

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

JOSEANE KOLZER SCHROEDER

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS E SEDIMENTOS ORIUNDOS DA
MINERAÇÃO DE CALCÁRIO**

Caçapava do Sul

2018

JOSEANE KOLZER SCHROEDER

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS E SEDIMENTOS ORIUNDOS DA
MINERAÇÃO DE CALCÁRIO**

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.

Orientador: Anelise Marlene Schmidt

Caçapava do Sul

2018

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

S381a SCHROEDER, JOSEANE KOLZER
AVALIAÇÃO DOS POSSÍVEIS IMPACTOS AMBIENTAIS ORIUNDOS DA
DISPOSIÇÃO DE REJEITOS E ESTÉREIS EM MINERADORA DE CALCÁRIO /
JOSEANE KOLZER SCHROEDER.

93 p.

Dissertação(Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa, MESTRADO EM TECNOLOGIA
MINERAL, 2018.

"Orientação: ANELISE MARLENE SCHMIDT".

1. Resíduos. 2. Impactos ambientais. 3. Bacia de decantação. 4. Arroios. I. Título.

JOSEANE KOLZER SCHROEDER

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS E SEDIMENTOS ORIUNDOS DA
MINERAÇÃO DE CALCÁRIO**

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: Gestão ambiental e sustentabilidade na mineração.

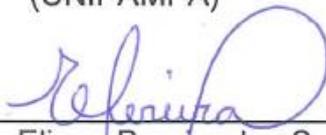
Dissertação defendida e aprovada em: 30 de agosto de 2018.

Comissão examinadora



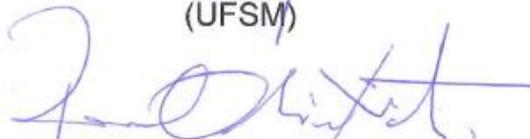
Prof.^a Dra. Anelise Marlene Schmidt

Orientadora
(UNIPAMPA)



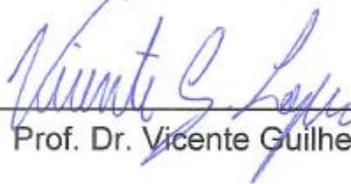
Prof.^a Dra. Eliane Pereira dos Santos

(UFSM)



Dr. Raul Oliveira Neto

(Minerar Consultoria)



Prof. Dr. Vicente Guilherme Lopes.



AGRADECIMENTOS

Mais uma etapa concluída, mais um desafio superado. Este trabalho não seria possível sem a bênção de Jeová e o incentivo de uma pessoa muito importante em minha vida, meu companheiro Bruno Flores que nunca mediu esforços para ajudar.

Agradeço meus pais, que são a base de tudo, meus heróis, meus exemplos de vida.

Minha querida orientadora Anelise Schmidt, não há palavras que possam agradecer toda a ajuda e empenho desde o início do trabalho, sempre preocupada com o andamento da pesquisa e nunca medindo esforços para ajudar no que fosse preciso.

A empresa DB, que autorizou a realização da pesquisa, e sempre forneceu um responsável para acompanhamento nas coletas das amostras, assim como o financiamento de análises químicas.

Aos técnicos do laboratório de química da Universidade Federal do Pampa, campus Caçapava do Sul, com o auxílio nas análises e na preparação das soluções.

A Daniela Machado e Bruna Oliveira que me auxiliaram nas análises químicas e coletas de água, muito obrigada de coração.

Professora Cristiane e Giovanni pelo auxílio na caracterização geológica. Foram essenciais para o andamento do projeto.



*O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo.
Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas
admiráveis.”*
(José de Alencar)

RESUMO

O município de Caçapava do Sul é considerado um grande polo industrial na área de exploração e lavra de calcário, onde sua exploração gera inúmeros impactos ambientais, principalmente pela movimentação de solo e disposição de resíduos. Considerando que os mananciais são fontes de água utilizadas para os mais diversos fins, inclusive abastecimento, o monitoramento da qualidade da água e dos sedimentos é fundamental para identificar possíveis alterações e elementos tóxicos presentes nela. Através de análises físico-químicas das águas e determinação dos elementos presentes nos sedimentos das bacias de decantação das cavas e também de dois arroios que recebem contribuição das bacias, objetivou-se avaliar os possíveis impactos ambientais oriundos da atividade de mineração de calcário na área de estudo, considerando que as cavas e bacias recebem contribuição de precipitações de áreas de disposição de estéril e rejeitos. Os resultados encontrados apresentaram grande variação, onde turbidez variou de 0,3 a 330 uT, o pH de 6,3 a 9,81, a condutividade de 53 a 883,5 uS/cm, a alcalinidade de 16 a 498 mg/L, a dureza variou de 23 a 680 mgCO₃/L, o cálcio variou de 6,5 a 105 mgCa/L e para magnésio os valores variaram de 2,4 a 78,3 mgMg/L, sendo o Ponto 4 o que apresentou o maior valor em todas as análises físico-químicas da água. Já para os elementos químicos analisados com Espectrômetro de Fluorescência de raios X, os resultados apresentaram uma grande diferença entre as análises em estado sólido e estado líquido. Porém, os mesmos elementos apresentaram maior relevância, tanto para água como para sedimento, sendo: Magnésio (Mg), Alumínio (Al), Silício (Si), Potássio (K), Cálcio (Ca) e Ferro (Fe). Por fim, concluiu-se que não houve a presença dos elementos químicos Ar, Se e Cd em todas as amostras de água submetidas à análise por Absorção Atômica. O Cd foi encontrado nas análises de água e sedimento submetidas à análise por EDX, no entanto devido ao método não foi possível a quantificação do mesmo para comparação com a legislação. Através das análises físico-químicas dos arroios, verificou-se que não ocorreu alteração significativa das características dos arroios em função da contribuição de águas provenientes das bacias de decantação das cavas e das pilhas de rejeito e estéril.

Palavras-chave: Resíduos. Impactos ambientais. Bacia de decantação. Arroios.

ABSTRACT

The municipality of Caçapava do Sul is considered a major industrial pole in the area of exploration and mining of limestone, where its exploitation generates numerous environmental impacts, mainly by the movement of soil and disposal of waste. Considering that the sources are water sources used for a wide variety of purposes, including water supply, monitoring the quality of water and sediments is essential to identify possible changes and toxic elements present in it. Through physical-chemical analyzes of the waters and determination of the elements present in the sediments of the sedimentation basins of the cavas and also of two streams that receive contribution from the basins, the objective was to evaluate the possible environmental impacts from the limestone mining activity in the area of considering that the cavas and basins receive contribution of precipitations from areas of disposition of waste and waste. The results showed a great variation, where turbidity ranged from 0.3 to 330 uT, the pH from 6.3 to 9.81, the conductivity from 53 to 883.5 uS / cm, the alkalinity from 16 to 498 mg / L , the hardness varied from 23 to 680 mgCO₃ / L, calcium varied from 6.5 to 105 mgCa / L and for magnesium the values ranged from 2.4 to 78.3 mgMg / L, with Point 4 presenting the higher value in all physical-chemical analyzes of water. As for the chemical elements analyzed with X-ray Fluorescence Spectrometer, the results presented a great difference between the solid state and liquid state analyzes. However, the same elements presented greater relevance, both for water and for sediment, being: Magnesium (Mg), Aluminum (Al), Silicon (Si), Potassium (K), Calcium (Ca) and Iron (Fe). Finally, it was concluded that there was no presence of the chemical elements Ar, Se and Cd in all the water samples submitted to the Atomic Absorption analysis. The Cd was found in the analyzes of water and sediment submitted to EDX analysis, however due to the method it was not possible to quantify it for comparison with the legislation. Through the physical-chemical analysis of the streams, it was verified that there was no significant change in the characteristics of the streams due to the contribution of waters from the settling basins of the cavas and the waste and sterile piles.

Keywords: Waste. Environmental impacts. Decantation basin. Arroios.



LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico da contribuição em percentual médio de cada substância na geração de rejeitos da atividade de mineração (1996-2005).....	24
Figura 2 - Mapa de situação e localização da área de estudo	37
Figura 3 - Mapa do Escudo Sul Rio-grandense.....	39
Figura 4 - Mapa de detalhe do Terreno São Gabriel	40
Figura 5 - Geologia regional da área de estudo. A) Mapa geológico. B) Perfil geológico esquemático do local	42
Figura 6 - Banca de rocha metacalcárias na Mina Mato Grande, evidenciando a variação na coloração dos mármores: róseo na porção inferior, amarelado ao centro, e branco acinzentado na bancada superior.	44
Figura 7 - Granito Caçapava na margem leste do Arroio Salso. Pode-se observar o intenso fraturamento que a rocha apresenta.	44
Figura 8 - Mina Corticeira atualmente desativada. É possível observar a forte presença de sills e diques de rochas básicas intrudindo as sequências metacalcárias.....	45
Figura 9 -Lente de mármore dentro de intrusão granítica. Aqui pode-se observar um aumento do fraturamento do granito próximo ao contato com a rocha metamórfica....	45
Figura 10 - Imagem de satélite com a localização dos pontos de coleta de água.....	46
Figura 11 - Ponto de coleta P1-Cava desativada	47
Figura 12 -Ponto de coleta P2- bacia de cava desativada 2.....	48
Figura 13 - Ponto de coleta P3- Bacia de decantação.....	49
Figura 14 - Ponto de coleta P4- Bacia de decantação.....	49
Figura 15 - Ponto de coleta P5- Bacia de decantação.....	50
Figura 16 - Ponto de coleta P6- Arroio à montante	50
Figura 17 - Ponto de coleta P7- Arroio à jusante	51
Figura 18 - Ponto de coleta P8- Bacia de decantação.....	51
Figura 19 - Ponto de coleta P11- Arroio Mangueirão	52
Figura 20 - Localização espacial dos Pontos de coleta de sedimento.	53
Figura 21 - Espectrômetro Portátil de Fluorescência de raios X utilizado na pesquisa .	56
Figura 22 - Valores médios de turbidez.....	59
Figura 23 – Valores médios de pH	60
Figura 24 – Resultados médios de alcalinidade.....	62



Figura 25 – Resultados médio de condutividade.....	63
Figura 26 – Resultados médios de dureza.	64
Figura 27 – Resultados médios de Cálcio	66
Figura 28 - Resultados médios de Magnésio.....	66
Figura 29 –Variação dos principais elementos químicos presentes nas águas– Gráfico 2.....	68
Figura 30 – Variação dos principais elementos químicos das águas- Gráfico 2.....	68
Figura 31 – Variação dos principais compostos químicos das águas.....	71



LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - VRQs adotados para o grupo 2	32
-----------------------------------------------	----



LISTA DE SIGLAS

PH – Potencial Hidrogeniônico

EDXRF - Espectrômetro Portátil de Fluorescência de raios X por Dispersão de energia

EDX – Espectrômetro de Fluorescência de raios X

NBR – Norma Brasileira Regulamentadora

PPM - Parte por milhão

CTC – Capacidade de troca de catiônica

FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler – RS

VRQ – Valor de referência de qualidade

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente

FUNASA – Fundação Nacional de Saúde

ANA – Agência nacional das águas

ESRG - Escudo Sul-Rio-Grandense

TSG - Terreno São Gabriel

CMPF - Complexo Metamórfico Passo Feio

CGCS - Complexo Granítico de Caçapava do Sul

LATRAM - Laboratório de Lavras e Tratamento de Minérios

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo



SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	17
2.2 Objetivos Específicos	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Calcário: Caracterização e extração.....	18
3.2 Mineração e os aspectos ambientais.....	20
3.2.1 Resíduos da mineração.....	22
3.2.2 Metais pesados na água e sedimentos	25
3.3 Indicadores de qualidade da água.....	32
3.3.1 Turbidez	33
3.3.2 Potencial Hidrogeniônico (pH)	34
3.3.4 Condutividade elétrica	35
3.3.5 Alcalinidade	35
3.3.6 Dureza	36
4 ÁREA DE ESTUDO	37
4.1 Contexto Geológico.....	38
4.1.1 Geologia Regional.....	38
4.1.2 Geologia local	42
5 METODOLOGIA.....	46
5.1 Coleta de água.....	46
5.1.1 Caracterização dos pontos de coleta	47
5.2 Coleta de Sedimentos	52
5.3 Metodologia de coleta e análise	53
5.3.1 Amostras de água	53
5.3.2 Amostras de Sedimento.....	56
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
6.1 Resultados análises químicas da água	58
6.1.1 Turbidez	58
6.1.2 Potencial Hidrogeniônico (pH)	60
6.1.3 Alcalinidade	61
6.1.4 Condutividade elétrica	62

6.1.5 Dureza	64
6.1.6 Cálcio e Magnésio.....	65
6.1.7 Análise Espectrômetro Portátil de Fluorescência de Raio X (EDX)	66
6.2 Análise dos Sedimentos	71
7 CONCLUSÃO.....	74
8 REFERÊNCIAS	75



1 INTRODUÇÃO

É cada vez maior a influência dos minerais sobre a vida e o desenvolvimento de um país. Com o aumento das populações, cresce a quantidade de minerais para atender às crescentes demandas. À medida que as populações migram para os centros urbanos, mais aumenta a demanda por minerais.

O Brasil é um dos países mais ricos em recursos naturais do planeta e, nesse contexto, os minerais têm destaque. Do ponto de vista social, existe uma preocupação muito grande da sociedade em relação à questão ambiental devido à característica predatória da atividade mineradora, já que os minerais são recursos não renováveis, criando uma grande dificuldade das empresas em harmonizar a mineração com o controle ambiental.

Durante a extração de minerais, são extraídos e movimentados grandes volumes e massas de materiais, onde a quantidade de resíduos gerada depende do processo utilizado para extração, da concentração de substância mineral estocada na rocha matriz e da localização da jazida em relação à superfície.

No percurso da Bacia Hidrográfica da região de Caçapava do Sul encontramos atividades mineradoras responsáveis por extrair rocha calcária do solo e que se constituem em fontes de impacto ambiental.

Os impactos negativos oriundos da atividade causam efeitos danosos no equilíbrio dos ecossistemas alguns em maior e outros em menor intensidade, como a redução ou destruição de hábitat, o afugentamento da fauna local, morte de espécimes da fauna e da flora terrestres e aquáticas, interrupção de corredores de fluxos gênicos e de movimentação da biota, entre outros. Já em relação ao meio antrópico, a mineração pode causar não apenas o desconforto ambiental, mas também impactos à saúde causados pela poluição sonora, do ar, da água e do solo (MECHI; SANCHES, 2010).

A disposição inadequada de rejeito decorrentes do processo de beneficiamento e a disposição de materiais do estéril, ou inerte, não aproveitável, proveniente do decapeamento superficial da lavra, são as principais fontes de degradação nas atividades de mineração (IPEA, 2012).

No caso principal da disposição em pilhas, na ocorrência de precipitações, as águas infiltram e percolam sob as pilhas, carreando consigo substâncias e elementos presentes na mesma, contaminando o meio por onde passam.

Na mineração e no beneficiamento do calcário não há significativo uso direto de água de processo, portanto a demanda sobre os recursos hídricos é pouca, mas a preocupação se dá especialmente em relação à possível degradação desses recursos na região da área de lavra, por conta da grande movimentação de minério e estéril. Esse risco é relativo a possíveis efeitos sobre a qualidade da água dos recursos hídricos, devido ao assoreamento ou à suspensão de sólidos (SCHWAAB, 2017).

De acordo com Salomons (1995), os depósitos de rejeitos e resíduos da mineração são as principais fontes de contaminação por metais pesados, onde muitas vezes o material é lixiviado até os rios, proporcionando uma ampla dispersão no ambiente, seja em solução ou em forma de partículas que aderem aos sedimentos.

Os metais podem permanecer no ambiente por muito tempo, especialmente nos sedimentos. Portanto, consistem em importantes instrumentos para a verificação de ocorrências de contaminação ambiental e detecção de contaminantes que permanecem insolúveis nos meios aquáticos.

Em estudo prévio de impacto ambiental de processos de lavras de calcário em recursos hídricos no município de Caçapava do Sul, Schmidt et al. (2015) encontrou valores de Arsênio entre 0,4 e 3,9 $\mu\text{g/L}$ e Selênio de 0,1 a 1,437 $\mu\text{g/L}$, além de valores de pH acima de 10 e alta condutividade elétrica com pico de 450 $\mu\text{S/cm}$.

Os mananciais são fontes de água, superficiais ou subterrâneas, que podem ser utilizadas para o consumo humano. Para tanto, estas fontes necessitam de cuidados especiais, com o principal objetivo de evitar a sua poluição (SILVA, 2017). É incontestável que a água é essencial e insubstituível, portanto verificar a sua qualidade é de suma importância.

Amostras de sedimentos, assim como as de água são utilizadas para verificar a presença de espécies químicas, sejam elas tóxicas ou não. Ademais, são especialmente importantes, pois é o principal meio onde os metais concentram-se. Desta forma, visto a importância da preservação dos recursos hídricos e do monitoramento da qualidade da água e sedimentos, o presente projeto teve como objetivo avaliar as águas dos arroios e das cavas que recebem influência de depósitos de rejeitos e estéril, quanto às possíveis alterações nos parâmetros de qualidade exigidos pela legislação e quanto a presença de elementos tóxicos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar os possíveis impactos causados ao meio ambiente pela disposição de pilhas de rejeitos e estéreis de mineração de calcário, através de análises físico-químicas e de elementos presentes nas águas e sedimentos das bacias de decantação e arroios presentes na área.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos foram os seguintes:

- Avaliar as águas das bacias de decantação das cavas e de depósitos de rejeitos e estéreis, e também dos arroios presentes no empreendimento;
- Avaliar os sedimentos quanto à presença de elementos considerados prejudiciais à saúde e meio ambiente;
- Identificar com base nas análises da água e sedimento, os possíveis impactos ambientais gerados da disposição dos materiais rejeitados no processo de lavra e beneficiamento de calcário;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No estado do Rio Grande do Sul a geologia contribui muito para a atividade mineradora, pois possui quatro províncias geomorfológicas distintas: o Escudo Sul-riograndense, a Depressão Central, o Planalto e a Planície Costeira (LEMOS et al., 2010).

Na maioria das vezes os locais de ocorrência de minerais na crosta terrestre são ambientalmente sensíveis e importantes para a preservação da biodiversidade, dos recursos hídricos, da paisagem e de demais recursos naturais com função ambiental de grande importância. Neste cenário, a mineração é considerada uma das grandes causadoras de impactos ambientais onde é instalada, devido principalmente à necessidade frequente de escavações vultosas para a retirada do bem mineral, que resultam em grandes alterações no meio ambiente.

O município de Caçapava do Sul é considerado um grande polo industrial na área de exploração e lavra de calcário, responsável pela produção de mais de 85% do calcário do Estado do Rio Grande do Sul, onde os minerais extraídos, essencialmente o calcário dolomítico, são destinados à produção de argamassa e cal, utilizadas em diversas áreas como na construção civil e na agricultura (SCHMIDT et al., 2015).

3.1 Calcário: Caracterização e extração

O calcário é uma rocha sedimentar originada de material precipitado por agentes químicos e orgânicos, composto basicamente por calcita (CaCO_3), extraído de jazidas e largamente utilizado na agricultura para neutralizar a acidez do solo, enquanto os dolomitos são compostos, basicamente, pelo mineral dolomita ($\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$).

O município de Caçapava do Sul está situado na formação Bom jardim, e Boertolotto (1986) classifica as rochas como metamórfitas da Formação Vacacaí, derivados de rocha carbonatas por ação do metamorfismo de contato. O mesmo autor descreve calcários e mármore de composição calcítico-dolomítica com um ou mais silicatos de cálcio e magnésio. O mármore é exclusivamente uma rocha metamórfica cristalinae carbonatada, composta por cristais de calcite (mármore calcítico) ou dolomite (mármore dolomítico) que é o caso da área em estudo. resultante da recristalização de rochas calcárias ou dolomíticas, na maior parte de natureza sedimentar, previamente existentes.

Segundo Sampaio e Almeida (2005), a maior parte do calcário existente hoje é de origem orgânica, onde o cálcio disponível em solução é utilizado por uma variedade de vidas marinhas, tais como: corais, foraminíferos, moluscos e equinodermos, para formar conchas de calcário que se acumulam no fundo mar. Os sedimentos de calcário derivados desse processo podem contaminar-se durante a deposição com materiais argilosos, silicosos ou siltes ferruginosos, que afetam a composição química e a natureza do calcário resultante.

As rochas calcárias possuem impurezas que variam muito em tipo e quantidade, as quais podem afetar a utilidade da rocha, limitando o aproveitamento econômico. Estas impurezas acompanham o processo de deposição do CaCO_3 ou ocorreram em estágios posteriores à deposição. Talvez, a impureza mais comum nas rochas carbonatadas em todo o mundo seja a argila. Os argilominerais – principalmente caulinita, ilita, clorita, smectita e outros tipos micáceos – podem estar disseminados por toda a rocha ou, ainda, concentrados em finos leitos no seu interior. (SAMPAIO; ALMEIDA, 2005).

Ainda segundo Sampaio e Almeida (2005), quando ocorrem em quantidade apreciável, as argilas convertem um calcário de alto cálcio em marga (rocha argilosa). Esse tipo de calcário, quando calcinado, produz cal com propriedades hidráulicas. Calcários contendo entre 5 e 10% de material argiloso produzem cal fracamente hidráulica, entretanto, com uma contaminação entre 15 e 30%, resultam numa cal altamente hidráulica. Outras impurezas silicosas, que não argilominerais, comprometem o aproveitamento econômico do calcário. Assim, a sílica, que ocorre como areia, fragmentos de quartzo e, em estado combinado, como feldspato, mica, talco e serpentinito, produz efeitos nocivos ao calcário.

O calcário é explorado de reservas minerais, que podem apresentar grandes extensões e espessura, chegando a ter centenas de metros, por essa razão, suas minas podem ser de grande porte e de longa vida útil. No entanto, segundo Silva (2009), a extração do calcário, com elevada pureza, corresponde a menos de 10% das reservas de carbonatos lavradas em todo mundo.

As principais etapas da lavra de calcário a céu aberto incluem: remoção do capeamento, perfuração, desmonte por explosivos, carregamento e transporte até a usina de processamento. A remoção do material estéril superior/decapeamento é o elemento-chave no custo da lavra a céu aberto. Para cada operação ou situação, há uma razão estéril/minério economicamente viável. A escala de produção é responsável pela

viabilidade econômica de várias minas, especialmente tendo em vista os produtos serem de valor agregado relativamente baixo (SILVA, 2009).

Quando o calcário não atende a determinadas especificações, o mesmo é aproveitado para fins como a agricultura e agregados para construção civil. A demanda deste último vem determinando a abertura de minas cada vez maiores para suprirem a produção de cimento e conseqüentemente geram maiores impactos (BLISS, 2008).

