e “corte” da ferramenta no solo, até a profundidade de 0,10 a 0,20m, de acordo com a medida marcada na carcaça externa do trado e confirmada pelo molde da Figura 31.

Figura 31 – Imagem do molde no local da amostragem, na profundidade de 0,10/0,20m. Na parte superior detalhe da extremidade cortante.



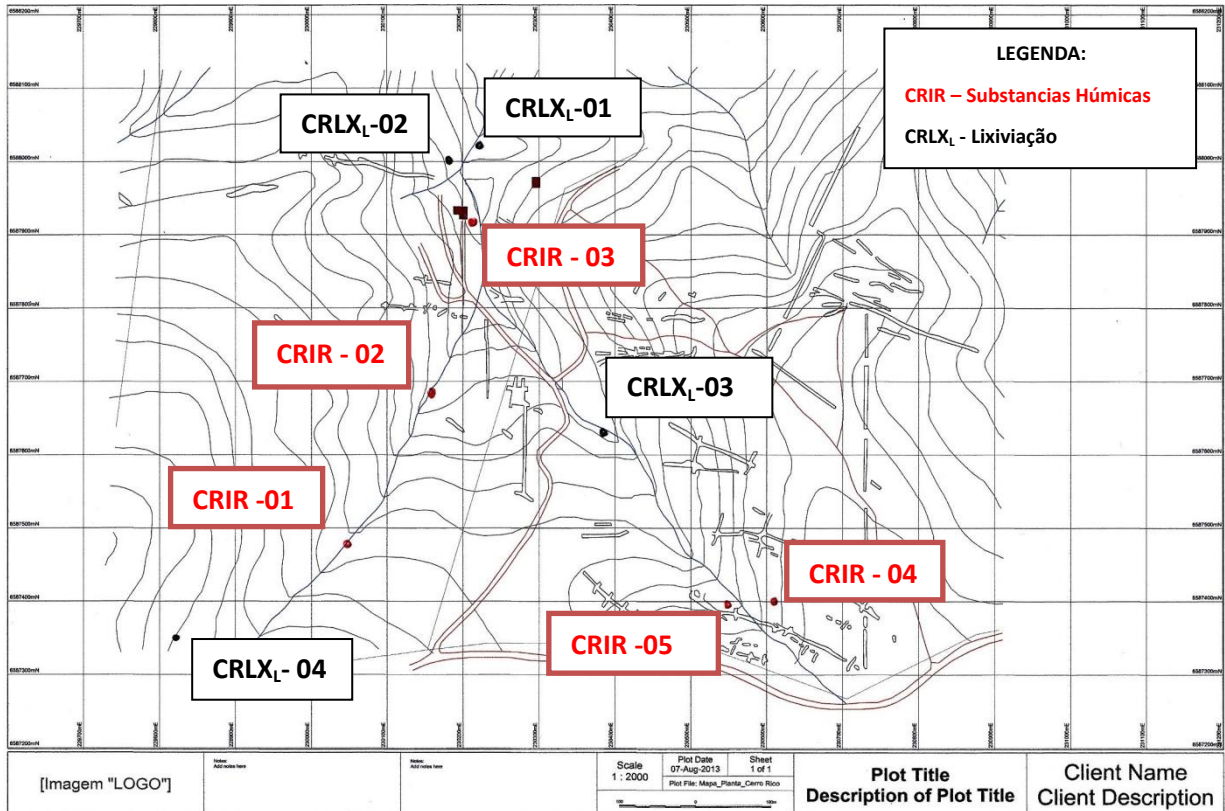
Fonte: Acervo pessoal do autor (setembro,2014).

As amostras indeformadas (coletadas com o trado) foram imobilizadas dentro do cano de PVC para evitar deslocamento de massa dentro dos tubos. As repetições nas coletas com o trado deixam claro que foi bastante difícil atender às profundidades pretendidas, em função de fragmentos de madeira ou rochas. As amostras deformadas foram cavadas e coletadas com uma pá de plástico de extremidade rígida, em sacos plásticos duplos e identificados. Todas elas, deformadas e indeformadas, foram levadas para o laboratório e armazenadas a 4⁰C até o momento da instalação nas colunas.

Em uma segunda etapa, foram coletadas quatro amostras (*CRLX-*) destinadas ao processo definitivo de lixiviação, em diferentes pontos da área de mineração, conforme pode ser visto igualmente no mapa da figura 32. Neste caso, estes pontos foram amostrados em triplicatas (A, B e C), obedecendo a um arranjo triangular equilátero, com afastamento entre as triplicatas de 1,0 m e a profundidade de 0,20 m no máximo. Da ação resultaram em um total de 12 espécimes. Apenas as triplicatas que compuseram a amostra *CRLX-04* foram coletadas em local presumidamente fora da contaminação (amostra de controle). A coleta ocorreu na segunda quinzena de julho de 2015, sob uma temperatura de 20/23⁰ C, em dia seco e após um período de mais de cinco dias sem chuvas. Tanto as amostra utilizadas

do estudo das interações entre as SH e os metais pesados (5), como as amostras destinadas à lixiviação em colunas (4, em triplicata) estão no mapa da figura 32.

Figura 32 – Mapa de localização das amostragens.



Fonte: Base fornecida pela empresa L S Mineração, e dados adicionados pelo autor.

4.2 Procedimentos Realizados no Laboratório UNIPAMPA

4.2.1 Estudos das Relações SH/MP

As pesquisas que avaliaram as relações entre as SH e os metais pesados, na área Mina Cerro Rico, empregaram a metodologia de avaliação analítica a partir do desempenho potenciométrico, por titulação dos AH e AF.

4.2.1.1 Reagentes e Equipamentos

Para os trabalhos se utilizou os seguintes reagentes: HCl p.a. do fabricante *Êxodo Científica* e PA-ACS; NaOH p.a. foi da *VETEC ONU, 1823*; KOH p.a. da *VETEC ONU, 1813*; o $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ da *DINÂMICA, CAS 7758-99-8*; o $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ da

DINÂMICA, CAS 10099-74-8; e o $ZnSO_4$ da empresa *NEON*, CAS 7446-20-0. A água utilizada foi ultrapura, obtida por osmose reversa.

Os equipamentos para a determinação dos dados e o estudo das interações foram os seguintes: banho-maria da marca *SOLAB*, modelo *SC 150/22*; balança analítica *EDUTECH*, modelo *2200G* 0,01 g; estufa *SOLAB*, modelo *SL-10*; agitador magnético *SOLAB*, modelo *SL 91*; centrífuga *EXCELSA*, modelo *206BL* e potenciômetro da Hanna Instruments, modelo *HI 2221*.

4.2.1.2 Metodologias Utilizadas

4.2.1.2.1 Preparação das Amostras

As atividades iniciaram com o recebimento no laboratório das amostras de solo, que foram dispostas em bandejas metálicas, com revestimento antiaderente e catadas para extrair o material de natureza alóctone ou com granulometria superior à fração pedregulho ($4,80 \text{ mm} < \varnothing < 76,00 \text{ mm}$, de acordo com a ABNT-NBR 6502). Completada a etapa inicial seguiu-se a secagem em estufa, na temperatura de 42°C , por prazos diferenciados, conforme maior ou menor umidade. Depois de secas, as amostras foram passadas em coluna de seis peneiras, com malhas de nylon e agitadas manualmente durante aproximadamente cinco minutos. Cada amostra foi então separada de acordo com as seguintes frações granulométricas retidas: $\varnothing > 2,0 \text{ mm}$; $2,0 \text{ mm} < \varnothing < 1,0 \text{ mm}$; $1,0 \text{ mm} < \varnothing < 0,50 \text{ mm}$; $0,50 \text{ mm} < \varnothing < 0,25 \text{ mm}$; $0,25 \text{ mm} < \varnothing < 0,125 \text{ mm}$; $0,125 \text{ mm} < \varnothing < 0,083 \text{ mm}$ e $\varnothing < 0,083 \text{ mm}$. Muitas continham inúmeras concreções de argila que ficaram retidas nas frações maiores (até $\varnothing > 0,25 \text{ mm}$). Este material foi então macerado (levemente) em cadinho/pistilo de porcelana e novamente peneirado. O que restou (não passante) desta operação foram fragmentos de madeira, rochas e folhas, que foram rejeitados. O material peneirado foi adicionado ao material fino, identificado e arquivado, segundo duas designações: fração "A", o material retido ($\geq 0,25 \text{ mm}$) e a fração "B", a porção retida na granulometria $< 0,25 \text{ mm}$. As alíquotas "A" e "B" foram identificadas, guardadas em sacos pretos, dentro de armário fechado.

Com algumas amostras houve necessidade de juntar algumas das frações imediatamente superiores àquela mais fina ($0,083 \text{ mm}$), para obter massa de amostra suficiente para o tratamento pretendido. A cada nova amostra as peneiras

eram limpas com pincel e esfregadas com papel toalha, para retirar alguma contaminação.

4.2.1.2.2 Extração, Separação e Purificação de SH

O tratamento das cinco amostras se deu com a fração < 0,25 mm, isto é, apenas com a porção de finos. As operações executadas seguiram a metodologia recomendada pela IHSS.

De cada amostra (sólido “fino”) foi separado uma alíquota de aproximadamente 100 g, pesadas em balança analítica e misturada ao volume de 1L de HCl 0,15 mol/L. Seguiu-se a agitação magnética por três horas, para a extração do material inorgânico e a destruição da MO contida. Em sequência a solução foi colocada em decantação prolongada de 03 dias em geladeira, a 4^oC, para a separação das fases líquida e sólida. A fase líquida (sobrenadante) foi desprezada. A fase sólida foi colocada em estufa a 40^oC até completamente seca. Desta fase foi separado uma alíquota de 50 g que misturada a uma solução de 500 mL de NaOH 0,5 mol/L foi levada à agitação magnética por 1 hora para solubilização das SH presentes. Esta solução foi guardada em geladeira para decantação prolongada também por três dias (extração alcalina). Passado aquele prazo, foi executada a separação das fases, onde o sólido (huminas) foi desprezado e a fração líquida passou para etapa de separação dos ácidos (AH e AF). Seguindo com processo, a solução foi tratada com HCl (6,0 mol/L) até que se atingisse o pH entorno de 1,2 necessário a separação dos ácidos (fase sólida o AH e na fase líquida o AF). Um novo repouso foi necessário para a mais uma decantação. A nova separação destas fases, nesta etapa, ocorreu inicialmente por sifonação e em sequência por centrifugação a 1400 rpm, por 15 minutos. O AF, na fração líquida, foi concentrado para aproximadamente 50% em volume, por banho-maria a 40^oC e foi guardado em geladeira até o momento das análises por potenciometria. A quantificação do AF foi obtida a partir de alíquotas exatas de 5 mL colocados em placas de petri e secas em temperatura ambiente (~ 25^oC) por quinze dias.

A fração sólida recolhida (AH), foi novamente dissolvida e precipitada com NaOH 0,5 mol/L e com HCl 6,0 mol/L, respectivamente, para a purificação do AH. Após secagem em estufa à 40^oC. A quantificação do AH foi feita com a medida da massa seca, em balança analítica, obtida em cada amostra. Os AH foram

armazenados em solução (Tabela pela diluição com KOH (0,0563 mol/L). Para a solubilização do AH foram utilizados diferentes volumes de KOH, de acordo com a massa de cada amostra. Em sequência todas elas foram elevadas a 100 mL, com água ultrapura, em balão volumétrico. Este procedimento teve a finalidade de minimizar o erro nas titulações. Concluída esta etapa, as soluções foram identificadas e armazenadas a 4°C até a realização das titulações. A Tabela 01, abaixo, apresenta as diferentes quantidades da base KOH (0,0563 mol/L) que foram necessárias para a solubilização dos AH das cinco amostras.

Tabela 01 – Relação entre as massas de AH e KOH 0,0563 mol/L consumido na diluição dos ácidos

<i>Amostra</i>	<i>Massa AH (g)</i>	<i>Vol. KOH (mL)</i>	<i>Massa KOH (mg)</i>
01	1,0094	56,27	225,1524
02	1,2955	65,00	260,0837
03	0,8643	48,00	192,0618
04	2,5287	78,00	312,1004
05	1,4778	87,00	348,1120

Fonte Dados determinados pelo autor.

4.2.1.2.3 Titulações Potenciométricas (TP)

Os trabalhos de potenciometria foram executados tanto para os AF como para os AH extraídos das cinco amostras selecionadas. O equipamento foi previamente limpo e calibrado, atendendo com ótima resposta.

Na titulometria a base titulante foi o KOH na concentração de 0,0563 mol/L, com variações de $\pm 0,0004$. As análises ocorreram na presença e ausência dos metais em apreciação. As soluções de trabalho foram compostas por 60 mL de água ultrapura e 1,0 mL do ácido em questão (brancos). As demais análises aconteceram na presença dos metais, com a adição de diferentes volumes das soluções metálicas (Cu^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}), na concentração de 0,10 mol/L, adicionados à solução do branco. Os volumes foram de 0,5; 1,0 e 1,5 mL para cada metal, independentemente, Em cada adição foram feitas triplicatas. O AF teve a sua concentração determinada para o branco assim como para as soluções de cátions dos metais estudados, conforme se pode observar na Tabela 02.

