



ERIK BREDAL LEYEN

**ANÁLISE DA CONTAMINAÇÃO DE SOLOS NOS ARREDORES DA MINA E
TERMOELÉTRICA DA CIDADE DE CANDIOTA, RS**

Porto Alegre, 2019

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

ERIK BREDÁ LEYEN

**ANÁLISE DA CONTAMINAÇÃO DE SOLOS NOS ARREDORES DA MINA E
TERMOELÉTRICA DA CIDADE DE CANDIOTA, RS**

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

Orientadores:

Profa. Dra. Maria Lidia Medeiros Vignol

Prof. Dr. Norberto Dani

Porto Alegre, 2019

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso “**ANÁLISE DA CONTAMINAÇÃO DE SOLOS NOS ARREDORES DA MINA E TERMOELÉTRICA DA CIDADE DE CANDIOTA, RS**”, elaborado por ERIK BREDA LEYEN, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Ricardo Baitelli

Profa. Dra. Tais Freitas

Profa. Dra. Franciéle Schwanck Carlos

AGRADECIMENTOS

À minha mãe e ao meu pai, por todo o amor, apoio e todas as condições fornecidas para que eu possa trilhar meu caminho com tranquilidade e estabilidade.

À toda minha família e meus ancestrais! Às minhas já falecidas avós, Ana e Hely, mulheres revolucionárias, pelo exemplo de força e por me mostrarem lindos caminhos com apoio incondicional. Ao meu avô Rovílio, exemplo de vigor e alegria. À minha tia Aninha por todo o amor e parceria compartilhados e pelos muitos ensinamentos de como levar a vida. Ao Pedrufe pela amizade verdadeira e parceira. Ao meu padrasto Eduardo, por todas as oportunidades oferecidas, pelo apoio e parceria de viagens e conversas. Aos meus irmãos, Gustavo e Victor, por todos esses anos de parceria e aprendizado, pela amizade e paciência. Às minhas primas: Alice, Julia, Manu, Mari e Antonia.

À todas as pessoas queridas que constroem coletivamente o espaço familiar sagrado do Rancho Véio Cosme: Dadá, Tolda, Eduardo, Kiko, Mix, Claudio, Roberta, Otalíbio, Jairo.

À Bettina, gratidão eterna por me conectar a novos níveis de amor e reciprocidade, por toda a cura, por todo o apoio, pelos aprendizados e pela consonância no trilhar dos caminhos e na dança da vida.

Aos amigos de longa data, que tive o privilégio de conhecer desde criança, compartilhar muitos momentos e cultivar fortes laços: Thomaz, Trindade, Carraro e Flores.

Às amigas consolidadas durante os anos de Engenharia Elétrica, especialmente ao Matheus Schia, pela parceria e amor imensuráveis que espero poder cultivar por toda a vida. Aos meus queridos colegas: Júlio, Felipe, Guto, Marques, Gabi, Lucas, Vincenzo, Chinazzo, Rick, Banana, Peg, Luis, Gobo.

Às grandes amigas que a vida me proporcionou e que guardo com muito carinho: Finck, João Ilha, Pedro, Karen, Eddy, Juliano, Carol, Bruno, Laura, Claudio, Dudu, Caio, Thiago, Jonas, Roger, Hespanhol, Lamb, Merlin, Sissa, Thomas, Clara, Gamboa. Às outras amigas que a memória não me permitiu citar, mas que ocupam um espacinho no meu coração.

Às grandes aventuras e ensinamentos que a Geologia me proporcionou. A todos os contribuintes que custearam as horas de aprendizado e os trabalhos de campo. A todos os professores e professoras que transmitiram com amor seus

conhecimentos e motivações. A todos que participaram e contribuíram para a consolidação do primeiro projeto de campo aos Andes Centrais, em especial à Profa. Carla, gratidão por esta inesquecível experiência. Às amigades e parcerias desta etapa: Max, Vitória, Vini, Mona, Raíssa, Tchông, Gabi, Laura, Jaque, Isa, Will, Cassi, Gerônimo, Scholl, Maria, Ju, Manô, Petracco, Lucas, Adri, Drago, Thiaguinho, Sérgio, Joãozinho, Amós, Giuseppe, Bruno, Luiza, Fabrício, Souza, Haag, Gomes. A todos os colegas da barra quinze. Ao CAEG e à HF, pelas oportunidades de vivências.

À minha orientadora, Lidia, pelos ensinamentos e pelo apoio. Ao Dani, pela dedicação a este trabalho. Ao pessoal dos laboratórios de análise de rochas pelas contribuições a este trabalho: Lucas, Nati, Gabi e Luis. Ao João Ilha pela parceria e contribuições a este trabalho. Ao Gilberto, do CECO, pelas contribuições.

A todas as pessoas incríveis que conheci durante minhas vivências na Ilha da Magia e que me apoiaram indiretamente na realização deste trabalho, em especial à Alice, pelo amor e pela parceria, e também: Katchaka, Marina, Nat, Ana Julia, Arthur, Henrique, Vitor, Xico, Meri, Márcio.

A todos que participaram e ajudaram a construir os movimentos musicais de sexta no Campus do Vale (DaiBlues e Jam Sessions do tempo profundo) e que tive o privilégio de conviver: Flora, Dalló, Macalé, Fred, Max, Vini, Neves, Rigotti, Tchông, Luana, Iana, Vitória, Mury, Giuseppe, Amós, Adri, Nestor Druida...

Às parcerias lindas que o caminho da arte me proporciona: Lou, Dan, Gigs, Anderson, Wolf, Carlo, Rod, Raupp, Campão, Vini, Leti, Arthur, Ana, Maneco, João Guarani. A todas as pessoas que seguem com força no mundo da arte, suspendendo os céus e acreditando em um mundo com mais vida.

A todos os festivais de arte independente do Brasil, em especial ao festival Psicodália, pelas vivências transformadoras proporcionadas.

A todos(as) os(as) mestres(as) que transmitem e mantêm vivos os ensinamentos védicos.

A todas(os) as(os) verdadeiras(os) mestras(es), que tomam como caminho de vida a arte do ensino e da transmissão de ensinamentos e experiências.

A Deus, por me possibilitar enxergar o amor presente em todas as coisas e por todas as vivências e possibilidades que se materializam em minha caminhada.

Por fim, gratidão ao milagre da vida.

RESUMO

As atividades de mineração de carvão e queima deste para geração de energia na região do município de Candiota, RS, vem causando, nas suas cinco décadas de operação, impactos ambientais significativos nos ecossistemas da região. O propósito deste trabalho foi o de analisar perfis de solo composicionalmente semelhantes dentro da área do município de forma a identificar possíveis contaminações associadas a estas atividades. Foram escolhidos três perfis em regiões de distinta interação com as atividades carvoeiras: um perfil próximo ao sítio de mineração, um próximo à termoeletrica (mas distante da mineração) e um perfil distante de ambas, utilizado como referência comparativa (*background*). Os perfis foram caracterizados através de técnicas analíticas geoquímicas, sendo utilizada principalmente a Fluorescência de Raios X para detectar elementos com teores anômalos, especialmente metais pesados. Os dados obtidos foram analisados através da comparação dos perfis entre si e com padrões de referência, tendo sido utilizados métodos empíricos como o Índice de Geoacumulação, o Fator de Contaminação e o Fator de Enriquecimento para estabelecer correlações. Os resultados deste trabalho indicam que ocorre contaminação antrópica relacionada tanto à atividade de mineração quanto ao beneficiamento do carvão, sendo o principal elemento contaminante o arsênio (As), com concentração predominante no nível superficial dos solos. Além disso, foram observados teores elevados de Cr, Fe, S e V, também associados à exploração de carvão.

Palavras-Chave: contaminação de solo, carvão, arsênio, Candiota/RS

ABSTRACT

Coal mining and processing in the region of the municipality of Candiota, RS, have been causing, during its five decades of operation, significant environmental impacts on the region's ecosystems. The purpose of this work was to analyze compositionally similar soil profiles within the municipality area in order to identify possible contamination associated with these activities. Three profiles were chosen in regions that have distinct interactions with coal exploration activities: one near the mining site, one near the thermoelectric power plant site (but distant from the mining site) and one distant from both, used as reference for comparison (*background*). Profile data was gathered by the use of geochemical analytical techniques, such as X-ray fluorescence, in order to detect elements with anomalous contents, especially heavy metals. Data obtained was analyzed by comparison between profiles and comparison with reference standards; empirical methods such as Geoaccumulation Index, Contamination Factor and Enrichment Factor were used to establish data correlations. The results of this work indicate the occurrence of anthropogenic contamination related to both mining activity and coal processing, arsenium (As) being the main contaminant, concentrated dominantly at surface level. Furthermore, high content of Cr, Fe, S and V was observed, also associated with coal exploration.

Keywords: soil contamination, coal, arsenium, Candiota/RS

LISTA DE FIGURAS

Mapa 1 - Localização da área de estudo (elaborado pelo autor)	35
Mapa 2 - Mapa geológico da região, com pontos de interesse; mapa realizado a partir da justaposição das folhas Passo do São Diogo, abaixo (CPRM 2018) e Hulha Negra, acima (CPRM, 2017).....	36
Mapa 3 - Solos da região, área do município (sombreada) e pontos de campo (elaborado pelo autor - adaptado de Streck et al. (2002) - Solos do Rio Grande do Sul)	40
Mapa 4 - Pontos de campo e áreas de interesse (elaborado pelo autor); a linha amarela corresponde aos limites do município de Candiota	47
Figura 1 – Constituintes do solo (retirado de Lange, 2012; Fonte: Yong e Mulligan, 2004)	24
Figura 2 - Toxicidade de elementos. Adaptado de Sposito (1989).....	27
Figura 3 - Adsorção de cromo hexavalente por diferentes materiais (óxidos e argilominerais) em função do pH do solo (adaptado de Bradl et al., 2005)	28
Figura 4 – Ponto de coleta do primeiro perfil, em área hipotetizada como livre de contaminação antrópica por carvão	48
Figura 5 - Perfil 1 com as 5 subdivisões realizadas (à direita a denominação das amostras coletadas); a trena mostra espessura de 1,40m.....	49
Figura 6 – Ponto de coleta do segundo perfil de solo, que representa uma área com possível contaminação por atividade carvoeira	50
Figura 7 - Perfil 2 com as 3 subdivisões realizadas e marcação das amostras coletadas à direita	50
Figura 8 - Arroio Poacá: drenagem ácida.....	51
Figura 9 - Terceiro ponto de trabalho: perfil de solo sob potencial influência das emissões atmosféricas da termoelétrica	52
Figura 10 - Perfil 3 com as duas subdivisões realizadas (à direita, marcação das amostras coletadas)	53
Figura 11 - Terceiro perfil de solo: abaixo das camadas B e A do terceiro perfil encontra-se a camada de carvão	53

Figura 12 - Cominuição de sedimentos (à esquerda) e filtragem em peneira de 0,062mm (à direita)	55
Figura 13 - Pesagem (esquerda) e secagem de finos (direita).....	56
Figura 14 - Preparação de amostras para análise por DRX e FRX.....	58
Figura 15 - Perfil 1: Análise granulométrica	60
Figura 16 - Perfil 1: Distribuição em escala phi; os pontos PT-01A e PT-01B correspondem aos níveis do Perfil 1 com maior quantidade de argilas	61
Figura 17 - Perfil 2: Análise granulométrica	62
Figura 18 – Perfil 2: distribuição em escala phi	62
Figura 19 - Perfil 3: Análise granulométrica	63
Figura 20 - Perfil 3: distribuição em escala phi.....	64
<i>Figura 21 - Análise de DRX de pó total do perfil 1; observada a ocorrência de Quartzo, Feldspatos, caulinita e montmorillonita.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 22 - Análise de DRX de pó total do perfil 2; observada a ocorrência de quartzo, feldspatos, micas, caulinita e montmorillonita.</i>	<i>66</i>
<i>Figura 23 - Análise de DRX de pó total do perfil 3; observada a ocorrência de quartzo, feldspatos, mica, caulinita e montmorillonita.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 24 - DRX da fração fina; Perfil 1, amostra A</i>	<i>68</i>
<i>Figura 25 - DRX da fração fina; Perfil 1, amostra E</i>	<i>68</i>
<i>Figura 26 - DRX da fração fina; Perfil 1, amostra A</i>	<i>69</i>
<i>Figura 27 - DRX da fração fina; Perfil 1, amostra B1</i>	<i>70</i>
<i>Figura 28 - DRX da fração fina; Perfil 2, amostra B2</i>	<i>70</i>
<i>Figura 29 - DRX da fração fina; Perfil 3, amostra A</i>	<i>71</i>
<i>Figura 30 - DRX da fração fina; Perfil 3, amostra B</i>	<i>72</i>
<i>Figura 31 - Perfil 1: distribuição das concentrações dos elementos maiores, dispostos na forma de óxidos, em função da profundidade de coleta.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 32 - Perfil 1: distribuição das concentração dos elementos menores/traço em função da profundidade de coleta</i>	<i>73</i>
<i>Figura 33 - Perfil 2: distribuição das concentração dos elementos maiores, dispostos na forma de óxidos, em função da profundidade de coleta.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 34 - Perfil 2: distribuição das concentração dos elementos menores/traço em função da profundidade de coleta</i>	<i>74</i>
<i>Figura 35 - Perfil 3: distribuição das concentração dos elementos maiores, dispostos na forma de óxidos, em função da profundidade de coleta.....</i>	<i>75</i>

<i>Figura 36 - Perfil 3: distribuição das concentração dos elementos menores/traço em função da profundidade de coleta</i>	75
Figura 37 - Índice de Geoacumulação do Perfil 1, considerando a amostra mais profunda (1A) como referência; a amostra PT-01 B é classificada como pouco a moderadamente poluída para os elementos S, Zn, Cu, Ni e Co	78
Figura 38 - Índice de Geoacumulação do Perfil 2, considerando a amostra mais profunda (2A) como referência.....	79
Figura 39 - Índice de Geoacumulação do Perfil 3, considerando a camada de carvão subjacente (carvão Candiota) como referência	80
Figura 40 - Índice de Geoacumulação do Perfil 2, considerando o Perfil 1 como referência; o elemento S classifica a amostra na classe 4: fortemente poluído	81
Figura 41 - Fator de Contaminação (FC) e Fator de Enriquecimento (FE) para o Perfil 1; na abcissa (superior) encontra-se o valor correspondente às classes de FC e FE	83
Figura 42 - Fator de Contaminação (FC) e Fator de Enriquecimento (FE) para o Perfil 2; observa-se que As e S se situam nas classes de FE como enriquecimento significativo e FC como contaminação muito alta.....	84
Figura 43 - Fator de Contaminação (FC) e Fator de Enriquecimento (FE) para o Perfil 3	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Mobilidade de elementos por pH. Fonte: Rose et al. (1979) apud Licht (2001).....	23
Tabela 2 – Capacidade de Trocas Catiônicas de grupos de argilominerais. M = cátion monovalente; CTC = Capacidade de Troca Catiônica. Retirado de Lange (2012)....	25
Tabela 3 - Índice de Geoacumulação (Igeo) de metais pesados em sedimentos do Rio Reno (FRANZEN, 2001 apud MÜLLER, 1979)	32
Tabela 4 - Fator de Contaminação.....	33
Tabela 5 - Classificação do FE (adaptado de Salah et al., 2012).....	34
Tabela 6 - Precipitação e temperatura médias anuais da região; dados: INMET (1961-2019)	41
Tabela 7 - Direções preferenciais dos ventos da região; dados: INMET (1961-2019); tabela adaptada do projeto do colega de pesquisa João Ilha	42
Tabela 8 - Análise imediata e mineralógica do carvão Candiota. Retirado de Pires et al. (2001)	43
Tabela 9 - Constituintes principais do carvão e das cinzas, expresso na forma de óxidos em base seca. Retirado de Pires et al. (2001)	43
Tabela 10 - Valores de pH dos arroios Poacá e Candiota; contribuição do colega de pesquisa João Ilha	45
Tabela 11 - Classificações texturais por tamanho de grão; adaptada de Hendrick et al., 2013.....	59
Tabela 12 - valores de referência (BG) utilizados; entre parênteses, a(s) amostra(s) levadas em consideração.....	77
Tabela 13 - Índice de Geoacumulação (Igeo) de metais pesados em sedimentos do Rio Reno (FRANZEN, 2001 apud MÜLLER, 1979).....	77
Tabela 14 - Fator de Contaminação.....	82
Tabela 15 - Classificação do FE (adaptado de Salah et al., 2012).....	82
Tabela 16 - Valores de referência para limites de concentração de metais em solos, em ppm; no caso do elemento cromo, a USEPA considera apenas o cromo hexavalente (VI)	87
Tabela 17 - Valores absolutos de concentração, em ppm, de metais pesados no Perfil 1	88

Tabela 18 - Valores absolutos de concentração, em ppm, de metais pesados no Perfil 2	89
Tabela 19 - Valores absolutos de concentração, em ppm, de metais pesados no Perfil 3	90
Tabela 20 - Distribuição granulométrica e classificação textural segundo Shepard; realizado pelo programa PANICOM no CECO - Centro de estudos de Geologia Costeira e Oceânica da UFRGS	108
Tabela 21 - Resultados da FRX: teores absolutos de elementos maiores, dispostos na forma de óxidos; teores em %. Os dados da camada de carvão foram retirados do artigo de M. Pires et al. 2001.....	109
Tabela 22 - Resultados da FRX: teores absolutos de elementos menores/traço; teores em ppm. Os dados da camada de carvão foram retirados do artigo de M. Pires et al. 2001	110
Tabela 23 - Cálculos de Igeo de cada perfil por profundidade, elementos maiores . As linhas mais claras de cada cor representam as amostras de referência para cada perfil	111
Tabela 24 - Cálculos de Igeo de cada perfil por profundidade, elementos menores/traço . As linhas mais claras de cada cor representam as amostras de referência para cada perfil.....	112
Tabela 25 - Igeo comparativo Ponto 2 x Ponto 1, elementos maiores . Foi calculado o Igeo por comparação entre amostras de profundidade similar, agrupadas por cor; na primeira linha de cada cor, a amostra de referência para a segunda.....	113
Tabela 26 - Igeo comparativo Ponto 2 x Ponto 1, elementos menores/traço . Foi calculado o Igeo por comparação entre amostras de profundidade similar, agrupadas por cor; na primeira linha de cada cor, a amostra de referência para a segunda....	114
Tabela 27 - Cálculos do Fator de Contaminação de cada perfil, elementos maiores . As linhas mais claras de cada cor representam as amostras de referência para cada perfil	115
Tabela 28 - Cálculos do Fator de Contaminação de cada perfil, elementos menores/traço . As linhas mais claras de cada cor representam as amostras de referência para cada perfil.....	116
Tabela 29 - Cálculos do Fator de Enriquecimento de cada perfil, elementos maiores . As linhas mais claras de cada cor representam as amostras de referência para cada perfil; em amarelo o elemento de normalização (Ti)	117

Tabela 30 - Cálculos do Fator de Enriquecimento de cada perfil, elementos **menores/traço**. As linhas mais claras de cada cor representam as amostras de referência para cada perfil; em amarelo o elemento de normalização (Ti)..... 118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX = Difractometria de Raios X

FRX = Fluorescência de Raios X

CTC = Capacidade de Trocas Catiônicas

FE = Fator de Enriquecimento

FC = Fator de Contaminação

Igeo = Índice de geoacumulação

BG = *background*

CONAMA = Conselho Nacional do Meio Ambiente

US EPA = *United States Environmental Protection Agency*

Ppm = parte por milhão

DAM = Drenagem ácida de mina

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS.....	18
3. JUSTIFICATIVA.....	19
4. ESTADO DA ARTE / REFERENCIAL TEÓRICO	22
4.1. Considerações teóricas iniciais.....	22
4.2. Técnicas de análise	30
4.3. Área de estudo	34
5. MATERIAIS E MÉTODOS	46
5.1. Etapa de campo.....	46
5.2. Processamento de amostras	54
6. RESULTADOS.....	59
6.1. Análise granulométrica	59
6.2. Difractometria de Raios X	64
6.3. Fluorescência de Raios X.....	72
7. ANÁLISE DE DADOS – MÉTODOS EMPÍRICOS.....	76
7.1. Índice de Geoacumulação.....	77
7.2. Fator de Contaminação e Fator de Enriquecimento	81
7.3. Comparação com valores de referência (padrões)	86
8. DISCUSSÃO	91
8.1. Estudo dos modelos empíricos aplicados (Igeo, FC e FE)	91
8.2. Concentração antrópica – elementos e implicações	95
9. CONCLUSÕES	97
10. REFERÊNCIAS.....	99
11. ANEXOS	107

1. INTRODUÇÃO

A percepção das consequências ambientais de atividades antrópicas exploratórias, tais como a mineração e a geração de energia, vem se desenvolvendo nas últimas décadas. O assunto tem fomentado crescente interesse e diálogo entre a comunidade científica e autoridades governamentais, que buscam compreender a interação entre processos naturais e antrópicos, visando atenuar o impacto gerado pelas atividades humanas modernas. Como consequência, têm sido desenvolvidas diversas técnicas analíticas que nos permitem analisar detalhadamente cada componente do ecossistema e identificar prováveis fontes de contaminação, muitas vezes tornando possível a remediação do passivo ambiental.

Já é sabido que a atividade de mineração de carvão a céu aberto e sua queima podem produzir alterações irreversíveis nos ecossistemas do ponto de vista químico, físico e biológico (Sanchez e Formoso, 1990). O carvão contém diversos elementos tóxicos que se concentram nas pilhas de rejeito e são mobilizados para drenagens, aquíferos e solos dos arredores. Tal processo acarreta em uma acumulação de metais pesados e outros elementos contaminantes nos sistemas naturais, gerando acidificação, morte dos seres vivos e esterilidade do solo, entre outros problemas. A queima do carvão em termoelétricas também causa sérios problemas, já que gases e boa parte das cinzas resultantes da combustão são lançados na atmosfera. As cinzas ejetadas contêm elementos tóxicos e são carregadas pelo vento, sendo depositadas nos arredores da usina: as partículas, que possuem tamanho muito reduzido, por vezes chegam às áreas residenciais, impactando a qualidade do ar e gerando problemas respiratórios à população. Os gases, como o enxofre, ocasionam chuvas ácidas na região, além de também afetarem a qualidade do ar.

Estas alterações nos ecossistemas têm sido estudadas, desde os anos 1970, por órgãos de licenciamento de mineração e órgãos ambientais dos estados carboníferos do Brasil - Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Visando a ampliação deste conhecimento, novas pesquisas estão começando a ser realizadas na região de Candiota (RS), com o objetivo de compreender a magnitude do passivo ambiental deixado por 5 décadas de mineração e queima de carvão na região. Dentro de uma área de 10 km de raio ao redor da termoelétrica da região, busca-se estimar o impacto

antrópico no ecossistema, através de uma abordagem multidisciplinar: estão previstos estudos relativos ao solo, à água, ao ar e aos riscos à saúde humana e animal. Através da correlação destes estudos, busca-se realizar uma Avaliação Ambiental Integrada, estabelecendo uma rede interdisciplinar de dados e observações para caracterizar da forma mais precisa possível a situação ambiental, lançando mão de uma metodologia que permite tanto a avaliação do histórico dos impactos ao longo das últimas décadas, quanto criar modelos de estimativa para os próximos anos.

Dentro deste estudo mais amplo, o projeto temático presente se propõe a analisar a contaminação dos solos da região gerada pela exploração do carvão. As análises de solo são de grande importância, especialmente se considerarmos a situação da comunidade residente em Candiota: dos 8871 habitantes, 6773 residem em zona rural (IBGE, 2010), o que corresponde a mais de 75% da população total. Uma parcela dos habitantes rurais vive em assentamentos, utilizando o solo predominantemente como forma de subsistência, e outra parcela utiliza o solo para empreendimentos do setor primário. A aplicação destas atividades em solo contaminado pode acarretar em prejuízos à saúde, principalmente à população local, mas também a consumidores externos de produtos da região.

A caracterização da contaminação do solo da região, principalmente em consequência à concentração de metais pesados, permite uma maior compreensão do impacto gerado por atividades de exploração carbonífera, tornando possível uma posterior análise da viabilidade das atividades que fazem uso do solo no município, bem como a definição de possíveis alternativas e formas de se mitigar/eliminar a contaminação.

Este trabalho está estruturado da seguinte forma: descrição dos objetivos específicos do trabalho, justificativas que esclarecem a importância do estudo, embasamento teórico, caracterização da área, métodos de pesquisa, resultados obtidos e discussão, conclusão, referências utilizadas e anexos.

2. OBJETIVOS

O presente projeto tem como objetivo a caracterização de solo nos arredores da mina de carvão e da termoelétrica de Candiota, a fim de se estudar possíveis contaminações. Para isto, o trabalho propõe a análise de solos não afetados por atividades antrópicas e de solos com provável contaminação decorrente das atividades mineradoras e da dispersão das cinzas provenientes da queima do carvão. Através do uso de técnicas geoquímicas, busca-se analisar estes perfis de solo, a fim de quantificar a magnitude da contaminação da região pelas atividades supracitadas.

Dentro deste panorama geral, se estabelecem os seguintes objetivos específicos:

1. Identificar, dentro da região de Candiota, áreas sem impacto antrópico e áreas potencialmente contaminadas, realizando a coleta de amostras de solo representativas de ambas as regiões.
2. Caracterizar os solos; quantificar os elementos químicos maiores, menores e traço de cada amostra, utilizando fluorescência de Raios X; caracterizar a fração fina do solo através da determinação granulométrica e mineralógica por difratometria de Raios X.
3. Realizar um estudo comparativo entre os dados de amostras de diferentes áreas, de modo a definir valores representativos de *background* da região estudada; utilizá-los como parâmetro para avaliar a existência de contribuição antrópica na composição dos solos estudados e os elementos envolvidos, bem como caracterizar de forma quantitativa a possível contaminação destes solos.

3. JUSTIFICATIVA

A crescente exploração dos recursos naturais não-renováveis de nosso planeta, para suprir as necessidades humanas frente aos avanços tecnológicos e o aumento populacional, produz grande quantidade de resíduos, aos quais muitas vezes não é dada a devida atenção. Estes são frequentemente dispensados de maneira irresponsável, o que acarreta em contaminações em todas as esferas do planeta.

A queima de combustíveis fósseis, principalmente o carvão, está entre as fontes industriais que mais têm provocado alterações ambientais em determinadas áreas do Rio Grande do Sul, como a região do Baixo Jacuí (Teixeira et al., 1996; Binotto, 1997; Teixeira, 1997) e de Candiota (Jica, 1996). Recentes estudos na região do Baixo Jacuí revelaram sérios problemas de contaminação pela deposição inadequada de rejeitos de carvão e cinzas (Teixeira, 1997; Teixeira et al., 1996), provocando alterações dos cursos d'água, tanto superficiais (Vecchio et al., 1996) quanto subterrâneos (Binotto, 1997; Binotto et al., 1996), além de alterar a qualidade do ar pela emissão de material particulado (Teixeira, 1997; Sanchez et al., 1995).

Na região de Candiota está a maior reserva brasileira de carvão, e está associada a um complexo termoelétrico de 796 MW instalados (CGTEE, 2011). O início das atividades da primeira usina termoelétrica, Candiota I, data de 1961. A segunda usina, Candiota II, foi inaugurada em 1974, e a terceira, em 2010. Assim, a queima de carvão na região ocorre constantemente a quase 60 anos, grande parte sem qualquer tipo de controle ambiental devido à falta de leis regulamentadas a respeito: por exemplo, a resolução Nº 03 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que define padrões de qualidade do ar e limites de concentração de poluentes, data de 28 de junho de 1990.

Estudos na região de Candiota evidenciaram emissões de partículas de caráter ácido e com concentrações elevadas de metais pesados e fluoretos (Andrade, 1985; Fiedler, 1987; Fiedler et al., 1990; Sanchez et al., 1994; Sanchez et al., 1996). Ocorreram também, durante alguns períodos de operação da usina, emissões de quantidades de SO₂ acima dos limites permitidos, ocasionando chuvas ácidas no território do município (M. Pires et al., 2001). Em função da direção dos ventos predominantes na região, já houve também reclamações por parte do Uruguai de

contaminação nas áreas de fronteira, episódio no qual foram exigidas soluções concretas por parte do governo brasileiro (Rótulo, 2003).

Quanto à atividade mineradora, o rejeito da cava de mineração é depositado diretamente no local, na cava explorada anteriormente. Junto com este rejeito são colocadas as cinzas filtradas pela termoelétrica, que contém metais pesados (Zanella, 1988). O comportamento dos metais pesados nas camadas de rejeito foi analisado por Soares et al. (1997), que concluíram que existe mobilização de metais pesados, com potencial contaminação das águas de drenagem na mina.

Os elementos contaminantes presentes nas pilhas de rejeito e nas cinzas da queima de carvão, principalmente As, Cd, Cr, Mo, Hg, Pb e Zn, são potenciais poluentes do solo, pois afetam os ciclos biogeoquímicos e se concentram nos seres vivos através da cadeia alimentar, gerando bioacumulação e atingindo o ser humano em concentrações significativas, tóxicas ao organismo. Graves efeitos colaterais decorrem da ingestão destes elementos, de modo a demandar grande investimento em tratamento médico da população, sendo possível também a ocorrência de danos irreversíveis à comunidade. Caracteriza-se, portanto, um problema de saúde pública.

Sabe-se que tanto as partículas emitidas pela termoelétrica quanto o rejeito da mineração são mobilizados pelos agentes erosivos e têm grande potencial de contaminação do solo da região. Além do desequilíbrio do ecossistema, há um impacto direto na população local, que utiliza o solo em atividades agropecuárias. Além disso, considerando a necessidade de expansão energética diante do aumento populacional, os órgãos governamentais têm demonstrado interesse em políticas de expansão de atividades mineradoras de carvão (Coelho, 2014).

Nos últimos meses está sendo regulamentado, com grande possibilidade de efetivação, um empreendimento de mineração de carvão no município de Guaíba, a menos de 17 km do centro de Porto Alegre. Tal empreendimento pretende realizar a extração do minério em camadas da Formação Rio Bonito, mesma formação geológica da qual é minerado o carvão da região de Candiota. Considerando a escassez de dados existentes sobre o carvão da região de Guaíba e a insuficiência e/ou defasagem dos estudos apresentados no EIA/RIMA do projeto de mineração, os dados deste trabalho podem fornecer parâmetros comparativos iniciais para compreensão e atenuação do impacto ambiental desta potencial atividade.

Diante destes fatos e de toda a tecnologia disponível, é uma questão de responsabilidade social que estas atividades exploratórias sejam executadas com o mínimo impacto ambiental possível. Dentro desta lógica, o presente trabalho é de fundamental importância para a ampliação do conhecimento na área, buscando-se a remediação dos problemas ambientais já causados e a conscientização a respeito das consequências deste tipo de atividade, para que possa se construir uma sociedade que viva em maior equilíbrio com seu habitat.

