



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
GEOLOGIA AMBIENTAL, HIDROGEOLOGIA E RECURSOS HÍDRICOS

TESE DE DOUTORADO

INTERAÇÃO ÁGUA/ROCHA MINERALIZADA EM Fe, Pb, Zn
E Ba, NA PORÇÃO SUL DA BACIA SEDIMENTAR DE IRECÊ,
BAHIA, BRASIL: UMA ABORDAGEM EXPERIMENTAL

MÔNICA PRINGSHEIM DA CUNHA

SALVADOR

2018

**INTERAÇÃO ÁGUA/ROCHA MINERALIZADA EM Fe, Pb, Zn
e Ba, NA PORÇÃO SUL DA BACIA SEDIMENTAR DE IRECÊ,
BAHIA, BRASIL: UMA ABORDAGEM EXPERIMENTAL**

Mônica Pringsheim da Cunha

Orientador: Prof. Dr. Manoel Jerônimo Moreira Cruz

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor em Geologia, Área de Concentração: Geologia Ambiental, Hidrogeologia e Recursos Hídricos.

SALVADOR

2018

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Pringsheim da Cunha, Mônica
Interação água/rocha mineralizada em Fe, Pb, Zn e
Ba, na porção sul da Bacia Sedimentar de Irecê, Bahia,
Brasil: uma abordagem experimental / Mônica Pringsheim
da Cunha. -- Salvador, 2018.
186 f. : il

Orientador: Dr. Manoel Jerônimo Moreira Cruz .
Tese (Doutorado - Pós-Graduação em Geologia) --
Universidade Federal da Bahia, Instituto de
Geociências da UFBA, 2018.

1. Interação água/rocha. 2. Contaminação geogênica.
3. Colunas de Lixiviação. 4. Reatores Fechados. I. ,
Dr. Manoel Jerônimo Moreira Cruz. II. Título.

MÔNICA PRINGSHEIM DA CUNHA

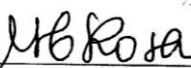
**“INTERAÇÃO ÁGUA/ROCHA MINERALIZADA EM FE, PB,
ZN E BA, NA PORÇÃO SUL DA BACIA SEDIMENTAR DE
IRECÊ, BAHIA, BRASIL: UMA ABORDAGEM
EXPERIMENTAL”**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do Grau de Doutor em Geologia na área de concentração em Geologia Ambiental, Hidrogeologia e Recursos Hídricos, em 24/07/2018.

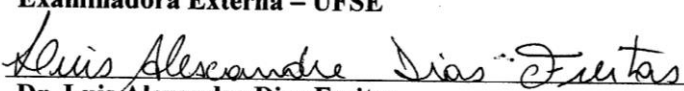
TESE APROVADA PELA BANCA EXAMINADORA:



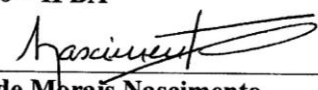
Dr. Manoel Jerônimo Moreira Cruz
Orientador – UFBA



Dra. Maria de Lourdes Rosa
Examinadora Externa – UFSE



Dr. Luis Alexandre Dias Freitas
Examinador Externo – IFBA



Dr. Sérgio Augusto de Mbrais Nascimento
Examinador Interno – UFBA



Dr. Ricardo Galeno Fraga de Araújo Pereira
Examinador Externo – UFBA

Salvador – BA
2018

A minha filha Júlia, fonte de luz da minha vida.

A minha família, com todo o meu carinho.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a minha família e a minha filha Júlia P. C. Garcia pelo incentivo e compreensão.

Ao Prof. Dr. Manoel Jerônimo Moreira Cruz pela orientação, ensinamentos e confiança, externo toda minha admiração e reconhecimento.

Ao Prof. Dr. Herbet Conceição por despertar a vontade em adentrar pelos caminhos da geologia, pela amizade e apoio analítico, minha profunda, admiração, reconhecimento e gratidão.

Ao Grupo de Pesquisa Geoquímica das Interfaces, em especial aos amigos Antônio Bomfim S. R. Júnior, Rodolfo Santos Gasser e Rodrigo Alves Santos, pela imensa ajuda nos tratamentos estatísticos, sugestões e participação em mais uma etapa da minha vida.

Aos companheiros do Departamento de Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, minha profunda gratidão pelo incentivo e parceria de jornada. Em especial aos colegas Luis Alexandre Dias Freitas, Marcus Vinicius Bahia e Rita de Cássia Araújo Cerqueira.

Ao Prof. Ernande Melo de Oliveira e a Edgar V. Teles pelo apoio na identificação dos minerais por Espectroscopia de Difração de Raios-X.

Aos queridos colegas e amigos Amanda S. Santos, Elinaldo F. Sales, Flávio S. Batista, Manuel Vitor P. Gonçalves, Raulina B. Miranda, Túlio César A. Alves, Valdinéia R. V. Teles e Vilberto Lázaro M. Nascimento pela parceria, apoio, incentivo e agradáveis momentos de descontração que muito ajudaram nesta etapa.

A Cristiane B. de Oliveira e Márcio L. Matos pela imensa ajuda no desenvolvimento de procedimentos laboratoriais e a Diana Gleisse M. Góes pelo auxílio na confecção de mapas.

Ao Núcleo de Estudos Ambientais da Universidade Federal da Bahia, em especial à Rui Jesus L. Garcia e Jorge Mário P. Gomes meu agradecimento pela cessão do Laboratório para a utilização da mesa agitadora orbital e determinações de perda ao fogo.

Ao Instituto de Geociências da UFBA e ao Curso de Pós-Graduação em Geologia pela disponibilização de seus laboratórios e equipamentos para a realização dos procedimentos laboratoriais.

Aos membros da banca examinadora pelos comentários e sugestões técnicas aportadas à esta pesquisa.

RESUMO

Este estudo encerra as pesquisas engendradas da aplicação de modelos hidrogeoquímicos experimentais (métodos estáticos e cinéticos), simulando os processos naturais de interação água/rocha. Os métodos buscam avaliar a evolução da água subterrânea em contato com rochas carbonáticas, mineralizadas em sulfatos e sulfetos e estimar a composição química do aquífero Salitre, pertencente à Bacia Sedimentar de Irecê, situada na porção centro-norte do Estado da Bahia. A oxidação dos sulfetos tende a aumentar a acidez das drenagens favorecendo a contaminação geogênica do aquífero. Para atingir os objetivos propostos foram coletadas amostras nas localidades de Melancias, São José, Segredo e Palmeiras, com a identificação e quantificação de suas assembleias minerais. As amostras denominadas Melancias e São José apresentam-se mineralizadas em sulfatos e sulfetos, com teores: barita (21,64%), pirita (<0,1 a 1,44%), esfalerita (<0,1 a 0,77%) e galena (<0,1 a 0,41%). Enquanto, as amostras denominadas Segredo e Palmeiras são constituídas de calcita (44,67 a 85,61%), silicatos (6,23 a 26,55%) e pirita (0,24 a 1,14%). Estas amostras foram submetidas a processos estáticos (pH e Equilíbrio Ácido-Base) e cinéticos (Colunas de Lixiviação e Reatores Fechados) de interação água/rocha. Os procedimentos com Reatores Fechados foram desenvolvidos em diferentes tempos de contato e de proporções entre a água e a rocha (Ensaio A, B e C). As soluções obtidas pelos Métodos Cinéticos foram quantificadas por Espectrometria de Massa, com Plasma Acoplado Indutivamente (Ca, Mg, Na, K, Fe, Ba, Cu, Pb e Zn), equipamento multiparâmetros (CE, Sal, STD ORP e pH), Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/VIS (sulfeto, sulfato, nitrato e fluoreto) e métodos titrimétricos (alcalinidades e cloretos), com o objetivo de conhecer as possíveis drenagens geradas. A aplicação dos programas QualiGraf e Phreeqc permite obter os tipos dos lixiviados (quanto ao teor de sólidos totais e ao Diagrama Piper), especiações e os índices de saturação dos minerais. Os resultados experimentais dos Reatores Fechados foram comparados aos dados químicos de poços tubulares disponíveis na literatura, através de ferramentas da estatística descritiva e multivariada. O Ensaio A permitiu reproduzir as condições do aquífero Salitre para pH, ORP e F⁻. O Ensaio B forneceu resultados concordantes para STD, CE, ORP, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, SO₄²⁻, F⁻ e Ba²⁺ e o Ensaio C exibiu melhores resultados para Na⁺ e HCO₃⁻. Os resultados experimentais obtidos permitiram: (i) atestar que a presença de sulfato reprime as solubilidades da barita, esfalerita e galena, pelo efeito do íon comum; (ii) identificar os potenciais íons contaminantes das rochas carbonáticas (Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, SO₄²⁻ e F⁻); (iii) inferir sobre as características alcalinas das drenagens geradas; (iv) estimar os parâmetros físico-químicos e químicos (STD, CE, ORP, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, SO₄²⁻, F⁻, Ba²⁺, Zn²⁺ e Pb²⁺) do aquífero cárstico Salitre e; (v) estabelecer o Ensaio B, dos Reatores Fechados, como o modelo hidrogeoquímico que melhor estimou as características do aquífero pesquisado.

Palavras-chave: Interação água/rocha, Contaminação geogênica, Colunas de Lixiviação, Reatores Fechados.

ABSTRACT

This work presents new data of the application of experimental hydrogeochemical models (static and kinetic methods), simulating the natural processes of water/rock interaction. The methods seek to evaluate the evolution of groundwater in contact with carbonate rocks, mineralized in sulfates/sulphides and to estimate the chemical composition of the Salitre aquifer belonging to the Irecê Sedimentary Basin. The oxidation of the sulfides tends to increase the acidity of the drainage, favoring the geological contamination of the aquifer. In order to reach the proposed objectives samples were collected in the localities of Melancias, São José, Segredo and Palmeiras, with the identification and quantification of their mineral assemblages. Samples denominated Melancias and São José are mineralized in sulfates and sulfides, with varying levels: barite (21.64%), pyrite (<0.1 to 1.44%), sphalerite (<0.1 to 0.77%) and galena (<0.1 to 0.41%). While the samples Segredo and Palmeiras are composed of calcite (44.67 to 85.61%), silicates (6.23 to 26.55%) and pyrite (0.24 to 1.14%). These samples were submitted to water/rock interaction by static (pH and Acid-Base Accounting) and kinetic (Leach Columns and Closed Reactors) processes. The procedures with Closed Reactors were developed at different contact times and water/rock ratio (Test A, B and C). The solutions obtained by Kinetic Methods were quantified by Mass Spectrometry with Inductively Coupled Plasma (Ca, Mg, Na, K, Fe, Ba, Cu, Pb and Zn), multiparameter equipment (CE, Salt, STD ORP and pH) UV/VIS Molecular Absorption spectrophotometry (sulfide, sulfate, nitrate and fluoride) and titrimetric methods (alkalinity and chlorides), with the purpose of knowing the possible drainage generated. The application of the QualiGraf and Phreeqc programs allows to get the classifications of the leachates (regarding total solids content and Piper Diagram), specifications and the saturation indexes of minerals. The results of the Closed Reactors were compared to the chemical data of tubular wells available in the literature, using descriptive and multivariate statistical tools. Test A allowed reproducing the conditions of the Salitre aquifer for pH, ORP and F^- . Assay B provided concordant results for STD, CE, ORP, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , F^- and Ba^{2+} and Test C showed better results for Na^+ and HCO_3^- . The results obtained allowed: (i) to confirm that the presence of sulfate represses the solubilities of barite, sphalerite and galena; (ii) to identify the potential pollutant ions of the carbonate rocks (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , SO_4^{2-} and F^-); (iii) infer about the alkaline characteristics of the drainage generated; (iv) to estimate the physical-chemical and chemical parameters (STD, CE, ORP, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , F^- , Ba^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+}) of the Salitre karst aquifer and (v) Closed Reactors, such as the hydrogeochemical model that best estimated the characteristics of the aquifer surveyed.

Keywords: Water/rock interaction, Geogenic contamination, Leaching Columns, Closed Reactors.

LISTA DE FIGURAS

1.1	Mapas da área de estudo com a localização dos pontos de amostragem de rochas	21
1.2	Médias das precipitações acumuladas para os municípios de Irecê, Lençóis e Cafarnaum	22
1.3	Mapa geológico simplificado da área de estudo com a localização dos poços amostrados por Gasser (2017), Salles (2017) e Santos (2017)	23
1.4	Esquema do procedimento para Reatores Fechados	38
2.1	Difratogramas dos minerais identificados na rocha Melancias	52
2.2	Difratogramas dos identificados na rocha Melancias (continuação)	53
2.3	Difratogramas dos minerais identificados na rocha Segredo	54
2.4	Difratogramas dos minerais identificados na rocha São José	55
2.5	Difratogramas dos identificados na rocha São José (continuação)	56
2.6	Difratogramas dos minerais identificados na rocha Palmeiras	57
2.7	Identificação de minerais por MEV/EDS na rocha Melancias	58
2.8	Identificação de minerais por MEV/EDS na rocha Segredo	59
2.9	Identificação de minerais por MEV/EDS na rocha São José	60
2.10	Identificação de minerais por MEV/EDS na rocha Palmeiras	61
2.11	Dendrograma em função dos parâmetros físico-químicos obtidos na metodologia Reatores Fechados	90
2.12	Evolução dos parâmetros STD, CE, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- e SO_4^{2-} nas lixiviações das rochas Melancias, Segredo, São José e Palmeiras, em um período de quinze semanas	109
2.13	Evolução dos parâmetros ORP, F-, Pb^{2+} e Zn^{2+} nas lixiviações das rochas Melancias, Segredo, São José e Palmeiras, em um período de quinze semanas	110
2.14	Dendrograma para as lixiviações, em colunas, das rochas Melancias, Segredo, São José e Palmeiras	114
3.1	Box Plots dos dados analíticos de Gasser (2017) e dos resultados obtidos na metodologia RF (Ensaio RF24, RF3:1 e RF1:3) para a rochas Melancias	120

3.2	Box Plots dos dados analíticos de Salles (2017) e dos resultados obtidos na metodologia RF (Ensaio RF24, RF3:1 e RF1:3) para as rochas Segredo, São José e Palmeiras	122
3.3	Box Plots dos dados analíticos de Salles (2017) para treze poços do município de Iraquara e dos resultados obtidos na metodologia RF (Ensaio RF24, RF3:1 e RF1:3) para a rocha São José	123
3.4	Box Plots das medianas obtidas nos períodos chuvoso e de estiagem por Santos (2017) e dos resultados obtidos na metodologia RF (Ensaio RF24, RF3:1 e RF1:3)	130
3.5	Estudo comparativo entre os Ensaios A, B e C e os dados de campo de Gasser (2017), Salles (2017) e Santos (2017) para os parâmetros pH, STD, CE, ORP, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} e F^-	133
3.6	Estudo comparativo entre os Ensaios A, B e C e os dados de campo de Gasser (2017) e Santos (2017) para os parâmetros Ba^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+}	134

LISTA DE FOTOGRAFIAS

1.1	Fotos dos reatores fechados e processo de filtração	37
1.2	Detalhe da coluna de lixiviação e sistema de lixiviação em paralelo	40
2.1	Rochas carbonáticas da Fazenda Melancias, município de Cafarnaum	44
2.2	Rochas carbonáticas da Pedreira Segredo, município de Souto Soares	45
2.3	Rochas carbonáticas da Mina do Raimundinho, São José, município de Iraquara	46
2.4	Rochas carbonáticas da Mina Calcário Rio Preto, município de Palmeiras	47
2.5	Fotomicrografias da rocha Segredo	48
2.6	Fotomicrografias da rocha Melancias	49
2.7	Fotomicrografias da rocha São José	50
2.8	Fotomicrografias da rocha Palmeiras	51

LISTA DE TABELAS

1.1	Dados georreferenciados dos pontos de amostragem das rochas pesquisadas e suas identificações	29
1.2	Volume e normalidade do ácido clorídrico para a classificação da rocha pelo Teste “Fizz”	34
1.3	Volumes iniciais de HCl para as várias classificações “Fizz”	35
2.1	Resultados das análises químicas das rochas carbonáticas	62
2.2	Identificação e quantificação das assembleias minerais das rochas pesquisadas	64
2.3	Dados termodinâmicos para os principais minerais identificados nas rochas Melancias, Segredo, São José e Palmeiras	65
2.4	Valores de pH para as rochas Melancias, Segredo, São José e Palmeiras, em diferentes metodologias	72
2.5	Potenciais ácidos das rochas analisadas mediante os resultados de enxofre total, S_{total} (%), e enxofre de sulfetos, $S_{sulfetos}$ (%)	73
2.6	Resultados dos Potenciais de Neutralização obtidos nas metodologias Sobek et al. (1978) e MEND (2009)	74
2.7	Resultados dos Potenciais de Neutralização (PN) obtidos nas metodologias Lawrence e Wang (1997)	74
2.8	Resultados dos potenciais de neutralização (PNN) e das razões dos potenciais de neutralização (PRN)	75
2.9	Critérios de avaliação para pH, potencial de neutralização líquido e razão do potencial de neutralização	75
2.10	Resultados analíticos obtidos para os Ensaio em Reatores Fechados	79
2.11	RF: Classificações das soluções lixiviadas quanto à salinidade	80
2.12	RF: Especiação para os lixiviados das amostras Melancias, Segredo, São José e Palmeiras	82
2.13	RF: Índices de Saturação para os minerais presentes nos lixiviados das amostras Melancias, Segredo, São José e Palmeiras	83
2.14	RF: Cargas fatoriais e variância explicada para os três fatores analisados com rotação Varimax normalizada	89
2.15	Resultados analíticos das soluções geradas por lixiviação, em coluna, da amostra Melancias	92

2.16	Classificações das soluções da amostra Melancias quanto ao risco de salinização, teor de STD e nomenclatura, segundo o Diagrama Piper (1944)	91
2.17	Especiações das soluções da amostra Melancias, lixiviada em coluna	93
2.18	Índices de Saturação dos minerais definidos para as soluções da amostra Melancias, lixiviadas em coluna	94
2.19	Resultados analíticos das soluções geradas por lixiviação, em coluna, da amostra Segredo	96
2.20	Classificações das soluções da amostra Segredo quanto ao risco de salinização, teor de STD e nomenclatura, segundo o Diagrama Piper (1944)	97
2.21	Especiações das soluções da amostra Segredo, lixiviada em coluna	97
2.22	Índices de Saturação dos minerais definidos para as soluções da amostra Segredo, lixiviada em coluna	98
2.23	Resultados analíticos das soluções geradas por lixiviação, em coluna, da amostra São José	100
2.24	Classificações das soluções da amostra São José quanto ao risco de salinização, teor de STD e nomenclatura, segundo o Diagrama Piper (1944)	101
2.25	Especiações das soluções da amostra São José, lixiviada em coluna	101
2.26	Índices de Saturação dos minerais definidos para as soluções da amostra São José, lixiviada em coluna	102
2.27	Resultados analíticos das soluções geradas por lixiviação, em coluna, da amostra Palmeiras	104
2.28	Classificações das soluções da amostra Palmeiras quanto ao risco de salinização, teor de STD e nomenclatura, segundo o Diagrama Piper (1944)	105
2.29	Índices de Saturação dos minerais definidos para as soluções da amostra Palmeiras, lixiviada em coluna	106
2.30	Coletânea de resultados: Classificações das soluções Melancias, Segredo, São José e Palmeiras, quanto ao teor de STD e nomenclatura segundo o Diagrama Piper (1944)	107
2.31	Coletânea de resultados: Especiações das soluções Melancias, Segredo, São José e Palmeiras, lixiviadas em colunas	107

2.32	Coletânea de resultados: Minerais que se apresentam saturados e supersaturados nas soluções lixiviadas, em colunas, das amostras Melancias, Segredo, São José e Palmeiras	108
2.33	Áreas superficiais mínima e máxima das amostras submetidas às lixiviações em colunas	111
2.34	Concentrações das espécies difundidas para o meio aquoso, em função da área superficial da rocha, após as lixiviações das amostras Melancias, Segredo, São José e Palmeiras, em coluna, por quinze semanas	112
2.35	Cargas fatoriais e variância explicada para dois fatores, analisados com rotação Varimax normalizada, para as rochas Melancias, Segredo, São José e Palmeiras, lixiviadas em colunas	113
3.1	Comparação entre os dados obtidos por Gasser (2017) e as soluções geradas pela rocha Melancias utilizando a metodologia RF	118
3.2	Comparação entre os dados obtidos por Salles (2017) e as soluções geradas pelas rochas Segredo, São José e Palmeiras utilizando a metodologia RF	124
3.3	Comparação entre os dados obtidos por Salles (2017), para os poços amostrados no município de Iraquara, e as soluções geradas pela rocha São José utilizando a metodologia RF	125
3.4	Comparação entre os dados obtidos por Santos (2017), no período de estiagem, e as soluções geradas pelas rochas Melancias, Segredo, São José e Palmeiras utilizando a metodologia RF	127
3.5	Comparação entre os dados obtidos por Santos (2017), no período chuvoso, e as soluções geradas pelas rochas Melancias, Segredo, São José e Palmeiras utilizando a metodologia RF	128
3.6	Coletânea das medianas obtidas por Gasser (2017), Salles (2017), Santos (2017) e amplitude dos resultados obtidos por Reatores Fechados (RF)	131
3.7	Ensaio com Reatores Fechados (A, B e C) que apresentam resultados concordantes com os dados fornecidos por Gasser (2017), Salles (2017) e Santos (2017)	135

LISTA DE SIGLAS

ABA	Equilíbrio Ácido-Base (Acid-Base Accounting)
AMIRA	Amira International – ARD Test Handbook
ANA	Agência Nacional de Águas
BSI	Bacia Sedimentar de Irecê
CANMET	Natural Resources Canada
CBPM	Companhia Baiana de Pesquisa Mineral
CE	Condutividade Elétrica
CERB	Companhia de Engenharia e Recursos Hídricos
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CLGeo	Condomínios de Laboratórios Multiusuários das Geociências da Universidade Federal de Sergipe (UFS)
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
DAR	Drenagem Ácida de Rocha
DRX	Espectroscopia de Difração de Raios-X
EPA	US Environmental Protection Agency
FRX	Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma de Argônio Acoplado (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)
ICP-MS	Espectrometria de Massa com Plasma de Argônio Acoplado (Inductively coupled plasma mass spectrometry)
INAP	The international Network for Acid Prevention
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
LEDMa	Laboratório de Ensaios em Durabilidade de Materiais da Escola Politécnica – Universidade Federal da Bahia
LOI	Perda por ignição (Loss On Ignition), perda ao fogo
M	Melancias
MEND Program	Mine Environmental Neutral Drainage

MEV/EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva
NEDEM	Programme de Neutralisation des Eaux de Drainage Dans L'Environment Minier
ORP	Potencial de Oxirredução
P	Palmeiras
p	Probabilidade de Significância
PA	Potencial Ácido
PN	Potencial de Neutralização (NP - Neutralization Potential)
PNN	Potencial de Neutralização Líquida (NNP – Net Neutralization Potential)
RF	Reatores fechados
RPN	Razão do Potencial de Neutralização (NPR – neutralization Potential Ratio)
S	Segredo
SEI	Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais da Bahia
SIAGAS	Sistema de Informação de Águas Subterrâneas
SI	Índice de Saturação (Saturation Index)
SJ	São José
STD	Sólidos Totais Dissolvidos
VMP	Valor Máximo Permitido
WHO	Organização Mundial da Saúde (World Health Organization)

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS	18
1.1 INTRODUÇÃO	18
1.2 LOCALIZAÇÃO E ASPECTOS SOCIOECONÔMICOS	20
1.2.1 Contextos Climáticos e Hidrogeológicos	22
1.3 OBJETIVOS	25
1.3.1 Objetivo Geral	25
1.3.2 Objetivos Específicos	25
1.4 APRESENTAÇÃO E CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA	25
1.5 JUSTIFICATIVAS	26
1.6 MATERIAIS E MÉTODOS	28
1.6.1 Levantamento Bibliográfico	28
1.6.2 Amostragens de Rochas	28
1.6.3 Caracterização Química e Petrográfica das Rochas	29
<i>1.6.3.1 Descrição Macroscópica das Amostras de Rochas</i>	<i>30</i>
<i>1.6.3.2 Identificação de Minerais por Microscopia Petrográfica</i>	<i>30</i>
<i>1.6.3.3 DRX</i>	<i>30</i>
<i>1.6.3.4 MEV/EDS</i>	<i>30</i>
<i>1.6.3.5 DRX/RIETVELD</i>	<i>31</i>
<i>1.6.3.6 Análise Química de Rocha Total</i>	<i>31</i>
1.6.4 Metodologias de Interação Água/rocha	32
<i>1.6.4.1 Métodos Geoquímicos Estáticos</i>	<i>32</i>
1.6.4.1.1 pH	32
1.6.4.1.2. Equilíbrio Ácido-Base (ABA – Acid-Base Accounting)	33
<i>1.6.4.2 Métodos Geoquímicos Cinéticos</i>	<i>36</i>
1.6.4.2.1 Ensaios com Reatores Fechados	36
1.6.4.2.2 Lixiviação em Colunas	39
1.6.5 Tratamentos Computacionais e Estatísticos	41

CAPÍTULO 2 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
2.1 MINERALOGIA E REAÇÕES QUÍMICAS	43
2.1.1 Descrição Macroscópica das Amostras de Rochas	43
2.1.2 Identificação de Minerais por Microscopia Petrográfica	48
2.1.3 Análise por DRX	51
2.1.4 Análise por MEV/EDS	58
2.1.5 Quantificação dos Minerais Identificados e Possíveis Contaminantes das Drenagens	62
2.1.6 Reações Químicas	67
2.2 MÉTODOS ESTÁTICOS	72
2.2.1 pH	72
2.2.2 Equilíbrios Ácido-Base (ABA- Acid-Base Accounting)	73
2.3 MÉTODOS CINÉTICOS	77
2.3.1 Reatores Fechados	77
2.3.1.1 <i>RF - Classificações, Especiaçãoes, Índices de Saturação</i>	78
2.3.1.2 <i>RF - pH, Cátions e Ânions</i>	83
2.3.1.3 <i>Análise Fatorial</i>	88
2.3.1.4 <i>Análise de Agrupamentos</i>	89
2.3.2 Colunas de Lixiviação	91
2.3.2.1 <i>Melancias</i>	91
2.3.2.2 <i>Segredo</i>	95
2.3.2.3 <i>São José</i>	99
2.3.2.4 <i>Palmeiras</i>	103
2.3.2.5 <i>Coletânea de Resultados Obtidos para as Colunas de Lixiviação</i>	107
2.3.2.6 <i>Concentrações das Espécies lixiviadas por Área Superficial</i>	111
2.3.2.7 <i>Tratamento Estatístico</i>	113
2.3.2.7.1 <i>Análise Fatorial</i>	113
2.3.2.7.2 <i>Análise de Agrupamentos</i>	114

CAPÍTULO 3 – COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DADOS DE CAMPO	116
3.1 AVALIAÇÃO DO MODELO UTILIZANDO OS DADOS DE GASSER (2017)	116
3.2 AVALIAÇÃO DO MODELO UTILIZANDO OS DADOS DE SALLES (2017)	121
3.3 AVALIAÇÃO DO MODELO UTILIZANDO OS DADOS DE SANTOS (2017)	126
3.4 AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA RF POR TIPO DE ENSAIO	132
 CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	 136
 REFERÊNCIAS	 140
 APÊNDICES	 152
 ANEXOS	 175

CAPÍTULO 1

CONSIDERAÇÕES GERAIS

Este capítulo versa sobre as informações teóricas, os objetivos e a importância da pesquisa. Além de discorrer sobre as justificativas da área de estudo, dos elementos químicos estudados e das metodologias aplicadas.

1.1 INTRODUÇÃO

A interação de rochas, mineralizadas em sulfetos, com a água e em meio oxidante, favorece a formação do ácido sulfúrico, que possibilita a dissolução de minerais e, conseqüentemente, uma possível contaminação dos corpos hídricos subterrâneos. Dentre os minerais passíveis de oxidação destacam-se, principalmente, a pirita (FeS_2), marcassita (FeS_2), pirrotita (FeS), galena (PbS), esfalerita (ZnS), arsenopirita (FeAsS), calcopirita (CuFeS_2) e bornita (Cu_5FeS_4), os quais podem contribuir para o desenvolvimento de uma *drenagem ácida de rocha* (DAR), quando presentes em quantidades significativas e em condições oxidantes (MEND, 1991; EVANGELOU, 1995; BORMA e SOARES, 2002; COLLON, 2003; CETEM, 2004; VALLE, 2004; MEND, 2009; SARMIENTO et al., 2011; ABREU, et al., 2012, CETEM, 2015). Entretanto, deve-se ressaltar que os processos de oxidação dos sulfetos podem ser acelerados, quando mediados por bactérias (NORDSTROM & SOUTHAM, 1997; MEJÍA et al., 2011; ABREU, et al., 2012, CIMINELLI et al, 2014).

Minerais com um potencial alcalino, principalmente, a calcita e a dolomita, possibilitam a redução do potencial da acidez, atribuindo à drenagem um caráter menos ácido, neutro ou alcalino. Desta forma, é a assembleia mineral que definirá a natureza ácida do meio. Apesar, dos danos ambientais serem maiores em drenagens ácidas, Collon (2003), Perez-Lopes et al. (2007), Murta et al. (2008), Chotpantarat (2011) e MEND (2009, 2014), relatam impactos ambientais em meios neutros ou alcalinos, com a presença de concentrações, relativamente, altas de níquel, cobalto, zinco, molibdênio, arsênio e antimônio. Também, é importante notar, que outros minerais sulfatados relativamente solúveis, tais como, gipsita e anidrita, podem contribuir para uma composição química potencialmente contaminante.

Em águas subterrâneas, apesar dos teores mais baixos de oxigênio dissolvido, a água tem um tempo de interação com as rochas mais prolongado, permitindo a extração de metais. Assim sendo, é fundamental o conhecimento da assembleia mineral, da composição

química das rochas e dos processos hidroquímicos de interação, para melhor se compreender as possíveis transformações químicas e suas drenagens resultantes.

A resistência ao intemperismo químico de um mineral depende de fatores intrínsecos a este e do ambiente hidrológico, no qual ele está inserido. Dentre eles, a temperatura, a pluviometria, o potencial hidrogeniônico (pH), o potencial de oxirredução (ORP), o CO₂ e o oxigênio dissolvido (OD).

A dissolução de um mineral inicia-se na superfície e a velocidade de reação depende da área superficial específica do mineral (KÄMPF et al., 2009). A solubilidade de uma espécie química é influenciada pelo tipo predominante de suas ligações químicas e pela estrutura formada (SHRIVER et al., 2008; COTTON et al., 1999; MARTINS et al., 2010). A dissolução também pode ser caracterizada pelas propriedades físico-químicas como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, características estas, referenciadas para substâncias puras (QUAGLIANO & VALLARINO, 1985; WHITE, 2001). Assim sendo, as propriedades termodinâmicas são consideradas como indicativas de possíveis reações químicas.