Tabela 02 – Concentração de AF por amostra e nas soluções metálicas tituladas com KOH, em mg/L

Amostra	Branco	0,5 mL	1,5mL
01	876,3333	869,0909	861,9672
02	875,6666	868,4297	861,3110
03	1019,0000	1010,5785	1002,2950
04	974,6666	966,6110	958,6880
05	797,0000	790,4132	783,9340

Fonte: Dados determinados pelo autor

O AH também teve sua concentração determinada para o branco e para as soluções de cátions dos metais, conforme pode ser observado na Tabela 03, apresentada em sequência, para o AH das mesmas cinco amostras.

Tabela 03 - Concentração de AH por amostra, e nas soluções metálicas tituladas com KOH em mg/L

Amostra	Branco	0,5 mL	1,0 mL	1,5 mL
01	165,4754	164,1301	162,8064	161,5040
02	212,3770	210,6504	208,9516	207,2800
03	141,6885	140,53	139,4032	138,2880
04	414,5409	411,1707	407,8548	404,5920
05	242,2623	240,2927	238,3548	236,4480

Fonte: Dados determinados pelo autor

4.2.2 Espectrometria de XRF

A Espectrometria de XRF é uma técnica de análise complementar, que por estar disponível foi utilizada para o acompanhamento nas avaliações de concentração de diversas espécies químicas expressas na forma de óxidos, tanto para emprego em medidas feitas em ligas metálicas como avaliações ambientais de materiais tóxicos. Esta metodologia é de custo menor, se comparada à espectroscopia de absorção atômica e/ou emissão atômica com plasma, além de ser mais rápida; de fácil manuseio e não requerer uma preparação sofisticada das amostras. Entretanto cabe ressaltar que o limite de detecção é maior que as

referidas metodologias citadas. Os resultados podem ser dados em porcentagem ou em ppm.

4.2.2.1 Equipamento Utilizado

As análises por espectrometria de fluorescência de raios-X foram obtidas com o emprego do espectrômetro portátil *BRUCKER*, modelo *S1 Turbo SD*, conforme se observa na Figura 33.

Figura 33 – Espectrômetro BRUCKER, S1 Turbo SD



Fonte: Acervo pessoal, Vendrame, Z. B., (___, 2016)

4.2.2.2 Metodologia da Análise por XRF

O material analisado por XRF teve origem no arquivo das amostras de lixiviação, passando por peneiramento adicional a $0,63 \mu\text{m}$ e depois colocado em sacos plásticos de $30 \times 200 \text{ mm}$ (Figura 34), na quantidade de aproximadamente $10 \text{ g} (\pm 0,02 \text{ g})$.

Figura 34 – Amostras de solo para análise por XRF



Fonte: Acervo pessoal, Vendrame, Z. B., (___, 2016)

As análises por XRF aconteceram no Laboratório de Lavra, Planejamento e Tratamento de Minérios, da UNIPAMPA - Caçapava do Sul e foram executadas por técnico com formação específica.

As leituras foram feitas em março de 2016, sendo repetidas no mês subsequente. Os resultados obtidos revelaram a concentração As, Cu, Pb e Zn na forma de óxidos, com os resultados em porcentagem e ppm.

4.2.3 Estudo da Lixiviação de solos

4.2.3.1 Reagentes e Equipamentos

O estudo utilizou os seguintes reagentes: HNO_3 (65%) da MERCK; Azul de Metileno (1,0%) *MERQUÍMICA*; Solução de etanol, 99,99% e Água Ultrapura obtida por Osmose Reversa.

Os equipamentos utilizados em laboratório, para o estudo do solo por lixiviação são os seguintes: balança analítica *EDUTECH*, MODELO 2200G (0,01) pHmetro *Hanna Instruments*, modelo *HI – 223*.

4.2.3.2 Materiais e Colunas de Lixiviação

Para a preparação das colunas foram utilizados os seguintes materiais: parafina filtrada *PETROMAX*, da Santa Cruz Indústria e Comércio; água ultrapura

obtida por Osmose Reversa; areia Grossa (ABNT-NBR 7217); cola adesiva para PVC, AMANCO; nível de bolha, TRAMONTINA (Nível de Marceneiro); tubos em PVC 75 mm da TIGRE (1,1 mm de parede, diâmetro de 75 mm e de comprimento exato de 325 mm); tampão em PVC 75 mm, TIGRE; suporte de madeira para as colunas; TNT-Tecido Não Tecido para filtragens e retenção de finos; bandejas plásticas, toalhas de papel absorvente.

4.2.3.3 Metodologia de Lixiviação

De modo geral a metodologia para o estudo da lixiviação de solos seguiu os processos denominados na literatura como “*Leaching Soil Columns*”.

A execução da lixiviação de solos foi dividida em duas etapas distintas. Na primeira etapa se objetivou estudar os fatores que de alguma forma pudessem interferir na reprodutibilidade do experimento, isto é, a formação de um fluxo preferencial no interior das amostras em lixiviação. Deste modo, as colunas feitas com tubos de PVC 75 mm, foram preenchidas ora com solo de amostras deformadas e ora indeformadas, individualmente, em colunas com as paredes internas cobertas (ou não) por uma camada de parafina. Ao total foram 12 amostras com diferentes arranjos (4) entre deformação e cobertura de parafina, testados por três vezes. Todo o material sempre foi de primeiro uso, lavado com uma solução etanólica de HNO₃ (10%) e secos com papel toalha.

Na segunda etapa as colunas foram preenchidas com solo deformado que até então aguardava sob uma temperatura de 4°C. As colunas foram preenchidas seguindo a norma D4874-95, da ASTM – *American Society for Testing and Materials*, PA-USA 2014, bem com a 312-2004 da OECD/OCDE – *Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico* e os resultados obtidos nos testes feitos da primeira etapa. Detalhe-se que o tampão, na porção inferior, também foi preenchido com parafina; uma camada de 2,0 cm de espessura de areia quartzo feldspática também lavada em solução etanólica de HNO₃ a 10%, tendo por sobre si as películas (duas) de TNT como filtro. Cada um dos tampões preparados foi colado à coluna com adesivo plástico.

Os tubos receberam um revestimento da parede interna com parafina e a porção superior da amostra na coluna recebeu uma segunda camada de 2,0 cm de areia grossa, depois de colocada a amostras de solo, resultando um espaço acima,

de aproximadamente 5 cm de altura, para a alimentação com a solução lixiviante, composta de água ultrapura com pH corrigido para o valor de 5,0 (simulação das condições de pH das chuvas locais). O pH era verificado periodicamente ao longo da lixiviação.

As colunas foram instaladas no suporte, colocadas em rigorosa verticalidade com o nível de bolha e travadas com elásticos para a manutenção desta condição. As torneiras instaladas na porção inferior dos tampões foram fechadas e se iniciou o processo de saturação das colunas, que durou em torno de 3,5 horas. Aguardou-se por duas horas para o equilíbrio e depois as torneiras foram abertas e os lixiviados foram recolhidos em frascos coletores de plástico. A alimentação das colunas com o fluido lixiviante foi feita diariamente, em volumes de 500 mL, durante trinta dias, de 29 de Julho a 27 de Agosto de 2015.

A temperatura no laboratório esteve ao entorno de 25^oC. Os percolados coletados, diariamente, eram colocados em recipientes identificados, de maior capacidade, permanecendo à 4^oC até a transferência para a UFSM. As frações de amostras de solo “matriz,” que não foram usadas no preenchimento das colunas também permaneceram a 4^oC.

4.3 Procedimentos de Laboratório na UFSM

Parte das amostras de solo (denominado solo “Matriz”), que não foram instaladas no interior das colunas de lixiviação; o solo que passou pelo processo de lixiviação(“lixiviado”) nas colunas e o percolado, foram levados para o Laboratório de Química do Solo da Universidade Federal de Santa Maria, para análise por ICP-OES, para se determinar as concentrações com que participavam os metais pesados em estudo, em cada uma das amostras de solo e percolado.

4.3.1 Reagentes e Equipamentos

Esta metodologia de análise fez uso dos seguintes reagentes: HNO₃ (65%) *MERCK*; água ultrapura obtida por Osmose Reversa; CuSO₄.5H₂O da DINÂMICA, CAS 7758-99-8; Pb(NO₃)₂ da DINÂMICA, CAS 10099-74-8; ZnSO₄.7H₂O da NEON, CAS 7446-20-0 e HgO e solução padrão Perkin Elmer 05.

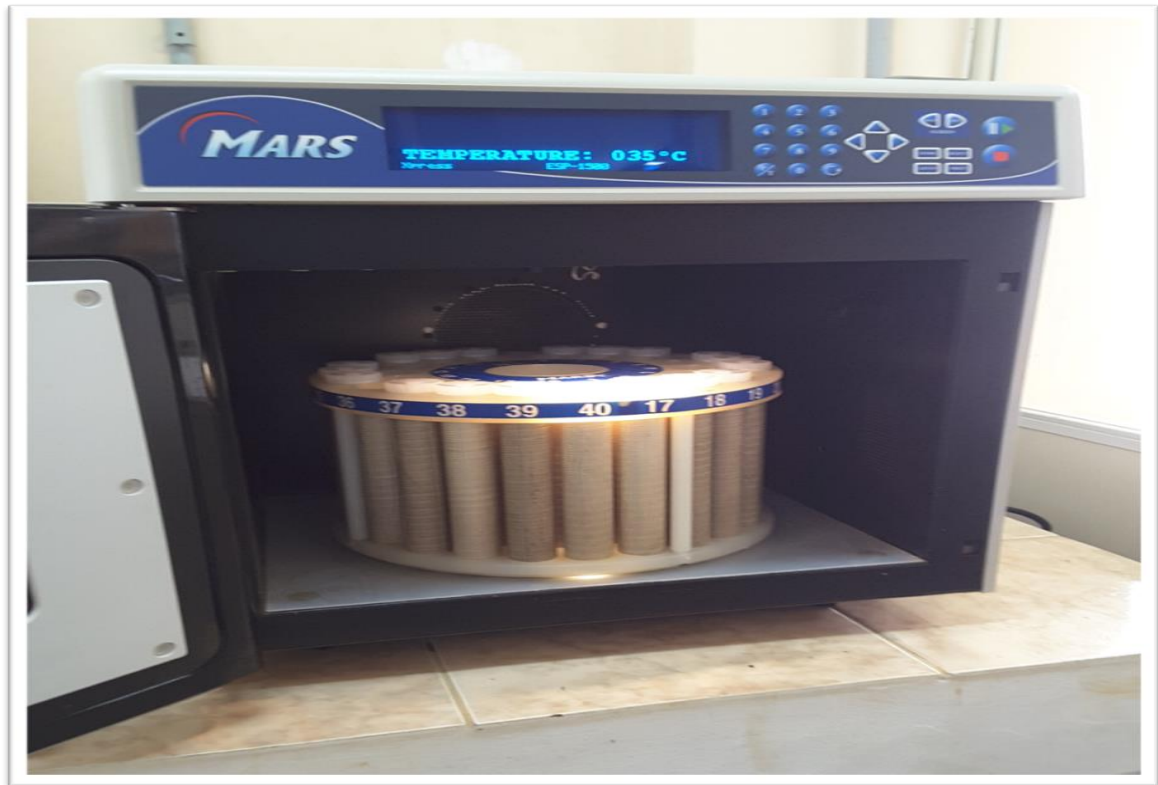
Os equipamentos que foram utilizados no processo da análise são os seguintes: Balança Analítica SHIMADZU, modelo AUY 220; Forno de microondas da MARS, modelo *Multiwave 3000* e Espectrômetro *PERKIN ELMER*, modelo *Optima 700DV*.

4.3.2 Metodologias da Análise ICP-OES

Amostras de solo “*Matriz*”, foram identificadas com a designação **CRLX_m** - enquanto as de solo retiradas do interior das colunas, após a lixiviação, foram designadas pelo nome **CRLX_L** - . As amostras do fluído da lixiviação, “*Percolado*”, foram designadas pelo prefixo **CRLX_p** - .

A preparação das amostras, tanto de solo “matriz” como do solo “lixiviado”, iniciou pela secagem à temperatura ambiente, seguida de duas etapas de peneiramento. A primeira em malha de 1,4 mm para eliminar fragmentos maiores. Uma segunda em malha de 0,63 µm, precedida de uma pulverização em cadinho de porcelana com pistilo protegido por uma “cabeça” de borracha. A digestão ácida, destas amostras de solo, foi feita a partir de 0,5000 g ($\pm 0,0002$ g) de cada uma delas, em forno de microondas (Figura 35), com 10 mL de HNO₃ concentrado, de acordo com a norma *USA EPA 3051/3051A*.