4. ESTADO DA ARTE / REFERENCIAL TEÓRICO

4.1. Considerações teóricas iniciais

Com o fim de esclarecer a forma de trabalho e facilitar a compreensão das atividades realizadas, inicialmente serão abordados fundamentos teóricos básicos, tais como: conceituação de solo, composições, possíveis contaminantes, mobilidade e acumulação de elementos químicos e conceitos geoquímicos de abordagem dos problemas a serem caracterizados.

4.1.1. Conceitos de abordagem geoquímica

Os sistemas da superfície terrestre são compostos por uma grande quantidade e complexidade de processos, de modo que uma associação de elementos químicos em um dado ambiente é geralmente resultado de uma superposição de diversos fatores. Um sinal geoquímico, isto é, um conjunto de dados geoquímicos, é um somatório das contribuições desses fatores. Na medida em que um sinal geoquímico complexo seja interpretado com apoio em dados e ferramentas que favoreçam uma abordagem multidisciplinar, haverá a possibilidade de que este seja decomposto, podendo ser identificados e isolados os processos geradores, naturais ou antrópicos (Licht, 2001).

A seguir serão esclarecidos alguns conceitos necessários para a caracterização geoquímica do problema proposto:

Mobilidade: corresponde à facilidade de elementos químicos de se moverem em um ambiente. Possui relação com o potencial iônico, já que elementos com baixo PI são solúveis, portanto móveis.

Halo geoquímico: segundo Licht (2001), são regiões que contém teores anormalmente elevados ou reduzidos de elementos químicos, de modo a revelar a presença de um alvo geoquímico: rocha/depósito mineral, centro urbano, depósito de

resíduos domésticos/industriais, etc. Um **halo geoquímico primário** é uma zona de introdução e/ou redistribuição de elementos durante a gênese do alvo, englobando apenas alvos cuja origem é natural. Já um **halo geoquímico secundário** ocorre em função da destruição de um alvo sob condições supergênicas.

pH e Eh: são os principais fatores que definem a mobilidade dos elementos químicos. A tabela a seguir fornece um panorama geral dessa relação, embora desconsidere a cinética das reações e variações de T e P (fixado para T = 25°C e P = 1 ATM).

Mobilidade relativa	Condições ambientais		
	pH 5 - 8	pH < 4	Redutoras
Altamente móveis	Cl, Br, I, S, Rn, He, C, N, Mo, B	Cl, Br, I, S, Rn, He, C, N, B	Cl, Br, I, Rn, He
Moderadamente móveis	Ca, Na, Mg, Li, F, Zn, Ag, U, As, (Sr, Hg, Sb?)	Ca, Na, Mg, Sr, Hg, Cu, Ag, Co, Li, F, Zn, Cd, Ni, U, V, As, Mn, P	Ca, Na, Mg, Li, Sr, Ba, Ra, F, Mn
Pouco móveis	K, Rb, Ba, Mn, Si, Ge, P, Pb, Cu, Ni, Co, (Cd, Be, Ra, In, W)	K, Rb, Ba, Si, Ge, Ra	K, Rb, P, Si, Fe
Muito pouco móveis	Fe, Al, Ga, Sc, Ti, Zr, Hf, Th, Sn, ETR, Platinóides, Au, (Cr, Nb, Ta, Bi, Cs?)	Fe, Al, Ga, Sc, Ti, Zr, Hf, Th, Sn, ETR, Platinóides, Au, As, Mo, Se	Fe, Al, Ga, Ti, Hf, Th, Sn, ETR, Platinóides, Au, Cu, Ag, Pb, Zn, Cd, Hg, Ni, Co, As, Sb, Bi, U, V, Se, Te, Mo, In, Cr, Nb, Ta

Tabela 1 - Mobilidade de elementos por pH. Fonte: Rose et al. (1979) apud Licht (2001)

Interação entre elementos químicos: a ocorrência de Fe e Mn no sistema altera a mobilidade de outros elementos, à medida que possuem a capacidade de coprecipitar elementos (especialmente Cu e Zn) através da captura ou adsorção (Licht, 2001). Sendo assim, Fe e Mn possuem papel importante na fixação de metais pesados no ambiente. Outro fator importante é a presença de matéria orgânica, que pode aumentar a mobilidade de elementos traço através da complexação junto à matéria dissolvida, ou imobilizá-los pela formação de compostos orgânicos.

4.1.2. Constituintes do solo

O solo é um meio poroso formado na superfície da Terra através de processos intempéricos mediados por fenômenos biológicos, geológicos e hidrológicos, e possuem uma estratificação vertical (horizontes) produzidos pela contínua influência da percolação de água e de atividades de organismos vivos. Os solos são sistemas

abertos, isto é, ocorre constante troca de matéria e energia com a atmosfera, biosfera e hidrosfera (Sposito, 1989).

Os solos são compostos por uma grande variedade de materiais de diferentes proveniências e estados físicos. Yong e Mulligan (2004) dividem composicionalmente o solo entre substâncias líquidas, sólidas e gases, classificando-as conforme a seguinte tabela:

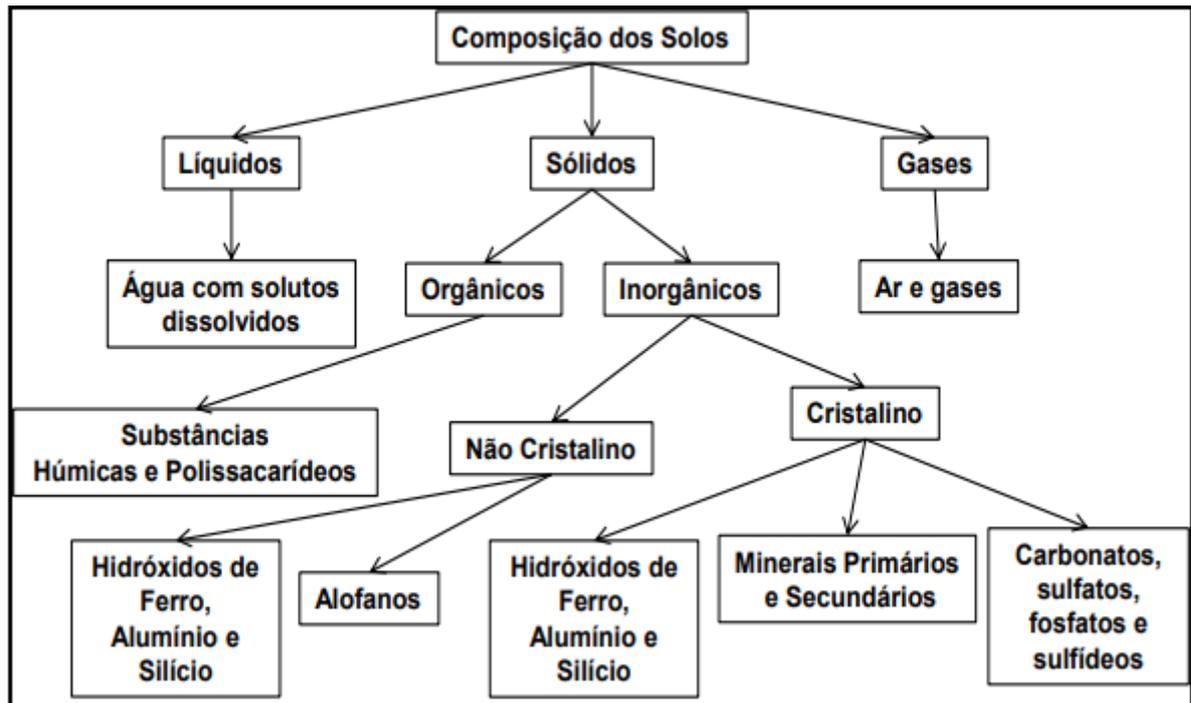


Figura 1 – Constituintes do solo (retirado de Lange, 2012; Fonte: Yong e Mulligan, 2004)

Os constituintes inorgânicos do solo, isto é, as fases minerais, são resultado do intemperismo físico e químico das rochas aflorantes na superfície da Terra, através de processos de desagregação e de decomposição das rochas. Estes podem ser classificados a partir de diferentes parâmetros:

- Quanto a sua origem, podem ser divididos entre minerais primários, remanescentes diretos da desagregação da rocha originária, ou secundários, resultantes da decomposição da fase primária;
- Quanto à granulometria, podem ser classificados como argila, silte, areia ou cascalho (da fração mais fina à mais grossa, respectivamente);
- Em termos de elementos químicos, pode-se dividir a composição do solo entre elementos maiores, que ocorrem em concentrações acima de 100mg/kg, e elementos traço, de menor concentração (Sposito, 1989).

Dentro do contexto de estudo, será aprofundada a seguir a descrição dos minerais secundários, da fração fina e dos elementos traços do solo.

4.1.3. Minerais secundários e fração fina

Os representantes principais dos minerais secundários são os argilominerais: filossilicatos hidratados que constituem a maior parte da fração fina do solo. Nestes minerais, as substituições catiônicas, principalmente entre Si e Al, geram cargas elétricas negativas. Esta propriedade, combinada à grande área de reação das folhas estruturais de silicatos, resulta em uma forte interação com elementos contaminantes. Introduce-se aqui o termo **Capacidade de Troca Catiônica (CTC)**, que corresponde a uma quantificação dos cátions que são retidos nas partículas do solo.

A tabela abaixo, extraída do artigo de Lange (2012), apresenta valores deste parâmetro para diferentes tipos de argilominerais:

Grupo	Tipo de Camada	Carga Estequiométrica	Fórmula	CTC (mmol _c kg ⁻¹)
Caulinita	1:1	<0.01	[Si ₄]Al ₄ O ₁₀ (OH) ₆	100-150
Ilita	2:1	1,4-2,0	M _x [Si _{6,8} Al _{1,2}]Al ₃ Fe _{0,25} Mg _{0,75} O ₂₀ (OH) ₄	1000-4000
Vermiculita	2:1	1,2-1,8	M _x [Si ₇ Al]Al ₃ Fe _{0,5} Mg _{0,5} O ₂₀ (OH) ₄	10000-15000
Smectita	2:1	0,5-1,2	M _x [Si ₆]Al _{3,2} Fe _{0,2} Mg _{0,6} O ₂₀ (OH) ₄	7000-12000
Clorita	2:1	Variável	(Al(OH) _{2,55}) ₄ [Si _{6,8} Al _{1,2}]Al _{3,4} Mg _{0,6} O ₂₀ (OH) ₄	1000-4000

Tabela 2 – Capacidade de Trocas Catiônicas de grupos de argilominerais. M = cátion monovalente; CTC = Capacidade de Troca Catiônica. Retirado de Lange (2012)

Os grupos formados por uma folha octaédrica e duas tetraédricas (2:1) apresentam maior CTC; além disso, a carga estequiométrica influencia de forma direta os valores, já que o desequilíbrio de carga tende a ser compensado através da incorporação de cátions.

4.1.4. Elementos traço: potenciais contaminantes

Dentre os potenciais contaminantes de solo, os mais críticos são os elementos metálicos. Apesar da sua ocorrência em quantidades traço, geralmente possuem alta toxicidade. Sposito (1989) define a toxicidade dos elementos metálicos em função de 2 parâmetros principais:

1. Potencial iônico (PI): corresponde ao quociente entre a valência de um cátion metálico e o seu raio iônico. Elementos com baixo PI (exemplo: Cd, Cu, Pb, Zn) tendem a ocorrer na forma de cátions livres em soluções aquosas, enquanto os de alto PI formam ligações com oxigênio.
2. Classe (A ou B): elementos da Classe A são pouco polarizáveis e tendem a formar complexos contendo O⁻, de caráter iônico. Elementos da Classe B possuem características opostas, formando ligações covalentes. Em função destas ligações, os elementos da Classe B são sempre potencialmente tóxicos; exemplos: metais pesados como Ag, Cd, Hg, Pb. Existem também elementos que não se enquadram em nenhuma das duas classes, chamados pelo autor de “*borderline*”.

A toxicidade dos elementos metálicos é resultado principal da interação entre o Potencial Iônico e a classe do elemento, conforme o diagrama a seguir:

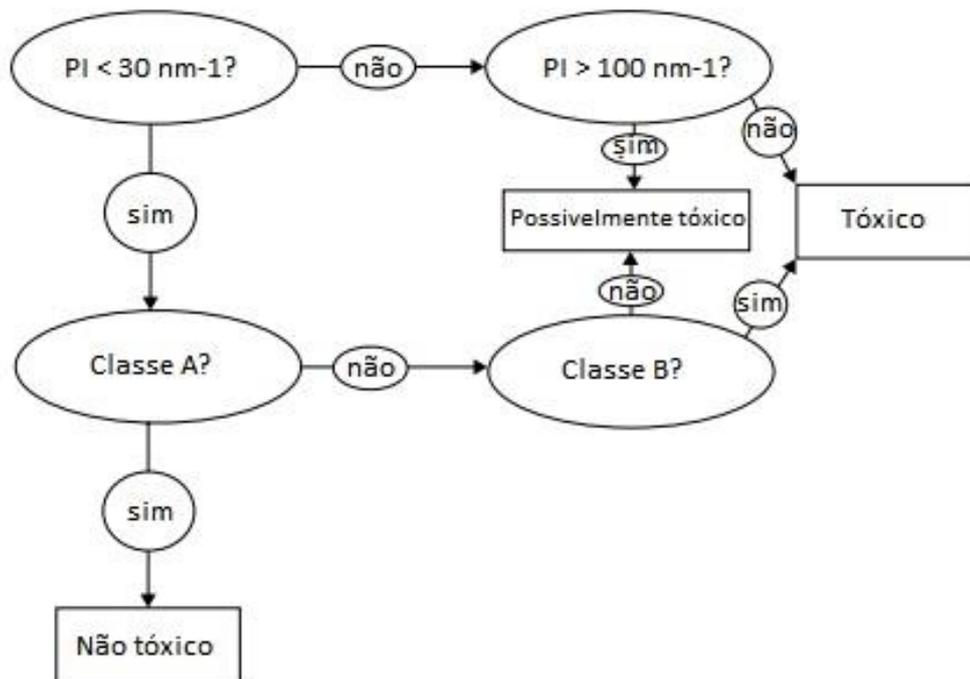


Figura 2 - Toxicidade de elementos. Adaptado de Sposito (1989).

4.1.5. Comportamento individual de elementos de interesse

4.1.5.1. Arsênio

O arsênio (As) é um metal que ocorre no solo e água sob a forma de arsenato (pentavalente – V) e arsenito (trivalente – III). As(III) é a forma mais móvel e solúvel, portanto a mais tóxica. O campo de estabilidade de As(III) envolve baixo pH, baixo potencial redox e alto conteúdo de matéria orgânica, enquanto As(V) é favorecido pelas condições opostas. Ambas as espécies são eficientemente sorvidas por argilominerais, de forma que o arsênio se torna pouco móvel em contato com solos com alto teor de finos (Bradl et al., 2005).

As concentrações antrópicas de As no ambiente são principalmente associadas à combustão de carvão: o elemento se concentra majoritariamente nas cinzas finas provenientes da combustão, e estas se espalham pelo ar. Outra importante fonte antrópica de As são alguns tipos de pesticidas; no entanto mais de 90% do arsênio utilizado para este fim está associado a pesticidas que foram substituídos, nos últimos anos, pelo glifosato (Bradl et al., 2005). Sendo assim, a potencial concentração

antrópica deste elemento está associada predominantemente aos rejeitos das atividades carvoeiras.

O arsênio é considerado um elemento com grande potencial de danos à saúde: a exposição crônica a este elemento está associada a danos nas propriedades bioquímicas dos rins, fígado, pulmão, tecidos cardiovasculares e possui potencial carcinogênico (Yang et al., 2019). Sua intoxicação se dá pela inalação de partículas presentes no ar e também por ingestão (de água contaminada, plantas e animais contaminados).

4.1.5.2. Cromo

O cromo (Cr) é um elemento que ocorre em solos predominantemente na forma trivalente – Cr(III) – mas também existe na forma hexavalente – Cr(VI) – que possui maior toxicidade relativa. Ambas as formas são adsorvidas por óxidos de Fe e Mn e por argilominerais, sendo que a forma Cr(III) é preferencialmente adsorvida, especialmente pelos argilominerais (Bradl et al., 2005). A adsorção de Cr(VI) pelo solo possui forte controle do pH: a adsorção ocorre preferencialmente em ambiente ácido, conforme pode ser observado na imagem abaixo:

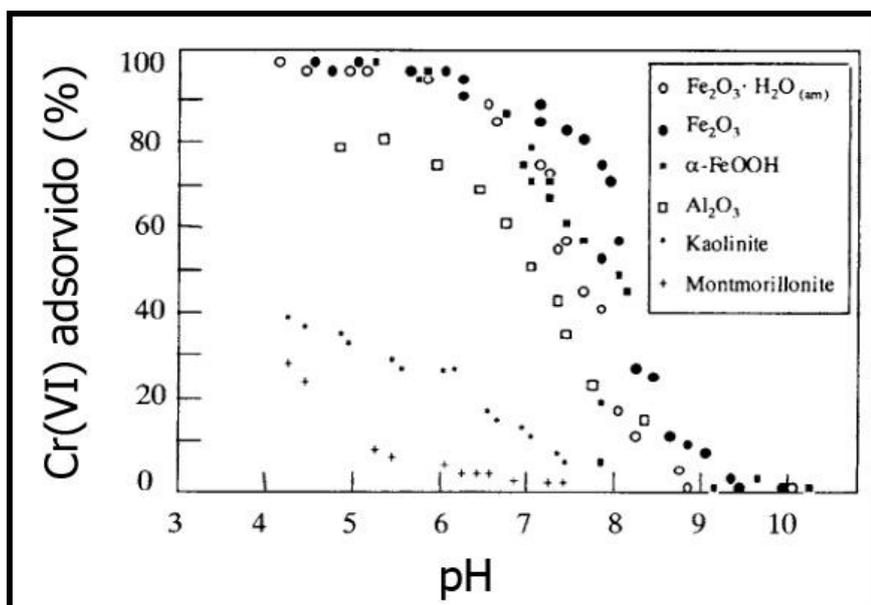


Figura 3 - Adsorção de cromo hexavalente por diferentes materiais (óxidos e argilominerais) em função do pH do solo (adaptado de Bradl et al., 2005)

A queima de carvão é considerada uma importante fonte de contaminação atmosférica por cromo, já que este tende a se concentrar nas cinzas de combustão.

4.1.5.3. Níquel

O níquel (Ni) é um elemento que pode ocorrer, em solos, em diversas formas químicas, dependendo de sua fonte (natural ou antrópica). As principais atividades que geram contaminação antrópica associadas a este elemento são a mineração, lodo de esgoto e queima de óleo combustível e carvão, sendo que esta última é a principal fonte de Ni no ar (Bradl et al., 2005). As espécies resultantes da queima de carvão são de sulfatos e óxidos (European Commission, 2000).

4.1.5.4. Vanádio

O Vanádio (V) é um dos elementos traço mais abundantes em combustíveis fósseis, e a combustão destes corresponde a uma das principais formas de acumulação antrópica do elemento no ambiente (Hope, 1996 apud Duce & Hoffmann, 1976).

Segundo Xiao et al. (2015), a concentração de V no solo tem uma correlação positiva com o teor de óxidos de ferro no solo, isto é, a presença de óxidos de ferro afeta positivamente a adsorção de vanádio no solo. Segundo o mesmo trabalho, a concentração de óxidos de alumínio no solo aparenta gerar o efeito inverso.

4.2. Técnicas de análise

4.2.1. Análise laboratoriais

4.2.1.1. Difratometria de Raios X

A caracterização mineralógica da fração fina (< 2 µm) é realizada utilizando a técnica de difratometria de Raios X (DRX). Esta técnica consiste na análise da reação de um meio – no caso, a amostra – à propagação de uma onda de Raios X.

Quando uma onda atravessa uma região onde há obstáculos cujo tamanho se aproxima do comprimento de onda da radiação, esta onda sofre um espalhamento, chamado de difração: ocorrem, simultaneamente, a reflexão de parte dessa onda e a absorção de parte da energia transportada pela onda, sendo subsequentemente emitida em todas as direções. Sendo assim, a onda original é propagada em direções distintas da inicial. Considerando a existência de mais de um obstáculo em um meio (por exemplo, em uma amostra de solo), as ondas espalhadas por cada obstáculo interagem - fenômeno conhecido como interferência. Esta interferência assume padrões característicos caso exista um padrão periódico de obstáculo no meio. Este padrão é chamado de rede ou grade de difração, e depende da organização das partículas no meio (FONSECA FILHO & LOPES, 2013).

No caso da análise mineralógica, a rede de difração é a estrutura cristalina dos minerais da amostra, composta pelos átomos/moléculas. As condições de difração dependem dos caminhos percorridos pelo feixe de Raios X, que depende dos diversos planos de um cristal e suas distâncias interplanares características.

O caminho realizado pelo feixe é descrito pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta$$

λ = comprimento de onda da radiação

Θ = ângulo complementar ao de incidência

n = ordem de difração

d = distância interplanar (variável a ser determinada)

A análise pelo difratômetro de Raios X gera um difratograma, que permite identificar as estruturas minerais através da análise das distâncias interplanares (**d**), que são características para cada espécie mineral, tornando possível a identificação de cada espécie presente na amostra.

4.2.1.2. Fluorescência de Raios X

Para realizar a caracterização química das amostras, se utiliza a técnica da Fluorescência de Raios X. A técnica consiste em causar excitação nos átomos de uma amostra através da exposição desta a Raios X, gerando transições eletrônicas entre os orbitais internos da eletrosfera destes átomos. O resultado desse processo é a emissão de radiações X, as quais possuem energia específica para cada elemento químico; além disso, a intensidade da radiação permite definir concentrações dos elementos. Desta forma, a técnica permite a discriminação e quantificação dos elementos químicos existentes na amostra de interesse.

4.2.2. Análises de dados

4.2.2.1. Índice de Geoacumulação

O índice de geoacumulação (**I_{geo}**) é um indicador de poluição decorrente da concentração de metais em sedimentos. É estabelecido com base em estudos dos sedimentos do Rio Reno (Müller, 1979).

$$I_{geo} = \log_2 [C_n / (1,5 \times B_n)]$$

C_n = Concentração do elemento n na fração fina (< 2µm)

B_n = *background* geoquímico do elemento no folhelho padrão

Este cálculo gera um valor que é comparado com os valores de referência da tabela abaixo, que divide o grau de poluição em 7 categorias, sendo que o valor mais

baixo é próximo ao valor de *background*, e o valor mais elevado corresponde a aproximadamente 100 vezes o *background*.

Intensidade de poluição	Acumulação no sedimento (cálculo Igeo)	Classe Igeo
Muito fortemente poluído	>5	6
Forte a muito fortemente poluído	4 – 5	5
Fortemente poluído	3 – 4	4
Moderado a fortemente poluído	2 – 3	3
Moderadamente poluído	1 – 2	2
Pouco a moderadamente poluído	0 – 1	1
Praticamente não poluído	< 0	0

Tabela 3 - Índice de Geoacumulação (Igeo) de metais pesados em sedimentos do Rio Reno (FRANZEN, 2001 apud MÜLLER, 1979)

4.2.2.2. Fator de Contaminação

O Fator de Contaminação (FC) é uma ferramenta para estimar a concentração de metais pesados em sedimentos, e é definido como o quociente entre a concentração do metal no sedimento e o seu nível de base natural ou *background* no sedimento.

$$FC = Me_s / NBN_{Me}$$

Me_s = concentração do metal no sedimento

NBN_{Me} = *background* / concentração natural do metal na região de interesse

A classificação, de acordo com os valores de FC, ocorre conforme a seguinte tabela (adaptada de Hakanson et al., 1980):

Fator de contaminação	Classificação da contaminação
FC < 1	Baixa
1 < FC < 3	Moderada
3 < FC < 6	Considerável
FC > 6	Muito alta

Tabela 4 - Fator de Contaminação

4.2.2.3. Fator de Enriquecimento

O Fator de Enriquecimento (FE) é uma equação utilizada para estabelecer valores relativos entre elementos e entre regiões simultaneamente. O modo de utilização consiste na escolha de um elemento pouco móvel e com baixa variação de teores, chamado de **elemento indicador (i)**, e compará-lo com teores de outros elementos (**x**), gerando um quociente. Este cálculo é realizado para a amostra de interesse e também para valores de referência (*background*). A relação entre os 2 valores resulta no FE, conforme a equação abaixo:

$$FE = (mx / mi) / (msx / msi)$$

mx = concentração do elemento x no material considerado

mi = concentração do elemento indicador no material considerado

msx = concentração do elemento x no material de referência

msi = concentração do elemento indicador no material de referência

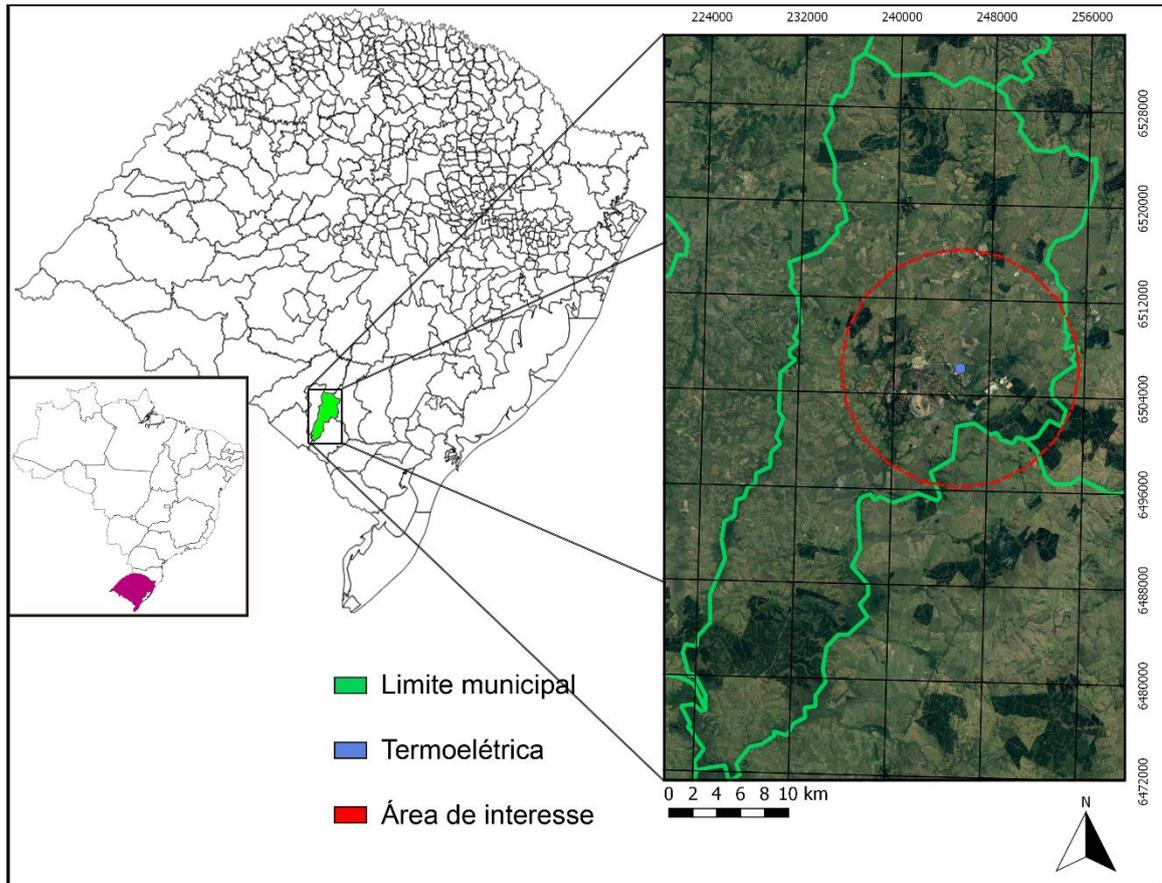
Os valores obtidos são então classificados a partir da seguinte tabela:

Fator de enriquecimento	Categorias
FE < 2	Depleção/enriquecimento mínimo
2 < FE < 5	Enriquecimento moderado
5 < FE < 20	Enriquecimento significativo
20 < FE < 40	Enriquecimento muito alto
FE > 40	Enriquecimento extremamente alto

Tabela 5 - Classificação do FE (adaptado de Salah et al., 2012)

4.3. Área de estudo

O município de Candiota situa-se no sudeste do estado, na microrregião Serras do Sudeste do Rio Grande do Sul. Possui uma área total de 933,834 km² (2015) e 8871 habitantes (2010), 6773 residindo em área rural e 2598 em área urbana. Possui densidade de 9,7 hab/km² (2013). Dados disponibilizados pela Fundação de Economia e Estatística do Rio Grande do Sul.



Mapa 1 - Localização da área de estudo (elaborado pelo autor)

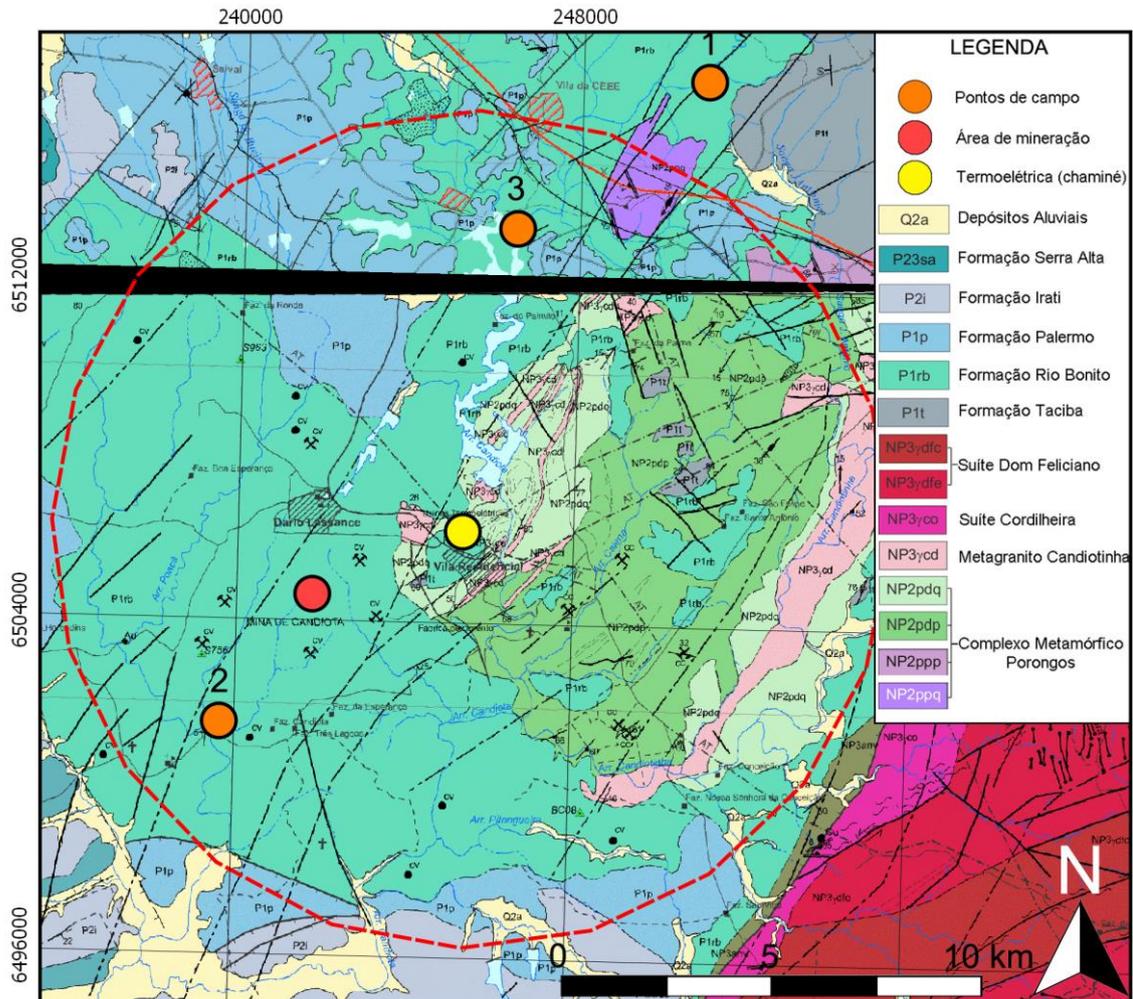
A atividade mineradora da região se iniciou em 1863 através de atividades de garimpo em minas de encosta e margens de cursos d'água. A exploração por parte da Companhia Riograndense de Mineração (CRM), que se dá até os tempos atuais, iniciou em 1961. De acordo com o relatório da CRM, no ano de 2014 a mina operou com uma produção programada de 275.000 t/mês.