Segundo Holzschuh (2007), no Estado do Rio Grande do Sul, as rochas calcárias ocorrem predominantemente na região que constitui o embasamento cristalino no Escudo Sul-riograndense, e de acordo com o Anuário Mineral Brasileiro (2005), detém somente 0,37% do total das reservas lavráveis do país, o que corresponde a 158,610 milhões de toneladas, que estão distribuídas da seguinte forma: Arroio Grande (3,26%); Bagé (0,32%); Butiá (10,82%); Caçapava do Sul (32,93%); Cachoeira do Sul (0,59%); Candiota (26,95%); Pantano Grande (7,74%); Pedro Osório (6,29%); São Gabriel (5,75%) e Vila Nova do Sul (0,30%).

O município de Caçapava do Sul possui mais de 200 milhões de toneladas de calcário dolomítico no subsolo, com características que o colocam entre os de melhor qualidade do Estado.

3.2 Mineração e os aspectos ambientais

O Brasil é um dos países mais ricos em recursos naturais do planeta e, nesse contexto, os minerais têm destaque. Segundo Farias (2002), a própria história do Brasil, “tem íntima ligação com a busca e aproveitamento dos recursos minerais, que sempre contribuiu com importantes insumos da economia nacional, fazendo parte da ocupação territorial e da história nacional”.

A mineração é derivada do latim *mineralis* (relativo às minas), e pode ser definida como sendo o processo de extração de minerais ou compostos minerais de valor econômico para usufruto da humanidade. É caracterizada por ser uma indústria primária, ou seja, os bens produzidos são derivados da crosta terrestre, onde de modo geral, os produtos tornam-se matéria-prima para as indústrias secundárias (CNI, 2012).

É cada vez maior a influência dos minerais sobre a vida e o desenvolvimento de um país. Com o aumento das populações, cada dia é necessária maior quantidade de minerais para atender às crescentes demandas. À medida que as populações migram para os centros urbanos, mais aumenta a demanda por minerais. O conforto e a

tecnologia das moradias modernas certamente contam com muitas substâncias minerais como principal matéria-prima no dia a dia da população.

Em termos de classificação da cadeia produtiva, o setor mineral compreende as etapas de pesquisa, mineração e transformação mineral (metalurgia e não metálicos). A Pesquisa mineral é a fase que visa descobrir e estudar em detalhe as jazidas que apresentem viabilidade técnica, econômica e ambiental, sendo sucedida pelos estágios de desenvolvimento e de produção da mina. Com esse objetivo, as empresas de mineração investem em pesquisa, tanto para diversificar novas jazidas como para ampliar o conhecimento das reservas minerais das minas em lavra, de forma a dar continuidade às suas atividades. A mineração é a fase de exploração da lavra em que se produzirá a matéria-prima mineral (CHIMUCO, 2017).

A mineração é considerada um dos setores básicos da economia do país, que contribui para o bem estar e a melhoria da qualidade de vida das presentes e futuras gerações, sendo fundamental para o desenvolvimento de uma sociedade equânime, desde que seja operada com responsabilidade social, estando sempre presentes os preceitos do desenvolvimento sustentável (FARIAS, 2002).

Do ponto de vista social, existe uma preocupação muito grande da sociedade em relação à questão ambiental devido principalmente à característica predatória dessa atividade econômica, pois os minerais são recursos não renováveis, criando uma grande dificuldade das empresas em harmonizar a atividade de mineração com o controle ambiental.

No percurso da Bacia Hidrográfica da região de Caçapava do Sul encontramos atividades mineradoras, responsáveis por extrair rocha calcária do solo e que constituem-se em fontes de impacto ambiental.

Apesar de todos os benefícios do calcário e seus subprodutos, sua extração gera inúmeros impactos negativos ao meio ambiente, ao acabar com os afloramentos naturais de calcário e sua vegetação natural característica.

Os impactos negativos oriundos da atividade causam efeitos danosos no equilíbrio dos ecossistemas alguns em maior e outros em menor intensidade, como a redução ou destruição de hábitat, o afugentamento da fauna local, morte de espécimes da fauna e da flora terrestres e aquáticas, interrupção de corredores de fluxos gênicos e de movimentação da biota, entre outros. Já em relação ao meio antrópico, a mineração pode causar não apenas o desconforto ambiental, mas também impactos à saúde causados pela poluição sonora, do ar, da água e do solo (MECHI; SANCHES, 2010).

Na extração e no beneficiamento do calcário não há utilização direta de água, a possível degradação dos cursos d'água ocorre principalmente devido à movimentação de minérios e estéreis, o que é preocupante. Segundo Mechi & Sanches (2010), a jusante dos empreendimentos a qualidade da água dos rios e reservatórios, pode ser prejudicada em razão da turbidez provocada pelos sedimentos finos em suspensão, assim como por substâncias lixiviadas e carregadas ou contidas nos efluentes das áreas de mineração (SILVA, 2009).

Para Santi & Filho (2004) a extração de calcário pode ser prejudicial para o ciclo local das águas, já que os afloramentos de calcário recolhem a água das chuvas, e a direciona aos corpos d'água subterrâneos, funcionando como uma caixa d'água natural. Desta forma, os aquíferos ficam sujeitos à gradual dissolução pelas águas que se infiltram em suas camadas, abrindo fendas e caminhos para a circulação da água subterrânea. Nesses casos, a operação de lavra, ou de outras atividades levadas a cabo nas proximidades, pode implicar na contaminação mais fácil e rápida dos aquíferos (BLISS, 2008).

Algumas áreas desativadas após a exploração ficam sujeitas a variações climáticas, atmosféricas e acabam acumulando águas que possivelmente terão suas propriedades químicas e físicas modificadas, como por exemplo, o pH, a condutividade e alcalinidade (MME, 1985).

3.2.1 Resíduos da mineração

Na mineração, as aberturas das cavas e a disposição de materiais provenientes do decapeamento superficial e do processo de beneficiamento, constituem as principais alterações físicas à paisagem.

Durante a extração de minerais, são extraídos e movimentados grandes volumes e massas de materiais, onde a quantidade de resíduos gerada depende do processo utilizado para extração, da concentração de substância mineral estocada na rocha matriz e da localização da jazida em relação à superfície.

Os resíduos da mineração de um modo geral, podem ser pilhas de minérios pobres, estéreis, rochas, sedimentos, solos, aparas e lamas das serrarias de mármore e granito, as polpas de decantação de efluentes, as sobras da mineração artesanal de pedras preciosas e semipreciosas – principalmente em região de garimpos – e finos e

ultrafinos não aproveitados no beneficiamento. Os outros resíduos resultantes da operação das plantas de mineração são, em geral, os efluentes das estações de tratamento, os pneus, as baterias utilizadas nos veículos e maquinários, além de sucatas e resíduos de óleo em geral, cuja disposição se dá em locais e de forma adequados (SILVA; VIANA; CAVALCANTE, 2012).

No entanto, são dois os tipos principais de resíduos sólidos da mineração: os estéreis e os rejeitos. Os estéreis são materiais sem valor econômico, gerados na fase de lavra (extração), durante o decapeamento da mina, e geralmente ficam dispostos em pilhas. Os rejeitos são resíduos resultantes dos processos de beneficiamento a que são submetidas as substâncias minerais (IPEA, 2012).

O estéril que compõe a pilha é muito heterogêneo, granulometricamente variando desde areia até matacos. Segundo Silva (2009), na lavra de calcário não ocorrem elevados índices de remoção ou produção de estéril, devido ao baixo valor agregado. No entanto, mesmo que o volume não seja elevado comparado à lavras de outros minérios, gera um grande acumulado ao longo dos anos.

Dados retirados do IPEA (2012), demonstram que a quantidade de rejeitos gerados pela mineração do calcário em 2005 foi de 9.058.000 toneladas e a quantidade projetada para o ano de 2017 seria de 14.953.000 toneladas.

Na Figura 1 é possível observar o percentual de geração de rejeitos de alguns minerais do ano de 1996 a 2005 no Brasil, onde é possível destacar o calcário com 4,29%.

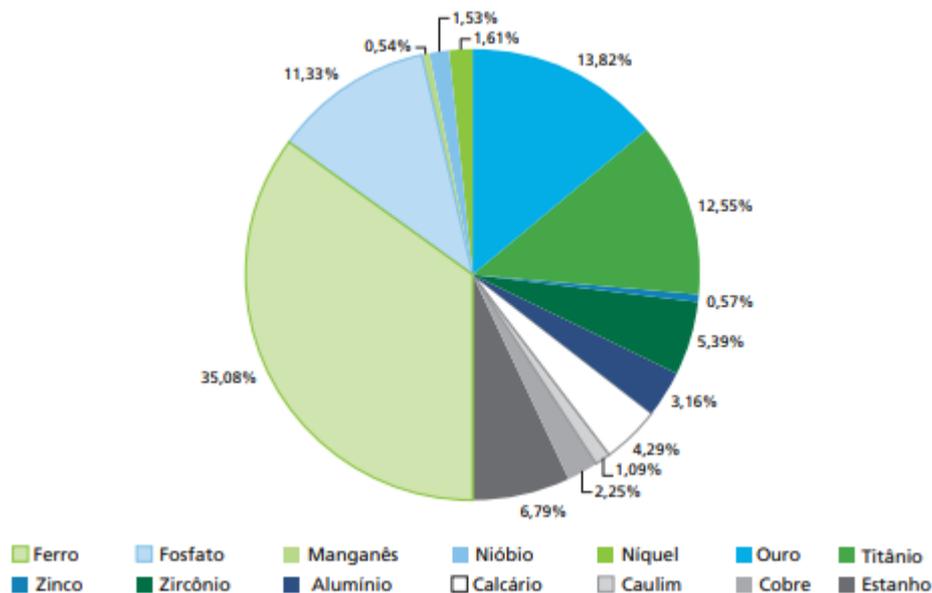


Figura 1 - Gráfico da contribuição em percentual médio de cada substância na geração de rejeitos da atividade de mineração (1996-2005).
 Fonte: SILVA; VIANA; CAVALCANTE, 2011

A disposição inadequada de rejeito decorrentes do processo de beneficiamento e a disposição de materiais do estéril, ou inerte, não aproveitável, proveniente do decapeamento superficial da lavra, são as principais fontes de degradação nas atividades de mineração (IPEA, 2012). No caso de estéril, o sistema de disposição deve funcionar como uma estrutura projetada e implantada para acumular materiais, em caráter temporário ou definitivo, dispostos de modo planejado e controlado em condições de estabilidade geotécnica e protegidos de ações erosivas.

Inúmeras são as iniciativas de aproveitamento de rejeitos da mineração, entretanto, por ser um produto com valor relativamente baixo, a lavra de calcário não ocorre com elevados índices de remoção ou produção de estéril e não há um valor específico da razão estéril/minério que venha a surgir como regra na empresa ou que inviabilize a lavra (MME, 2009).

Os recentes estudos e projetos de empresas de mineração sobre a redução da geração de rejeitos têm o grande potencial de contribuir em redução significativa dos volumes de rejeitos a serem dispostos em pilhas/ barragens. É importante destacar a tipologia diferenciada de minérios metálicos e não metálicos, onde a geração de rejeitos e estéreis não são equivalentes. Segundo o IBRAM, 2016, a mineração dos metais não metálicos é potencialmente geradora de estéreis, sendo que, os rejeitos de metálicos são gerados na transformação mineral, sendo um desafio premente da sociedade a redução dos resíduos gerados mantendo o mesmo patamar de qualidade de vida.

Deste modo, os setores produtivos, têm a necessidade de lidar com este paradigma, desenvolvendo tecnologias eficientes para o aproveitamento de resíduos e o uso eficiente dos recursos disponíveis. No caso da indústria da mineração, o conhecimento geológico mais detalhado do território se configura como um importante fator para a diminuição na geração de resíduos. Isto pelo fato de que a acurácia no mapeamento em uma escala compatível para a pesquisa mineral acarretará em projetos mais eficientes em termos de aproveitamento dos minérios extraídos e, por consequência, com menor geração de resíduos (IBRAM, 2016).

Segundo Duarte (2008), os rejeitos, quando de granulometria fina, são denominados lama, e quando de granulometria grossa (acima de 0,074 mm), são denominados rejeitos granulares. O descarte pode ser na forma a granel (transportados por meio de caminhões ou correias transportadoras), ou na forma de polpa (mistura de água e sólidos), transportada por meio de tubulações com a utilização de sistemas de bombeamento ou por gravidade.

De acordo com o IBRAM, 2016 de modo geral, os rejeitos podem ser dispostos das seguintes formas:

- i) minas subterrâneas;
- ii) em cavas exauridas de minas;
- iii) em pilhas;
- iv) por empilhamento a seco (método “dry stacking”);
- v) por disposição em pasta, e
- vi) em barragens de contenção de rejeitos.

A seleção do método ideal para a disposição dos rejeitos depende de inúmeros fatores, tais como: da natureza do processo de mineração, das condições geológicas e topográficas da região, das propriedades mecânicas dos materiais, do poder de impacto ambiental de contaminantes dos rejeitos, e das condições climáticas da região.

No caso principal da disposição em pilhas, na ocorrência de precipitações, as águas infiltram e percolam sob as pilhas, carreando consigo substâncias e elementos presentes na mesma, contaminando o meio por onde passam.

3.2.2 Metais pesados na água e sedimentos

Os metais pesados são elementos estáveis no meio ambiente que não podem ser degradados (BORGES, 2007), sendo utilizado pela literatura científica para designar um grupo de elementos altamente tóxicos associados a contaminações e poluições (BOECHAT, 2014). Segundo Pereira et al. (2015), o termo “metal pesado” aplica-se a elementos que têm peso específico maior que 5 g/cm^3 ou que possuem um número atômico maior que 20, incluindo metais, semi-metais e mesmo não metais, como o selênio (Se).

O aparecimento de metais pesados no meio ambiente ocorre naturalmente, mesmo não havendo ação antrópica, o aumento em sua concentração pode ocorrer tanto por processos naturais quanto por atividades humanas. A lixiviação do solo e o intemperismo são dois exemplos de processos naturais que geram o aparecimento de metais pesados na água e no solo, todavia a extração e o beneficiamento de metais, rejeitos industriais, efluentes domésticos, insumos agrícolas, descarte de produtos comerciais, são atividades antrópicas associadas à contaminação do meio ambiente por tais metais (ALLEONI et al., 2005; GUILHERME et al., 2005).

Segundo Oliveira & Luz (2001), caso não haja um controle rigoroso das operações envolvidas nos processos de lavra e beneficiamento mineral, as mesmas podem contribuir para a poluição das águas superficiais e subterrâneas. Os processos erosivos e de assoreamento que ocorrem nas minas e nas pedreiras, nos depósitos de material estéril permanente e de minério lixiviado, na área da usina de concentração e nos locais de descarte de água, necessitam de atenção especial.

Em seu trabalho, Salomons (1995) afirma que os depósitos de rejeitos e resíduos da mineração são as principais fontes de contaminação por metais pesados, onde muitas vezes o material é lixiviado até os rios, proporcionando uma ampla dispersão no ambiente, seja em solução ou em forma de partículas que aderem aos sedimentos. Os fragmentos aderidos podem estar presentes em tão pequena quantidade, muitas vezes na ordem de partes por milhão (ppm).

Na cinética dos metais no solo, é comum o processo de formação de depósitos minerais que ocorrem também em solos subjacentes a unidades de disposição de rejeitos de mineração. Seu estudo pode, portanto, ser útil para a previsão da contaminação do solo nessas localidades. Embora o solo funcione como uma barreira natural de proteção aos aquíferos, os fatores que governam sua capacidade em reter metais pesados são extremamente complexos, o que dificulta o seu entendimento e as possibilidades de

previsão acerca do comportamento desses elementos, principalmente a longo prazo (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001).

Oliveira & Costa (2004) afirma que a mobilidade dos metais pesados é determinada pela caracterização do solo e pelos teores de matéria orgânica e inorgânica que influenciarão as reações de precipitação, dissolução, adsorção, dessorção, complexação e oxirredução, além de fatores, como: pH, temperatura, potencial redox, CTC (capacidade de troca catiônica), competição com outros metais, ligação com ânions e composição, além da força iônica da solução do solo.

Em tese, a disponibilidade dos metais pesados depende da presença do elemento na solução do solo, que é governada pela composição e pela reação dos sistemas, pelas condições de oxirredução e pela cinética das reações, que dependem de características do solo e da tendência em formar compostos precipitados insolúveis e coprecipitados com outros minerais, formar complexos com matéria orgânica e adsorver outros minerais (MUNIZ; FILHO, 2006).

Em estudo prévio de impacto ambiental de processos de lavras de calcário em recursos hídricos, Schmidt (2015) foram encontrados valores de Arsênio entre 0,4 e 3,9 $\mu\text{g/L}$ e Selênio de 0,1 a 1,437 $\mu\text{g/L}$, além de valores de pH acima de 10 e alta condutividade elétrica com pico de 450 $\mu\text{S/cm}$. As análises indicaram águas de caráter básico compatível com os processos de dissolução/precipitação de carbonatos de cálcio e magnésio. Já valores de arsênio e selênio estão dentro dos valores aceitáveis pela legislação, indicando que o impacto ambiental se deve principalmente às variações de pH.

Com a ação do intemperismo, os metais presentes nos minérios acabam por ser carregados para os cursos d'água, afetando a biota aquática em grande variedade de espécies com toxicidade e potencial para a bioacumulação.

A bioacumulação é um processo pelo qual os metais entram na cadeia trófica e se acumulam nos organismos aquáticos a partir da água, do alimento e dos sedimentos. Desta forma, quanto maior a concentração de metais no meio, maior será a bioacumulação pelos organismos aquáticos e toda a cadeia trófica. Desta forma, podem permanecer cumulativamente na cadeia alimentar, podendo causar diversas consequências ao meio ambiente e saúde dos seres humanos, mesmo com o contato de pequenas doses destes contaminantes (SILVA, 2017).

Os metais podem permanecer no ambiente por muito tempo, especialmente nos sedimentos. Portanto, consistem em importantes instrumentos para a verificação de

ocorrências de contaminação ambiental e detecção de contaminantes que permanecem insolúveis nos meios aquáticos. Além de refletirem o acúmulo de elementos-traço, os sedimentos podem agir como carreadores dos contaminantes adsorvidos a ele (COTTA; REZENDE; PIOVANI, 2006; BOSTELMANN, 2006).

De acordo com Salomons (1998), cerca de 99% do material particulado presente em mananciais, fica aderido aos sedimentos, e menos de 0,1% fica solúvel em água. Nesse sentido, Bostelmann (2006) destaca que quanto menor é o tamanho do sedimento, maior é a concentração dos contaminantes, isto porque, partículas pequenas apresentam grandes superfícies de adsorção.

3.2.2.1 Arsênio

O Arsênio (As) é um semi-metal e encontra-se presente na natureza de várias formas químicas, sendo estas orgânicas e inorgânicas, normalmente associado a formas geoquímicas pouco nocivas ao homem (BORBA; FIGUEIREDO, CAVALCANTI, 2004). Contudo, atividades antrópicas, especialmente a mineração, tendem a expor este elemento às condições do meio (oxidação) que podem transformá-lo em formas nocivas (ONO, 2009).

A mobilização do arsênio no meio ambiente pode acontecer através de uma combinação de processos naturais, como o intemperismo, como também através da atividade antrópica. Uma das principais atividades antrópicas que contribuem para a mobilização do arsênio no meio ambiente é a atividade de mineração, destacando-se a mineração de ouro (RHODES, 2010).

As espécies orgânicas mais conhecidas são: arsenobetaína (AsB), ácido monometilarsônico e ácido dimetilarsônico. O Arsênio inorgânico está associado com minerais, onde são conhecidos mais de 200 espécies minerais: 60% na forma de arsenatos, 20% sulfetos e sulfoarsenatos, e os 20% remanescentes incluem arsenatos, arsenitos, óxidos e arsênio elementar. Geralmente esses minerais ocorrem em áreas mineralizadas em associação com os metais Cd, Pb, Ag, Au, Sb, P, W e Mo (SMEDLEY; KINNIBURG, 2002).

De acordo com Rhodes (2010), o mais abundante mineral de Arsênio é a arsenopirita, que é frequentemente o hospedeiro do ouro. Embora presente em depósitos minerais, a arsenopirita é muito menos abundante que a pirita rica em As, a qual é

provavelmente a fonte mais importante de As em regiões de mineração (RHODES, 2010).

A ingestão de Arsênio inorgânico através da água, tem emergido como uma importante questão de saúde pública nos últimos anos. O elemento chega aos corpos d'água por fontes de depósitos naturais ou por práticas agrícolas e industriais, principalmente a mineração (RODRIGUES; MALAFAIA, 2008).

Os problemas de saúde gerados pela ingestão de arsênios dependem da forma como é ingerido, da dose, da frequência e do tempo de absorção. No homem, o As é absorvido rapidamente e excretado pelo fígado e pelos rins, que atuam como fonte principal de eliminação do excesso, tanto da sua forma orgânica como sua forma inorgânica (MUNIZ; FILHO, 2006). Uma vez presente no organismo, o arsênio tende a ser interferente hormonal e diminuidor da resistência devido a sua capacidade de deprimir o sistema imunológico, podendo ocasionar o surgimento de diversas comorbidades, como defeitos congênitos, distúrbios no sistema nervoso central e até mesmo o aparecimento de células tumorais (SIQUEIRA et al., 2004).

O arsênio é mais concentrado em sedimentos do que na parte superior da coluna d'água, segundo colocação de Willians (2001), e sua principal trajetória de toxicidade é através da sua exposição à dieta dos peixes no sedimento e material em suspensão, seguido pelo consumo humano.

3.2.2.2 Cádmio

Considerado um dos elementos mais perigosos para o meio ambiente e também para a saúde dos seres humanos, o Cd ocupa o quarto lugar dos metais pesados mais perigosos, de uma lista com cerca de 275 substâncias tóxicas. Como esse elemento é facilmente transferido para a cadeia alimentar torna-se a principal causa de contaminação dos animais e seres humanos (FIRME, VILLANUEVA E RODELLA, 2014).

O Cádmio acessa ambientes aquáticos por meio de efluentes e também devido ao intemperismo e erosão do solo. Pelo fato de transportar o Cd por distâncias de até 50 km da fonte, os rios podem acabar contaminando também os solos, onde a contaminação pelo elemento pode durar muito tempo e contaminar plantas e animais (MAINIER; SANTOS, 2006)

Bioacumulado por seres vivos, o cádmio normalmente se deposita no fígado e rins de animais que se alimentam de plantas contaminadas. Por também ser bioacumulado por fitoplânctons, o Cd contamina diversos organismos marinhos (CARDOSO; CHASIN, 2001)

De acordo com Oga, Camargo e Costa (2008), o cálcio presente na dieta alimentar tem relação muito estreita com a absorção do metal pelo trato gastrintestinal e, por consequência, o seu acúmulo no organismo, com isso os ossos ficam frágeis e podem fraturar com muita facilidade devido à interferência no metabolismo da vitamina D e do cálcio, secundariamente à disfunção tubular renal e efeitos diretos na reabsorção e/ou formação dos ossos, podendo ocasionar o surgimento de osteomalácia (mineralização inadequada da matriz óssea) e osteoporose (excessiva redução do cálcio e da matriz óssea) .