Figura 35 – Imagem do forno de microondas MARS, modelo *Multiwave 3000*.



Fonte : Acervo pessoal, Vendrame, Z. B.(setembro, 2015)

Com cada uma das doze amostras de percolado se fizeram medidas dos volumes totais obtidos ao final da lixiviação de 30 dias e medidas do pH. Após, cada uma das amostras foi acidificada com HNO_3 , até que o pH resultasse valores de aproximadamente 1,0. Todas as soluções de percolado foram então filtradas à vácuo ($0,22 \mu$), transferidas para um balão volumétrico de 50 mL, completando até sua capacidade total com água ultrapura. A seguir foram separadas alíquotas para a digestão, segundo a norma USA EPA 3012 e análise por ICP-OES.

4.4 Simulação Computacional

Para o melhor entendimento das relações entre as contaminações, o solo e as águas da área MCR, foi necessário adicionalmente uma simulação onde se fez a caracterização hidrogeoquímica dos percolados coletados na lixiviação. Assim, os resultados obtidos por ICP-OES alimentaram o programa de computador pelo *PHREEQC – Interactive 3.3.5 10860*, com banco interno de dados *lInl.dat* (Parkhurst

& Appelo, 2005), de domínio público, desenvolvido para o serviço geológico norte americano (USGS). Este programa possibilitou os cálculos necessários e por simulação estabelecer as informações sobre especiação e comportamento de saturação das espécies químicas que estão presentes nas soluções. Os resultados são obtidos sobre a interfaces com a plataforma do Windows, a primeira com as listas da especiação provável (Figura 36), e a segunda com os resultados do cálculo do índice de saturação (IS), Figura 37.

Figura 36 – Imagem da interface com Windows para exibição do conjunto provável de espécies presentes e a concentração.

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma	mole V cm ³ /mol
H+	1.045e-06	1.000e-06	-5.981	-6.000	-0.019	0.00
OH-	1.010e-08	9.635e-09	-7.996	-8.016	-0.020	(0)
H2O	5.553e+01	1.000e+00	1.744	-0.000	0.000	18.07
As(-3)	0.000e+00	0.000e+00				
AsH3	0.000e+00	0.000e+00	-75.845	-75.845	0.000	(0)
As(3)	2.376e-11					
HAsO2	1.267e-11	1.267e-11	-10.897	-10.897	0.000	(0)
As(OH)3	1.108e-11	1.108e-11	-10.955	-10.955	0.000	(0)
H2AsO3-	7.100e-15	6.776e-15	-14.149	-14.169	-0.020	(0)
AsO2-	6.787e-15	6.478e-15	-14.168	-14.189	-0.020	(0)
AsO2OH-2	7.983e-20	6.620e-20	-19.098	-19.179	-0.081	(0)
As(5)	2.896e-07					
H2AsO4-	2.431e-07	2.320e-07	-6.614	-6.634	-0.020	(0)
HAsO4-2	4.645e-08	3.852e-08	-7.333	-7.414	-0.081	(0)
H3AsO4	4.087e-11	4.087e-11	-10.389	-10.389	0.000	(0)
AsO4-3	1.506e-13	9.881e-14	-12.822	-13.005	-0.183	(0)
Ba	3.402e-06					
Ba+2	3.402e-06	2.828e-06	-5.468	-5.549	-0.080	(0)
BaOH+	1.004e-13	9.583e-14	-12.998	-13.019	-0.020	(0)
Cu(1)	6.992e-08					
Cu+	6.992e-08	6.674e-08	-7.155	-7.176	-0.020	(0)
Cu(2)	1.529e-06					
Cu+2	1.463e-06	1.219e-06	-5.835	-5.914	-0.079	(0)
CuOH+	6.589e-08	6.288e-08	-7.181	-7.201	-0.020	(0)
CuO2-2	5.220e-22	4.328e-22	-21.282	-21.364	-0.081	(0)
H(O)	1.586e-23					
H2	7.932e-24	7.935e-24	-23.101	-23.100	0.000	(0)
K	7.082e-04					
K+	7.082e-04	6.755e-04	-3.150	-3.170	-0.021	(0)
KOH	2.342e-12	2.342e-12	-11.630	-11.630	0.000	(0)

Fonte: Dados determinados pelo autor.

Figura 37 – Imagem dos resultados de índices de saturação, obtidos sobre a plataforma da interface Windows.

-----Saturation indices-----

Phase	SI**	log IAP	log K(298 K, 1 atm)	
Arsenolite	-20.50	-40.34	-19.84	As2O3
As	-28.36	14.33	42.68	As
As2O5	-27.40	-28.27	2.14	As2O5
As4O6 (cubi)	-40.85	-80.68	-39.82	As4O6
As4O6 (mono)	-40.63	-80.68	-40.05	As4O6
Ba	-111.78	29.45	141.23	Ba
Ba(OH)2:8H2O	-18.04	6.45	24.49	Ba(OH)2:8H2O
BaMnO4	-54.32	-64.41	-10.09	BaMnO4
BaO	-41.34	6.45	47.80	BaO
Birnessite	-89.15	-174.69	-85.55	Mn5O14:5H2O
Bixbyite	-15.02	-15.99	-0.96	Mn2O3
Brucite	-7.55	8.73	16.28	Mg(OH)2
Claudetite	-20.54	-40.34	-19.80	As2O3
Cu	-2.41	29.08	31.50	Cu
Cu(g)	-54.57	29.08	83.66	Cu
Cuprite	-0.44	-2.35	-1.91	Cu2O
H2(g)	-20.00	-23.10	-3.10	H2
H2O(g)	-1.59	-0.00	1.59	H2O
Hausmannite	-18.55	-8.41	10.14	Mn3O4
Ice	-0.14	-0.00	0.14	H2O
K	-56.65	14.33	70.98	K
K(g)	-67.25	14.33	81.58	K
K2O	-78.38	5.66	84.04	K2O
La	-139.61	45.07	184.68	La
La(OH)3	-9.71	10.58	20.29	La(OH)3
La(OH)3(am)	-12.91	10.58	23.49	La(OH)3
La2O3	-45.05	21.15	66.20	La2O3
Lammerite	-8.56	-7.01	1.55	Cu3(AsO4)2
Li	-61.80	10.96	72.76	Li
Li(g)	-83.98	10.96	84.94	Li
Litharge	-8.21	4.43	12.64	PbO

Fonte: Dados determinados pelo autor

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Interações Substancias Húmicas e Metais Pesados

As operações de extração, separação e purificação, executadas com as cinco amostras de solos em estudo, permitiram selecionar os AF (Tabela 04) e AH contidos na matéria orgânica. Os resultados iniciais obtidos foram orientados na direção de se estabelecer a participação quantitativa de ambos os ácidos na solução do solo, pela medida de suas massas, em operações descritas na metodologia.

Tabela 04 reúne os resultados em massa determinados para os AF das cinco amostras, em termos de porcentagem.

Amostra	Massa (g) 5 mL	Massa (g) Ref.	AF (%massa)
01	0,0926	50,0023	14,40
02	0,0929	50,0021	15,61
03	0,1455	50,0010	24,15
04	0,1353	50,0060	23,81
05	0,1012	50,0025	16,60

Fonte: Resultados determinados pelo autor.

Pelos resultados obtidos, expressos na tabela 04, se observa que ocorreram variações na concentração de AF, de amostra para amostra. Isto se explica pelas diferenças havidas entre as proporções de matéria orgânica e mineral, em função dos locais de coleta das amostras, seja por posição topográfica, seja por quantidade de vegetação remanescente, conforme afirma Abate, (1998), quando comenta que a lignina provavelmente seja a fonte mais expressiva de substâncias húmicas. De acordo com o no mapa da figura 32, as amostras 01; 02 e 03 foram coletadas nas margens de drenagens, que são locais com maior quantidade de material orgânico e as amostras 04 e 05 pertencem à locais de maior elevação e as diferenças entre estas duas últimas existem pelo fato de que a amostra 04 foi coletada em uma “ilhas de vegetação remanescentes”, enquanto a 05 foi em

posição de forte declividade no terreno, o que a tornou mais pobre em MO, por ser este solo frequentemente “lavado” pelas águas das chuvas.

Um fator que pode, igualmente, estar interferindo nos resultados é o de que o lado oeste da área (onde foram coletadas as amostras 01, 02 e 03) é local de lavouras de soja preparadas para cultivo, bem antes da coleta das amostras. Pode ser então, que a adubação com NPK, ou a correção de acidez com a adição de calcário, tenham acelerado ou modificado os mecanismos de humificação (PRIMO *et al.*, 2011 e CUNHA *et al.*, 2001). Já o contexto onde se incluem as amostras 04 e 05 é de um local de vegetação nativa, arbustiva, e abriga um número significativo de escavações e pilhas de rejeitos, conforme se observa no mapa da figura 32.

Os AH extraídos das cinco amostras foram secos e a quantificação também ocorreu pela medida de massa. Os resultados em termos de concentração percentual foram obtidos a partir da mesma referência de massa que os AF e estão contidos na Tabela 05, a seguir.

Tabela 05 - Concentração de AH segundo referência à massa antes da separação de huminas

Amostra	Massa (g)	Massa (g) Ref.	AH (% massa)
01	1,0094	50,0023	2,02
02	1,2955	50,0021	2,59
03	0,8643	50,0010	1,73
04	2,5287	50,0060	5,06
05	1,4778	50,0025	2,96

Fonte: Resultados determinados pelo autor.

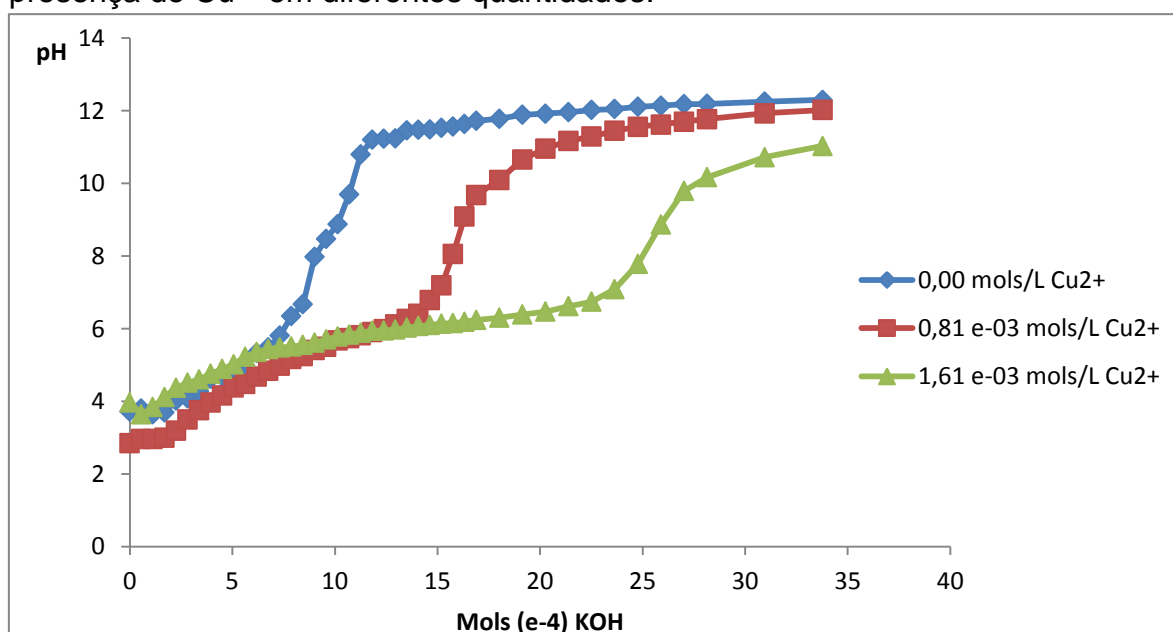
Os resultados apresentados mostram que a quantidade de AF presente em cada uma das cinco amostras de solo, nesta área remanescente da mineração, é maior que de AH, pois segundo Primo *et al.* (2011), pesquisas com solos da região nordeste do país revelam que a aplicação de calcário à atividade microbiana e o sistema de cultivo convencional favoreceram o aumento de AF em relação ao de AH. Este fato é possível nesta área, uma vez que já tem sido utilizada para cultivo de soja e pastagens por três anos seguidos.

5.1.1 Titulação Potenciométrica de AF e AH

Abate, (1998) e Fernandes, (2007), afirmam que a potenciometria é um método muito utilizado nos estudos de propriedades ácido-base e complexação entre substâncias húmicas e íons metálicos. Motekatis e Martell, (1983), usaram a potenciometria para entender a formação de complexos entre o alumínio e ácidos carboxílicos. Polli *et al.*, (2012) também utilizaram esta metodologia eletroquímica no estudo das interações entre ácidos húmicos extraídos do solo e Pb^{2+} em solução aquosa.