O carvão extraído é repassado para a Usina Termoelétrica Presidente Médici, gerenciada pela Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica (CGTEE). Devido a esta atividade, a cidade se tornou um polo de geração de energia.

4.3.1. Geologia Regional

As rochas aflorantes na região são predominantemente pertencentes à Bacia do Paraná, predominando a Formação Rio Bonito, à qual pertencem as camadas de carvão exploradas. Esta, portanto, é o foco da monografia.

Além da Bacia do Paraná, são encontradas pequenas ocorrências de rochas metamórficas: quartzitos do Complexo Metamórfico Porongos e o Metagranito Candiotinha. Estas serão brevemente abordadas a seguir.



Mapa 2 - Mapa geológico da região, com pontos de interesse; mapa realizado a partir da justaposição das folhas Passo do São Diogo, abaixo (CPRM 2018) e Hulha Negra, acima (CPRM, 2017)

4.3.1.1. Complexo Metamórfico Porongos

O Complexo Porongos ocorre na região estudada de maneira bastante limitada, correspondendo à terminação sul do cinturão de metamorfitos que aflora em uma faixa NE-SW de cerca de 170 km de extensão (CPRM, 2018). As rochas do Complexo são cobertas discordantemente por rochas da Bacia do Paraná. Na região há ocorrência de quartzitos desta unidade, aflorantes nos flancos do Complexo, formando cristas.

4.3.1.2. Metagranito Candiotinha

Também ocorre de maneira limitada na região, aflorando próximo aos flancos da estrutura regional que caracteriza o Complexo Porongos. A unidade recebeu esta denominação por Camozzato, Philipp e Chemale em 2013, e é caracterizada por forte milonitização, formando desde proto até ultramilonitos. Apresenta uma matriz fina quartzo-feldspática e porfiroclastos de aegirina e, em menor quantidade, de feldspato.

4.3.1.3. Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná é uma bacia intracratônica que se desenvolveu sobre crosta continental Proterozoica e é preenchida por rochas sedimentares e vulcânicas formadas entre o Ordoviciano e o Cretáceo, recobrendo uma área de 1.100.000 km² de nosso país, além de 100.000 km² de países vizinhos. (Milani & Zalán, 1998; Zalán et al. 1987). Sua evolução se iniciou ao final do ciclo Brasileiro, em contexto tardi a pós orogênico da Plataforma Sul-Americana. Milani et al. (1994) dividem a bacia em seis supersequências, baseando-se em discordâncias regionais. São elas (da base para o topo): Rio Ivai (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Neotriássico), Gondwana III (Jurássico-Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo).

Na área de estudo do projeto ocorrem dois grupos pertencentes à supersequência Gondwana I: grupo Itararé (formação Taciba) e grupo Guatá (formações Rio Bonito e Palermo). Ocorre predominantemente a Formação Rio Bonito.

Grupo Itararé

O registro sedimentar do Grupo Itararé foi descrito por Zalán et al. (1987), França e Potter (1988) e Castro (1999) como tendo sido desenvolvido em ambiente glacial, na interface entre o continente e a plataforma marinha, e corresponde à base de uma sequência sedimentar de idade permo-carbonífera. É caracterizado pela ocorrência de diamictitos com intercalações de arenitos e pelitos, e foi subdividido por França e Potter (1988) nas seguintes formações, da base para o topo: Lagoa Azul, Campo Mourão, Taciba e Aquidauana. As rochas aflorantes na região de estudo são

da formação Taciba, e ocorrem de maneira bastante limitada na área. Tal formação foi descrita como ciclos de arenitos granodecrescentes, com base composta por diamictitos associados à fácies areno-conglomeráticas de degelo, e porções contendo varvitos, constituídas por pelitos intercalados com arenitos médios, de acordo com Assine & Vesely, 2008, e CPRM, 2018.

Grupo Guatá

O Grupo Guatá é composto pelas formações Rio Bonito e Palermo, ambas aflorantes na região estudada.

A Formação Rio Bonito é a principal aflorante na área de estudo e contém as camadas de carvão – dentre elas a Camada Candiota – exploradas pelas atividades de mineração. Seu registro representa uma transição de ambiente fluvial para marinho profundo: a formação é composta por arenitos subarcoseanos médios a grossos com estratificação cruzada acanalada e *lags* de seixos de quartzo, caracterizando a sedimentação fluvial; siltitos e argilitos com camadas de carvão contendo abundância de fragmentos vegetais, que caracterizam ambiente lagunar e paludal; presença de superfícies erosivas com formas sigmóides, lâminas finas de pelitos no interior dos *foresets* de estratificações cruzadas e inversão de estratificação indicam ação de correntes de maré; camadas amalgamadas com estratificação cruzada *hummocky* indicam ambiente plataformal, com aumento gradual de sedimentos pelíticos indicando fácies mais profundas (CPRM, 2018). A Formação Rio Bonito possui idade permiana inferior, mais especificamente entre o Artinskiano e a base do Kunguriano (Castro et al. 1994 e Krebs 2002).

A Formação Palermo é composta por heterolitos: intercalação de arenito muito fino com lâminas de argilito e silito. Tal formação é interpretada como ambiente marinho plataformal raso (*shoreface* inferior), e se sobrepõe à Formação Rio Bonito em contato gradacional (CPRM, 2018).

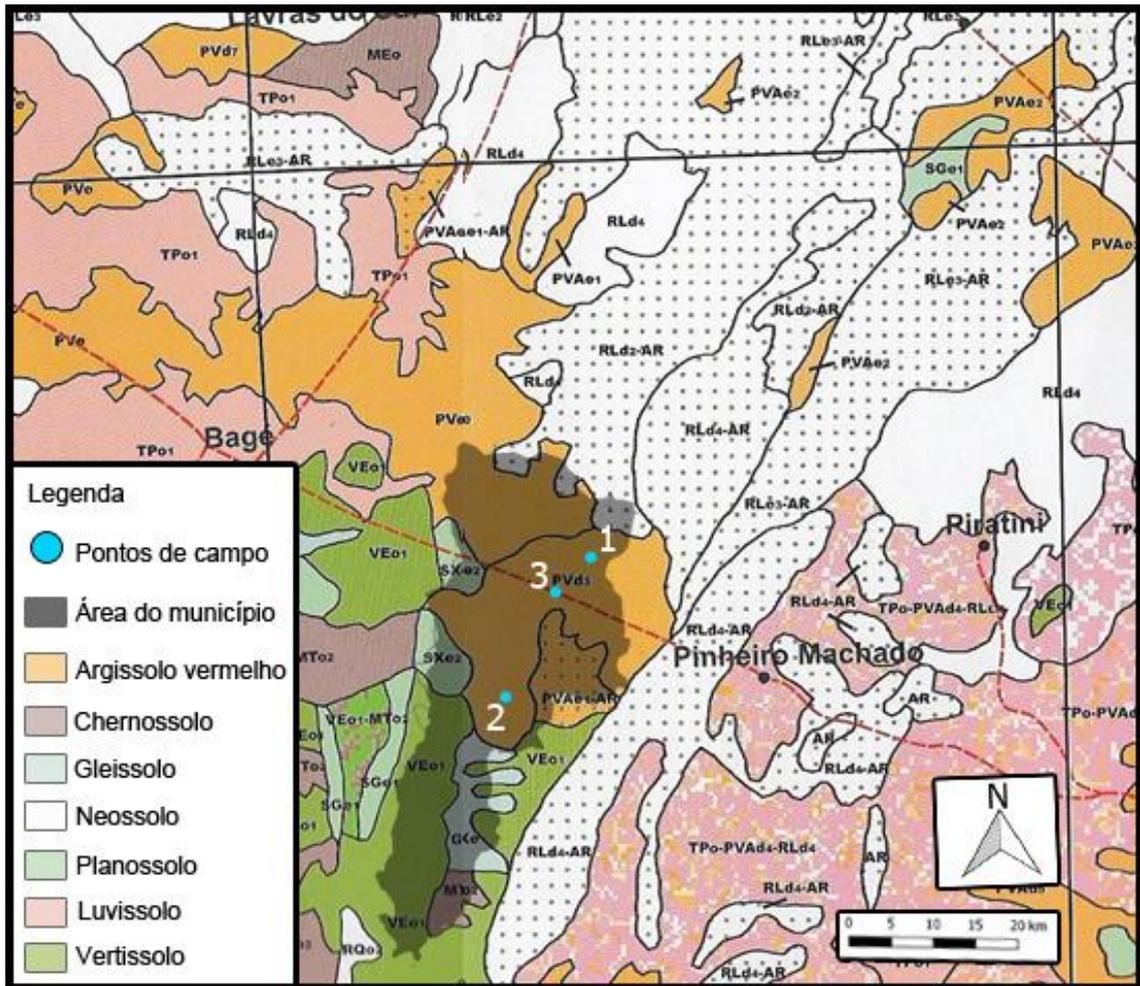
4.3.3. Geomorfologia e solos

Cunha et al. (1998) estudou aspectos fisiográficos e realizou classificações de solos da região de Candiota, dividindo o município em duas áreas principais:

Região norte-nordeste: possui cotas de 200 a 350 m e é formada por um antigo planalto em processo acentuado de dissecação. Ocorrem solos antigos intensamente avermelhados, geralmente de média a baixa fertilidade, bem drenados, com concentração de cascalhos.

Região sul-sudoeste: possuem cotas de 100 a 200 m e são chamados de terras negras: solos que evoluíram no período quaternário, são desenvolvidos a partir de argilitos, siltitos, arenitos finos e carbonatos. Possuem alta fertilidade, são pouco profundos e pouco drenados.

O livro Solos do Rio Grande do Sul (2002), de Streck et al., indica o predomínio de argissolos vermelhos na área de estudo, isto é, a região centro/norte do município de Candiota (Mapa 3). Ocorre especialmente o Argissolo Vermelho Distrófico, tipo de solo avermelhado de textura média a argilosa, com predomínio de argilas com baixa CTC (cauliníticos). Apresenta baixa saturação em bases, portanto baixa fertilidade natural; normalmente são solos de pH ácido. Ocorre também o Argissolos Vermelho-Amarelo Eutrófico, cujas propriedades são similares (alto teor de argila, baixa CTC e pH ácido); em contraste possuem maior fertilidade e coloração mais amarelada (Embrapa, 2006).



Mapa 3 - Solos da região, área do município (sombreada) e pontos de campo (elaborado pelo autor - adaptado de Streck et al. (2002) - Solos do Rio Grande do Sul)

4.3.4. Clima

Dentro dos estudos climáticos da região, é importante para esta monografia apresentar dois fatores principais: as direções preferenciais dos ventos e a pluviosidade. Estes fatores impactam diretamente na dispersão e precipitação das cinzas ejetadas pelo complexo termoeletrico, como consequência à queima do carvão.

Os dados apresentados a seguir são registros históricos da Estação Meteorológica de Bagé, que monitora o clima da região ininterruptamente desde 1961. Os dados estão disponibilizados no site do INMET (Instituto Nacional de Meteorologia).

O município de Candiota apresenta pluviosidade anual de cerca de 1467 mm, com chuvas bem distribuídas ao longo do ano, isto é, não apresenta estação seca ou chuvosa.

Quanto à temperatura, em média varia de 12°C, no inverno, a 24°C, no verão. São registrados, no entanto, picos de -5°C no inverno e até 40°C no verão. A umidade relativa média da região varia entre 73% (verão) e 83% (inverno) (CPRM, 2018).

Mês	Precipitação total média (mm)	Temperatura média (°C)
Janeiro	114,60	23,84
Fevereiro	100,25	23,19
Março	111,75	21,39
Abril	200,75	18,08
Mai	137,33	14,81
Junho	82,57	12,34
Julho	152,60	12,11
Agosto	100,17	13,33
Setembro	131,63	15,06
Outubro	123,00	17,61
Novembro	107,50	20,10
Dezembro	104,43	22,73

Tabela 6 - Precipitação e temperatura médias anuais da região; dados: INMET (1961-2019)

Na tabela a seguir são apresentadas medições diárias da direção de ventos predominante na região. Pode-se observar que a direção predominante de captação é a NE, isto é, os ventos sopram no sentido sudoeste; SE é a direção secundária, seguida pelas direções E e SW.

Direção dos ventos	Número de medições	Porcentagem relativa (%)
N	4243	7,83
NE	12497	23,05
E	5634	10,39
SE	8585	15,84
S	3671	6,77
SW	5609	10,35
W	2031	3,75
NW	4963	9,16
Calmo	6968	12,85

Tabela 7 - Direções preferenciais dos ventos da região; dados: INMET (1961-2019); tabela adaptada do projeto do colega de pesquisa João Ilha

4.3.5. Caracterização do carvão e cinzas de combustão

A camada de carvão Candiota ocorre como parte da formação Rio Bonito, tendo sido formada na fase de Tratos de Sistemas Transgressivo, estágio no qual ocorreu a formação das turfeiras que forneceram a matéria orgânica para formação do carvão.

A jazida de carvão possui uma área de cerca de 2.000 km² com uma reserva de aproximadamente 12 bilhões de toneladas, o que corresponde a 38% da quantidade deste recurso no Brasil. Sendo assim, é considerada a mais importante área de carvão do país (Aboarrage & Lopes, 1986; Gomes et al., 1998, Rodrigues, 2013). No entanto, devido à pobreza energética e ao alto teor de impurezas, não há interesse de beneficiamento e/ou transporte do carvão: a viabilidade econômica de exploração se dá em função do processo de queima direta na usina termelétrica próxima à mina (ANEEL, 2008).

A análise composicional do carvão foi realizada por Pires et al. (2001), e está discriminada nas tabelas a seguir:

Análise Imediata (%)		Conteúdo Mineral (%)	
Umidade	16,40	Quartzo	30,9
Cinzas	23,10	Caulinita	16,0
Matéria Volátil	27,22	Ilita	2,0
Carbono Fixo	27,22	K-Feldspato	0,5
Poder Calorífico Superior (MJ kg ⁻¹)	14,32	Calcita	0,0
Teor de enxofre	0,96	Pirita	0,3

Tabela 8 - Análise imediata e mineralógica do carvão Candiota. Retirado de Pires et al. (2001)

	Carvão (%)	Cinza Leve (%)	Cinza Pesada (%)
SiO ₂	70,60	56,70	58,90
Al ₂ O ₃	24,30	38,40	36,00
Fe ₂ O ₃	2,85	2,50	2,40
CaO	0,67	1,10	1,30
MgO	0,19	0,20	0,20
Na ₂ O	0,03	0,00	0,00
K ₂ O	0,50	0,60	0,60
P ₂ O ₅	0,01	0,00	0,00
TiO ₂	0,83	0,50	0,60
MnO	0,00	0,00	0,00
SO ₃	4,74	0,20	0,00
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,9	1,5	1,6

Tabela 9 - Constituintes principais do carvão e das cinzas, expresso na forma de óxidos em base seca. Retirado de Pires et al. (2001)

Pires et al. (2001) quantifica a concentração de elementos traço no carvão de Candiota, nas cinzas leves e nas cinzas pesadas. Tais valores são comparados com análises de outras jazidas, sendo identificados 46 elementos com teores dentro da gama normal e 7 elementos que apresentam teores superiores ao normal, a saber: Ta, Cs, Gd, Dy, Yb, Er e Rb; destaque para Ta, que aparece em concentração 7 vezes maior que os padrões. Também é analisada a volatilidade de cada elemento, o que

permite caracterizar os constituintes que se segregam na fração grossa e fina (Pires et al., 2001):

- Enriquecimento nas cinzas leves (voláteis): As, B, Bi, Cd, Ga, Ge, Mo, Pb, S, Sb, Sn, Tl, Zn.
- Intermediários: Ca, Co, Fe, Lu, Mg, Mn, Ni, P, Ta, Th, Ti, Tm, U, Zr.
- Enriquecimento nas cinzas pesadas (não-voláteis): Al, Ba, Be, Ce, Cr, Cs, Dy, Er, Gd, Hf, Ho, K, La, Li, Na, Nd, Pr, Rb, Sm, Sr, Tb, W, Y, Yb.

Além disso, o mesmo trabalho analisa o fracionamento de elementos em 7 frações granulométricas dentro das cinzas leves (<63 um), apresentando os seguintes resultados:

- Fraca segregação: Ca, Mg, Sr, Y, Nb, Gd
- Moderada segregação: Na, Hf, Ho, Cs, Ga, Sm, V, Th, Sn, U, Cr, Cu
- Forte segregação: As, Bi, Ge, Mo, Ni, Pb, Tl, W, Zn

4.3.6. Ocorrência de drenagens ácidas na região

Drenagem ácida de mina (DAM) é uma consequência grave das atividades de mineração de carvão, e é gerada principalmente pela oxidação de minerais sulfetados, resultando em drenagens com pH baixo e conseqüentemente alta capacidade de mobilização de metais e metaloides. Os principais sulfetos que podem produzir drenagem ácida são a pirita (FeS_2), arsenopirita (FeAsS), calcopirita (CuFeS_2) e calcocita (Cu_2S) (Campaner & Luis-Silva, 2009). A oxidação de pirita nos rejeitos da mina Candiota é um processo visível: as pilhas de rejeito estão constantemente expelindo gases sulfetados oriundos desta reação química.

Os principais corpos d'água do município de Candiota são o Arroio Candiota e o Arroio Poacá. Ambos contém afluentes próximos ou em contato com as áreas de mineração do município, especialmente o Arroio Poacá, que possui contribuição de afluentes que passam diretamente pelas áreas de rejeito da mineração.

A tabela a seguir é um compilado de trabalhos que realizaram análises de pH destes dois arroios, e indica a ocorrência de drenagens ácidas no Arroio Poacá.

Autores	Valores de pH	
	Arroio Poacá	Arroio Candiota
Fiedler & Solari, 1988	3.1 – 3.6	Sem medição
Cientec, 1990	3.4 – 4.0	7.0
Streck <i>et al.</i> , 1999	4 – 6	6 – 7
Hoffmann, 2003	3.8 – 6.7	6.0 – 6.8
Oliz <i>et al.</i> , 2014	Sem medição	6.0 – 7.0
Fernandes, 2017	3.4 – 7.4	6.0 – 8.0

Tabela 10 - Valores de pH dos arroios Poacá e Candiota; contribuição do colega de pesquisa João Ilha

Quanto ao potencial de mobilização de metais pesados por estas drenagens, Soares et al. (1997) realizaram um estudo experimental de modelamento da mobilização de metais em colunas de solo. Nas colunas foram utilizados sedimentos e rejeitos de mineração, ambos oriundos da área de mineração em Candiota. Foi concluído que existe mobilização de metais pesados e que o processo possui potencial de contaminação das drenagens da região.

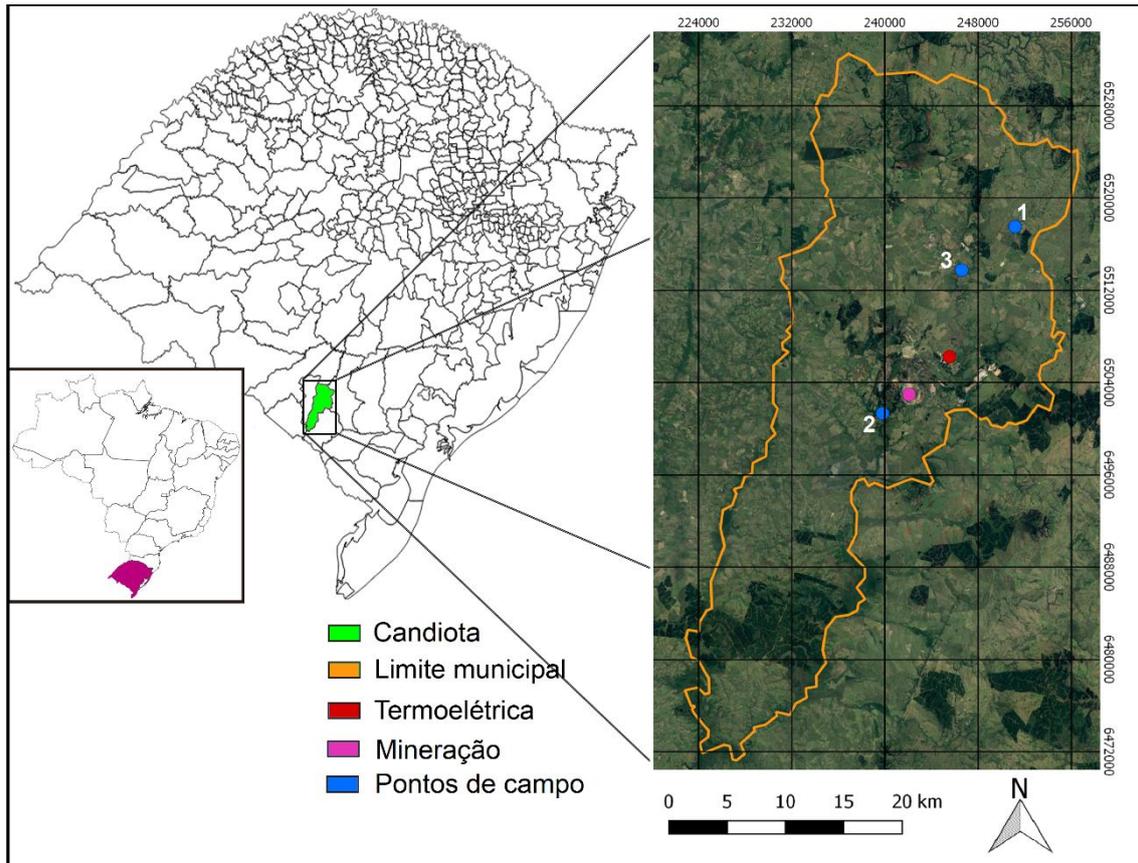
5. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as atividades de coleta de solo e de processamento de amostras, bem como as técnicas analíticas utilizadas.

5.1. Etapa de campo

A etapa de campo teve duas subetapas principais: o reconhecimento regional e a descrição e coleta de solo.

A primeira subetapa, ocorrida nos 2 primeiros dias de campo, teve como objetivo principal a escolha efetiva dos pontos de amostragem, a partir da visita a regiões previamente escolhidas à distância com o auxílio de mapas. A partir desta atividade foram definidos 3 perfis de solo para execução do trabalho: um perfil próximo às principais áreas de mineração, sob influência das atividades desta; um perfil próximo da termoelétrica, mas longe da área de mineração; um perfil distante tanto da mina quanto da termoelétrica, o qual supõe-se não haver influência das atividades carvoeiras. O mapa a seguir mostra a localização destes 3 perfis, a localização da termoelétrica e a da principal área de mineração.



Mapa 4 - Pontos de campo e áreas de interesse (elaborado pelo autor); a linha laranja corresponde aos limites do município de Candiota

A segunda subetapa foi dedicada à descrição dos perfis definidos e à coleta de amostras. O processo de coleta se deu através de desbaste vertical do perfil de solo, com auxílio de pás; da identificação e descrição dos componentes do solo e suas variações texturais e, em função disto, estipulação do número de amostras a serem coletadas; coleta de solo de cada horizonte identificado com auxílio de pás e armazenamento em potes de polipropileno, para análises químicas e mineralógicas, e sacos plásticos, para determinação granulométrica.

A primeira amostragem (Perfil 1) foi realizada em área de nascente das drenagens, situada a N-NE do município de Candiota. Tal ponto foi escolhido com a finalidade de se obter dados composicionais mais próximos dos naturais da região, isto é, ausentes de contribuições antrópicas.

A coleta ocorreu dentro de propriedade Fazenda Barro Vermelho, em perfil de solo adjacente ao Rio Sanga Funda, próximo à área de nascente do mesmo.

O perfil analisado foi possivelmente formado a partir de inundações da região em momentos de cheia do rio, hipótese evidenciada pela presença de conglomerados e pela existência de depósitos de cascalho nas margens; sendo assim, o solo é

caracterizado como transportado. Apesar de não preservar as características texturais e estruturais da rocha fonte, supõe-se que a composição do solo reflita a composição natural da região, tendo sido definido como potencial ponto de controle (*background*). O perfil foi subdividido em 5, de acordo com variações de cor e textura, de modo que foram coletadas 5 amostras de solo (Figura 5).



Figura 4 – Ponto de coleta do primeiro perfil, em área hipotetizada como livre de contaminação antrópica por carvão



Figura 5 - Perfil 1 com as 5 subdivisões realizadas (à direita a denominação das amostras coletadas); a trena mostra espessura de 1,40m

O segundo ponto de coleta (Perfil 2) foi escolhido em função de sua proximidade ao Arroio Poacá, que percorre áreas adjacentes a regiões de mineração de carvão. O ponto está à jusante destas áreas e também está na área sudoeste do município, área predominante de dispersão dos ventos da região (contendo cinzas leves da termoelétrica). Nas proximidades deste perfil podem ser encontradas drenagens ácidas do Arroio Poacá (Figura 8). Sendo assim, foi considerado um ponto com potencial de contaminação do solo. Foram coletadas 3 amostras deste perfil, de acordo com suas variações de horizonte (Figura 7).



Figura 6 – Ponto de coleta do segundo perfil de solo, que representa uma área com possível contaminação por atividade carvoeira

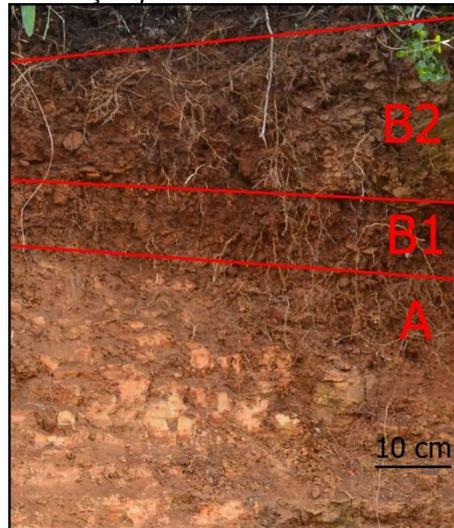


Figura 7 - Perfil 2 com as 3 subdivisões realizadas e marcação das amostras coletadas à direita



Figura 8 - Arroio Poacá: drenagem ácida

O terceiro perfil de solo escolhido está situado em região à montante das atividades antrópicas; possui uma evolução pedogenética *in situ*, de forma a preservar características da rocha fonte (Fm. Rio Bonito). O perfil também está acima de uma camada de carvão, de forma que dados deste ponto podem ser comparados, do ponto de vista geoquímico, com dados já existentes das camadas de carvão da região. Além disso, o ponto pode potencialmente ser um segundo ponto de controle (*background*). Deste perfil foram coletadas 2 amostras (Figura 10).



Figura 9 - Terceiro ponto de trabalho: perfil de solo sob potencial influência das emissões atmosféricas da termoeletrica

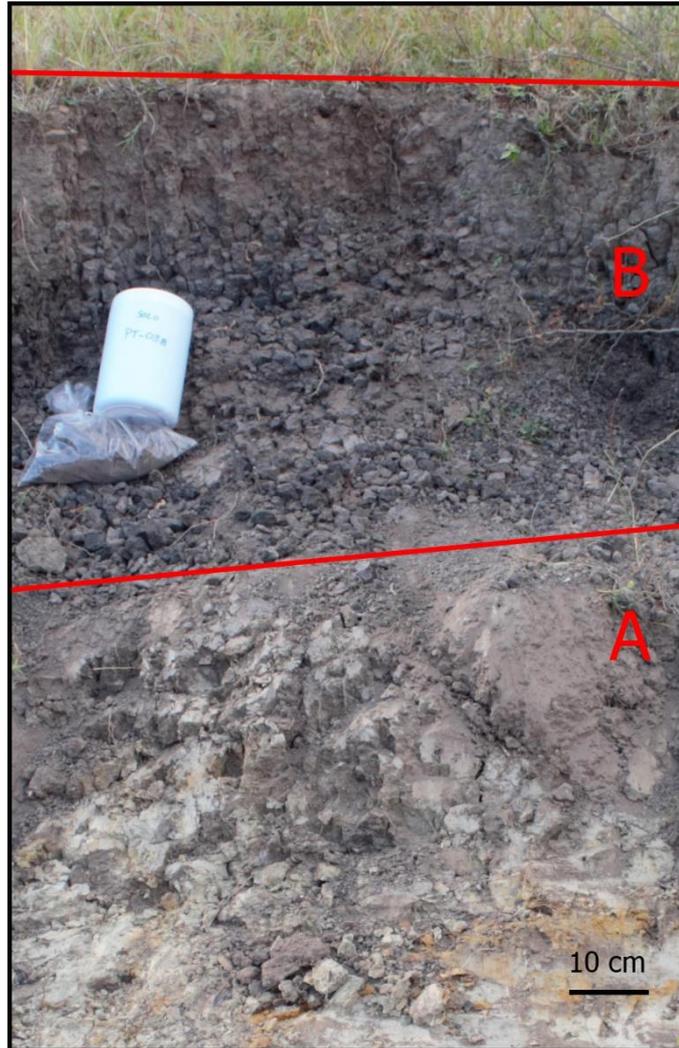


Figura 10 - Perfil 3 com as duas subdivisões realizadas (à direita, marcação das amostras coletadas)



Figura 11 - Terceiro perfil de solo: abaixo das camadas B e A do terceiro perfil encontra-se a camada de carvão

5.2. Processamento de amostras

5.2.1. Classificação textural

A classificação granulométrica permite a obtenção da proporção relativa de cada tamanho de grão de uma amostra, subdividindo-a em até 11 partes. A classificação foi realizada no Centro de Estudos de Geologia Costeira e Oceânica (CECO), com auxílio do técnico Gilberto Silveira dos Santos.