A toxicidade do cádmio para peixes marinhos e de água doce está relacionado com a concentração de sais dissolvidos na água e com o aumento da temperatura, havendo um aumento desta concentração ocorre uma redução da toxicidade e com aumento de temperatura ocorre o oposto. Os efeitos tóxicos em animais são influenciados por fatores genéticos, nutritivos e por interações com metais, como o zinco. Alguns crustáceos comestíveis como caranguejos e lagostas apresentam concentrações elevadas de cádmio, por isso esses alimentos podem influenciar em exposições significativas (MUNIZ; FILHO, 2006).

3.2.2.3 Selênio

O selênio é conhecido como um elemento de grande importância fisiológica e ecotoxicológica, uma vez que é um micronutriente essencial para a maioria dos organismos, no entanto tóxico em concentrações elevadas.

Dentre os elementos essenciais, o selênio é considerado o mais tóxico, uma vez que a diferença entre a dose essencial e a tóxica é muito pequena. De acordo com Hamilton (2004), os compostos de selênio entram no meio ambiente por intermédio de fontes naturais (processo geofísicos e biológicos) e fontes antropogênicas (processos industriais e agricultura). As fontes naturais são, provavelmente, as responsáveis pela presença de selênio no ambiente, enquanto as antropogênicas são responsáveis pela redistribuição deste no ambiente. Isso ocorre através da liberação de selênio das fontes

geológicas e pela disponibilização deste para os organismos dos ecossistemas terrestre e aquático (HAMILTON, 2004).

É um elemento que existe naturalmente em quatro estados de oxidação (-II, 0, +IV e +VI), onde somente o seu estado +2 não é encontrado no ambiente e também em duas formas químicas (orgânica e inorgânica). Alguns de seus compostos são voláteis, o que facilita sua distribuição no ambiente (SEIXAS; KEHRING, 2007).

Em seu trabalho, Seixas & Kehring (2007) afirmam que o selênio está presente na crosta terrestre, nos solos, nas águas de rios e oceanos, nos sedimentos e nas amostras biológicas em concentrações que variam de $4 \cdot 10^{-5}$ mg/Kg a vários milhares de mg/Kg. O conhecimento sobre compostos de selênio no ecossistema aquático é muito limitado devido à maioria dos trabalhos analíticos neste campo serem feitos para selênio total ou para espécies de selênio inorgânico.

Em águas naturais, a concentração do elemento e de suas espécies é fortemente afetada pela atividade microbiana e pela redução química, resultando na formação de compostos orgânicos de Se. Uma vez no ambiente aquático, pode rapidamente alcançar níveis tóxicos a peixes e outros animais (LEMLY, 1999).

A mobilidade e a toxicidade dos compostos de selênio estão associadas com as mudanças nos estados de oxidação, resultando em diferenças nas propriedades de suas várias formas (espécies) químicas. A existência de diferentes estados de oxidação em águas naturais complica a previsão da acumulação de selênio na cadeia alimentar, porque as diferentes formas têm atividades biológicas diferentes (CUTTER E CUTTER, 2004).

Devido a importância de se conhecer as concentrações de determinadas substâncias e realizar o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas em decorrência de atividades antrópicas nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul, a Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler – RS (FEPAM), por meio da Portaria nº 85 de 2014 estabelece Valores de Referência de Qualidade dos solos (VRQs) para nove elementos químicos, distinguindo cinco grupos de solos no Estado.

Dentre os quais o município de Caçapava do Sul enquadra-se no grupo 2 – Rochas cristalinas do Escudo Sul-riograndense, por tratar-se de área cujas rochas são predominantemente graníticas do Complexo Granítico de Lavras e vulcanosedimentar da Bacia do Camaquã. Sendo assim, na Tabela 1 são apresentados os VRQs (valor de referência de qualidade), cujo percentil é 90, indicados para os solos da região.

Quadro 1 - VRQs adotados para o grupo 2

Elemento	mg/kg
Zinco	31
Cob re	9
Cromo	40
Níquel	12
Chumbo	18
Cádmio	0,40
Cobalto	13
Vanádio	48
Mercúrio	0,034

Fonte: BRASIL, 2014.

3.3 Indicadores de qualidade da água

De acordo com Funasa (2014), a qualidade da água tem relação com o uso que se faz dela. Por exemplo, uma água de qualidade adequada para uso industrial, navegação ou geração hidrelétrica pode não ter qualidade adequada para o abastecimento humano, a recreação ou a preservação da vida aquática. Segundo Sperling (2005), a qualidade da água depende das condições naturais e da interferência humana, visto que as atividades antrópicas aumentam e cada vez agravam mais as condições deste recurso natural.

Verificar e preservar a qualidade da água é de extrema importância, pois é vital para qualquer atividade, seja esta biológica, industrial, agrícola, de lazer, e outras. Através de análises das propriedades físico-químicas das soluções aquosas é possível compreender características e verificar a presença de substâncias presentes nos corpos hídricos ajudando a controlar impactos provenientes da ação de contaminantes (SILVA, 2017).

Neste sentido, existem legislações a fim de estabelecer as normativas essenciais. A Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011 que estabelece as responsabilidades referentes ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano, bem como os parâmetros de potabilidade e limites permitidos. A Resolução nº. 357 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) de 17 de março de 2005, instituiu diretrizes para classificar corpos de água e medidas ambientais, condições, padrões de lançamento de efluentes e outras providências, além do que, ademais, estabeleceu padrões orgânicos e inorgânicos, como os teores de metais presentes na água.

3.3.1 Turbidez

A turbidez pode ser definida como uma medida do grau de interferência à passagem da luz através do líquido. A alteração à penetração da luz na água decorre na suspensão, e é expressa por meio de unidades de turbidez (também denominadas unidades nefelométricas) (FUNASA, 2014).

A turbidez dos corpos d'água é particularmente alta em regiões com solos erosivos, onde a precipitação pluviométrica pode carrear partículas de argila, silte, areia, fragmentos de rocha e óxidos metálicos do solo. Grande parte das águas de rios brasileiros é naturalmente turva em decorrência das características geológicas das bacias de drenagem, ocorrência de altos índices pluviométricos e uso de práticas agrícolas, muitas vezes inadequadas.

Além da ocorrência de origem natural, a turbidez da água pode, também, ser causada por lançamentos de esgotos domésticos ou industriais.

Ao contrário da cor, que é causada por substâncias dissolvidas, a turbidez é provocada por partículas em suspensão, sendo, portanto, reduzida por sedimentação. Em lagos e represas, onde a velocidade de escoamento da água é menor, a turbidez pode ser bastante baixa. Além da ocorrência de origem natural, a turbidez da água pode, também, ser causada por lançamentos de esgotos domésticos ou industriais. A turbidez natural das águas está, geralmente, compreendida na faixa de 3 a 500 unidades fins de potabilidade; a turbidez deve ser inferior a 1 unidade. Tal restrição fundamenta-se na influência da turbidez nos processos usuais de desinfecção, atuando como escudo aos micro-organismos patogênicos, minimizando a ação do desinfetante. (FUNASA, 2013)

A medida da turbidez refere-se à atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessar a amostra líquida, assim é possível identificar a presença de partículas em suspensão, sendo expressa por unidades de turbidez (uT) (BRASIL, 2006).

Os rios de águas brancas possuem alta turbidez, são ricos em nutrientes, íons dissolvidos e sedimentos, além de apresentarem pH mais básico. Essas características devem-se à erosão e, entre outros fatores, à forte declividade nas cabeceiras desses rios localizadas na porção Andina. São exemplos de rios de águas brancas os rios Solimões, Madeira, Juruá e Purus (ANA, 2006).

Os rios de águas pretas apresentam uma coloração escura devido à presença de substâncias orgânicas dissolvidas, possuem pH ácido, baixa carga de sedimentos e baixa

concentração de cálcio e magnésio. As propriedades químicas dessas águas são determinadas pelos solos arenosos e pela Campinarana – vegetação característica que ocorre nas nascentes dos rios.

3.3.2 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH é a concentração de íons de Hidrogênio (H^+) de uma substância. Sendo que o pH varia de 0 a 14, e quanto menor o pH, maior a concentração de íons H^+ . Para Libânio (2005) o pH consiste na concentração dos íons H^+ , classificando as substâncias como ácida ou alcalina, sendo que valores de 0 a 7 indica condições ácidas, e valores de 7 a 14 indicam condições alcalinas, sendo 7 o valor considerado neutro.

Segundo a Portaria 36 do Ministério da Saúde (1990), o padrão de potabilidade das águas para abastecimento público deve apresentar valores entre 6,5 e 8,5. A resolução nº 357 do CONAMA (2005) estabelece as restrições de faixas de pH para as diversas classes de águas naturais. Sendo entre 6 e 9 os valores permitidos aos ambientes classificados como águas doces de classe 3 (BRASIL, 2005).

De acordo com Sperling (2005), o valor do pH influencia na distribuição das formas livre e ionizada de diversos compostos químicos, além exercer efeitos para um maior ou menor grau de solubilidade de nutrientes das substâncias e de determinar o potencial de toxicidade de vários elementos. Condições em que o pH se mostra elevado, contribuem para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados.

Em águas de abastecimento, baixos valores de pH podem contribuir para sua corrosividade e agressividade, enquanto que valores elevados aumentam a possibilidade de incrustações. Quanto à manutenção da vida aquática, o pH ideal deve estar na faixa de 6 a 9, com algumas exceções como é o caso de rios de cores intensas, em decorrência da presença de ácido húmicos provenientes da decomposição de vegetação, onde o pH é sempre ácido (valores de 4 a 6), (FUNASA, 2014).

Podem, também, existir ambientes naturalmente alcalinos, que em função da geologia local alteram a composição química das águas, como é o caso das rochas carbonatadas que são responsáveis por águas com pH alcalino.

3.3.4 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica representa a capacidade da água conduzir a corrente elétrica, isto ocorre devido à dissociação em cátions e ânions das substâncias presentes na amostra. O aumento da capacidade eletrolítica é afetado devido a elevada concentração de íons, assim, quanto maior a quantidade de íons, maior é a capacidade de ação eletrolítica. É expressa em unidades de condutância Siemens (S)- que é o inverso da resistência $1/R$ - por unidade de comprimento (geralmente cm ou m) (FUNASA, 2014).

Segundo Fritzens et al. (2009), a condutividade elétrica é determinada pela presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em íons e representa a capacidade da água transmitir corrente elétrica. Ela fornece uma indicação da salinidade de uma solução ou, de forma aproximada do grau de mineralização das águas e de sua capacidade em conduzir corrente elétrica. Em águas naturais, pode-se esperar uma relação direta entre a condutividade e a concentração de sólidos dissolvidos totais.

De acordo com o Ministério da Saúde (2006), a condutividade pode sugerir a presença de contaminantes, pois quanto maior a concentração destes, mais elevada torna-se a condutividade. Em geral, níveis superiores a $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ indicam ambientes impactados.

Muito embora não se possa esperar uma relação direta entre condutividade e concentração de sólidos totais dissolvidos, já que as águas naturais não são soluções simples, tal correlação é possível para águas de determinadas regiões onde exista a predominância bem definida de um determinado íon em solução. Enquanto que as águas naturais apresentam teores de condutividade na faixa de 10 a $100 \mu\text{S}/\text{cm}$, em ambientes poluídos por esgotos domésticos ou industriais os valores podem chegar a $1.000 \mu\text{S}/\text{cm}$. (FUNASA, 2014).

3.3.5 Alcalinidade

Segundo Sperling (2005), a alcalinidade indica a quantidade de íons na água que reagem para neutralizar os íons hidrogênio, onde os principais constituintes são os bicarbonatos (HCO_3^-), carbonatos (CO_3^{2+}) e hidróxidos (OH^-). Outros ânions, como cloretos, nitratos e sulfatos, não contribuem para a alcalinidade.

A distribuição entre as três formas de alcalinidade na água (bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos) é função do seu pH: pH > 9,4 (hidróxidos e carbonatos); pH entre 8,3 e 9,4 (carbonatos e bicarbonatos); pH entre 4,4 e 8,3 (apenas bicarbonatos). Verifica-se, assim, que na maior parte dos ambientes aquáticos a alcalinidade é devida exclusivamente à presença de bicarbonatos. Valores elevados de alcalinidade estão associados a processos de decomposição da matéria orgânica e à alta taxa respiratória de micro-organismos, com liberação e dissolução do gás carbônico (CO₂) na água. A maioria das águas naturais apresenta valores de alcalinidade na faixa de 30 a 500 mg/L de CaCO₃ (FUNASA, 2013).

3.3.6 Dureza

A dureza indica a concentração de cátions multivalentes em solução na água. Os cátions mais frequentemente associados à dureza são os de cálcio e magnésio (Ca⁺², Mg⁺²) e, em menor escala, ferro (Fe⁺²), manganês (Mn⁺²), estrôncio (Sr⁺²) e alumínio (Al⁺³). A dureza pode ser classificada como dureza carbonato ou dureza não carbonato, dependendo do ânion com o qual ela está associada. A dureza carbonato corresponde à alcalinidade, estando, portanto em condições de indicar a capacidade de tamponamento de uma amostra de água (FUNASA, 2014).

A dureza das águas pode ocorrer de forma natural, devido à dissolução de rochas calcárias, ricas em cálcio e magnésio, por exemplo, ou proveniente de ações antropogênicas através do lançamento de efluentes industriais. A dureza é expressa em mg/L de equivalente em carbonato de cálcio (CaCO₃) e pode ser classificada em: mole ou branda (< 50 mg/L de CaCO₃); moderada (entre 50 mg/L e 150 mg/L de CaCO₃); dura (entre 150 mg/L e 300 mg/L de CaCO₃); e muito dura (> 300 mg/L de CaCO₃) (SILVA, 2017).

Existem evidências de que a ingestão de águas duras contribui para uma menor incidência de doenças cardiovasculares, no entanto aumenta a incidência de cálculos renais na população local. Para águas de abastecimento, o padrão de potabilidade estabelece o limite de 500 mg/L CaCO₃. Valores desta magnitude usualmente não são encontrados em águas superficiais no Brasil, podendo ocorrer, em menor concentração, em aquíferos subterrâneos. (FUNASA, 2014).

4 ÁREA DE ESTUDO

A área escolhida para a realização do estudo foi uma empresa de mineração e beneficiamento de calcário, localizada a cerca de 8 km do trevo de acesso ao município de Caçapava do Sul, no distrito de Caieiras, às margens da BR 392 (Figura 2). A empresa está em atividade há mais de cem anos, responsável atualmente por cerca de 70% do mercado da cal e 25% do mercado de calcário no estado. Há produção de aproximadamente 100.000 toneladas de produtos finais por mês, o que acaba gerando uma grande movimentação de *run of mine* e também de material estéril depositado em pilhas (SANTOS et al., 2015).

A região de Caçapava é conhecida como Província Mineral, e é estudada ao longo das décadas devido sua complexidade e variedade geológica. O município possui cerca de 33.690 habitantes segundo o Senso do IBGE de 2013 (IBGE, 2013) e abrange uma área de 3.047 km².

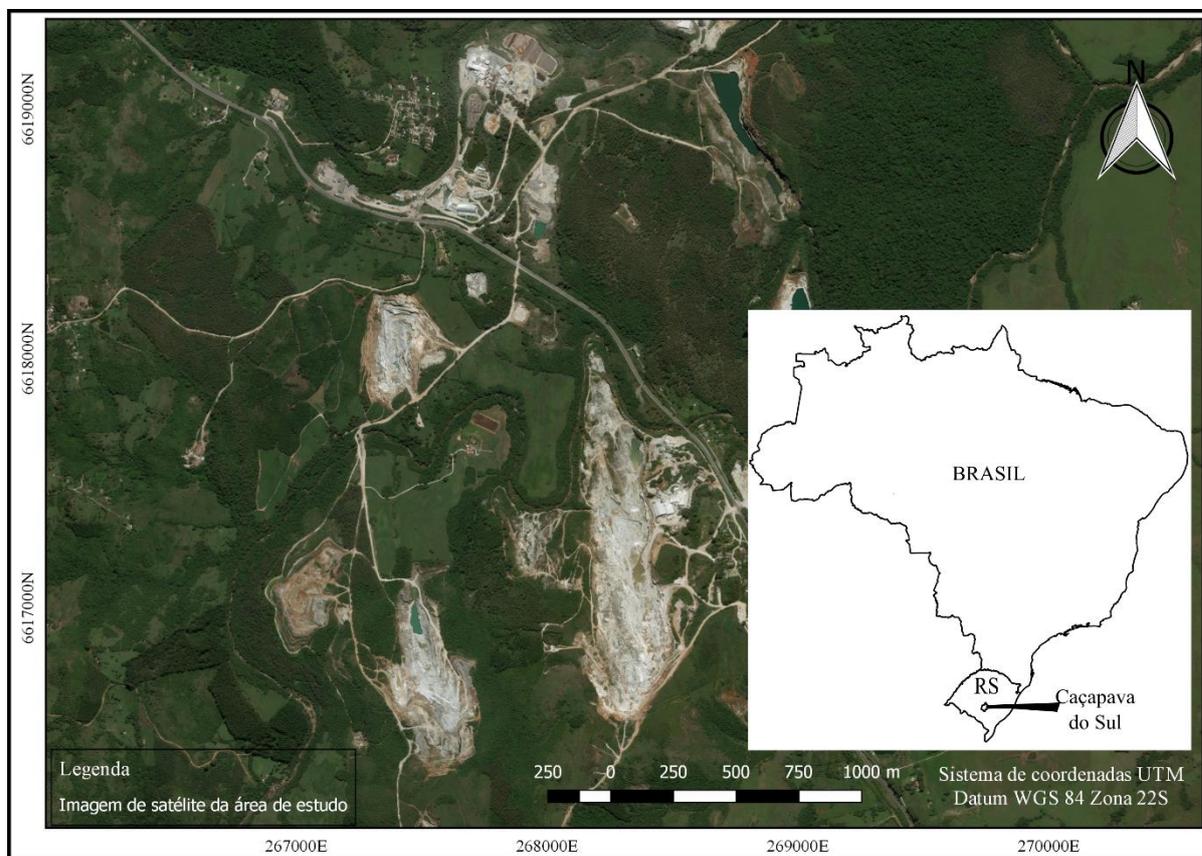


Figura 2 - Mapa de situação e localização da área de estudo

4.1 Contexto Geológico

4.1.1 Geologia Regional

A área deste estudo está inserida no Escudo Sul-Rio-Grandense (ESRG). O ESRG localiza-se na parte sul da Plataforma Sul-Americana e da Província Mantiqueira (ALMEIDA et al., 1976), região onde ocorrem rochas ígneas, metamórficas e sedimentares pré-paleozóicas com gênese relacionada aos ciclos Transamazônico no Paleoproterozóico e, Brasileiro/Pan-Africano, no Neoproterozóico (HARTMANN et al., 1999; SOLIANI Jr. et al., 2000). Como definido por Hartmann (2007), o Escudo Sul-Rio-Grandense é composto por um pedaço de um antigo núcleo cratônico (Cráton Rio de La Plata), chamado de Terreno Taquarembó, em contato com uma zona de acreção e retrabalhamento crustal (originada durante o ciclo Brasileiro/Pan-Africano), chamada de Cinturão Dom Feliciano.

É possível dividir o Escudo Sul-Rio-Grandense em 4 Terrenos: Terreno Taquarembó (complexo granulítico paleoproterozóico retrabalhado parcialmente no Neoproterozóico), Terreno São Gabriel (cujas unidades foram em grande parte formadas por acreção juvenil ou rochas derivadas de um manto neoproterozóico); Terreno Tijucas (rochas granito-gnáissicas e anfibolíticas paleoproterozóicas, rochas supracrustais e plutônicas com vulcanismo cálcio-alcálico e rochas metassedimentares deformadas em ambiente rúptil-dúctil); e o Batólito Pelotas (formado por suítes e complexos graníticos brasileiros com septos do embasamento) (HARTMANN et al., 2007) (Figura 3).

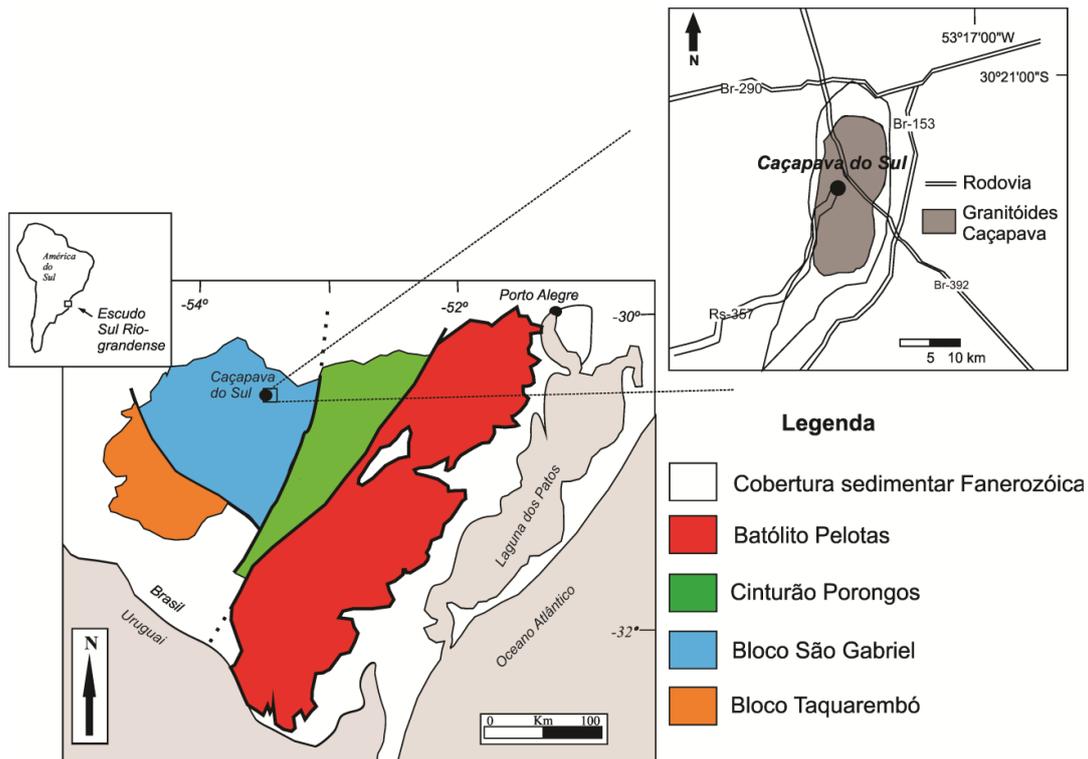


Figura 3 - Mapa do Escudo Sul Rio-grandense.
 Fonte: modificado de Remus et al, 2000.