Existem vários métodos laboratoriais, classificados como estáticos e cinéticos que são usados para se conhecer as possíveis *drenagens geradas por rochas*, através de processos de interação água/rocha (SOBEK, 1978; PAGE et al., 1982; MEND, 1991; KANIA, 1998; EPA, 1994; AMIRA, 2002; CETEM, 2004; MACHADO & SCHNEIDER, 2008; MEND, 2009, 2011; INAP, 2014).

Os métodos estáticos, pH e Equilíbrio Ácido-Base (ABA – Acid-Base Accounting), são simples e rápidos, visto que, não consideram as velocidades das reações envolvidas e são utilizados para prever os potenciais de acidez e de neutralização de uma rocha. O pH evidencia as taxas de reação dos minerais primários e as solubilidades dos minerais primários e secundários. Esta ferramenta pode ser usada para estimar as condições de intemperismo e lixiviação das rochas. A metodologia ABA determina o equilíbrio ácido-base na interação água/rocha, em função de sua potencialidade de gerar acidez e neutralizá-la (MEND, 2009).

Os métodos cinéticos Colunas de Lixiviação e os Reatores Fechados (RF) consistem em procedimentos mais elaborados, necessitam do conhecimento da assembleia mineral envolvida, da composição química do líquido de lixiviação, antes e após os processos de interação água/rocha e podem durar de dias a anos. Os métodos cinéticos buscam descrever e quantificar a mudança composicional da fase sólida e líquida, em sistemas naturais ao longo do tempo (MEND, 2009; MORAES, 2010; DUARTE, 2011; INAP, 2014). A previsão mais

consistente de uma drenagem necessita da utilização de diferentes metodologias, a serem analisadas em conjunto. Para o desenvolvimento desta pesquisa optou-se por uma área situada na porção centro-norte do Estado da Bahia, ao sul da Bacia Sedimentar de Irecê (BSI), na Formação Salitre, Domínio do Grupo Una, onde são descritas mineralizações de barita e sulfetos de Fe, Zn, Pb e Cu (SOUZA et al., 1993; CPRM, 1999; MISI et al., 2000; MISI et al., 2004, MISI et al., 2005; BAHIA, 2006). O aquífero cárstico-fissural Salitre é inserido no contexto geológico da Formação Salitre e representa uma importante reserva hídrica do semiárido baiano.

Nesta pesquisa serão aplicados os métodos estáticos (pH e Equilíbrio Ácido-Base) e os cinéticos (Reatores Fechados e Colunas de Lixiviação) visando compreender a evolução geogênica da água subterrânea em contato com rochas carbonáticas, mineralizadas em pirita, esfalerita, galena e barita.

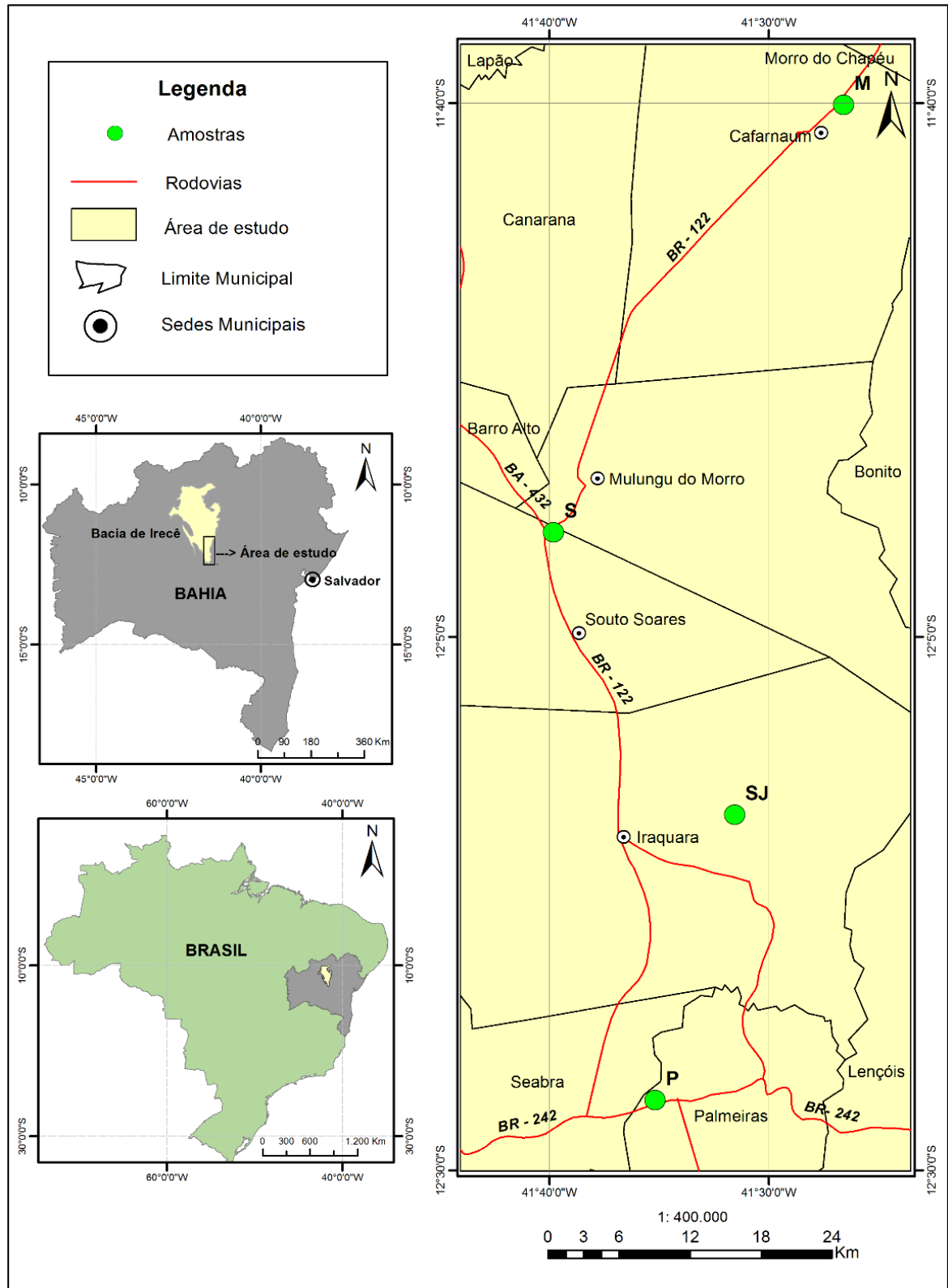
1.2 LOCALIZAÇÃO, ASPECTOS SOCIOECONÔMICOS E CLIMÁTICOS

A área de estudo localiza-se na porção centro-norte do Estado da Bahia, ao sul da Bacia Sedimentar de Irecê, cujo polígono tem uma área aproximada de 3.633,4 km². É delimitado pelas coordenadas 41° 37' 00" à 41° 42' 00" de longitude Oeste e 11° 42' 00" à 12° 30' 00" de latitude Sul (Figura 1.1). Compreende, principalmente, os municípios de Cafarnaum, Souto Soares, Iraquara e Palmeiras. Situa-se nos domínios da bacia hidrográfica do rio São Francisco. O acesso à região, a partir de Salvador, faz-se através da BR-324 até Feira de Santana, seguindo-se pela BA-052 (Estrada do Feijão) até o entroncamento com a BR-122 (atual BA-122).

As principais atividades econômicas dos domínios do semiárido baiano são: a agricultura, majoritariamente, com o cultivo de milho, feijão, mandioca, mamona e banana; e a pecuária, com a criação de bovinos, suínos, equinos, caprinos, galináceos, asininos e muares.

Grande parte dos municípios não possui esgotamento sanitário adequado e o abastecimento de urbano se dá através da exploração das águas subterrâneas dos aquíferos locais. Seu uso é destinado às atividades agropecuárias, para irrigação e dessedentação de animais e do uso doméstico. Segundo o último censo do IBGE (2010), estes municípios possuem uma população de cerca de 64.119 habitantes.

Figura 1.1 – Mapas da área de estudo com a localização dos pontos de amostragem de rochas, nos



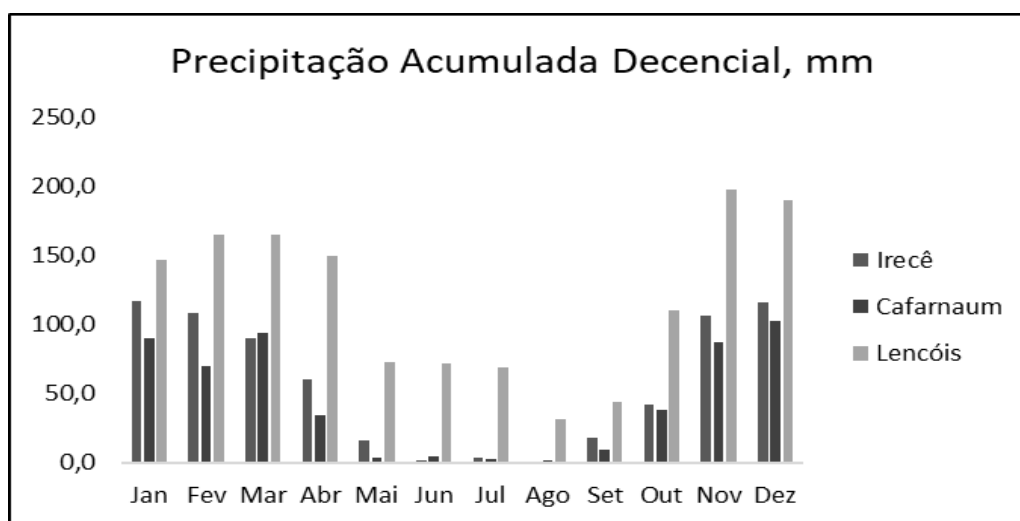
municípios de Cafarnaum (M), Souto Soares (S), Iraquara (SJ) e Palmeiras (P) da Bacia Sedimentar de Irecê.

Fonte: Adaptado de IBGE/SEI (2008); O autor

1.2.1 Contextos Climáticos e Hidrogeológicos

De acordo com a classificação de KOPPEN o clima da área é do tipo BSWH, subúmido a seco, na porção sul, com temperaturas médias anuais entre 23°C a 26°C (BAHIA, 1998). Esta região semiárida é caracterizada por uma baixa precipitação pluviométrica (INMET, 1991). Estão localizadas nas cidades de Irecê, Cafarnaum e Lençóis as estações de medição pluviométrica, que possuem dados completos de valores médios de precipitações mensais e se aproximam das características pluviométricas da área de estudo. Os volumes de precipitação média anual, no período de 1961 a 1990, medidos em Irecê e Lençóis foram de 682,4 e 1412,6 mm, respectivamente. Enquanto, em Cafarnaum este valor correspondeu a 538,9 mm, no período de 1964 a 1991. A precipitação mensal máxima, no período citado, foi de 102,6, 117,2 e 197,9 mm para Cafarnaum, Irecê e Lençóis, respectivamente (Figura 1.2) (INMET, 2017; ANA, 2017). Na área em estudo, o período chuvoso ocorre entre os meses de novembro e março.

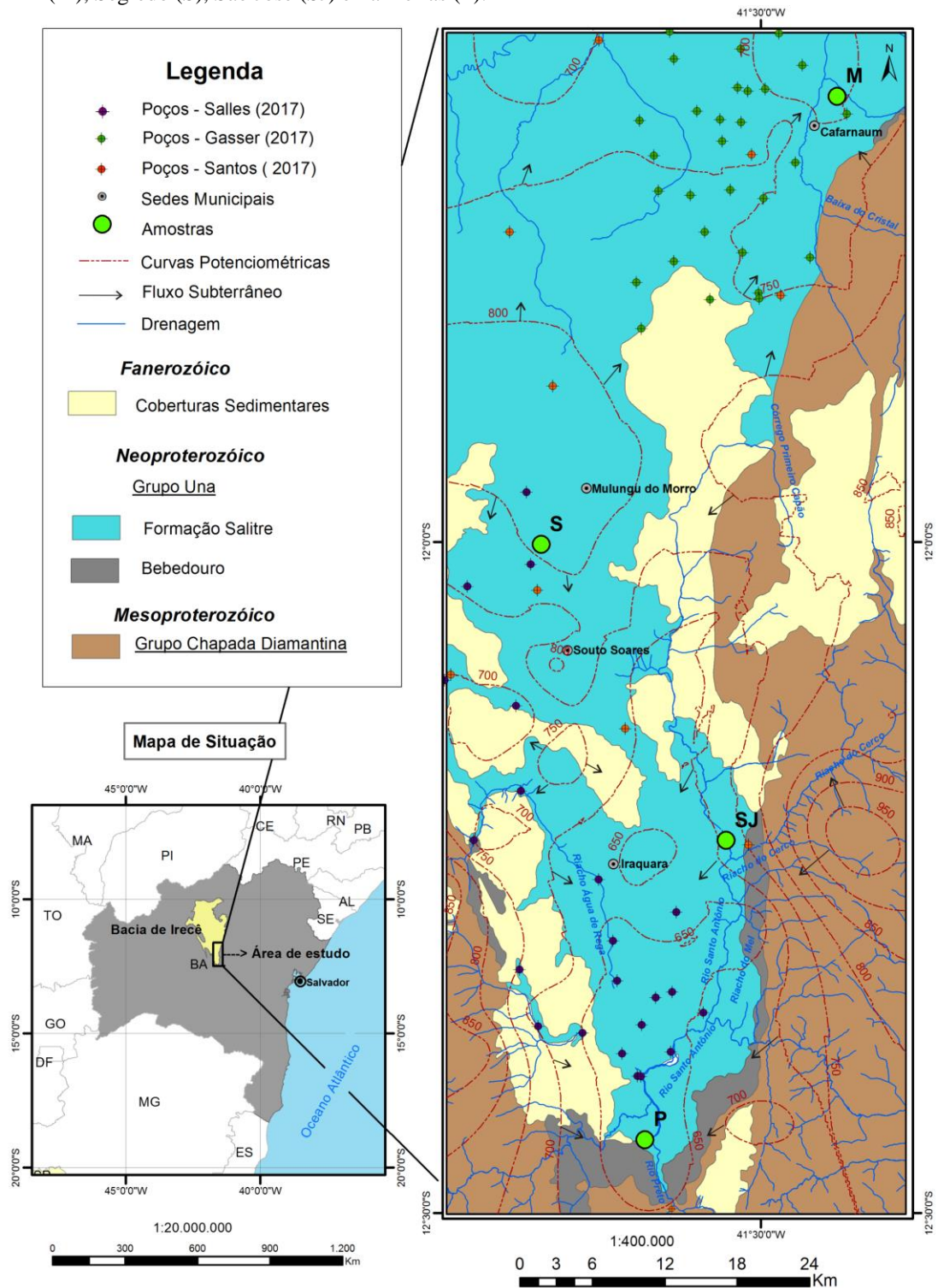
Figura 1.2 - Médias das precipitações acumuladas decencial para os municípios de Irecê e Lençóis (1961 a 1990) e Cafarnaum (1964 a 1991).



Fontes: INMET (2017) e ANA (2017)

A Figura 1.3 apresenta o mapa geológico, simplificado, da localização dos poços amostrados por Gasser (2017), Salles (2017) e Santos (2017), cujos dados foram utilizados na pesquisa. O mapa exhibe as linhas equipotenciais e as principais direções de fluxo subterrâneo regional da área em estudo.

Figura 1.3 – Mapa geológico simplificado da área de estudo com a localização dos poços amostrados por Gasser (2017), Salles (2017) e Santos (2017), linhas equipotenciais e principais direções de fluxo subterrâneo regional. Pontos de amostragem de rochas: Melancias (M), Segredo (S), São José (SJ) e Palmeiras (P).



Fonte: Adaptado de IBGE/SEI (2008); Dados CERB; O autor

A área de estudo é caracterizada por quatro principais unidades geológicas: Formações Bebedouro e Salitre, pertencentes ao Grupo Una (Neoproterozóico), Grupo Chapada Diamantina (Mesoproterozóico) e Coberturas Sedimentares (Fanerozóico). A Formação Bebedouro aparece em menor proporção na BSI, contorna a Formação Salitre e aflora em faixas estreitas ao sul da bacia. Segundo Guimarães (1996) é constituída de diamictitos, pelitos, arenitos (grauvacas, arenitos líticos, arcóseos e quartzo-arenitos), depositados sob influência de ambiente glacial. A Formação Salitre corresponde a unidade geológica de maior extensão, aflora ao longo da direção NW-SW do mapa. Caracterizada pelos calcarenitos, calcilutitos, dolarenitos e níveis de *chert* (GUIMARÃES, op. cit). O Grupo Chapada Diamantina contorna as outras três unidades estendendo ao longo das direções NW, SE e NE. Segundo o autor, constitui-se de arenitos/metarenitos, pelitos e conglomerados depositados em ambientes eólico, fluvial e marinho. As Coberturas Sedimentares estão distribuídas por toda a região, recobrando parte das Formações Salitre, Bebedouro e o Grupo Chapada Diamantina. São constituídas por depósitos detríticos aluvionares e coluvionares de pouca espessura, compostos sedimentos arenosos e argilosos (INDA & BARBOSA, 1978; SILVA, 2005).

Nesse contexto, predomina o sistema aquífero cárstico-fissural, cujas curvas equipotenciais indicam um alto potenciométrico, ao norte de Souto Soares, que funciona como um divisor de águas entre as bacias hidrográficas dos rios Paraguaçu (sul) e Jacaré (centro-norte), com cotas de 800 m (Figura 1.3). A partir de Souto Soares, a drenagem subterrânea se faz, preferencialmente, no sentido SE, convergindo para o Rio Santo Antônio, principal afluente do Rio Paraguaçu. Tais considerações são concordantes com a caracterização hidrogeológica realizada por Guerra (1986) e Santos (2017). Desta forma, o município de Cafarnaum tem sua drenagem superficial representada pelo Rio Jacaré, o qual forma uma sub-bacia homônima. Segundo Bahia (1995) e Silva (2005), os demais municípios citados estão situados no contexto hidrológico pertencente à bacia do rio Paraguaçu, representado, predominantemente, pela drenagem do Rio Santo Antônio.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Utilizar modelos hidrogeoquímicos experimentais de interação água/rocha, para simular e avaliar a evolução da água subterrânea, em contato com rochas carbonáticas mineralizadas em sulfatos e sulfetos, estimando a composição química de um aquífero cárstico.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Identificar e quantificar os principais minerais presentes nas rochas carbonáticas do sul da Bacia Sedimentar de Irecê;
- Simular o processo de intemperismo químico gerado pela interação água/rocha, por processos laboratoriais de lixiviação estáticos e cinéticos, em condições experimentais controladas;
- Estimar a influência das anomalias geoquímicas de Fe, Zn, Pb e Ba, das rochas carbonáticas, como possíveis fontes de contaminação geogênica em águas subterrâneas;
- Avaliar a evolução geoquímica das drenagens geradas pelos diversos procedimentos de lixiviação, utilizando os programas computacionais Phreeqc2 (PARKHURST e APPELO, 1999), Diagrammes (SIMLER, 2014) e QualiGraf (MÖBUS, 2014), além de análises estatística descritiva e multivariada;
- Comparar os resultados experimentais com dados de campo, obtidos em outros trabalhos desenvolvidos na área de estudo.

1.4 APRESENTAÇÃO E CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA

A Bacia Sedimentar de Irecê apresenta mineralizações de Pb, Zn, Ba, Cu, Fe e F⁻ (MISI e SOUTO, 1975, MISI e KYLE, 1997; SOUZA et al., 1993; CPRM, 1999; MISI et al., 2005; BAHIA, 2006, MISI, 2012).

Os elementos Mn e P foram identificados em anomalias assinaladas no Mapa Metalogenético do Estado da Bahia (NEVES e SOUSA, 1983; SOUZA et al., 1993; CPRM, 1999; BAHIA, 2006). Vários outros pesquisadores têm relatado a presença de fluoreto, sulfetos de chumbo e zinco, prata, fosfatos e cromo na região em estudo (GOMES et al., 1998; MISI, 1999; MISI et al., 2005; NOSSA, 2011; MISI et al., 2012). Estes elementos podem gerar contaminações dos corpos hídricos da região.

O sistema aquífero cárstico da BSI, Domínio do Grupo Una no Estado da Bahia, é considerado de grande importância para a população dessa região, uma vez que, significativa parcela da população se abastece de água retirada de poços tubulares (SILVA, 2005).

O sul da BSI, área objeto desta pesquisa, possui mineralizações de barita e sulfetos de Fe, Zn, Pb e Cu (SOUZA et al., 1993; CPRM, 1999; MISI et al., 2000; MISI et al., 2004, MISI et al., 2005; BAHIA, 2006). Entretanto, as informações sobre a influência destas anomalias geoquímicas nos aquíferos são escassas ou mesmo insuficientes.

A simulação laboratorial dos processos naturais de interação água/rocha é extremamente complexa devido às inúmeras variáveis envolvidas (*e.g.* litologias, texturas, assembleias minerais, tempo de contato entre a água e a rocha, características físico-químicas da água de lixiviação em relação à sua composição inicial, matéria orgânica, pH, ORP, O₂ e CO₂ disponíveis, entre outros). Para uma melhor compreensão dos processos hidrogeoquímicos envolvidos na interação água/rochas carbonáticas, mineralizadas em sulfatos e sulfetos, poder-se-ia aplicar modelos hidrogeoquímicos experimentais capazes de representar os processos naturais de intemperismo químico?

Rochas carbonáticas mineralizadas em sulfato de bário e sulfetos de ferro, zinco e chumbo poderiam gerar contaminações geogênicas superiores aos valores permitidos pela portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde e pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011)?

1.5 JUSTIFICATIVAS

A região sul da BSI foi escolhida, pois exibe mineralizações de sulfetos e barita e por possuir níveis maiores de precipitação e feições cársticas mais desenvolvidas. Dessa forma, a vulnerabilidade dos seus aquíferos é potencializada por contaminações geogênicas.

A Bacia Sedimentar de Irecê apresenta uma irregularidade acentuada na distribuição das chuvas, na porção norte variando de 500 a 700 mm/ano e ao sul, variando de 600 a 1200 mm/ano, que interfere em toda a dinâmica hídrica da região (BAHIA, 1998).

Os sulfetos de Fe, Pb e Zn, quando expostos ao oxigênio, água e bactérias geram ácido sulfúrico e a acidificação aumenta a solubilidade dos minerais, permitindo a liberação de metais em drenagens de rochas e/ou minas (CETEM, 2004; MEND, 2009; COLLON, 2003; SARMIENTO et al., 2011; ABREU, et al., 2012).

Na condição ácida, mesmo que em áreas localizadas, é importante incluir a análise do Ba, elemento potencialmente nocivo e presente em altas concentrações no município de Cafarnaum.

A catalisação das reações dos sulfetos por bactérias é minimizada ou se torna desprezível em ambientes neutros ou alcalinos, segundo vários autores (SOUZA, 2012; BISSACOT, 2014; MELLO et al., 2014). Desta forma, esta pesquisa não avaliará a utilização de bactérias.

O estudo da evolução da água em contato com a rocha, através de métodos de interação água/rocha, envolveu a consulta de manuais específicos.

Várias metodologias foram compiladas por Sobek (1978) e aperfeiçoadas por diversos pesquisadores (PAGE et al., 1982; LAPAKKO, 1994; LAWRENCE e WANG, 1997; MILLER et al., 1997; SKOUSEN et al., 1997; KANIA, 1998; LIAO et al., 2007). Estão disponíveis em manuais de programas, nas comissões governamentais e independentes (EPA 1994; PRICE, 1997; MEND, 2009, 2011; AMIRA, 2002; INAP, 2014). Não existem metodologias padronizadas e diferentes procedimentos são aplicados para a mesma finalidade. Embora, tenham sido originados nos países do Canadá, Estados Unidos e Austrália, estes procedimentos são mundialmente aplicados, inclusive no Brasil, por pesquisadores acadêmicos e por órgãos oficiais, tais como, o Centro de Tecnologia Mineral – CETEM (CETEM, 2004; ABREU et al., 2014; BISSACOT, 2014; ALMEIDA et al., 2015). A enorme variedade de testes dificulta uma comparação significativa dos dados obtidos, mesmo em estudos de litologias semelhantes (BIFANO E SOUZA, 2007).

As principais pesquisas existentes têm sido referenciadas na extração de ferro, urânio e ouro, no estado de Minas Gerais (CAMPOS et al., 2010; CASTILHOS & FERNANDES, 2011; MORAES et al., 2011; ABREU, 2012; BISSACOT, 2014) e, em minas de carvão nos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (BAKER e BANFIELD, 2003; CETEM, 2006; CAMPANER & LUIZ-SILVA, 2009; CASTILHOS et al., 2010; AMARAL E KREBS, 2010; SEGREDO, 2014; CETEM, 2014). Muitos destes estudos estão associados à remediação de áreas já degradadas.

No presente trabalho, optou-se pela Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), para execução dos procedimentos laboratoriais da Geoquímica de Interfaces, pois para as baixas concentrações esperadas torna-se necessária a escolha de um método analítico mais sensível permitindo a detecção dos elementos.

Um modelo hidrogeoquímico pode fornecer importantes informações prévias da drenagem química gerada por rochas mineralizadas em sulfetos e sulfatos.

1.6 MATERIAIS E MÉTODOS

1.6.1 Levantamento Bibliográfico

Para a realização desta pesquisa, um planejamento prévio foi realizado visando estabelecer a área de estudo, o processo de coleta das amostras de rocha e as diferentes metodologias: (a) para os ensaios de interação água/rocha; (b) de identificação e quantificação de minerais; (c) determinações analíticas dos parâmetros físico-químicos gerados pelos ensaios de interação água/rocha. Este planejamento foi baseado em uma vasta consulta bibliográfica de teses, dissertações, livros, artigos, anais de congressos e manuais técnicos. Também, foram obtidos os dados disponíveis no Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (SIAGAS), da Companhia de Engenharia Hídrica e de Saneamento a Bahia (CERB), do Serviço Geológico do Brasil (CPRM), da Companhia Baiana de Pesquisa Mineral (CBPM), das resoluções e portarias do Ministério da Saúde, Organização Mundial da Saúde (WHO), do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) e consultas pela internet.

1.6.2 Amostragens de Rochas

Quatro amostras foram coletadas na porção sul da Bacia Sedimentar de Irecê, em diferentes municípios: Cafarnaum, Souto Soares, Iraquara e Palmeiras. A Tabela 1.1 apresenta os pontos georreferenciados das amostragens. Cerca de 10 quilogramas, de cada amostra, foram necessários para a realização dos experimentos laboratoriais. Em Cafarnaum, a amostra de rocha foi coletada na Fazenda Melancias. No município de Souto Soares, a coleta foi realizada em uma pedreira do distrito de Segredo. A amostragem em Iraquara foi realizada na localidade denominada de São José. Em Palmeiras, os fragmentos de rocha foram obtidos na Pedreira Calcário do Rio Preto.

As amostras de rocha foram acondicionadas em caixas de papelão e devidamente identificadas. Alguns fragmentos de rocha foram separados para serem utilizados nas confecções de lâminas delgadas e para serem arquivados. Os demais fragmentos foram processados em um britador da marca AMEF. Cerca de 200 gramas de cada rocha, na fração brita, obtidos por processo de quarteamento, foram pulverizados em um Shatterbox SPEX, modelo 8510 e separados em função da dimensão da partícula, por utilização de peneiras de

aço inoxidável Granutest. Todo este procedimento foi necessário para obtenção das granulometrias para as diferentes metodologias laboratoriais de interação água/rocha e suas determinações analíticas. As granulometrias utilizadas nesta pesquisa foram: 5 a 3/8 mesh (4,00 a 9,51mm), inferior a 60 mesh (< 0,250 mm), inferior a 200 mesh (< 0,074 mm) e inferior a 230 mesh (< 0,063 mm). Todas as frações granulométricas foram obtidas mediante o processamento das rochas no Laboratório de Preparação de Amostras 01, do Instituto de Geociências da UFBA.

Tabela 1.1 – Dados georreferenciados dos pontos de amostragem das rochas e suas identificações.

Ponto	Local - Município	Identificação da amostra	Lat. S	Lat. W
1	Fazenda Melancias Cafarnaum	Melancias (M)	41° 26' 33,5''	11° 40' 02,9''
2	Pedreira Segredo Souto Soares	Segredo (S)	41° 39' 47,6''	12° 00' 05,3''
3	São José – Iraquara	São José (SJ)	41° 31' 31,7''	12° 13' 19,3''
4	Pedreira Calcário Rio Preto Palmeiras	Palmeiras (P)	41° 35' 09,3''	12° 26' 41,9''

Fonte: O autor

As amostras de rocha foram acondicionadas em caixas de papelão e devidamente identificadas. Alguns fragmentos de rocha foram separados para serem utilizados nas confecções de lâminas delgadas e para serem arquivados. Os demais fragmentos foram processados em um britador da marca AMEF. Cerca de 200 gramas de cada rocha, na fração brita, obtidos por processo de quarteamento, foram pulverizados em um Shatterbox SPEX, modelo 8510 e separados em função da dimensão da partícula, por utilização de peneiras de aço inoxidável Granutest. Todo este procedimento foi necessário para obtenção das granulometrias para as diferentes metodologias laboratoriais de interação água/rocha e suas determinações analíticas. As granulometrias utilizadas nesta pesquisa foram: 5 a 3/8 mesh (4,00 a 9,51mm), inferior a 60 mesh (< 0,250 mm), inferior a 200 mesh (< 0,074 mm) e inferior a 230 mesh (< 0,063 mm). Todas as frações granulométricas foram obtidas mediante o processamento das rochas no Laboratório de Preparação de Amostras 01, do Instituto de Geociências da UFBA.

1.6.3 Caracterização Química e Petrográfica das Rochas

A caracterização das amostras de rochas, em relação às composições química e mineralógica, foram realizadas por metodologias clássicas, dentre: (a) descrição macroscópica; (b) identificação mineralógica utilizando o microscópio petrográfico; (c)

Espectroscopia de Difração de Raios-X (DRX); (d) Microscopia Eletrônica de Varredura, com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS); (e) análise química elementar para rocha total, por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX). Estas metodologias permitem, não apenas conhecer a assembleia mineral, mas auferir informações do grau de intemperismo das rochas em apreço, bem como, do conhecimento dos minerais primários e secundários.

1.6.3.1. Descrição Macroscópica das Amostras de Rochas

A descrição macroscópica das quatro amostras representativas da área da pesquisa foi realizada a partir de fragmentos submetidos à lavagem utilizando-se água desmineralizada e, em seguida, secos ao ar, sob temperatura ambiente.

1.6.3.2 Identificação de Minerais por Microscopia Petrográfica

Os fragmentos das rochas foram analisados em microscópio petrográfico Olympus, modelos CKX41 e SZX7. As fotomicrografias foram obtidas através de câmeras acopladas Samsung SDC-415 e Olympus SC30, do Laboratório de Microimagens do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia – UFBA.