O processo consiste na divisão da amostra nas diferentes classes texturais, de acordo com a classificação de Shepard, através das etapas laboratoriais descritas a seguir.

As amostras foram cominuidas com auxílio de cadinho, de forma a desagregar os torrões em seguida sendo encaminhadas para secagem em forno por 24h, com temperatura inicial de 60°C, reduzida para 40°C após cerca de 4 horas.

Após a secagem, o material foi quarteado e colocado em copos de becker de 200 ml, sendo então realizada a pesagem inicial da amostra com auxílio de balança de precisão de 0,0001g.

A etapa seguinte consistiu na separação da fração fina, através de processo de peneiramento. Foi utilizada peneira de 0,062 mm e a separação ocorreu com a utilização de água destilada. A fração passante na peneira foi armazenada em provetas de 1 litro, de forma que a quantidade de água completasse inteiramente sua capacidade volumétrica. A fração retida na peneira foi colocada de volta nos copos de becker de 200 ml; esta foi então secada em estufa a 105 °C. As figuras 12 e 13, a seguir, ilustram algumas das etapas de separação granulométrica realizadas para obtenção da classificação textural.



Figura 12 - Cominuição de sedimentos (à esquerda) e filtração em peneira de 0,062mm (à direita)

Os sedimentos grossos foram então segregados em diferentes classes granulométricas, com auxílio de 7 peneiras de tamanhos distintos, a saber: 4mm, 2mm, 1mm, 0,5mm, 0,25mm, 0,125mm e 0,062mm; a parcela retida em cada peneira foi pesada.

A quantificação dos finos em solução nas provetas foi realizada pelo método de pipetagem. Foi adicionado pirofosfato de sódio nas soluções, com objetivo de se evitar o processo de floculação, ocorrendo em seguida agitação da solução e aguardo da decantação das partículas de tamanho silte. O tempo de decantação é definido a partir da Lei de Stokes, expressa através da equação abaixo:

$$v = \frac{d^2 \times g \times (\rho_s - \rho_f)}{18 \times \eta}$$

d = diâmetro da partícula

v = velocidade relativa entre a partícula e o fluido

g = aceleração da gravidade

ρ_s = densidade da partícula

ρ_f = densidade do líquido

η = número de Reynolds (constante)

A equação de Stokes pressupõe que todas as partículas sejam perfeitamente esféricas, que a suspensão é suficientemente diluída de modo que as partículas não interajam entre elas e que o fluxo é laminar. A partir desta lei e destas ponderações,

é possível estimar o tempo de decantação de partículas de tamanho específico, de forma que se pode definir o tempo aproximado para decantação das partículas de silte, mas não de tamanho argila. Desta forma, foi definido o tempo de 2h03min para decantação total das partículas de silte a uma altura de 10cm a partir da superfície da solução. Após este intervalo de tempo, foi retirada, com auxílio de uma pipeta de Andersen, uma amostra de 20mL de solução na altura já explicitada.

As amostras foram colocadas em copos de Becker e levadas para secagem em forno por 24h, também com temperatura inicial de 60°C, reduzida para 40°C após cerca de 4 horas. Após a secagem total do material, este foi pesado e o valor obtido foi multiplicado por 50, já que representa 2% da quantidade total de argila da amostra (20mL em solução, de um total de 1L).



Figura 13 - Pesagem (esquerda) e secagem de finos (direita)

A quantificação do teor de silte de cada amostra é definida matematicamente pela subtração do peso total pelo peso de cada uma das outras classes granulométricas.

O cálculo de teores foi realizado com auxílio do programa Panicom, utilizado pelo CECO para tal finalidade. Os dados foram compilados e são apresentados na Tabela 20, na seção de anexos (seção 11.1).

5.2.2. Classificação química e mineralógica

A classificação das amostras é realizada utilizando as técnicas de difratometria de Raios X e fluorescência de Raios X, cujos princípios já foram apresentados na seção 4 desta monografia.

A preparação de amostras consiste na obtenção de pó de rocha a partir das amostras de solo coletadas. As etapas realizadas são as seguintes: secagem das amostras em forno a 40°C por, no mínimo, 48h; quarteamento das mesmas; cominuição em cadinho de ágata; peneiramento em peneira 270 mesh; as frações mais grossas passam novamente pelo processo de cominuição até que todo o material passe pela peneira (Figura 14).

Após a preparação de pó de rocha, as amostras foram encaminhadas para laminação no Laboratório de Difratometria de Raios X (LDRX). Para cada amostra são realizadas 4 análises: 1 de rocha total e 3 de argilominerais (fração fina), sendo necessárias 3 lâminas para cada amostra, 1 para rocha total e 2 para fração fina.

As lâminas de rocha total são confeccionadas introduzindo o pó de rocha diretamente em recipiente adequado para análise.

Para a confecção das lâminas de argilominerais, o pó de rocha foi diluído em água deionizada, colocado em garrafas PET de 500ml e agitado em orbitador durante 1h; após o processo a solução mantida em repouso por 24h, para permitir a decantação dos sedimentos. A água da solução foi então retirada e o volume da garrafa foi enchido novamente com água deionizada, passando pelo mesmo processo mais uma vez. Este processo possibilita a remoção de eletrólitos da solução, de forma a evitar o processo de floculação. Após a terceira troca de água são introduzidos também cerca de 10mL de solução defloculante hexametáfosfato de sódio 34,5g/L + carbonato de sódio 7,94 g/L. As amostras são então colocadas novamente no orbitador, desta vez por 24h; as soluções são então encaminhadas a uma sonda de vibração ultrassônica, onde as amostras são submetidas a uma ressonância de 20kHz durante cerca de 6 minutos.

O material é então mantido em repouso até que ocorra a decantação da fração de granulometria silte e maior, de forma que os argilominerais ainda estejam em solução. O tempo de repouso é definido à partir da Lei de Stokes de decantação, dependente da temperatura ambiente. Foi utilizado o tempo de 1h 20min, correspondente à temperatura de 21°C.

A solução não decantada é então retirada com auxílio de pipeta e o material é colocado em lâminas para análise.

As lâminas são analisadas utilizando um Difratorômetro de Raios X, disponível no LDRX (modelo Siemens D5000).



Figura 14 - Preparação de amostras para análise por DRX e FRX.

Para realização das análises de fluorescência foram confeccionados 2 tipos de amostra: pastilhas fundidas para quantificação dos elementos maiores, e pastilhas prensadas para quantificação dos elementos traço.

A preparação das pastilhas fundidas consiste na pesagem de 1g de amostra de solo moída e seca + 6g de fundente Tetraborato de Lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$); a mistura é encaminhada para a máquina fusora Eagon 2 (disponível no Laboratório de Análise de Rochas), onde o material, junto com a pastilha desmoldante (NH_4I), é colocado em um cadinho de platina e levado à fornalha, onde é fundido a 1050°C durante 12 minutos. Após o resfriamento, tem-se a formação de uma pastilha, que é analisada no espectrômetro de Raios X (modelo Rigaku RIX2000, também disponível no Laboratório de Análise de Rochas).

Para preparação das pastilhas prensadas, são pesados 5g de amostra de solo moída e seca + 1g de H_3BO_3 . O material é então encaminhado para prensagem na prensa Herzog, onde é prensado sobre uma base de H_3BO_3 durante 3 minutos a 40kN. O material é então encaminhado para análise no espectrômetro já citado.

6. RESULTADOS

6.1. Análise granulométrica

As análises de distribuição granulométrica estão dispostas à seguir por ponto de campo.

Os resultados estão classificados de acordo com a classificação textural de Shepard (tabela vertical), teores percentuais de cada fração (diagramas em *pizza*) e classificação textural de Krumbhein (figuras 16, 18 e 20); os dados foram classificados segundo a tabela abaixo (adaptada de Hendrick et al., 2013).

Tamanho de grão (mm)	Escala <i>phi</i>	Classificação
>256	-8	Matacão
>64 – 256	-6	Bloco
>4 – 64	-2	Seixo
>2 – 4	-1	Grânulo
>1 – 2	0	Areia muito grossa
>0.5 – 1	1	Areia grossa
>0.25 – 0.5	2	Areia média
>0.125 – 0.25	3	Areia fina
>0.0039 – 0.125	4	Areia muito fina
>0.0039 – 0.0625	>4 – 8	Silte
<0.0039	>8	Argila

Tabela 11 - Classificações texturais por tamanho de grão; adaptada de Hendrick et al., 2013.

6.1.1. Perfil 1

O primeiro perfil de solo apresenta, à exceção de B, predomínio da fração areia; em B há predomínio de fração fina. No geral as amostras apresentam teores elevados de areia e silte, com teor considerável de argila e teores menores da fração grossa (areia grossa e superior).

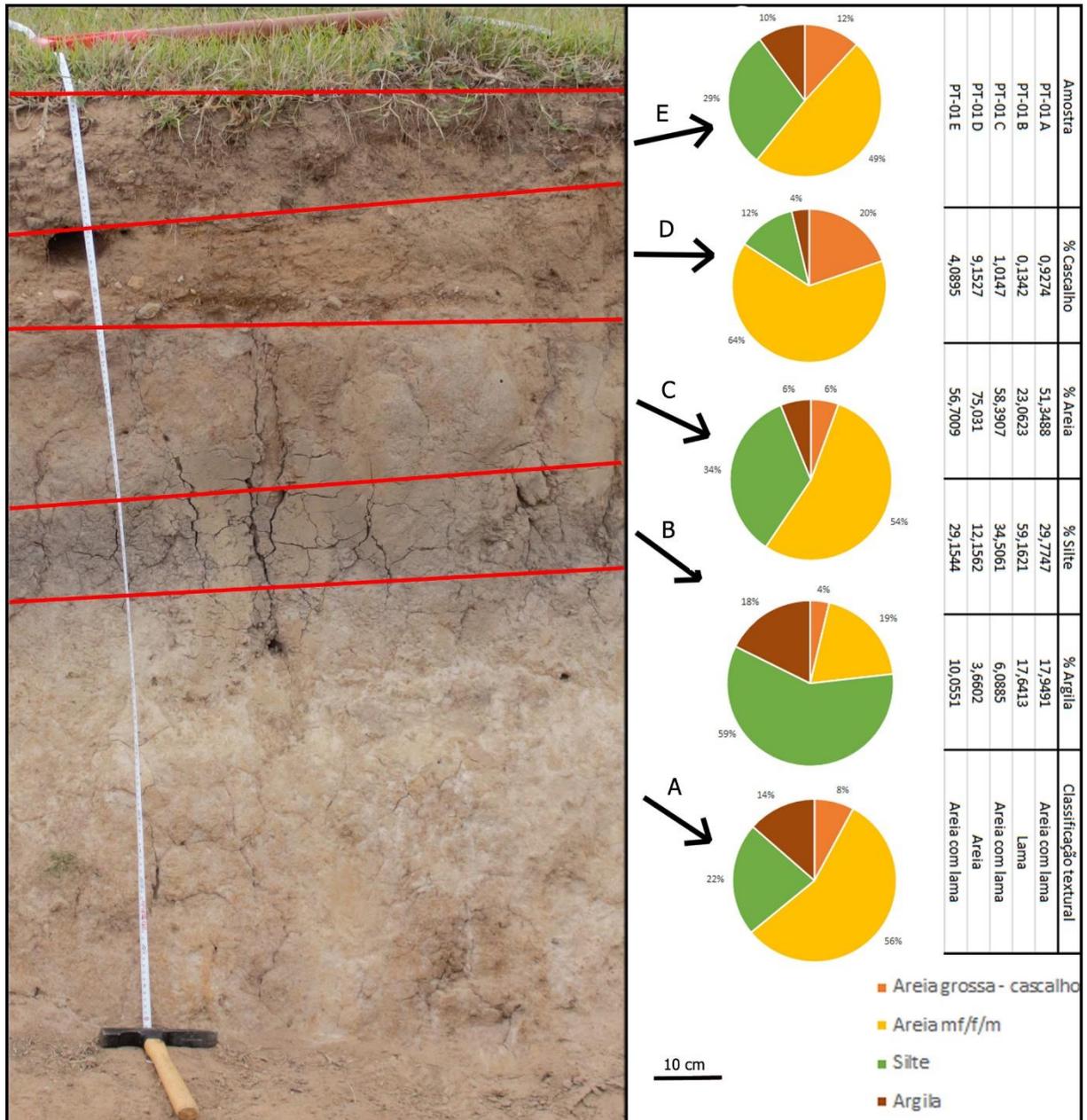


Figura 15 - Perfil 1: Análise granulométrica

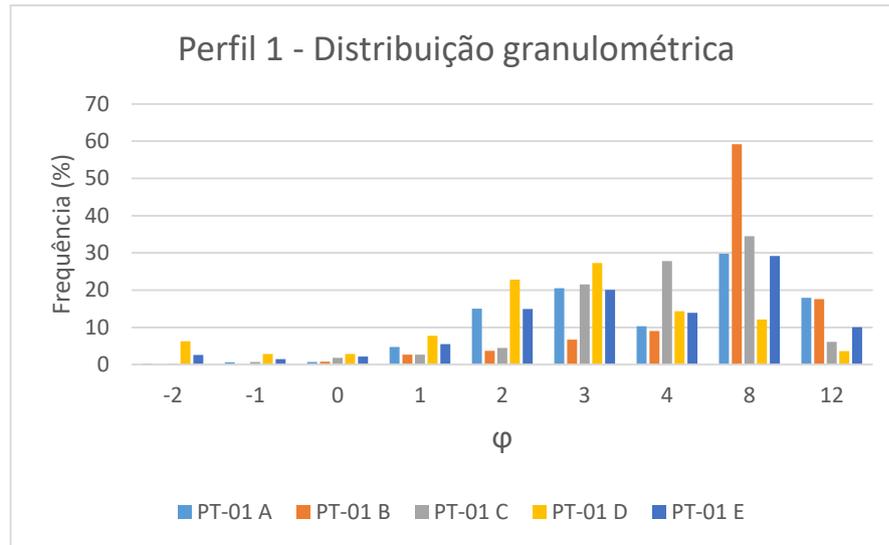


Figura 16 - Perfil 1: Distribuição em escala phi; os pontos PT-01A e PT-01B correspondem aos níveis do Perfil 1 com maior quantidade de argilas

6.1.2. Perfil 2

Neste perfil há um predomínio de finos em A e em B1, nos 2 casos compondo cerca de dois terços do total; no restante ocorre predomínio de areia, com baixos teores de grãos grossos. Já em B2 há um predomínio de fração grossa de acordo com análises iniciais de granulometria; no entanto foi observada a presença de estruturas bem consolidadas de compactação de finos, de forma que esta aparente classificação reflete a alta consolidação do material, que, todavia, é composto predominantemente por fração fina, assim como as amostras inferiores do perfil.

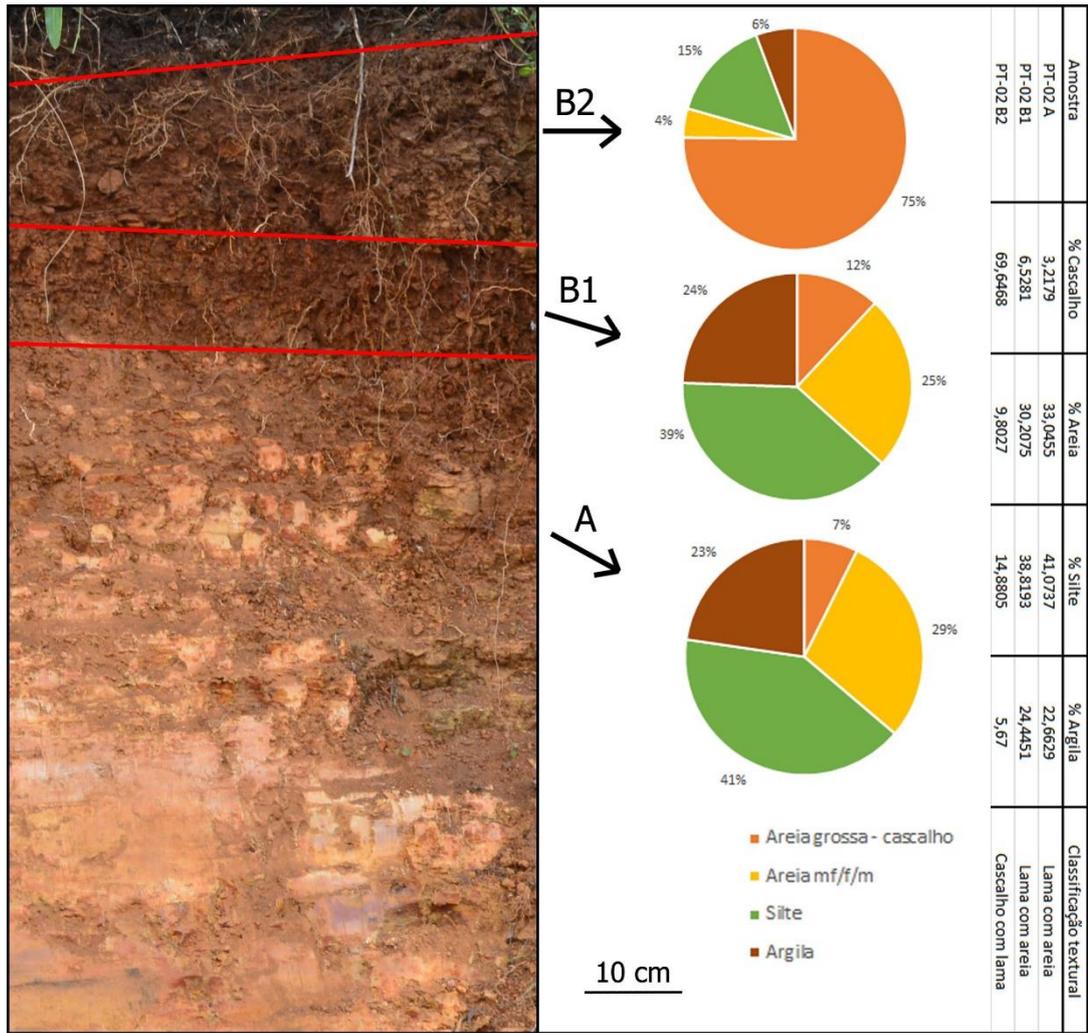


Figura 17 - Perfil 2: Análise granulométrica

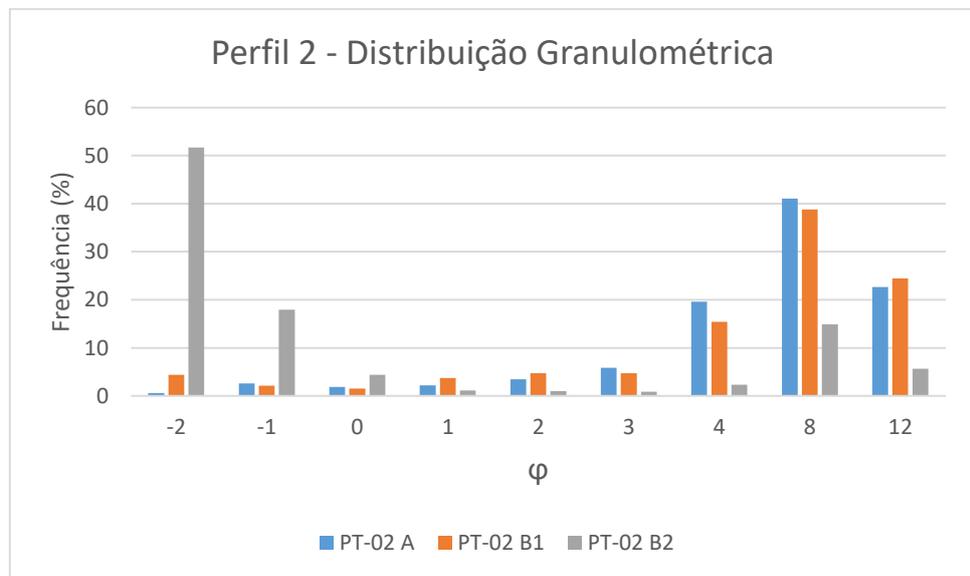


Figura 18 – Perfil 2: distribuição em escala phi

6.1.3. Perfil 3

O terceiro perfil estudado apresenta os maiores teores de material fino: na região inferior compõe mais de 90% do material; na amostra superior, 75%. Ao considerar-se apenas a fração argila, a amostra B possui os maiores teores, com 38%. Já dentre as frações mais grossas, predomina material de tamanho areia grossa e superior.

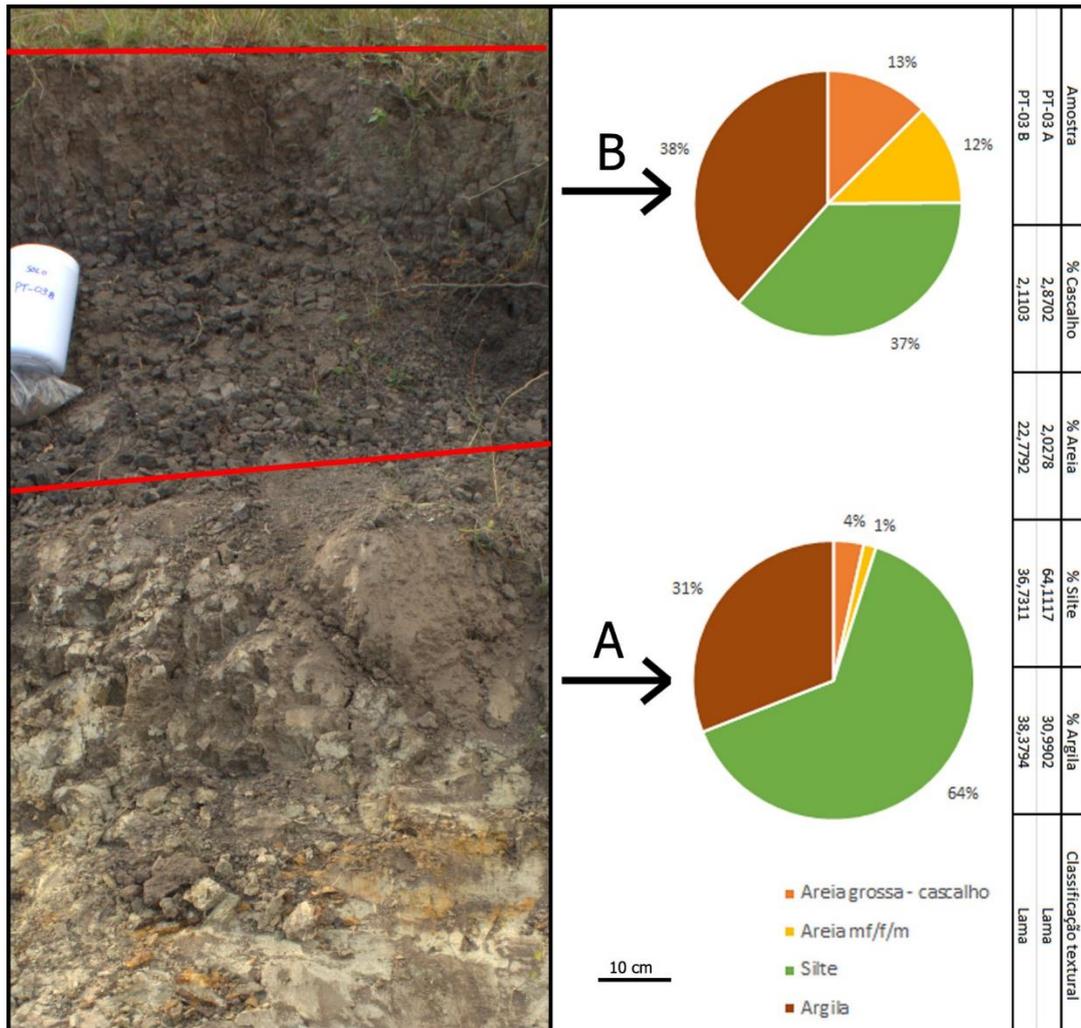


Figura 19 - Perfil 3: Análise granulométrica

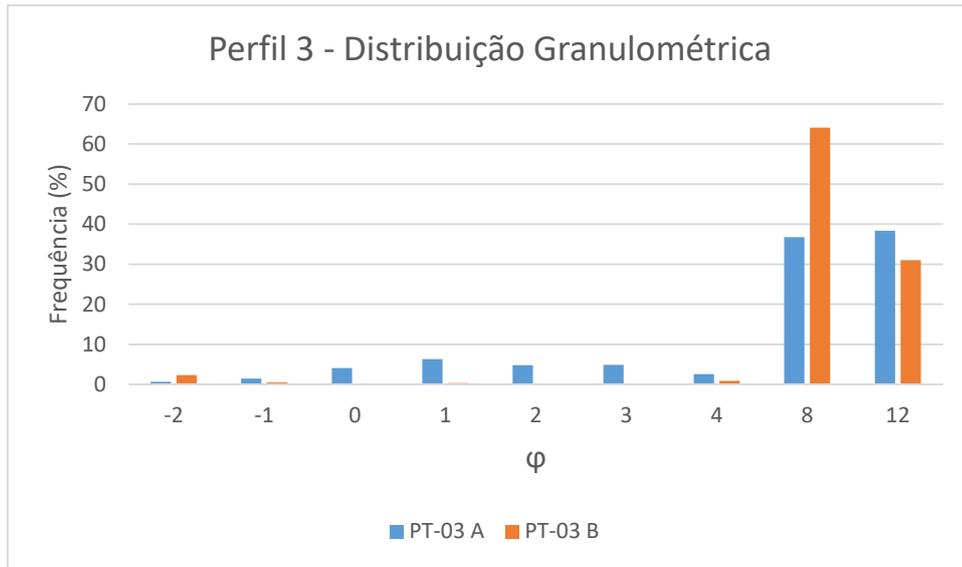


Figura 20 - Perfil 3: distribuição em escala phi

6.2. Difratometria de Raios X

A seguir são apresentados os dados de Difratometria de Raios X das 10 amostras coletadas, dispostas em gráficos por ponto de campo. Primeiramente serão apresentados os resultados de pó total analisados, a fim de se caracterizar genericamente a mineralogia de cada amostra e região.

Em seguida serão apresentados dados da fração fina (menor que $2\mu\text{m}$) de 3 tipos: orientada natural, tratada com etilenoglicol e calcinada a 550°C . A comparação entre os 3 tipos de análise permite a discriminação dos argilominerais do solo.

6.2.1. DRX de pó total

6.2.1.1. Perfil 1

Os difratogramas gerados a partir da análise de pó total do perfil 1 indicam a presença de quartzo, feldspatos e caulinita em todas as amostras do perfil. Montmorillonita aparece com pico mais pronunciado na amostra A, fracamente em B e C, e muito fracamente em E; não aparece em D.

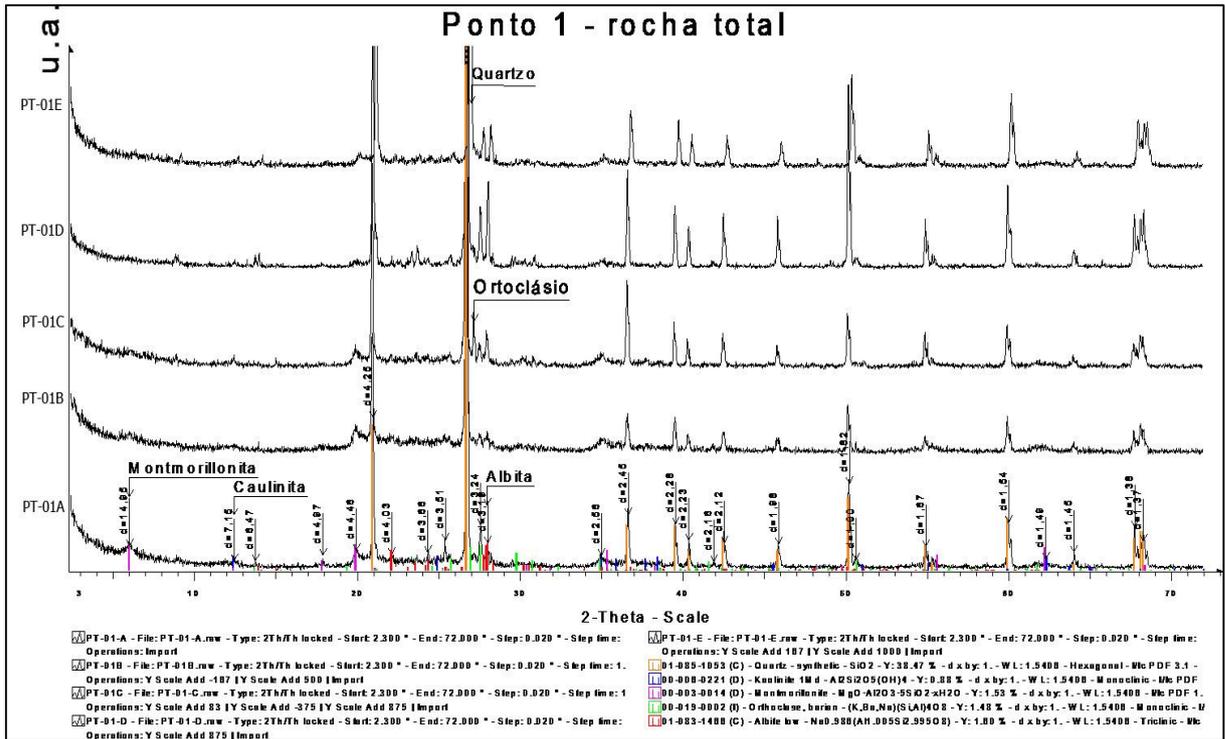


Figura 21 - Análise de DRX de pó total do perfil 1; observada a ocorrência de Quartzos, Feldspatos, caulinita e montmorillonita.

6.2.1.1. Perfil 2

Os difratogramas do perfil 2 indicam a presença de quartzo, feldspatos, mica e caulinita em todas as amostras do perfil. Montmorillonita aparece com pico mais pronunciado na amostra A, fracamente em B1 e desaparece em B2. A amostra A apresenta maior teor de argilominerais.