O Terreno São Gabriel (TSG), onde situa-se a área de estudo, possui uma forma alongada segundo a direção N20°- 30°E e é delimitado ao sudeste pela anomalia magnetométrica de Caçapava do Sul (COSTA, 1997), ao sudoeste pela Zona de Cisalhamento Ibaré e ao norte pela cobertura sedimentar fanerozóica da Bacia do Paraná (Figura 4). As unidades principais do TSG são associações litológicas relacionadas às fases de desenvolvimento do Arco de Vila Nova (PHILIPP et al., 2012) e estão justapostas tectonicamente como faixas alongadas limitadas por zonas de cisalhamento dúcteis. São rochas juvenis de idades neoproterozóicas definidas por Hartmann et al. (2007) como: Rochas plutônicas e metaplutônicas, cálcio-alcalinas baixo a médio-K, com xenólitos de rochas metassedimentares (Complexo Cambaí) da porção inferior do arco; Rochas metavulcânicas ácidas, intermediárias e básicas; e unidades metassedimentares associadas (Complexos Palma/Bossoroca) da porção superior do arco; e, na área de interesse deste estudo, a geologia é caracterizada pela ocorrência do Complexo Granítico Caçapava do Sul (Paleozoico Inferior), circundada pelo Complexo Metamórfico Passo Feio (metapelitos, xistos quartzo-feldspáticos, quartzitos e metavulcânicas subordinadas) - Neoproterozóico.

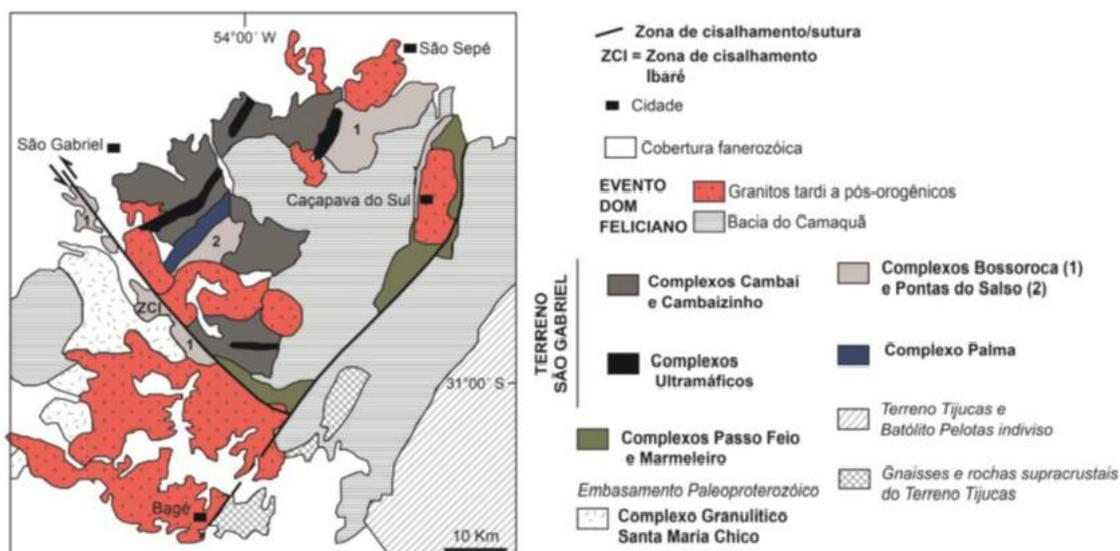


Figura 4 - Mapa de detalhe do Terreno São Gabriel
 Fonte: Modificado de Chemale Jr., 2000.

4.1.1.1 Complexo Metamórfico Passo Feio

Ribeiro et al. (1966) e Bitencourt (1983) definem o Complexo metamórfico Passo Feio (CMPF) como uma sequência metamórfica vulcano-sedimentar composta por ardósias, filitos, xisto pelíticos, xistos graníticos, mármore, quartzito, metaconglomerado, rochas calcosilicatadas, anfibolitos e metabasaltos subordinados, e xisto magnesiano formados principalmente na fácies anfibolito inferior. A partir de datações de K/Ar em muscovitas, Soliani Jr. (1986) define uma idade de 556 Ma, para a formação do complexo metamórfico. Remus et al. (2000) com datações U/Pb em zircões detríticos, define uma idade de 2053 ± 43 Ma para a cristalização ígnea da rocha fonte e 700 Ma para o evento metamórfico do CMPF. Bitencourt (1983) define dois eventos metamórficos distintos para as rochas do complexo. O primeiro evento atingiu a fácies anfibolito, zona estauroлита. A presença do mineral andaluzita nessa fase, sugere metamorfismo de baixa pressão. O segundo evento atingiu a fácies xisto verde. Duas fases de deformação acompanham os eventos metamórficos. Sendo a segunda fase responsável pela foliação metamórfica original. Exposições de gnaisses e anfibolitos na borda sudeste do granito, sugerem a presença de rochas do embasamento Paleoproterozóico (REMUS et al., 1996) que sofreram um evento de deformação de baixo ângulo que afetou todas unidades.

4.1.1.2 Complexo Granítico de Caçapava do Sul

O Granito Caçapava ou também denominado CGCS (Complexo Granítico de Caçapava do Sul) (RIBEIRO et al., 1966; BITENCOURT, 1983; REMUS et al, 2000a, HARTMANN et al, 2000), trata de um corpo que possui forma assimétrica e estrutura de domo alongado na direção N-S. Sua foliação é sub-horizontal no lado leste e na porção central do plúton, porém, possui mergulhos de 40-70° para NW na parte oeste do batólito. O corpo granítico apresenta três fácies diferentes: Biotita granitoides, leucogranitoides e granitoides transicionais. A fácies biotita granitoide ocorre nas porções sul, sudoeste e oeste do granito. São rochas de coloração cinza com alta concentração de biotita. A fácies leucogranitóide ocorre na porção norte do granito. São rochas de coloração rosa, com mineralogia composta por granada e muscovita. A fácies granitoides transicionais ocorre na porção central do granito. Com características transicionais entre a primeira e segunda fácies.

Petrograficamente, o Granito Caçapava do Sul é composto basicamente por leucogranitos, monzogranitos e granodioritos, tonalitos e quartzo-dioritos. Sendo biotita o principal mineral máfico. Os principais minerais acessórios são apatita, zircão, titanita, pirita e magnetita (REMUS, 1999). Bitencourt (1983) define que nas bordas do CGCS ocorre uma certa foliação, dada pelo alinhamento de minerais máficos e pelo estriamento de quartzo e feldspatos. Remus et al. (1997) define idades de 565 ± 14 Ma para as rochas da porção norte e 540 ± 11 Ma para as rochas da porção sudeste do granito, através de datações U/Pb. Na borda sudeste do Granito Caçapava ocorrem finas intrusões sub-horizontais nos mármore e dolomitos que pertencem a Formação Passo Feio. A assembleia forsterita + calcita é desenvolvida e restrita aos mármore. As principais feições estruturais que estão sobrepostas ao corpo granítico são sub-horizontais, com foliações de baixo ângulo e lineação mineral com baixo caimento para SSW. O baixo ângulo da lineação e foliação existente é provavelmente relacionado à zona de cisalhamento transcorrente (FERNANDES et al., 1995) que afetou o Granito Caçapava.

Na Figura 5 observa-se a geologia regional da área de estudo descrita anteriormente.

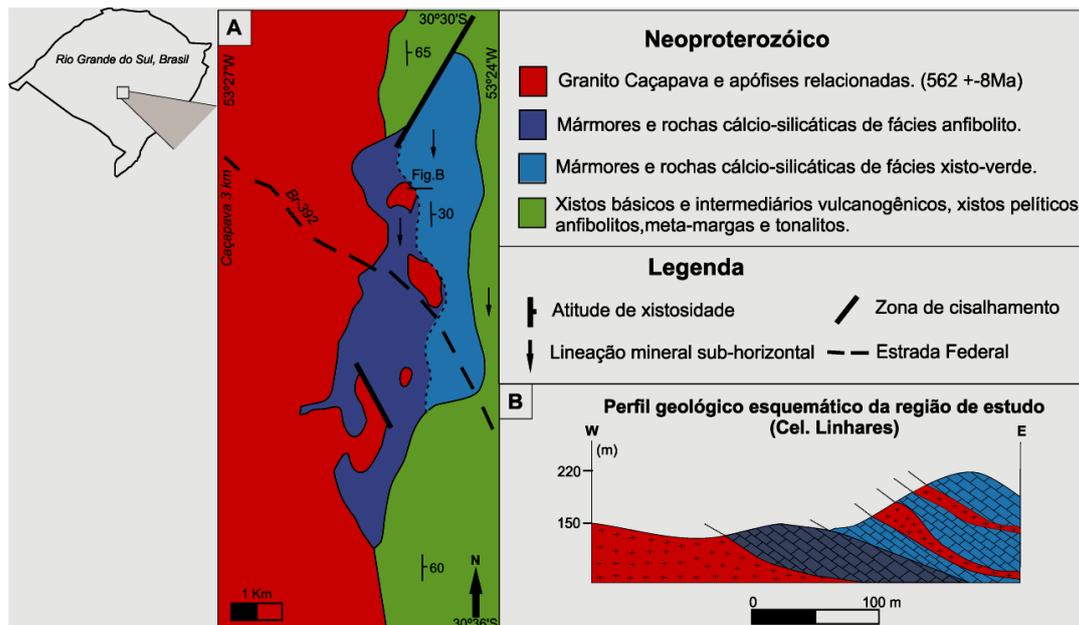


Figura 5 - Geologia regional da área de estudo. A) Mapa geológico. B) Perfil geológico esquemático do local

Fonte: Reis, 2016; Modificado de Bortolotto.

4.1.2 Geologia local

A área compreende, aproximadamente, 1,7 km por 2,1 km, onde se encontra o Granito Caçapava do Sul e os metacalcários da Formação Passo Feio. Nos pontos estudados essas litologias estão intensamente fraturadas e o contato entre ambas é concordante ou de baixo ângulo com lineação de estiramento dos granitóides concordante com a foliação principal da sequência metamórfica e sem evidências de metamorfismo de contato. Os granitóides observados são predominantemente equigranulares médios a finos.

Nas poucas ocorrências aflorantes do Granito Caçapava do Sul observa-se a dominância da fácies biotitagranitóide, de coloração cinza e rósea quando intemperizada, cuja mineralogia principal está representada por feldspato alcalino, quartzo e plagioclásio. Como mineral máfico se desenvolve a biotita subédrica a euédrica e minerais secundários como clorita, epidoto, muscovita, carbonato e raros opacos.

O feldspato alcalino é subédrico, embora predominem os termos anédricos. Possui ~1 cm de tamanho e rara alteração, apenas observada devido a mudança para a coloração rosa claro que pode estar relacionada a transformações para mica branca e calcita.

O quartzo é anédrico, com ~1 mm de tamanho, mostrando com frequência desenvolvimento entre os interstícios do feldspato na forma de subgrãos e recristalização dinâmica de grãos.

O plagioclásio é subédrico, ocorre em torno de 5% na rocha, possivelmente trata-se de um termo mais cálcico. Frequentemente, mostram alteração para mica branca, epidoto e calcita e seus contornos são arredondados.

Em um ponto de estudo se observou a ocorrência da fácies transicionais do granito descrita por Nardi e Bitencourt (1989), apresentando características intermediárias entre a fácies biotita e a leucocrática.

Os metacalcários tem variedades abundantes de cor branca, compostas principalmente por dolomita e secundariamente por calcita. Variedades de coloração esverdeadas compõem as fases com serpentina, tremolita, talco e diopsídio, geralmente em veios ou disseminadas nos metacalcários. As variedades avermelhadas apresentam hematita distribuída em veios ou disseminada em regiões sem extensão lateral.

As fraturas são observadas dispersas em toda a área de estudo, apresentando-se dispostas segundo duas direções principais, NW-SE e NE-SW. A extensão das fraturas observadas varia de centímetros a dezenas de metros. *Sills* de diorito e diques máficos são observados distribuídos ao longo de todos os pontos estudados associados aos metacalcários. Observam-se, também, veios milimétricos de epidoto intercalados às sequências de xistos e mármore. Os xistos apresentam estágios de alteração avançada que ao menor toque já se fragmentam.

A geologia encontrada no local de estudo pode ser melhor visualizada nas Figuras 6 a 9.



Figura 6 - Banca de rocha metacalcárias na Mina Mato Grande, evidenciando a variação na coloração dos mármores: róseo na porção inferior, amarelado ao centro, e branco acinzentado na bancada superior.

Fonte: O autor, 2018.



Figura 7 - Granito Caçapava na margem leste do Arroio Salso. Pode-se observar o intenso fraturamento que a rocha apresenta.

Fonte: O autor, 2018.



Figura 8 - Mina Corticeira atualmente desativada. É possível observar a forte presença de sills e diques de rochas básicas intrudindo as sequências metacalcárias.
Fonte: O autor, 2018.

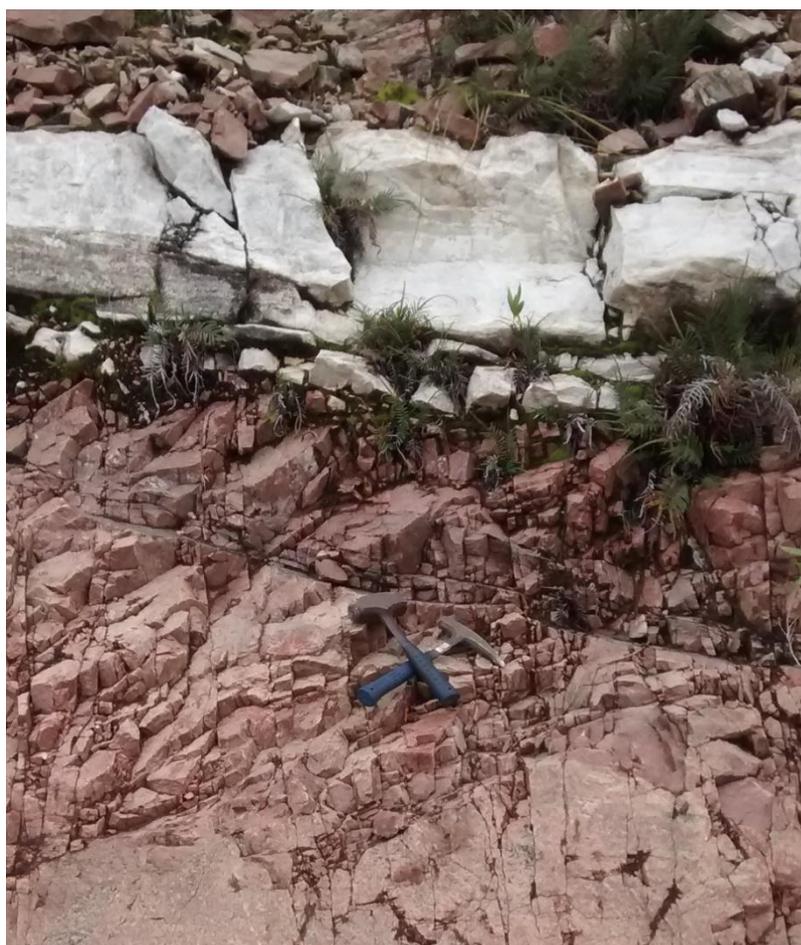


Figura 9 -Lente de mármore dentro de intrusão granítica. Aqui pode-se observar um aumento do fraturamento do granito próximo ao contato com a rocha metamórfica.
Fonte: O autor, 2018.

5 METODOLOGIA

O desenvolvimento do trabalho envolveu a coleta mensal de amostras de águas e bimestral de sedimentos em áreas de lavra e disposição de rejeitos e estéril, provenientes da extração de rocha calcária, dos meses de fevereiro de 2017 a março de 2018. Considerou-se a coleta mensal de águas devido à alteração das propriedades físicas e químicas serem mais rápidas. Ressalta-se que em alguns pontos as coletas não foram realizadas durante todo o período de execução, devido a alterações realizadas no trabalho e também as intempéries climáticas. As amostras foram analisadas em laboratórios e seus resultados expostos no presente trabalho.

5.1 Coleta de água

Foram coletadas 130 amostras de água no total, em onze pontos distintos. Indicados no Quadro 1 com as coordenadas geográficas. Cada ponto é nomeado com a letra P, seguida da numeração correspondente. Na Figura 10 é possível visualizar melhor cada ponto, através de uma imagem de satélite.

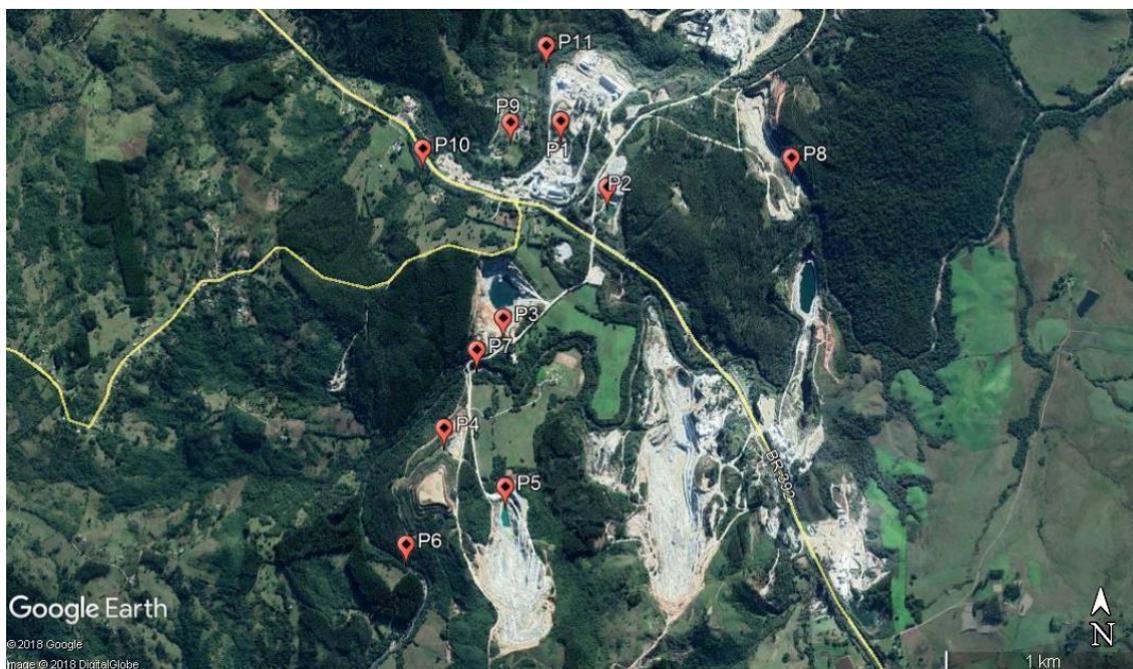


Figura 10 - Imagem de satélite com a localização dos pontos de coleta de água
Fonte: Google Earth, 2018.

5.1.1 Caracterização dos pontos de coleta

- *P1- Bacia cava desativada 1-* Refere-se a uma bacia de decantação construída no interior de uma antiga cava de extração de calcário desativada completamente há pelo menos 20 anos (Figura 11). A bacia recebe a contribuição das águas que percolam por toda a cava e também de uma grande área de depósito de rejeito e estéril, e posteriormente é direcionada para o arroio Mangueirão.

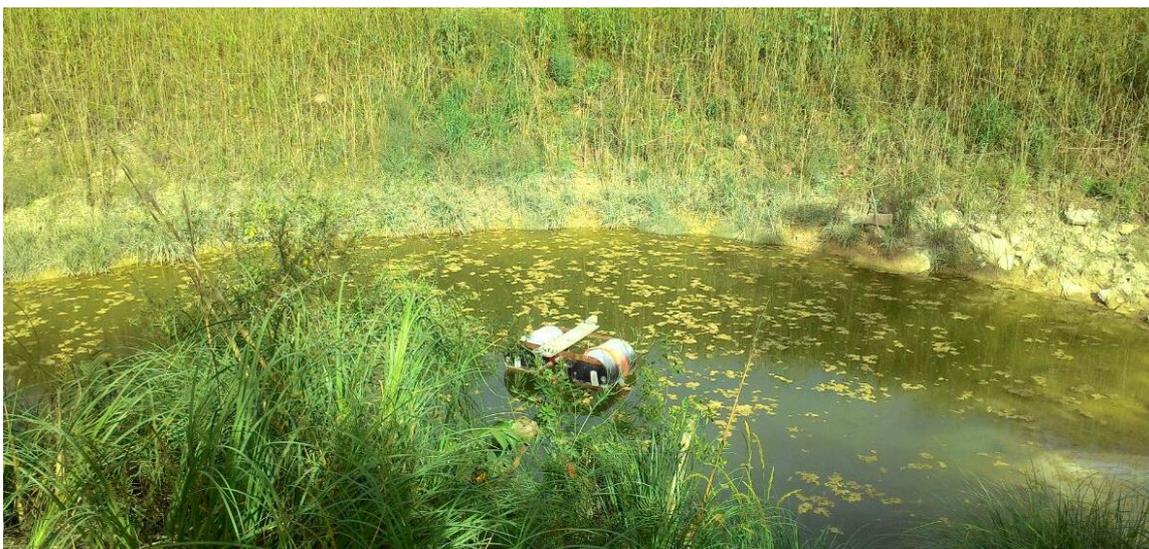


Figura 11 - Ponto de coleta P1-Cava desativada
Fonte: O autor, 2018.

- *P2- Bacia cava desativada 2-* Refere-se também a uma bacia de decantação de uma cava desativada há pelo menos 10 anos (Figura 12). A água desta não é direcionada para curso d'água, pois é retirada da bacia por caminhão pipa e utilizada para aspersão das vias toda área da empresa. Além disso, a bacia recebe contribuição de água percolada por pilhas de rejeito e estéril.



Figura 12 -Ponto de coleta P2- bacia de cava desativada 2

Fonte: O autor, 2018.

- *P3- Bacia Corticeira*: Refere-se a bacia de decantação da cava nomeada como Corticeira, atualmente desativada (Figura 13). As amostras foram coletadas enquanto a cava estava em atividade, a água era bombeada da cava para a bacia e, dali direcionada para o arroio Salso.



Figura 13 - Ponto de coleta P3- Bacia de decantação
Fonte: O autor, 2018.

- *P4- Bacia pilha R8*: Bacia de decantação de uma pilha de estéril que continua sendo alimentada por materiais, nomeada de R8 (Figura 14). A água da bacia também é direcionada para o Arroio Salso. A pilha R8 caracteriza-se por ser a maior pilha de estéril da empresa, sendo maior até mesmo que algumas cavas.



Figura 14 - Ponto de coleta P4- Bacia de decantação
Fonte: O autor, 2018.

- *P5- Bacia cava Mangueirão:* Bacia de decantação da cava nomeada como Mangueirão (Figura 15). A cava está em plena atividade, e dela são retiradas cerca de 1 milhão de toneladas de rocha calcária por ano, e a geração de 500 mil toneladas de estéril. A água percolada para o interior da bacia de decantação, é direcionada para o Arroio Salso.



Figura 15 - Ponto de coleta P5- Bacia de decantação

Fonte: O autor, 2018.

- *P6- Arroio Salso Montante:* Refere-se ao córrego que passa no interior da área da empresa. No ponto de coleta (Figura 16) não recebe contribuição de efluente de atividade mineradora pois foi coletado em um ponto anterior à empresa.



Figura 16 - Ponto de coleta P6- Arroio à montante

Fonte: O autor, 2018.

- *P7- Arroio Salso Jusante*: Ponto de coleta posterior às três contribuições de efluentes gerados nas cavas (Figura 17): Corticeira, Mangueirão e Mato Grande.