1.6.3.3 DRX

As determinações realizadas por DRX necessitaram de amostras pulverizadas a uma granulometria inferior a 200 mesh e homogeneizadas, utilizando o método de pó, levemente prensado por uma lamínula, em um equipamento Rigaku, modelo Geigerflex. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Difração de Raios-X, da Universidade Federal da Bahia.

1.6.3.4 MEV/EDS

Confeccionou-se 14 lâminas delgadas (com e sem lamínulas), para serem submetidas às análises em microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva acoplada. As lâminas delgadas (nota: rotuladas numericamente e entre parênteses a proveniência) 1 (Melancias), 4 (São José), 5 (Palmeiras) e 7 (Segredo) foram metalizadas sob vapor de ouro, ao passo que as lâminas B-2 (Palmeiras) e 3 e 6 (São José) foram metalizadas sob vapor de carbono.

As análises de rocha foram analisadas em MEV (equipamento marca Tescan, modelo Vega 3) e os dados químicos pontuais dos minerais foram obtidos por um EDS, acoplado ao MEV, da marca Oxford Instrumentos[®], modelo X-Act e detector SDD (Silicon Drift Detector) com resolução de 125 eV. As condições analíticas foram: aceleração potencial (tensão) de 15 kV e corrente variando de 10 a 20 mA, o que gerou um feixe de elétrons com diâmetro compreendido entre 290 e 830 nm. Estes procedimentos foram engendrados no Laboratório de Microanálises do Condomínio de Laboratórios Multiusuários das Geociências (CLGeo) da Universidade Federal de Sergipe – UFS, com o auxílio e orientação do Dr. Herbet Conceição.

1.6.3.5 DRX/RIETVELD

As principais fases cristalinas mineralógicas das rochas Melancias (M), São José (SJ) e Palmeiras (P) foram identificadas pela técnica Espectroscopia de Difração de Raios-X e quantificadas utilizando o método de Rietveld (RIETVELD, 1967). Para tal, foi utilizado um difratômetro D2 Phaser Bruker, com tubo de alvo de cobre de 30 kV e 10 mA, com comprimento de onda (λ) igual a 0,15406 nm, sem sistema de filtragem, com monocromador secundário. Os espectros de difração foram obtidos na faixa de 2θ de 5° a 90°, modo contínuo, a 0,0165°/s (1°/min). As fases presentes nas amostras foram identificadas com auxílio do programa computacional DIFFRAC plus-EVA, com base de dados no sistema COD (Crystallography Open Database) e quantificadas com auxílio do software TOPAS, que se baseia no método de Rietveld (1967), utilizando-se de arquivos do sistema CIF (Crystallography Information File). Estas análises foram desenvolvidas no Laboratório de Ensaios em Durabilidade de Materiais – LEDMa, da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia.

1.6.3.6 Análise Química de Rocha Total

As amostras, na fração brita, acondicionadas em sacos plásticos, devidamente identificados, foram enviadas para os Laboratórios *Bureau Veritas* (antigo AcmeLabs), Canadá.

Para as análises de carbono e enxofre totais foram utilizados um forno de combustão de alta temperatura (marca LECO) e para os demais elementos utilizou-se a Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), de alta performance (WD-FRX S8 TIGER), por dispersão de comprimento de onda. Das amostras enviadas aos Laboratórios

Bureau Veritas, algumas determinações de bário, zinco e chumbo tiveram que ser repetidas, pois ultrapassaram os limites de determinação do método. As novas análises foram realizadas nos Laboratórios da Bioagri Ambiental Ltda. – *Mérieux NutriSciences Company*, por Espectrometria de Emissão Ótica, com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES). As análises foram decompostas por (a) ataque ácido, para a amostra São José (HF, HNO₃, HCl), (b) fusão alcalina com carbonato de sódio, para a amostra Melancias, devido ao grau refratário da barita.

1.6.4 Metodologias de Interação Água/rocha

Os procedimentos laboratoriais, classificados como estáticos e cinéticos, utilizados nessa pesquisa, têm sido usados para entender os potenciais de acidificação, neutralização e contaminação de uma drenagem de rocha, através de processos de interação água/rocha. Estes procedimentos buscam descrever, quantificar e prever as mudanças composicionais das fases sólida e líquida, em sistemas naturais. A compreensão do problema, a ser solucionado ou mitigado, está relacionada às características hidrogeoquímicas e geológicas do sítio a ser analisado.

1.6.4.1 Métodos Geoquímicos Estáticos

Dentre os métodos estáticos, optou-se por: Determinação do pH e pelo Equilíbrio Ácido-Base (ABA). Para a definição do ABA, os Potenciais Ácidos (PA) e Potenciais de Neutralização (PN) foram obtidos por diferentes referências (SOBEK, 1978; LAWRENCE E WANG, 1997; MEND, 2009).

1.6.4.1.1 pH

O pH em Pasta consiste em saturar uma fração da rocha, com granulometria inferior a 60 mesh, com água destilada até a obtenção de uma pasta. Após agitação por 10 minutos e espera para sedimentação dos particulados (5 minutos), os valores de pH são medidos. Este método passou por algumas modificações, onde Page, Miller e Keeney (1982) estabeleceram valores fixos para volumes e massas, 10 mL e 20 g, respectivamente.

O Projeto MEND (2009) estabeleceu nova modificação da metodologia, ao alterar a granulometria da amostra para valores inferiores a 200 mesh, e, conseqüentemente, o tempo necessário para atingir o equilíbrio químico para medição do pH. Infelizmente, não existe um procedimento padrão que seja indicado como o mais correto. Os procedimentos são adaptados

às condições particulares do sítio a ser estudado. Os manuais mais atuais (AMIRA, 2002; INAP, 2014) utilizam as mesmas metodologias acima citadas.

Para efeito de comparação e de maior confiança nos resultados obtidos para o pH, duas metodologias foram utilizadas, considerando as razões água/rocha 1:1 (20 mL de água e 20 g de rocha) e 1:2 (5 mL de água e 10 g de rocha), segundo Sobek (1978), e nas granulometrias inferiores a 60 e 200 mesh, MEND (2009). Os valores de pH foram determinados em um pHmetro WTW-Multi 340i.

1.6.4.1.2 Equilíbrio Ácido-Base (ABA - Acid-Base Accounting).

A metodologia ABA expressa a capacidade que uma amostra possui de gerar acidez e de neutralizá-la. Pode ser calculada mediante a diferença entre o Potencial Ácido (PA) e o Potencial de Neutralização (PN), denominado Potencial de Neutralização Líquida (PNN), ou através da relação entre PN e PA, denominada Razão do Potencial de Neutralização (RPN), expressos em kg de CaCO₃ por toneladas de rocha. O PA é calculado com base na percentagem de enxofre total na amostra ou na percentagem de sulfetos presentes.

$$ABA (PNN) = PN - PA$$

$$ABA (RPN) = PN/PA$$

O potencial ácido (PA) de uma amostra é determinado pelo cálculo da quantidade de ácido sulfúrico que pode ser produzida, quando os sulfetos presentes na rocha são oxidados. Uma vez que a unidade do potencial ácido é apresentada em kg de CaCO₃ por tonelada de material, o PA é dado por:

$$PA = \frac{\text{Teor de enxofre (\%)} \times 1000 \text{ kg}}{100} \times \frac{\text{Massa molar do CaCO}_3}{\text{Massa molar do enxofre}}$$

Desta forma,

$$PA = \text{teor de enxofre (\%)} \times 31,25 \text{ kg CaCO}_3 / \text{tonelada}$$

Dois metodologias foram utilizadas para a determinação do Potencial Ácido (PA): (a) mediante a quantificação de enxofre total (Sobek et al., 1978; LAWRENCE E WANG, 1997; CETEM, 2004; MEND, 2009; AMIRA, 2002; DUARTE, 2011; INAP, 2014); (b) através do teor de enxofre associado apenas aos sulfetos. O enxofre total (sulfatos, sulfetos

e orgânicos) foi quantificado em forno de combustão, da marca LECO, à 1600° C. Os sulfetos foram quantificados pela combinação das metodologias de alocação elementar nos minerais identificados e Método de Rietveld (1967). A alocação dos elementos químicos nos minerais identificados foi realizada com base nos teores de rocha total, considerando os minerais puros.

O PN é quantificado através da adição de ácido em excesso à amostra e retrotitulação com NaOH. A quantidade e a concentração do ácido são determinadas empiricamente, mediante a utilização de um ensaio denominado “Fizz” (SOBEK et al., 1978; LAPAKKO, 1994; LAWRENCE E WANG, 1997; SKOUSEN et al., 1997; MEND, 2009; AMIRA, 2002; INAP, 2014).

O teste “Fizz” consiste em adicionar poucas gotas de HCl a 25% a 2,0 g da amostra e observar o grau de reação entre a amostra e o ácido, determinado pelo som auditível “fizz” e pelo visual, devido ao CO₂ liberado, quando minerais de carbonato estão presentes. A intensidade desta reação definirá o volume e a concentração do ácido adicionado à fração da amostra, segundo a Tabela 1.2.

Tabela 1.2 – Volume e normalidade do ácido clorídrico a ser usado para a classificação da rocha pelo Teste “Fizz”.

Classificação “Fizz”	Normalidade do ácido	Volume do ácido
Nenhuma	0,1	20
Fraca	0,1	40
Moderada	0,5	40
Forte	0,5	80

Fonte: Sobek (1978); MEND (2009); INAP (2014)

Sobek et al., (1978), Lawrence e Wang, (1997) e MEND (2009) estabeleceram as condições experimentais para a classificação “Fizz”, granulometria da amostra, tempo de contato entre o ácido e a amostra, concentração do ácido, temperatura utilizada no processo de decomposição e pH do término da retrotitulação. Três metodologias para a determinação do Potencial de Neutralização (PN) foram utilizadas, por serem muito aplicadas: PN Sobek (Sobek et al., 1978; MEND, 2009; INAP, 2014), PN-Modificado (Lawrence e Wang, 1997) e PN-Carbonato (MEND, 2009, INAP, 2014).

Segundo Sobek et al. (1978), o PN é determinado com adição de HCl à 2,00 g de amostra, pulverizada a 60 mesh, em um volume total de solução de 125 mL, aquecimento

próximo à ebulição, por 5 minutos, para decomposição dos carbonatos, em placa de aquecimento; resfriamento à temperatura ambiente e retrotitulação a pH 7. Esta metodologia utiliza água destilada, recentemente fervida e resfriada. O volume, a concentração do HCl adicionado e a concentração do NaOH são definidos pelo Teste “Fizz”.

O PN-Modificado (LAWRENCE e WANG, 1997) é realizado à temperatura ambiente, sob agitação mecânica constante, em uma solução de 90 mL de água destilada e 2,00 gramas de amostra, pulverizada a uma granulometria inferior a 200 mesh. O ácido HCl 1N, padronizado, é adicionado em duas etapas, segundo o Teste “Fizz” (Tabela 1.3). Após 22 horas, se necessário, a solução é ajustada para a faixa 2,0 a 2,5 de pH. Duas horas depois, o volume é ajustado para 125 mL e a solução é retrotitulada com NaOH, a pH 8,3. A concentração da base também é definida pela classificação “Fizz”.

Tabela 1.3: Volumes iniciais do HCl para as várias classificações Fizz.

Classificação “Fizz”	VOLUME de HCl 1,0 N (mL)	
	Em = 0 hora	Em = 2 horas
Nenhuma	1,0	1,0
Fraca	2,0	1,0
Moderada	2,0	2,0
Forte	3,0	2,0

Fonte: Lawrence e Wang (1997)

O PN-Carbonato é semelhante ao PN-Sobek. Em 2,00 gramas de rocha, pulverizada a 60 mesh, um volume de HCl (0,1 ou 0,5 N, padronizado) é adicionado baseado na Classificação “Fizz”. A decomposição da amostra é realizada a quente, com agitações a cada 5 minutos, até não ser mais visível a liberação de gás e a solução sobrenadante ficar límpida. A solução é aquecida por mais um minuto, levada a volume de 125 mL, resfriada à temperatura ambiente e, então, o recipiente é hermeticamente fechado. A retrotitulação é realizada com NaOH, a pH 7, com a utilização de um pHmetro.

MEND (2009), considera que se for necessário menos de 3 mL da base para atingir o pH 7,0, é provável que o HCl adicionado não tenha sido suficiente para neutralizar a base presente na amostra. Neste caso, uma duplicada deve ser executada usando uma concentração maior ou um volume maior, indicada(o) na tabela da classificação “Fizz”.

Todos esses procedimentos foram desenvolvidos utilizando água destilada, obtida através do equipamento Pilsen TE-2755. As soluções de HCl e NaOH foram preparadas com

reagentes da marca Merck e padronizadas com tetraborato de sódio decahidratado e hidrogenofalato de sódio, respectivamente. O detalhamento das metodologias utilizadas está disponível no Anexo 1. Todas as metodologias foram desenvolvidas nos Laboratórios de Água e de Métodos Clássicos do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia.

1.6.4.2 Métodos Geoquímicos Cinéticos

Os Métodos Cinéticos aplicados, que simulam uma zona saturada, foram os Reatores Fechados e as Colunas de Lixiviação. A água ultrapura foi utilizada, pois esta contém baixo valor de oxigênio dissolvido. As determinações de O₂ dissolvido e ORP, na água ultrapura, foram realizadas em uma sonda Horiba U-52G. No sistema saturado e fechado, a disponibilidade de oxigênio dissolvido é controlada pela difusão do gás na solução do lixiviante. O teor de CO₂ dependerá da rapidez no processo de preenchimento das colunas, uma vez que a presença de CO₂ atmosférico pode ser rapidamente absorvido na água ultrapura e ser transformado em ácido carbônico. Para padronização da incorporação do CO₂ atmosférico, o procedimento de preenchimento das colunas foi realizado de forma rápida, com imediato fechamento das mesmas. Os ensaios citados são de fácil execução e adaptação aos objetivos da pesquisa.

1.6.4.2.1 Ensaios com Reatores Fechados

Nesta pesquisa, três metodologias foram desenvolvidas, utilizando diversos procedimentos de agitação e proporções de água em relação à rocha, que simulam diferentes graus de saturação do líquido lixiviante.

No primeiro teste, a relação entre a água e a rocha foi de 3:1 (300 mL de água para 100 g de rocha), em frascos plásticos de 500 mL. A agitação foi realizada por 24 horas, em uma mesa agitadora orbital Marconi, modelo MA 140 cft, na frequência de 200 rpm (MEND, 2009). Após a agitação, os frascos foram abertos para filtração do líquido lixiviante e a solução foi submetida à análise dos parâmetros físico-químicos, dos cátions e dos ânions.

O segundo e o terceiro ensaios foram realizados nas proporções de água em relação à rocha de 3:1 (300 mL de água para 100 g de rocha) e 1:3 (400 mL de água para 1200 g de rocha), respectivamente, em frascos plásticos de 500 e 1000 mL. Todas as rochas foram identificadas pelos sítios, duplicadas em frascos denominados *Teste* e *Análise* e submetidas a agitações diárias, por cinco minutos. As soluções dos frascos identificados como *Teste* foram analisadas, periodicamente, para pH, potencial de oxirredução (ORP), condutividade elétrica

(CE), salinidade (Sal), sólidos totais dissolvidos (STD) até o equilíbrio químico ser alcançado, traduzido pela estabilidade da condutividade elétrica (COLLON, 2003). Durante todo o procedimento, os reatores identificados pelo termo *Análise* foram igualmente agitados, mas permaneceram hermeticamente fechados, simulando o ambiente de águas subterrâneas.

Uma vez que a condutividade elétrica é uma função da quantidade de íons em solução, o seu aumento reflete na solubilização de alguns componentes da rocha. Supõe-se que, o equilíbrio químico entre a água e rocha é alcançado quando a CE estabiliza. A estabilidade das soluções foi alcançada com 126 dias. Os dados obtidos nesta etapa estão disponíveis nas Tabelas 8 a 11 do Apêndice 6. Após mais duas semanas, para garantir esta condição, os reatores denominados *Análise* foram abertos, o líquido lixiviante foi filtrado e submetido às análises dos parâmetros físico-químicos, dos cátions e dos ânions (Fotografia 1.1 e Figura 1.4).

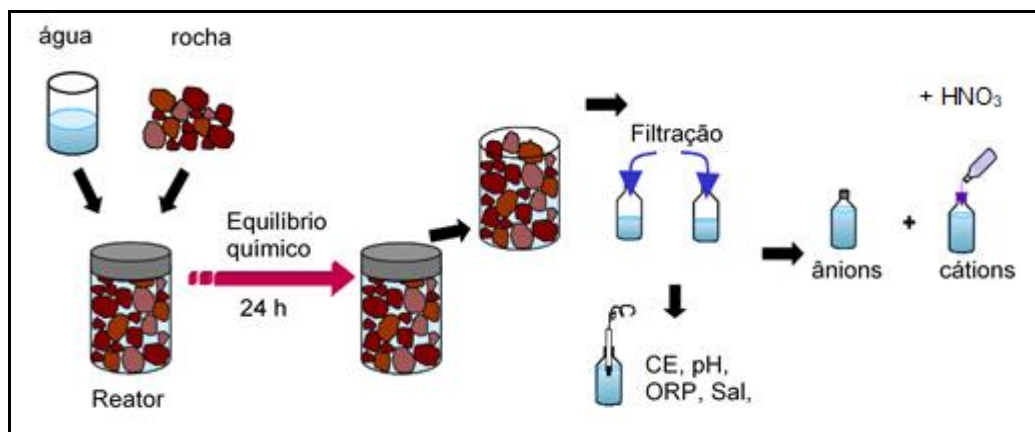
O líquido de lixiviação coletado em cada reator fechado foi subdividido em duas frações. Uma, *in natura*, para as análises das alcalinidades parcial e total, nitratos, sulfetos, sulfatos, cloretos, fluoretos e dos parâmetros físico-químicos pH, ORP, CE, Sal e STD. Outra fração foi acidificada com ácido nítrico, a pH 2, e enviados ao Laboratório Bioagri Ambiental da Mérieux NutriSciences Company, para as análises dos metais Ca, Mg, Na, K, Fe, Ba, Cu, Pb e Zn por Espectrometria de Massa, com fonte de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS).

Fotografia 1.1 A- Reatores fechados, na proporção água-rocha 3:1, identificados como Análises e Testes. B - Processo de filtração com filtro 0,45 µm. C - Soluções *in natura* e acidificadas.



Fonte:O autor

Figura 1.4 – Esquema representativo do procedimento realizado com os reatores fechados, que simulam a zona saturada, para os sistemas água/rocha 1:3 e 3:1.



Fonte: Collon (2003)

As análises de CE, Sal e STD foram quantificadas mediante um equipamento multiparâmetros AZ-86505, enquanto que o ORP e o pH foram medidos em um pHmetro WTW-Multi 340i. As análises de sulfato (sulfate SMEWW-4500 E SO_4^{2-} Turbidimetric), sulfeto (sulfide SMEWW-4500 D S-2 Methylene Blue) e nitrato (Nitrogen (nitrate) SMEWW-4500 - NO_3^- cadmium reduction) foram realizadas por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/VIS, utilizando um equipamento Hitachi - modelo U-5100. As análises de alcalinidade parcial, alcalinidade total e cloretos foram realizadas pelos métodos titrimétricos convencionais, métodos de Wader (SMEWW-2320 B titration) e Mohr (SMEWW-4500B Cl^- argentometric). Os fluoretos foram mensurados por um fluorímetro Logen, modelo LS 4000, pelo método Spadns. Os limites de quantificação (LQ) das metodologias aplicadas correspondem (mg.L^{-1}) a 0,005 (Cu e Pb); 0,01 (Ca, Mg, Ba, Fe e Zn); 0,5 (Na e K); 0,02 (fluoreto); 2 (alcalinidades); 0,1 (sulfatos e nitratos); 1 (cloretos), com uma incerteza de 11 a 12%. Os resultados de ORP, CE e STD estão associados a uma incerteza de 15 mV, 1% e 5 mg.L^{-1} , respectivamente (GORGEN, 2010).

A granulometria utilizada para todos os três ensaios variou de 3/8 (9,51 mm) a 5 mesh (4,00 mm), ou seja, os fragmentos da rocha passaram pela peneira de 3/8 mesh mas foram retidos na peneira de 5 mesh. A água ultrapura empregada foi obtida através do equipamento da marca Millipore, modelo Direct-Q® 3UV. As massas foram pesadas em uma balança digital Brinox, com capacidade para 3 kg. Foram utilizados frascos plásticos da marca Nalgene, de polietileno de alta densidade (HDPE) por permitirem a agitação sem vazamentos e possíveis contaminações. As filtrações foram realizadas mediante a utilização de uma

bomba de vácuo da marca Tecnal – modelo TE-0581, acoplada a um sistema de filtração da marca Nalgene (funil e frasco coletor do filtrado). Todos os procedimentos foram desenvolvidos na temperatura ambiente do laboratório que variou de 21,8 a 27,9° C.

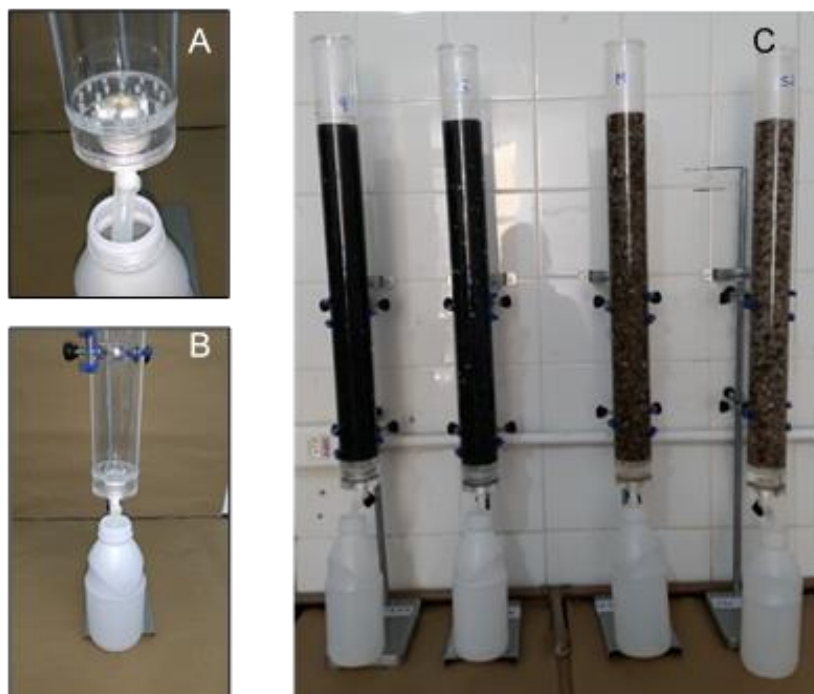
1.6.4.2.2 Lixiviação em Colunas

Segundo Machado (2008), a utilização de colunas de lixiviação permite desenvolver procedimentos para avaliar a evolução da água. Não há uma padronização para a construção das colunas. Guimarães (2007) reuniu alguns detalhes construtivos de várias colunas de lixiviação encontradas na literatura. As colunas variam em altura (20 cm a 2m), diâmetro (7,56 a 15 cm) e materiais de confecção (acrílico, PVC e materiais não especificados). As amostras também são lixiviadas em diferentes relações sólido/líquido, granulometrias (partículas com diâmetros que variam de 4 mm a 4 cm), massas (100 g a 12 kg) e períodos (60 dias a 30 semanas). A granulometria da rocha está diretamente relacionada ao tempo do ensaio, pois quanto menor a fração trabalhada mais rapidamente o equilíbrio químico é alcançado. MEND (2009) sugeriu frações granulométricas inferiores a 6,35 mm (< 1/4 mesh) para rochas. Collon (2003) realizou lixiviações de rochas com frações granulométricas variando de um a cinco cm, em colunas de policarbonato transparente, com altura de 46,5 cm e 19,5 cm de largura, por cerca de um ano. Entretanto, o longo período de processamento permitiu o desenvolvimento de algas, que alteraram o equilíbrio químico entre o O₂/CO₂ e a rocha. A utilização de materiais transparentes para a confecção das colunas permite visualizar possíveis problemas do processo como lacunas no preenchimento da coluna e a presença de algas em processos muito prolongados. Algumas desvantagens dos ensaios em coluna estão relacionadas os longos tempos requeridos para a execução dos procedimentos e aos altos custos associados. As colunas de lixiviação têm sido utilizadas em vários trabalhos de prevenção de drenagem ácida e remediação de áreas degradadas (GUEVARA, 2007; MURTA, 2008; MEND, 2009; DUARTE, 2011; INAP, 2014)

Nesta pesquisa, quatro colunas foram confeccionadas em polimetilmetacrilato transparente (PMMA – acrílico), nas dimensões de 65 cm de altura, 5,3 cm de diâmetro interno e tampa na parte superior, para que as rochas M, S, SJ e P fossem processadas ao mesmo tempo. Na parte inferior de cada coluna, uma base circular foi colada ao corpo cilíndrico, com perfurações uniformemente distribuídas de 3 mm, para permitir o escoamento do fluido, sem entupimentos. Uma torneira plástica foi adaptada na extremidade inferior, para permitir a coleta da solução lixiviante gerada sem possíveis contaminações de metais.

A coluna foi preenchida com massas determinadas das rochas (P – 1500 g; S – 1574 g; SJ -1758 g e M – 2003 g), de modo que os fragmentos de cada amostra de rocha ficassem completamente submersos em 600 mL do líquido de lixiviação (Fotografia 1.2). As pesagens foram realizadas por diferença, em uma balança digital Brinox, com capacidade para 3 kg. Este volume de líquido foi escolhido, visto que permitiria a determinação dos parâmetros físico-químicos e análises de cátions e ânions, sem uma diluição demasiada para permitir a detecção dos metais por ICP-MS.

Fotografia 1.2 – A e B – Detalhe da coluna de lixiviação em acrílico com orifícios de 3 mm em placa adaptada ao corpo da coluna, torneira plástica e mangueira de silicone. C – Sistema de lixiviação em paralelo das amostras de rochas.



Fonte: Adaptado de MEND (2009); O autor

Todas as colunas foram preenchidas com fragmentos que passaram na peneira de 3/8 mesh e não passaram na peneira de 5 mesh, ou seja, partículas com diâmetros entre 4,00 mm a 9,51 mm. Desta forma, utilizou-se a mesma faixa granulométrica que foi aplicada aos Ensaio Reatores Fechados (RF), para permitir a comparação entre as diferentes metodologias cinéticas.

As rochas permaneceram submersas por um período de 20 semanas ininterruptas. Sendo que, a cada semana, as colunas eram drenadas, mediante abertura controlada das torneiras adaptadas na parte inferior das mesmas. Prontamente, novas cargas (600 mL) de

água ultrapura eram adicionadas pela parte superior e as colunas eram fechadas. Tampas de acrílico, na parte superior impediam a entrada adicional de O₂ e CO₂ e, desta forma, as colunas simularam um sistema fechado. As lixiviações foram transferidas para frascos plásticos de 1000 mL (descontaminados e secos) e submetidas à filtração, utilizando uma bomba de vácuo da marca Tecnal – modelo TE-0581, acoplada a um sistema de filtração da marca Nalgene. As determinações dos parâmetros físico-químicos (pH, ORP, CE, Sal e STD, das alcalinidades parcial e total, dos ânions (nitratos, sulfetos, sulfatos, cloretos e fluoretos) e dos cátions (Ca, Mg, Na, K, Fe, Ba, Cu, Pb e Zn) seguiram o mesmo protocolo utilizado para os reatores fechados. Os procedimentos foram realizados em paralelo, com o objetivo de padronizar as condições experimentais.

As análises químicas para os cátions foram realizadas nas primeiras quinze semanas, exceto para o elemento bário, cujos dados foram obtidos até a vigésima semana. Após este período, as colunas foram esvaziadas e as rochas expostas ao ar, em bandejas plásticas. Estas, foram novamente submetidas aos processos de lixiviação, filtrações e análises, depois de sessenta dias, por mais duas semanas.

1.6.5 Tratamentos Computacionais e Estatísticos

A elaboração dos mapas (Fig. 1.1 e 1.3) foi realizada com a utilização do software ArcGIS 10.1. Os resultados obtidos foram tratados utilizando os programas computacionais QualiGraf (MÖBUS, 2015) e Diagrammes (SIMLER, 2014), que também contempla o Phreeqc (PARKHURST e APPELO, 1999). Estes programas permitiram avaliar a qualidade dos resultados, quanto os balanços iônicos (CUSTÓDIO e LLAMAS, 1983; LOGAN, 1965), realizar diferentes classificações dos líquidos de lixiviação obtidos e compreender a evolução da água pura, após os processos de interação água/rocha.

A tese de uma população normalmente distribuída foi verificada através do Teste de Shapiro-Wilks e a comparação entre os resultados experimentais e de campo, disponibilizados na literatura, foi realizada utilizando o Teste U de Mann-Whitney. O uso das análises estatísticas descritiva e multivariada (programas BioEstat 5.0, GraphPad InStat 3.1 e Statistica 10) foram ferramentas importantes, para a interpretação dos processos envolvidos.

Os programas computacionais utilizados nesta pesquisa estão disponibilizados na rede mundial ou são de versão universitária.

CAPÍTULO 2

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Visando não distanciar os resultados obtidos nos diferentes procedimentos de interação água/rocha das suas discussões, este capítulo será subdividido em três partes: (2.1) Mineralogia e reações químicas da interação água/rocha, (2.2) Métodos estáticos de interação água/rocha (pH e ABA) e (2.3) Métodos Cinéticos (Reatores Fechados e Colunas de Lixiviação). Em todas as etapas, serão disponibilizados os resultados experimentais e a análise dos mesmos.

CAPÍTULO 2.1

MINERALOGIA E REAÇÕES QUÍMICAS

2.1 MINERALOGIA E REAÇÕES QUÍMICAS

O Capítulo 2.1 abordará a identificação das rochas pesquisadas por: (a) Descrição Macroscópica das Amostras (2.1.1); (b) Microscopia Petrográfica (2.1.2), (c) Análise por DRX (2.1.3); (d) Análise por MEV/EDS (2.1.4) e a quantificação dos principais minerais presentes, por Alocação Elementar aliado ao Método Rietvelt, utilizando os dados analíticos obtidos por FRX e ICP-OES (2.1.5).

No item 2.1.6, serão analisadas a reatividade química dos minerais identificados e as principais reações químicas, que poderão estar envolvidas no processo de interação água/rocha. Este estudo permitirá sugerir quais os minerais com potencialidade de contaminação da drenagem.