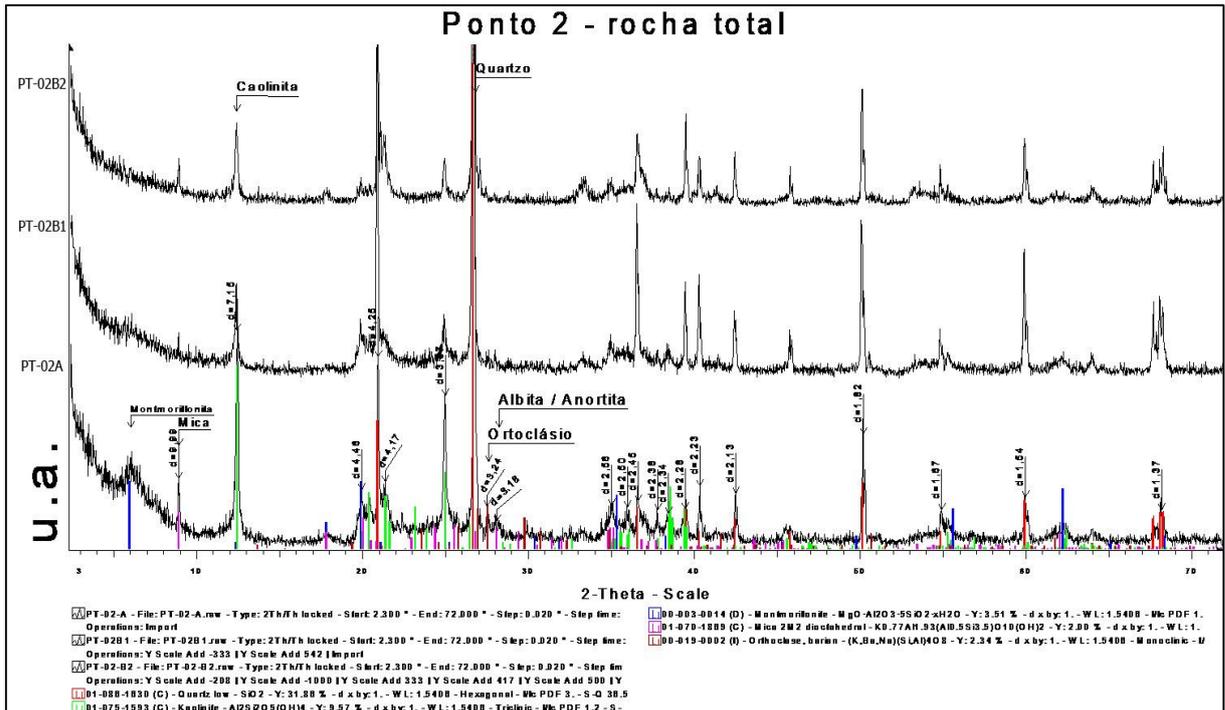


Figura 22 - Análise de DRX de pó total do perfil 2; observada a ocorrência de quartzo, feldspatos, micas, caulinita e montmorillonita.

6.2.1.3. Perfil 3

A análise do difratograma gerado para o perfil 3 diagnostica presença de quartzo, feldspatos e caulinita nas duas amostras. Ocorre também Montmorillonita e mica na amostra A; a amostra B não apresenta picos muito pronunciados destes minerais, que podem ocorrer em pequenos teores.

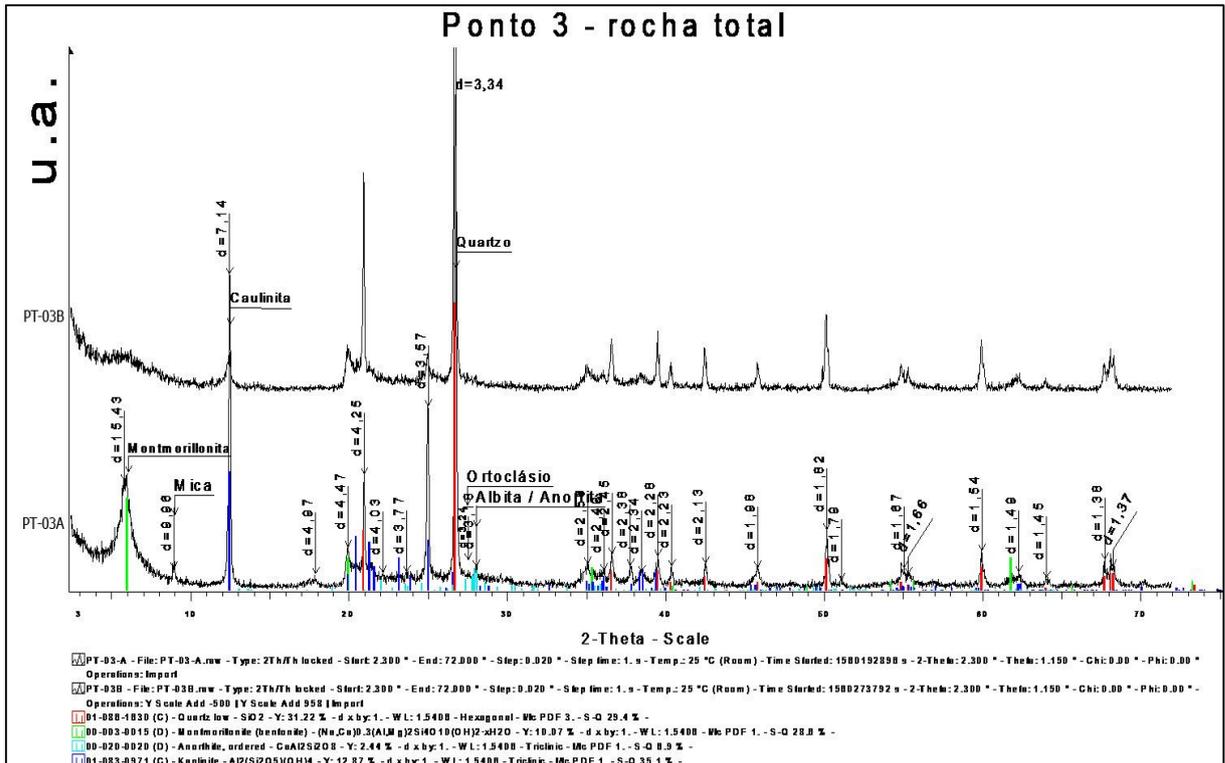


Figura 23 - Análise de DRX de pó total do perfil 3; observada a ocorrência de quartzo, feldspatos, mica, caulinita e montmorillonita.

6.2.2. DRX da fração fina

Os dados de difratometria da fração fina estão dispostos abaixo. As curvas em preto correspondem à lâmina natural; em azul, glicoladas; em vermelho, calcinadas a 550°C. No caso do perfil 1 optou-se por realizar análises apenas da amostra mais profunda e da superficial (01A e 01E, respectivamente), dada a similaridade das análises de pó total das amostras intermediárias.

6.2.2.1. Perfil 1

Os difratogramas da amostra mais profunda do perfil 1 indicam predomínio do argilomineral Esmeclita na fração fina, com ocorrência significativa de Caulinita. Já os dados superficiais indicam a ocorrência apenas de Caulinita e mica.

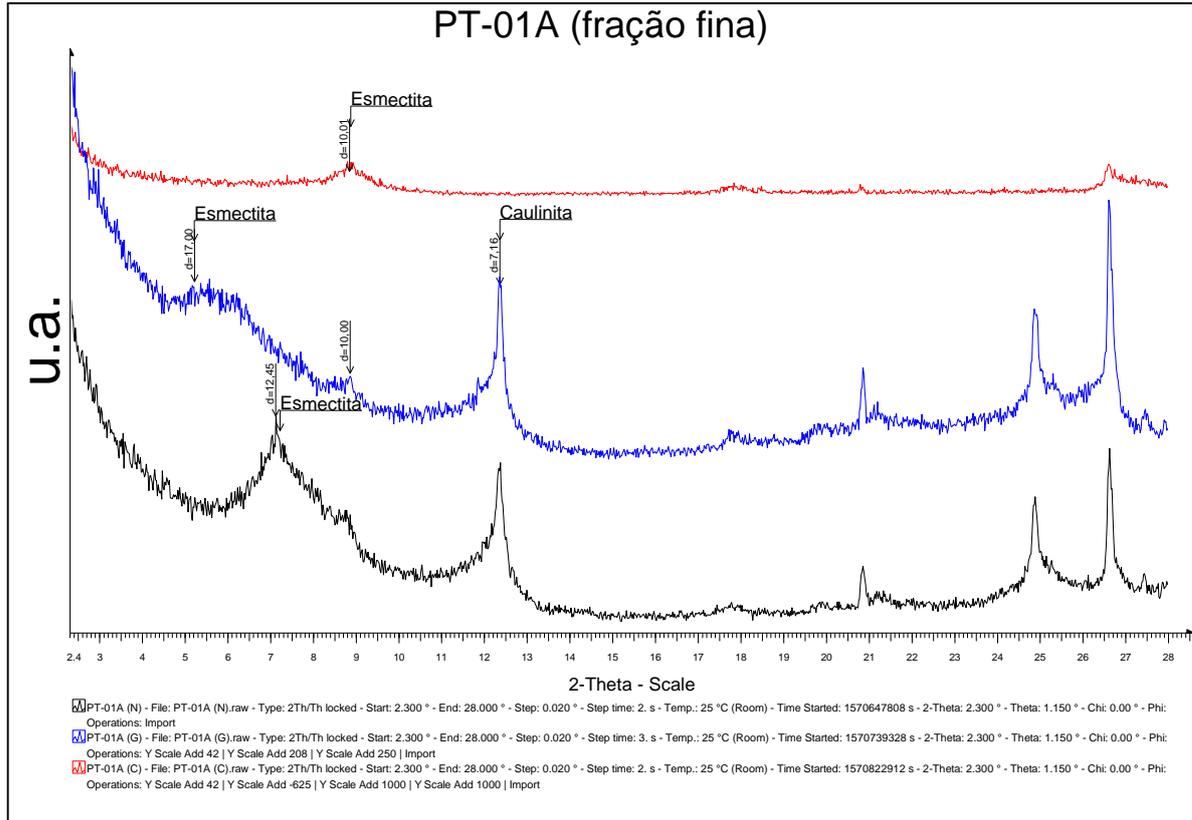


Figura 24 - DRX da fração fina; Perfil 1, amostra A

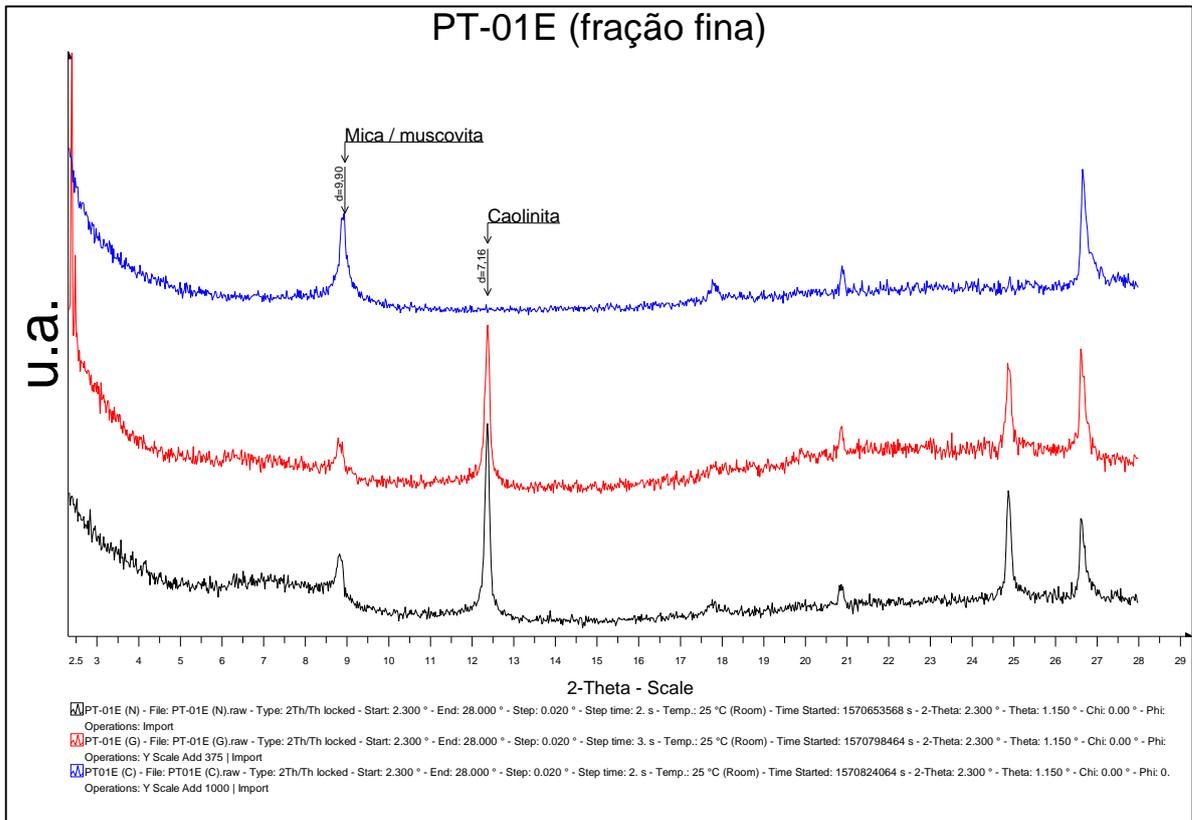


Figura 25 - DRX da fração fina; Perfil 1, amostra E

6.2.2.2. Perfil 2

Para o perfil 2, pode ser identificada na amostra mais profunda e intermediária (**02A** e **02B1**, respectivamente) a presença de pequena quantidade de Esmectita, com possível ocorrência de interestratificação com Clorita (identificável devido ao formato arredondado dos picos); observa-se predomínio de Caulinita; também ocorre pequena quantidade de mica.

Já para a amostra superficial (**02B2**) não há ocorrência de Esmectita; ocorre apenas Caulinita e mica incipiente.

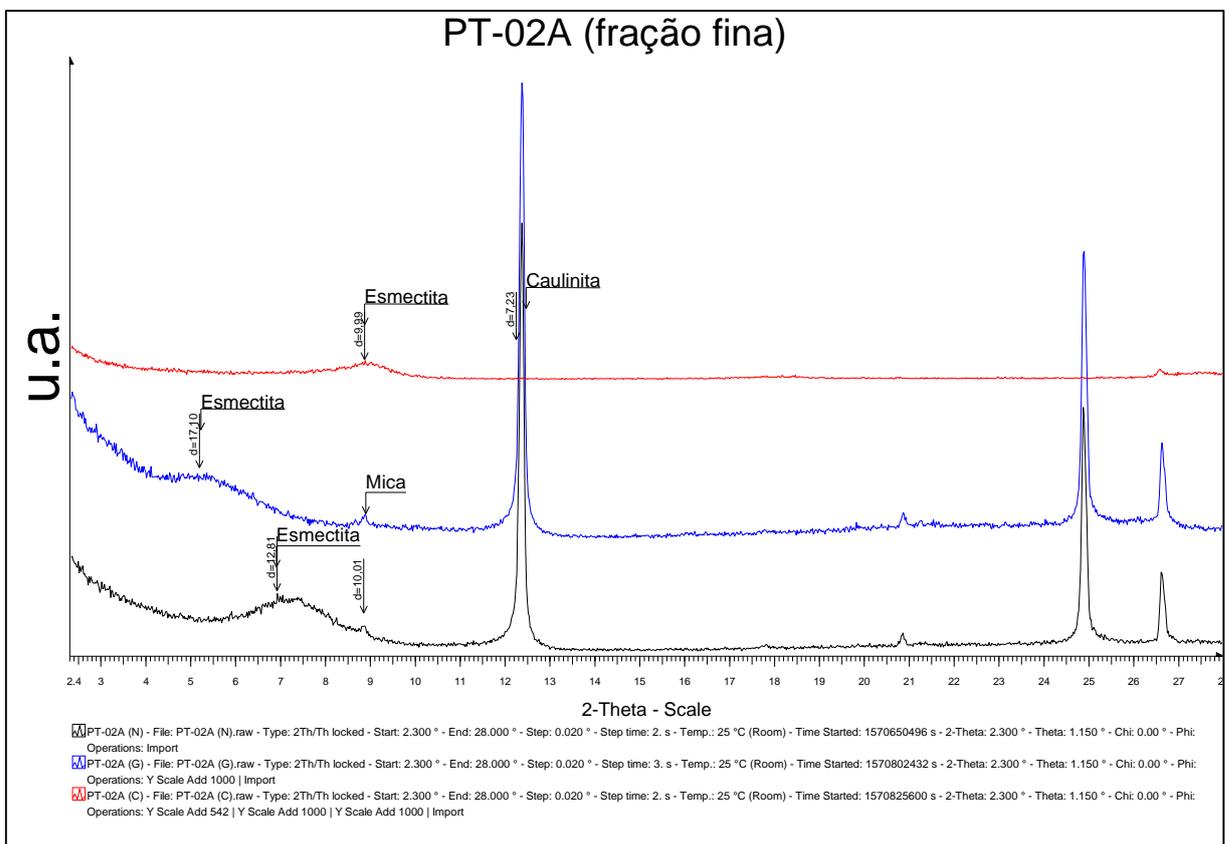


Figura 26 - DRX da fração fina; Perfil 1, amostra A

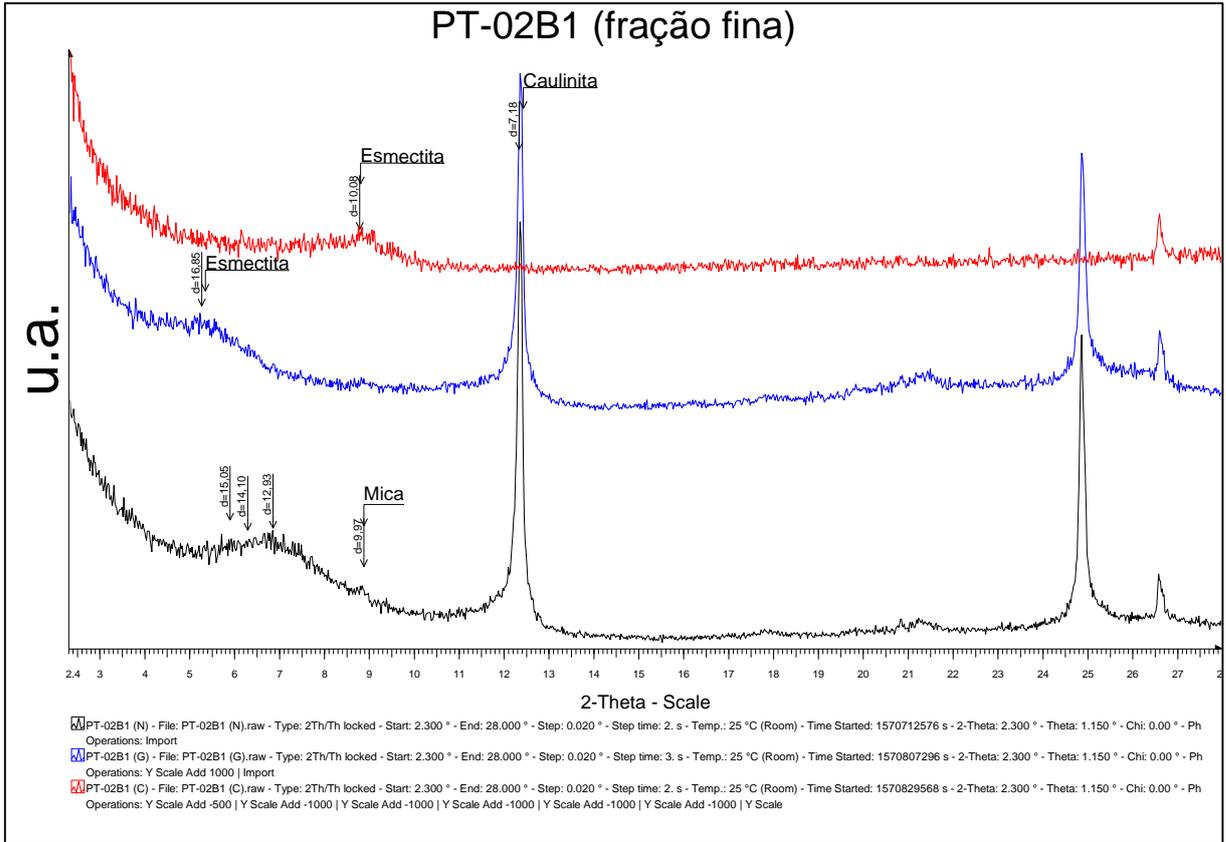


Figura 27 - DRX da fração fina; Perfil 1, amostra B1

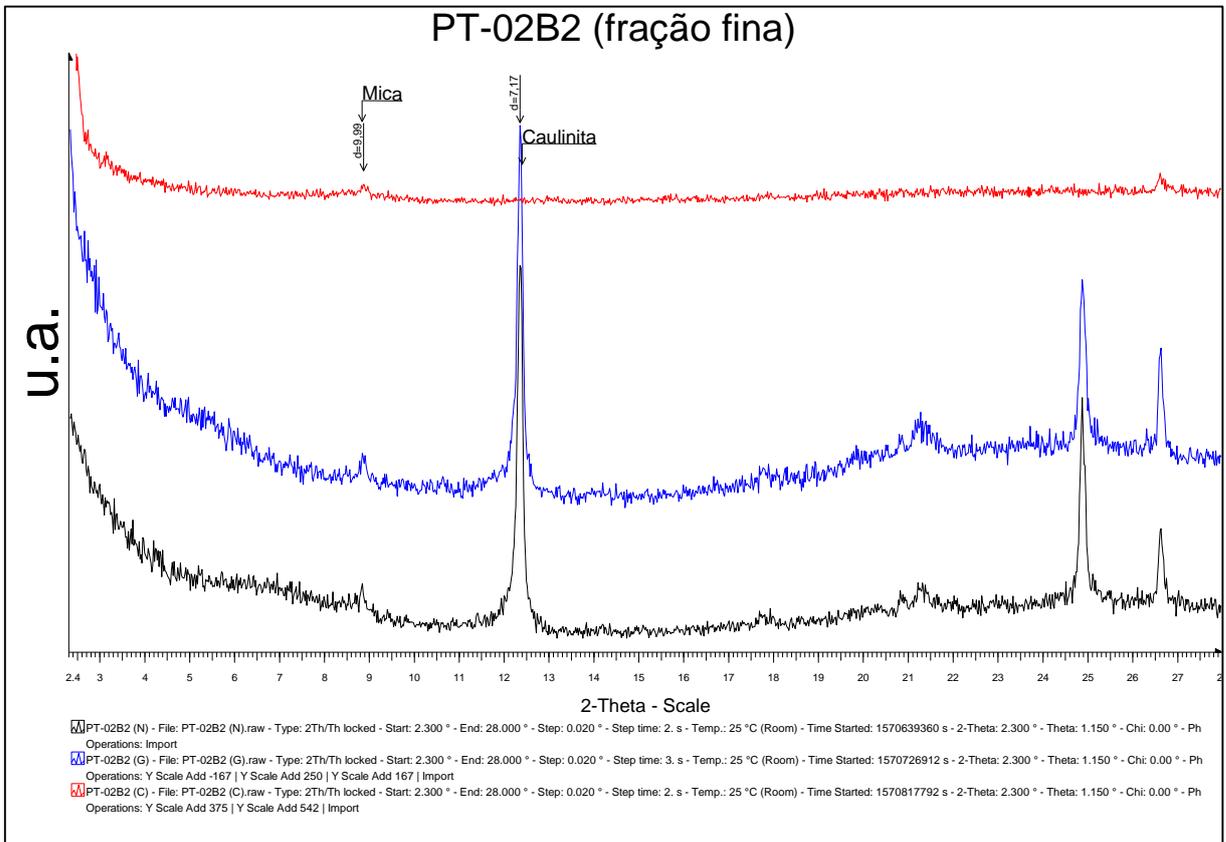


Figura 28 - DRX da fração fina; Perfil 2, amostra B2

6.2.2.3. Perfil 3

Os difratogramas indicam, na amostra mais profunda (**03A**) predomínio de Esmeclita, menor quantidade de Caulinita e presença de Gipsita.

Para a amostra superficial (**03B**), pode ser observada uma diminuição do teor de Esmeclita, que nesta amostra possivelmente ocorre como interestratificado Clorita-Esmeclita observa-se também um aumento do teor de Caulinita.

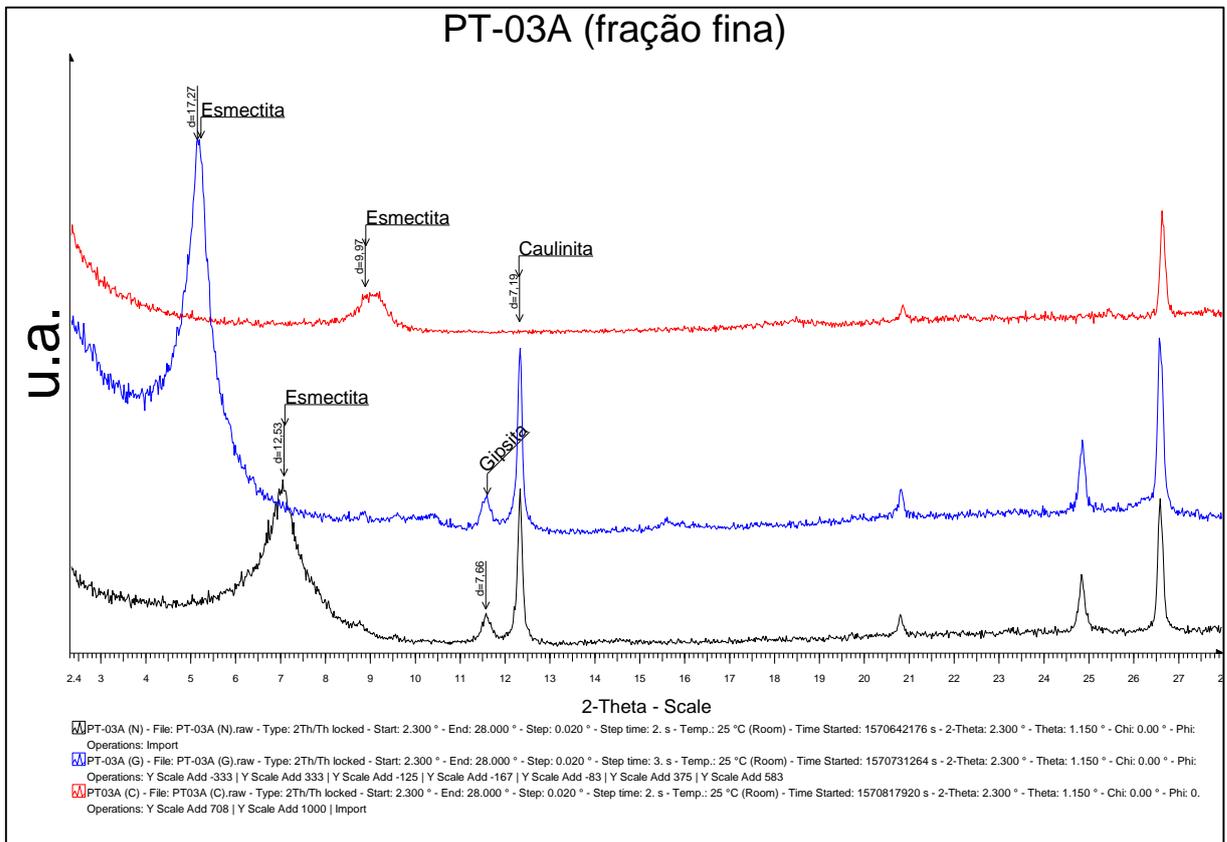


Figura 29 - DRX da fração fina; Perfil 3, amostra A

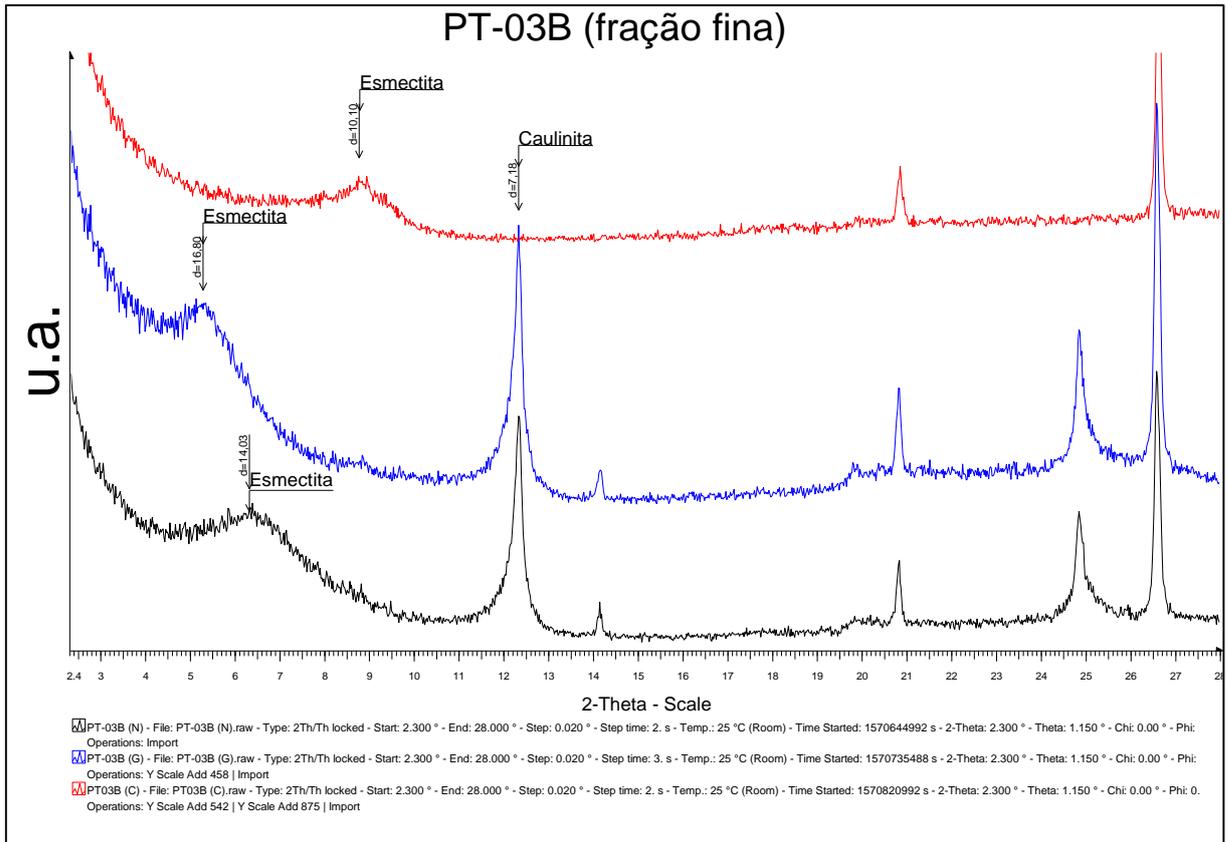


Figura 30 - DRX da fração fina; Perfil 3, amostra B

6.3. Fluorescência de Raios X

A seguir são apresentados os dados de FRX, dispostos em gráficos por perfil, de forma a explicitar as variações de teores do perfil em função da profundidade das amostras analisadas. Os elementos são apresentados em duas figuras por perfil, com teores dos elementos maiores e menores/traço, respectivamente; também foi realizada uma subdivisão de elementos por similaridade de teores para facilitar a visualização. Os dados brutos das análises de concentração estão na seção 11.2, no final do trabalho (Tabelas 21 e 22).