Figura 17 - Ponto de coleta P7- Arroio à jusante
Fonte: O autor, 2018.

- *P8- Bacia Mato Grande*: Refere-se à bacia de decantação da cava nomeada como Mato Grande (Figura 18). A cava está atualmente em atividade, dela são retirados em torno de 100 mil toneladas/ano de rocha calcária e 20 mil toneladas de estéril/ano.



Figura 18 - Ponto de coleta P8- Bacia de decantação
Fonte: O autor, 2018.

- *P9- Poço AADB*: Poço situado no interior da Associação Atlética Dagoberto Barcellos (AADB), onde a água é utilizada para consumo humano na empresa e na vila pertencente à empresa.
- *P10- Poço mineração*: Poço situado próximo às margens da BR392, e abastece o setor da mineração e outros locais externos à empresa.
- *P11- Arroio Mangueirão*: Arroio que passa ao redor de parte da empresa. O ponto de coleta (Figura 19) é posterior à única contribuição de efluentes proveniente de cavas pela empresa, no caso do Ponto1- Bacia Cava desativada 1.



Figura 19 - Ponto de coleta P11- Arroio Mangueirão

Fonte: O autor, 2018.

5.2 Coleta de Sedimentos

As amostras de sedimentos foram coletadas de algumas bacias de decantação e também nos dois arroios que passam pela empresa. No Quadro 3 é possível observar os locais com as respectivas coordenadas e na Figura 20 os pontos em imagem de satélite. Para a identificação de cada ponto, se utilizou as letras SE, que se referem a sedimento, seguida da numeração.



Figura 20 - Localização espacial dos Pontos de coleta de sedimento.

Fonte: O autor, 2018.

5.3 Metodologia de coleta e análise

5.3.1 Amostras de água

As amostras de água foram coletadas em frascos de polietileno, e armazenadas em caixa térmica conforme descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1999)*.

Todas as coletas se deram manualmente, diretamente nas bacias de decantação das cavas e também nos arroios, conforme descrito nos itens 5.2 e 5.3.

As amostras de água foram encaminhadas para a Universidade Federal do Pampa, campus Caçapava do Sul. No laboratório de química foram realizadas as seguintes análises: Potencial hidrogeniônico (pH), alcalinidade total, dureza total; condutividade, cálcio e magnésio, todas de acordo com o Standard Methods (APHA, 1999).

a) pH

Para medição do pH das amostras de água utilizou-se um phmetro de bancada, marca Hanna, modelo HI 2221. O equipamento foi calibrado previamente com soluções-tampão padrão de pH apropriadas (4,0; 7,0 e 10,0). O pH das amostras foi

obtido pela introdução do eletrodo diretamente nas amostras de água. Entre cada leitura, o eletrodo foi lavado com água destilada.

b) Condutividade Elétrica

A condutividade foi verificada através de um condutivímetro de bancada, marca GEHAKA, modelo CG 1800. O equipamento foi calibrado e posteriormente iniciou-se a medição nas amostras, lavando o eletrodo entre uma medição e outra.

c) Alcalinidade Total

A alcalinidade foi obtida através do método de titulação volumétrica utilizando ácido sulfúrico. O cálculo da alcalinidade foi dado pela seguinte fórmula:

$$\text{Alcalinidade (mg/L CaCO}_3) = \frac{N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{amostra}}} \times 50.000 \quad (1)$$

Onde:

N= concentração do ácido sulfúrico

V= volume de titulante gasto

V_{amostra}= volume de amostra

d) Dureza

A dureza foi determinada através do método titulométrico de complexometria com ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA). As titulações foram feitas em duplicata devido às condições do laboratório.

O resultado da dureza é expresso em mg/L CaCO₃, através da relação:

$$\text{Dureza (mg/L CaCO}_3) = \frac{N_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{amostra}}} \times 50.000 \quad (2)$$

Onde:

N= concentração de EDTA (titulante)

V= volume de titulante gasto

V_{amostra}= volume de amostra

e) Cálcio e Magnésio

O cálcio presente nas amostras de água também foi determinado pelo método titulométrico utilizando EDTA.

O resultado foi determinado através do seguinte cálculo:

$$\text{Cálcio (mg/L)} = \frac{V_{\text{EDTA}} \times 0,01 \times 40,08 \times 1000}{V_{\text{amostra}}} \quad (3)$$

Onde:

V_{EDTA} = volume de EDTA (titulante) gasto

V_{amostra} = volume de amostra

O magnésio foi determinado através da seguinte equação:

$$\text{Magnésio (mg/L)} = \frac{(V_{\text{EDTA D}} - V_{\text{EDTA C}}) \times 0,01 \times 24,31 \times 1000}{V_{\text{amostra}}} \quad (4)$$

Onde:

$V_{\text{EDTA D}}$ = vol de EDTA (titulante) gasto para determinar a dureza

$V_{\text{EDTA C}}$ = vol de EDTA (titulante) gasto para determinar o cálcio

V_{amostra} = volume de amostra

f) *Turbidez*

A leitura da turbidez foi realizada em um turbidímetro modelo 2100N da HACH. O turbidímetro foi calibrado com os devidos padrões e após, feita a leitura das amostras. Para cada nova amostra foi feita uma lavagem do frasco de leitura com água destilada.

g) *Espectrômetro Portátil de Fluorescência de raios X por Dispersão de energia (EDXRF)*

Parte das amostras foram encaminhada para o Laboratório de Lavras e Tratamento de Minérios (LATRAM) da Universidade, onde realizou-se a determinação de elementos presentes em cada uma, através do equipamento Espectrômetro Portátil de Fluorescência de raios X por Dispersão de energia (EDXRF), da marca Bruker, modelo S1 turbo SD, conforme Figura 21.

A técnica utiliza sinais de raios-X para excitar uma amostra desconhecida, os elementos individuais presentes na amostra emitem seus raios-X característicos (fluorescentes). O equipamento detecta estes raios-X e qualitativamente, determina quais elementos estão presentes no material. O princípio do método é muito simples. Utiliza-se uma fonte de radiação X para ionizar os níveis internos dos átomos constituintes da amostra, por efeito fotoelétrico. Na reorganização do átomo e regresso ao estado fundamental, estes átomos podem libertar o excesso de energia através da emissão de um fóton X, de energia igual à diferença de energia de ligação dos níveis entre os quais se deu a transição. Esta radiação é característica do elemento (SANTOS

et. al., 2013). A detecção e análise deste espectro permitem a identificação e quantificação dos elementos constituintes da amostra. Após o ensaio o programa gera um relatório com o resultado das concentrações e o desvio padrão, para isto em cada análise o equipamento realiza três leituras.



Figura 21 - Espectrômetro Portátil de Fluorescência de raios X utilizado na pesquisa
Fonte: O autor, 2018.

Determinação dos elementos arsênio, selênio e cádmio de algumas amostras, foram realizadas pelo laboratório de análises Químicas e Microbiológicas, Química Pura, da cidade de Porto Alegre-RS, através do método de Espectroscopia de Absorção Atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite. Estas foram encaminhadas nos meses de fevereiro, março e abril do ano de 2018.

O espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite permite a análise eletrônica quantitativa de elementos metálicos em soluções líquidas, gasosas e sólidas (KRUG, NÓBREGA E OLIVEIRA, 2004).

5.3.2 Amostras de Sedimento

As amostras de sedimento foram coletadas em quadruplicata, para obter melhor representatividade nos resultados, utilizando um equipamento fabricado pelo autor e armazenadas em sacos plásticos de 2 litros.

Para ser possível realizar a análise das amostras, as mesmas passaram por secagem em estufa à 105°, durante 24 horas e, após moídas em uma cápsula de porcelana e quarteadas em quarteador Tipo Johnes.

De cada amostra coletada e já seca, separou-se um quilo para passar pelo quarteamo. A fração de um quilo foi reduzida para 40 g e acondicionada em saco plástico de 6x24 cm para análise.

O equipamento Espectrômetro Portátil de Fluorescência de Raio X (EDXRF) foi utilizado para a determinação dos elementos químicos presentes nas amostras. Os resultados da leitura dos elementos foram obtidos diretamente no software do equipamento, instalado em computador de mesa no Laboratório de Lavra e Tratamento de Minérios da Universidade.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A apresentação dos resultados foi dividida em quatro partes. A primeira refere-se aos resultados das análises químicas (turbidez, pH, Alcalinidade, Condutividade, dureza, cálcio e magnésio); a segunda refere-se aos resultados obtidos no EDX das amostras de água; a terceira aos resultados dos sedimentos; e por último os resultados das análises de água realizados através da técnica de Espectrometria de Absorção atômica.

6.1 Resultados análises químicas da água

Seguem os resultados referentes às determinações de turbidez, condutividade, pH, alcalinidade, dureza, cálcio e magnésio.

6.1.1 Turbidez

Segundo a Resolução CONAMA nº 357/2005, para águas doces de classe 1 permite-se até 40 unidades turbidez (uT), classe 2 até 100 uT para os parâmetros turbidez.

De acordo com Libânio (2005), a turbidez natural das águas superficiais na maioria dos estudos, varia na faixa de 3 a 500 uT, sendo que em lagos e represas a turbidez tende a ser baixa.

Em pesquisa realizada por Schwaab (2017), na mesma área do presente estudo, nenhum ponto apresentou valores acima dos determinados pela legislação, sendo que o maior valor foi de 24,1 uT.

Na Figura 22 é possível observar os valores médios encontrados para a turbidez nos pontos analisados.

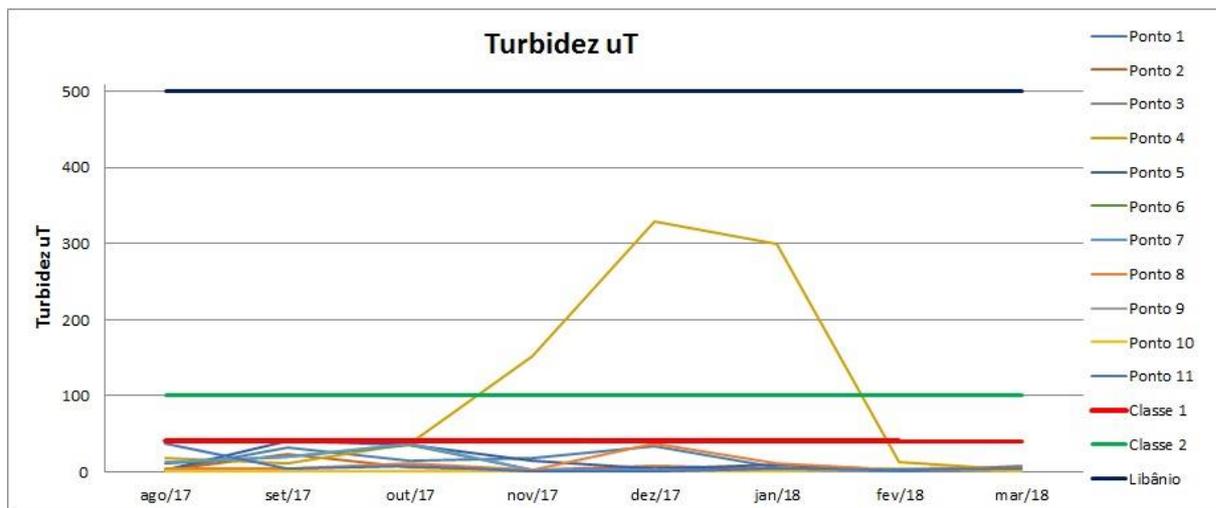


Figura 22 - Valores médios de turbidez
Fonte: O autor, 2018.

Os resultados para turbidez apresentaram-se em sua maioria satisfatórios, onde das cinquenta e seis coletas, cinquenta e quatro foram classificadas como sendo de classe 1, variando de 0,3 a 40 uT; apenas duas coletas (Ponto 4- dezembro e janeiro) apresentaram valores superiores a 100 uT (máximo permitido pela CONAMA 357), porém aceitável para Libânio (≤ 500).

Quanto ao Ponto 4, é importante ressaltar que na data da coleta, devido ao período de estiagem a bacia de decantação encontrava-se praticamente vazia, com 1,5 metros abaixo do nível normal, apresentando tonalidade escura devido a proliferação de algas e inexistência de oxigênio.

Os pontos referentes ao Arroio Salso P6 (montante) e P7 (jusante) apresentaram valores semelhantes em todos os meses de coleta. Nos meses de novembro, dezembro e janeiro a turbidez apresentou o menor valor devido ao período de pouca chuva na região.

Em relação ao Ponto P11, que se refere ao arroio de fora da empresa, os valores de turbidez se apresentaram bem inferiores aos pontos P6 e P7, indicando alguma interferência anterior à área de estudo.

De acordo com Capanema (2015) e Funasa (2014), a elevada turbidez é mais frequente em águas correntes onde os materiais que interferem a turbidez sejam provenientes do solo, principalmente em áreas com o solo exposto onde ocorrem erosões e assoreamento dos recursos hídricos.

6.1.2 Potencial Hidrogeniônico (pH)

A Resolução CONAMA nº 357/2005 determina que os valores de pH das águas superficiais devem variar de 6,0 a 9,0. A Figura 23 apresenta os valores médios de pH encontrados nas amostras de água de cada ponto. Observa-se que houve grande variação nos valores de pH, numa faixa de 6,3 a 9,85, o que pode ser explicado pelo fato da distinção entre os pontos de coleta, mesmo estando todos na mesma área.

Os resultados referentes ao pH foram satisfatórios, sendo que das 130 amostras de água coletadas, apenas 3% apresentaram valor médio acima do determinado pela legislação e nenhuma amostra apresentou valor inferior a 6. Destaca-se o Ponto 4, apresentando valores acima do permitido pela resolução CONAMA 357/2005, nos meses de maio, julho, outubro e novembro de 2017.

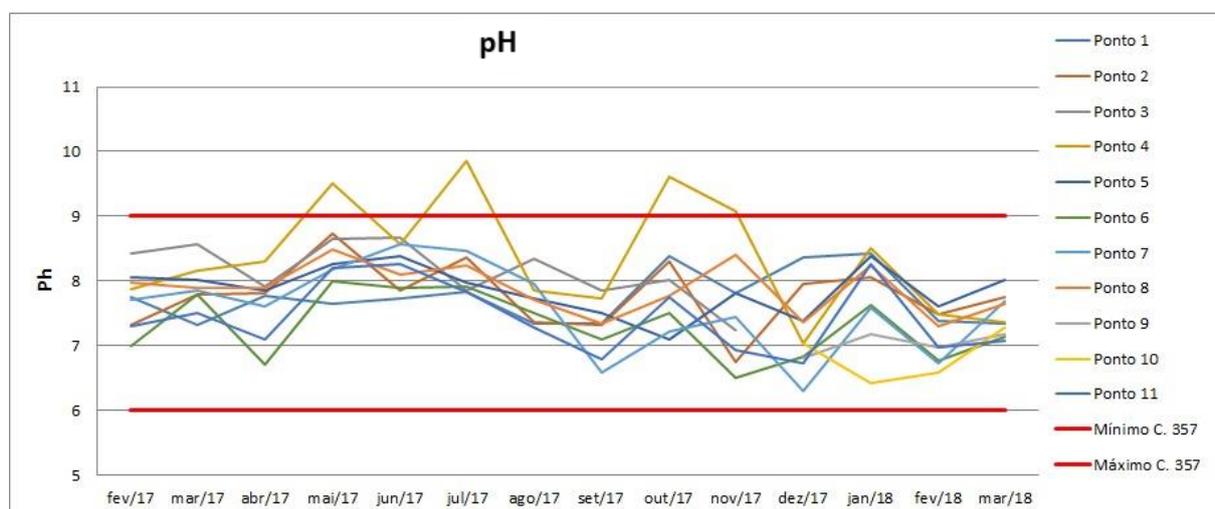


Figura 23 – Valores médios de pH.
Fonte: O autor, 2018.

O Ponto 4 trata-se de uma bacia de decantação da maior pilha de estéril da mineradora, atualmente em atividade, onde 90% do material estéril é disposto nesta pilha. A pilha possui as mesmas características geológicas da região, descritas no item 4.1, desta forma a contribuição total para este ponto é da pilha de estéril e da vegetação pertencente no local.

Os Pontos P6 e P7 não apresentaram variação significativa entre um e outro, indicando que não há interferência da área de mineração no curso d'água, que implique em impacto ambiental.

A área de estudo apresenta características geológicas que favorecem a incidência de águas com valores elevados de pH, porém outros fatores podem influenciar na variação do pH do meio. Segundo Braga (2004) a liberação e dissolução de gás carbônico nas águas através da respiração das macrófitas e algas, resulta em ácido carbônico e promove a redução do pH. Já Esteves (1998) a biota aquática exerce influência no pH das águas, pois o consumo de CO₂ e a fotossíntese das macrófitas e algas podem elevar o pH do meio aquático. Os corpos hídricos recebem esgoto sanitário ao longo de seu curso, o que pode influenciar no pH e outros parâmetros. Segundo Sperling (1996) os despejos domésticos e industriais podem influenciar no pH das águas através da oxidação da matéria orgânica. Assim como Funasa, (2014) que relata que o pH pode variar devido a duas origens, natural (dissolução de rochas, fotossíntese) ou antropogênica (despejos domésticos e industriais).

Segundo Fritzsos et al. (2009), o pH e a alcalinidade apresentam relação proporcional, ou seja, quanto maior a alcalinidade, maior o pH. Assim como Esteves (2011) afirma que as reações de íons carbonato e bicarbonato com a molécula de água elevam o pH. No entanto, referente aos resultados de pH e alcalinidade encontrados no presente estudo, não houve correlação nos dados, podendo ser justificado pelos fatores já descritos acima.

6.1.3 Alcalinidade

Segundo Silva, (2017) alcalinidade indica a capacidade de uma substância em neutralizar ácidos, ou seja, a quantidade de íons que reagem para neutralizar os íons hidrogênio. Os principais constituintes da alcalinidade são os carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos, já os demais como ânions, cloretos, nitratos e sulfatos não contribuem para a alcalinidade (FUNASA, 2014).

No gráfico apresentado na Figura 24 é possível observar os valores médios encontrados para a alcalinidade nas 130 coletas realizadas. Observa-se que apenas um ponto e uma análise se aproximou de 500 mg/L de CaCO₃, sendo 498 mg/L de CaCO₃ o maior valor encontrado, o que significa que a alcalinidade apresentou valores satisfatórios, estando de acordo com outros estudos da área.

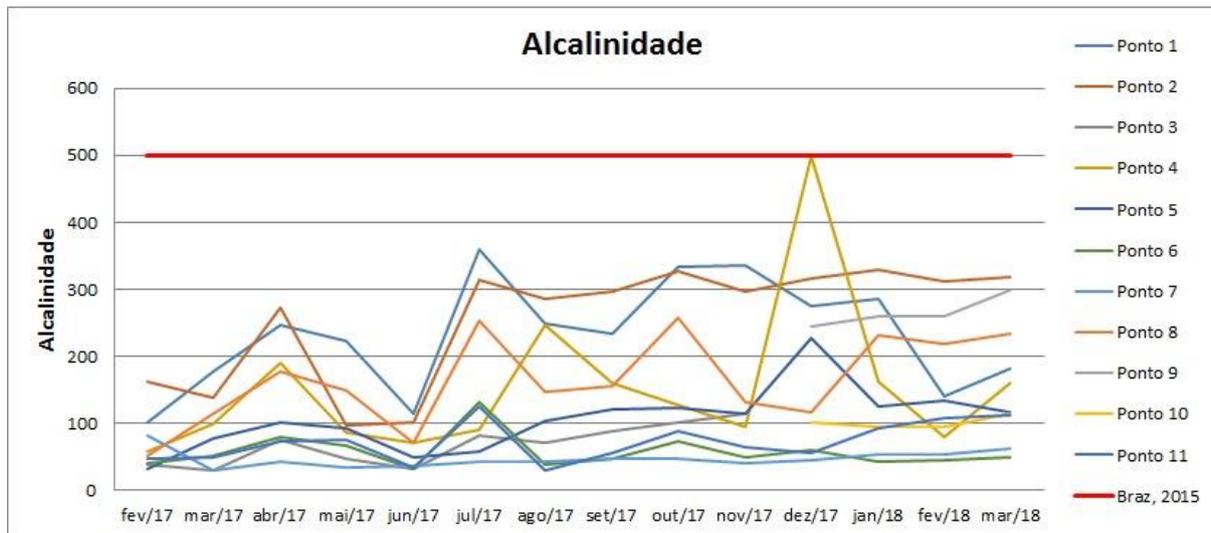


Figura 24 – Resultados médios de alcalinidade
 Fonte: O autor, 2018.

Entre os Pontos P6 e P7 os valores de alcalinidade variaram quase que em sua totalidade, o mesmo percentual de um mês para o outro, onde o ponto a montante sempre foi menor que o ponto a jusante. Este fato pode ser justificado pela diluição que ocorre próximo ao ponto de coleta, com a entrada de água de outra fonte.

De acordo com a FUNASA (2014) a alcalinidade elevada está relacionada aos processos de decomposição da matéria orgânica e liberação e dissolução do gás carbônico (CO_2) na água através da alta taxa respiratória de micro-organismos. O mesmo autor relata que maioria das águas naturais apresenta valores de alcalinidade na faixa de 30 a 500 mg/L de CaCO_3 , de acordo com os valores encontrados neste estudo, onde as médias variaram de 30 a 498 mg/L de CaCO_3 . A Resolução CONAMA nº 357/2005 não estabelece valores limites para o parâmetro alcalinidade, por este motivo, foram seguidas os valores apresentados pela Funasa (2014) para determinar os limites a serem seguidos no estudo.

6.1.4 Condutividade elétrica

Segundo Libânio (2005) a condutividade elétrica indica a capacidade do líquido de conduzir/transmitir a corrente elétrica, essa transição ocorre devido presença de substâncias com alto índice de condutividade dissolvidas que se dissociam em ânions e cátions, sendo, portanto, diretamente proporcional à concentração iônica.

A Resolução CONAMA nº 357/2005 não estabelece valores limites para o parâmetro condutividade elétrica. A CETESB (2008) determina que o limite máximo estabelecido para águas naturais classe II, é de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. O mesmo relatado por Libânio (2005) onde diz que comumente as águas naturais apresentam condutividade inferior a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, podendo atingir 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ em corpos d'água receptores de elevadas cargas de efluentes domésticos e industriais, que é o caso dos corpos d'água avaliados neste estudo, que obteve valores que variaram de 53 a 795 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Em estudo realizado por SCHWAAB (2017), na mesma área em estudo, obteve valores médios semelhantes aos encontrados neste estudo, sendo que os resultados do autor variaram de 160 a 539,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

A Figura 25 apresenta os valores médios encontrados para a condutividade nos pontos de coleta do estudo.