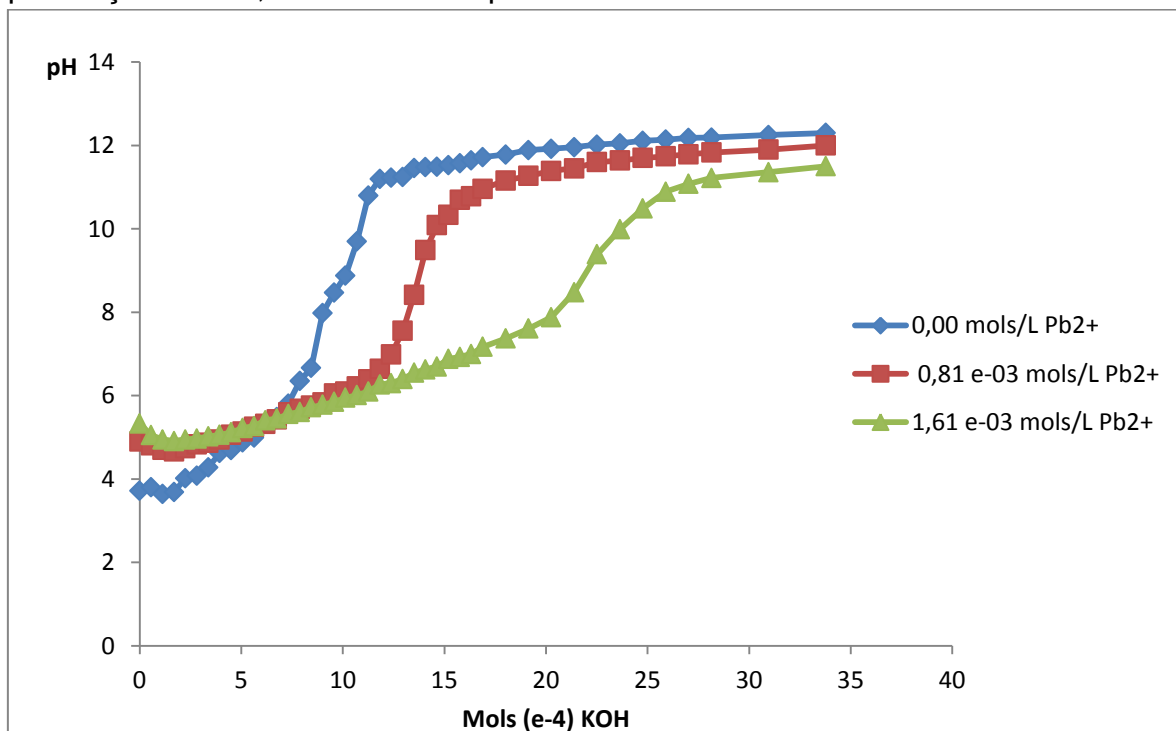
A potenciometria dos AF e AH foi executada individualmente e em triplicata. Os resultados das análises estão representados em gráficos cartesianos que mostram curvas com perfil sigmóide, tanto para as soluções do branco quanto para as soluções de cátions metálicos de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , adicionados separadamente. As três ilustrações que se seguem, nas Figuras 38, 39 e 40, são os resultados da potenciometria do AF para a amostra 01, sem e com adição crescente do íon metálico em solução.

Figura 38– Gráfico das curvas potenciométricas para o AF, da amostra 01, na presença de Cu^{2+} em diferentes quantidades.



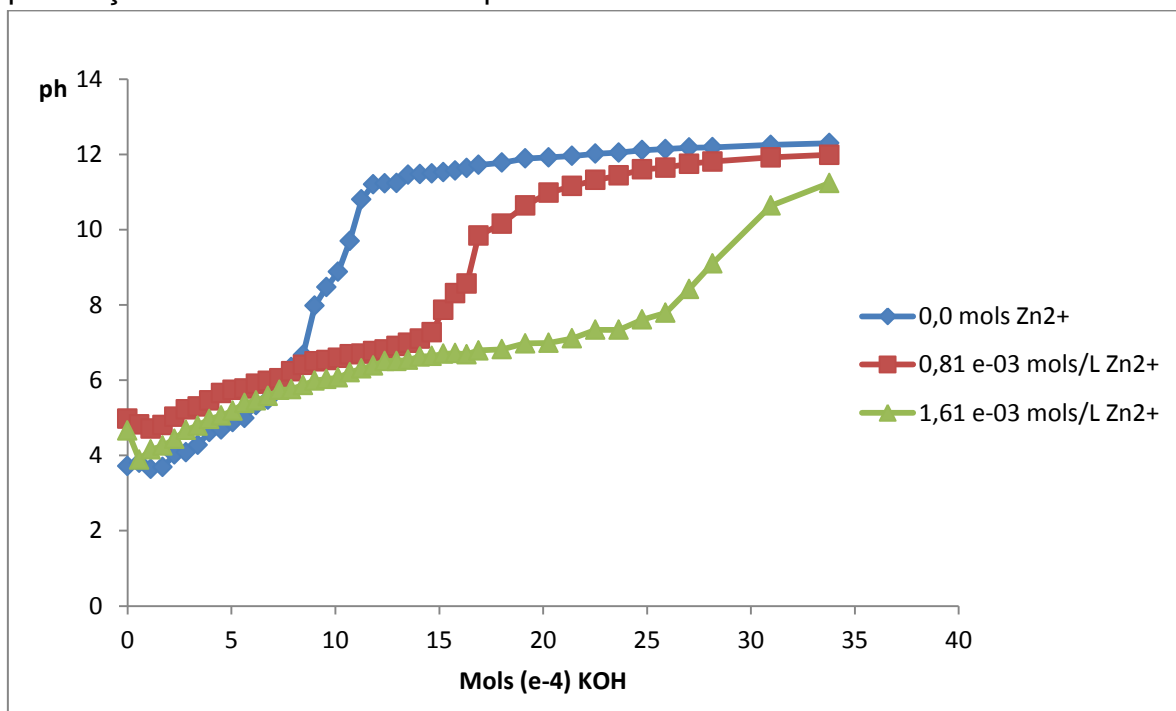
Fonte: Resultados determinados pelo autor

Figura 39 - Gráfico das curvas potenciométricas para o AF, da amostra 01, na presença de Pb^{2+} , em diferentes quantidades.



Fonte: Resultados obtidos pelo autor.

Figura 40 - Gráfico das curvas potenciométricas para o AF, da amostra 01, na presença de Zn^{2+} em diferentes quantidades.



Fonte: Resultados determinados pelo autor.

As curvas que aparecem nos gráficos mostrados tem um perfil sigmóides que correspondem a titulação de ácidos monoproticos (MARTINS *et al.*, 2010 e

RODRIGUES, 2007). Abate, (1998); Ritchie & Perdure, (2003); Fernandes, (2007) e Lopez *et al.*, (2008) afirmam que as curvas obtidas na titulometria de SH são de difícil interpretação devido às diferentes constantes de equilíbrio para acidez da mistura de espécies ácidas que normalmente estão presentes e as características polieletrólíticas. Segundo a literatura isto se deve a dependência que os valores das constantes de equilíbrio tem com o pH da solução e por isso, alguns autores adotam um modelo de distribuição de sítios discretos, em que os dados das titulações são tratados como se a SH tivesse comportamento semelhante a uma mistura de ácidos fracos de caráter monoprótico. Neste estudo se adotou esta interpretação para as curvas de potenciometria com as SH, que está de acordo com Ammar *et al.*, (2011). Ao estudar as constantes de estabilidade de vários complexos de Ni(II) com adenina e aminoácidos, empregando técnicas de titulação potenciométrica, obteve curvas de um traçado semelhante para a adenina pura, tanto quanto para a complexada. As curvas obtidas tinham formato sigmoíde e os autores afirmavam que isto indicaria que a formação de complexos está associada à liberação de íons H^+ . Esta mesma conduta também foi obtida por Motekatis e Martell, (1984), em estudos de formação de complexos de Alumínio com diferentes ácidos carboxílicos. Nas ilustrações apresentadas, de modo semelhante, a adição de diferentes concentrações de cátions em solução provocam deslocamentos dos pontos de início de ascendência, em relação à solução de AF, fato que indica que a adição cada vez maior do volume de metal na solução, corresponde a uma maior da necessidade do titulante KOH. Deste modo estas pesquisas podem explicar o deslocamento do início da ascendência da curva pela adição de cátions solução em relação à solução do AF puro e conseqüente necessidade de maior volume do titulante KOH. Este fato sugere a complexação do metal pelo AF em solução.

Para a amostra 01, da figura 38, por exemplo, cada um dos pontos ascendência das curvas de titulação correspondeu a uma quantidade de KOH, conforme se observa pela relação:

Para o Branco do AF a quantidade correspondeu a $7,882 \times 10^{-4}$ mols de KOH;

Para $0,81 \times 10^{-3}$ mols de Cu^{2+} foram necessários $14,638 \times 10^{-4}$ mols de KOH e

Para $1,61 \times 10^{-3}$ mols de Cu^{2+} a equivalentes $23,646 \times 10^{-4}$ mols de KOH.

A Tabela 06, a seguir, mostra todas as relações de equivalência entre o número de mols de KOH e a quantidade necessária do cátion para marcar o início

da inflexão nas curvas com concentrações de metais estudados, adicionadas às soluções de AF, para as cinco amostras analisadas pela potenciometria.

Tabela 06 - Número de mols de KOH 0,0563 mol/L adicionados às soluções de AF nas amostras de solo, para alcançar o início da ascendência das curvas potenciométricas em função das quantidades de cátions (número de mols) adicionados.

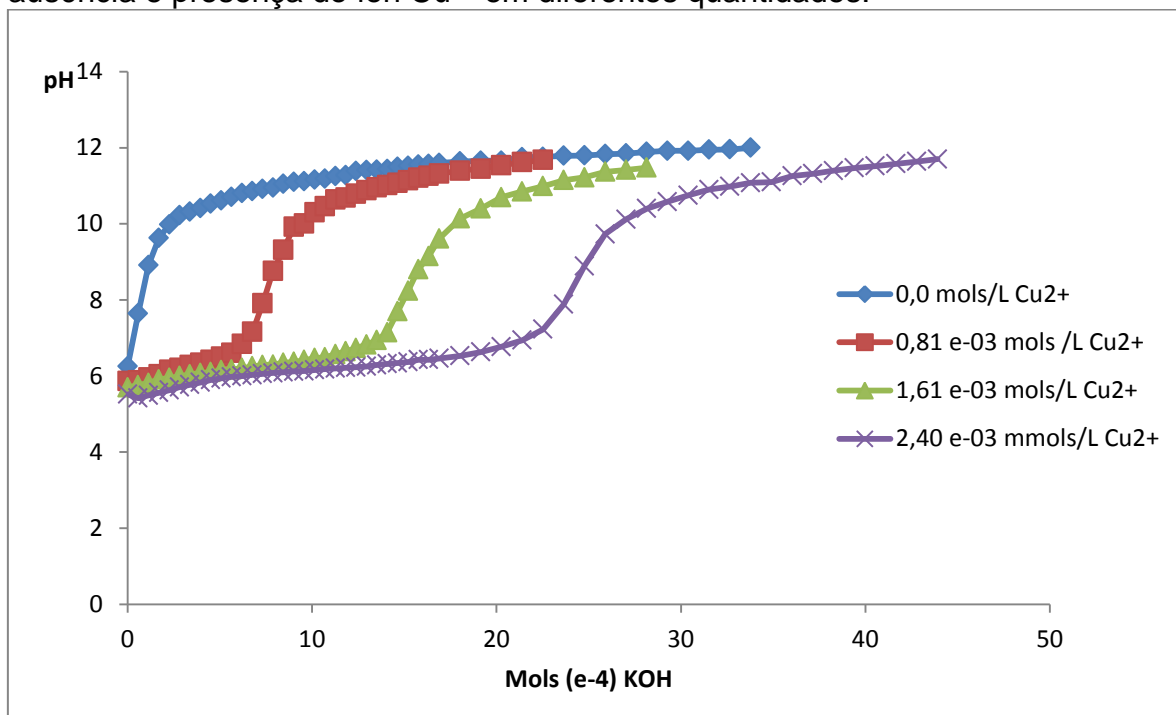
Amostra	$[Cu^{2+}]$	KOH	$[Pb^{2+}]$	KOH	$[Zn^{2+}]$	KOH
	Mols.e-3/L	Mols.e-4	Mols.e-3/L	Mols.e-4	Mols.e-3/L	Mols.e-4
01	0,00	7,882	0,00	8,445	0,00	8,445
	0,81	14,638	0,81	12,386	0,81	15,201
	1,61	23,646	1,61	21,394	1,,61	25,898
02	0,00	6,193	0,00	13,512	0,00	5,630
	0,81	12, 386	0,81	12,386	0,81	15,201
	1,61	21,394	1,61	19,142	1,61	27,024
03	0,00	9,571	0,00	10,134	0,00	5,630
	0,81	14,638	0,81	14,638	0,81	18,016
	1,61	24,772	1,61	19,142	1,61	32,654
04	0,00	8,445	0,00	8,445	0,00	10,134
	0,81	13,512	0,81	19,142	0,81	14,638
	1,61	18,016	1,61	24,772	1,61	14,075
05	0,00	9,571	0,00	9,008	-	-
	0,81	12,386	0,81	12,386	-	-
	1,61	25,898	1,61	23,646	-	-

Fonte: Resultados determinados pelo autor.