6.3.1. FRX – Perfil 1

O perfil 1 apresenta um padrão de comportamento pra a maioria dos elementos analisados. No caso dos elementos maiores (Figura 31), o potássio apresenta um padrão discrepante, com enriquecimento na amostra 01D; dentre os elementos menores (Figura 32), Zn, Cu e Sn apresentam também enriquecimento em 01D.

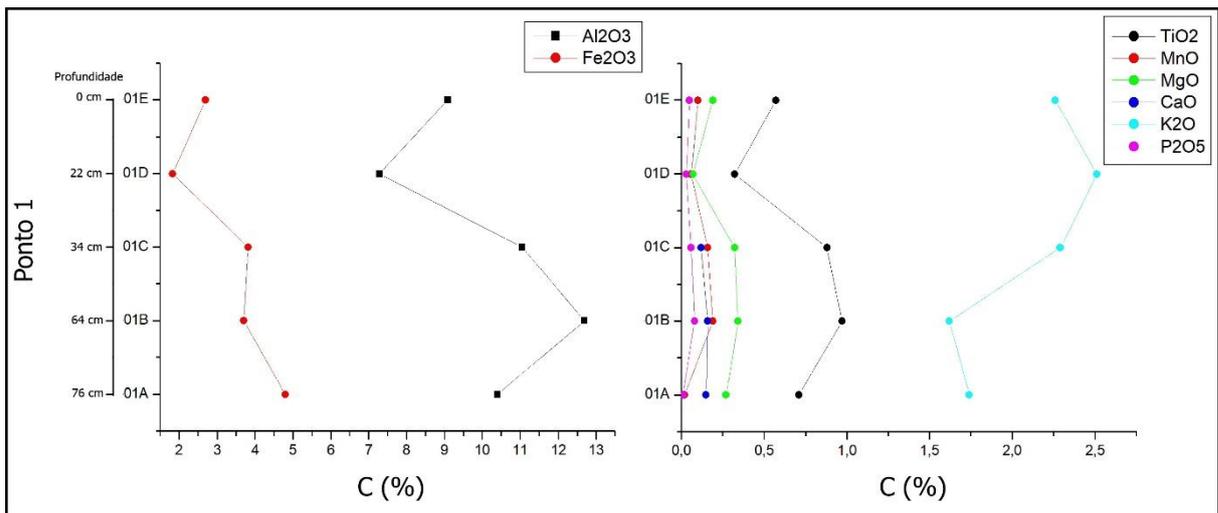


Figura 31 - Perfil 1: distribuição das concentrações dos elementos maiores, dispostos na forma de óxidos, em função da profundidade de coleta

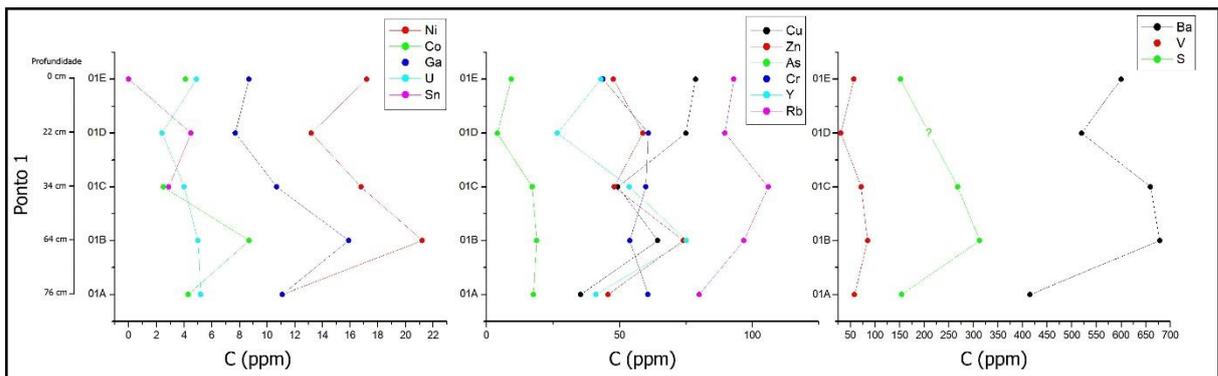


Figura 32 - Perfil 1: distribuição das concentração dos elementos menores/traço em função da profundidade de coleta

6.3.2. FRX – Perfil 2

O perfil 2 apresenta um padrão de empobrecimento/manutenção de teores da base para o topo, com exceção dos elementos Fe, S, Cr e As, que apresentam incremento de teores, especialmente alto entre 02B1 e 02B2.

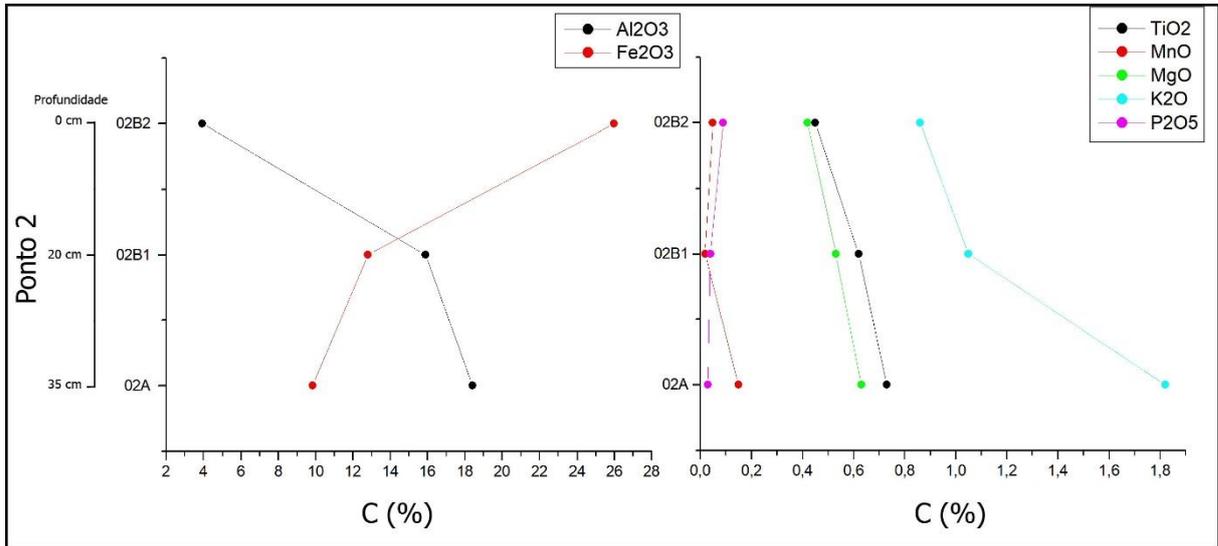


Figura 33 - Perfil 2: distribuição das concentração dos elementos maiores, dispostos na forma de óxidos, em função da profundidade de coleta

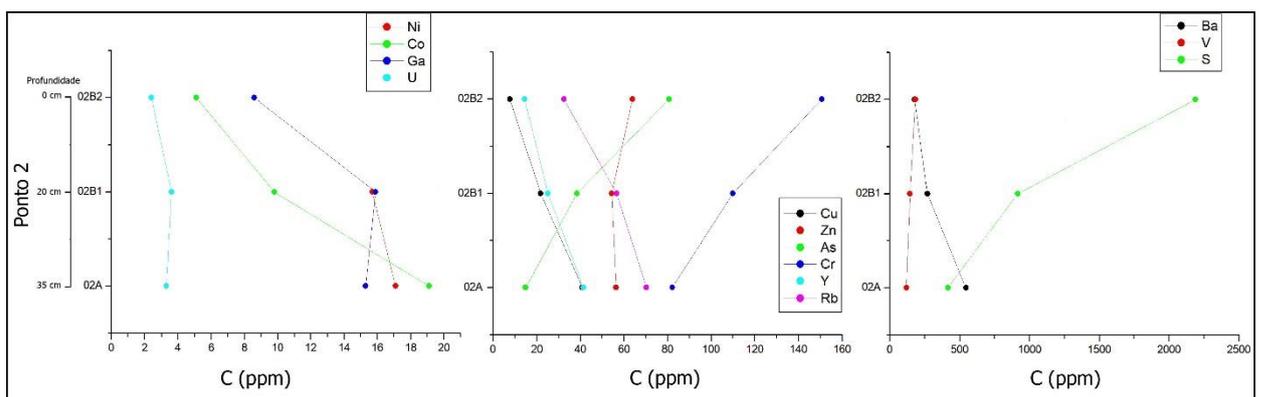


Figura 34 - Perfil 2: distribuição das concentração dos elementos menores/traço em função da profundidade de coleta

6.3.3. FRX – Perfil 3

O perfil 3 apresenta bastante variação entre as amostras; destaca-se o enriquecimento superficial em As e Cr e os baixos valores de S das amostras analisadas em relação ao carvão.

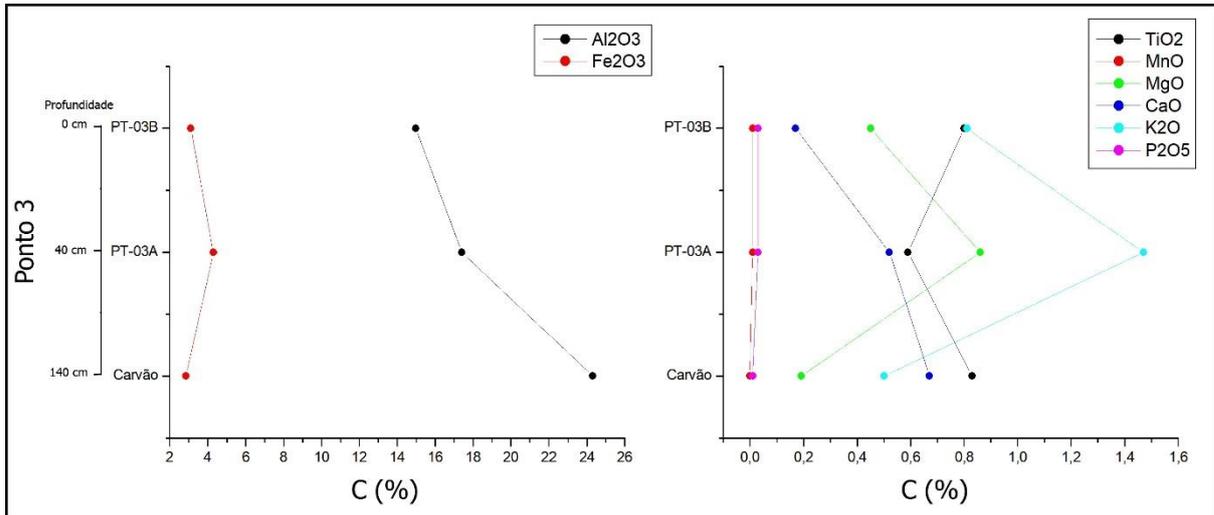


Figura 35 - Perfil 3: distribuição das concentração dos elementos maiores, dispostos na forma de óxidos, em função da profundidade de coleta

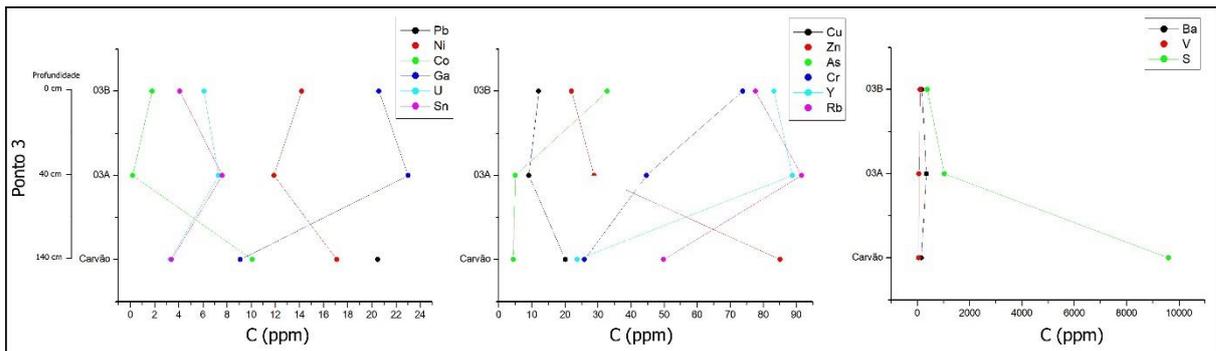


Figura 36 - Perfil 3: distribuição das concentração dos elementos menores/traço em função da profundidade de coleta

7. ANÁLISE DE DADOS – MÉTODOS EMPÍRICOS

No presente capítulo, os dados explicitados na seção anterior são tratados através do uso de modelos empíricos de discriminação da contaminação (teorizados na seção 4.2.2).

Para aplicação destes modelos foram selecionados alguns dos elementos quantificados pelas análises de FRX, em função de sua relevância para a abordagem da monografia; desta forma, foram selecionados elementos que podem apresentar risco de contaminação antrópica para os solos da região, especialmente metais pesados.

Os modelos utilizados são métodos comparativos, de modo que é necessário definir valores de referência, isto é, de *background*, para que estes sejam comparados com os demais dados. Para o fim de comparar a variação de teores em um mesmo perfil é escolhida a amostra mais profunda do perfil como valor de *background* local, e os dados desta são comparados com as demais amostras deste perfil.; o Perfil 3, que contém a camada de carvão subjacente, foi comparado com dados químicos da Camada Candiota, provenientes do trabalho de Pires et al. (2001). Além disso, o Perfil 1 foi comparado com o Perfil 2, com correlação de profundidade entre amostras.

Por fim, os valores obtidos também são comparados com padrões de qualidade de solo, nacionais e internacionais, estabelecidos pelo CONAMA (2009) e pela US EPA (2018), respectivamente.

São propostas, portanto, as seguintes relações:

Perfil analisado	Referência
Perfil 1 (B, C, D, E)	Perfil 1 (A)
Perfil 2 (B1, B2)	Perfil 2 (A)
Perfil 3	Carvão Candiota
Perfil 2	Perfil 1
Todos os perfis	Padrões – USEPA e CONAMA

Tabela 12 - valores de referência (BG) utilizados; entre parênteses, a(s) amostra(s) levadas em consideração

7.1. Índice de Geoacumulação

Os índices de geoacumulação dos perfis estudados estão classificados de acordo com a tabela abaixo, já apresentada na seção 4 (tabela 3).

Intensidade de poluição	Cálculo Igeo	Classe Igeo
Muito fortemente poluído	>5	6
Forte a muito fortemente poluído	4 – 5	5
Fortemente poluído	3 – 4	4
Moderado a fortemente poluído	2 – 3	3
Moderadamente poluído	1 – 2	2
Pouco a moderadamente poluído	0 – 1	1
Praticamente não poluído	< 0	0

Tabela 13 - Índice de Geoacumulação (Igeo) de metais pesados em sedimentos do Rio Reno (FRANZEN, 2001 apud MÜLLER, 1979)

Os dados brutos de cálculos de Igeo encontram-se nos anexos, na seção 11.3 (Tabelas 23 a 26).

7.1.1. Igeo por profundidade

A seguir são analisados os índices de geoacumulação dos 3 primeiros itens da tabela 13.

7.1.1.1. Perfil 1

O perfil 1 apresenta, para a maioria dos elementos estudados, uma classe Igeo 0, que indica uma não contaminação da área. O elemento cobre, no entanto, apresenta classe Igeo 0-1 (pouco a moderadamente poluído). Além disso, como exceção, as amostras de B, horizonte mais profundo acima da referência, apresentam um leve enriquecimento em todos os metais estudados.

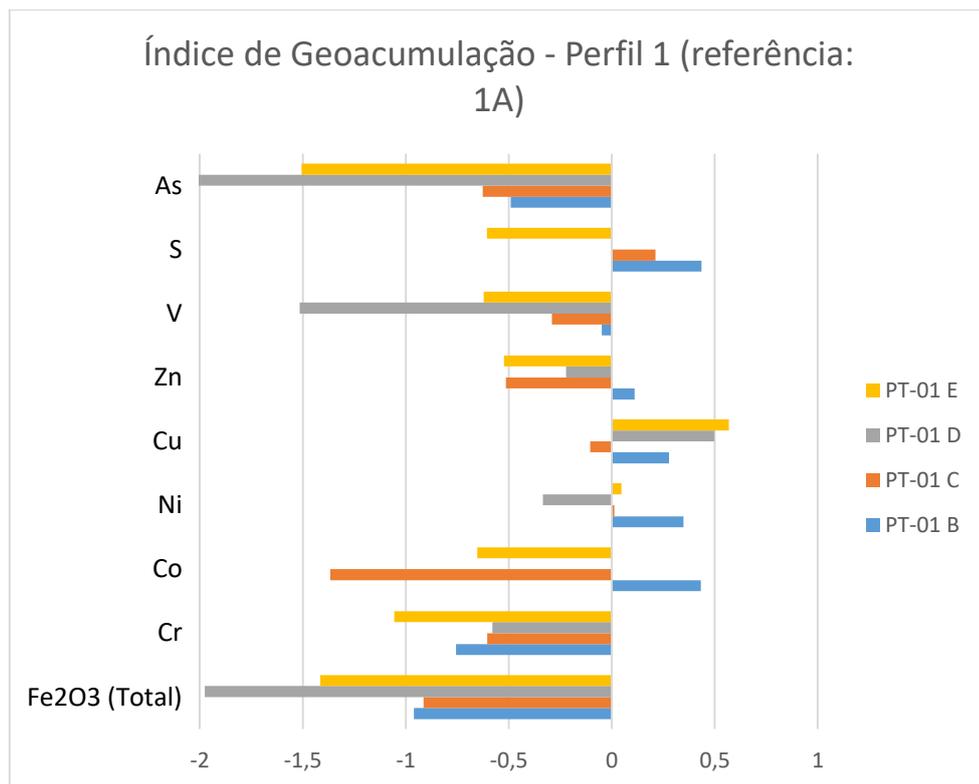


Figura 37 - Índice de Geoacumulação do Perfil 1, considerando a amostra mais profunda (1A) como referência; a amostra PT-01 B é classificada como pouco a moderadamente poluída para os elementos S, Zn, Cu, Ni e Co

7.1.1.2. Perfil 2

Os valores de Igeo do perfil 2 indicam um pequeno enriquecimento superficial (amostra **B2**) em ferro (Fe) e em cromo (Cr), definindo uma **baixa a moderada** poluição; já para os elementos arsênio (As) e enxofre (S), há um enriquecimento leve em **B1** e um enriquecimento bastante significativo em **B2**, isto é, na superfície, de forma que, para estes dois elementos, o solo é classificado como **moderadamente poluído**.

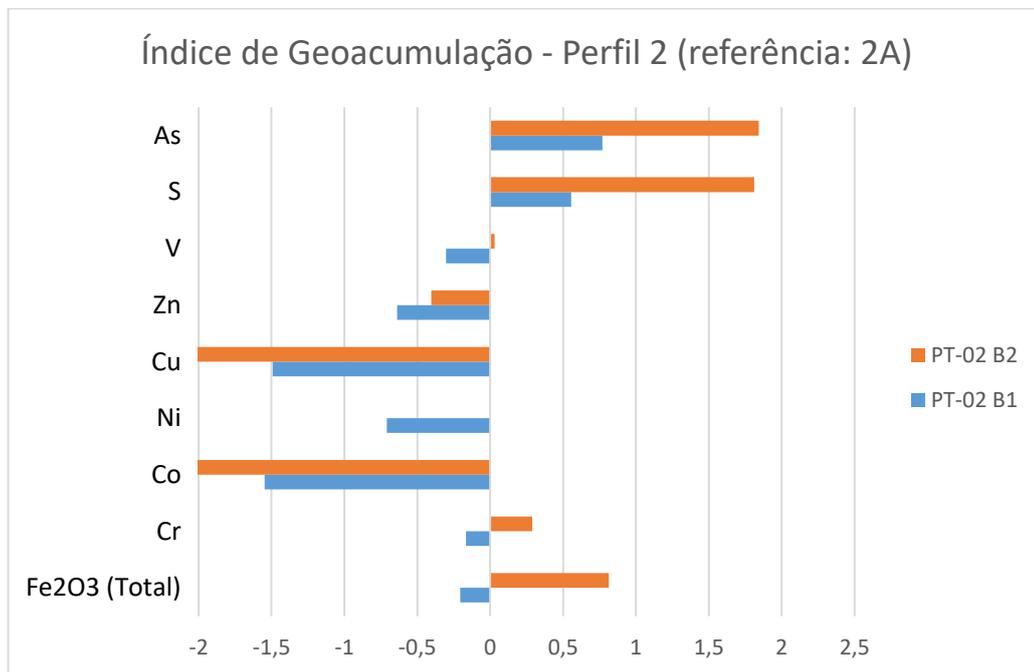


Figura 38 - Índice de Geoacumulação do Perfil 2, considerando a amostra mais profunda (2A) como referência

7.1.1.3. Perfil 3

Este perfil apresenta um leve enriquecimento em cromo (Cr) nas duas amostras e vanádio (V) na amostra **B** (superficial), de forma que a classificação Igeo para estes dois elementos é de **pouco a moderadamente poluído**.

Já o elemento arsênio (As) se apresenta em níveis bastante elevados apenas no nível superficial do solo, de forma que o solo é classificado como **moderadamente a fortemente poluído**.

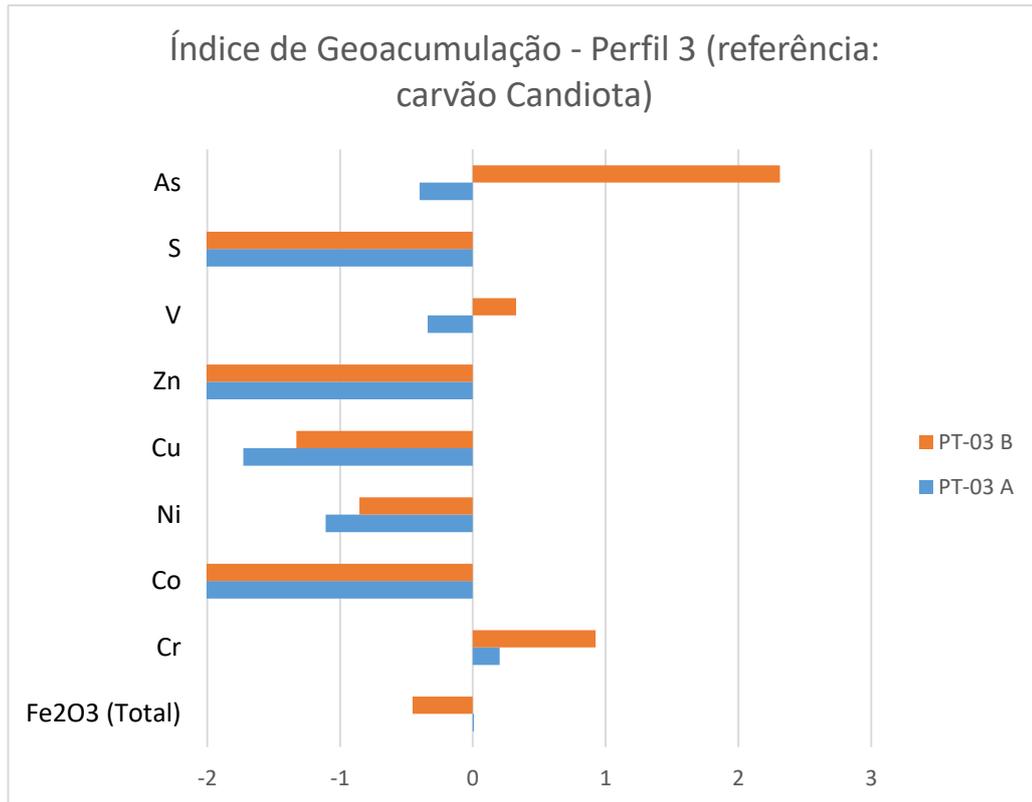


Figura 39 - Índice de Geoacumulação do Perfil 3, considerando a camada de carvão subjacente (carvão Candiota) como referência

7.1.2. Igeo comparativo entre perfis

7.1.2.1. Perfil 2 x Perfil 1

A seguir são comparados os dados obtidos para os perfis 1 e 2 através de uma correlação de profundidade, considerando os valores do Perfil 1 como referência. Conforme a correlação, a amostra **2A** é comparada com **1C**, **2B1** com **1D** e **2B2** com **1E**. No caso do elemento enxofre, como não foi possível obter valores para **1D**, a amostra **2B1** foi comparada também com **1E**.

A partir desta comparação pode ser observada uma concentração anômala de arsênio (As), enxofre (S) e ferro (Fe) tanto em **2B1** quanto em **2B2**. A contaminação destas 2 amostras atinge a classe Igeo 3: **moderadamente a fortemente poluído**. Também pode ser observada uma concentração de classe Igeo 2 para vanádio (V) nestas 2 amostras.

Cromo (Cr) também apresenta classe 2 de geoacumulação, apenas no nível superficial.

Também pode ser observada uma concentração classe 3 na amostra mais profunda para o elemento cobalto (Co).

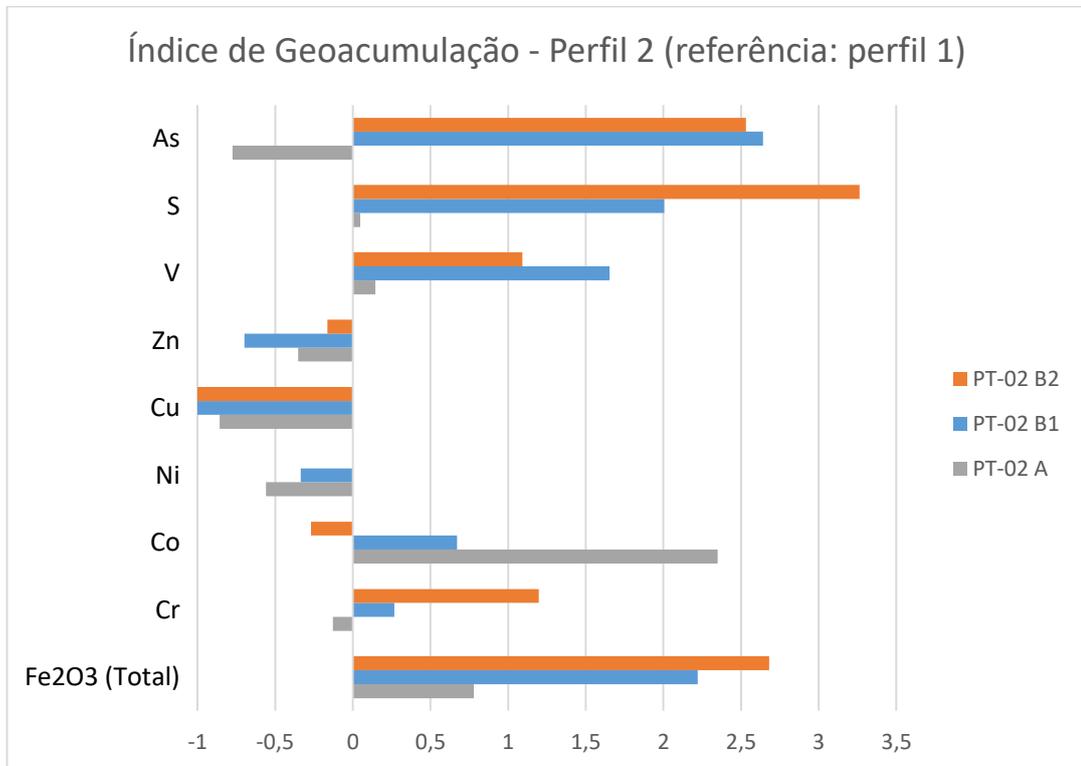


Figura 40 - Índice de Geoacumulação do Perfil 2, considerando o Perfil 1 como referência; o elemento S classifica a amostra na classe 4: fortemente poluído

7.2. Fator de Contaminação (FC) e Fator de Enriquecimento (FE)

Nesta seção serão analisados o Fator de Contaminação e o Fator de Enriquecimento dos perfis estudados. No caso de FE, foi escolhido como elemento normalizador o titânio (Ti), elemento de baixa mobilidade geralmente escolhido para tal fim, e que de fato é o elemento que apresenta as menores variações de teor entre as amostras coletadas.

A seguir estão dispostas novamente as tabelas de classificação para estes dois fatores, de modo a facilitar a consulta.

Fator de contaminação	Classificação da contaminação
$FC < 1$	Baixa
$1 < FC < 3$	Moderada
$3 < FC < 6$	Considerável
$FC > 6$	Muito alta

Tabela 14 - Fator de Contaminação

Fator de enriquecimento	Categorias
$FE < 2$	Depleção/enriquecimento mínimo
$2 < FE < 5$	Enriquecimento moderado
$5 < FE < 20$	Enriquecimento significativo
$20 < FE < 40$	Enriquecimento muito alto
$FE > 40$	Enriquecimento extremamente alto

Tabela 15 - Classificação do FE (adaptado de Salah et al., 2012)

Os resultados dos cálculos estão dispostos em gráficos cuja ordem de exibição das amostras respeita a ordem de profundidade das mesmas; as amostras estão separadas por cores, sendo que os dados de FE são representados pelas barras maciças e os de FC pelas barras hachuradas.

Os cálculos de FC e FE estão dispostos na seção 11.4 e 11.5, respectivamente (Tabelas 27 a 30).

7.2.1. FC e FE - Perfil 1

O perfil 1 apresenta, segundo os cálculos de FE e FC, poucos indícios de contaminação. A exceção é o elemento cobre (Cu) em **1D** e **1E**, que apresenta valores acima de 2 para ambos os fatores. Classifica-se um FC e FE **moderados**.

Há um enriquecimento grande visível no fator de enriquecimento de diversos elementos da amostra **1D**, porém este enriquecimento é aparente e se dá por uma

normalização imprecisa do cálculo: o elemento Ti, escolhido como normalizador, apresenta um teor relativo baixo para esta amostra, de forma que não ocorre uma normalização precisa, o cálculo gera valores maiores e um aparente enriquecimento (ver Tabela 20 – dados FRX).