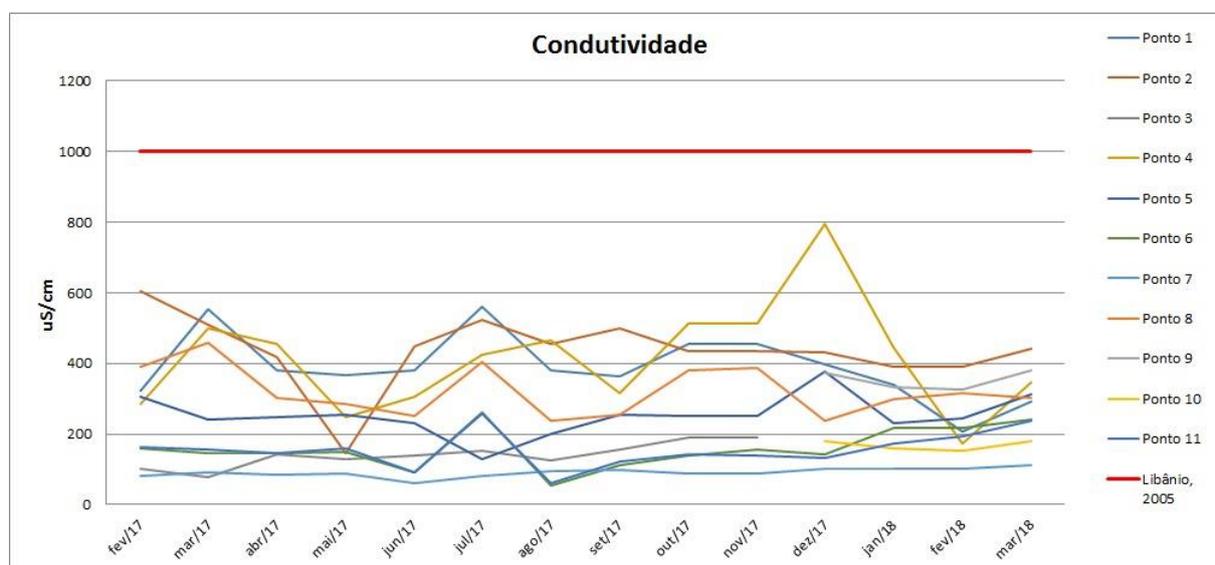


Figura 25 – Resultados médios de condutividade
Fonte: O autor, 2018.

O ponto P6 apresentou valores de condutividade superiores ao P7. O ponto P11 apresentou menor condutividade e turbidez em relação ao outro arroio. Os bicarbonatos de cálcio e magnésio, quando dissolvidos na água são responsáveis pelo aumento da condutividade, fato este capaz de justificar a variação de valores de um arroio para o outro.

Observa-se que das 130 coletas mais de 89% das análises apresentaram valores superiores a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e nenhuma das análises foi superior a 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, o que indica valores satisfatórias, estando de acordo com outros estudos da área. Segundo Braz

(2015) condutividade acima de mil (1000) $\mu\text{S}/\text{cm}$ pode ser associado a cloretos elevados. Segundo Araújo e Oliveira (2013), outra situação que pode interferir nos altos valores de condutividade pode estar associada aos sólidos totais dissolvidos e ainda à presença de íons carbonatos e bicarbonatos, característicos da região.

6.1.5 Dureza

Na Figura 26 é possível observar o gráfico com os valores médios de dureza encontrados para as 130 coletas realizadas no período do estudo. Observa-se que apenas um ponto em apenas uma coleta, apresentou valor muito superior aos demais, no caso o Ponto 4 com 680mg/L de CaCO_3 .

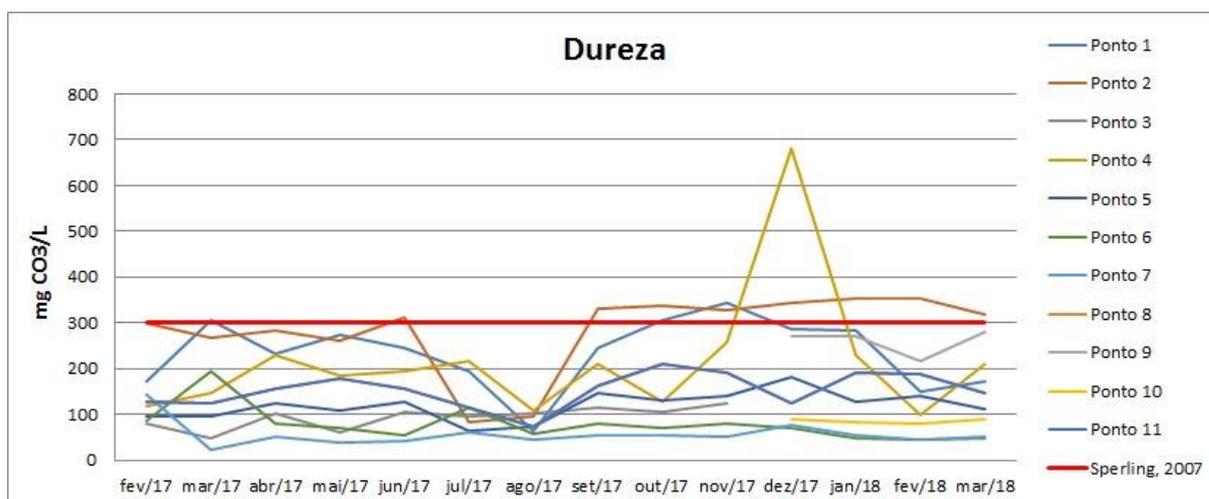


Figura 26 – Resultados médios de dureza.
Fonte: O autor, 2018.

Conforme a classificação citada por Sperling (2007) – água mole ou branda (< 50 mg/L de CaCO_3); moderada (50 mg/L a 150 mg/L de CaCO_3); dura (150 mg/L e 300 mg/L de CaCO_3) e muito dura (>300 mg/L de CaCO_3) - no estudo foram encontradas águas moles e muito duras, com valores que variaram de 23 a 680 mg/L de CaCO_3 . Destaca-se o ponto 4 no mês de dezembro de 2017 que apresentou 680 mg/L de CaCO_3 , os demais não apresentaram valores tão expressivos quanto este ponto.

Os pontos P6 e P7 apresentaram valores muito semelhantes, variando muito pouco de um mês para o outro. Destaca-se, no entanto, o ponto P11 em que os valores de dureza apresentaram-se muito superiores ao outro córrego.

Por se tratar de uma área rica em carbonatos, a mesma favorece a presença de águas duras, podendo explicar a ocorrência de 31,5% de amostras com valores entre 150 mg/L e 300 mg/L de CaCO_3 , classificadas como águas duras; e 55,4% das amostras com valores entre 50 mg/L a 150 mg/L de CaCO_3 .

Segundo Paiva e Souza (2010), a dureza da água está associada aos índices de cálcio e magnésio. A Funasa (2014) ressalta que a dureza indica a concentração de cátions multivalentes em água, sendo os mais relevantes o cálcio e magnésio, e os menos relevantes ferro, manganês, estrôncio e alumínio.

Segundo Funasa (2014) a dureza pode ser associada a situações naturais, que estão associadas dissolução de rochas calcárias, ricas em cálcio e magnésio ou devido ações antrópicas como o caso de lançamento de efluentes industriais, assim como a UNEP (2008) que ressalta que a dureza é influenciada pela geologia da bacia de drenagem e por atividades antrópicas.

6.1.6 Cálcio e Magnésio

Na área de estudo ocorre extração de rocha calcária, rica em cálcio (Ca) e magnésio (Mg). De acordo com Libânio (2005), o cálcio e magnésio são os principais elementos influenciadores da dureza, mas tem grande influência nos demais parâmetros analisados neste estudo.

A Resolução CONAMA nº 357/2005 não estabelece valores limites para os parâmetros de cálcio e magnésio. Segundo Sperling (2005) é importante avaliar cálcio e magnésio pois são elementos de extrema importância para os demais parâmetros.

A Figura 27 apresenta o gráfico com os valores médios encontrados para o elemento cálcio. Observa-se que apenas o Ponto 4, no mês de dezembro, apresentou maior valor que os demais, mesmo ponto que vem apresentando elevados valores nos demais parâmetros já descritos anteriormente. Os demais pontos variaram de 6,5 a 61 mgCa/L, sendo visível que tanto cálcio como dureza apresentam apenas um pico, que foi no mês de dezembro de 2017.

Os valores médios encontrados para magnésio (Mg) são apresentados na Figura 28, onde é possível observar que os valores de magnésio apresentaram uma menor variação entre os pontos, variando de 2,8 a 59,6 mg/L não havendo um pico como

nos demais paramentos. Desta forma é notável que o magnésio apresentou-se mais estável durante o estudo.

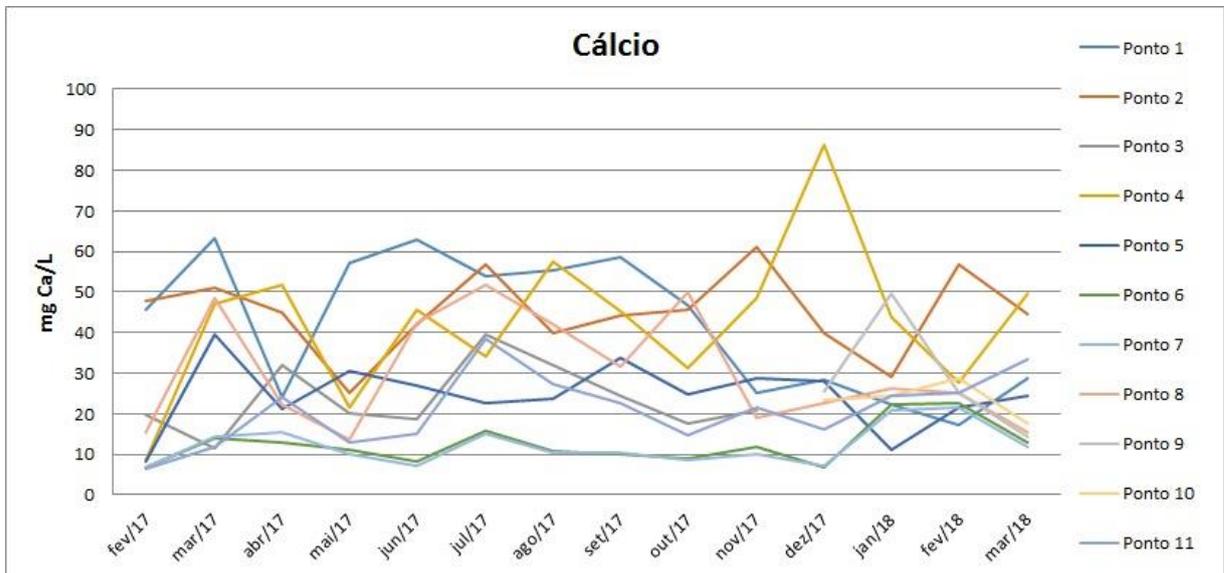


Figura 27 – Resultados médios de Cálcio
Fonte: O autor, 2018.

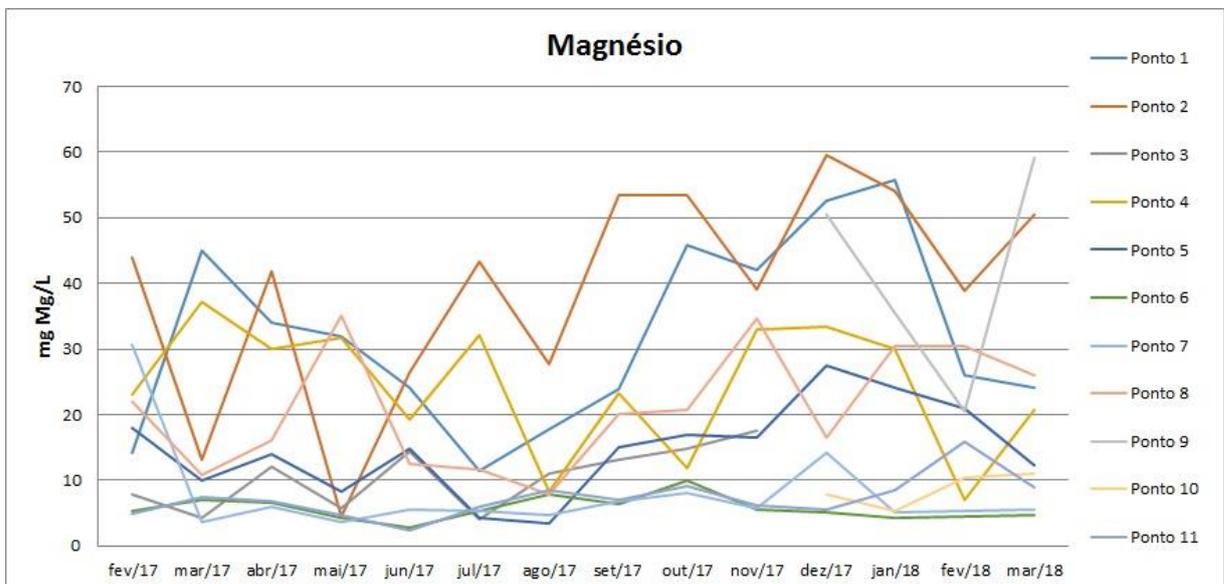


Figura 28 - Resultados médios de Magnésio
Fonte: O autor, 2018.

6.1.7 Análise Espectrômetro Portátil de Fluorescência de Raio X (EDX)

Os resultados completos de todos os elementos químicos encontrados nas amostras de água estão justapostos a este trabalho como Apêndice A.

Através do Gráfico apresentado na Figura 29, é possível verificar a variação e a representatividade dos cinco principais compostos químicos encontrados nas análises realizadas pelo EDX, onde os valores dos elementos são distribuídos em percentual de representatividade.

Compostos químicos - Água

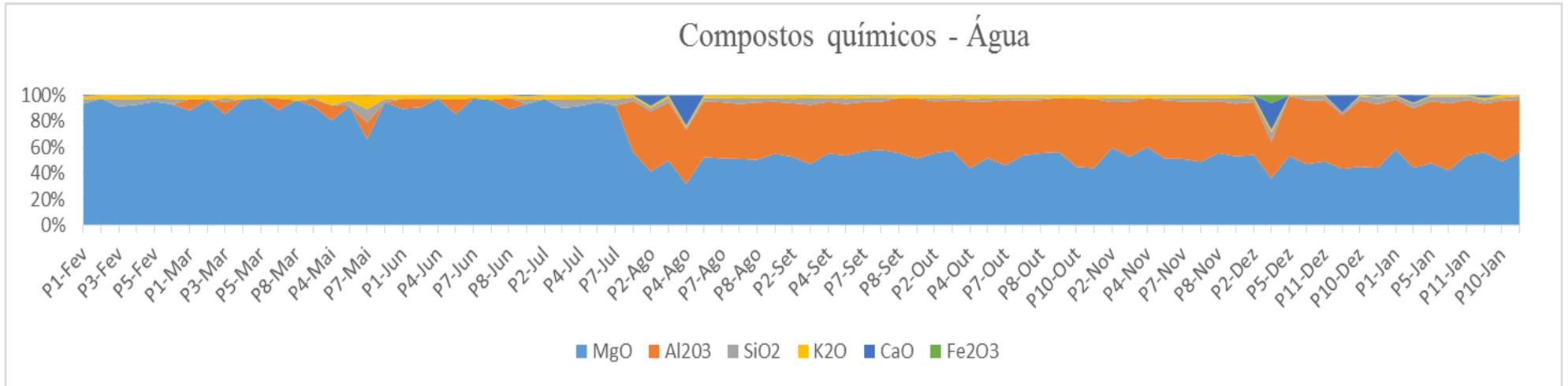


Figura 29 - Variação dos principais elementos químicos das águas- Gráfico 1
Fonte: O autor, 2018.

No mês de fevereiro o composto que apresentou maior representatividade foi o óxido de magnésio (MgO), com variação de 5,3% a 8 %, para os pontos que o apresentaram, destacando-se o Ponto 5 com o maior percentual encontrado.

O mês de março foi muito semelhante ao mês de fevereiro apresentando o óxido de magnésio (MgO) com maior representatividade, com variação de 4,92% a 7,24 % para os pontos que o apresentaram, onde novamente o Ponto 5 teve o maior percentual.

Para o mês de maio os pontos seguiram com o mesmo composto em destaque, onde o Óxido de magnésio (MgO) variou de 1,55% a 10,7 % para os pontos que apresentaram o elemento, e desta vez o Ponto 1 com o maior percentual.

Quando analisados os dados do mês de junho observou-se maior representatividade do óxido de magnésio (MgO), que variou de 5,17% a 8,41 % para os pontos que apresentaram o elemento, destacando-se o Ponto 8.

Para o mês julho a análise dos dados mostra que novamente o óxido de magnésio (MgO) apresentou as maiores concentrações variando de 4,68% a 6,04% onde o Ponto 2 teve o maior percentual.

Quando analisados os dados para o mês de agosto observam-se três compostos em destaque nos pontos analisados, sendo estes o óxido de magnésio (MgO), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de cálcio (CaO). Para o MgO os percentuais observados variaram de 3,83 a 7,16%, sendo o Ponto 1 o local que apresentou o maior percentual. O elemento alumínio apresentou seus percentuais entre 3,45 a 5,02% para os Pontos 11 e 4, respectivamente. O composto CaO apresentou valores com maior representatividade em apenas dois pontos, o ponto 2 com 0,84% e o Ponto 4 com 2,78% para presença deste elemento.

No mês de setembro os compostos MgO e óxido de alumínio (Al_2O_3) apresentaram maior representatividade, onde o primeiro variou de 4,42% a 7,4 % para os pontos que o apresentaram, sendo o Ponto 11 com o maior percentual. Os percentuais para o composto Al_2O_3 , variaram entre 3,45 a 4,91%, onde o Ponto 1 apresentou o maior valor.

Analisando os dados para o mês de outubro observamos os mesmos compostos do mês anterior em destaque. O percentual de MgO variou entre 3,96 a 6,58%, sendo o Ponto 9 com a maior representatividade; já para o Al_2O_3 os percentuais variaram de 3,45 a 5,03% para os Pontos 2 e 7, respectivamente.

As análises do mês de novembro também mostraram presenças consideráveis dos compostos MgO e Al_2O_3 . O MgO apresentou o maior percentual (6,31%) no ponto

8, e seu menor percentual (3,7%) no Ponto 1. Para o Al_2O_3 os percentuais encontrados ficaram entre 3,45 a 4,66%, sendo o maior valor encontrado no ponto 7.

Quando analisados os dados para o mês de dezembro observamos os compostos MgO , Al_2O_3 , CaO e óxido de ferro (Fe_2O_3) em destaque. Para o MgO os percentuais variaram de 3,15 a 6,2%, onde o Ponto 4 apresentou o maior valor para o composto. O Al_2O_3 apresentou seus percentuais entre 3,45 a 4,77%, tendo o Ponto 4 novamente com o maior valor encontrado. O CaO apresentou valores com maior representatividade em apenas dois pontos, o Ponto 10 com 1,08% e o Ponto 4 com 3,47% para presença deste composto. O Fe_2O_3 apresentou percentual com representatividade apenas no Ponto 9 com 1,05%.

Para o mês de janeiro de 2018 as análises de águas amostraram dois compostos em destaque nos pontos observados, sendo os mesmos destacados no mês de novembro. Os percentuais do MgO variaram de 2,86% no Ponto 7 a 6,54% no Ponto 1. Para o Al_2O_3 foram encontrados valores de 3,45 a 4,64%, sendo o Ponto 5 o local com maior valor para o composto.

O elemento com maior representatividade foi o Magnésio, fato que se justifica devido à formação geológica, com predomínio de rocha calcária dolomítica (rica em cálcio e magnésio). Nos primeiros meses o magnésio representou em torno de 90% de representatividade, sendo o período de março a julho de 2017. Já no período de agosto de 2017 a janeiro de 2018, a presença de alumínio se tornou constante, apresentando maior relevância entre magnésio e alumínio. Embora a formação geológica seja rica em cálcio e magnésio o cálcio apresenta valores baixos pelo fato da baixa solubilidade do carbonato do cálcio em água. A ocorrência de alumínio pode ser justificada por uma possível interferência externa.

As análises das águas através do EDX, apresentaram os compostos óxido de magnésio (MgO), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de sílica (SiO_2), óxido de potássio (K_2O), óxido de cálcio (CaO) e óxido de ferro (Fe_2O_3) como os de maior relevância, os mesmos encontrados nos sedimentos.

Na Figura 30 é possível observar de forma mais clara os resultados descritos anteriormente.

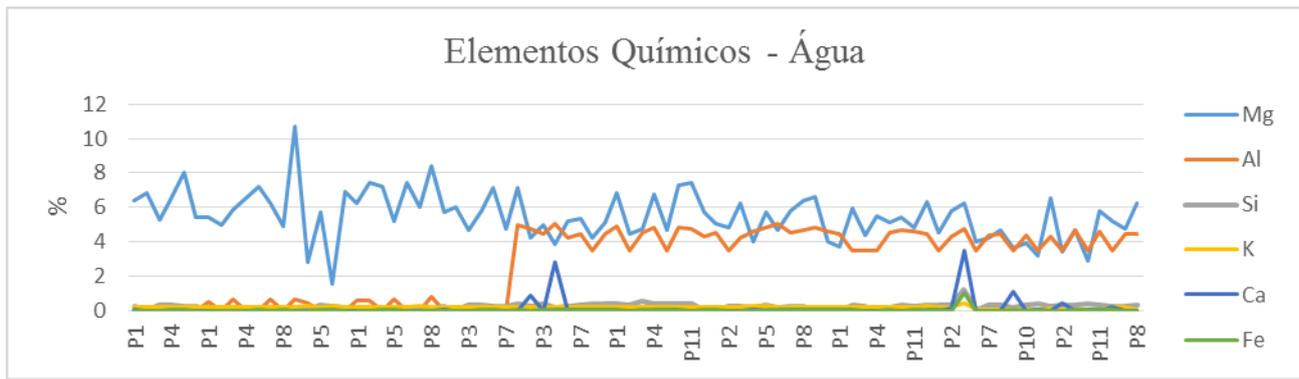


Figura 30 – Variação dos principais compostos químicos das águas- Gráfico 1
 Fonte: O autor, 2018.

6.2 Análise dos Sedimentos

Foram quantificados diversos compostos e elementos químicos nos sedimentos, porém alguns se destacaram em todas as análises, caso dos óxidos MgO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, CaO e Fe₂O₃. Embora tenha grande variância entre os resultados, é notável que os valores encontrados mantiveram um padrão de semelhança de um mês ao outro, fato este possível de ser visualizado na Figura 31.