Pelos resultados expostos nesta tabela é possível se observar que a adição crescente na concentração do metal em solução é acompanhada de maior necessidade da base titulante, para todas as amostras e os metais estudados. Isto se deve ao fato de estar ocorrendo interação do metal com o AF e esta interação estar promovendo a liberação de próton para solução (ABATE,1998; Ritchie & Perdure, (2003); Fernandes, (2007) e Lopez *et al.*,(2008).

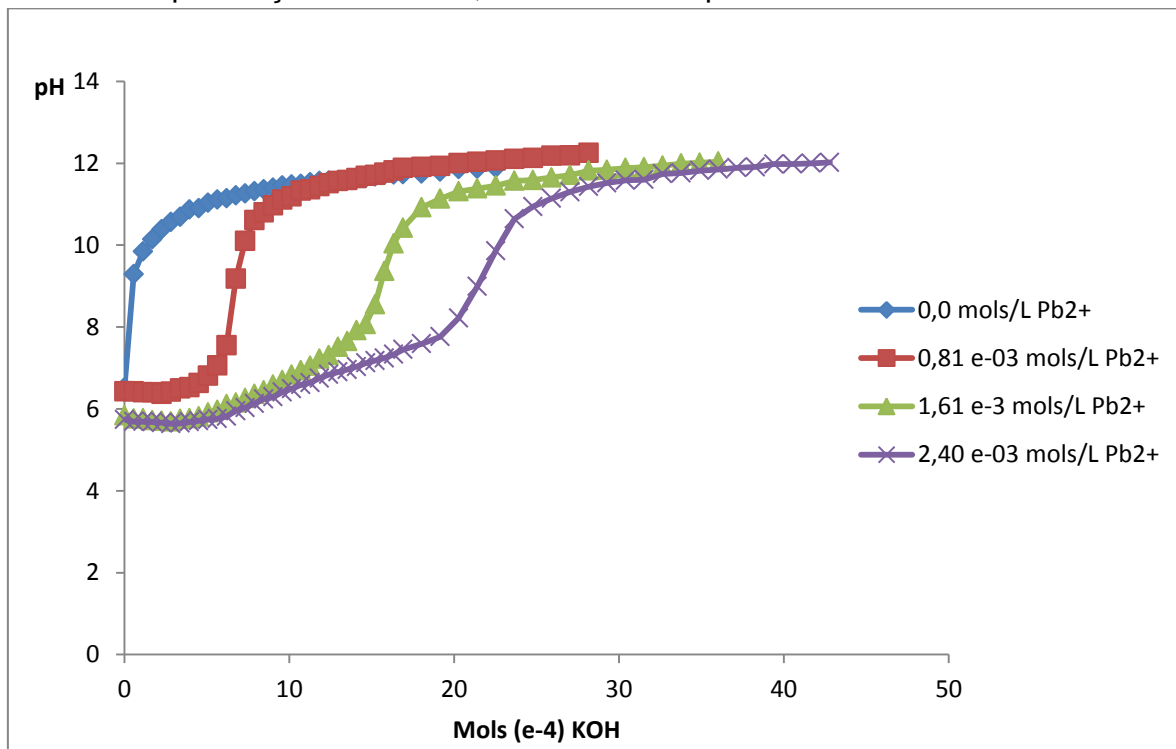
As Figuras 41, 42 e 43, a seguir, apresentam as curvas de potenciometria dos AH das amostras 02,05 e 01, respectivamente.

Figura 41 - Gráfico das curvas potenciométricas para o AH, da amostra 02, na ausência e presença do íon Cu^{2+} em diferentes quantidades.



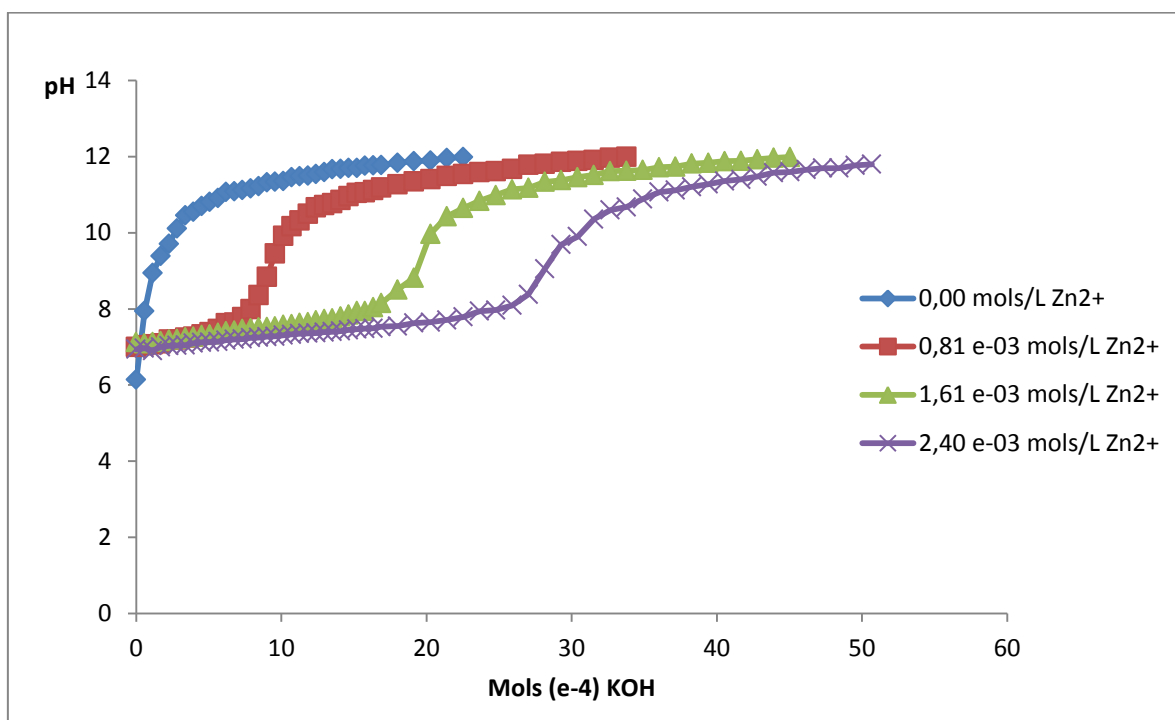
Fonte: Resultados determinados pelo autor.

Figura 42 – Gráfico das curvas potenciométricas para os AH, da amostra 05, na ausência e presença do íon Pb^{2+} , em diferentes quantidades.



Fonte: Resultados determinados pelo autor

Figura 43 - Gráfico das curvas potenciométricas para os AH, da amostra 01, na ausência e presença do íon Zn^{2+} , em diferentes quantidades.



Fonte: Resultados determinados pelo autor

Da mesma forma que ocorreu com os AF, as curvas possuem traçado sigmoide e comportamento semelhante à ácidos monoproticos (MARTINS *et al*, 2010). Igualmente há o deslocamento do início da inflexão nas curvas de potenciomtria pela adição crescente do metal em solução, conseqüentemente maior necessidade do titulante KOH, o que demonstra a interação do íon metálico com o AH.

A Tabela 07 mostra as quantidades dos cátions adicionados e suas respectivas necessidades em quantidade de mols da base KOH, para alcançar o início da inflexão na curva potenciométrica do AH.

Tabela 07 – Número de mols de KOH 0,0563 mL/L adicionado às soluções de AH nas amostras de solo, para alcançar o ponto de início de ascendência das curvas potenciométricas, em função do número de mols de cátions adicionados

Amostra	[Cu ²⁺]	KOH	[Pb ²⁺]	KOH	[Zn ²⁺]	KOH
	Mols.e-3/L	Mols.e-04	Mols.e-3/L	Mols.e-04	Mols.e-3/L	Mols.e-04
01	0,00	1,126	0,00	0,563	0,00	0,563
	0,81	6,193	0,81	5,630	0,81	6,744
	1,61	15,764	1,61	16,327	1,61	19,142
	2,40	23,646	2,40	21,394	2,40	24,772
02	0,00	1,689	0,00	0,563	0,00	0,563
	0,81	7,315	0,81	10,134	0,81	18,016
	1,61	14,075	1,61	16,327	1,61	22,520
	2,40	23,646	2,40	22,520	2,40	24,772
03	0,00	0,563	0,00	0,563	-	-
	0,81	5,630	0,81	6,744	-	-
	1,61	14,075	1,61	15,201	-	-
	2,40	21,394	2,40	18,016	-	-
04	0,00	0,563	0,00	1,126	-	-
	0,81	4,504	0,81	9,571	-	-
	1,61	11,823	1,61	16,327	-	-
	2,40	21,394	2,40	18,016	-	-
05	0,00	1,126	0,00	0,563	-	-
	0,81	6,193	0,81	6,193	-	-
	1,61	15,764	1,61	14,638	-	-
	2,40	20,268	2,40	19,14	-	-

Fonte: Resultados determinados pelo autor

5.2 – A Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

As amostras de solos, “matriz” foram analisadas por espectroscopia de fluorescência de raios X, de acordo com o que se abordou na metodologia. Os resultados obtidos (em mg.Kg⁻¹) estão contidos na Tabela 10, acompanhados dos valores de referencia estabelecidos pela portaria FEPAM nº 85 de 2014 e a resolução CONAMA nº 420/2009 que estabeleceu aqueles VRQ_s (Valor de Referência de Qualidade para solos), para as pertinentes comparações de concentrações de contaminação ou não.

Tabela 08 - Resultados analíticos obtidos nas amostras de solos “matriz”, por espectroscopia de fluorescência de Raios-X (FRX).

Solo Matriz (CRLX_m-) da área Mina Cerro Rico (mg.Kg⁻¹)						
Amostra	01	02	03	04^c	FEPAM	CONAMA
Substancia						
As	65,00	65,00	28,00	59,00	-	35,0
Cu	636,00	368,33	677,67	221,67	9,0	200,0
Pb	192,67	147,33	290,00	19,67	18,0	180,0
Zn	160,00	132,00	139,33	85,00	31,0	450,0

Fonte: Resultados determinados pela análise.

Estes resultados foram considerados cuidadosamente, visto que de acordo com o fabricante do equipamento o limite de detecção é de 1,0 ppm para todas as espécies cujo padrão o equipamento faz as comparações. As amostras foram lidas em triplicata e posteriormente foi calculado a média simples para só então ser avaliada pelos valores apresentados na tabela 10.

Embora esta técnica tenha suas próprias vantagens e seja frequentemente utilizada para estudos ambientais (SANTOS *et al.* 2011), não pode ser comparada com as análises por ICP-OES, que os limites de detecção são mais baixos. Desta forma a tecnologia FRX foi utilizada para que se tivesse um panorama mais amplo das características químicas das amostras de solo.

Com base na comparação com os VRQ estabelecidos pela FEPAM, a área está com solos contaminados em cobre, chumbo e zinco. Em relação aos VRQ estabelecidos pelo CONAMA, foi observado que para o arsênio as amostras 01, 02 e o controle estão acima da referência; para o cobre todas as amostras e o controle estão acima da referência e para o chumbo apenas as amostras 01 e 03 estão com concentração acima dos VRQ. Este método não registrou concentrações que indicassem contaminação do solos por zinco.

5.3 O Estudo da Lixiviação de solos.

O procedimento de lixiviação de solos, foi executado com três amostras coletadas dentro do perímetro de mineração e uma controle coletada, aparentemente, exterior à esta área em estudo. O solo matriz e o solo lixiviado

produzido, assim como o percolado produzido na lixiviação foram obtidos em triplicata e analisados por ICP-OES, para As, Cu, Pb e Zn. As avaliações da condição de contaminação para o solo, foram tomadas à partir dos VRQ_s (Valores de Referência de Qualidade para solos) estabelecidos na Portaria FEPAM nº 85/2014 e na Resolução CONAMA nº 420/2009. As tabelas 10 e 11 incluem estes VRQ_s junto às medias simples das triplicatas acompanhadas do respectivo desvio padrão,

5.3.1 O Solo Matriz (CRLX_m-)

Tabela 09 – Espécies químicas do solo “Matriz”, analisado por ICP-OES com desvio padrão.