2.1.1 Descrição Macroscópica das Amostras de Rocha

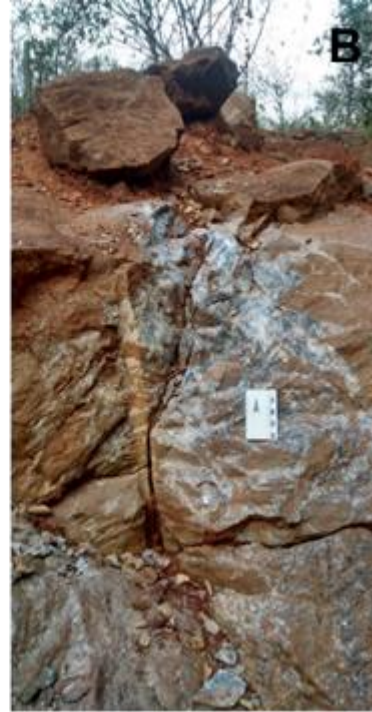
Melancias:

Trata-se de amostra de rocha sedimentar heterogênea de cor predominante cinza, bimodal, com intercalações claras. Ocorrências de estratos milimétricos a centimétricos constituídos dos minerais recristalizados, de aspecto euhedral de calcita, dolomita e barita. As faixas mais escuras têm a mesma potência (largura da faixa) e formato do que as claras. Rocha sedimentar recristalizada, com ocorrências de galena e esfarelita apresentando, localmente, o aspecto de uma microbrecha (Fotos 2.1).

Rocha Segredo:

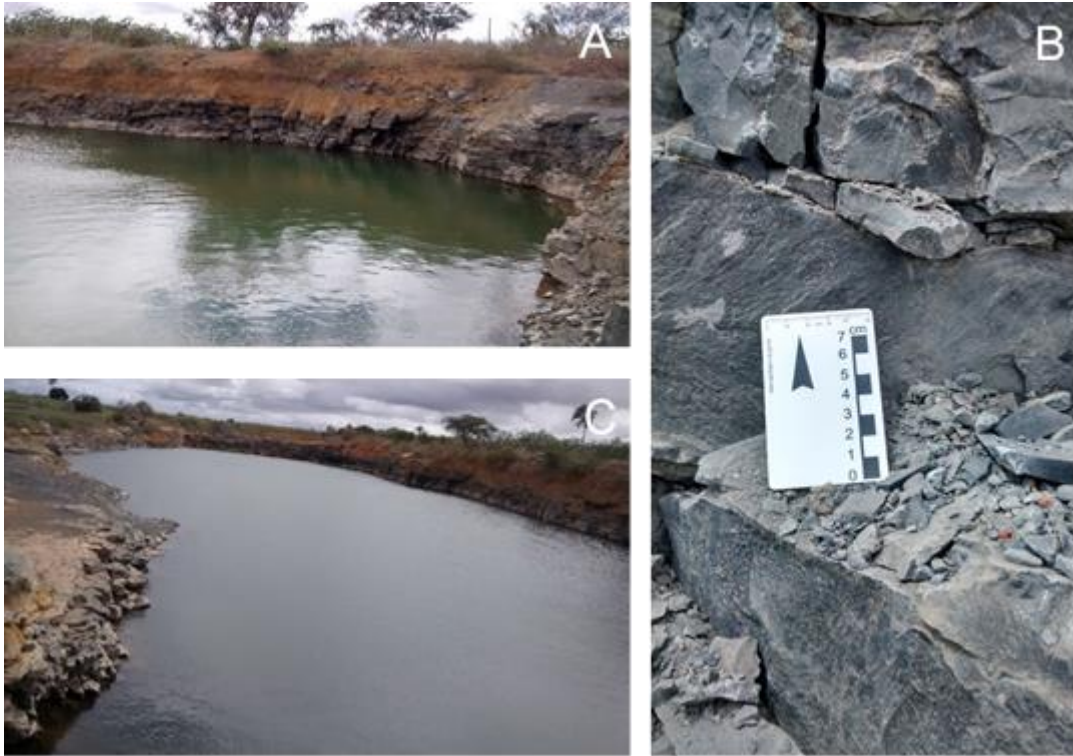
Trata-se de amostra de rocha de cor cinza escuro, macroscopicamente homogênea, granulação fina e completamente recristalizada. Vê-se ainda a estratificação muito fina, constituída de lâminas milimétricas mais escuras, intercaladas com delgados estratos mais claros e de granulação ligeiramente mais grossa do que as intercalações escuras. Observam-se perturbações da estratificação por fraturas e diaclases, nestes locais são desenvolvidas por calcita branca, recristalizados onde estão presentes cristais euédricos. Convém ressaltar que ainda são reliquias indícios de estruturas sedimentares do tipo marca de carga, o que indica a proximidade genética da rocha do seu ponto de litificação (Fotos 2.2).

Fotografia 2.1 – Rochas carbonáticas da Fazenda Melancias, município de Cafarnaum (A e B). C, D e E – Fragmentos com intercalações de barita e dolomita. F - Fragmento rico em barita.



Fonte: O autor

Fotografia 2.2 – Pedreira Segredo, localizada no município Souto Soares (A, B e C). Fragmentos de rocha calcária sem e com veio de calcita recristalizada (D e E).



Fonte: O autor

São José:

Trata-se de amostra de rocha de cor cinza clara, granulação fina, completamente recristalizada, homogênea e com aspecto brechado. Composta de calcita, sílica, dolomita e feldspato. Também, apresenta texturas dendríticas tipo inscrições rúnicas e de óxidos de manganês e concentrações irregulares tipo manchas, onde estão presentes os minerais galena e esfalerita (Fotos 2.3).

Fotografia 2.3 – São José, Iraquara (A). Afloramento de manganês no solo (B). Fragmentos de rocha carbonática da Mina do Raimundinho (C, D e E).

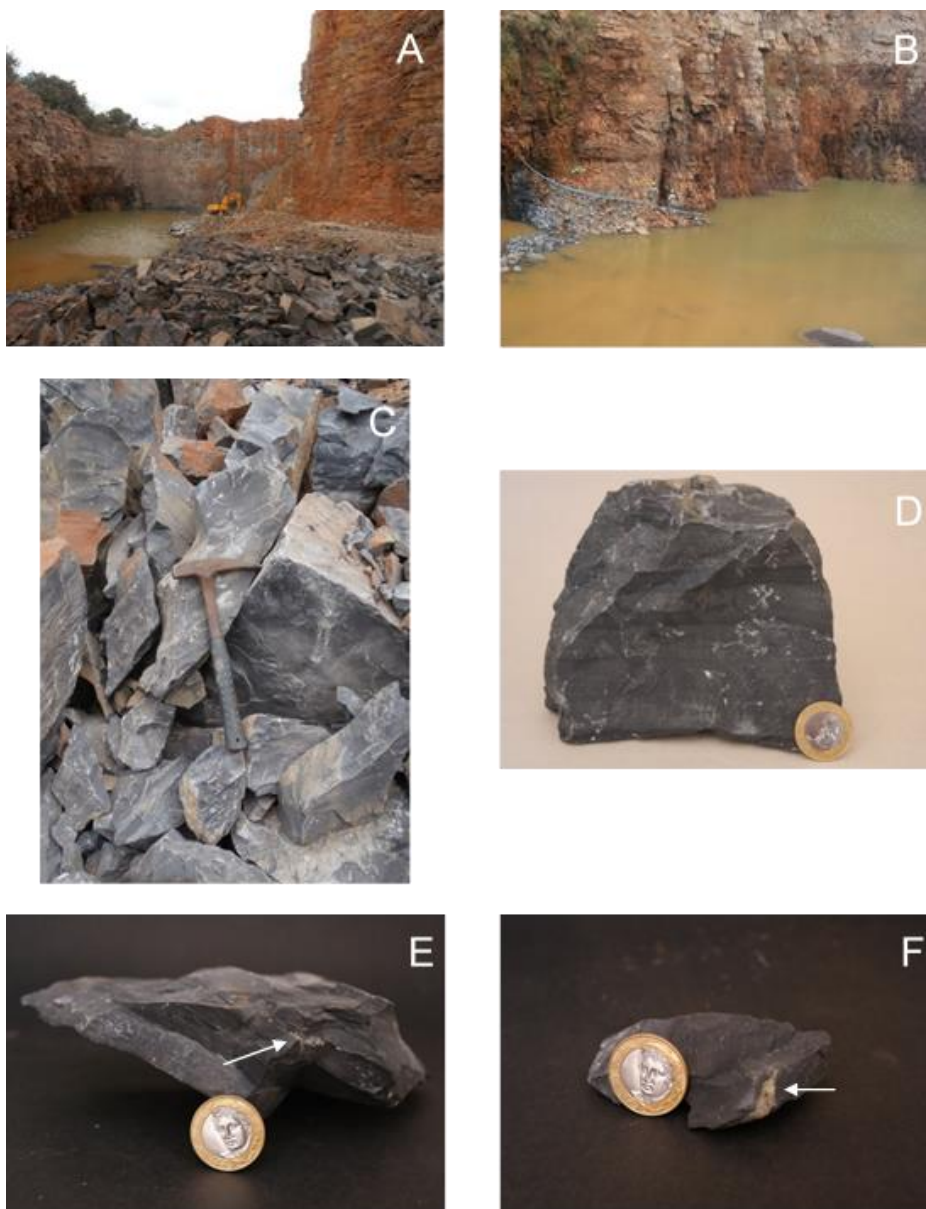


Fonte: O autor

Palmeiras:

Trata-se de amostra de rocha de cor cinza escuro, macroscopicamente homogênea, granulação fina e completamente recristalizada. Ainda se observa a estratificação muito fina, constituída de lâminas milimétricas mais escuras, intercaladas com finos estratos ligeiramente mais claros, e com granulação ligeiramente mais grossa. Observam-se cubos de pirita, euédricos, alinhados em níveis preferenciais. No geral, a rocha é bimodal, estratificada, fraturada, onde, na proximidade destas estruturas são desenvolvidas microbrechas. As estruturas sedimentares do tipo marca de carga são ainda presentes (Fotos 2.4).

Fotografia 2.4 – Mina Calcário Rio Preto, localizada no município de Palmeiras (A e B). Fragmentos da rocha carbonáticas (C e D). Faixas piritosas nos fragmentos de rochas carbonáticas (E e F).

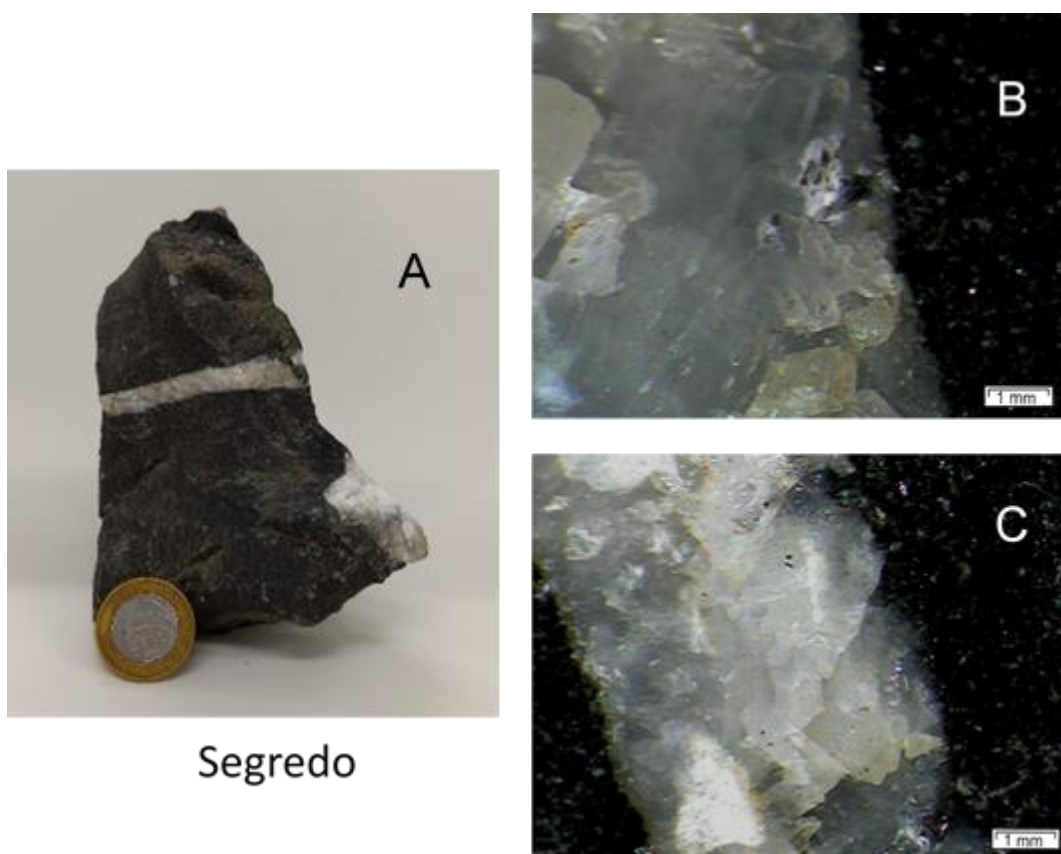


Fonte: O autor

2.1.2 Identificação de Minerais por Microscopia Petrográfica

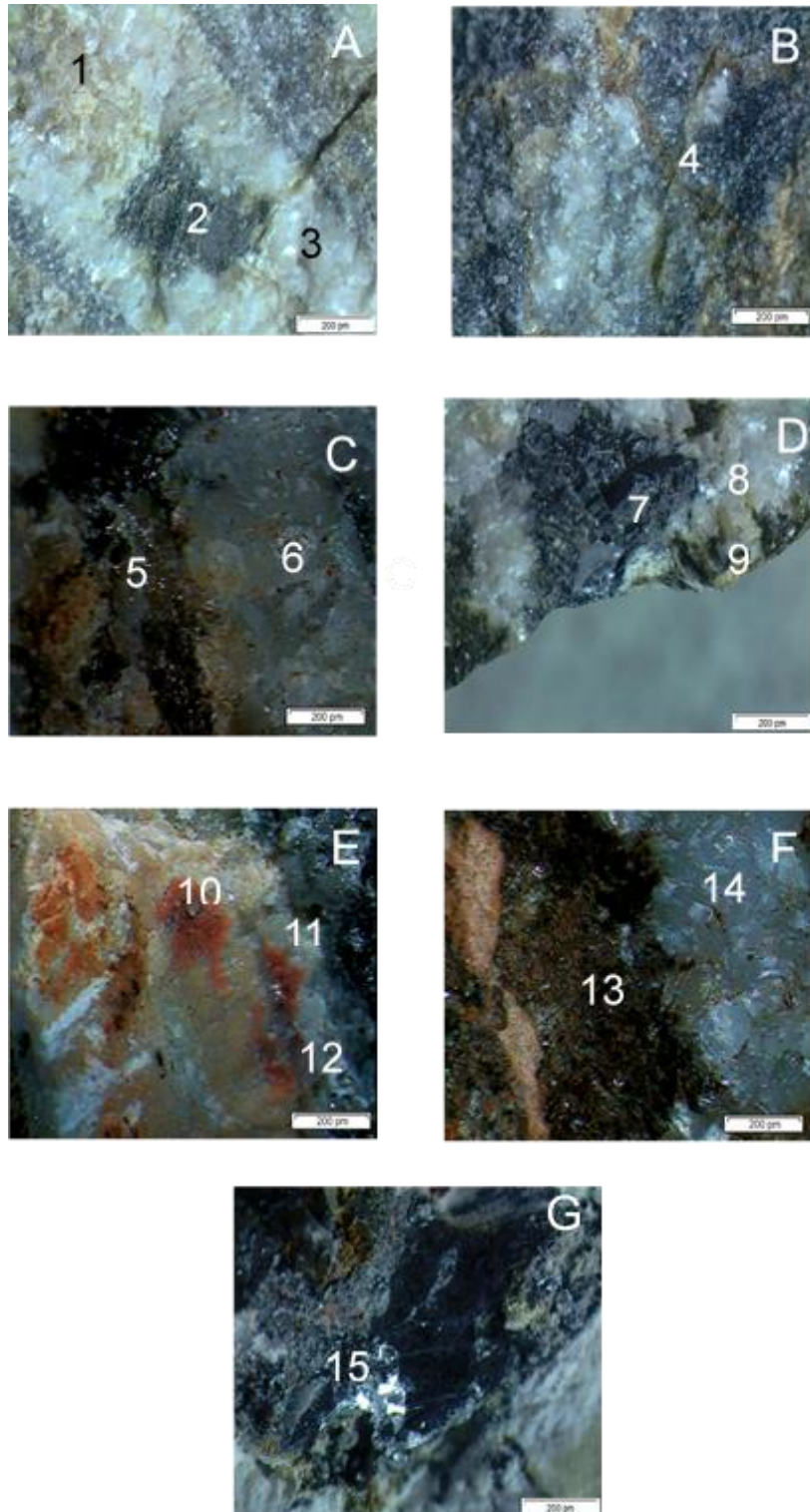
As Fotografias 2.5 a 2.8 apresentam as imagens dos minerais identificados em microscópio petrográfico, sob luz refratada (os transparentes) e luz transmitida (os opacos) nas amostras pesquisadas. Na amostra Segredo, apenas a calcita foi identificada (Fotografia 2.5). Esta técnica permitiu a identificação de barita, dolomita, calcita, oxi-hidróxido de ferro, quartzo, galena e esfalerita na amostra Melancias (Fotografia 2.6). Calcita, quartzo, galena, Mn-dendrítico, gipsita, fluorita e esfalerita foram os minerais identificados na amostra São José (Fotografia 2.7). Na amostra Palmeiras, cristais euédricos de pirita foram identificados em uma matriz carbonática (Fotografia 2.8).

Fotografia 2.5 – Detalhe de amostra de mão da rocha calcária Segredo (A). Fotomicrografias de um veio de calcita recristalizada (B e C).



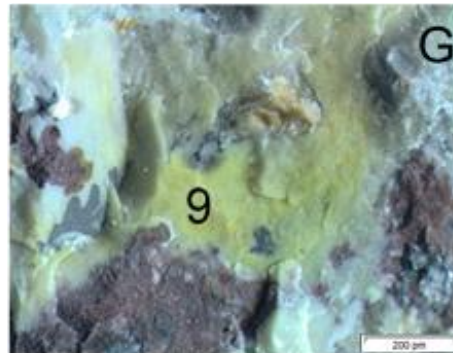
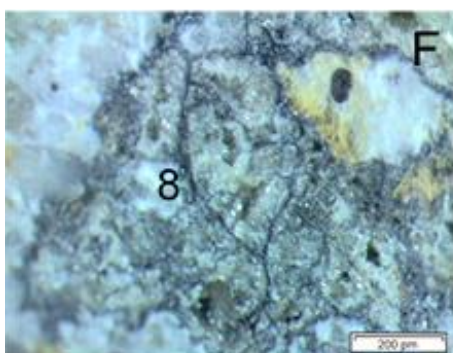
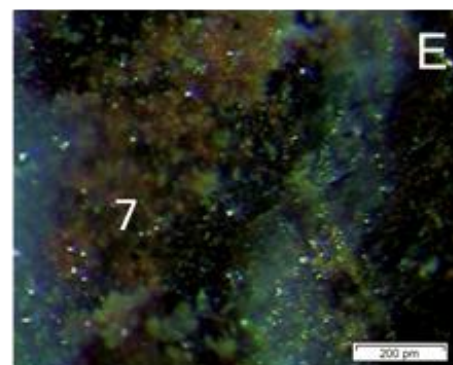
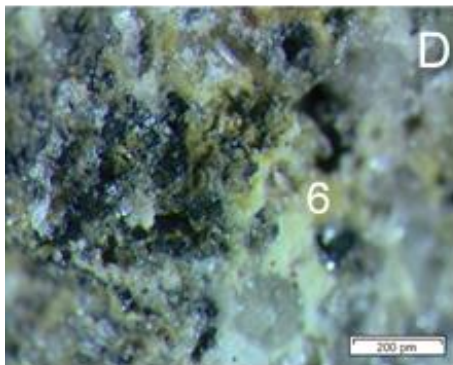
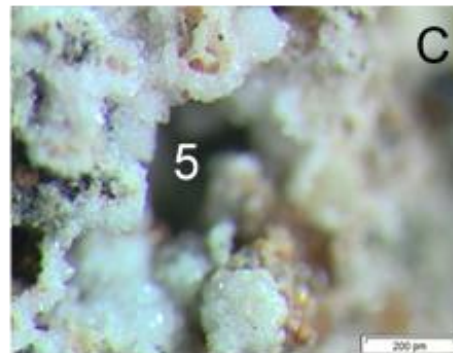
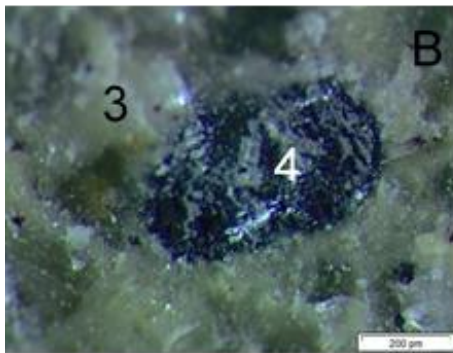
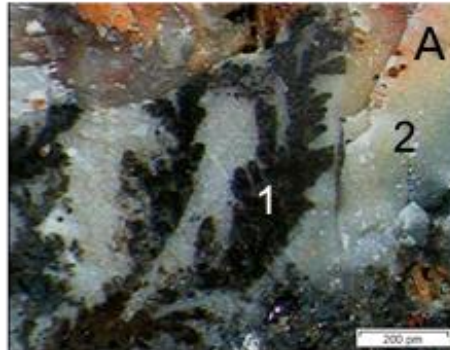
Fonte: O autor

Fotografia 2.6 – Fotomicrografias da rocha **Melancias**. A: 1-barita, 2-dolomita e 3-calcita. B: 4-oxi-hidróxido de ferro preenchendo microfaturas. C: 5-galena, 6-quartzo. D: 7-galena, 8-barita e 9-esfalerita. E: 10-oxi-hidróxido de ferro, 11-dolomita e 12-galena. F: 13-esfalerita e 14-calcita/dolomita. G: 15-galena.



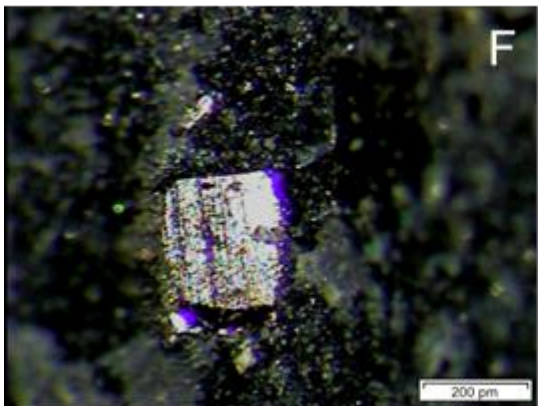
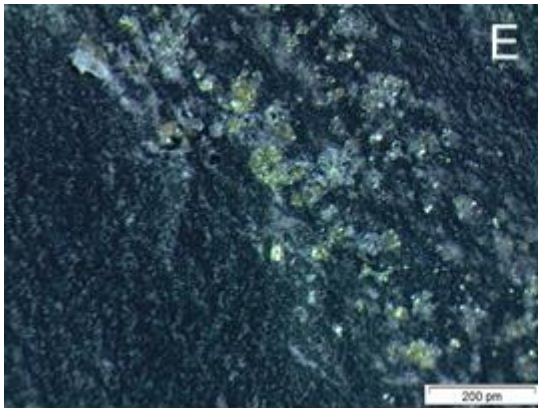
Fonte: O autor

Fotografia 2.7 – Fotomicrografias da rocha **São José**. Foto A: 1-Mn dendrítico e 2-quartzo. B: 3-calcita e 4-galena. C: 5-geodo de calcita. D: 6-gipsita. E: 7-fluorita. F: 8-mosaico de galena, calcita e esfalerita. G: 9-calcita amarela.



Fonte: O autor

Fotografia 2.8 - Fragmento de rocha carbonática coletada em **Palmeiras**. E - Fotomicrografia uma faixa piritosa. F - Cristal euédrico de pirita.



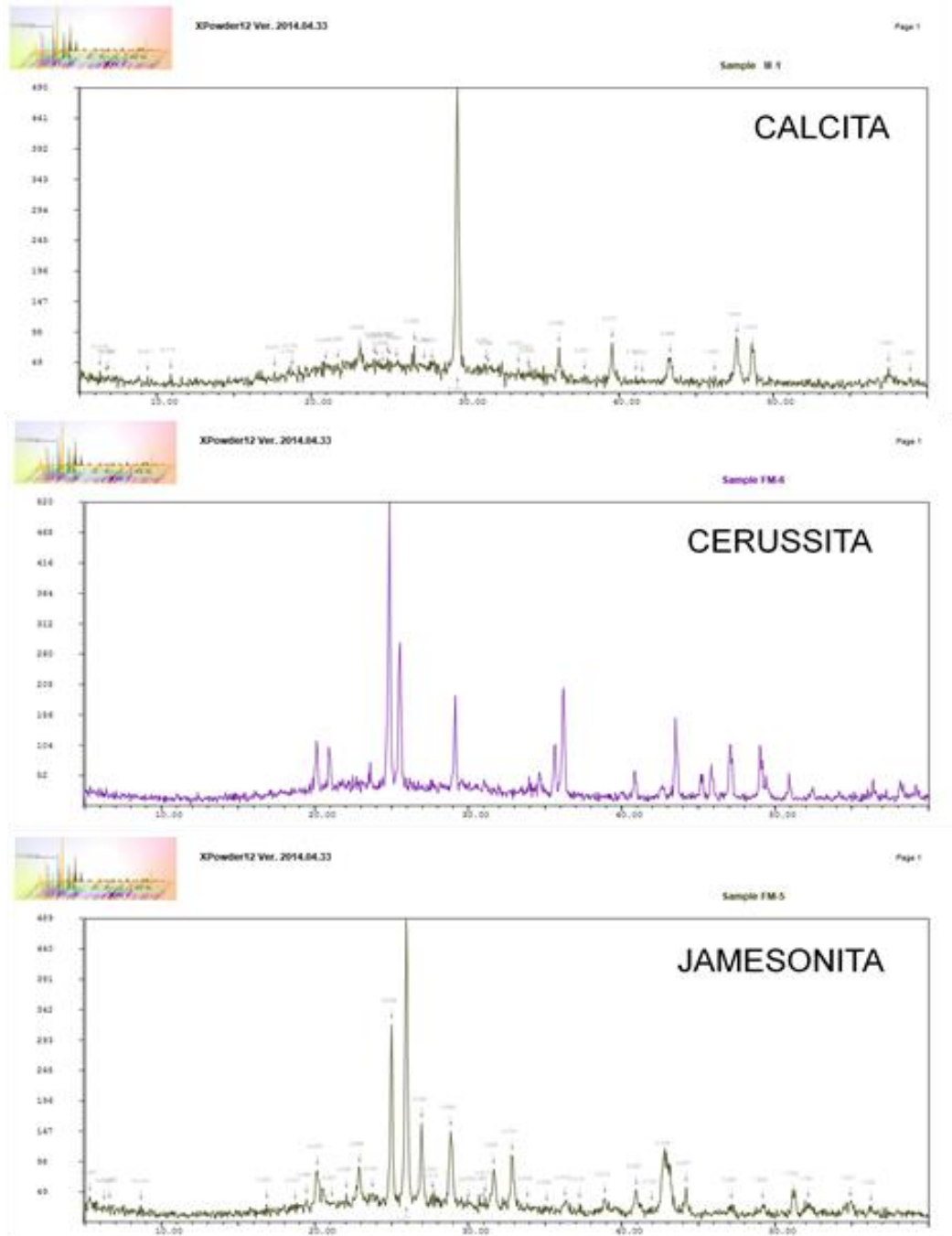
Palmeiras

Fonte: O autor

2.1.3 Análise por DRX

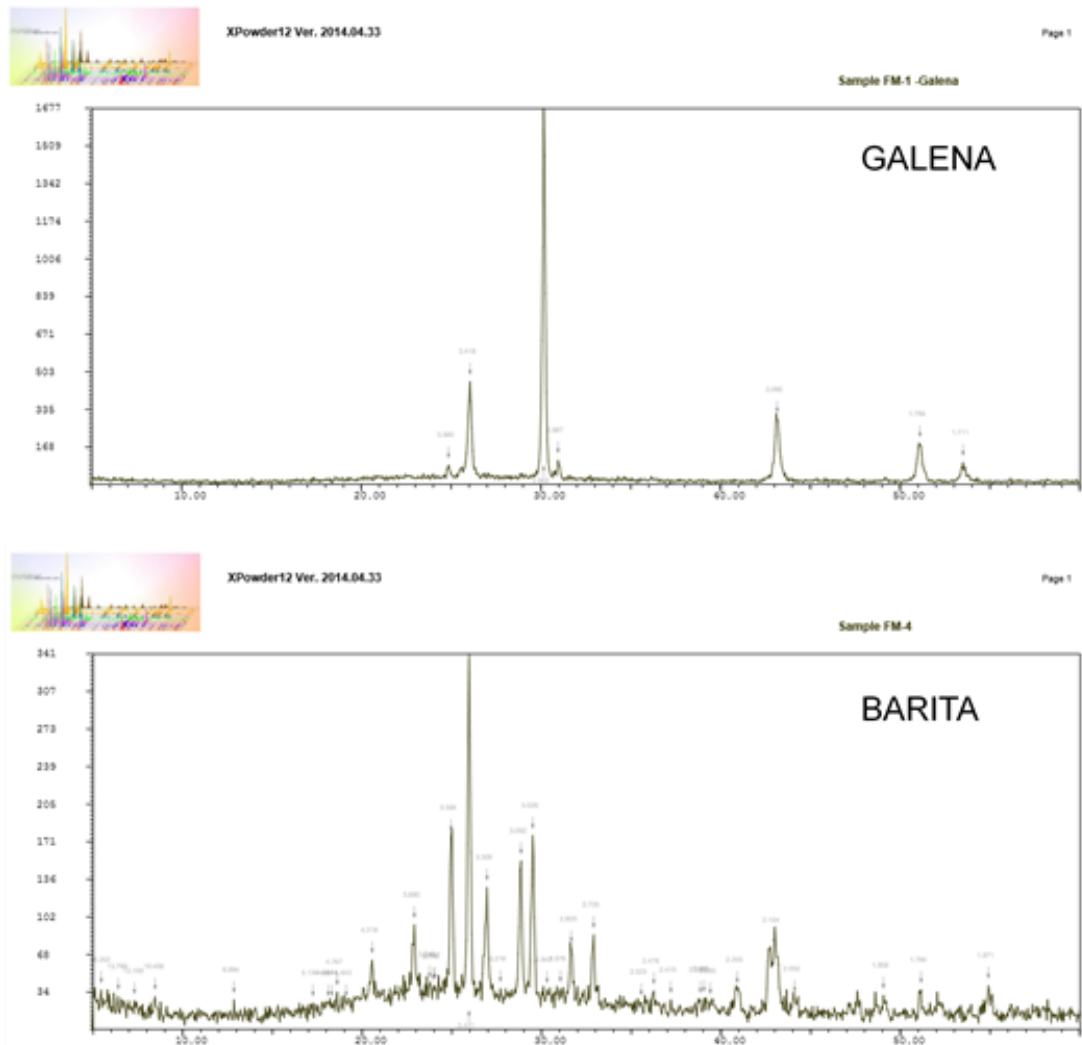
Os minerais identificados por DRX nas amostras das rochas pesquisadas estão apresentados nas Figuras 2.1 a 2.6, respectivamente, pelos difratogramas correspondentes. Na amostra Melancias, os minerais calcita, cerussita, jamesonita, galena e barita foram identificados (Figuras 2.1 e 2.2). Esta técnica permitiu a identificação de calcita e dolomita na amostra Segredo (Figura 2.3). Dolomita, ankerita, cerussita, willemita, smithsonita, quartzo e berlinita foram os minerais identificados na amostra São José (Figuras 2.4 e 2.5). Na amostra Palmeiras, foram identificados os minerais calcita, dolomita e pirita (Figura 2.6).