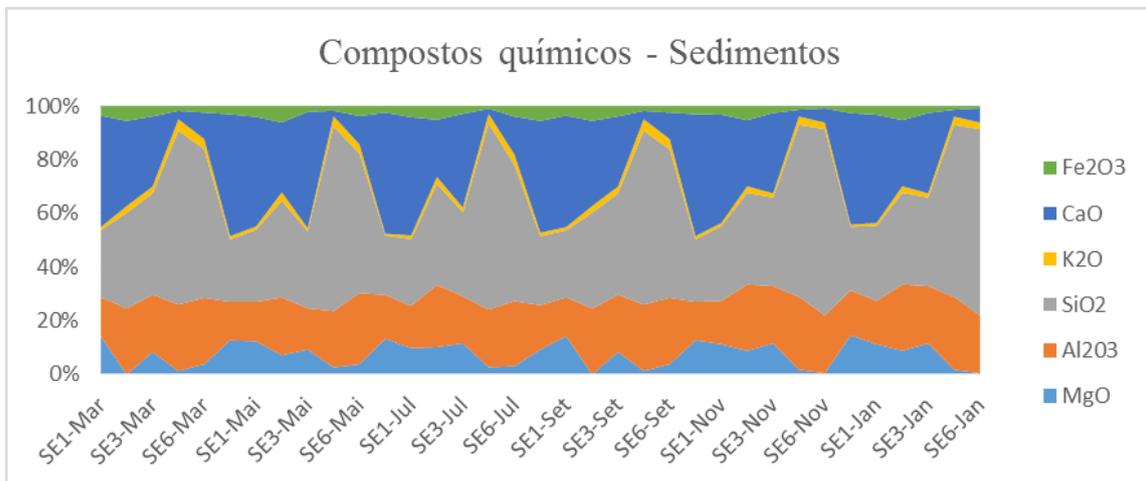


Figura 31 - Gráfico da variação dos principais compostos químicos dos sedimentos
 Fonte: O autor, 2018.

Visualiza-se o comportamento muito semelhante entre todos os meses de coleta (março de 2017 a janeiro de 2018). Houve maior presença de óxido de cálcio e sílica nas amostras, onde os elevados valores de CaO justificam-se pelo fato da formação do local, com predominância de carbonato de cálcio e magnésio.

Os pontos que apresentaram maiores valores de cálcio foram as bacias de decantação que possuem contribuições diretas da área de extração. Já a Sílica apresentou os maiores valores nos arroios avaliados, onde o sedimento é constituído basicamente por areia (material rico em sílica). Desta forma, é notável que o composto óxido de cálcio apresenta uma constância, reduzindo apenas em dois pontos, pontos nos quais o sedimento é rico em sílica.

Na Figura 32 está melhor ilustrada a variação entre os óxidos CaO e SiO₂, além de que os pontos SE 4 e SE6 apresentaram maiores valores para sílica em todas as amostras, fato este que também ocorre devido as características do local (arroios), já os demais pontos apresentaram maior presença de cálcio devido às características geológicas e do material de exploração.

O composto óxido de magnésio segue a mesma regra do óxido de cálcio, os valores com menor representatividade foram no SE4 e SE6 (arroios). Os demais elementos não apresentaram alterações bruscas entre os períodos e os pontos de coletas, apresentando valores mais constantes e com menores variações.

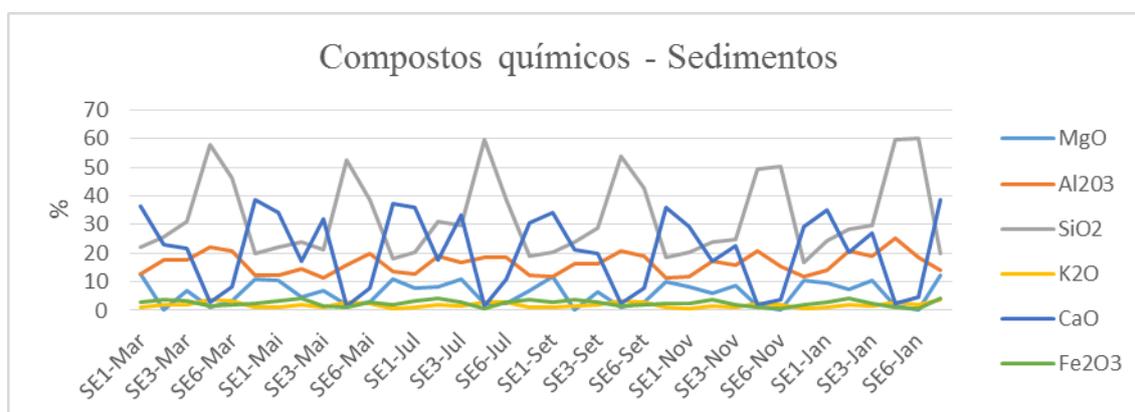


Figura 32 - Gráfico representando os compostos químicos encontrados nas amostras de sedimento
Fonte: O autor, 2018.

Se compararmos os resultados das análises realizadas pelo EDX, da água e dos sedimentos, é notável a distinção entres os resultados. A diferença principal se dá no óxido de cálcio e na sílica (SiO₂), podendo se justificar também devido à solubilidade dos mesmos em água.

Segundo Almeida (2010), o carbonato de cálcio apresenta cinco vezes menos solubilidade que o carbonato de magnésio em água, por este motivo os valores de cálcio não foram representativos em água quando comparados com sedimento.

6.3 Resultados análises por Absorção Atômica

Dos meses de fevereiro a abril de 2018, foram encaminhadas para laboratório privado, amostras de água dos pontos P2, P5, P6, P7, P8 e P11 para análise dos elementos químicos Selênio (Se), Arsênio (Ar) e Cádmio (Cd).

Conforme laudos apresentados pela empresa responsável pela análise das amostras, não foram encontradas concentrações dos elementos citados acima, dentro do limite de detecção do método utilizado.

Os limites de detecção do método utilizado para determinação de Arsênio, Arsênio, Cádmio, e Selênio foram de 0,0029, 0,0005 e 0,0064 respectivamente.

7 CONCLUSÃO

Através da realização deste trabalho, foi possível considerar a importância do monitoramento da qualidade da água e dos sedimentos dos recursos hídricos a montante e a jusante dos empreendimentos de mineração, além da verificação de ocorrência de alguma alteração e possível impacto no ambiente.

Com os resultados das análises realizadas em águas e sedimentos, verificou-se que as águas das bacias de decantação, que por sua vez provém da percolação por pilhas de rejeito e estéril e das próprias cavas, não alteram as características do curso d'água, quanto aos parâmetros analisados. As análises mostraram uma pequena variação do P6 (Arroio Montante) para o P7 (Arroio Jusante), onde na maioria das vezes o P6 teve resultados superiores em todos os parâmetros.

Em relação ao P11 (Arroio sem contribuição), os parâmetros magnésio e turbidez apresentaram valores inferiores aos pontos P6 e P7. A condutividade elétrica ao contrário apresentou valores bem mais elevados no P11, podendo ser explicado pela possível presença de sólidos.

O ponto P4 (maior pilha de estéril) apresentou os maiores valores para todos os parâmetros avaliados (Turbidez, pH, Condutividade, Ca, e Mg), porém todos os valores considerados dentro do permitido pela legislação, com exceção do pH, quando possível enquadrar.

Não houve presença dos elementos Arsênio (Ar), Selênio (Se) e Cádmiio (Cd) nas amostras de água coletadas e analisadas pelo método de absorção atômica dentro do limite de detecção da técnica. Detectou-se a presença de Cd em algumas amostras de água e sedimentos pelo método de EDX, no entanto sem possível quantificação quanto à concentração, apenas em percentual de amostra.

Por fim, apesar da não identificação de impactos associados à água e sedimentos, ressalta-se a importância da continuidade do monitoramento da qualidade da água dos arroios, considerando a inserção de outros parâmetros para melhor identificação dos possíveis impactos decorrentes da atividade de mineração de calcário na área de estudo.

8 REFERÊNCIAS

ALLEONI, L.R.F.; BORBA, R.P. & CAMARGO, O.A. **Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros**. Tópicos em Ciências do Solo, v. 4, p. 1-42, 2005.

ALMEIDA, O.A. **Qualidade da água de irrigação**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 1ª Edição, Cruz das Almas, BA, 2010.

ALMEIDA, F.F.M.; HASUI, Y.; BRITO NEVES, B.B.B. 1976. **The Upper Precambrian of South America**. Boletim do Instituto de Geociências, USP, São Paulo, 7: 45-80.

ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS; IBRAM – INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **A gestão de recursos hídricos e a mineração**. Brasília: ANA, 2006, 334 p.

ARAÚJO, M. C. de; OLIVEIRA, M. B. M. de. **Monitoramento da qualidade das águas de um riacho da Universidade Federal de Pernambuco, Brasil**. Revista Ambiente & Água, v. 8, n. 3, p. 247-257, 2013. <http://dx.doi.org/10.4136/ambiente-agua.1192>

BASSET, J.; DENNEY, R.C.; JEFFERY, G.H.; MENDHAM, J.. **VOGEL – Análise Química Quantitativa**. Traduzido. Rio de Janeiro. 5ª Edição. LTC Editora S.A. Rio de Janeiro, 1992.

BEZERRA, L. M. A. **Análise dos impactos socioambientais decorrentes da mineração na Chapada do Araripe-Nova Olina/Ceará**. Fortaleza. Revista Geosaberes, vol. 6, número especial (2), p. 79-89, nov. 2015. ISSN: 2178-0463.

BITENCOURT. M.F. 1983. **Geologia, petrologia e estrutura dos metamorfitos da região de Caçapava do Sul, RS**. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Geociências, UFRGS, Porto Alegre, 161p.

BLISS, J. D., Hayes, T. S., Orris, G. J., 2008. **Limestone - A Crucial and Versatile Industrial Mineral Commodity**. USGS Fact Sheet 2008-3089. Disponível em <http://pubs.usgs.gov/fs/2008/3089/>, acessado em 31-05-2009.

BOECHAT, C. L. **Biorremediação de solos contaminados por metais pesados em áreas de beneficiamento de minério de ouro**. 2014. Tese (Doutorado) – Curso de Pós-

Graduação em Ciências do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2014, 120 p.

BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B. R.; CAVALCANTI, J. A. **Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG)**. Rem: Rev. Esc. Minas, Ouro Preto, v. 57, n. 1, p. 45-51, Mar. 2004

BORGES, R. C. **Aplicação de resíduo URA na remediação química de solos contaminados por Cd, Pb e Zn.**, 2007, 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2007.

BOSTELMANN, E. **Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimento do reservatório Billings, braço Rio Grande, São Paulo, Brasil**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006, 130 p.

BRAGA; Benedito et. al. **Introdução à Engenharia Ambiental**. São Paulo: Prentice Hall, 2004.

BRASIL. Lei Estadual, 1986. Resolução Consema nº128 de 2006. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Rio Grande do Sul. Estado do Rio Grande do Sul, 2006.

BRASIL. Portaria FEPAM nº 85 de 2014; Dispõe sobre o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) dos solos para 09 (nove) elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2014.

BRASIL. Ministério da Saúde. Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano. Brasília, 2006, 212 p.

BRASIL. CONAMA. Resolução n.º 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União. Brasília, DF, mar. 2005.

CAPANEMA, G. A. **Diagnóstico da qualidade da água da microbacia do córrego da Aldeia em Fernandonópolis-SP**. Dissertação (Mestrado), Ilha Solteira, 2015. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia do campus de Ilha Solteira, 2015.

CARDOSO, Luiza M. N.; CHASIN, Alice A. M.. **Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos**. v. 6 Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 2001. (Série Cadernos de Referência Ambiental). Disponível em: . Acesso em: 20 jan. 2011.

CETESB. **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo**. São Paulo: Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, 540 p., 2008. Disponível em:<<http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/>>. Acesso em: 10 out. de 2015. 61

CHEMALE Jr., F., 2000. **Evolução Geológica do Escudo Sul-Rio-Grandense**. In: Holz, M., De Ros, L.F. (Eds.), *Geologia do Rio Grande do Sul*, Editora UFRGS, Porto Alegre, pp. 13-52.

CHIMUCO, J. P. J. **O setor mineiro como impulsionador para o crescimento socioeconômico e sustentável de uma nação**. Editora Baraúna, São Paulo, 2017.

CNI- Confederação Nacional da Indústria. **Mineração e Economia Verde**. Encontro da indústria para a sustentabilidade. Brasília, 2012. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00002708.pdf>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

COSTA, A.F.U. 1997. **Teste e Modelagem Geofísica da Estruturação das Associações Litotectônicas Pré-Cambrianas no Escudo Sul-rio-grandense**. Tese de Doutorado, IG-UFRGS, Porto Alegre, 291 p.

COTTA, J. A.O., REZENDE M. O. O. e PIOVANI, M. R. **Avaliação do teor de metais em sedimento do Rio Betari no parque estadual turístico do Alto Ribeira - Petar, São Paulo, Brasil**. *Quim. Nova*, Vol. 29, n. 1, 2006.

DUARTE, A.P., 2008. **Classificação das barragens de contenção de rejeitos de mineração e de resíduos industriais no estado de Minas Gerais em relação ao potencial de risco**. Tese de mestrado, UFMG.

ESTEVES, F. **Fundamentos de limnologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. 826 p.

FARIAS, C. E. G. **Mineração e meio ambiente no Brasil**. Relatório Preparatório para o CCGE/Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento PNUD. Contrato 2002. Disponível em: <http://www.cgee.org.br/arquivos/estudo011_02.pdf>. Acesso em: 13 fev. 2015.

FERNANDES, L.A.D.; MENEGAT, R.; COSTA, A.F.U.; KOESTER, E.; PORCHER, C.C.; TOMMASI, A.; KRAEMER, G.; RAMGRAB, G.E. & E. CAMOZZATO. 1995a. **Evolução Tectônica do Cinturão Dom Feliciano no Escudo Sul-rio-grandense: Parte I - uma contribuição a partir do registro geológico.** Revista Brasileira de Geociências, 25(4): 351-374.

FIRME, P.L., VILLANUEVA, A.C., RODELLA, A.A. **Solo contaminado com cádmio: extratibilidade do metal e cinética química de degradação da matéria orgânica de torta de filtro.** Quím. Nova, v. 37, n. 6, 2014.

FUNASA. **Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS.** 1ª Edição, Brasília, 2014.

FRITZSONS, E.; MANTOVANI, L. E.; NETO, A. C.; HINDI, E. C. **A influência das atividades mineradoras do pH e da alcalinidade em águas fluviais: o exemplo do rio Capivari, região do carste paranaense.** Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 14, n. 3, p 381-390, jul/set 2009.

GUILHERME, L.R.G. et al. **Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. Tópicos em Ciências do Solo,** v. 4, p. 345-390, 2005.

HAMILTON, S. J. **Review of selenium toxicity in the aquatic food chain.** Science of the Total Environment, 326:1-31, 2004.

HARTMANN, L. A.; NARDI, L. V. S.; FORMOSO, M. L. L.; REMUS, M. V. D.; LIMA, E. F.; MEXIAS, A. S. 1999. **Magmatism and metallogeny in the crustal evolution of Rio Grande do Sul Shield, Brazil.** Pesquisas, 26: 45–63.

HARTMANN, L.A.; CHEMALE, Jr., F.; PHILIPP, R.P. 2007. **Evolução Geotectônica do Rio Grande do Sul no Pré-Cambriano.** In: Frantz, J.C., Ianuzzi, R. (eds.), 50 anos de Geologia no Rio Grande do Sul, Porto Alegre: UFRGS-PETROBRÁS, p.97-123.

HOLZSCHUH, Marquel Jonas. **Eficiência de Calcário calcítico e dolomítico na correção da acidez de solos sob plantio direto.** Santa Maria, 2007.

IBRAM- Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM). **Gestão e Manejo de Resíduos da Mineração.** Brasília, 2016. Disponível em: <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00006222.pdf> . Acesso em: 15 jan. 2018.

IPEA- Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos da Atividade de Mineração de Substâncias Não Energéticas,** 2012. Disponível em: <

http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/120814_relatorio_atividade_mineracao.pdf >. Acesso em: 24 nov. de 2016.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. **Espectrometria de Absorção Atômica**. 2004. Disponível em:<file:///C:/Users/Joseane/Desktop/DB/AAS-geral-parte-1-revisada.pdf>. Acesso em: 5 jul. de 2018.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Campinas, SP:Editora Átomo,2005.

MAINIER, Fernando B.; SANTOS, Flavio Bilha Dos. **Os revestimentos de cádmio e as contaminações ambientais**. III SEGeT – Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia. Disponível em: . Acesso em: 20 jan. 2018.

MECHI, A., SANCHES, D. L. **Impactos Ambientais da Mineração no Estado de São Paulo**. Estudos Avançados vol. 24, nº68, São Paulo, 2010.

MME, Ministério das Minas e Energia, (1985). **Coletânea de Trabalhos Técnicos sobre Controle Ambiental na Mineração**.

MUNIZ, D. H. F.; FILHO, E. C. O. **Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente** - Universitas: Ciências da Saúde, v. 4, n. 1 / 2, p. 83-100, 2006.

NARDI, L. V. S.; BITENCOURT, M. F. 1989. **Geologia, Petrologia e Geoquímica do Complexo Granítico de Caçapava do Sul, RS**. Revista Brasileira de Geociências. Volume 19. Porto Alegre: UFRGS, p154-169.

OGA, S.; CAMARGO, M.M.A. BATISTUZZO, J.A.O., **Fundamentos de Toxicologia**. 3ª edição. São Paulo. Atheneu, 2008. 677p.

OLIVEIRA, T.S.; COSTA, L.M. **Metais pesados em solos de uma topolitossequência do Triângulo Mineiro**. Revista Brasileira de Ciências do Solo, v. 28, p. 785-796, 2004.
OLIVEIRA, A.P. A.; LUZ, A.B. **Recursos hídricos e tratamento de águas na mineração**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2001.36 p. (Série Tecnologia Ambiental, 24).

OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E. **Mobilidade de metais pesados em um latossolo amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar**. Scientia Agricola, v. 58, n. 4, p. 807-812, 2001.

ONO, B. F. **Bioacessibilidade de arsênio em área de mineração de ouro, Paracatu (MG).**2009. Dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais. 2009.

LEMLY, A. D. **Selenium Impacts on Fish: An Insidious Time Bomb.** Revista Human and Ecological Risk Assessment, vol. 5 N 6,1999. Disponível em: < https://www.srs.fs.usda.gov/pubs/ja/1999/ja_1999_lemly_001.pdf >. Acesso em: 5 mai. de 2018.

LEMOS, A. C. C.; KOESTER, E.; BRUCH, A. F.; NOVAES, L. E. S. M. **Impactos Ambientais causados pela mineração no distrito de Monte Bonito, Pelotas.** Anais XVI Encontro Nacional dos Geógrafos. 2010. Porto Alegre - RS, 2010. ISBN 978-85-99907-02-3.

PAIVA, L. C.; SOUZA, A. O. **Avaliação de alguns parâmetros físico-químicos da água do rio Riachão no município de Caatiba – BA.** Enciclopédia Biosfera, Goiânia, vol.6, n.9, 2010. Disponível em: < <http://www.conhecer.org.br/enciclop/2010/avaliacao%20de.pdf> >. Acesso em:

PEREIRA, A. C. C.; LIMA, E. S. A.; SANTOS, A. M.; SOBRINHO, N. M. B. A. **Análise e monitoramento de metais pesados no solo.** Capítulo 4, editora DCM. Vitóriaa-ES, 2015.

PHILIPP, R. P., BITENCOURT, M. F., JUNGES, S. L., 2011. **Nd isotopic study of the Neoproterozoic Vila Nova Arc, south Brazil: implication for evolution of the São Gabriel Belt.** Journal of South American Earth Sciences, Londres, v. subm., p. subm..

REIS, Rafael Souza dos. **Origem e evolução dos halos de alteração clorítica no flanco leste do granito Caçapava, RS.** Dissertação (Mestrado) Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2016.

REMUS, M.V.D.; McNAUGHTON, N.J.; HARTMANN, L.A.; KOPPE, J.C.; FLETCHER, I.R.; GROVES, D.I. & PINTO, V.M. 1999. **Gold in the Neoproterozoic juvenile Bossoroca volcanic arc of southernmost Brazil:** isotopic constraints on timing and sources. Journal of South American Earth Sciences, 12:349-366.

REMUS, M. V. D.; HARTMANN, L. A.; McNAUGHTON, N. J.; GROVES, D. I. & FLETCHER, I. R. 2000. **The link between hydrothermal epigenetic copper mineralization and the Caçapava Granite of the Brazilian Cycle in southern Brazil.** Journal of South American Earth Sciences, v. 13, p. 191-216.

RHODES, V. P. **Distribuição de mercúrio e arsênio nos sedimentos de área afetada por garimpo de ouro – Rio Gualaxo do Norte, Mariana-MG.** Dissertação de Mestrado, Curso de Pós graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais. Ouro Preto, 2010.

RIBEIRO, M.; BOCCHI, P.R.; FIGUEIREDO FILHO, P.M.; TESSARI, R.I. 1966. **Geologia da Quadrícula de Caçapava do Sul, Brasil.** Rio de Janeiro: DNPM/DFPM, Boletim 127, 232 p.

SALOMONS, W. **Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention.** Journal of Geochemical Exploration. v.52, p. 5-23, 1995.

SAMPAIO, João Alves; ALMEIDA, Salvador Luiz Matos. **Calcário e Dolomito.** Capítulo 15 Rochas e Minerais Industriais, CETEM, 2005.

SANTI, A. M. Moura; FILHO, A. O. Sevá. **Combustíveis e riscos ambientais na fabricação de cimento; casos na região do calcário ao norte de Belo Horizonte e possíveis generalizações.** Universidade de Campinas. Campinas, 2004. Disponível em: http://www.fem.unicamp.br/~seva/anppas04_SantiSeva_cimento_RMBH.pdf. Acesso em: 26 dez. 2011.

SANTOS, E. G.; NETO, R. O.; ABICHEQUER, L. A.; DE SOUZA, L. E.; MARQUES, R.; GONÇALVES, I. G. **Recuperação ambiental na disposição de estéril em mineração de calcário.** 2013.Revista Monografias Ambientais UFSM ISSN : 22361308. Santa Maria-RS.

SCHMIDT, A. M.; GOMES, C.; CASANOVA, G; FABRIS, J.; QUAIATI, L.; QUINTANILHA, J.; MATHIAS, A. P. O. **Estudo Geoquímico de Impacto Ambiental de Lavras de Calcário em Caçapava do Sul.** Anais IX Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia, 2015.

SCHMIDT, A. M.; SCHROEDER, J. K.; FLORES, B. A.; CARNEIRO, B. O.; JAIME, D. M. **Estudo de impacto ambiental da disposição de rejeitos e estéreis em mineradora de calcário.** Anais 2º Congresso de Engenharia Ambiental do Sul do Brasil, 2017.

CARNEIRO, B. O.; SCHMIDT, A. M.; SCHROEDER, J. K.; CASANOVA, G. P.; JAIME, D. M. **Impacto ambiental da disposição de rejeitos em mineradora de calcário no município de Caçapava do Sul, RS.** Anais do 9º SIEPE, 2017.



SCHWAAB, E. D. **Análise e classificação das águas superficiais em áreas sob influência de mineração de calcário.** Dissertação de mestrado para o Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Mineral. Unipampa, 2017.

SEIXAS, T. G.; KEHRING, H. A. **O selênio no meio ambiente.** Revista Oecologia Brasiliensis, vol 11, 2007. ISSN: 1980-6442. Disponível em: <http://www.academia.edu/13621825/O_sel%C3%AAnio_no_meio_ambiente>. Acesso em: 14 jun. 2018.

SILVA, A. G. **Estudo da ocorrência de arsênio, cobre, chumbo e zinco em drenagens na área da Mina Cerro Rico em Lavras do Sul – RS – Brasil.** Dissertação para o Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Mineral, UNIPAMPA, 2017.