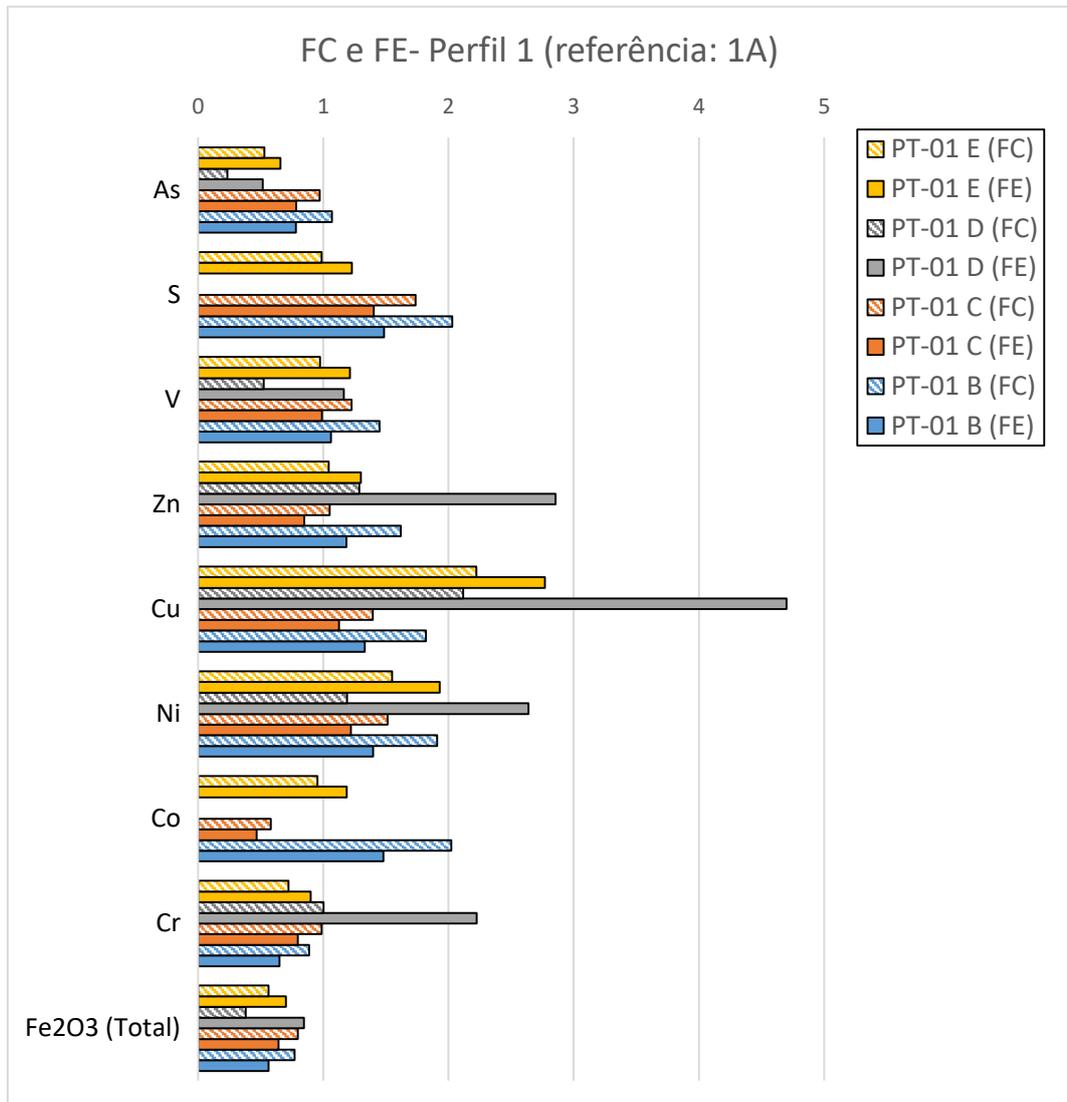


Figura 41 - Fator de Contaminação (FC) e Fator de Enriquecimento (FE) para o Perfil 1; na abcissa (superior) encontra-se o valor correspondente às classes de FC e FE

7.2.2. FC e FE - Perfil 2

O perfil 2 apresenta valores bastante anômalos para os elementos arsênio (As) e enxofre (S) na amostra superficial (**B2**): apresenta valores de FC acima de 5, isto é, valores próximos do limite superior da classificação **considerável** de contaminação (de 3 a 6). Quanto ao FE, define-se um **enriquecimento significativo** (Figura 42).

A classificação de **contaminação moderada** ocorre para os seguintes elementos: vanádio (V), zinco (Zn), cromo (Cr) e ferro (Fe).

Já a classificação de **enriquecimento moderado** ocorre para: vanádio (V), cromo (Cr) e ferro (Fe).

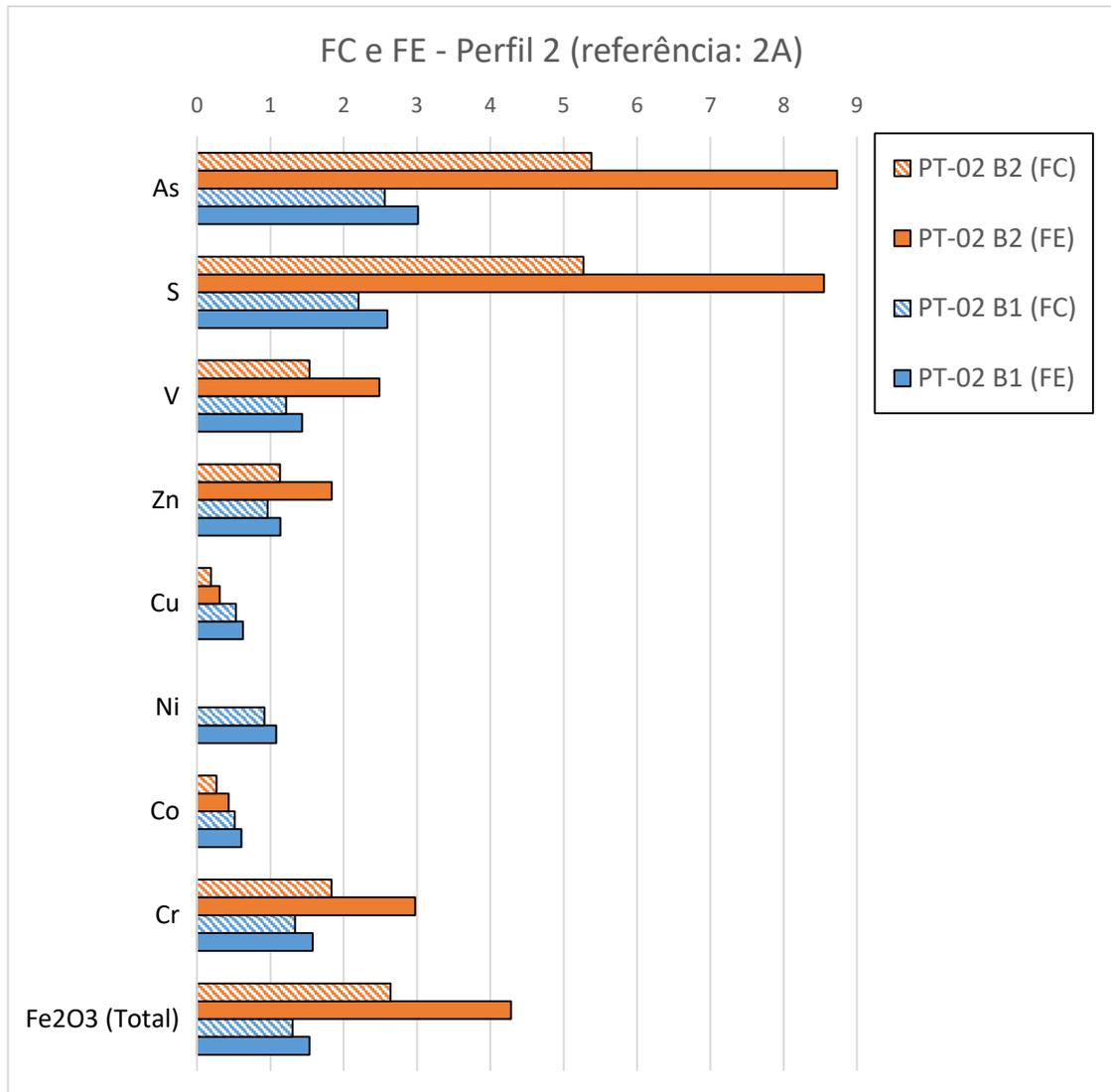


Figura 42 - Fator de Contaminação (FC) e Fator de Enriquecimento (FE) para o Perfil 2; observa-se que As e S se situam nas classes de FE como enriquecimento significativo e FC como contaminação muito alta

7.2.3. FC e FE - Perfil 3

Este perfil apresenta valores anômalos para o elemento arsênio (As) apenas em nível superficial. Para a amostra **3B** ocorre, segundo a classificação de FC, uma contaminação **muito alta**. Quanto ao FE, classifica-se um **enriquecimento significativo** (figura 43).

Quanto aos demais elementos, vanádio (V), cromo (Cr) e ferro (Fe) são colocados na faixa de contaminação **moderada** e na faixa de enriquecimento **mínimo**; exceção para cromo em **3B**, que apresenta enriquecimento **moderado**.

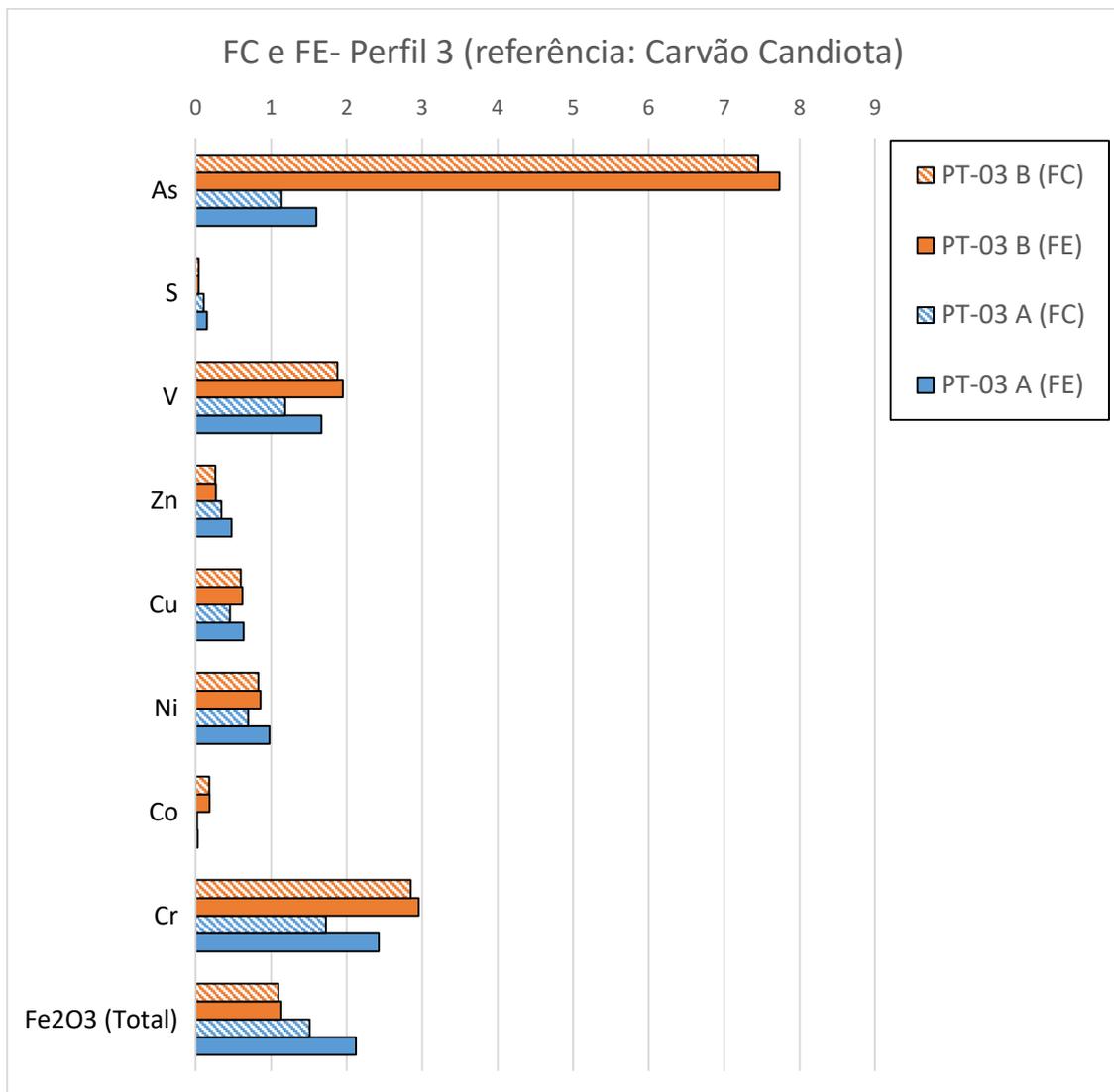


Figura 43 - Fator de Contaminação (FC) e Fator de Enriquecimento (FE) para o Perfil 3

7.3. Comparação com valores de referência (padrões)

A seguir os dados de teores absolutos de elementos, gerados por FRX, são comparados com valores de referência nacionais e internacionais. Tratam-se de dados estatísticos gerais, que não levam em consideração os tipos de solo e suas propriedades, portanto possuem menor relevância que os métodos apresentados anteriormente neste capítulo. Além disso, os dados das análises de FRX estão sujeitos a erros de precisão, de forma que as comparações relativas de dados possuem maior confiabilidade, em detrimento dos valores absolutos apresentados como parâmetro de análise nesta seção. Dadas estas ressalvas, as comparações realizadas aqui podem fornecer valiosas informações, se utilizadas em conjunto com outras evidências.

Os dados da FRX estão dispostos por ponto de campo, por ordem de profundidade (superficial acima), e a tabela de padrões indica valores de referência para solos, dispostos em ppm.

Os dados da USEPA correspondem a limites de concentração para áreas residenciais dos Estados Unidos; já os dados do CONAMA são relativos a áreas brasileiras com atividade agrícola, sendo que são apresentados dois valores: o limite de prevenção, considerado o limite seguro de não contaminação, e o limite de investigação, que caracteriza teoricamente a necessidade de intervenção.

Também foram incluídos na tabela dados apresentados por Efrogmson et al. (1997) de fitotoxicidade de elementos, isto é, a concentração mínima de um elemento químico no solo para que ele seja absorvido por plantas. Este é um dado pertinente para o trabalho já que, como já foi explicitado, o município de Candiota apresenta extensa atividade agropecuária.

	As	Ba	Co	Cr	Cu	Ni	V	Zn
USEPA (limite residencial)	0,68	-	23	0,3 (VI)	3100	1500	390	-
CONAMA (limite de prevenção)	15	150	25	75	60	30	129	300
CONAMA (limite de investigação)	35	300	70	150	200	70	1000	450
Fitotoxicidade em solos	10	500	20	1	100	30	2	50

Tabela 16 - Valores de referência para limites de concentração de metais em solos, em ppm; no caso do elemento cromo, a USEPA considera apenas o cromo hexavalente (VI)

7.3.1. Perfil 1

Este perfil apresenta, nos horizontes mais profundos, valores de arsênio (As) levemente acima dos limites de prevenção estabelecidos pelo CONAMA e do limiar de fitotoxicidade. O perfil apresenta também valores elevados de bário (Ba), acima dos limites de investigação do CONAMA e de fitotoxicidade em quase todas amostras do perfil (com exceção da **1A**).

Perfil 1	As	Ba	Co	Cr	Cu	Ni	V	Zn
USEPA (limite residencial)	0,68	-	23	0,3 (VI)	3100	1500	390	-
CONAMA (limite de prevenção)	15	150	25	75	60	30	129	300
CONAMA (limite de investigação)	35	300	70	150	200	70	1000	450
Fitotoxicidade em solos	10	500	20	1	100	30	2	50
1E	9,3	600,3	4,1	43,8	78,7	17,2	43	47,7
1D	4,1	520,3	0	60,9	75	13,2	26,6	58,8
1C	17,1	659,8	2,5	59,9	49,4	16,8	53,7	48
1B	18,8	678,5	8,7	53,9	64,4	21,2	75,2	74
1A	17,6	415,5	4,3	60,7	35,4	11,1	41,1	45,7

Tabela 17 - Valores absolutos de concentração, em ppm, de metais pesados no Perfil 1

7.3.2. Perfil 2

Neste perfil ocorrem teores muito elevados de arsênio (As), chegando a mais de 80 ppm em superfície (**2B2**), e 38 ppm a 20 cm de profundidade (**2B1**); ambos os valores estão acima do limite de investigação estabelecido pelo CONAMA, e muito acima dos limites dos demais estudos.

Os valores de cromo (Cr) também são elevados, ultrapassando, na amostra superficial, o limite de investigação do CONAMA.

O element bário (Ba) apresenta, assim como no Perfil 1, valores elevados, sendo que na amostra mais profunda está acima dos limites de investigação do CONAMA.

Vanádio (V) também apresenta valores ligeiramente elevados, acima do limite de prevenção (CONAMA) em **2B2 e 2B1**, e acima dos limites estabelecidos para fitotoxicidade.

Perfil 2	As	Ba	Co	Cr	Cu	Ni	V	Zn
USEPA (limite residencial)	0,68	-	23	0,3 (VI)	3100	1500	390	-
CONAMA (limite de prevenção)	15	150	25	75	60	30	129	300
CONAMA (limite de investigação)	35	300	70	150	200	70	1000	450
Fitotoxicidade em solos	10	500	20	1	100	30	2	50
2B2	80,7	177,2	5,1	150,7	7,8	0	183,6	63,9
2B1	38,4	268,6	9,8	110	21,8	15,7	145,8	54,4
2A	15	544,3	19,1	82,2	40,9	17,1	119,8	56,4

Tabela 18 - Valores absolutos de concentração, em ppm, de metais pesados no Perfil 2

7.3.3. Perfil 3

O perfil 3 apresenta valores elevados de arsênio (As), próximos do limite de investigação estabelecido pelo CONAMA, apenas no nível superficial. Cromo (Cr) também apresenta valores um pouco elevados, mas que não são classificados como perigosos pelo CONAMA; quanto ao limite da USEPA, seria necessário definir o comportamento deste elemento no solo para separar os teores de cromo trivalente e cromo hexavalente.

Bário novamente aparece com valores elevados, acima dos limites de investigação do CONAMA para a amostra mais profunda (3A).

Perfil 3	As	Ba	Co	Cr	Cu	Ni	V	Zn
USEPA (limite residencial)	0,68	-	23	0,3 (VI)	3100	1500	390	-
CONAMA (limite de prevenção)	15	150	25	75	60	30	129	300
CONAMA (limite de investigação)	35	300	70	150	200	70	1000	450
Fitotoxicidade em solos	10	500	20	1	100	30	2	50
3B	32,8	172,1	1,8	73,8	12	14,2	112,2	22
3A	5	342,2	0,2	44,7	9,1	11,9	70,8	28,8
Carvão Candiota	4,4	152,3	10,1	25,9	20,1	17,1	59,7	85,1

Tabela 19 - Valores absolutos de concentração, em ppm, de metais pesados no Perfil 3

8. DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentadas ponderações a respeito dos resultados obtidos e modelos aplicados.

Serão primeiramente abordados os enriquecimentos relativos observados em cada perfil através da avaliação dos métodos empíricos aplicados no capítulo anterior. Em seguida serão discutidas possíveis implicações da concentração antrópica de elementos contaminantes, levando em conta o comportamento destes e suas concentrações nos solos estudados.

8.1. Estudo dos modelos empíricos aplicados (Igeo, FC e FE)

Dentre os elementos estudados, alguns apresentaram enriquecimentos anômalos, não justificáveis através de uma evolução natural dos solos, isto é, por possíveis alterações texturais ou composicionais decorrentes de processos naturais.

Os resultados obtidos e modelos aplicados para o **Perfil 1** indicam que o perfil apresenta um pequeno enriquecimento superficial/sub-superficial em cobre, um pequeno enriquecimento em arsênio nos níveis mais profundos; estes enriquecimentos podem estar associados a atividades agrícolas (fertilizantes e/ou pesticidas): o cobre é um elemento bastante presente em aditivos agrícolas, tanto em fertilizantes quanto em fungicidas e bactericidas, e o arsênio também está presente em pesticidas, embora atualmente com menor frequência. Considerando a grande quantidade de atividades agrícolas na região, especialmente o plantio de soja, uma potencial fonte de enriquecimento em cobre e arsênio pode ser a lixiviação destes compostos agrícolas e concentração destes elementos no solo.

Para os demais elementos não ocorre enriquecimento que possa caracterizar ação antrópica neste perfil.

A amostra **B**, no entanto, apresenta concentrações mais elevadas para diversos elementos, especialmente alguns metais (Co, Ni, Cu, Zn, Ba, Ga), porém

este enriquecimento está associado a um maior teor relativo de finos desta amostra, de forma que há concentração de metais junto aos argilominerais, que compõem parte mais expressiva da amostra, fato que corresponde a um processo natural, observado geralmente em qualquer perfil de solo: as frações finas concentram metais pesados. Além disso, esta observação é fortalecida pelo fato de que, nas amostras mais profundas deste perfil (**A** e **B**), ocorre um teor maior de esmectitas, argilominerais com maior capacidade de adsorção de metais (em função da maior CTC).

Na análise dos resultados dos teores dos elementos estudados de todas as amostras do perfil 1 pode-se considerar que não há indícios de contaminação por atividades carvoeiras. Em função disto, neste trabalho optou-se por tomar o perfil 1 como valor de referência (*background*), apesar de terem sido identificado indícios pouco expressivos de atividade antrópica, possivelmente agrícola.

O **Perfil 2** está localizado em uma área próxima às regiões de mineração de carvão do município; também está próximo do Arroio Poacá, à jusante das áreas de extração de carvão. Este corpo d'água apresenta indícios de ocorrência de drenagem ácida em função de seu baixo pH: estudos prévios indicam que o pH pode chegar a 3.1 (Fiedler & Solari, 1988), conforme já apresentado na seção 4 (Tabela 10). Sendo assim, uma contaminação de solos desta área é esperada. De fato, é o perfil que apresenta, em valores absolutos, as maiores anomalias de teores em superfície.

Na amostra superficial são observadas concentrações bastante elevadas de As, Cr, Fe e S, que possivelmente refletem a mobilização dos rejeitos de mineração para os solos da região por drenagens ácidas de mina (DAM). Conforme já discutido no capítulo 4, estas são formadas a partir do processo de oxidação de pirita, presente nos rejeitos da mineração. A pirita é um mineral composto predominantemente por ferro e enxofre, também ocorrendo arsênio no caso da espécie arsenopirita, portanto a DAM é uma potencial fonte da contaminação deste perfil. Os elevados teores de cromo também podem ser oriundos da DAM, já que o baixo pH desta possibilita a mobilização de metais e metaloides presentes no carvão.

O padrão similar de enriquecimento destes 4 elementos no perfil pode indicar uma mesma fonte de contaminação, no caso a DAM; todavia não se pode descartar uma possível contaminação por vias aéreas de arsênio e enxofre, elementos

expelidos pelas cinzas leves da termoelétrica e que apresentam os maiores **FC**, **FE** e **Igeo** do perfil, especialmente em superfície. Esta observação é corroborada pelo fato de que estudos históricos das direções de propagação de ventos na região indicam o predomínio de ventos no sentido sudoeste, que é onde está situado este perfil, em relação à chaminé da termoelétrica. Infelizmente a distinção destas duas formas de contaminação nesta região exigiria um estudo mais aprofundado, com maior densidade de dados e comparações com análises de amostras dos filtros da chaminé da termoelétrica.

Os dados do **Perfil 3** apresentam informações importantes sobre a contaminação da região. Trata-se de um solo com evolução *in situ* diretamente acima de uma camada de carvão. Por possuir esta interface direta com o carvão e estar longe das áreas de mineração (e em região cujas drenagens estão à montante da mesma), é um potencial perfil para observar possíveis concentrações altas decorrentes de processos naturais, isto é, da decomposição natural do carvão e possíveis mobilizações de elementos para o solo.

Dentro desta lógica, um pressuposto válido é que elementos como o arsênio, cromo, ferro, enxofre e vanádio poderiam apresentar uma concentração elevada em função de um enriquecimento natural a partir da mobilização destes do carvão para o solo. No entanto o que pode ser observado nos dados deste perfil é que, à exceção do ferro, os elementos citados ocorrem em teores mais altos na amostra superficial (**3B**), e estes teores diminuem na amostra abaixo, que está em contato com o carvão. Assim, a hipótese mais provável é a de que o enriquecimento deste elemento no solo se dá por superfície. Esta hipótese é fortalecida especialmente no caso do elemento arsênio, cujos teores superficiais são significativamente maiores que os mais profundos.

Existe, portanto, um forte indício de contaminação antrópica pelas vias aéreas, isto é, pelas cinzas dispersas pela termoelétrica. Estudos realizados por Pires et al. (2001) buscaram analisar a composição e processos de segregação de elementos nas cinzas oriundas da queima do carvão Candiota, e os resultados do estudo dão suporte à hipótese aqui levantada: o arsênio foi classificado como um elemento altamente volátil, com forte tendência a se concentrar nas cinzas leves (< 63 µm); além disso, dentro das subdivisões granulométricas das cinzas leves, o arsênio tem

uma forte tendência a se concentrar nas frações mais finas, abaixo de 3,3 μm . Sendo assim, além do enriquecimento deste elemento nas cinzas leves, que são as cinzas expelidas pela termoelétrica no ar, há uma maior capacidade de dispersão em função da sua segregação em partículas de tamanho muito pequeno.

No contexto desta possível contaminação pela emissão de cinzas, é sabido que as tecnologias de filtragem de cinzas da termoelétrica de Candiota evoluíram bastante nos últimos anos; um aprofundamento possível deste estudo seria o de analisar os atuais controles de emissão e possíveis dados históricos para saber se ainda ocorre emissão de poluentes ou se a contaminação hipotetizada acima pode ser relativa apenas aos anos de exploração carvoeira em que não havia tecnologia e/ou leis ambientais adequadas.

Ainda no **Perfil 3**, os elementos cromo e vanádio também podem ter um enriquecimento associado à contaminação por cinzas. O vanádio é um elemento que se apresenta em altos teores em combustíveis fósseis, e concentrações antrópicas deste elemento no ambiente estão majoritariamente associadas à queima destes combustíveis (Xiao et al., 2015). Já o elemento cromo tem fraca tendência à segregação durante a queima do carvão, de modo que não apresenta concentrações relativamente elevadas nas cinzas leves. No entanto, o trabalho de Pires et al. (2001) indica que dentro da fração fina há um enriquecimento maior nas cinzas mais finas, especialmente as de tamanho entre 3,3 e 13 μm e também abaixo de 0,8 μm , portanto ocorre um potencial de dispersão significativo deste elemento.

Uma importante observação a respeito da mineralogia dos solos estudados é a de que todos os perfis apresentam um teor mais elevado de esmectitas na base, e predomínio total de caulinitas no topo. Este é um processo natural na evolução de solos, em que há tendência de conversão dos argilominerais para caulinita em função dos processos intempéricos. A caulinita, devido a sua estrutura compacta de camadas tetraédricas, apresenta baixa capacidade de adsorção de cátions, isto é, baixa CTC, o que poderia acarretar na não-fixação de metais nestes solos. A contaminação superficial observada (nos perfis 2 e 3) pode indicar que este não é um fator de controle importante, mas também abre a possibilidade de que em solos menos evoluídos da região esteja ocorrendo uma contaminação de maior magnitude. Destaca-se aqui a importância do estudo de outros solos do município.

8.2. Concentração antrópica – elementos e implicações

O enriquecimento de arsênio (As) nos solos estudados aparenta ser o mais grave problema de contaminação da região, já que o mesmo é um elemento com potencial carcinogênico e suas concentrações superficiais nos perfis 2 e 3 chegam a 80,7 ppm e 32,8 ppm, respectivamente; o CONAMA estabelece o valor de 35 ppm para a necessidade de uma intervenção. Os limites de fitotoxicidade apresentados indicam que uma quantidade de 10 ppm já é suficiente para que o elemento seja mobilizado para plantas, o que configura um problema para um município com extensa atividade agropecuária, como Candiota.

Além disso, o fato de este elemento estar sendo mobilizado pelo ar, se concentrando em frações muito finas ($<3,3 \mu\text{m}$) das cinzas expelidas pela termoelétrica, indica uma potencialidade de contaminação de grandes áreas do município; esta dispersão pode configurar também um potencial problema de saúde pública, à medida que as partículas finas podem ser inaladas pela população.

Um importante passo para uma maior compreensão dos impactos desta concentração de arsênio no solo seria o de compreender de que forma o mesmo interage com o solo e quais são as espécies formadas. Sabe-se que o arsênio trivalente – As(III) – é mais tóxico, e apresenta estabilidade em solos de baixo pH e alto teor de matéria orgânica. Argissolos da região de Candiota caracterizados por Cunha et al. (1998) apresentaram pH ácido (4,9 – 6,2) e um teor de matéria orgânica de cerca de 2 a 3,5%. Nesta monografia tais parâmetros não foram analisados, e ponderações confiáveis a respeito do comportamento de elementos no solo exigiriam uma pesquisa mais aprofundada das propriedades dos solos estudados. Sabe-se, no entanto, que a ocorrência de DAM pode gerar acidificação no solo, processo que pode facilitar a precipitação de As(III), especialmente no perfil 2.

O elemento ferro (Fe), encontrado em teores elevados no **Perfil 2**, não apresenta por si só um risco. No entanto, sua capacidade de adsorção de outros elementos metálicos e coprecipitação pode fazer com que ocorra fixação de metais pesados em solos com alto teor de ferro. Este pode ser o processo que acarreta o enriquecimento em cromo (Cr) do perfil.

Quanto ao cromo, se apresenta em valores elevados nas amostras superficiais dos perfis 2 e 3, especialmente no **Perfil 2**, em concentração de 150,7 ppm em superfície, teor que está acima do limite de investigação estipulado pela CONAMA. A toxicidade deste elemento depende da espécie presente: apenas o cromo hexavalente é tóxico (em quantidades da ordem ppm), portanto a análise de risco deste elemento exigiria um estudo mais aprofundado das interações deste com o solo. Cabe ressaltar, todavia, que a precipitação de Cr(VI) é facilitada em baixo pH, e que a presença de drenagens ácidas pode acarretar na concentração desta espécie em detrimento do Cr(III), de menor toxicidade.

O elemento enxofre (S), apesar de não apresentar problemas diretos associados a grandes concentrações em solo, pode ser responsável pela diminuição do pH dos solos (Cieslik et al., 2018). Assim, o problema da concentração deste elemento está na associação dele com outros contaminantes, neste caso principalmente o As e o Cr, que possuem toxicidade significativamente maior em pH ácido. Este pode ser o caso do **Perfil 2**, que apresenta concentração de enxofre acima dos 2000 ppm (ver Anexo 11.2 – Tabela 22).