Figura 2.1 – Difratogramas dos minerais calcita, cerussita e jamesonita, identificados na rocha **Melancias**.

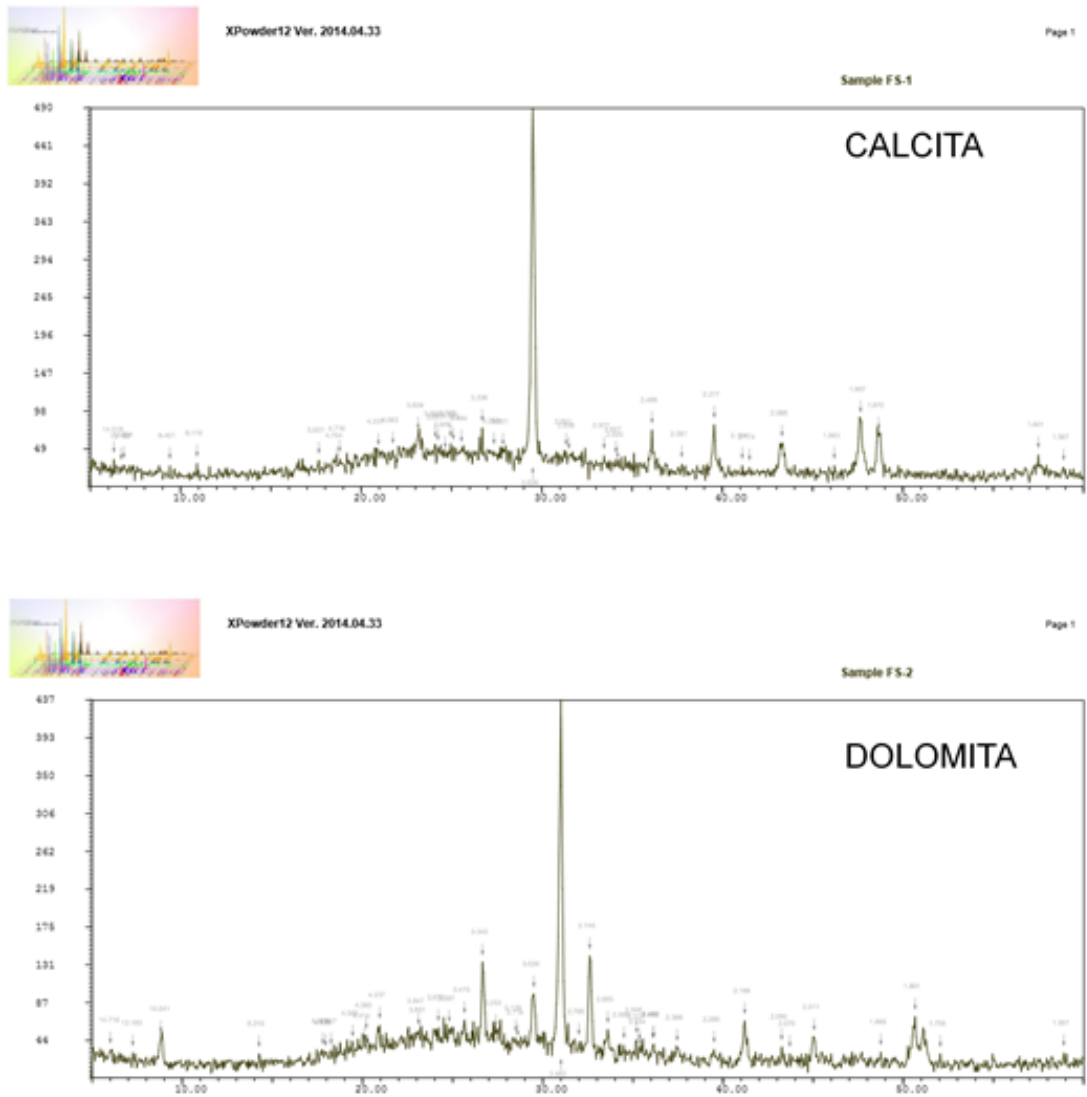


Fonte: O autor

Figura 2.2 – Difratoogramas dos minerais galena e barita, identificados na rocha **Melancias** (continuação).

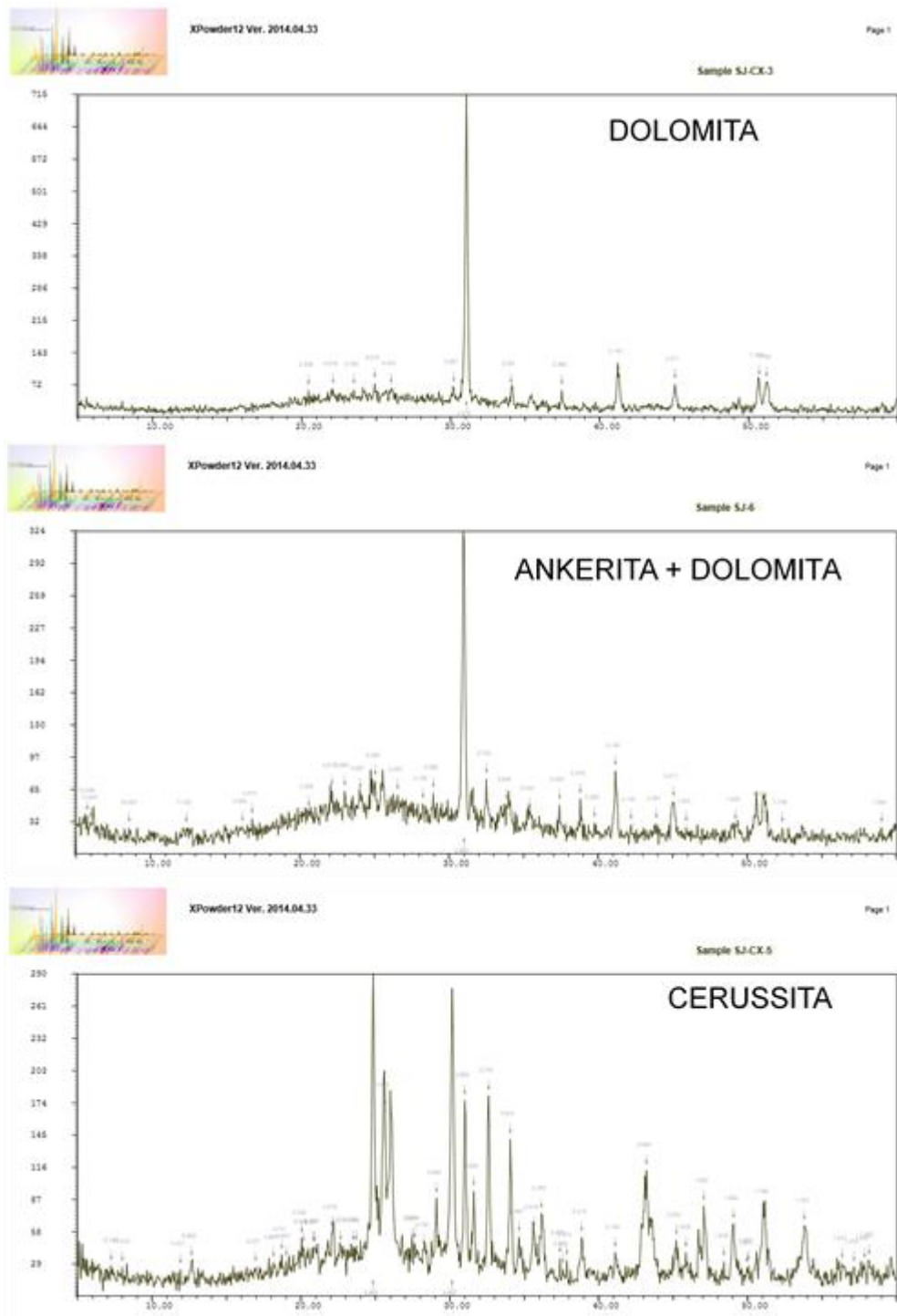


Fonte: O autor

Figura 2.3 – Difratomogramas dos minerais calcita e dolomita, identificados na rocha **Segredo**.

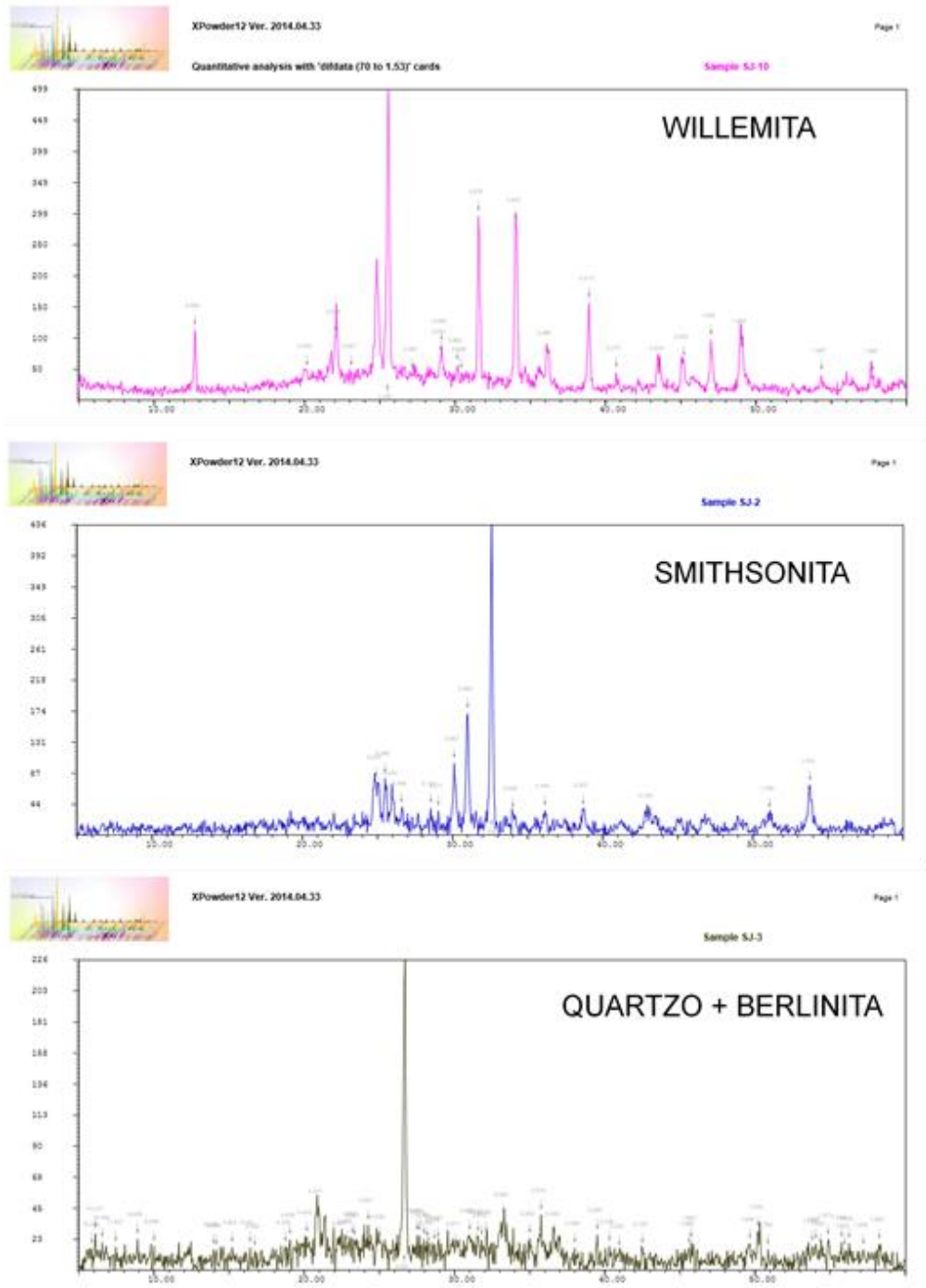
Fonte: O autor

Figura 2.4 – Difratomogramas dos minerais dolomita, ankerita e cerussita, identificados na rocha São José.



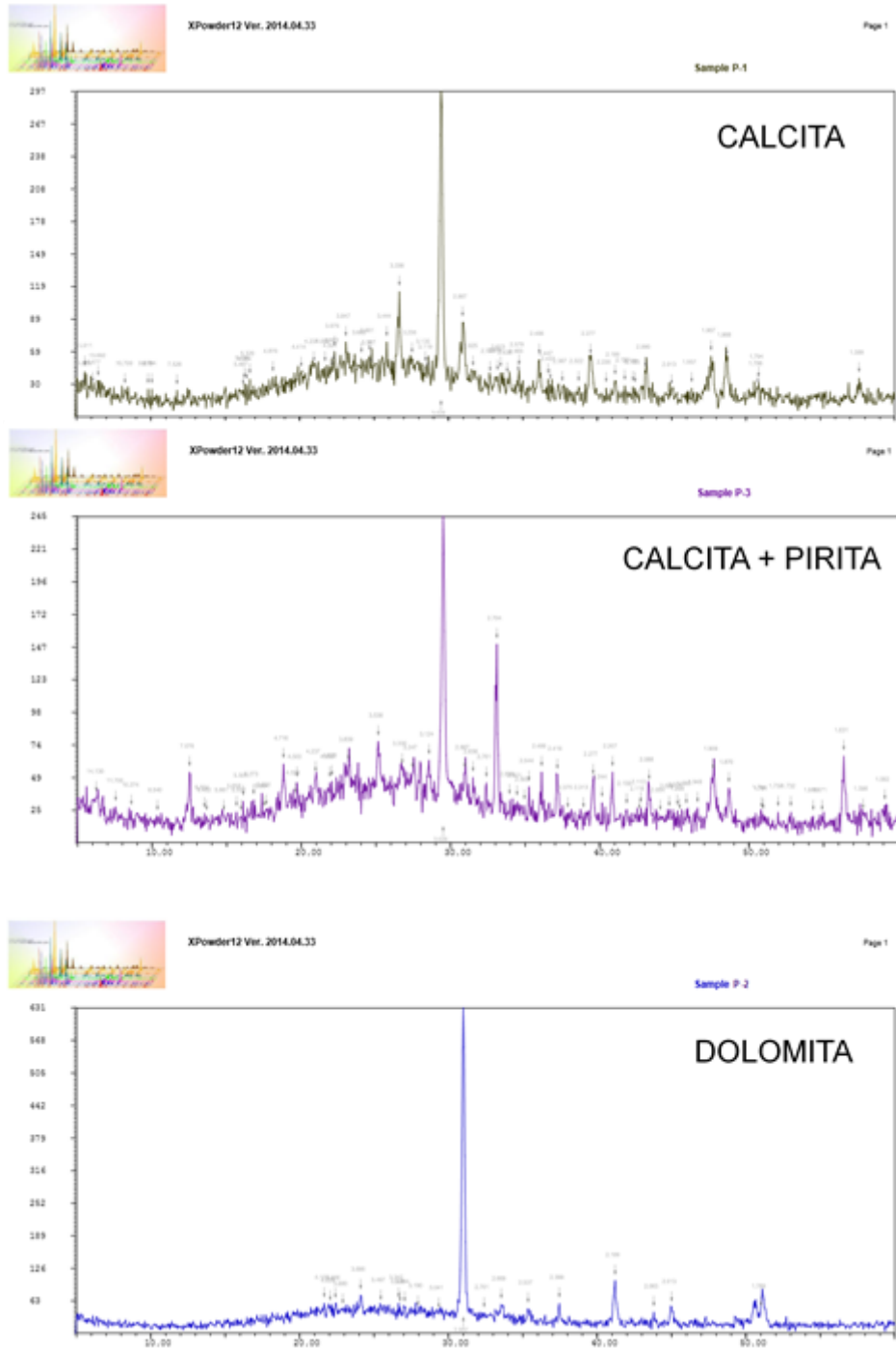
Fonte: O autor

Figura 2.5 – Difratogramas dos minerais willemita, smithsonita, quartzo e berlinita, identificados na rocha **São José** (continuação).



Fonte: O autor

Figura 2.6 – Difratogramas dos minerais calcita, pirita e dolomita, identificados na rocha **Palmeiras**.

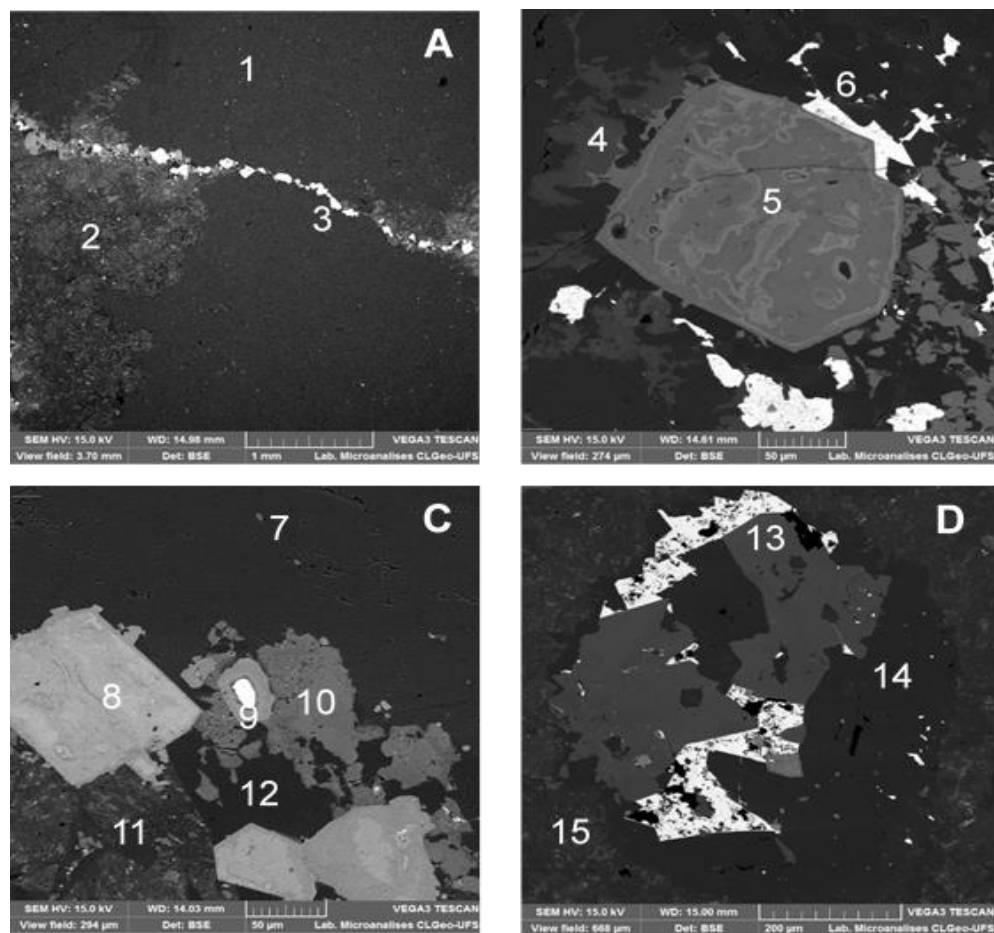


Fonte: O autor

2.1.4 Análise por MEV/EDS

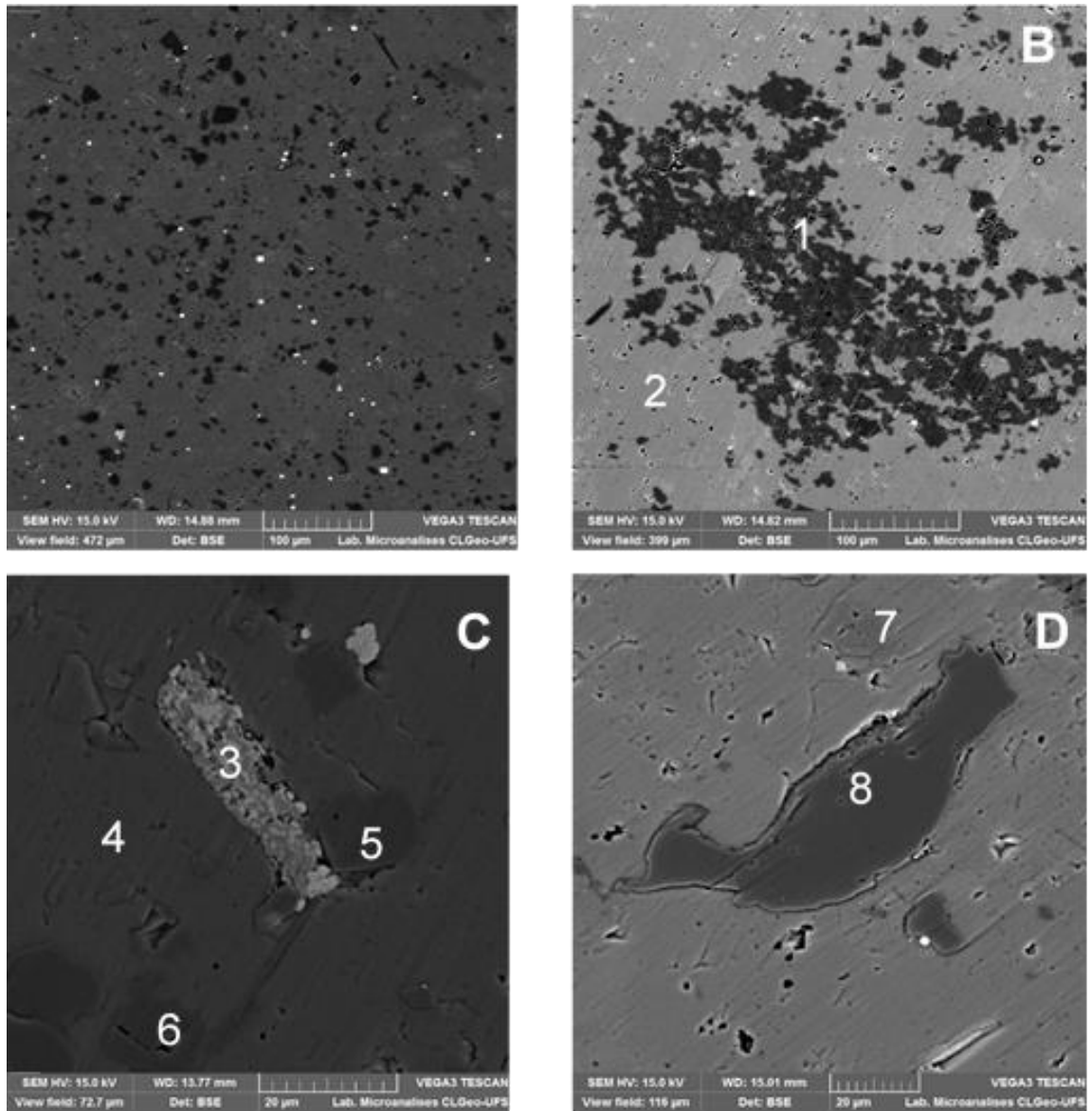
A análise das lâminas delgadas das rochas M, S, SJ e P permitiu a identificação de diferentes minerais, cujas imagens estão apresentadas nas Figuras 2.7 a 2.10, respectivamente. Na amostra M, a microclina teve o potássio parcialmente substituído por bário (Apêndice 1, Figura 1). A pirita, identificada na rocha Segredo, apresentou-se em pequenos cristais, disseminados na matriz carbonática. Os diagramas utilizados para a identificação dos minerais por EDS, estão apresentados no Apêndice 1.

Figura 2.7 – Identificação de minerais por MEV/EDS na rocha **Melancias**. **A:** 1-dolomita, 2-dolomita + óxido de chumbo e 3-galena; **B:** 4-feldspato alcalino rico em celsiana, 5-oxi-hidróxido de ferro e 6-galena; **C:** 7-dolomita+Fe, 8-hematita, 9-barita, 10-feldspato alcalino rico em celsiana, 11-dolomita+Pb e 12-dolomita e **D:** 13-feldspato alcalino rico em celsiana, 14-dolomita e 15-galena.



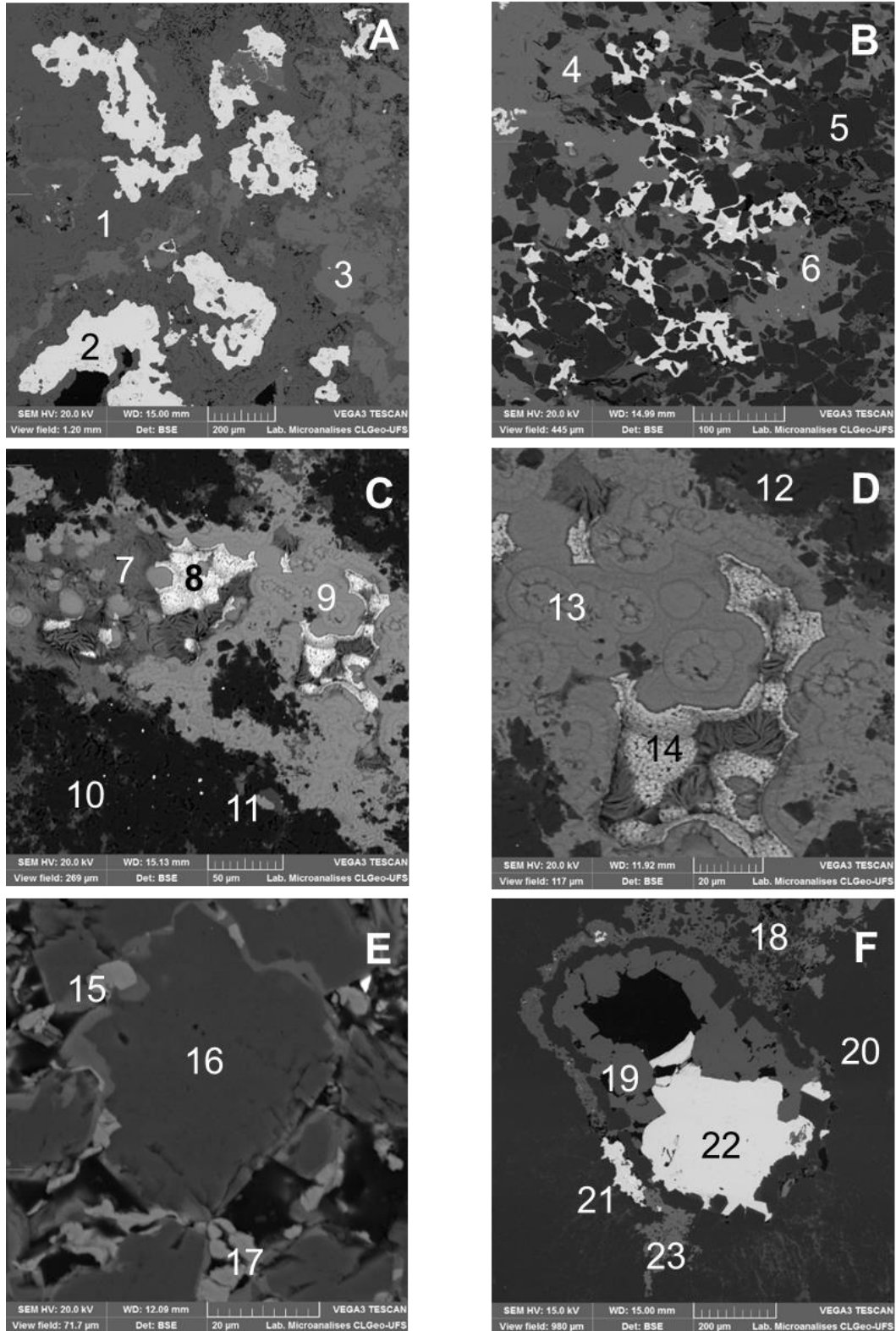
Fonte: O autor

Figura 2.8 – Identificação de minerais por MEV/EDS na rocha **Segredo**. **A**: cristais de pirita disseminados em uma matriz de calcita; **B**: 1-dolomita e 2-calcita; **C**: 3-pirita, 4-calcita, 5-dolomita e 6-albita e **D**: 7-feldspato alcalino e 8-quartzo.