SILVA, Ana Paula Moreira; VIANA, João Paulo; CAVALCANTE, André Luís Brasil. **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos da Atividade de Mineração de Substâncias Não Energéticas.** Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. Brasília, 2012.

SILVA, J. O. **Perfil do calcário** (Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral - SGM - Ministério de Minas e Energia – MME). Relatório Técnico nº 38 do Projeto de Assistência Técnica ao Setor de Energia – Projeto ESTAL, 56 pág. (2009).
SIQUEIRA, W.G., LIMA, W.N., MENDES, A.S., APRILE, F.M., MAHIQUES, M.M. **Evolução do impacto ambiental causado por matéria orgânica, mercúrio e arsênio nos sedimentos de fundo do sistema estuarino de santos.** Geochim. Brasil., 18(1)054-063, 2004.

SMEDLEY, P. L; KINNIBURGH, D. G. **A review of the source behavior and distribution of arsenic in natural Waters.** Applied Geochemistry, 2002.

SOLIANI Jr, E.; KOESTER, E.; FERNANDES, L. A. D. 2000. **A geologia isotópica do Escudo Sul-Rio-Grandense – Parte I: métodos isotópicos e valor interpretativo.** In: Holz, M.; De Ros, L. F. (Eds.). Geologia do Rio Grande do Sul. CIGO/UFRGS. Porto Alegre. p. 175–230.

SPERLING, M. V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** Belo Horizonte. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 243 p. 2005.

SPERLING, M.V. **Introdução á qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** UFMG. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. 1996, 242p.



APHA. American Public Health Association. **STANDARD METHODS**. 1999. **American Public Health Association , American Water Works Association, Water Environment Federation**. Disponível em: <
https://www.mwa.co.th/download/file_upload/SMWW_1000-3000.pdf >. Acesso em:
15 out 2016.

APÊNDICE A- Tabelas com os resultados encontrados para os parâmetros analisados

a) Turbidez

TURBIDEZ UT											
Mês	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6	P 7	P 8	P 9	P10	P 11
Agosto	1,8	2,87	3,5	18	2,49	11,78	12,5	4,2	0,2	0,8	37,1
Setembro	32,3	23,8	5,5	11,2	40	19,00	20,1	4,3	0,18	0,3	4,78
Outubro	14,8	6,58	2,7	37,2	35,5	35,25	37,2	10,9	0,17	0,6	7,1
Novembro	18,3	2,1	-	152	15,2	2,09	2,3	2,1	0,55	0,3	0,9
Dezembro	33,9	7,9	-	330	3,9	1,71	1,9	37,7	0,17	0,3	0,9
Janeiro	6,1	4,3	-	300	9,2	2,85	3,1	11	0,22	0,84	3,3
Fevereiro	1,3	3,5	-	13	2,8	3,80	4,1	2,56	1,6	4,5	2,5
Março	7,8	6	-	1,8	1,7	2,19	2,4	3,5	2,9	0,9	3,4

b) pH

pH											
Mês	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6	P 7	P 8	P 9	P 10	P 11
Fevereiro	7,755	7,33	8,425	7,875	8,05	7,00	7,7	7,98	-	-	7,30
Março	7,32	7,8	8,575	8,16	8,01	7,80	7,85	7,89	-	-	7,50
Abril	7,78	7,81	7,92	8,31	7,85	6,70	7,6	7,9	-	-	7,10
Maiο	7,64	8,725	8,645	9,505	8,27	8,00	8,185	8,485	-	-	8,20
Junho	7,73	7,86	8,67	8,575	8,385	7,90	8,575	8,095	-	-	8,26
Julho	7,825	8,365	7,85	9,85	7,985	7,92	8,47	8,235	-	-	7,84
Agosto	7,35	7,365	8,3475	7,845	7,735	7,50	7,955	7,71	-	-	7,28
Setembro	7,35	7,315	7,86	7,72	7,5	7,10	6,58	7,34	-	-	6,80
Outubro	8,38	8,31	8,015	9,615	7,1	7,50	7,225	7,765	-	-	7,76
Novembro	7,815	6,75	7,23	9,075	7,805	6,50	7,445	8,405	-	-	6,94
Dezembro	8,37	7,945	-	7,025	7,375	6,82	6,3	7,37	6,81	7,035	6,72
Janeiro	8,415	8,065	-	8,505	8,38	7,63	7,585	8,245	7,185	6,43	8,26
Fevereiro	7,385	7,49	-	7,485	7,605	6,76	6,735	7,31	6,97	6,585	6,97
Março	7,34	7,74	-	7,365	8,015	7,135	7,685	7,65	7,18	7,285	7,08

c) Alcalinidade

ALCALINIDADE											
Mês	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6	P 7	P 8	P 9	P 10	P 11
Fevereiro	101	162	38	59	33	71	83	51	-	-	47
Março	178	138	31	100	78	42	31	114	-	-	50
Abril	248	272	76	190	101	81	43	178	-	-	73
Maiο	223,55	97,7	47,1	87,1	92,5	67	35,3	149,6	-	-	75
Junho	114	101	32	71	50	32	36	71	-	-	35
Julho	359	315	82	92	59	32	44	254	-	-	126
Agosto	250	287	72	247	103	39	43	148	-	-	30
Setembro	233	298	88	161	122	47	48	155	-	-	56
Outubro	333	328	102	128	124	74	47	258	-	-	88
Novembro	337	296	114	95	115	49	42	133	-	-	64
Dezembro	276	316	-	498	228	61	45	116	245	101	56
Janeiro	287	329	-	162	126	43	54	231	260	96	93
Fevereiro	140	313	-	80	135	45	55	219	259	95	108
Março	183	319	-	161	116	50	63	233	299	114	113

d) Condutividade elétrica

CONDUTIVIDADE US/CM											
Mês	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6	P 7	P 8	P 9	P 10	P 11
Fevereiro	321	604,5	100,4	286	306	95	80,75	391,5	-	-	162
Março	552,5	511	78,5	498	241,5	101,5	91,4	457	-	-	155
Abril	381	417	142	454	248	85	83	302	-	-	147
Maiο	365,5	145,2	130,2	247	254	97,8	88,45	285,5	-	-	158
Junho	379,5	446,5	140,45	305,5	229,5	75	59,8	252,5	-	-	91,5
Julho	559	524	151,2	426	129,75	91	81,85	403,5	-	-	257
Agosto	381,5	453,5	123,79	466,5	199,65	53	68,2	239	-	-	60,4
Setembro	363	499	156,25	317	253	110	96,4	253	-	-	120,5
Outubro	454,5	435,5	189,65	512,5	250,5	102,8	87,8	381	-	-	143,5
Novembro	454,5	435,5	189,65	512,5	250,5	92,3	87,8	388	-	-	140,5
Dezembro	396,5	432,5	-	795	377,5	108,2	101,9	237,5	374	178,85	131,75
Janeiro	340,5	391	-	446	231	107	103	299	331	157,65	171,2
Fevereiro	206,5	389	-	172	245	125,4	101,5	315	324,5	151	194
Março	293	441,5	-	347,5	311,5	113,3	111,25	300,55	379	180,9	237

e) Dureza

DUREZA Mg CO₃/L											
Mês	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6	P 7	P 8	P 9	P 10	P 11
Fevereiro	172	300	81	117	95	125	143	129	-	-	129
Março	305	269	47	148	96	29	23	123	-	-	123
Abril	233	283	101	228	123	61,3	52	157	-	-	157
Maiο	274	262,5	62	185	110	42,8	40	178	-	-	178
Junho	246	311	106	193	128	55	41	157	-	-	157
Julho	196	82	96	217	65	63	60	114	-	-	114
Agosto	65	95	101	110	73	59	45	73	-	-	73
Setembro	244	330	115	209	146	48,9	54	162	-	-	162
Outubro	306	338	105	127	132	58	55	210	-	-	210
Novembro	344	327	124	257	140	55	50	191	-	-	191
Dezembro	287	345	-	680	183	69	76	125	272	90	125
Janeiro	285	353	-	228	127	49	54	190	270	83	190
Fevereiro	150	352	-	98	140	44	46	188	218	80	188
Março	171	319	-	209	111	48	53	146	279	89	146

f) Cálcio

CÁLCIO Mg Ca/L											
Mês	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6	P 7	P 8	P 9	P 10	P 11
Fevereiro	45,7	47,7	19,6	8,8	8,4	6,9	6,8	15,6	-	-	6,5
Março	63,3	51	11,6	47,15	39,65	14,1	14,4	48,5	-	-	12
Abril	24,23	44,88	32	51,887	21,32	13	15,41	22,43	-	-	24
Maiο	57,3	25,25	20	21,6	30,5	11	10	13,6	-	-	13
Junho	62,95	42	18,8	45,7	26,9	8,2	7,2	42,5	-	-	15,2
Julho	54	57	39,7	34,1	22,8	15,7	15,2	51,95	-	-	38,5
Agosto	55,4	40	32	57,7	23,6	10,9	10,4	42,1	-	-	27,25
Setembro	58,5	44,1	24,45	45,3	33,7	10	10,4	31,7	-	-	22,8
Outubro	46,9	45,7	17,6	31,3	24,85	8,9	8,8	50,1	-	-	14,8
Novembro	25,25	61	20,8	48,5	28,9	12	10	19,2	-	-	21,6
Dezembro	28,45	40,1	-	86,2	28,1	7	7,2	22,8	25,65	23,2	16
Janeiro	22,4	29	-	44	11,2	22,3	20,8	26,1	49,7	24,45	24,4
Fevereiro	17,2	56,95	-	27,65	21,6	22,7	21,65	25,25	25,025	28,6	25
Março	28,9	44,5	-	49,7	24,4	13	12	15,6	14,4	17,6	33,3

g) Magnésio

MAGNÉSIO Mg Mg/L											
Mês	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6	P 7	P 8	P 9	P 10	P 11
Fevereiro	14,1	44	7,8	23,1	18	28,3	30,6	21,9	-	-	4,9
Março	45	13,1	4,35	37,2	9,95	7	3,65	10,7	-	-	7,5
Abril	34	41,82	12	30	14	6,5	6	16	-	-	6,8
Maiο	31,85	4,4	5,8	31,8	8,25	4,3	3,6	35	-	-	4,7
Junho	24,1	26,5	14,3	19,2	14,85	2,8	5,6	12,4	-	-	2,4
Julho	11,45	43,25	4,15	32,05	4,35	5,3	5,35	11,65	-	-	5,85
Agosto	17,8	27,65	11	8,25	3,4	7,8	4,6	7,8	-	-	8,45
Setembro	23,8	53,45	13,1	23,3	15,1	6,3	6,8	20,15	-	-	7,05
Outubro	45,95	53,5	14,8	11,95	17	10	8,05	20,65	-	-	9,1
Novembro	42	39,15	17,5	33,05	16,55	5,5	5,8	34,75	-	-	6,1
Dezembro	52,5	59,6	-	33,29	27,45	12,8	14,1	16,55	50,55	7,75	5,55
Janeiro	55,7	54	-	30	24,05	4,3	5	30,35	35,45	5,35	8,5
Fevereiro	26	38,9	-	7,05	20,9	4,4	5,35	30,35	20,45	10,45	15,8
Março	24,05	50,55	-	20,65	12,2	4,65	5,6	26,05	59,05	10,95	8,8

APÊNDICE B- Tabela resultados EDX: águas

ELEMENTOS E COMPOSTOS QUÍMICOS - ÁGUA																									
Mês	Ponto	MgO	Al₂O₃	SiO₂	P₂O₅	S	Cl	K₂O	CaO	TiO₂	MnO	Fe₂O₃	Cu	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Pd	Cd	Sn	Sb	Ce	Th	
Fev	P1	6,41	0	0,25	0	0	0	0,16	0,05	0	0	0	0,01	0	0	0	0	0	0	0,82	0	0	0	0	
	P2	6,81	0	0	0	0	0	0,18	0	0	0	0	0,01	0	0,02	0	0	0	0	0,8	0	0	0	0	
	P3	5,3	0	0,34	0	0	0	0,17	0	0	0	0	0	0	0	0,02	0	0	0	0,87	0	0	0	0	
	P4	6,53	0	0,3	0	0	0	0,2	0	0	0	0,02	0,01	0	0,02	0,02	0,02	0	0	0,83	0	0	0	0	
	P5	8	0	0,23	0	0	0	0,16	0	0	0	0,02	0,01	0	0	0,02	0	0	0	0,8	0	0	0	0	
	P6	5,09	0	0,23	0	0	0	0,15	0	0	0	0	0,01	0	0,03	0	0	0,03	0	0	0	0	0	0	0
	P7	5,41	0	0,25	0	0	0	0,16	0	0	0	0	0,01	0	0,03	0	0	0,03	0	0	0	0	0	0	0
	P8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	P11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mar	P1	5,4	0,52	0	0	0	0	0,19	0	0	0	0	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	P2	4,97	0	0	0	0	0	0,17	0	0	0	0	0,01	0	0,03	0	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
	P3	5,89	0,66	0,18	0	0	0	0,17	0	0	0	0	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	P4	6,5	0	0	0	0	0	0,2	0	0	0	0	0	0	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	P5	7,24	0	0	0	0	0	0,17	0	0	0	0,01	0,01	0	0	0,02	0	0,02	0	0	0	0	0	0	0
	P6	5,84	0,59	0	0	0	0	0,17	0	0	0	0	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	P7	6,21	0,63	0	0	0	0	0,18	0	0	0	0	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	P8	4,92	0	0	0	0	0	0,19	0	0	0	0,01	0,01	0	0	0	0,02	0,03	0	0	0	0	0	0	0
	P11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mai	P1	10,7	0,63	0,16	0,21	0,03	0,06	0,23	0	0,26	0,12	0	0,01	0	0,02	0	0,01	0	0	0,11	0	0	0	0	0
	P2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	P3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	P4	2,78	0,4	0	0,07	0	0,03	0,26	0	0,16	0,06	0	0	0	0	0,04	0	0,02	0	0,06	0,18	0	0	0	0

	P5	5,73	0	0,27	0,03	0	0,07	0,23	0	0,35	0,03	0	0	0	0,06	0	0,04	0	0	0,15	0	0	0,13	0
	P6	1,46	0,28	0,23	0	0,01	0	0,23	0	0,24	0,02	0,11	0	0,01	0,02	0	0,04	0	0	0,10	0,01	0	0,07	0
	P7	1,55	0,3	0,24	0	0,01	0	0,24	0	0,25	0,02	0,12	0	0,01	0,02	0	0,04	0	0	0,11	0,01	0	0,07	0
	P8	6,9	0	0,18	0,13	0	0,05	0,22	0	0,42	0,12	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,06	0,16	0	0	0	0
	P11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Jun	P1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	P2	6,22	0,53	0	0	0	0	0,19	0	0	0	0	0	0	0	0,03	0	0	0	0	0	0	0	0
	P3	7,4	0,54	0	0	0	0	0,22	0	0	0	0	0,01	0	0,02	0	0,03	0,02	0	0,87	0	0	0	0
	P4	7,2	0	0	0	0	0	0,19	0	0	0	0,01	0,01	0	0,02	0	0	0	0	0,81	0	0	0	0
	P5	5,17	0,67	0	0	0	0	0,2	0	0	0	0,01	0,01	0	0	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
	P6	7,01	0	0	0	0	0	0,17	0	0	0	0	0,01	0	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	P7	7,46	0	0	0	0	0	0,18	0	0	0	0	0,01	0	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	P8	8,41	0,79	0	0	0	0	0,2	0	0	0	0	0,01	0	0	0	0	0	0	0,81	0	0	0	0
P11	6,01	0	0	0	0	0	0,23	0	0	0	0	0,01	0	0	0,02	0	0	0	0,98	0	0	0	0	
Jul	P1	5,68	0	0,2	0	0	0	0,16	0,05	0	0	0	0,01	0	0	0	0	0	0,82	0	0	0	0	0
	P2	6,04	0	0	0	0	0	0,18	0	0	0	0	0,01	0	0,02	0	0	0	0,8	0	0	0	0	0
	P3	4,68	0	0,34	0	0	0	0,17	0	0	0	0	0	0	0,02	0	0	0	0,87	0	0	0	0	0
	P4	5,79	0	0,3	0	0	0	0,2	0	0	0	0,02	0,01	0	0,02	0,02	0,02	0	0	0,83	0	0	0	0
	P5	7,11	0	0,23	0	0	0	0,16	0	0	0	0,02	0,01	0	0	0,02	0	0	0,8	0	0	0	0	0
	P6	4,49	0	0,23	0	0	0	0,15	0	0	0	0	0,01	0	0,03	0	0	0,03	0	0	0	0	0	0
	P7	4,78	0	0,25	0	0	0	0,16	0	0	0	0	0,01	0	0,03	0	0	0,03	0	0	0	0	0	0
	P8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Ago	P1	7,16	4,97	0,36	0	0	0,05	0,18	0	0	0	0,01	0,01	0	0,02	0	0,02	0	0	0	0	0	0	0
	P2	4,24	4,71	0,26	0	0	0,05	0,16	0,84	0	0	0	0,01	0	0,02	0,02	0,02	0	0	0,78	0	0	0	0

APÊNDICE C- Tabelas resultados EDX: sedimentos

Elementos Químicos - Sedimentos																		
Mês	Local	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	S	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Co	Sr	Rh	Pd	Cd	Ce
Mar	SE1	12,5	12,74	22	0,43	0	0,12	1,07	36,5	0,24	0,12	3,08	0	0,02	0	0,06	0,03	0
	SE2	0	17,66	25,6	0,12	0	0,13	1,81	22,8	0,46	0,08	3,95	0	0,02	0,07	0	0,15	0
	SE3	6,9	17,53	31,1	0,16	0	0,1	2,08	21,5	0,55	0,05	3,14	0	0,04	0	0,06	0,11	0
	SE4	1,15	22,14	57,9	0	0	0,06	3,78	2,79	0,24	0,03	1,57	0	0,02	0,05	0,05	0,11	0,06
	SE5	10,9	12,24	19,9	0,9	0	0,12	1,06	38,8	0,2	0,09	2,6	0	0,02	0	0,06	0,04	0
	SE6	3,21	20,55	46	0	0	0,07	3,2	8,2	0,31	0,04	1,98	0	0,03	0,06		0,12	0,13
Mai	SE1	10,3	12,26	22,3	0,25	0	0,1	1,07	34	0,29	0,1	3,34	0	0,02	0	0,06	0,1	0
	SE2	4,78	14,33	24	0	0	0,09	2,1	17,3	0,48	0,09	4,06	0	0,04	0,08	0	0,16	0,1
	SE3	6,88	11,26	21,1	0,26	0	0,13	0,89	31,9	0,09	0,04	1,56	0	0,03	0,06	0	0,12	0,07
	SE4	1,97	16,05	52,6	0	0,06	0,05	2,88	1,58	0,23	0,02	1,29	0	0,07	0,08	0	0,15	0,12
	SE5	11	13,46	18,3	0,41	0	0,15	0,51	37,2	0,15	0,08	2,01	0	0,01	0	0,07	0,13	0
	SE6	2,88	19,73	38,7	0,11	0,09	0,09	2,52	7,85	0,36	0,08	2,74	0	0,06	0,07	0,06	0,16	0,16
Jul	SE1	8	12,77	20,2	0,37	0	0,11	1,12	35,8	0,26	0,14	3,35	0	0,02	0	0	0,12	0
	SE2	8,39	19,12	31,1	0,13	0,07	0,08	2,14	17,6	0,51	0,1	4,16	0	0,02	0,07	0,05	0,14	0,1
	SE3	11,1	16,66	29,9	0,39	0	0,12	1,65	33,3	0,33	0,06	2,72	0	0,04	0	0,06	0,04	0
	SE4	2,31	18,47	59,8	0	0,02	0,04	3,03	1,62	0,16	0,03	0,84	0	0,02	0,06	0	0,12	0,18
	SE5	6,8	12,09	18,8	0,17	0	0,12	0,98	30,5	0,38	0,12	4,01	0	0,01	0,07	0,05	0,16	0
	SE6	2,36	18,42	38,6	0	0,01	0,07	2,95	10,8	0,59	0,07	2,95	0	0,02	0,07	0,05	0,14	0,09
Set	SE1	11,6	11,85	20,46	0,4	0	0,11	1	33,9	0,22	0,11	2,86	0	0,02	0	0,06	0,03	0
	SE2	0	16,42	23,81	0,11	0	0,12	1,68	21,2	0,43	0,07	3,67	0	0,02	0,07	0	0,14	0
	SE3	6,42	16,3	28,92	0,15	0	0,09	1,93	20	0,51	0,05	2,92	0	0,04	0	0,06	0,1	0
	SE4	1,07	20,59	53,85	0	0	0,06	3,52	2,59	0,22	0,03	1,46	0	0,02	0,05	0,05	0,1	0,06
	SE5	10,1	11,38	18,51	0,84	0	0,11	0,99	36,1	0,19	0,08	2,42	0	0,02	0	0,06	0,04	0
	SE6	2,99	19,11	42,78	0	0	0,07	2,98	7,63	0,29	0,04	1,84	0	0,03	0,06	0	0,11	0,12
Nov	SE1	8,16	11,72	20,2	0,29	0,09	0,16	0,83	29,2	0,16	0,05	2,33	0,13	0	0,24	0	0,12	0,13
	SE2	6,11	17,14	23,7	0,07	0,12	0,15	1,69	17,1	0,34	0,05	3,61	0,18	0	0,26	0	0,13	0,18
	SE3	8,75	15,97	24,8	0,28	0,02	0,15	1,21	22,5	0,15	0,03	1,91	0,1	0	0,23	0	0,11	0,14
	SE4	1,4	20,9	49,5	0	0,06	0,09	2,37	1,97	0,12	0,02	1,03	0,04	0	0,27	0	0,12	0
	SE5	10,3	11,83	16,7	0,29	0,02	0,16	0,57	29,3	0,12	0,04	1,83	0,1	0	0,25	0	0,12	0,06
	SE6	0,34	15,62	50,2	0	0,01	0,1	1,81	3,84	0	0,01	0,59	0,02	0	0,3	0	0,13	0,06
Jan	SE1	9,79	14,06	24,24	0,35	0,11	0,19	1	35	0,19	0,06	2,8	0,16	0	0,29	0	0,14	0,16
	SE2	7,33	20,57	28,44	0,08	0,14	0,18	2,03	20,5	0,41	0,06	4,33	0,22	0	0,31	0	0,16	0,22
	SE3	10,5	19,16	29,76	0,34	0,02	0,18	1,45	27	0,18	0,04	2,29	0,12	0	0,28	0	0,13	0,17
	SE4	1,68	25,08	59,4	0	0,07	0,11	2,84	2,36	0,14	0,02	1,24	0,05	0	0,32	0	0,14	0
	SE5	12,4	14,2	20,04	0,35	0,02	0,19	0,68	35,2	0,14	0,05	2,2	0,12	0	0,3	0	0,14	0,07
	SE6	0,41	18,74	60,24	0	0,01	0,12	2,17	4,61	0	0,01	0,71	0,02	0	0,36	0	0,16	0,07