Solo Matriz (CRLX_m-) da área “Mina Cerro Rico (mg.Kg⁻¹)						
Amostra	01	02	03	04^c	FEPAM	CONAMA
Elemento						
As	< LD	< LD	< LD	< LD	-	35,0
Cu	231,2190 ±48,70	296,1709 ±166,92	360,0450 ±175,81	162,6136 ±175,81	9,0	200,0
Pb	69,8317 ±11,30	103,6209 ±63,22	81,1685 ±24,34	26,0202 ±1,70	18,0	180,0
Zn	81,5264 ±8,38	73,5237 ±14,54	74,8465 ±9,08	55,3747 ±9,70	31,0	450,0

<LD – Valor abaixo do limite de detecção. Fonte: Resultados determinados pelo autor

O arsênio ficou abaixo dos valores de detecção, apesar da verificação da participação da arsenopirita no conjunto de metais que formam a mineralização. Segundo os VRQ para solos, estabelecidos pela FEPAM, todas as amostras e o controle estão com valores para a concentração, acima da referência. Entretanto, em relação à legislação CONAMA, mais permissiva, as amostras estão com valores que excedem os limites apenas para cobre. O chumbo e o zinco estiveram com concentrações abaixo do limite. Cabe ressaltar que as referencias CONAMA foram tomadas para todo o Brasil, enquanto a legislação Conama é específica para a região de rochas do cristalino.

Os resultados para as concentrações da amostra para controle deixam dúvida quanto à qualidade pretendida, na medida em que se aproximam daqueles das áreas contaminadas. Outro aspecto importante a considerar quando o comentário

centra em contaminação é o da possibilidade da biota conter organismos bioacumuladores ou biomagnificadores que possam alcançar fontes hídricas.

5.3.2 O solo Lixiviado (CRLX_L-)

A Tabela 10 comporta os resultados analíticos obtidos para a análise por ICP-OES dos solos retirados das colunas, após o processo de trinta dias de lixiviação, conforme foi descrito em oportunidade anterior.

Tabela 10 – Espécies químicas estudadas com respectivo desvio padrão, no solo “Lixiviado” (ICP-OES)

Solo “Lixiviado” (CRLX_L-) da área “Mina Cerro Rico” (mg.Kg⁻¹)						
Amostra	01	02	03	04^c	FEPAM	CONAMA
Elemento						
As	<LD	<LD	<LD	<LD	-	35,0
Cu	323,8581 ±125,37	171,2270 ±137,02	349,3351 ±173,24	171,0106 ±49,00	9,0	200,0
Pb	91,3971 ±29,46	77,3384 ±77,12	84,7803 ±23,58	27,0886 ±1,00	18,0	180,0
Zn	75,9130 ±9,91	49,0509 ±42,42	101,4444 ±17,31	65,2992 ±19,77	31,0	450,0

<LD – Valor abaixo do limite de detecção. Fonte: Resultados determinados pelo autor autor.

Novamente o arsênio resultou valores de concentração que ficaram abaixo do limite de detecção, apesar da participação de arsenopirita no minério rejeitado nas pilhas, não cabendo outros comentários.

Com relação aos VRQ_s estabelecidos pela FEPAM, novamente os valores determinados nas análises ficaram acima dos limites para o cobre, chumbo e zinco. Isto inclui não só as amostras, mas o controle também. Já com relação às normas CONAMA apenas as amostras 01 e 03 para cobre estiveram acima da referência. Pela mesma legislação, chumbo e zinco não atingiram valores acima dos limites. Mais uma vez convém lembrar que as interferências de organismos que podem estar contaminando águas dos recursos hídricos locais.

Uma comparação entre os resultados obtidos para as amostras de solo matriz e o solo lixiviado, cujos resultados estão próximos em alguns casos, pode significar que prazo e regime de lixiviação não reproduziram com fidelidade o evento natural, tanto pelo prazo como pelo regime pluviométrico regional.

5.3.3 A Solução do Percolado (CRLX_p-)

Os resultados das análises por ICP-OES das soluções de percolado, coletadas no processo de lixiviação, para As, Cu, Pb e Zn estão contidos na Tabela 11. Foram obtidos de mesmo modo que para os solos, pela média simples e estão acompanhados dos respectivos desvios padrão. A apreciação das concentrações dos metais em estudo nas soluções de percolado partiu da pressuposição de que estas amostras estão intimamente relacionadas, em composição e processo de migração (carregamento em aquíferos), às águas subterrâneas. Nestas condições, os parâmetros para avaliação foram feitos levando em conta os VMP (Valores Máximos Permissíveis) da resolução CONAMA e dos limites estabelecido pela agência ambiental norte americana (USEPA), que regulamentou a qualidade, também pela potabilidade (*National Primary Drinking Water Regulation – 2009*). Os VMP CONAMA e USEPA estão incluídos na tabela 11, para orientar as comparações.

Tabela 11 – Resultados analíticos e respectivo desvio padrão, obtidos por ICP-OES no percolado.

Solução de Percolado (CRLX_p-) da área “Mina Cerro Rico”						
($\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$)						
Amostra	01	02	03	04^c	CONAMA	USEPA
Elemento						
As	20,7829 ±18,35	31,8878 ±4,60	4,7482 ±5,79	<LD	10,0	10,0
Cu	124,6019 ±246,63	37,4926 ±5,08	121,6862 ±0,00	184,0404 ±66,06	2000,0	1300,0
Pb	20,4030 ±31,28	9,4596 ±1,34	8,9040 ±2,62	32,6910 ±23,31	10,0	15,0
Zn	<LD	<LD	<LD	<LD	1050,0	-

<LD – Valor abaixo do limite de detecção. Fonte: Resultados determinados pelo autor.

Ao contrário do que se determinou para os solos, o percolado das três amostras resultou concentrações acima dos valores do limite de detecção e as amostras 01 e 02 com concentrações acima dos níveis de potabilidade CONAMA e USEPA. O cobre, tanto pela norma CONAMA quanto pelo valor máximo de potabilidade da USEPA, não revelou contaminação da solução. Para o chumbo, a amostra 01 e o controle revelaram valores superiores ao VMP tanto para o CONAMA quanto para a referência USEPA. O zinco não apresentou valores de concentração que ultrapassassem os limites de detecção do equipamento, por esta metodologia. Assim como se afirmou para os solos, muito mais para as soluções de percolado, há risco ambiental pelo qual os metais podem ser introduzidos na cadeia alimentar, através da bioacumulação e biomagnificação por organismos presentes na biota.

5.4 Aplicação da Simulação PHREEQC

Os resultados das análises dos percolados alimentaram o programa de simulação hidrogeoquímica PHREEQC, conforme comentado, utilizando o banco de dados do próprio programa; o pH igual a 6,0 (amostras 01,03 e 04) e 6,6 (amostra 02) em medidas feitas nos percolados ao final da coleta e antes da preparação para ensaio das amostras; a temperatura de 25⁰C e densidade igual a 1,00. Os resultados gerados permitiram reconhecer os conjuntos de espécies químicas presentes (especiação) nestas circunstâncias, assim como os valores para os índices de saturação (SI) que permitiram avaliar a condição de mobilidade que as fases podem dispor. A Tabela 12 mostra as principais espécies presentes e a concentração (molalidade – W) com que participaram.

Tabela 12 – Distribuição das espécies e as respectivas concentrações (W) nas amostras de percolado.

Simulação Hidrogeoquímica dos Percolados (CRLX_p-)					
PHREEQC					
Concentração em W					
Amostra		01	02	03	04^c
Elemento	Espécie				
As	$H_2AsO_4^-$	2,332 e-07	2,423 e-07	5,336 e-08	-
	$HAsO_4^{2-}$	4,417 e-08	1,834 e-07	1,000 e-08	-
	Cu^+	8,639 e-08	2,307 e-07	8,514 e-08	1,315 e-07
Cu	Cu^{2+}	1,793 e-06	4,804 e-07	1,750 e-06	2,640 e-06
	$CuOH^+$	8,140 e-08	8,653 e-08	8,022 e-08	1,239 e-07
Pb	Pb^{2+}	9,694 e-08	4,226 e-08	4,222 e-08	1,550 e-07
	$PbOH^+$	1,716 e-09	2,996 e-09	7,553 e-10	2,838 e-09
Zn	<i>ndp</i>	<i>ndp</i>	<i>ndp</i>	<i>ndp</i>	<i>ndp</i>

ndp – Não detectado no percolado. Fonte: Resultados determinados pelo autor

Pela simulação computacional realizada com os dados obtidos verificou-se que algumas espécies se apresentaram em múltiplos estados de valência (e conseqüentemente em mais de uma espécie), como é o caso do arsênio e do cobre e chumbo. O arsênio se apresentou em todas as amostras de percolado, os estados de oxidação +3 e +5, prevalecendo apenas duas espécies deste último (+5). A concentração total foi distribuída entre duas espécies e variou de 1,000 e-08 a 2,423 e-07 $\mu\text{mol/L}$ (máximo). O controle, como esteve em concentração abaixo do limite de detecção, não participou da simulação. Com o cobre, nos estados de oxidação +1 e +2, três espécies apresentaram-se em todas as amostras e no controle. A concentração total, variou de um mínimo de 8,022 e-08 e um máximo de 2,640 e-06 $\mu\text{mol/L}$. O Cu^{2+} foi a espécie que centralizou as concentrações mais significativas, tanto nas amostras quanto no controle. O chumbo apesar de participar somente com o estado de oxidação +2, se fez presente com duas espécies onde a concentração máxima foi de 1,550 e-07 (Pb^{2+}) e o mínimo de 7,553 e-10 $\mu\text{mol/L}$. O zinco não participou na simulação devido ao fato do percolado não ter registrado para nenhuma amostra e o controle, concentração acima do limite de detecção.

As informações que alimentaram o programa PHREEQC, também forneceram, dentro da especiação possível, as fases minerais com as maiores possibilidades em ser encontradas e a sua condição de mobilidade através dos índices de saturação (SI) individual. Estes são os registros contidos na Tabela 13, que se segue aqui.

Tabela 13 – Relação das fases minerais presentes e os respectivos índices de saturação em cada uma das amostras e controle.

Índices de Saturação e Fases Identificadas na área “MCR”						
Amostras do percolado			01	02	03	04^c
Elemento	Fase	Mineral				
As	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Cu	<i>Cu₂O</i>	<i>cuprita</i>	-0,26	-0,21	-0,27	0,12
Pb	<i>PbO</i>	<i>litargirio</i>	-7,72	-6,88	-8,08	-7,50
	<i>PbO</i>	<i>massicote</i>	-7,91	-7,07	-8,26	-7,68
Zn	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)

(*) – Elemento químico indeterminado (**) – Elemento químico ausente Fonte: resultado do autor.

O índice de saturação (SI) expõe o significado da solubilidade das espécies ou fases quando colocadas em solução pelo programa, pelos dados do percolado. Quando os resultados para os valores de SI são positivos (SI>0) isto indica que existem condições de saturação pelas quais as espécies podem passar participar a condição de sólidos, a partir da solução aquosa através de uma reação química inversa. Entretanto, quando os valores do índice de saturação são negativos a consequência são soluções subsaturadas, sem condições de formação de fase sólida. Os valores próximos a zero indicam que há instabilidade entre as duas condições, prevalecendo ora uma, ora outra situação. Isto é, o “quase” equilíbrio indica que as velocidades de reação direta e inversa estão aproximadamente com mesmo valor.

Na tabela 13, mostra as espécies de provável presença no percolado e os índices de saturação equivalentes das espécies participantes. O arsênio está representado pelas duas formas de maior concentração, como os oxiânions $H_2AsO_4^-$

e HAsO_4^{2-} (tabela 12), no entanto não foi referido por nenhuma fase quanto ao índice de saturação. O cobre, com o estado de oxidação +2 (maior concentração), é citado pela presença da cuprita (CuO) com índice de saturação negativo em todas as amostras e positivo apenas no controle (04°), entretanto um valor muito próximo de zero. Devido as incertezas próprias dos cálculos para o SI, com resultados muitas vezes duvidosos (NASCIMENTO *et al.*, 2008) para as análises químicas e para o cálculo das constantes de equilíbrio do mineral, a literatura recomenda considerar apenas valores fora do intervalo -0,5 até +0,5 (DEUTSCH, 1997 apud NASCIMENTO *et al.*, 2008). Para o chumbo, com a espécie PbO , temos o litargirio e massicote com a mesma formulação. Também o chumbo apresentou para as amostras e controle, valores de índice de saturação negativo.

Com base nos resultados comentados, para os valores dos índices de saturação, menores que zero, consideram-se as soluções subsaturadas e, portanto as espécies possuem mobilidade para o transito nos solos, o que lhes confere risco ambiental. Metais dissolvidos na solução percolante podem chegar aos mananciais hídricos.

6 – CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS

Os caminhamentos executados na área permitiram observar escavações que antes ficavam ocultas pela vegetação arbustiva bastante densa, removida nos trabalhos de preparação para lavouras. Nestas escavações, nas pilhas de rejeitos localizadas foi possível verificar a presença de sulfetos (ou moldes, em oxidados). Estas informações justificaram a necessidade de entender que a área contaminada pode ter um acréscimo em área, correspondente a 17 hectares aos 45 previamente delimitados.

Apesar de se ter verificado que a maior parte da superfície está sob a condição de solos rasos e praticamente desprovidos de material húmico, as margens das drenagens podem funcionar como barreiras orgânicas à mobilidade de metais pesados. Esta afirmação está baseada nos resultados obtidos através da titulometria potenciométrica, pelas interações verificadas entre as substâncias húmicas deste solo e os metais pesados presentes estudados (Cu, Pb e Zn).