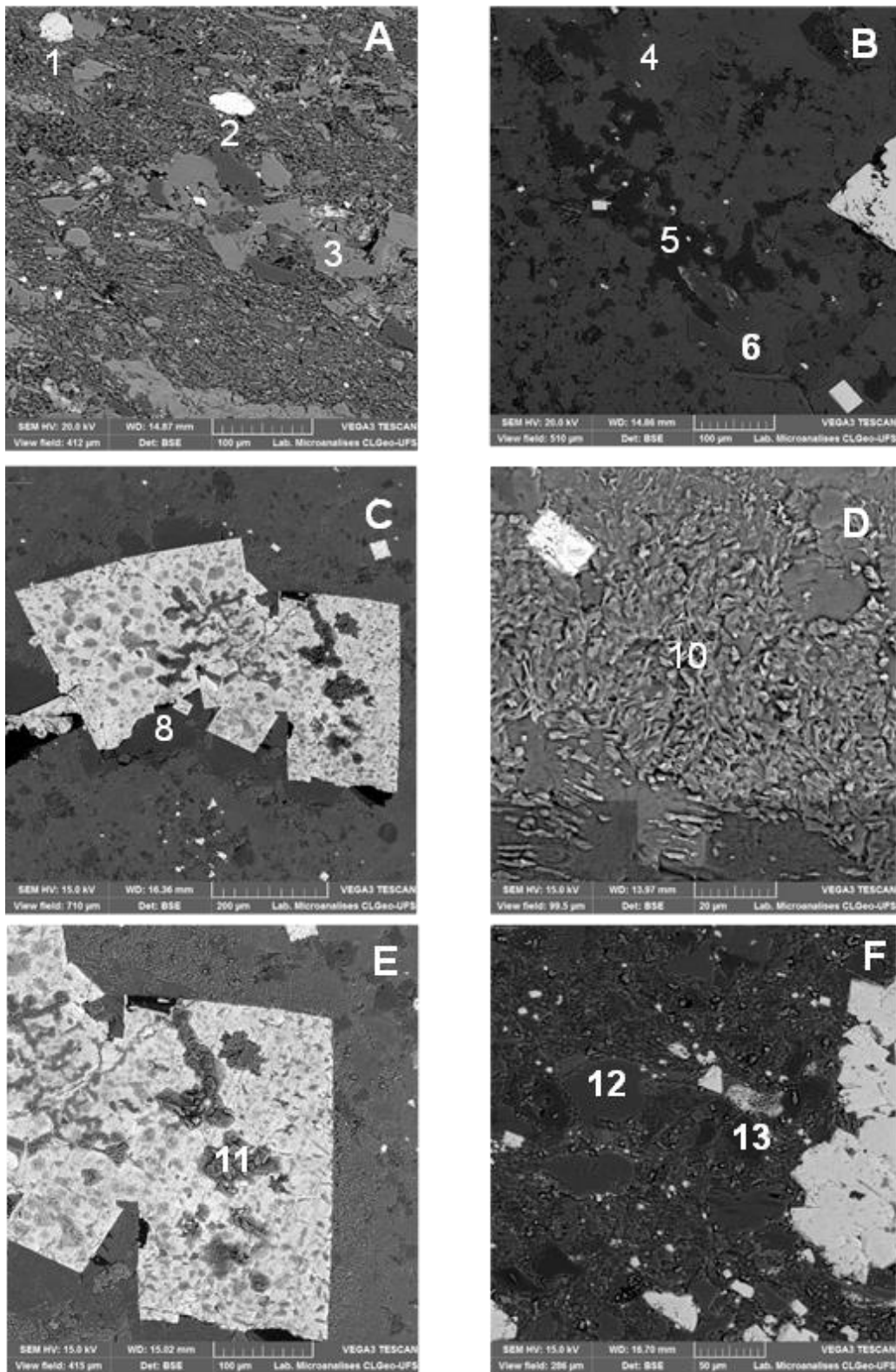
Fonte: O autor

Figura 2.9 – Identificação de minerais por MEV/EDS na rocha **São José**. **A:** 1- esfalerita, 2- galena e 3-willemita; **B:** 4-willemita, 5-dolomita, 6-esfalerita; **C:** 7-willemita, 8- psilomelano, 9-oxi-hidróxido de ferro, 10-dolomita e 11-fluorapatita; **D:** 12-dolomita, 13 – oxi-hidróxido de ferro, 14-psilomelano; **E:** 15 e 17-óxido de zinco e 16-dolomita; **F:** 18 e 23-willemita, 19-smithsonita, 20-dolomita, 21-galena, 22-cerussita.



Fonte: O autor

Figura 2.10 – identificação de minerais por MEV/EDS na rocha **Palmeiras**. **A:** 1-fluorapatita, 2-óxido de titânio e 3-feldspato alcalino rico em celsiana; **B:** 4-calcita, 5-quartzo e 6-feldspato alcalino rico em celsiana; **C:** 7-pirita, 8-clorita e 9-albita; **D:** 10-gipsita; **E:** 11-copiapita e **F:** 12-feldspato alcalino rico em celsiana e 13-quartzo.



Fonte: O autor

2.1.5 Quantificação dos Minerais Identificados e Possíveis Contaminantes das Drenagens

A Tabela 2.1 apresenta dos dados analíticos obtidos por FRX e por ICP-OES.

Tabela 2.1 - Resultados das análises químicas, expressos nas percentagens de seus óxidos ou em mg.L⁻¹ do elemento químico.

ELEM (%)	AMOSTRAS			
	Palmeiras	São José	Segredo	Melancias
SiO ₂	21,88	7,01	5,69	2,62
Al ₂ O ₃	4,02	0,45	1,05	0,23
Fe ₂ O ₃	1,94	1,01	0,46	4,94
MgO	5,86	15,04	1,66	9,45
CaO	33,27	22,1	50,28	20,38
Na ₂ O	0,49	0,01	0,14	0,02
K ₂ O	1,62	0,04	0,29	0,1
TiO ₂	0,19	0,02	0,66	0,02
P ₂ O ₅	0,07	0,05	0,02	0,03
MnO	0,14	0,17	< 0,01	0,74
Ba	-	-	-	12,73*
Pb	-	1,99*	-	2,20*
Zn	-	6,12*	-	0,51*
LOI	30,3	34,5	40,1	27,8
Somatório	99,78	88,51	100,35	81,77

(mg.L ⁻¹)				
Ba	463	75	43	-
Cu	6,8	358,1	2,1	72
Pb	7	-	5,1	-
Zn	56	-	10	-
Ni	11,1	0,9	2,3	0,8

(%)				
TOT/S	0,64	0,2	0,13	4,51
TOT/C	8,96	10,04	11,83	8,01

*Análise realizadas por ICP-OES; Fonte: O autor

A estimativa do teor de cada mineral, a partir dos dados do FRX e ICP-OES, foi realizada por duas metodologias em conjunto: (a) alocação dos elementos nos minerais, considerando suas fórmulas químicas ideais (estruturas puras) e (b) utilização do programa computacional Rietveld (1967). Os resultados obtidos pela metodologia Rietveld estão apresentados nas Tabelas 1 e 2 do Apêndice 2 e os cálculos realizados para a quantificação dos minerais presentes estão disponibilizados no Apêndice 3, respectivamente.

A quantificação por alocação dos elementos químicos foi apenas possível na amostra Segredo (S), pois esta apresentou apenas um tipo de mineral, para cada elemento químico.

Nas demais amostras, o método Rietveld foi utilizado como uma ferramenta auxiliar, para: (a) quantificar os minerais que possuíam elementos em comum, ou seja, mais de um mineral com o mesmo elemento detectado na sua estrutura, tais como: Ca (calcita, fluorapatita, fluorita, gipsita e ankerita), Pb (cerussita, galena e óxido de chumbo) e Zn (esfalerita, smithsonita, willemita e óxido de zinco); (b) quantificar os minerais com teores inferiores ao limite de detecção (LD). A Tabela 2.2 apresenta uma compilação dos minerais identificados e quantificados pelas metodologias aplicadas.

Com base nos dados obtidos, é possível definir os minerais de maior relevância nas amostras analisadas, ou seja, pelos teores elevados encontrados, e o grau de intemperismo das pesquisadas. A amostra Palmeiras contém o maior volume de pirita das rochas pesquisadas.

Na amostra Melancias, o chumbo está presente, preferencialmente, na forma de cerussita, produto intempérico da galena.

A amostra de rocha São José contém uma maior variedade de minerais, embora a maioria esteja em volume inferior a 0,1%, LD do Método Rietveld. A presença de esfalerita não foi detectada pelo método Rietveld, sugerindo intemperismo deste mineral, pois altos teores dos minerais secundários willemita (10,88 %) e smithsonita (3,27%) foram encontrados. Da mesma forma que, o chumbo está presente, principalmente, na cerussita (4,16%), mineral secundário da galena (0,30%).

A Tabela 2.3 apresenta a solubilidade e os dados termodinâmicos (Entalpia, Entropia e Energia Livre de Gibbs) para as principais reações químicas dos minerais identificados nas rochas em estudo. Foram consideradas reações de oxidação para a esfalerita, galena e pirita e as reações de dissociação para os demais minerais.

Tabela 2.2 – Identificação e quantificação das assembleias minerais das rochas Melancias (M), Segredo (S), São José (SJ) e Palmeiras (P). Metodologias aplicadas: microscopia petrográfica (X), DRX/Método Rietveld (O) e MEV/EDS (Δ).

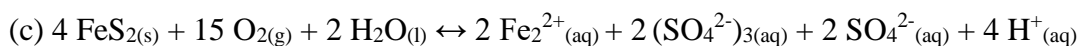
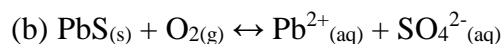
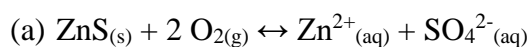
Mineral	Fórmula	M	M (%)	S	S (%)	SJ	SJ (%)	P	P (%)
Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$			Δ	0,08			Δ	4,15
Ankerita	$\text{Ca}(\text{Mg, Fe})(\text{CO}_3)_2$					O	$\leq 0,1$		
Barita	BaSO_4	X O Δ	21,64						
Berlinita	AlPO_4					O	$\leq 0,1$		
Calcita	CaCO_3	O	26,10	X O Δ	85,61	X	1,80	X O	44,67
Cerussita	PbCO_3	O	2,42			O Δ	4,16		
Copiapita	$(\text{Fe, Mg})\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$							Δ	$\leq 0,1$
Dolomita	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	X Δ	43,24	O Δ	5,12	O Δ	68,72	X O Δ	26,81
Esfalerita	ZnS	X	0,77			Δ	$\leq 0,1$		
Feldspato alcalino	KAlSi_3O_8	Δ	0,59	Δ	1,71			Δ	9,57
Fluorapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F})$					Δ	$\leq 0,1$	Δ	$\leq 0,1$
Fluorita	CaF_2	Δ	$\leq 0,1$			X	$\leq 0,1$		
Galena	PbS	X O Δ	0,41			X Δ	0,30		
Gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					X	$\leq 0,1$	Δ	$\leq 0,1$
Jamesonita	$\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$	O	0,01						
Mn dendrítico	MnO_2					X	$\leq 0,1$		
Óxido de chumbo	PbO_2	Δ	$\leq 0,1$				$\leq 0,1$		
Óxido de Ti	TiO_2							Δ	0,19
Oxido de zinco	ZnO					Δ	$\leq 0,1$		
Oxi-hidróxido de Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	X Δ	Nq			Δ	Nq		
Pirita	FeS_2			Δ	0,24			X O Δ	1,14
Psilomelano	$(\text{Ba, H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$					Δ	$\leq 0,1$		
Quartzo	SiO_2	X	2,24	Δ	4,52	X O	4,08	Δ	12,83
Smithsonita	ZnCO_3					O Δ	3,27		
Willemita	Zn_2SiO_4					O Δ	10,88		
TOTAL (%)			97,42		97,30		93,21		99,36

Nq – Não quantificado; Fonte: O autor

Tabela 2.3 – Dados termodinâmicos para os principais minerais identificados nas amostras M, S, SJ e P. ΔH_r , ΔS_r e ΔG_r correspondem às variações de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs para as reações. Fonte: *Robie (1979; 1995); Dean (1999); **Lide (2003-2004)

MINERAL	FÓRMULA	Solubilidade em água (g/100mL), 25° C	ΔH_r (kJ)	ΔS_r (J/K)	ΔG_r (kJ)
Anidrita	CaSO ₄	0,20	- 17,60	-139,56	23,83
Barita	BaSO ₄	0,00025	26,32	-102,53	56,88
Calcita	CaCO ₃	0,014	-12,73	203,03	47,72
Cerussita	PbCO ₃	0,0011 20°C*	20,31	-177,36	73,21
Dolomita	CaCO ₃ .MgCO ₃	0,032	-753,51	35946,72	29,102*
Esfalerita	ZnS	0,00069	-49,23	-252,91	-843,49
Fluorapatita	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F)*	-	-8,290	-1332,54	2892,65*
Fluorita	CaF ₂	0,0017	11,61	-149,61	56,20
Galena	PbS	0,012 (20°C)	96,64	-1,00	-71,95
Gipsita	CaSO ₄ .2H ₂ O	0,24	-17,60	-139,56	23,83
Pirita	FeS ₂	-	-6183,66	-4529,91	-4833,32
Smithsonita	ZnCO ₃	0,000091 (20 °C) **	-18,26	-251,42	56,57

Reações de oxidação consideradas:



Com base nos dados termodinâmicos, é possível inferir quais minerais são passíveis de intemperismo e sobre a estabilidade de seus produtos. Segundo os dados tabelados, considerando as estruturas dos minerais ideais, as reações de oxidação da esfalerita (a), galena (b) e pirita (c) são espontâneas (Energia Livre de Gibbs negativa) e exotérmicas (ΔH_r negativo). Desta forma, são processos intempéricos esperados.

Os minerais barita, calcita, dolomita, gipsita, cerussita, smithsonita, anidrita, apatita, fluorita, fluorapatita apresentam energia livre de Gibbs positivas (Tabela 2.3) e, desta forma, suas reações não são espontâneas.

As reações de dissociação são exotérmicas, para os principais minerais das amostras carbonáticas estudadas (calcita e dolomita), logo, a solubilidade será favorecida em temperaturas mais baixas. Esta informação indica que é mais provável que a solubilidade destes minerais seja mais alta nos aquíferos do que em águas superficiais.

A amostra Melancias é composta basicamente de dolomita, calcita e barita (91%). Os outros minerais mais significativos, em teor, correspondem à cerussita (2,42%), esfalerita (0,77%), feldspato alcalino (0,59%) e galena (0,41%).

A lixiviação da amostra Melancias é capaz de liberar, para a água, os íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , K^+ , Al^{3+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} . Embora, a galena seja mais solúvel e apresente uma reação espontânea, a cerussita está presente em maior teor (seis vezes em volume).

O bário provavelmente substituiu o potássio no feldspato alcalino, tornando-o rico em celsiana ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). O teor de bário variou de 9,2 a 16,5%, em BaO (Figura 1, Apêndice 1), o que permite supor que o bário pode ser originado da barita e do feldspato alcalino.

A amostra Segredo é composta, basicamente, de calcita (85,61%). Dolomita, quartzo, feldspato alcalino e pirita apresentam percentagens 5,12; 4,52; 1,71 e 0,24%, respectivamente. A lixiviação desta rocha poderá liberar Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Al^{3+} e Fe^{3+} .

A amostra São José, em ordem decrescente de abundância, contém dolomita (68,72%), Willemita (10,88%), cerussita (4,16%), quartzo (4,08%), smithsonita (3,27%), calcita (1,8%), galena (0,30%) e, os demais minerais, foram quantificados em teores inferiores ou iguais a 0,1%. Espera-se a partir destes dados que a lixiviação da rocha libere os íons Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} .

O óxido de chumbo (0,1%), só foi detectado, pelo MEV/EDS. Desta forma, os minerais galena e cerussita serão responsáveis pela lixiviação do chumbo.

Dentre os minerais que podem liberar zinco, para o líquido lixiviante, a esfalerita é o mais solúvel. Fato explicado pelos dados termodinâmicos (Entalpia e Energia Livre de Gibbs negativas). Porém, este mineral está alterado nas formas de Willemita e smithsonita.

Sua reação de oxidação é espontânea. Entretanto, este mineral está alterado para willemita e smithsonita, que possuem solubilidades mais baixas. Apenas a oxidação da galena é espontânea, entretanto, a sua concentração é inferior à da cerussita.

Na amostra Palmeiras a calcita (44,67%), dolomita (26,81%), quartzo (12,83%) e feldspato alcalino (9,57%) são os minerais mais abundantes. Os demais minerais identificados correspondem a albita (4,15%), pirita (1,14%), óxido de titânio (0,19%) e fluorapatita, copiapita e gipsita, com teores inferiores ou iguais a 0,1%. A lixiviação desta rocha poderá liberar os seguintes íons para o meio: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Al^{3+} , Na^+ , F^- , Fe^{3+} e S(6), como sulfato. Não foram identificados minerais que possuem na sua composição os elementos chumbo e zinco.

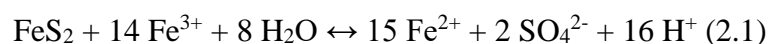
2.1.6 Reações Químicas

As reações comuns à zona não saturada também ocorrem na zona saturada, embora de forma mais intensa em função do maior tempo de interação água/rocha (MESTRINHO, 2008).

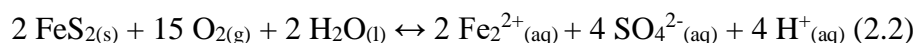
A oxidação dos sulfetos está condicionada à presença de água, oxigênio e da assembleia mineral.

A pirita gera ácido sulfúrico e, se a assembleia mineral não for neutralizante, o pH do meio será reduzido (BORMA e SOARES, 2002; COLLON, 2003; CETEM, 2004; VALLE, 2004, MEND, 2009; SARMIENTO et al., 2011; INAP, 2014).

Sob condições aeróbicas, a oxidação da pirita pode ser catalisada por bactérias do tipo *thiobacillusferrooxidans*. Somente em valores de pH inferiores a 4, estes microrganismos têm as condições ideais para atuar em compostos reduzidos de enxofre, segundo a reação 2.1 (BIGHAM e NORDSTROM, 2000; COLLON, 2003, CETEM. 2004; KÄMPF et al., 2009).

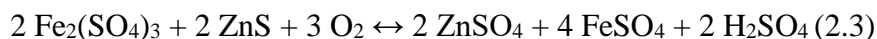


Em meio neutro ou alcalino, a oxidação da pirita é realizada pela interação apenas da água e do oxigênio (COLLON, 2003, CETEM. 2004; CETEM, 2015). Esta reação é espontânea, a 25° C, pois apresenta um ΔG_r (kJ) = - 4833,32, conforme, equação 2.2:

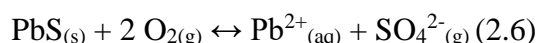
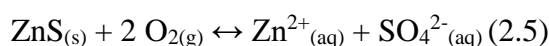


A galena, quando em presença de sulfato, pode formar sulfato de chumbo. Este, poderá revestir os cristais do mineral impedindo a continuidade da sua oxidação. Dessa forma, a presença de galena não oxidada, encontrada em sítios intemperizados, é explicada pelo revestimento de sulfato de chumbo, pouco solúvel (BLANCHARD, 1968). Ainda, segundo o mesmo autor, na presença de pirita, especialmente em gangas reativas (matrizes contendo feldspato, calcário, argila), a oxidação da esfalerita precede as oxidações da pirita e da galena. Além disso, as soluções resultantes interagem entre si.

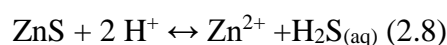
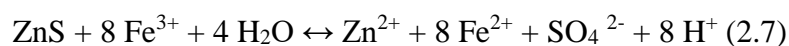
O sulfato férrico, derivado da oxidação da pirita, deverá reagir com a esfalerita ou com a galena, o que aumenta muito o teor de sulfato no meio, segundo as reações 2.3 e 2.4:



Na ausência de pirita, apenas o oxigênio é necessário para a oxidação do ZnS e do PbS, segundo as reações 2.5 e 2.6. As reações são espontâneas, com valores de ΔG_r de -843,49 e -71,95 kJ para os sulfetos de zinco e chumbo, respectivamente (BLANCHARD, 1968; KRAUSKOPF, 1972; MEND, 2009; CETEM, 2015).

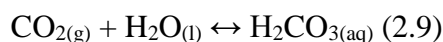


A esfalerita pode ser altamente solúvel, em ferro férrico (2.7) ou fluidos ácidos (2.8), gerados por sulfetos (BLANCHARD, 1968, *op. cit.*). A espontaneidade destas reações está refletida nos valores de ΔG_r iguais -843,49 e -71,95 kJ, respectivamente.

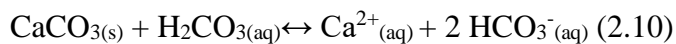


O mineral Jamesonita ($\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$) foi encontrado somente na amostra Melancias, Entretanto, a sua presença também é possível na amostra São José, que possui altos teores de chumbo (1,99%) e antimônio (32,0 mg.L⁻¹).

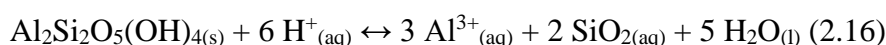
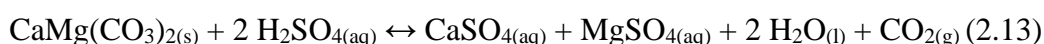
A rocha calcária é pouco solúvel em água pura, pois a dissolução de calcita ($\Delta G_r = +47,72$ kJ) e aragonita ($\Delta G_r = +129,88$ kJ) não são espontâneas. Entretanto, a solubilidade da rocha calcária é aumentada devido à formação de ácido sulfúrico (oxidação de sulfetos) e ácido carbônico, gerado pela absorção de CO₂ (atmosférico e bioquímico) pela água meteórica (VALLE, 2004, CETEM, 2004, MEND, 2009; SARMIENTO et al., 2011; ABREU, et al., 2012). A equação 2.9 representa a formação do ácido carbônico e as equações 2.10 e 2.11 correspondem às representações das dissoluções dos minerais carbonáticos, com a formação de bicarbonatos (KRAUSKOPF, 1972; KARMANN, 2003).



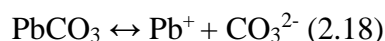
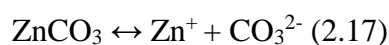
Principalmente:



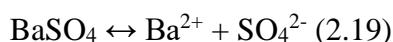
As reações entre o carbonato, CO₂ e H₂O são dependentes da temperatura, pressão e das atividades do bicarbonato e dióxido de carbono (MESTRINHO, 2008). A neutralização mais eficiente da acidez é proporcionada pela calcita (2.12) e pela dolomita (2.13). Entretanto, outros minerais também podem participar deste processo, tais como feldspato alcalino (2.14), clorita (2.15) e caulinita (2.16).



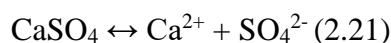
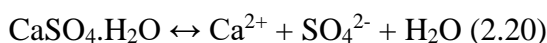
Os carbonatos de chumbo e zinco são formados pela interação do CO₂ com as soluções de sulfato de chumbo e zinco, respectivamente. Suas dissociações estão representadas pelas equações 2.17 e 2.18 (BLANCHARD, 1968).



Dos sulfatos identificados nas frações das amostras analisadas (anidrita, gipsita, barita e copiapita), a barita é o menos solúvel. Sua dissolução não é espontânea, é endotérmica e tem a entropia negativa. É pouco solúvel. A disponibilização do íon bário e do sulfato, para o meio, é descrita pela equação 2.19. A dissolução da barita em água gera Ba(OH)₂.



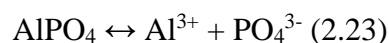
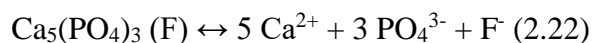
A liberação de sulfato, para o lixiviado, será gerada pela gipsita (2.20) e pela anidrita (2.21), devido a suas solubilidades, em relação aos demais minerais.



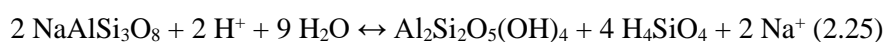
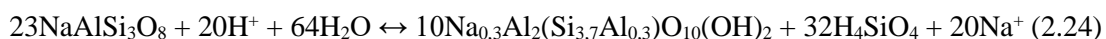
A solubilidade da barita está diretamente associada à presença da gipsita e/ou anidrita, pois a liberação de sulfato para a solução, gerada pela dissolução destes minerais, inibe a solubilidade da barita, pelo efeito do íon comum, e a barita permanecerá, preferencialmente, na sua forma molecular, pelo Princípio de Le Chatelier.

A gipsita e a anidrita podem precipitar se as reações de oxidação dos sulfetos e as que liberam cálcio em solução produzirem concentrações de sulfato de cálcio que ultrapassem o limite de solubilidade dos minerais (MEND, 2009).

A lixiviação dos fosfatos identificados, fluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F})$), equação 2.22, e berlinita (AlPO_4), equação 2.23, contribuirão para o lixiviado com os íons PO_4^{3-} , F^- , Ca^{2+} e Al^{3+} .



Nas amostras estudadas, os silicatos presentes, por ordem de abundância, são: quartzo, feldspato alcalino, willemita e albita. De acordo com as equações de hidrólise, os feldspatos alcalinos podem ser transformados em argilominerais do tipo esmectita (2.24), caulinita (2.25) ou em gibbsita (2.26).



O íon bário pode substituir o potássio na microclina e, em geral, está presente em pequena quantidade na grande maioria dos feldspatos, mas só raramente ocorre como constituinte principal (DEER et al., 2000). Nas amostras analisadas, os feldspatos alcalinos, ricos em bário ($\text{K}(\text{Ba})\text{Al}_2\text{SiO}_8$), foram identificados nas amostras Melancia e Palmeiras, com teores de óxido de bário que variaram de 0,5 a 22,4%.

O zinco está presente em teores mais significativos nas amostras de Melancias e São José, 0,51% e 6,12%, respectivamente. O zinco se encontra como mineral esfalerita (ZnS), na amostra Melancias. Na amostra São José, como Willemita (Zn_2SiO_4).

Como a willemita é produto de alteração dos minerais esfalerita e calamita ($\text{Zn}_4\text{Si}_3\text{O}(\text{OH})_2$) (DANA, 1976; DEER et al., 2000), a presença deste mineral indica a

intemperização da rocha amostrada (São José). A willemita pode ser hidrolisada, segundo a reação 2.27, liberando hidróxido de zinco para a solução percolante.



Neste trabalho, a fluorita foi encontrada nas frações das amostras Segredo e São José. A fluorita tem sido identificada, na BSI, por vários pesquisadores (MISI e SOUTO, 1975; SANTOS, 2011; NOSSA, 2011; MISI et al., 2012).

A fluorapatita foi identificada em Palmeiras e em São José, mineral comum na região.

A liberação do fluoreto para a água, provavelmente, ocorrerá através da fluorita, devido à sua maior solubilidade. Mas, em soluções alcalinas, a fluorapatita, também, contribui para o aumento da concentração de fluoreto, mediante a substituição da hidroxila pelo fluoreto.

O metal pode ser liberado para o meio aquoso na forma livre ou como hidróxidos, cloretos, nitratos, fluoretos, etc. Em águas naturais, a presença dos ligantes SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , HCO_3^- e OH^- permite a formação de diferentes espécies, tais como: CaHCO_3^+ , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, PbHSO_4^+ , PbOH^+ , $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, entre outras (PARKHURST & APPELO, 1999; COLLOR, 2003; MESTRINHO, 2008).

CAPÍTULO 2.2

MÉTODOS ESTÁTICOS

O capítulo 2.2 abordará os métodos estáticos, que são indicativos do potencial ácido e do poder auto neutralizante de uma rocha.

O primeiro é a medida do pH. No segundo método, para o estudo do Equilíbrio ácido-Base (ABA), foram estimados: (a) Potenciais de Acidez (PA); (b) Potencial de Neutralização (PN); (c) critérios de avaliação Potencial de Neutralização Líquido (PNN) e (d) Razão do Potencial de Neutralização (RPN). O PNN e o RPN foram comparados com valores de referência, para indicar o tipo de drenagem gerada pela interação água/rocha.

2.2.1 pH

A Tabela 2.4 exibe os valores de pH medidos nas amostras de rocha M, S, SJ e P, nas granulometrias 60 e 200 mesh e nas proporções água/rocha 1:1 e 1:2. As massas pesadas e volumes de água desmineralizada utilizados estão disponíveis na Tabela 3 do Apêndice 4.

Tabela 2.4 – Valores de pH para as amostras de rocha Melancia (M), Segredo (S), São José (SJ) e Palmeiras (P), em relação à granulometria (60 e 200 mesh) e à proporção água/rocha (1:1 e 1:2).

Amostra	1:1		1:2	
	60 mesh	200 mesh	60 mesh	200 mesh
M	8,32	7,44	8,13	7,38
S	8,07	8,10	7,99	8,00
SJ	8,72	8,47	8,59	8,32
P	8,93	8,90	8,88	8,84

Fonte: O autor

Todos os resultados evidenciaram drenagens alcalinas, ou seja, as amostras não exibem potencial para geração de acidez.

As diferenças de pH mais significativas ocorreram na proporção 1:1 (0,88) e 1:2 (0,75) para a amostra Melancias, entre as granulometrias 60 e 200 mesh. Esta amostra possui 0,77% de ZnS e 0,41% de PbS, minerais que ficaram mais expostos na menor granulometria. A evidência, na diferença de pH, é maior quando na diminuição da granulometria, do que em

diferentes proporções. As reduções de pH, para a amostra São José, foram menores em relação à amostra Melancias (0,25 e 0,27), fato este explicado, pela menor presença de minerais sulfetados (0,30% de PbS e ZnS, inferior a 0,1%).

As amostras Segredo e Palmeiras, não apresentarem sulfetos nas suas assembleias minerais, não exibiram variações de pH significativas, em relação à proporção água/rocha e à granulometria.

2.2.2 Equilíbrios Ácido-Base (ABA - Acid-Base Accounting)

Todos os cálculos referentes a percentagens de enxofre, PA, PN, PNN e RPN estão apresentados nas Tabelas 4 a 6 do Apêndice 5.

A Tabela 2.5 exhibe os dados dos Potenciais Ácidos, calculados com os teores percentuais de enxofre total (S_{total}) e enxofre presente nos sulfetos ($S_{sulfetos}$).

Tabela 2.5 – Potenciais Ácidos (PA) das rochas analisadas mediante os resultados de enxofre total - S_{total} (%), e enxofre de sulfetos - $S_{sulfetos}$ (%), expressos em kg_{CaCO_3} /tonelada.

Amostra	S_{total} (%)	PA (S_{total})	$S_{sulfetos}$ (%)	PA ($S_{sulfetos}$)
M	4,51	140,94	0,32	10,00
S	0,13	4,06	0,13	4,06
SJ	0,20	6,25	0,07	2,19
P	0,64	10,62	0,61	19,06

Fonte: O autor

O alto valor apresentado para o PA (S_{total}) da amostra Melancias (140,94 kg_{CaCO_3} /tonelada), deve-se à presença de barita, mineral composto de sulfato, que não produz ácido sulfúrico.

De forma análoga e geral, os minerais sulfatados gipsita, anidrita e copiapita não geram acidez para o meio, pois, apenas, o sulfeto é capaz de produzir acidez. Desta forma, os potenciais de acidez, calculados com o percentual total de enxofre oriundo dos sulfetos ($S_{sulfetos}$ (%)) forneceram dados mais próximos à realidade.

A Tabelas 2.6 exhibe a média encontrada para os valores de PN, expresso em Kg de $CaCO_3$ por toneladas, segundo os procedimentos de Sobek et al. (1978) e MEND (2009).

A Tabela 2.7 apresenta a média encontrada para os resultados de PN, segundo a metodologia de Lawrence e Wang (1997).

Tabela 2.6 – Resultados dos Potenciais de Neutralização (PN) obtidos nas metodologias Sobek et al. (1978) e MEND (2009), expressos em $\text{kg}_{\text{CaCO}_3}$ /tonelada.

AMOSTRAS	Sobek (1978)				MEND (2009)			
	PN ₁	PN ₂	PN ₃	MÉDIA	PN ₁	PN ₂	PN ₃	MÉDIA
Melancias	404	381	410	398	388	375	329	364
Segredo	901	897	914	904	918	884	878	893
São José	384	386	403	391	386	388	414	396
Palmeiras	660	656	678	665	671	643	691	668

Fonte: O autor

Tabela 2.7 – Resultados dos Potenciais de Neutralização (PN) obtidos na metodologia Lawrence e Wang (1997), expressos em $\text{kg}_{\text{CaCO}_3}$ /tonelada.