Para o elemento vanádio (V), os teores absolutos deste estão abaixo dos limites estipulados tanto pela CONAMA quanto pela USEPA, e não foram encontrados estudos que indiquem riscos maiores associados a concentrações desta magnitude.

A respeito das anomalias do elemento bário (Ba), observadas em todos os perfis, não foram realizados estudos suficientes para analisar as causas. Supõe-se a possibilidade de erro analítico de calibração das análises de FRX, em função de superposição de picos; no entanto por questão de prazo não foi possível refazer as análises para confirmar tal suposição e validar ou não os valores analíticos para o bário. A outra hipótese levantada é a de contaminação por fertilizantes e/ou inseticidas (ATSDR, 2007).

9. CONCLUSÕES

O perfil 1, situado longe das áreas de mineração e da chaminé da termoelétrica, não apresentou indícios de contaminação pelas atividades carvoeiras, tendo sido utilizado como referência para análise da contaminação dos outros perfis. No entanto, o perfil possivelmente não está isento de impacto antrópico: os teores de arsênio e cobre levemente elevados em algumas amostras do perfil podem estar associados a atividades agrícolas, extensamente praticadas no município.

O perfil 2, coletado em área próxima à região de mineração, apresenta, segundo os métodos de análise de contaminação aplicado, contaminação principal em superfície por As e S e subordinada por Cr e Fe. Todos estes elementos podem ser associados ao processo de lixiviação dos rejeitos da mineração para o solo através do fenômeno DAM (drenagem ácida de mina). Este é um indício de que as áreas próximas à mineração de carvão, especialmente as próximas das drenagens à jusante da mina, estão sendo contaminadas pelas atividades mineradoras.

Para o perfil 2 há outra fonte de contaminação possível, oriunda da deposição de cinzas da termoelétrica. Esta suposição decorre do fato de que os principais enriquecimentos observados são de As e S, que são elementos expelidos nas cinzas leves da queima do carvão, e também pelos padrões de direção predominante dos ventos da região estarem no quadrante deste perfil, potencialmente intensificando a contaminação por cinzas. Dentro do escopo desta monografia não é possível fazer uma distinção entre as duas formas de contaminação do perfil.

O perfil 3, situado em uma área em que supõe-se não haver nenhum tipo de interação com as atividades de mineração, apresenta um enriquecimento em arsênio e cromo apenas em superfície, o que caracteriza uma provável contaminação por vias aéreas que supõe-se ser decorrente da dispersão das cinzas expelidas pela termoelétrica da região. O fato de o perfil estar em contato inferior com uma camada de carvão parece não ter relação com este enriquecimento, já que a amostra de solo mais profunda, acima da camada de carvão e em contato com a mesma, não apresenta enriquecimento nos elementos citados.

Dentre os elementos estudados, o elemento arsênio apresenta o maior risco de contaminação decorrente das atividades carvoeiras na região, principalmente em função do enriquecimento superficial significativo indicado pelos métodos empíricos, e também em função das propriedades carcinogênicas deste elemento e a sua forma de dispersão – pelas cinzas leves expelidas pela termoelétrica – que pode atingir a região de forma generalizada.

A contaminação por cromo, observada nos perfis 2 e 3, pode ou não ser problema, pois depende da especiação deste elemento no solo: são necessários estudos mais aprofundados da dinâmica deste elemento com o solo para compreender se ocorre cromo hexavalente – Cr(VI) – espécie de maior toxicidade. A associação deste elemento com a DAM e com altos teores de enxofre no solo pode ser um fator importante, à medida que o Cr(VI) é mais estável em pH baixo. Sendo assim, o cromo pode apresentar maior risco de contaminação na região do perfil 2.

A análise do comportamento de elementos contaminantes e espécies formadas nos solos estudados é de grande relevância para uma maior compreensão de como estas concentrações impactam a população e os ecossistemas das regiões; tal estudo exige uma maior quantidade de dados das propriedades do solo e estudos da interface geológica-biológica.

10. REFERÊNCIAS

ALTHAUS, D. **Teores naturais e efeito da adição de metais pesados em solos do Estado do Rio Grande do Sul.** Tese de Doutorado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (174p). Março, 2017.

ANDRADE, A. **Caracterização das cinzas volantes do carvão de Candiota.** Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia, UFRGS, 152p. 1985

ATSDR. **Toxicological profile for Barium.** Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 2007

BINOTTO, R. B. **Avaliação do grau de contaminação das águas subterrâneas em áreas de influência de resíduos do processamento de carvão.** Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia, UFRGS, 184p. 1997

BINOTTO, R. B.; TEIXEIRA, E. C.; SANCHEZ, J. C. D.; JABLONSKI, A.; FORMOSO, M. L. L. **Evaluation of groundwater quality from Baixo Jacuí coalfield, Rio Grande do Sul, Brazil.** *In:* Int. Symp. Environ., 4, Issues Waste Manage. Energy Miner. Prod., Cagliari, Itália, R. Ciccu (Ed.), Proc. 1:789-796. 1996

BRADL, H.; KIM, C.; KRAMAR, U.; STÜBEN, D. **Heavy metals in the environment, chapter 2: Interactions of heavy metals.** Interface Science and Technology, 28–164. doi:10.1016/s1573-4285(05)80021-3. 2005

BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **The nature and properties of soils (14th ed.)**. Upper Saddle River, USA: Pearson. 2008

BRASIL, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **CONAMA nº 420**. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Publicado no DOU nº 249, de 30/12/2009, págs. 81-84. 2009

CAMOZZATO, E.; LOPES, R.; PHILIPP, R. **Geologia e recursos minerais da Folha Hulha Negra, SH.22-Y-C-I, Escala 1:100.000, estado do Rio Grande do Sul** - Porto Alegre: CPRM, 2017.

CAMPANER, V.; LUIZ-SILVA, W. . **Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil**. *Quím. Nova* [online]. 2009, vol.32, n.1 [cited 2019-11-19], pp.146-152. 2009

CASTRO, C.; BORTOLUZZI, A.; CARUSO Jr., F.; KREBS, S. **Coluna White: Estratigrafia da Bacia do Paraná no Sul do Estado de Santa Catarina – Brasil**. Florianópolis: Secretaria de Estado de Tecnologia, Energia e Meio Ambiente, 1994. 1 v. (Série Textos Básicos de Geologia e Recursos Minerais de Santa Catarina, 4).

CUNHA, N. G. da.; SILVEIRA, R. J. C. da.; SEVERO, C. R. S.; SOARES, M. J.; SANTOS, C. N. dos; FONTOURA JÚNIOR, E. R.; SILVA, C. da. **Estudo dos solos do município de Candiota**. Pelotas: EMBRAPA-CPACT, 73 p. (EMBRAPA-CPACT. Circular Técnica, 11). 1998

DA FONSECA FILHO, HENRIQUE. **Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raios-X**. 2179-1902. 3. 31.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura**. Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise (CEMM) do IDEIA-PUCRS. EDIPUCRS, 2007.

DIAS, J. **A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos**. (Uma Introdução à Oceanografia Geológica). 2004

DNER-ME 080. **Solos – Análise granulométrica**. 1994

EFROYMSON, R.; WILL, M.; SUTER II, G.; WOOTEN, A. **Benchmarks for Screening Contaminants of Potential Concern for Effects on Terrestrial Plants: 1997 Revision**. US Department of Energy, Office of Environmental Management, 1997.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2006. 306p.

EUROPEAN COMMISSION. **Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds**. Position Paper, October 2000.

FERNANDES, A. **Variação temporal da comunidade zooplanctônica em arroios impactados por mineração de carvão na bacia hidrográfica do Arroio Candiota, RS, Brasil**. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em ecologia do Instituto de Biociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Março, 2017.

FIEDLER, H. D. **Caracterização do carvão de Candiota e implicações ambientais do seu processamento.** Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia, UFRGS, 140p. 1987

FIEDLER, H. D.; MARTINS, A. F.; SOLARI, J. **Meio ambiente e complexos carboelétricos: o caso Candiota.** Ci. Hoje, 12(68):40-45. 1990

FIEDLER, H.; SOLARI, J. **Caracterização do impacto ambiental da mina de Candiota sobre as águas superficiais da região.** 13º Encontro de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, São Paulo, Proceedings, 483-498. 1988

FRANZEN, MELISSA. **Análise da contaminação por nutrientes, elementos maiores e elementos-traço nas águas e sedimentos do Arroio Sapucaia – RS.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, RS – BR, 2001.

HÅKANSON, L. **An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control – A Sedimentological Approach.** Water Research. 14. 975-1001. 10.1016/0043-1354(80)90143-8. 1980

HENDRICK, L.; ANDERSON, J.; WELSH, S.; LIN, L-S. **Sedimentation in Mountain Streams: A Review of Methods of Measurement.** Natural Resources. 04. 92-104. 10.4236/nr.2013.41011. 2013

HOFFMANN, S.; MERSCHMANN, P.; SZKLO, A. **Simulação dos impactos da implantação de sistemas de captura de CO₂ sobre os custos, a geração de resíduos e o consumo de H₂O de termelétricas a carvão.** Anais...In: Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, (III).

HOPE, B. K. **An assessment of the global impact of anthropogenic Vanadium.** Biogeochemistry, 37(1), 1–13. doi:10.1023/a:1005761904149. 1997

IGLESIAS, C. M. F. da. **Geologia e recursos minerais da Folha Passo São Diogo, SH.22-Y-C-IV, Escala 1:100.000, estado do Rio Grande do Sul - Porto Alegre:** CPRM, 2018.

JICA. **The study on evaluation of environmental quality in regions under influence of coal steam power plants in the Federative Republic of Brazil.** JICA/Eletrosul/CEEE. Relatório parcial. 1996

KREBS, J. **Contribuição ao conhecimento dos recursos hídricos subterrâneos da área correspondente à bacia hidrográfica do Rio Araranguá, SC.** 2002. 1 v. Proposta de tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2002.

LANGE, C. N. **Contaminação do solo e mobilidade de As, Cd, Mo, Pb e Zn em colunas de solo franco arenoso com cinza de carvão.** 2012. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

LICHT, O. **A geoquímica multielementar na gestão ambiental - identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no estado do Paraná, Brasil.** Tese de Doutorado. Pós-Graduação em Geologia, Área de Concentração - Geologia Ambiental, Setor de Ciências da Terra. Universidade Federal do Paraná, 236 p. 2001

LICHT, O. A. B.; ARIOLI, E. E. **Geomedicina no Paraná**, p. 4-28, jan. 2009.

LIKUS-CIESLIK, J.; PIETRZYKOWSKI, M.; CHODAK, M. **Chemistry of Sulfur-Contaminated Soil Substrate from a Former Frasch Extraction Method Sulfur Mine Leachate with Various Forms of Litter in a Controlled Experiment**. *Water, air, and soil pollution* vol. 229,3 (2018): 71. doi:10.1007/s11270-018-3716-2. 2018

LIMA, R. M. F.; LUZ, J. A. M. da. **Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes**. *Rem: Rev. Esc. Minas, Ouro Preto*, v. 54, n. 2, p. 155-159, Junho 2001.

MULLIGAN, C.N.; YONG, R.N. **Natural attenuation of contaminated soil**. *Environmental International*, Oxford, v.30, n.4, p.587-601, 2004.

OLIZ, C. **Influência do lançamento de efluentes da atividade de mineração de carvão no Arroio Candiota/RS**. *VETOR - Revista de Ciências Exatas e Engenharias*, [S.l.], v. 24, n. 1, p. 115-123, set. 2016. ISSN 2358-3452. 2016

PIRES, M.; QUEROL, X.; TEIXEIRA, E. C. **Caracterização do carvão de Candiota e de suas cinzas**. *In: Geochimica Brasiliensis* 15(½):113-130, 2001.

RONQUIM, C. – EMBRAPA. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais**. Embrapa Monitoramento por satélite. Campinas, SP. ISSN 1806-3322. Novembro, 2010.

SALAH, M.; ZAIDAN, T.; AL-RAWI, AH. **Assessment of Heavy Metals Pollution in the Sediments of Euphrates River, Iraq**. *Journal of Water Resource and Protection*. 4. 1009-1023. 10.4236/jwarp.2012.412117. 2012

SANCHEZ, J. C. D.; TEIXEIRA, E. C.; FERNANDES, I. D. **Study of the metallic elements mobility from coal combustion ashes using different extraction methods.** *In: Int. Symp. Environ., 4, Issues Waste Manage. Energy Miner. Prod., R. Ciccu (Ed.), Cagliari, Italy, Proc. 1:1169-1176. 1996*

SANCHEZ, J. C. D.; TEIXEIRA, E. C.; FERNANDES, I. D.; PESTANA, M. H. D.; MACHADO, R. P. **Estudos da concentração e da mobilidade dos elementos metálicos nas cinzas da usina termoeletrica de Candiota.** *Geochim. Brasil, 8(1):41-50. 1994*

SANCHEZ, J. C. D.; TEIXEIRA, E. C.; FERNANDES, I. D.; PESTANA, M. H. D.; FORMOSO, M. L. L. **Estudo de partículas totais em suspensão e metais associados na região do Baixo Jacuí, RS.** *In: Congr. Bras. Geoq., 5, Niterói. 5p. 1995*

SANCHEZ, J.C.D. & FORMOSO, M.L.L. **Utilização do carvão e meio ambiente.** Porto Alegre: CIENTEC, 1990. 34p.

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

STRECK, E. V.; KAMPF, N.; DALMOLIN, R. S. D.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P. C. do; SCHNEIDER, E.; PINTO, L. F. S. **Solos do Rio Grande do Sul.** Porto Alegre: Emater-RS / Ascar, 2008. 222p. 2002

TEIXEIRA, E. C.; BINOTTO, R. B.; SANCHEZ, J. C. D.; FERNANDES, I. D.; JABLONSKI, A.; SIMCH DA SILVA, J. C.; ROSSI, G. **Mapping and characterization of coal processing waste disposal sites from Baixo Jacuí coalfield, Rio Grande do Sul State - Brasil.** *In: Int. Symp. Environ., 4, Issues Waste Manage. Energy Miner. Prod., Cagliari, R. Ciccu (Ed.), Proc. 1:231-238. 1996*

USEPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). **Regional Screening Levels (RSLs) – Generic Tables.** Disponível em: <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls>. 2018

XIAO, X., YANG, M., GUO, Z., JIANG, Z., LIU, Y., & CAO, X. **Soil vanadium pollution and microbial response characteristics from stone coal smelting district.** *Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 25(4), 1271–1278. doi:10.1016/s1003-6326(15)63727-x. 2015*

YANG, S.; ZHAO, J.; CHANG, S.; COLLINS, C.; XU, J.; LIU, X. **Status assessment and probabilistic health risk modeling of metals accumulation in agriculture soils across China: a synthesis.** *Environ. Int., 128 (2019), pp. 165-174. 2019*

ZANELLA, R. **Investigação dos problemas ambientais relacionados com a exploração intensiva e queima de carvão termoeletrico em Candiota RS.** Universidade Federal de Santa Maria RS, (tese M.S). 1988

11. ANEXOS

11.1. Distribuição granulométrica e classificação textural

Perfil	Amostra	% Cascalho	% Areia	% Silte	% Argila	Classificação textural
Perfil 1	01A	0,9274	51,3488	29,7747	17,9491	Areia com lama
	01B	0,1342	23,0623	59,1621	17,6413	Lama
	01C	1,0147	58,3907	34,5061	6,0885	Areia com lama
	01D	9,1527	75,031	12,1562	3,6602	Areia
	01E	4,0895	56,7009	29,1544	10,0551	Areia com lama
Perfil 2	02A	3,2179	33,0455	41,0737	22,6629	Lama com areia
	02B1	6,5281	30,2075	38,8193	24,4451	Lama com areia
	02B2	69,6468	9,8027	14,8805	5,67	Cascalho com lama
Perfil 3	03A	2,8702	2,0278	64,1117	30,9902	Lama
	03B	2,1103	22,7792	36,7311	38,3794	Lama

Tabela 20 - Distribuição granulométrica e classificação textural segundo Shepard; realizado pelo programa PANICOM no CECO - Centro de estudos de Geologia Costeira e Oceânica da UFRGS

11.2. Fluorescência de Raios X – Tabelas com dados brutos

FRX		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (Total)	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
Perfil 1	01A	76,93	10,4	4,8	0,02	0,27	0,15	0	1,74	0,71	0,01
	01B	71,7	12,69	3,7	0,19	0,34	0,16	0	1,62	0,97	0,08
	01C	75,27	11,05	3,82	0,16	0,32	0,12	0	2,29	0,88	0,06
	01D	85,32	7,28	1,83	0,06	0,07	0	0	2,51	0,32	0,03
	01E	79,62	9,09	2,7	0,1	0,19	0	0	2,26	0,57	0,05
Perfil 2	02A	59,42	18,42	9,84	0,15	0,63	0	0	1,82	0,73	0,03
	02B1	57,95	15,9	12,8	0,02	0,53	0	0	1,05	0,62	0,04
	02B2	57,79	3,95	25,97	0,05	0,42	0	0	0,86	0,45	0,09
Perfil 3	03A	66,16	17,41	4,3	0,01	0,86	0,52	0	1,47	0,59	0,03
	03B	68,27	14,98	3,12	0,01	0,45	0,17	0	0,81	0,8	0,03
Carvão Candiota (M. Pires et al. 2001)		70,60	24,30	2,85	0,00	0,19	0,67	0,03	0,50	0,83	0,01

Tabela 21 - Resultados da FRX: teores absolutos de elementos maiores, dispostos na forma de óxidos; teores em %. Os dados da camada de carvão foram retirados do artigo de M. Pires et al. 2001

FRX		Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	V	Y	S	As	Ba	Pb	Ga	U	Sn
Perfil 1	01A	60,7	4,3	11,1	35,4	45,7	80,1	58,9	41,1	154,1	17,6	415,5	0	11,1	5,2	0
	01B	53,9	8,7	21,2	64,4	74	96,8	85,4	75,2	312,7	18,8	678,5	0	15,9	5	0
	01C	59,9	2,5	16,8	49,4	48	105,9	72,2	53,7	267,9	17,1	659,8	0	10,7	4	2,9
	01D	60,9	0	13,2	75	58,8	89,7	30,9	26,6	0	4,1	520,3	3,3	7,7	2,4	4,5
	01E	43,8	4,1	17,2	78,7	47,7	93,1	57,4	43	151,9	9,3	600,3	0	8,7	4,9	0
Perfil 2	02A	82,2	19,1	17,1	40,9	56,4	70,3	119,8	41,4	415,2	15	544,3	0	15,3	3,3	0
	02B1	110	9,8	15,7	21,8	54,4	56,6	145,8	25,1	915,4	38,4	268,6	0	15,9	3,6	0
	02B2	150,7	5,1	0	7,8	63,9	32,5	183,6	14,5	2188,3	80,7	177,2	0	8,6	2,4	0
Perfil 3	03A	44,7	0,2	11,9	9,1	28,8	91,6	70,8	88,8	1025,2	5	342,2	0	23	7,3	7,6
	03B	73,8	1,8	14,2	12	22	77,7	112,2	83,2	372,5	32,8	172,1	0	20,6	6,1	4,1
Carvão Candiota (M. Pires et al. 2001)		25,90	10,10	17,10	20,10	85,10	49,90	59,70	23,70	9600,00	4,40	152,30	20,50	9,10	3,30	3,40

Tabela 22 - Resultados da FRX: teores absolutos de elementos menores/traço; teores em ppm. Os dados da camada de carvão foram retirados do artigo de M. Pires et al. 2001

11.3. Índice de Geoacumulação – Tabelas com dados brutos

11.3.1. Igeo por profundidade

Perfil	Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (Total)	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
Perfil 1	01A (ref)	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-	-0,58496	-0,58496	-0,58496
	01B	-0,68654	-0,29785	-0,96047	2,662965	-0,25239	-0,49185	-	-0,68806	-0,1348	2,415037
	01C	-0,61643	-0,4975	-0,91442	2,415037	-0,33985	-0,90689	-	-0,1887	-0,27528	2
	01D	-0,43562	-1,09954	-1,97615	1	-2,5325	-	-	-0,05636	-1,73471	1
	01E	-0,53538	-0,77919	-1,41504	1,736966	-1,09192	-	-	-0,20773	-0,90182	1,736966
Perfil 2	02A (ref)	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-	-	-0,58496	-0,58496	-0,58496
	02B1	-0,6211	-0,79721	-0,20555	-3,49185	-0,83432	-	-	-1,37851	-0,82059	-0,16993
	02B2	-0,62509	-2,80631	0,815153	-2,16993	-1,16993	-	-	-1,66649	-1,28293	1
Perfil 3	Carvão (ref)	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-	-0,58496	-0,58496	-	-0,58496	-0,58496	-0,58496
	03A	-0,67867	-1,066	0,008412	-	1,593375	-0,95061	-	0,970854	-1,07736	1
	03B	-0,63338	-1,28288	-0,45438	-	0,658963	-2,56359	-	0,111031	-0,63807	1

Tabela 23 - Cálculos de Igeo de cada perfil por profundidade, elementos **maiores**. As linhas mais claras de cada cor representam as amostras de referência para cada perfil

Perfil	Amostra	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	V	Y	S	As	Ba	Pb
Perfil 1	01A (ref)	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-
	01B	-0,75637	0,431716	0,348542	0,278349	0,110369	-0,31176	-0,04899	0,286632	0,43595	-0,48981	0,122538	-
	01C	-0,6041	-1,36737	0,012939	-0,1042	-0,51412	-0,18213	-0,29123	-0,19918	0,212865	-0,62654	0,082218	-
	01D	-0,58022	-	-0,33498	0,498179	-0,22134	-0,42166	-1,51562	-1,21267	-	-2,68684	-0,26047	-
	01E	-1,05573	-0,65368	0,046886	0,567652	-0,52317	-0,36798	-0,62218	-0,51976	-0,60571	-1,50524	-0,05413	-
Perfil 2	02A (ref)	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-
	02B1	-0,16467	-1,54768	-0,70819	-1,49274	-0,63705	-0,89769	-0,3016	-1,30691	0,555633	0,771181	-1,60391	-
	02B2	0,289507	-2,48997	-	-2,97552	-0,40484	-1,69805	0,030976	-2,09854	1,81297	1,842644	-2,20399	-
Perfil 3	Carvão (ref)	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-
	03A	0,20236	-6,24317	-1,108	-1,72822	-2,14805	0,291345	-0,33894	1,32071	-3,81209	-0,40054	0,582961	-
	03B	0,925706	-3,07325	-0,85307	-1,32912	-2,53662	0,053912	0,325307	1,226734	-5,27268	2,313158	-0,40863	-

Tabela 24 - Cálculos de Igeo de cada perfil por profundidade, elementos **menores/traço**. As linhas mais claras de cada cor representam as amostras de referência para cada perfil

11.3.2. Igeo comparativo: Ponto 2 x Ponto 1

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (Total)	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
01C (ref)	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-	-	- 0,58496	-0,58496	-0,58496
02A	-0,92609	0,152264	0,780123	-0,67807	0,392317	-	-	- 0,91637	-0,85457	-1,58496
01D (ref)	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-	-	- 0,58496	-0,58496	-0,58496
02B1	-1,14304	0,542054	2,221266	-2,16993	2,335603	-	-	- 1,84226	0,369234	-0,16993
01E (ref)	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-	-	- 0,58496	-0,58496	-0,58496
02B2	-1,04727	-1,78739	2,680852	-1,58496	0,559427	-	-	- 1,97888	-0,926	0,263034

Tabela 25 - Igeo comparativo Ponto 2 x Ponto 1, elementos **maiores**. Foi calculado o Igeo por comparação entre amostras de profundidade similar, agrupadas por cor; na primeira linha de cada cor, a amostra de referência para a segunda

Elemento	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	V	Y	S	As	Ba	Pb
01C (ref)	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-
02A	-0,12838	2,34861	-0,55943	-0,85737	-0,3523	-1,17607	0,145595	-0,96025	0,047149	-0,774	-0,86259	-
01D (ref)	-0,58496	-	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-	-0,58496	-0,58496	-
02B1	0,268027	1,385891	-0,33474	-2,36752	-0,69717	-1,24927	1,653349	-0,6687	1,187745	2,642448	-1,53885	-
01E (ref)	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-0,58496	-
02B2	1,197714	-0,27009	-	-3,91978	-0,16314	-2,1033	1,092481	-2,15325	3,263654	2,532304	-2,34527	-

Tabela 26 - Igeo comparativo Ponto 2 x Ponto 1, elementos **menores/traço**. Foi calculado o Igeo por comparação entre amostras de profundidade similar, agrupadas por cor; na primeira linha de cada cor, a amostra de referência para a segunda

11.4. Fator de Contaminação – Tabelas com dados brutos

Perfil	Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (Total)	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
Perfil 1	01A	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	-	1,0000	1,0000	1,0000
	01B	0,9320	1,2202	0,7708	9,5000	1,2593	1,0667	-	0,9310	1,3662	8,0000
	01C	0,9784	1,0625	0,7958	8,0000	1,1852	0,8000	-	1,3161	1,2394	6,0000
	01D	1,1091	0,7000	0,3813	3,0000	0,2593	0,0000	-	1,4425	0,4507	3,0000
	01E	1,0350	0,8740	0,5625	5,0000	0,7037	0,0000	-	1,2989	0,8028	5,0000
Perfil 2	02A	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	-	-	1,0000	1,0000	1,0000
	02B1	0,9753	0,8632	1,3008	0,1333	0,8413	-	-	0,5769	0,8493	1,3333
	02B2	0,9726	0,2144	2,6392	0,3333	0,6667	-	-	0,4725	0,6164	3,0000
Perfil 3	Carvão	1,0000	1,0000	1,0000	-	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
	03A	0,9371	0,7165	1,5088	-	4,5263	0,7761	0,0000	2,9400	0,7108	3,0000
	03B	0,9670	0,6165	1,0947	-	2,3684	0,2537	0,0000	1,6200	0,9639	3,0000

Tabela 27 - Cálculos do Fator de Contaminação de cada perfil, elementos **maiores**. As linhas mais claras de cada cor representam as amostras de referência para cada perfil

Perfil	Amostra	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	V	Y	S	As	Ba	Pb
Perfil 1	01A	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	-
	01B	0,8880	2,0233	1,9099	1,8192	1,6193	1,2085	1,4499	1,8297	2,0292	1,0682	1,6330	-
	01C	0,9868	0,5814	1,5135	1,3955	1,0503	1,3221	1,2258	1,3066	1,7385	0,9716	1,5880	-
	01D	1,0033	0,0000	1,1892	2,1186	1,2867	1,1199	0,5246	0,6472	0,0000	0,2330	1,2522	-
	01E	0,7216	0,9535	1,5495	2,2232	1,0438	1,1623	0,9745	1,0462	0,9857	0,5284	1,4448	-
Perfil 2	02A	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	-
	02B1	1,3382	0,5131	0,9181	0,5330	0,9645	0,8051	1,2170	0,6063	2,2047	2,5600	0,4935	-
	02B2	1,8333	0,2670	0,0000	0,1907	1,1330	0,4623	1,5326	0,3502	5,2705	5,3800	0,3256	-
Perfil 3	Carvão	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
	03A	1,7259	0,0198	0,6959	0,4527	0,3384	1,8357	1,1859	3,7468	0,1068	1,1364	2,2469	0,0000
	03B	2,8494	0,1782	0,8304	0,5970	0,2585	1,5571	1,8794	3,5105	0,0388	7,4545	1,1300	0,0000

Tabela 28 - Cálculos do Fator de Contaminação de cada perfil, elementos **menores/traço**. As linhas mais claras de cada cor representam as amostras de referência para cada perfil

11.5. Fator de Enriquecimento – Tabelas com dados brutos

Perfil	Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (Total)	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
Perfil 1	01A	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	-	1,0000	1,0000	1,0000
	01B	0,6822	0,8931	0,5642	6,9536	0,9217	0,7808	-	0,6815	1,0000	5,8557
	01C	0,7894	0,8572	0,6421	6,4545	0,9562	0,6455	-	1,0618	1,0000	4,8409
	01D	2,4607	1,5531	0,8459	6,6563	0,5752	0,0000	-	3,2006	1,0000	6,6563
	01E	1,2892	1,0887	0,7007	6,2281	0,8765	0,0000	-	1,6179	1,0000	6,2281
Perfil 2	02A	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	-	-	1,0000	1,0000	1,0000
	02B1	1,1483	1,0163	1,5316	0,1570	0,9905	-	-	0,6793	1,0000	1,5699
	02B2	1,5777	0,3479	4,2814	0,5407	1,0815	-	-	0,7665	1,0000	4,8667
Perfil 3	Carvão	1,0000	1,0000	1,0000	-	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
	03A	1,3183	1,0079	2,1225	-	6,3675	1,0918	0,0000	4,1359	1,0000	4,2203
	03B	1,0033	0,6396	1,1358	-	2,4572	0,2632	0,0000	1,6808	1,0000	3,1125

Tabela 29 - Cálculos do Fator de Enriquecimento de cada perfil, elementos **maiores**. As linhas mais claras de cada cor representam as amostras de referência para cada perfil; em amarelo o elemento de normalização (Ti)

Perfil	Amostra	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	V	Y	S	As	Ba	Pb	TiO2
Perfil 1	01A	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	-	1,0000
	01B	0,6500	1,4809	1,3980	1,3316	1,1852	0,8846	1,0613	1,3393	1,4853	0,7819	1,1953	-	1,0000
	01C	0,7962	0,4691	1,2211	1,1259	0,8474	1,0667	0,9890	1,0542	1,4026	0,7839	1,2812	-	1,0000
	01D	2,2261	0,0000	2,6385	4,7007	2,8548	2,4847	1,1640	1,4360	0,0000	0,5169	2,7784	-	1,0000
	01E	0,8988	1,1877	1,9301	2,7692	1,3001	1,4478	1,2139	1,3032	1,2278	0,6582	1,7996	-	1,0000
Perfil 2	02A	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	-	1,0000
	02B1	1,5756	0,6041	1,0810	0,6276	1,1357	0,9480	1,4330	0,7138	2,5959	3,0142	0,5810	-	1,0000
	02B2	2,9741	0,4332	0,0000	0,3094	1,8379	0,7500	2,4861	0,5682	8,5499	8,7276	0,5281	-	1,0000
Perfil 3	Carvão	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
	03A	2,4279	0,0279	0,9790	0,6369	0,4761	2,5824	1,6683	5,2710	0,1502	1,5986	3,1609	0,0000	1,0000
	03B	2,9563	0,1849	0,8615	0,6194	0,2682	1,6155	1,9499	3,6422	0,0403	7,7341	1,1724	0,0000	1,0000

Tabela 30 - Cálculos do Fator de Enriquecimento de cada perfil, elementos **menores/traço**. As linhas mais claras de cada cor representam as amostras de referência para cada perfil; em amarelo o elemento de normalização (Ti)