As análises por XRF revelaram concentrações para as espécies estudadas (As, Cu, Pb e Zn), que de acordo com valores de referência (VRQ_s) FEPAM, permitem afirmar tratar-se da área com solos contaminados por cobre, chumbo e zinco. Já os VRQ CONAMA, estiverem em consideração, foi possível observar contaminações por arsênio (amostras 01 e 02); cobre (01, 02, 03 e 04^c); chumbo (amostras 01 e 03). Os resultados para zinco não permitem considerações.

As concentrações determinadas por ICP-OES, feitas para o solo “matriz”, solo “Lixiviado” e o percolado produzido na lixiviação, revelaram as seguintes informações quanto a contaminações e risco ambiental.

Para o solo “Matriz”, pelos critérios FEPAM, ocorrem contaminações em Cu, Pb e Zn, tanto nas amostras quanto no controle. Pelos critérios CONAMA, há uma contaminação por cobre nas amostras.

O solo “Lixiviado” está contaminado em cobre, chumbo e zinco pelos limites definidos pela FEPAM. Tomando por base os critérios CONAMA, para o cobre

apenas duas amostras mostraram contaminação (01 e 03). O chumbo e o zinco não apresentam concentrações de contaminação do solo.

Para o percolado foram obtidos os seguintes resultados: segundo o CONAMA existe contaminação em arsênio e chumbo (amostra 01 e controle), enquanto o cobre não representa contaminação e o zinco revelou valores abaixo do limite de detecção. Desta forma, se observa o fato de que as interações entre as substâncias húmicas e os metais pesados, não são completamente eficientes e permitem que uma significativa concentração dos metais seja mobilizada, podendo ser conduzida para as drenagens locais.

Um aspecto pertinente é o conjunto de resultados que a simulação com o programa PHREEQC produziu, quando alimentado com os dados obtidos com as informações do meio e as concentrações resultantes da análise por ICP-OES. Para o arsênio as espécies com maior concentração foram H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-} , termos desprotonados do ácido arsênico. Para o cobre as espécies com maior participação quantitativa foram o Cu^+ e o Cu^{2+} que se fez presente como uma fase mineral denominada cuprita (CuO). O chumbo esteve representado pelas espécies Pb^{2+} e PbOH^+ que não aparecem como fase cujos índices de saturação fosse citado, De outro modo, nenhuma das fases provavelmente presentes no percolado mostrou indene da saturação (SI) maior que zero, significando que as fases apresentadas pelo conjunto estão praticamente todas disponíveis à solubilidade, portanto altamente móveis no meio, representando alto risco ambiental por si só e pelas agravantes da bioacumulação e biomagnificação.

7. REFERÊNCIAS

ABATE, G. **Isolamento, Purificação e estudos de complexação de substâncias húmicas**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1998.

ALCÂNTARA, M. A. K. ; CAMARGO, O. A. **Fator de retardamento e coeficiente de dispersão-difusão para o Cromo (III) em solos muito intemperizados, influenciados pelo pH, Textura e matéria orgânica**. Revista da Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 25, 2001.

ALMEIDA, G. C. P. **Caracterização física e classificação de solos**. Juiz de Fora, MG: Universidade Federal de Juiz de Fora, 2005.

AMMAR R. A.; AL-MUTIRI, E. M. & ABDALLA, M.A. **The determination of stability constants of mixed ligand complex of adenine and amino acids with Ni(II) by potentiometric titration method**. Fluid Phase Equilibria Journal. 301. p.51-55: 2011.

ANDRIOTTIS, J. L. S.; BINOTTO, R. B. **Geoquímica do Escudo Sul-riograndense delimitação de áreas alvo**. CPRM – Repositório Institucional de Geociências, 2015. Disponível em <HTTP://rlgeo.cprm.gov.br/xmlvi/handle/doc> acessado as 19:30, em 22/05/2015.

BAMBERG, A. L. *et al.* **Uso de colunas de lixiviação para determinação da dinâmica de liberação de nutrientes a partir de rochas moídas**. Brasília, DF: EMBRAPA, 2012.

BARRIQUELLO, M. F. **Influência de íons metálicos na estrutura de substâncias húmicas detectadas por espectroscopia**. Tese de doutorado. São Carlos, SP: Universidade Federal de São Carlos, 2005.

BERTONCINI, E. I. ; MATTIAZZO, M. E. **Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto**. Viçosa, MG: Revista Brasil das Ciências do solo, 1999.

BEZERRA, P. S. S.; *et al.* **Complexação de íons metais em matéria orgânica dissolvida: Modelagem e aplicação em sistemas reais.** Manaus, AM: INPA Instituto de Pesquisa da Amazônia, 2009.

BONGIOLO, E. M. *et al.* **Quantification of porosity evolution from unaltered to propylitic – altered granites: The 14 C-PMMA Method Applied on hydrothermal system of Lavras do Sul, Brazil.** Anais da Academia Brasileira de Ciências: 2007.

BONGIOLO, E. M. *et al.* **Spatial and temporal evolution of hydrothermal alteration at Lavras do Sul, Brazil:** Evidence from dioctahedral Clay minerals. Clays and clays minerals, vol. 56, nº 2. 2008.

BONGIOLO, E. M.; *et al.* **Evidence of Ediacaran glaciation in southernmost Brazil Through magmatic to meteoric fluid circulation in the porphyry-epithermal Au-Cu deposits of Lavras do Sul.** Precambrian Research Journal: Elsevier B. V., 2011.

BORBA, R. P. e FIGUEREDO, B. R. **A Influência das condições geoquímicas na oxidação da arsenopirita e na mobilidade do As em ambientes superficiais tropicais.** Revista Brasileira de Geociências, vol. 34, nº 4, 2004.

BOTERO, W. G. *et al.* **Estudos de troca entre metais potencialmente tóxicos e substâncias húmicas enriquecidas com macronutrientes.** Resumo da 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006.

BRAGATO, M. **Tratamento “*in-situ*” de solo contaminado por derivados de petróleo e metais.** São Paulo: Universidade de São Paulo, 2006.

BUTLER, B. A.; RANVILLE, J. F.; ROOS, P. E. **Observed and modeled seasonal trends in dissolved and particulate Cu, Fe, Mn and Zn in a mining-impacted stream.** Water Research Journal, v.42, i 12, p.3135-3145, Elsevier Ltd. 2008.

CAMARGO, O. A. *et al.* **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos**. Campinas: Instituto agrônomo de Campinas, 2009.

CAMPOS, M. C. C. **Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados**. Guarapuava – PR: Revista Ambientia, 2010.

CARNEIRO, M. A. C. *et al.* **Atributos físicos, químicos e biológicos de solo de cerrado sob diferentes sistemas de uso e manejo**. Revista Brasileira das Ciências do solo, 33, 2009.

CARVALHO F. R. T. **Turismo e patrimônio cultural**. Revista de Cultura e Turismo, Ano 09, nº 01. Santa Maria, RS: UFSM, 2015.

CARVALHO, P. F. **Reconhecimento geológico do Estado do Rio Grande do Sul**. Boletim da Diretoria de Produção Mineral – MME, 1932.

CESAR, R. G, *et al.* **Avaliação preliminar do papel da granulometria na toxicidade e biodisponibilidade de Hg em solos tropicais utilizando minhocas da espécie *Eisenia foetida***. Rio de Janeiro: Ministério da Ciência e Tecnologia, 2007.

CESAR, R. G, *et al.* **Biodisponibilidade de metilmercúrio, zinco e cobre em distintas frações granulométricas de solo contaminado utilizando oligoquetas da espécie *Eisenia andrei***. Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ, v. 31, nº2, Rio de Janeiro, 2008.

CESAR, R. G. *et al.* **(Eco) toxicologia de metais em solos: conceitos, métodos e interface com a geoquímica ambiental**. Cadernos da série Tecnologia ambiental. CETEM/MCTI, 2014.

CHOQUE, L. F. C. *et al.* **Fractionation of heavy metals and assessment of contamination of the sediments of Lake Titicaca**. Environ. Monit. Assess. Journal, 185. Springer Science Edition, Dordrecht, 2013.

CORTECCI, G. **Geologia e Saúde**. São Paulo, Brasil: Universidade de Bologna, Itália, 2004.

CUKROWSKA, E.M. *et al.* **Ion mobility based on column leaching of South African Gold Tailings dam with chemometric evaluation**. Chemosphere Journal, 56. Elsevier LTD, 2004.

CUNHA, T. J. F. *et al.*, **Impacto no manejo convencional sobre propriedades físicas e substâncias húmicas de solos sob o cerrado**. Revista Ciência Rural, v. 31, n. 1, p. 27-36: 2001

DOBBSS, L. B. *et al.* **Caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos isolados da camada superficial de latossolos Brasileiros**. Revista Brasileira das Ciências do solo, n. 33, 2009.

FADIGAS, F. S. *et al.* **Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros**. Campina Grande, PB: Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 10, n. 3, 2006.

FELIX, F. F. **Comportamento do cobre aplicado no solo por calda bordalesa**. Dissertação de mestrado. Piracicaba, SP: Universidade de São Paulo, 2005.

FLORES, A. N.; RUBIO, L. M. D. **Arsenic and metal mobility from Au Mine Tailings in Rodalquilar (Almería, SE Spain)**. Environmental Earth Science Journal 60, 2010.

FONSECA, R. A. D. **Caracterização potenciométrica de ácidos húmicos utilizando a análise dos componentes principais**. Tese de doutorado. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2005.

FREITAS, L. *et al.* **Análises multivariadas de atributos químicos do solo para a caracterização de ambientes**. Boa Vista – RR: Universidade Federal de Roraima,

2014.

FRIZZO, T. C. E. **Zoneamento da vegetação e sua relação com metais pesados na Mina Volta Grande, Lavras do Sul-RS.** Porto Alegre – RS.UFRGS – Instituto de Biociências, 2002.

GASTAL, M. C. P.; LAFON, J. M. **Gênese e evolução dos granitoides metaluminosos de afinidade alcalina da porção oeste do Escudo Sul-riograndense: Geoquímica e Isótopos de Rb=Sr e Pb-Pb.** Revista Brasileira de Geociências: 1998.

GASTAL, M. C.; *et al.* **Alojamento do granito Lavras e a mineralização aurífera durante evolução de centro-vulcano-plutônico pós-colisional, oeste do Escudo Sul-Riograndense: Dados geofísicos e estruturais.** Brazilian Journal of Geology, 2015.

GASTAL, M. C.; *et al.* **Reinterpretação do Complexo Intrusivo Lavras do Sul – RS, de acordo com os sistemas vulcano-plutônicos de subsidência, parte 1.** Revista Brasileira de Geologia, 2006.

GRAZIA, C. A.; PESTANA, M. H. D. **Mercúrio antrópico e outros elementos em drenagens associadas às minerações auríferas de Lavras do Sul.** (periódico). Porto Alegre, RS: CPRM/FEPAM – RS, 2008.

GRAZIA, C. A.; PESTANA, M. H. D. **Solos contaminados por mercúrio antrópico e sua influência em sedimentos Fe corrente de Lavras do Sul, RS, Brasil.** In Congresso Brasileiro de Geoquímica, Ipojuca, PE, 2005.

GUIMARÃES, E. P.C. **Avaliação da Disponibilidade e toxicidade de Metais no rio Ribeira de Iguape:** comparação entre dois períodos pluviométricos. Monografia do curso de graduação em Engenharia Ambiental, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 93 p., 2012.

HE, Z. *et al.* **Heavy Metal Contamination of Soils: Sources, Indicators, and**

Assesment, Journal of Environmental Indicators. N. 9, p 17-18, 2015

KÄMPF, N.; CURI, N. **Conceito de solo e sua evolução histórica**. Viçosa: SBCS, 2012.

KAUL, P. F. T.; RHEINMELMER, D. **Projeto ouro no Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. Porto Alegre CPRM/DNPM, 1974.

KUMMER, L. *et al.* **Extrações sequenciais de chumbo e zinco em solos de áreas de mineração e metalurgia de metais pesados**. Viçosa, MG: Revista Brasileira de Ciências do solo, 2011.

LACERDA, L. D. **Contaminação por mercúrio no Brasil: Fontes industriais VS Garimpo de ouro**. São Paulo: Revista Química Nova, 20, 1997.

LIZ, J. D. *et al.* **Aspectos petrográficos e composicionais do sistema multintrusivo da Associação Shoshonítica Lavras do Sul (RS) e seu potencial para mineralizações de ouro e sulfetos**. Revista Brasileira de Geociências: 2004.

LIZ, J. D. *et al.* **Avaliação de fontes magmáticas de séries shoshoníticas pós-colisionais com base na normalização pela Associação Shoshonítica de Lavras do Sul - Aplicação de *Sliding Normalization***. Revista Brasileira de Geociências: Junho de 2009.