AMOSTRAS	Lawrence e Wang (1997)		
	PN ₁	PN ₂	MÉDIA
Melancias	170	155	163
Segredo	740	656	698
São José	313	259	286
Palmeiras	547	505	526

Fonte: O autor

Na metodologia sugerida por Lawrence e Wang (1997), a amostra é decomposta à temperatura ambiente e a retrotitulação é concluída em pH 8,5. Destas condições experimentais, a dissolução de silicatos é minimizada, uma vez que, nas metodologias Sobek (1978) e MEND (2009), a retrotitulação é realizada em pH 7,0. Entretanto, se constitui em um processo mais lento, laborioso e se mostrou inadequado, para rochas com altos teores de carbonatos, pois a adição inicial de ácido clorídrico é pequena.

Os resultados obtidos para o Equilíbrio Ácido-Base, baseados nos critérios de avaliação Potencial de Neutralização Líquido ($\text{PNN} = \text{PN} - \text{PA}$) e Razão do Potencial de Neutralização ($\text{RPN} = \text{PN}/\text{PA}$) estão expostos na Tabela 2.8. Os valores de PA, PN e PNN estão expressos em kg de CaCO_3 por tonelada de amostra.

Os critérios de referência para pH, PNN e RPN, apresentados na Tabela 2.9, são aceitos pelos países que trabalham com estas metodologias, inclusive pelo Brasil, em pesquisas e órgãos institucionais (CETEM, 2004).

Tabela 2.8 - Resultados dos potenciais de neutralização (PNN) e das razões dos potenciais de neutralização (RPN) obtidos dos procedimentos ABA, considerando apenas os valores de PA para sulfetos.

AMOSTRA	Sobek (1978)		MEND (2009)		Lawrence e Wang (1997)	
	PPN	RPN	PPN	RPN	PPN	RPN
Melancias	388	39,8	354	36	152	16
Segredo	900	223	889	220	694	172
São José	389	179	394	181	284	131
Palmeiras	646	34,89	649	35	507	28

Fonte: O autor

Tabela 2.9 – Critérios de avaliação para pH, potencial de neutralização líquido (PNN) e razão do potencial de neutralização (RPN). DAR – Drenagem ácida de rocha.

METODOLOGIA		CRITÉRIOS	RESULTADOS	REFERÊNCIAS
pH		< 4,0	Indica futura acidez	(Sobek et al., 1978) (CETEM, 2004)
		> 4,0	Indica que não haverá acidez	
ABA	PNN (PN-PA)	< - 20	Indica futura acidez	(CETEM, 2004) (MEND, 2009)
		> + 20	Indica que não haverá acidez	
		-20 < X < + 20	Difícil previsão de acidez	
	RPN (PN/PA)	> 2	Indica que não será gerada a DAR	(MEND, 2009)
		1 < X < 2	Indica que a DAR não é esperada	
		X < 1	Indica possível geração de DAR	
	RPN (PN/PA)	> 3	Indica que não será gerada a DAR	(CETEM, 2004)
		1 < X < 3	Indica equilíbrio entre minerais geradores e neutralizantes de acidez	
		X < 1	Indica possível geração de DAR	

Fonte: Sobek et al. (1978); CETEM (2004); MEND (2009)

Todos os valores de pH determinados nas amostras das rochas Melancias, Segredo, São José e Palmeiras, nas granulometrias 60 e 200 mesh e nas proporções água/rocha 1:1 e 1:2 foram superiores a 4, indicando que não haverá acidez na drenagem.

A amostra Melancias, que possui os maiores teores de ZnS (0,77%) e PbS (0,41%), apresentou o menor pH (7,38). O maior valor de pH (8,93) foi determinado na rocha Palmeiras, na qual minerais de sulfetos não foram identificados.

Em todas as rochas pesquisadas, é possível observar que o Potencial de Neutralização (PN) foi muito superior ao Potencial Ácido (PA). Desta forma, a acidez gerada pelo processo de oxidação dos sulfetos foi neutralizada, principalmente, pelos minerais calcita e dolomita.

Os dados obtidos, para os potenciais de neutralização líquido, variaram de 152 $\text{kg}_{\text{CaCO}_3}$ /tonelada (Melancias) a 900 $\text{kg}_{\text{CaCO}_3}$ /tonelada (Segredo). A amostra Segredo possui 92,44% de minerais neutralizantes (85,6% de calcita, 5,12% de dolomita e 1,71 de feldspatos alcalinos), o que justifica o resultado encontrado. Todos os valores para os PNN são superiores a 20, indicando a não geração de acidez. Os valores de RPN ratificam os resultados anteriores obtidos.

A amostra de rocha São José contém uma quantidade expressiva de willemita (10,88%), Cerussita (4,16%) e smithsonita (3,27%), minerais secundários, gerados pela alteração de galena e esfalerita, que não produzem acidez.

Considerando que todo o zinco e chumbo são originários da esfalerita e galena, é possível estimar os teores originais de enxofre em 4,00% e 0,54%, respectivamente. Desta forma, o teor de enxofre aumentará para 4,54% e o valor de PA correspondente para 142 kg de CaCO_3 /t. Nestas condições, o valor de RPN varia entre 2,1 e 2,8, para as metodologias aplicadas. Neste caso, segundo os critérios estabelecidos pelo Projeto MEND (2009), o RPN passa de “indica que não será gerada a DAR” para “Indica que a DAR não é esperada”. Segundo o CETEM (2004), esta rocha apresenta um equilíbrio entre os minerais geradores de acidez e os minerais capazes que neutralizar a acidez gerada. Entretanto, “não é esperada”, não garante que a possibilidade da produção de acidez está eliminada; mesmo que localizada, uma vez que, a metodologia ABA não considera as velocidades das reações.

Esta acidez pode ser capaz de aumentar a dissolução de minerais em uma rocha e permitir a lixiviação de metais para a água.

CAPÍTULO 2.3

MÉTODOS CINÉTICOS

O capítulo aborda os métodos cinéticos, que simulam o contato das águas subterrâneas com as rochas carbonáticas. As metodologias utilizadas foram: Reatores Fechados e Lixiviação por Colunas.

O método Reatores Fechados procura simular drenagens recentes até drenagens mais saturadas, próximas ao equilíbrio químico; através dos Ensaios A, B e C. Os resultados obtidos foram submetidos aos programas computacionais QualiGraf e Phreeqc, com o intuito de avaliar a qualidade dos resultados, os balanços iônicos, realizar diferentes classificações dos líquidos de lixiviação e compreender a evolução da água ultrapura. Da mesma forma, utilizamos os mesmos dados para análise estatística: descritiva e multivariada (Análise Fatorial e Análise de Agrupamentos), pelos programas BioEstat 5.0, GraphPad InStat 3.1 e Statistica 10. Foram ferramentas importantes, para a interpretação dos processos hidrogeoquímicos mais importantes envolvidos.

O método de Lixiviação por Colunas procura estabelecer quais os elementos químicos que podem ser lixiviados, o tempo que ocorre a lixiviação, bem como, pode-se estabelecer as possíveis contaminações geogênicas nas águas subterrâneas. Os dados obtidos por esse método foram submetidos ao mesmo tratamento de softwares mencionados para o método de Reatores Fechados.

2.3.1 Reatores Fechados

Baseados em Collon (2003) e MEND (2009), três ensaios foram aplicados: (A) Agitação mecânica por 24 horas, com razão água/rocha 3:1, simulando uma drenagem recente. Os lixiviados das rochas Melancias, Segredo, São José e Palmeiras foram identificados como RFM243:1, RFS243:1, RFSJ243:1 e RFP243:1, respectivamente; (B) Agitação manual até obtenção do equilíbrio químico (CE constante), com razão água/rocha 3:1, simulando uma drenagem, cuja água possui um tempo maior de residência com a rocha. Os lixiviados das rochas Melancias, Segredo, São José e Palmeiras foram identificados como RFMEq3:1, RFSEq3:1, RFSJEq3:1 e RFPEq3:1, respectivamente e (C) Agitação manual, idêntica ao ensaio B, com razão água/rocha 1:3, simulando uma condição de saturação

máxima, ou seja, um líquido estagnado em fendas de rochas carbonáticas. Os lixiviados das rochas Melancias, Segredo, São José e Palmeiras foram identificados como RFMEq1:3, RFSEq1:3, RFSJEq1:3 e RFPEq1:3, respectivamente. Os resultados analíticos obtidos para os três ensaios estão apresentados na Tabela 2.10.

A granulometria utilizada (9,51 a 4,00 mm) foi padronizada, para que a comparação entre os resultados fosse possível.

O oxigênio dissolvido, na água ultrapura utilizada nos experimentos, foi quantificado em 6,76 mg.L⁻¹ de OD e 87,5% de saturação de oxigênio e o valor do potencial de oxirredução foi mensurado em 160 mV, desta forma, refletindo uma água com características oxidantes.

As massas pesadas de rochas, água ultrapura e sedimentos formados no processo de lixiviação estão disponíveis na Tabela 3 do Apêndice 4.

2.3.1.1 RF - Classificações, Especificações e Índices de Saturação

O programa QualiGraf (MÖBUS, 2014) foi utilizado para avaliar os balanços iônicos N° 1, baseado no erro prático definido por Custódio e Llamas (1983) e N° 2, baseado no erro prático definido por Logan (1965), dos resultados analíticos obtidos nos processos de lixiviação.

Todas as doze soluções obedeceram ao balanço iônico N° 1. Apenas, quatro soluções (RFS243:1; RFSEq1:3; RFMEq3:1 e RFMEq1:3) não atenderam ao balanço iônico N° 2. Ambos os balanços mostram que as concentrações dos cátions são concordantes com as concentrações dos ânions e que os resultados analíticos obtidos não apresentam erros com significância.

O programa QualiGraf (MÖBUS, 2014), também, permite classificar as soluções lixiviadas quanto: (a) a relação ao risco de salinização para águas de irrigação (nulo, baixo, médio, alto, muito alto e excepcionalmente alto); (b) ao teor de STD, utilizando a Resolução CONAMA 357/2005 e (c) a denominação dos lixiviados pelo diagrama Piper (1944), Tabela 2.11.

Tabela 2.10 – Resultados analíticos obtidos para Reatores Fechados (RF). Ensaio (A) - agitação por 24 horas e razão água/rocha 3:1, segundo em MEND (2009); Ensaio (B) - agitação ao equilíbrio e razão água/rocha 3:1, Autor e Ensaio (C) - agitação ao equilíbrio e razão água/rocha 1:3, baseado em Collon (2003).

Ensaio	Amostra	CE	STD	Sal	pH	ORP	SO ₄ ²⁻	F ⁻	HCO ₃ ⁻	Alc _(t)	Fe ³⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Ba ²⁺
A (24h 3:1)	M	119,2	59,6	0,06	7,88	190	26,7	0,26	21,80	21,80	0,08	2,46	15,10	1,38	2,68	0,005	0,109	0,013	0,082
	S	352,0	176,0	0,18	7,34	221	135,0	0,32	8,48	8,48	0,01	2,97	71,70	1,40	0,88	0,003	0,003	0,005	0,040
	SJ	63,6	31,8	0,03	7,52	211	4,2	0,02	22,40	22,40	0,01	2,04	7,12	0,20	1,33	0,002	0,135	0,067	0,094
	P	57,4	28,7	0,03	7,44	215	5,5	0,02	19,38	19,38	0,06	1,90	6,91	0,64	0,53	0,003	0,003	0,004	0,017
B (Eq 3:1)	M	1325,0	663,0	0,68	7,95	186	608,1	0,94	58,59	58,59	0,07	64,40	245,00	2,72	2,82	0,003	0,111	0,143	0,013
	S	734,0	367,0	0,37	7,98	184	350,0	1,17	61,72	62,98	0,04	31,30	118,00	3,45	1,96	0,003	0,003	0,005	0,017
	SJ	357,0	179,0	0,18	8,23	170	61,3	0,19	87,14	96,40	0,01	18,90	25,70	0,46	1,63	0,004	0,107	0,086	0,106
	P	272,0	136,0	0,14	8,29	166	77,3	0,20	71,86	76,37	0,02	15,00	27,80	2,11	4,43	0,003	0,003	0,005	0,008
C (Eq 1:3)	M	3330,0	1670,0	1,69	8,13	176	2300,0	1,49	65,10	65,10	0,13	216,00	653,00	22,10	19,50	0,003	0,130	0,522	0,010
	S	3110,0	1560,0	1,58	8,05	180	1635,0	1,64	145,23	150,24	0,13	108,00	687,00	17,60	9,48	0,003	0,003	0,005	0,019
	SJ	1145,0	573,0	0,58	8,4	160	388,3	0,45	165,76	186,80	0,02	80,60	77,40	4,68	9,56	0,008	0,126	0,095	0,022
	P	1368,0	684,0	0,7	8,1	160	461,1	0,50	230,87	255,41	0,03	84,10	148,00	13,20	14,20	0,003	0,003	0,005	0,035
Mínimo		57,4	28,7	0,03	7,34	160	4,2	0,02	8,48	8,48	0,01	1,90	6,91	0,20	0,53	0,002	0,003	0,004	0,008
Máximo		3330,0	1670,0	1,69	8,40	221	2300,0	1,64	230,87	255,41	0,13	216,00	687,00	22,10	19,50	0,008	0,135	0,522	0,106
Média		1019,4	510,7	0,52	7,94	185	504,4	0,60	79,86	85,33	0,05	52,31	173,56	5,83	5,75	0,003	0,061	0,080	0,039
Mediana		545,5	273,0	0,28	8,02	182	242,5	0,39	63,41	64,04	0,04	25,10	74,55	2,42	2,75	0,003	0,055	0,009	0,021
Somatório		-	6128,1	6,22	-	-	6052,5	7,20	958,33	1023,95	0,61	627,67	2082,73	69,94	69,00	0,039	0,734	0,955	0,464

Os dados dos SO₄²⁻, F⁻, HCO₃⁻, Alcalinidade total, cátions e STD são expressos em mg.L⁻¹. Os dados de salinidade, CE, e ORP são expressos em µg.L⁻¹, µS.cm⁻¹ e mV, respectivamente; Fonte: O autor

Tabela 2.11 – Classificações das soluções lixiviadas em relação à salinidade.

Ensaio	Amostra RF	Risco de Salinização	Classificação STD	Classificação Piper
A (24h 3:1)	M	C1-S1 (baixo)	Doce	Cálcica sulfatada
	S	C2-S1 (médio)	Doce	Cálcica sulfatada
	SJ	C0-S1 (nulo)	Doce	Cálcica bicarbonatada
	P	C0-S1 (nulo)	Doce	Cálcica bicarbonatada
B (Eq 3:1)	M	C3-S1 (alto)	Salobra	Cálcica sulfatada
	S	C2-S1 (médio)	Doce	Cálcica sulfatada
	SJ	C2-S1 (médio)	Doce	Magnesiana bicarbonatada
	P	C2-S1 (médio)	Doce	Mista sulfatada
C (Eq 1:3)	M	C4-S1 (muito alto)	Salgada	Cálcica sulfatada
	S	C4-S1 (muito alto)	Salgada	Cálcica sulfatada
	SJ	C3-S1 (alto)	Salobra	Magnesiana sulfatada
	P	C3-S1 (alto)	Salobra	Mista sulfatada

Fonte: O autor

O Ensaio A simula uma drenagem recente, permitindo, apenas, a quantificação dos elementos químicos liberados pelos minerais mais solúveis. Neste Ensaio, as lixiviações das rochas RFM243:1 e RFS243:1 apresentam risco de salinização baixo e médio, respectivamente. Enquanto que, para as soluções das rochas RFSJ243:1 e RFP243:1, o risco foi nulo. A possibilidade de salinização está diretamente relacionada aos teores de sulfato presentes nas soluções RFM243:1 (26,7 mg.L⁻¹), RFS243:1 (135 mg.L⁻¹), RFSJ24:1 (4,17 mg.L⁻¹) e RFP243:1 (5,52 mg.L⁻¹), que foram gerados, principalmente, pela dissolução da gipsita. Embora, a dissolução não seja espontânea ($\Delta G = +989,22 \text{ kJ}$), a agitação, por 24 horas, permitiu a extração deste mineral, que tem uma solubilidade de 0,24 g/100 mL a 25° C. O programa QualiGraf (MÖBUS, 2014) classificou todos os lixiviados como água doce.

O Ensaio B reflete os dados físico-químicos da drenagem de uma água subterrânea que entrou em equilíbrio químico com a rocha carbonática (CE constante), considerando as condições experimentais descritas. Neste Ensaio, todas as soluções apresentam médio risco de salinização e água doce, exceto, para o lixiviado RFMEq3;1, classificado como alto risco de salinização e salobra, devido à presença aos altos teores de Ca²⁺ (245 mg.L⁻¹), Mg²⁺ (64 mg.L⁻¹) e sulfato (608,1 mg.L⁻¹).

O Ensaio C contempla os dados obtidos para a drenagem de uma água subterrânea, que entrou em equilíbrio químico com a rocha carbonática, considerando a condição de saturação máxima da rocha, para as condições experimentais descritas. Neste Ensaio, as soluções RFMEq1:3 e RFSEq1:3 apresentam um risco de salinização muito alto e com água salgada, em função dos altos teores de Ca^{2+} (653 mg.L^{-1} e 687 mg.L^{-1}), SO_4^{2-} (2300 mg.L^{-1} e 1635 mg.L^{-1}) e Mg^{2+} (216 mg.L^{-1} e 108 mg.L^{-1}), respectivamente. As soluções RFSJEq1:3 e RFPEq1:3 são classificadas como alto risco de salinização e como água salobra, pois apresentam altas concentrações de sulfato, 388,2 e 461,1 mg.L^{-1} , respectivamente.

Em relação a concentração de STD no lixiviado, os resultados estão concordantes com a Resolução CONAMA 357/2005. Classificada como doce (0 – 500 mg.L^{-1}); salobra (501 – 1500 mg.L^{-1}) e Salgada (> 1.500 mg.L^{-1}).

As soluções geradas pelas lixiviações das rochas Melancias e Segredo, para todos os ensaios, foram denominadas Cálcidas Sulfatadas. As rochas São José, os Ensaios A, B e C, foram classificadas como Cálcida Bicarbonatada, Magnésiana Bicarbonatada e Magnésiana Sulfatada. Para a rocha Palmeiras, o Ensaio A, a solução foi classificada como Cálcida Bicarbonatada, e para os Ensaios B e C, como Mista Sulfatada. As classificações obtidas pelo diagrama Piper (1944), para todas as soluções estão concordantes com os íons predominantes.

O valor referendado pela portaria para STD (1000 mg.L^{-1}) também foi ultrapassado pelas soluções das rochas Melancias (1670 mg.L^{-1}) e Segredo (1560 mg.L^{-1}), na metodologia de agitação até obtenção do equilíbrio químico, na razão 1:3.

O programa Phreeqc (PARKHURST e APPELO, 1999) aplica a Teoria da Dissociação Iônica e, em função das concentrações dos componentes em estudo e parâmetros físico-químicos, estabelece quanto a solução se distanciou da idealidade. Todas as soluções desviam-se da idealidade devido aos altos teores de SO_4^{2-} , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Baseado no cálculo da atividade, para todos os íons, define as novas concentrações em molalidade. Este programa foi utilizado para identificar as espécies químicas (especiação) nas soluções (Tabela 2.12) e calcular o Índice de Saturação (SI), para os minerais envolvidos nos equilíbrios químicos (Tabela 2.13). Deutsch (1997) recomenda uma tolerância de $\pm 0,5$, para o índice de saturação, em função de possíveis erros analíticos.

Tabela 2.12 – Especiação para os lixiviados das amostras M, S, SJ e P, obtidos em processos de interação água/rocha por Reatores Fechados, pelo programa Phreeqc.

Ensaio	AMOSTRA RF	C (4)	Ca	F	Fe (3)	K	Mg	Na	S (6)
A (24h 3:1)	M	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	F ⁻	Fe(OH) ₃	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻
	S	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	F ⁻	Fe(OH) ₃	K ⁺	Mg ²⁺ e MgSO ₄	Na ⁺	SO ₄ ²⁻ e CaSO ₄
	SJ	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	F ⁻	Fe(OH) ₃	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻
	P	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	F ⁻	Fe(OH) ₃ e Fe(OH) ₂ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻
B (Eq 3:1)	M	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺ e CaSO ₄	F ⁻	Fe(OH) ₃	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻ e CaSO ₄
	S	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	F ⁻	Fe(OH) ₃	K ⁺	Mg ²⁺ e CaSO ₄	Na ⁺	SO ₄ ²⁻
	SJ	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	F ⁻	Fe(OH) ₃ e Fe(OH) ₂ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻
	P	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	F ⁻	Fe(OH) ₃	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻
C (Eq 1:3)	M	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺ e CaSO ₄	F ⁻	Fe(OH) ₃	K ⁺	Mg ²⁺ e MgSO ₄	Na ⁺	SO ₄ ²⁻ e CaSO ₄
	S	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺ e CaSO ₄	F ⁻	Fe(OH) ₃	K ⁺	Mg ²⁺ e MgSO ₄	Na ⁺	SO ₄ ²⁻ e CaSO ₄
	SJ	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺ e CaSO ₄	F ⁻	Fe(OH) ₃	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻
	P	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	F ⁻	Fe(OH) ₃ e Fe(OH) ₂ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻

Fonte: O autor

Nos cálculos das atividades das espécies químicas envolvidas, no equilíbrio químico, realizados pelo programa Phreeqc foram consideradas de 5 a 8 interações entre os íons presentes nas soluções.

O oxigênio dissolvido foi consumido em todas as soluções, ou seja é possível que a oxidação dos sulfetos tenha sido incompleta.

Em todos os ensaios, as espécies principais foram: HCO₃⁻ (C4), Ca²⁺ (Ca), Fe(OH)₃ (Fe3), K⁺ (K), Mg²⁺ (Mg), Na⁺ (Na), SO₄²⁻ (S6), para todas as soluções. Nas soluções que continham altas concentrações de sulfato, o Ca²⁺, Mg²⁺ e o S(6) foram representados, também, por CaSO₄, MgSO₄ e CaSO₄, respectivamente.

O Fe presente nas soluções da amostra Palmeiras e São José, também, foi representado como Fe(OH)₂⁺.

Em relação aos Índices de Saturação (SI), o Fe⁺³ apresenta supersaturação, nas formas de Fe(OH)₃ [SI 0,55 a 1,92], FeOOH [goetita - SI 6,48 a 7,83] e Fe₂O₃ [hematita – SI 14,97 a 17,68], sendo que a hematita tem a maior probabilidade de precipitação, em meio alcalino.

Para o Ca²⁺, a calcita (CaCO₃) e a aragonita (CaCO₃) apresentam um Índice de Saturação negativo, portanto, encontram-se insaturados, no Ensaio A. Variam de -0,11 a 0,43, de Índice de Saturação, ou seja, saturados, no Ensaio B e supersaturados, no Ensaio C (SI 0,67 a 1,17).

Tabela 2.13 - Índices de Saturação para os minerais presentes nos lixiviados das amostras M, S, SJ e P.

Ensaio	AMOSTRA RF	Fe(OH) ₃	Goetita FeOOH	Hematita Fe ₂ O ₃	Calcita CaCO ₃	Aragonita CaCO ₃	Dolomita CaMg(CO ₃) ₂	Gipsita CaSO ₄ .2H ₂ O	Anidrita CaSO ₄	Fluorita CaF ₂
A (24h 3:1)	M	1,89	7,70	17,40	-1,00	-1,14	-2,47	-2,60	-2,83	-2,67
	S	0,93	6,75	15,50	-1,38	-1,52	-3,82	-1,42	-1,65	-1,94
	SJ	0,97	6,79	15,58	-1,62	-1,76	-3,46	-3,66	-3,89	Nd
	P	1,72	7,53	17,05	-1,78	-1,93	-3,80	-3,55	-3,78	Nd
B (Eq 3:1)	M	1,59	7,52	17,06	0,43	0,28	0,62	-0,60	-0,81	-0,80
	S	1,39	7,32	16,66	0,26	-0,11	-0,28	-0,98	-1,20	-0,80
	SJ	0,55	6,48	14,97	0,15	0,00	0,51	-2,15	-2,37	-2,86
	P	1,11	7,04	16,09	0,15	0,00	0,38	-2,02	-2,24	-2,78
C (Eq 1:3)	M	1,92	7,83	17,68	0,81	0,67	1,48	0,05	-0,17	-0,30
	S	1,92	7,83	17,67	1,17	1,02	1,87	-0,00	-0,22	-0,09
	SJ	1,16	6,97	15,95	0,86	0,71	2,08	-1,18	-1,40	-1,89
	P	1,35	7,26	16,52	0,96	0,82	2,03	-0,89	-1,11	-1,55

Fonte: O autor

O Mg²⁺, sob a forma de dolomita, CaMg(CO₃)₂, apresenta-se como insaturado (SI - 3,82 a -2,47) no Ensaio A. Saturado nas soluções geradas pelas amostras do Ensaio B, em Segredo, São José e Palmeiras, (SI 0,28 a 0,51) e supersaturado, em Melancias (SI 0,62). Todas as soluções do Ensaio C estão supersaturadas em relação à dolomita (SI 1,48 a 2,08).

A gipsita (CaSO₄.2H₂O), a anidrita (CaSO₄) e a fluorita (CaF₂) apresentam-se como saturadas (SI 0,30 a 0,05), nas soluções das amostras Melancias e Segredo, do Ensaio C. Para todas as outras soluções estes minerais estão insaturados (SI -3,89 a -0,80).

2.3.1.2 RF - pH, Cátions e Ânions

Nos três ensaios, as soluções apresentam pH alcalino (7,34 a 8,40). Este fato sugere, que nessas condições experimentais, as rochas não indicam um potencial de acidez. Os resultados são concordantes aos obtidos nos métodos estáticos. Os ácidos gerados pela oxidação dos sulfetos e pela absorção de dióxido de carbono são neutralizados pelos minerais de caráter básico (Reações 2.12 a 2.16). Os valores mais baixos de pH (7,34 a 7,88), estão associados a um menor tempo de contato entre água/rocha não permitindo a oxidação de alguns minerais, como também, a dissolução de minerais neutralizantes, principalmente, calcita e dolomita.

A alcalinidade total encontrada nos lixiviados é devida principalmente ao bicarbonato (Reações 2-10 e 2-11). Ao analisar os dados, foi possível perceber que a dissolução da gipsita reprimiu a dissolução de calcita. A redução de bicarbonato, para os lixiviados das rochas Melancias e Segredo, principalmente, para os procedimentos (A) e (B), é devida ao efeito do íon comum (Ca^{2+}).

O nitrato não foi detectado nas soluções ($< 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$), nem foram identificados minerais que possuem nitrogênio. Este fato, sugere que o nitrato quantificado nos poços da região, são de origem antropogênica.

O cloreto ($< 2 \text{ mg.L}^{-1}$) e sulfeto ($< 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$) não foram observados nas soluções, (valores inferiores aos limites de quantificação dos métodos utilizados).

O cobre foi detectado em duas soluções, ambas, com valores próximos ao limite de quantificação ($< 0,005 \text{ mg.L}^{-1}$), o que sugere a ausência ou concentrações residuais de minerais deste elemento.

O Ensaio A apresenta os menores valores para os parâmetros físico-químicos, cátions e ânions. Fato este, explicado pelo menor tempo de contato entre solvente e amostra permitindo, apenas, extrair os minerais mais solúveis.

As amostras Melancias e Segredo, nos três ensaios, apresentam altos teores de Ca^{2+} e de SO_4^{2-} , que sugere uma contribuição maior da dissolução da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

O sulfato pode ser originário de duas fontes: (a) Oxidação dos sulfetos, principalmente, pelos minerais esfalerita (ZnS), galena (PbS) e pirita (FeS_2) ou (b) ou pela dissolução dos minerais ricos em sulfatos, barita (BaSO_4), copiapita ($(\text{Fe,Mg})\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$) e gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Na primeira hipótese, ao referenciar os valores obtidos de Zn^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{3+} , nas mesmas amostras, observa-se uma baixa quantificação desses íons, portanto, a contribuição dos sulfetos não foi relevante.

Na segunda hipótese, o mineral barita é muito pouco solúvel e a sua solubilidade é reprimida, na presença de sulfato dissolvido, pelo efeito do íon comum. O teor de bário quantificado foi baixo. Assim sendo, a contribuição da barita, em termos de aumento nos teores de sulfato, é muito difícil. Para a copiapita, mineral secundário da pirita, ele só foi detectado pelo método MEV e, de forma pontual, mostrando, também, que sua contribuição para os valores

altos de sulfato encontrados, seja pouco provável. Portanto, os altos teores de sulfatos medidos nas amostras de água, provavelmente, é proveniente da dissolução da gipsita, além do mais, esse mineral é o mais solúvel entre outros citados.

Os teores de bicarbonato, quantificados nas soluções de Melancias e Segredo, foram inferiores aos medidos nas soluções de São José e Palmeiras, sugerindo uma menor dissolução destes minerais. Este fato, corrobora para a contribuição da gipsita na concentração de cálcio. Este mineral não foi identificado nas rochas Melancias e Segredo, mas sua presença é relatada por vários pesquisadores na Bacia Sedimentar de Irecê (SOUZA et al., 1993; MISI et al, 2012) sendo identificada em outras rochas pesquisadas.

A maior concentração de sulfato foi detectada na solução RFMEq1:3, (2300 mg.L⁻¹). O sulfato, pelas mesmas razões discutidas, reprime a baixa solubilidade da barita. Na solução RFMEq1:3, os minerais gipsita e anidrita apresentaram-se em equilíbrio, segundo os seus valores de SI. A concordância entre os teores de bário e potássio, para as amostras Segredo, São José e Palmeiras, sugere que estes elementos foram lixiviados do feldspato alcalino, cuja lixiviação não sofre interferência do íon comum, por ser um silicato.

O bário foi detectado em todas as soluções, este íon é oriundo da barita, na amostra Melancias, e do feldspato alcalino, rico em celsiana, para demais amostras.

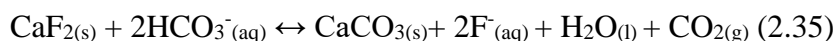
Os lixiviados das rochas Melancias e Segredo apresentam as altas concentrações de fluoreto, teores da ordem de 1,49 mg.L⁻¹ e 1,64 mg.L⁻¹, respectivamente. Mesmo que não tenham sido identificados minerais com flúor na amostra Segredo, sua presença foi identificada na BSI (MISI e SOUTO, 1975; KYLE e MISI, 1997; SOUZA e et al., 1993; CPRM,1999; MISI et al., 2005. BAHIA, 2006, NOSSA, 2011; MISI, 2012; MELFI et al., 2016).