LIZ, J. D. *et al.* **Petrologia e sucessão estratigráfica das rochas monzoníticas da Associação Shoshonítica de Lavras do Sul (RS)**. Revista Brasileira de Geociência: Junho de 2009.

LIZ, T. D. **Associação shoshonítica de Lavras do Sul, RS: Petrologia, geoquímica de elementos-traço em zircão e aplicação de slindig normatization de avaliação de fontes magmáticas**. Porto Alegre, RS: UFRGS, 2008.

LOPES, R. W. **Caracterização petrográfica e geoquímica da Mina do Seival, Bacia do Camaquã, RS**. UFRGS: 2013.

LOPEZ, R. *et al.* **Acid properties of fulvic and humic acids isolated from two acid forest soils under different vegetation cover and soil depth.** European Journal of Soil Science, 59. Pp 892-899: 2008

MACHADO, S. L. *et al.* **Study of the case of heavy metals contamination in Santo Amaro – BA.** Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental, vol. 9, nº 2, 2004.

MANTOVANI, A. **Composição química de solos contaminados por cobre:** Formas, sorção e efeito no desenvolvimento de espécies vegetais. 2009. 165f. Tese (Doutorado em Ciências do Solo) – PPGCS-Faculdade de Agronomia, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2000

MARTINS, C. A. S. *et al* **Dinâmica de metais – Traço no solo.** Revista Brasileira de agrociências, v. 17, nº 3-4, 2011.

MARTINS, J. V. **Determinação de ácido acético em amostra de vinagre adulterada com ácido clorídrico – Um experimento integrado de titulação potenciométrica e condutométrica.** Revista Química Nova, V.33, n. 3, p.755-758 ,2010

MARTIN, S.; GRISWOLD, W. **Human health effects of heavy metals.** Kansas State University: Center For Hazardous Substance Research, 2009.

MENEZES, F. P. **Substâncias húmicas em solos de diferentes feições geomorfológicas no rebordo do Planalto do Rio Grande do Sul.** Dissertação de mestrado. Santa Maria, RS: UFSM, 2008.

MERKEL, B. J. ; PLANER, FRIEDRICH, B. **Geoquímica de águas subterrâneas.** Campinas, SP: UNICAMP, 2012.

MEXIAS, A. S.; **Alteração hidrotermal e mineralização no Distrito de Lavras do Sul/RS Área do Butiá.** Tese de doutorado em geociências. Porto Alegre: UFRGS,

2000.

MEXIAS, A. S.; et al. **O sistema hidrotermal fóssil da Volta Grande - Lavras do Sul, RS**: Parte 1- Petrografia do hidrotermalismo. *Geoquímica Brasiliensis*, 4: 1990.

MOREIRA, C. S. **Adsorção competitiva de cádmio; cobre; níquel e zinco em solos**. Piracicaba, SP: Dissertação de mestrado (ESALQ/USP), 2004.

MOTEKAITS R. J. & MMARTELL A. E. **Complex of aluminum (III) with hydroxy carboxylic acids**. *American Chemical Journal*, v. 23, n. 1, pp18-23: 1984.

MULLER, I. F. **Os diques Latíticos portadores de ouro e sulfetos da Associação Shoshonítica de Lavras do Sul-RS: Petrogênese e Geoquímica**. Porto Alegre: UFRGS – Instituto de Geociências, Dissertação de mestrado, 2011.

MUNIZ, D. H. F.; OLIVEIRA FILHO, E. C. **Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente**. Brasília: Universitas, 2004.

NARDI, L. V. S.; LIMA, E. F. **Associação Shoshonítica de Lavras do Sul, RS**. *Revista Brasileira de Geociências*. SBG. V. 15, n. 2, junho de 2015.

NASCIMENTO, R. S. M. P. et al. **Lixiviação de chumbo e zinco em solo tratado com resíduo de siderurgia**. *Revista Pesquisa Agropecuária Tropical*: 2010.

NASCIMENTO, S. A. M. **Hidrogeoquímica e índice de saturação dos minerais no sistema aquífero do Alto Cristalino de Salvador**. *Revista Brasileira de Geociências* 39(2), 230-237: 2008

NOGUEIRA, A. R. A. **Preparo de amostras**. Apostila do VIII Encontro Nacional sobre métodos de Laboratório da EMBRAPA: Jaguariúna, SP: 2003.

OLIVEIRA, D. M., et al. **Biolixiviação: utilização de micro-organismos na extração de metais**. *Cadernos da série Tecnologia Ambiental*. CETEM/MCT, 2010.

OLIVEIRA, E. M. M. O. **Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão – Difusão de Fósforo, Potássio e Nitrogênio em cinco solos de Minas Gerais.** Tese de doutorado. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2013.

OLIVEIRA, M. R.; *et al.* **Concentração de metais pesados nos sedimentos de corrente no Parque Estadual do Itacolomi e arredores.** Belo Horizonte, MG: UFMG, 2005.

OLIVEIRA, R. C. B.; MARINS, R. V. **Dinâmica de metais – Traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático.** Revista Virtual de Química, 2011.

PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos.** Cadernos de referência ambiental, v. 2. Salvador: Governo do Estado da Bahia – CRA/NEAMA, 2001.

PEDROZO, M. F.; LIMA, I. V. **Ecotoxicologia do cobre e seus compostos .** Cadernos de referência ambiental, v. 2. Salvador: Governo do Estado da Bahia – CRA/NEAMA, 2001.

PEEL, M. C.; FINLAYSON, B. L.; McMahon, T. A. Update **World map of the Koppen – Geiger climate classification.** Hydrology and earth system Sciences.ed. 11. Copernicus Publications, 2007.

PESTANA, M. H. D.; FORMOSO, M. L. L. **Mercury contamination in Lavras do Sul, South Brazil: A legacy from past and recent Gold Mining.** The Science of The Total environment. Elsevier Science B. V.: 2002.

PESTANA, M. H. D.; LEZHLER, P.; FORMOSO, M. L. L.; MILLER, J. **Mercury in sediments from gold and Cooper exploitation areas in the Camaquã River Basin, southern Brazil.** Journal of South American Earth Sciences, nº 13, 2000.

PIERANGELI, M. A. P. et al. **Comportamento sortivo, individual e competitivo de metais pesados em latossolos com mineralogia contrastante.** Revista Brasileira das Ciências do solo, 31, 2007.

PIRES, C. A. F. **Modelagem e avaliação de dados de Geofísica e Geoquímica aplicada na pesquisa de metais básicos e Au no Prospecto Volta Grande (Complexo Intrusivo Lavras do Sul, RS).** Tese de doutorado. Porto Alegre, RS: UFRGS – Escola de Engenharia, 2002.

POLLI et al. **Electrochemical Study of the interaction Between Humic acids extracted from soil and Pb²⁺ ion in aqueous solution.** ECS Transactions, 43. The Electrochemical Society, 2012.

PRIMO, D. C.; MENEZES, R. S. C.; SILVA, T. O. **Substâncias húmicas da matéria orgânica do solo: Uma revisão de técnicas analíticas e estudo no Nordeste Brasileiro.** Aracaju – SE: Revista Scientia Plena v. 7, nº5, 2011.

REISCHEL, J. L. **Mineralizações auríferas associadas ao Complexo granítico Lavras do Sul.** Camboriú. Anais do Congresso Brasileiro de Geologia, 1980.

RICHIE, J. D. & PERDURE, E. M. **Proton – binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter.** Geochemica et Cosmochemica Acta, V.67, n. 1, pp 85-96, Elsevier Science Ltd: 2003

RIBEIRO, M. A. C. **Contaminação do solo por metais pesados.** Dissertação de mestrado. Lisboa – Portugal: Faculdade de engenharia de ambiente de Lisboa, 2013.

ROBERTSON, J. F. **Revision f the stratigraphy and nomenclature of rock units in the Caçapava-Lavras Region, State of Rio Grande do Sul, Brazil.** 1966.

RODRIGUES, A. S. L.; MALAFAIA, G. **Efeitos da exposição ao arsênio na saúde humana.** Revista Saúde.com. Acesso em 16 de outubro 2014 as 20:17 h, a

WWW.uesb.br/revista/rsc/ojs/index.php/rsc/article/view/93

RODRIGUES, L. H. R. **Avaliação da sensibilidade de *Raphidocelis subcapitata* (Chlorococcales, chlorophyta) ao sulfato de cobre e zinco através de testes de toxicidade crônica e determinação da densidade algal por espectrofotometria.** Porto Alegre: UFRGS-Instituto de Biociências, 2002.

SANTAA, G. P.; BARRONCAS, P. S. R. **Estudos de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb, e Zn) na Bacia do Tarumã –Açu, Manaus:** Revista Acta Amazônica, volume 37, 2007.

SANTIAGO, R. N. S. **Processos hidrogeoquímicos em águas subterrâneas no cristalino de Caucaia-CE:** Contribuição da modelagem inversa através do PHREEQC. Dissertação de Mestrado pelo PPG em Física da Universidade Federal do Ceará. Fortaleza-CE, 69p, 2010

SANTOS, A. D. et al. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes.** Brasília, DF: EMBRAPA, 2009.

SANTOS, C. A. A. **Matéria orgânica de argissolo vermelho e latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa: Distribuição em frações físicas, qualidade e sorção do herbicida Atrazina.** Tese de doutorado. Porto Alegre: UFRGS, 2005.

SANTOS, H. R. **Lixiviação de nitrato em colunas de solo com diferentes densidades aparentes e fontes de efluente líquido de tratamento de esgoto doméstico.** Dissertação de mestrado. Janaúba, MG: Universidade Estadual de Montes Claros, 2011.

SENHORINHO, M. O. **Identificação de padrões de alterações hidrotermais na Região de Lavras do Sul (RS) com uso do sensoriamento remoto.** UFRGS. Instituto de Geociências. Porto Alegre: 2012.

SHAW, S. A.; et al. **Mercury Mobility in unsaturated Gold Mine Tailings, Murray**

Brook Mine, New Brunswick, Canada. Elsevier Editors-Science Direct, 2006.

SILVA I. **Química analítica avançada. Volumetria de neutralização**
<http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/07/Aula-4-PG-Volumetria-de-Neutraliza%C3%A7%C3%A3o-2S-2011-vers%C3%A3o-alunos.pdf>: (03/04/17, 8:20)

SILVA, C. B. **Desenvolvimento e sustentabilidade no Alto Camaquã: Um estudo de caso no município de Lavras do Sul** (Dissertação de Mestrado) Pelotas, RS: Instituto de Sociologia e Política, 2012.

SILVA, J. P. S. **Impactos ambientais causados por mineração**. Revista Espaço de Sophia n. 08, Brasília- DF, 2007.

SIMÕES, J. F. C. **Estudo de bases de Schiff para a complexação e detecção de metais pesados**. Portugal: Universidade de Coimbra, 2011.

SIPPEL, C. **Unidades da paisagem e suas relações com características dos solos na área de mineração Volta Grande, Lavras do Sul-RS – Uma visão em diferentes escalas**. Universidade do Rio Grande do Sul-Instituto de Geologia.

SNEDDON, I. R. et al. **Use of bone meal amendment to immobilize Pb, Zn and Cd in soil: A leaching Column Study**. Environmental Pollution Journal 144. Elsevier Pub, 2006.

SOLOMONS, W. **Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, preventions**. Journal of Geochemical Exploration, 52. Elsevier, 1995.

SPOSITO, G. **The Chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989.

TEIXEIRA, E. A.; LEINZ, V. **Ouro no Bloco do Butiá**. Boletim nº 50. Ministério da Agricultura – DPM, 1942.

TRAVASSOS, R. P. **Interpretação estrutural Regional do Escudo-Sul-**

Riograndense – Rio Grande do Sul, Brasil, com base na aeromagnetometria.
Brasília: UNB,2007.

VENDRAME, Z. B. **Avaliação do comportamento de íons metálicos no solo. Relatório interno de Projeto de Pesquisa** (sem publicação). Caçapava do Sul, 2016.

VENDRAME, Z. B. **Estudo da complexação de metais no solo.** Registro de Projeto de Pesquisa. Caçapava do Sul, RS: Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA, 2013.

VINHAL – FREITAS, I. C. et al. **Adsorção e dessorção de metais no solo e coeficientes de isotermas de Freundlich e Langmuir.** Areia, PB: CCA-UFPB, 2010.

WARRENDER, Ruth; BOWELL, R.; PRESTIA, A.; BARNES, A.; MANSANARES, N.; MILLER, M. **The application of predictive geochemical modeling to determine Backfill requirements at Turquoise Ridge Joint Venture.** Nevada: Geological Society Of London, 2012.

WOLLMANN, C. A.; GALVANI, E. **Caracterização climática Regional do Rio Grande do Sul: Estudos climáticos ao entendimento da Gênese.** Revista Brasileira de Climatologia. Ano 8, vol. 11, 2012.

ZHEG, S. et al. **Leaching behavior of heavy metals and transformation of their speciation in polluted soil receiving simulated acid rain.** Plos/One Journal, 7 p. 2012.