A solubilização de minerais que contém flúor é dependente do pH, CE, Ca²⁺ e HCO₃⁻ (FRAGA, 1992; SAXENA & ASHMED, 2001; GUO ET AL., 2007). Gonçalves (2014), ao estudar a geoquímica do fluoreto, nas águas subterrâneas do aquífero Bambuí, conclui que seu enriquecimento é acompanhado pelo aumento dos valores do pH, do sódio e pela redução dos teores de cálcio. A presença de Ca²⁺ na água inibe a solubilidade da fluorita, de acordo com o Princípio de Le Chatelier.

A presença de eletrólitos inertes tende a aumentar a solubilidade de um composto pouco solúvel, pois aumentam a força iônica da solução e, conseqüentemente, reduz a atividade.

Desta forma, para que o produto de solubilidade (Kps) permaneça constante, a solubilidade do composto aumenta.

A presença de bicarbonato favorece a liberação de fluoreto para a solução, segundo a reação (2.35).



A fluorita possui uma solubilidade muito maior que a fluorapatita, com produtos de solubilidade de $1,42 \cdot 10^{-10}$ e $1,0 \cdot 10^{-60,4}$ (KRAUSKOPF, 1972), respectivamente. Entretanto, na fluorapatita é possível a substituição de F por OH, em meios alcalinos (GUO et al., 2007).

Esta pesquisa mostra que a concentração mais alta de fluoreto ($1,64 \text{ mg.L}^{-1}$) está associada ao pH (8,05), sódio ($17,6 \text{ mg.L}^{-1}$) e aos teores mais elevados de condutividade elétrica das soluções ($3110 \mu\text{S.cm}^{-1}$).

Nas águas subterrâneas, o fluoreto é a forma mais comum do flúor, podendo formar complexos estáveis com o magnésio (MgF^+), ferro (FeF^{2+} , FeF_2^+) e cálcio (CaF^+) embora, o ferro tenda a se precipitar como hidróxido e o cálcio, como carbonatos (KERN et al., 2008; HYPOLITO et al., 2010).

Os altos teores de silicatos (feldspato alcalino, willemita e quartzo) presentes nas amostras das rochas SJ e P, com 14,96 e 22,4%, respectivamente, tornam as rochas menos susceptíveis à interação água/rocha. Este fato é refletido pelas baixas concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} observadas.

O teor de sódio medido foi baixo, em todas rochas, pois não foram identificados minerais solúveis deste elemento. A albita foi identificada apenas em Palmeiras, mas isso não significa que ele inexistente em outros sítios. O teor de potássio encontrado origina-se da lixiviação de feldspato alcalino.

A concentração de ferro em Melancias é gerada por oxi-hidróxidos de ferro, presentes em concentração significativa, 4,94% de Fe_2O_3 .

A pirita identificada em Palmeiras (1,14%) e em Segredo (0,24%), permite a liberação de ferro para o meio aquoso. Embora, o teor de pirita em Segredo seja menor, este mineral apresenta-se em pequenos cristais e disperso na calcita, o que favorece a sua oxidação.

As amostras São José (0,107 a 0,135 mg.L⁻¹) e Melancias (0,109 a 0,113 mg.L⁻¹) apresentam teores próximos de Pb²⁺, para os três ensaios. Este fato pode estar relacionado a presença do teor elevado de sulfato, pois precipitam o chumbo, como sulfato de chumbo. Este, envolve a galena, criando uma película protetora, inibindo a continuidade da sua oxidação, reação 2.4 (BLANCHARD, 1968).

Os teores de zinco nas rochas Melancias e São José estão diretamente relacionados às solubilidades dos minerais presentes. Na rocha Melancias, o zinco foi mais lixiviado para a solução, pois foi oriundo da esfalerita (0,77%), cuja solubilidade corresponde a $6,9 \cdot 10^{-4}$, a 25 °C. Enquanto que, na rocha São José, este elemento encontrava-se nos minerais willemita (Zn₂SiO₄), com 10,88%, e smithsonita (ZnCO₃), com 3,27%, menos solúveis.

Em relação à potabilidade das águas lixiviadas, nos três ensaios podemos considerar que alguns elementos ultrapassaram os limites estabelecidos pela Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011, do Ministério da Saúde.

Os lixiviados das rochas Melancias e São José apresentam teores de Pb²⁺ superiores (0,01 mg.L⁻¹), com concentrações que variam de 0,109 a 0,13 mg.L⁻¹ e 0,135 a 0,126 mg.L⁻¹, respectivamente.

As soluções geradas pelas rochas Melancias e Segredo, agitadas ao equilíbrio, na razão 1:3, apresentam teores de F⁻, no limite 1,5 mg.L⁻¹ e 1,64 mg.L⁻¹.

O valor de referência para o sulfato é de 250 mg.L⁻¹, o teor medido para os lixiviados das amostras Melancias (608,1 mg.L⁻¹), Segredo (350 mg.L⁻¹), agitadas ao equilíbrio, na razão 3:1 e Melancias (2300 mg.L⁻¹), Segredo (1635 mg.L⁻¹), São José (388,3 mg.L⁻¹) e Palmeiras (461,1 mg.L⁻¹), na razão 1:3.

As referências de Ca (75 mg.L⁻¹) e Mg (50 mg.L⁻¹) foram obtidas pelas diretrizes da Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011). No Ensaio B, Melancias ultrapassou o limite para os elementos Mg²⁺ (64,4 mg.L⁻¹) e Ca²⁺ (245 mg.L⁻¹) e Segredo ultrapassou o limite para o Ca (118 mg.L⁻¹). No Ensaio C, todos excederam os limites permitidos para ambos elementos, Melancias (Mg²⁺ 216 mg.L⁻¹ e Ca²⁺ 653 mg.L⁻¹), Segredo (Mg²⁺ 108 mg.L⁻¹ e Ca²⁺ 687 mg.L⁻¹), São José (Mg²⁺ 81 mg.L⁻¹ e Ca²⁺ 77,4 mg.L⁻¹) e Palmeiras (Mg²⁺ 84,1 mg.L⁻¹ e Ca²⁺ 148 mg.L⁻¹).

Para o Ensaio A, nenhum parâmetro ultrapassou os valores de referência de potabilidade supracitados.

3.2.1.3 RF – Análise Fatorial

A Análise fatorial foi aplicada para identificar os parâmetros hidroquímicos responsáveis por gerar a maior parte da variabilidade, dentro de um conjunto de dados. Esta ferramenta cria uma matriz com números inferiores a unidade, cujo valores denotam a qualidade da variável. Quanto mais alto for o valor da carga fatorial, melhor a variável representa esse fator. Segundo Santos (2017, p. 34): “Comrey & Lee (1992) sugerem que as cargas maiores que 0,71 são excelentes, maiores que 0,63 são muito boas, maiores que 0,55 boas, maiores que 0,45 razoáveis e maiores que 0,32 pobres. Hair et al. (2006) sugerem 0,50 como patamar aceitável”.

A rotação Varimax normalizada dos fatores foi aplicada para maximizar a variância dos dados. Na Tabela 2.14 estão descritos os resultados da análise fatorial para os dados hidroquímicos avaliados.

Para o processo de interação água/rocha, utilizando a metodologia RF, o Fator 1 explica 52,87% da variância total do conjunto de dados, mostrando excelentes cargas fatoriais para STD, SO_4^{2-} , F^- , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ e K^+ . O Fator 2 corresponde a 23,65% da variância total dos dados, no qual, estão relacionados parâmetros hidroquímicos, diretamente relacionados ao tempo de residência da água (ORP, pH e alcalinidades). Os elementos Ba^{2+} e Zn^{2+} apresentam cargas fatoriais muito boas e boas, nos Fatores 1 e 3, respectivamente. Este fato pode ser explicado por diferentes origens destes elementos: o Ba^{2+} deve-se às lixiviações dos feldspatos alcalinos (ricos em celsiana) e barita. O Zn^{2+} , smithsonita (ZnCO_3) e esfalerita (ZnS). A presença de sulfato no Fator 1, que inibe o Ba^{2+} (barita) e o Zn^{2+} (esfalerita), sugerem estes elementos encontram-se representados no Fator 3. O Fator 3 apresenta o Pb^{2+} como única variável de excelente carga fatorial. A presença do sulfato inibe a oxidação da galena, pelo efeito do íon comum e a blinda pela formação de sulfato de chumbo. Os três fatores alcançaram uma variância acumulada de 87,39%.

Tabela 2.14 – Reatores Fechados: cargas fatoriais e variância explicada para os três fatores analisados com rotação Varimax normalizada.

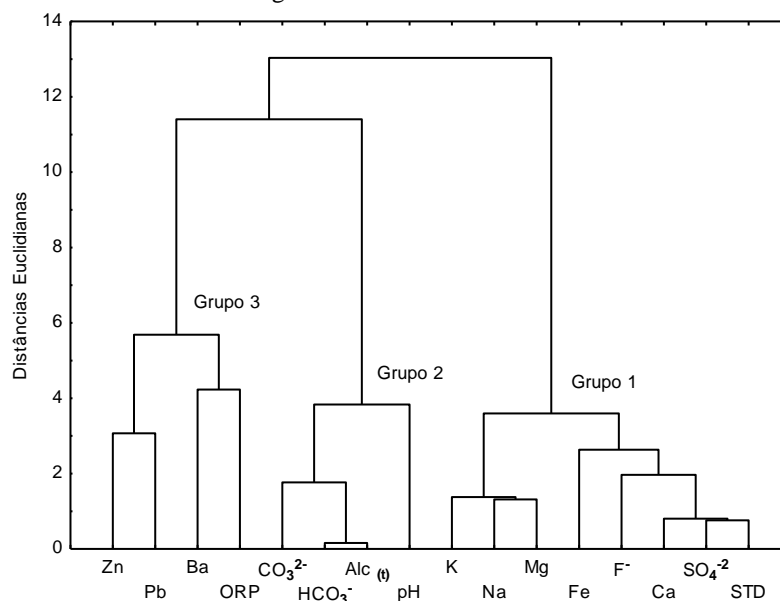
Variáveis	Fator 1	Fator 2	Fator 3
STD	0,95	0,26	-0,01
pH	0,22	0,79	-0,23
ORP	-0,19	-0,89	0,14
SO ₄ ²⁻	0,98	0,10	-0,11
F ⁻	0,89	0,09	0,14
HCO ₃ ⁻	0,19	0,94	0,20
Alc. (t)	0,15	0,95	0,18
CO ₃ ²⁻	-0,15	0,94	0,07
Fe (t)	0,88	-0,16	0,03
Mg ²⁺	0,90	0,33	0,22
Ca ²⁺	0,97	0,06	0,03
Na ⁺	0,90	0,33	0,04
K ⁺	0,74	0,55	-0,15
Pb ²⁺	0,04	0,01	-0,95
Zn ²⁺	0,69	-0,03	-0,63
Ba ²⁺	-0,54	-0,09	-0,53
Autovalor	8,46	3,78	1,79
Variância total (%)	52,87	23,65	11,16
Variância acumulada (%)	52,87	76,51	87,68

Fonte: O autor

3.2.1.4 Análise de Agrupamentos

A classificação dos lixiviados, em grupos hidroquímicos, foi realizada com o auxílio da análise de agrupamentos (dendrograma). Para tanto, uma linha de corte foi estabelecida para uma distância euclidiana de 8, conseqüentemente, as variáveis com distâncias de ligação inferiores foram agrupadas, em função de suas analogias. Isto permitiu uma divisão do dendrograma em três grupos, que refletem os principais processos físico-químicos envolvidos nos ensaios experimentais de interação água/rocha (Figura 2.11).

Figura 2.11 – Dendrograma em função dos parâmetros físico-químicos obtidos na metodologia Reatores Fechados.



Fonte: O autor

O Grupo 1 contém as variáveis de alta carga fatorial do Fator 1. Foi possível observar: (a) os teores de sólidos totais dissolvidos são, principalmente, gerados pelos sulfatos e pelo cálcio; (b) a proximidade do fluoreto com cálcio e magnésio pode ser justificada pelas formações dos complexos de CaF^+ e MgF^+ , que são indicados na especiação com ordens de magnitude inferiores à molalidade do fluoreto. Em altas concentrações de cálcio, o fluoreto pode precipitar como fluorita. Entretanto, nos ensaios realizados, este mineral não foi observado, pois a fluorita não atingiu a supersaturação. Na maioria das soluções alcalinas, o flúor é especiado na forma de fluoreto devido à hidrólise de complexos fluoretados (FRAGA, 1992) e (c) Há comportamentos inversos, enquanto concentrações, entre sulfato e os íons Ba^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} . A dissociação de barita e oxidações de esfalerita e galena produzem sulfato. Desta forma, a presença de sulfato na solução inibe estas reações pelo Princípio de Le Chatelier.

O Grupo 2 relaciona as variáveis de pH e alcalinidades, com a presença de CO_3^{2-} , em pH mais elevados.

O Grupo 3 relaciona Pb^{2+} e Zn^{2+} com potenciais de oxirredução (ORP).

2.3.2 Colunas de Lixiviação

2.3.2.1 Melancias

Os resultados dos parâmetros químicos e físico-químicos obtidos na coluna de lixiviação, da amostra Melancias, estão disponibilizados na Tabela 2.15.

Os lixiviados apresentam resultados inferiores aos limites de quantificação para cloreto ($< 1 \text{ mg.L}^{-1}$), sulfeto ($< 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$) e nitrato ($< 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$). O cobre só foi detectado apenas na solução CM4 ($0,0223 \text{ mg.L}^{-1}$), o que reflete a ausência ou concentrações residuais de minerais deste elemento.

Os resultados analíticos das soluções foram tratados utilizando dois programas computacional: (1) QualiGraf (MÖBUS, 2014), para: (a) verificar os balanços iônicos, segundo os erros práticos definidos por Custório e Llamas (1983) e Logan (1965); (b) obter as classificações, quanto ao risco de salinização e teor de STD e (c) definir suas nomenclaturas pelo Diagrama de Piper (1944). (2) Phreeqc (PARKHURST e APPELO, 1999) permite definir as espécies principais e os SI, dos possíveis minerais existentes nas soluções. Todas as soluções desviaram-se da idealidade, principalmente, devido aos altos teores de SO_4^{2-} , Ca^{2+} e HCO_3^- .

As soluções CM1 a CM4 não atendem ao balanço iônico B.I. N° 1 e as demais lixiviações atendem aos dois balanços referendados. Desta forma, 73,33 % das soluções são aceitas pelo B.I. N° 1 e 100 % atenderam ao B.I. N° 2.

A Tabela 2.16 apresenta as classificações das soluções lixiviadas da amostra Melancias quanto ao risco de salinização, ao teor de STD e a nomenclatura segundo Piper (1944).

Tabela 2.16 – Classificações das soluções da amostra Melancias obtidas em Coluna de Lixiviação quanto ao risco de salinização, teor de STD e nomenclatura, segundo o Diagrama de Piper (1944).

Solução	Risco de Salinização	Classificação STD	Classificação Piper
CM1	C3-S1 (alto)	Salobra	Cálcica sulfatada
CM2 a CM4	C2-S1 (médio)	Doce	Cálcica sulfatada
CM5 a CM15	C1-S1 (baixo)	Doce	Cálcica sulfatada

Fonte: O autor

Tabela 2.15 – Resultados analíticos das soluções geradas pela amostra Melancias na lixiviação em coluna. Os dados de SO_4^{2-} , F^- , HCO_3^- , alcalinidade total, cátions e STD são expressos em mg.L^{-1} . Os dados de salinidade, CE, e ORP são expressos em $\mu\text{g.L}^{-1}$, $\mu\text{S.cm}^{-1}$ e mV, respectivamente.

Solução	CE	STD	Sal	ORP	pH	SO_4^{2-}	F^-	HCO_3^-	Fe^{3+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	K^+	Ba^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
CM1	961,0	481,0	0,49	173	8,24	443,1	0,66	84,26	0,0101	41,10	181,00	15,50	40,40	0,031	0,211	0,146
CM2	413,0	207,0	0,21	181	8,09	310,2	0,43	58,09	< 0,01	16,20	142,00	2,38	10,30	0,061	0,149	0,046
CM3	309,0	155,0	0,16	192	7,90	258,0	0,38	47,83	< 0,01	12,60	121,00	< 0,5	3,57	0,072	0,131	0,032
CM4	264,0	132,0	0,13	191	7,92	209,3	0,30	41,57	< 0,01	10,90	92,20	< 0,5	2,17	0,091	0,121	0,022
CM5	245,0	123,0	0,12	192	7,89	185,4	0,21	41,82	< 0,01	10,30	83,50	< 0,5	1,44	0,112	0,120	0,019
CM6	213,0	107,0	0,11	195	7,84	167,4	0,24	38,27	< 0,01	9,07	72,10	< 0,5	0,98	0,116	0,110	0,015
CM7	216,0	108,0	0,11	198	7,79	155,2	0,21	37,54	< 0,01	8,74	68,70	< 0,5	0,85	0,141	0,107	0,011
CM8	189,2	94,6	0,10	194	7,86	148,0	0,14	37,54	< 0,01	7,70	59,70	< 0,5	0,58	0,160	0,100	< 0,01
CM9	160,9	80,5	0,09	196	7,82	134,3	0,18	36,57	< 0,01	7,26	56,10	< 0,5	0,53	0,183	0,102	< 0,01
CM10	148,6	74,3	0,06	192	7,90	117,0	0,13	35,60	< 0,01	6,78	50,80	< 0,5	< 0,5	0,209	0,103	< 0,01
CM11	132,8	66,5	0,07	194	7,87	108,0	0,11	35,60	< 0,01	6,37	48,10	< 0,5	< 0,5	0,222	0,096	0,013
CM12	128,4	64,2	0,07	196	7,83	102,4	0,14	35,12	< 0,01	6,01	44,40	< 0,5	< 0,5	0,234	0,089	< 0,01
CM13	121,9	61,0	0,06	199	7,78	100,0	0,14	34,39	< 0,01	5,68	42,10	< 0,5	< 0,5	0,250	0,086	< 0,01
CM14	117,2	58,6	0,06	201	7,73	98,0	0,06	32,70	< 0,01	5,55	40,80	< 0,5	< 0,5	0,278	0,087	< 0,01
CM15	115,0	57,5	0,06	206	7,65	94,4	0,03	32,70	< 0,01	5,48	39,70	< 0,5	< 0,5	0,310	0,092	< 0,01
Mínimo	115,0	57,5	0,06	173	7,65	94,4	0,03	32,70	< 0,01	5,48	39,70	< 0,5	< 0,5	0,031	0,086	0,011
Máximo	961,0	481,0	0,49	206	8,24	443,1	0,66	84,26	0,010	41,10	181,00	15,50	40,40	0,310	0,211	0,146
Média	249,0	124,7	0,13	193	7,87	175,4	0,22	41,97	0,010	10,65	76,15	8,94	6,76	0,165	0,114	0,038
Mediana	189,2	94,6	0,10	194	7,86	148,0	0,18	37,54	0,010	7,70	59,70	8,94	1,44	0,160	0,103	0,020
Somatório	-	1870,2	1,90	-	-	2630,7	3,36	629,60	0,010	159,74	1142,20	17,88	60,82	2,470	1,704	0,304

Fonte: O autor

Quanto à classificação da água para a irrigação, CM1 exibe alto risco de salinização, devido aos teores de SO_4^{2-} (443 mg.L^{-1}), Ca^{2+} (181 mg.L^{-1}), K^+ ($40,4 \text{ mg.L}^{-1}$) e Mg^{2+} ($41,1 \text{ mg.L}^{-1}$). 20% das soluções (CM2 a CM4) apresentam risco médio de salinização, com concentrações de SO_4^{2-} (310 a 209 mg.L^{-1}) e Ca^{2+} (142 a $92,2 \text{ mg.L}^{-1}$). 73,3% das soluções oferecem baixo risco de salinização. Todas as soluções geradas da amostra Melancias são classificadas como S1, pois a rocha Melancias tem baixa concentração de sódio. A análise química indica que há apenas 0,02 % de Na_2O .

A Tabela 2.17 exibe as principais espécies presentes nas soluções da amostra Melancias, utilizando os dados de atividade gerados pelo programa Phreeqc (PARKHURST e APPELO, 1999).

Tabela 2.17 - Especiação das soluções da amostra Melancias, lixiviada em coluna.

Solução	C (4)	Ca	F	Fe (3)	K	Mg	Na	S (6)
CM1 e CM2	HCO_3^-	Ca^{2+}	F^-	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	K^+	Mg^{2+} e MgSO_4	Na^+	SO_4^{2-}
CM3 a CM6	HCO_3^-	Ca^{2+}	F^-	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	K^+	Mg^{2+}	Na^+	SO_4^{2-}
CM7	HCO_3^-	Ca^{2+}	F^-	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	K^+	Mg^{2+}	Na^+	SO_4^{2-} e CaSO_4
CM8 a CM12	HCO_3^-	Ca^{2+} e CaSO_4	F^-	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	K^+	Mg^{2+}	Na^+	SO_4^{2-} e CaSO_4
CM13 a CM15	HCO_3^-	Ca^{2+}	F^-	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	K^+	Mg^{2+}	Na^+	SO_4^{2-}

Fonte: O autor

Em relação à especiação dos lixiviados, é possível observar um padrão semelhante aos experimentos realizados com os Reatores Fechados. Para todas as soluções, as principais espécies são: HCO_3^- (C4), Ca^{2+} (Ca), F^- (F), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Fe3), K^+ (K), Mg^{2+} (Mg), Na^+ (Na) e SO_4^{2-} (S6). O Ca, Mg e S(6) são, também, representados por CaSO_4 (33,3%), MgSO_4 (13,3%) e CaSO_4 , (40%). A predominância do CaSO_4 , em relação ao MgSO_4 , deve-se à maior solubilidade deste.

Segundo Pourbaix (1974) e Takeno (2005), para os valores de pH (7,34 a 8,40) e Eh (0,160 a 0,221 V), obtidos nesta pesquisa, os elementos Ba, Zn e Pb estão presentes nas espécies Ba^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} .

A Tabela 2.18 mostra os valores dos Índices de Saturação (SI) obtidos para os minerais presentes nas soluções da amostra Melancias, segundo o programa Phreeqc (PARKHURST e APPELO, 1999).

Tabela 2.18 - Índices de Saturação dos minerais definidos para as soluções da amostra Melancias, lixiviada em coluna.

Solução	Fe(OH) ₃	Goetita FeOOH	Hematita Fe ₂ O ₃	Calcita CaCO ₃	Aragonita CaCO ₃	Dolomita CaMg(CO ₃) ₂	Gipsita CaSO ₄ .2H ₂ O	Anidrita CaSO ₄	Fluorita CaF ₂
CM1	0,94	6,77	15,55	0,74	0,59	1,15	-0,78	-1,01	-1,14
CM2	0,94	6,78	15,55	0,39	0,25	0,16	-0,94	-1,16	-1,53
CM3	0,95	6,78	15,56	0,08	0,07	-0,50	-1,04	-1,27	-1,67
CM4	0,96	6,79	15,57	-0,05	-0,20	-0,72	-1,20	-1,43	-1,96
CM5	0,96	6,78	15,57	0,11	-0,25	-0,81	-1,28	-1,50	-2,08
CM6	1,91	7,16	16,24	-0,47	-0,62	-1,74	-1,32	-1,58	-2,01
CM7	1,00	6,80	15,59	-0,33	-0,47	-1,24	-1,40	-1,63	-2,35
CM8	0,96	6,79	15,57	-0,30	-0,45	-1,17	-1,46	-1,69	-2,76
CM9	0,94	6,78	15,55	-0,37	-0,51	-1,30	-1,52	-1,75	-2,56
CM10	0,92	6,77	15,54	-0,32	-0,47	-1,19	-1,60	-1,83	-2,88
CM11	1,02	6,81	15,61	-0,39	-0,54	-1,35	-1,65	-1,88	-3,02
CM12	0,97	6,79	15,58	-0,46	-0,60	-1,46	-1,70	-1,93	-2,84
CM13	1,03	6,81	15,61	-0,55	-0,69	-1,66	-1,72	-1,95	-2,85
CM14	1,03	6,81	15,61	-0,63	-0,78	-1,83	-1,74	-1,97	-3,59
CM15	0,99	6,78	15,56	-0,71	-0,86	-1,97	-1,77	-1,99	-4,21

Fonte: O autor

A rocha Melancias apresenta 4,94% de ferro, expressos como Fe₂O₃. Em 100% das soluções, o Fe lixiviado tende a precipitar nas formas de Fe(OH)₃, FeOOH e Fe₂O₃, sendo que os valores dos SI são superiores para o óxido férrico (SI >15,54). Em comparação com os Reatores Fechados há concordância nos resultados.

Em 6,7% das soluções, a calcita (SI=0,74), a aragonita (SI=0,59) e a dolomita (SI=1,15) tendem a se precipitarem. Estes minerais apresentam-se saturados em 73,3%, 60% e 13,3% das soluções lixiviadas. Os valores de SI não indicam a probabilidade de precipitação da gipsita, anidrita e fluorita, nessas condições experimentais.

O processo de lixiviação da amostra Melancias permite a extração de Na⁺, até a segunda, Zn²⁺, até a sétima e K⁺, até a nona semanas. Os outros elementos sofrem decréscimo

em suas concentrações, após a nona semana, mas continuaram sendo extraídos, fato mostrado pelos resultados obtidos em STD, CE e Sal.

O Pb^{2+} variou de 0,211 (CM1) a 0,086 $mg.L^{-1}$ (CM13). O SO_4^{2-} apresentou 443,1 $mg.L^{-1}$ para o CM1, CM2 (310,2 $mg.L^{-1}$) e 258,0 $mg.L^{-1}$ (CM3). Ambos, ultrapassam os limites estabelecidos, para a potabilidade, pela Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011, do Ministério da Saúde (0,01 $mg.L^{-1}$, para o Pb e 250 $mg.L^{-1}$, para o sulfato). O cálcio apresenta variação de 181 a 83,50 $mg.L^{-1}$, para as soluções CM1 a CM5, excedendo o limite (75 $mg.L^{-1}$) de potabilidade da Organização Mundial da Saúde, (WHO, 2011).

2.3.2.2 *Segredo*

Os resultados dos parâmetros químicos e físico-químicos obtidos na coluna de lixiviação, da amostra Segredo, estão disponibilizados na Tabela 2.19.

Os lixiviados apresentam resultados inferiores aos limites de quantificação para cloreto (< 1 $mg.L^{-1}$), sulfeto (< 0,1 $mg.L^{-1}$) e nitrato (< 0,1 $mg.L^{-1}$) e cobre (< 0,005 $mg.L^{-1}$).

Conforme o programa QraliGraf (MÖBUS, 2015), a solução CS2 não atende aos Balanços Iônicos N^{os} 1 e 2. Os lixiviados CS3, CS5, CS7 e CS15 não são aprovados pelo balanço iônico B.I.1. As demais lixiviações concordaram com os dois Balanços Iônicos, segundo Custódio e Llamas (1983) e Logan (1965). Desta forma, 93,33 % foram aceitos pelo B.I.2 e 66,67% atenderam ao B.I.1.

A Tabela 2.20 apresenta as classificações das soluções Segredo para o risco de salinização, teor de Sólidos Totais Dissolvidos e a nomenclatura, segundo o Diagrama Piper (1944).

Tabela 2.19 – Resultados analíticos das soluções geradas por lixiviação, em coluna, da amostra Segredo. Os dados de SO_4^{2-} , F^- , HCO_3^- , alcalinidade total, cátions e STD são expressos em mg.L^{-1} . Os dados de salinidade, CE, e ORP são expressos em $\mu\text{g.L}^{-1}$, $\mu\text{S.cm}^{-1}$ e mV, respectivamente.

Solução	CE	STD	Sal	ORP	pH	SO_4^{2-}	F^-	HCO_3^-	Fe^{3+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	K^+	Ba^{2+}
CS1	2140,0	1040,0	1,08	184	8,04	1320,0	1,53	50,83	< 0,01	51,60	463,00	12,00	9,13	0,028
CS2	962,0	481,0	0,49	186	8,00	627,0	1,16	47,95	< 0,01	23,70	360,50	1,27	2,38	0,021
CS3	572,0	286,0	0,29	189	7,95	469,0	0,71	47,33	< 0,01	16,70	241,00	< 0,5	1,06	0,018
CS4	403,0	202,0	0,20	188	7,96	370,3	0,70	46,32	< 0,01	13,40	161,00	< 0,5	0,61	0,015
CS5	326,0	163,0	0,16	189	7,95	280,1	0,69	48,08	< 0,01	11,60	127,00	< 0,5	0,55	0,014
CS6	283,0	142,0	0,14	191	7,92	260,0	0,60	46,50	< 0,01	10,30	104,00	< 0,5	< 0,5	0,013
CS7	290,0	116,0	0,12	193	7,89	247,0	0,54	44,81	< 0,01	8,97	84,10	< 0,5	< 0,5	0,014
CS8	208,0	104,0	0,11	193	7,88	170,1	0,48	44,81	< 0,01	8,23	73,70	< 0,5	< 0,5	0,013
CS9	240,0	120,0	0,12	190	7,92	200,1	0,43	45,29	< 0,01	8,43	71,30	< 0,5	< 0,5	0,013
CS10	183,4	91,7	0,10	190	7,93	155,3	0,38	44,56	< 0,01	7,87	65,60	< 0,5	< 0,5	0,016
CS11	132,8	66,5	0,07	192	7,90	148,0	0,34	39,96	0,012	7,28	59,50	< 0,5	< 0,5	0,112
CS12	158,1	79,1	0,08	192	7,90	133,0	0,32	39,48	< 0,01	7,04	55,70	< 0,5	< 0,5	0,011
CS13	196,9	98,5	0,10	192	7,90	135,0	0,28	39,96	< 0,01	8,66	71,80	< 0,5	< 0,5	0,015
CS14	173,2	86,6	0,09	195	7,85	119,1	0,28	35,60	< 0,01	7,71	62,50	< 0,5	< 0,5	0,012
CS15	155,4	77,7	0,08	196	7,82	97,2	0,24	29,06	< 0,01	7,20	56,00	< 0,5	< 0,5	0,011
Mínimo	132,8	66,5	0,07	184	7,82	97,2	0,24	29,06	0,012	7,04	55,70	1,27	0,55	0,011
Máximo	2140,0	1040,0	1,08	196	8,04	1320,0	1,53	50,83	0,012	51,60	463,00	12,00	9,13	0,112
Média	428,3	210,3	0,22	191	7,92	315,4	0,58	43,37	0,012	13,25	137,11	6,64	2,75	0,022
Mediana	240,0	116,0	0,12	191	7,92	200,1	0,48	44,81	0,012	8,66	73,70	6,64	1,06	0,014
Somatório	-	3154,1	3,23	-	-	4730,2	8,68	650,54	0,012	198,69	2056,70	13,27	13,73	0,324

Fonte: O autor

Tabela 2.20 – Classificações das soluções da amostra Segredo obtidas em Coluna de Lixiviação, o risco de salinização, teor de STD e nomenclatura, segundo o Diagrama de Piper (1944).

Solução	Risco de Salinização	Classificação STD	Classificação Piper (1944)
CS1 e CS2	C3-S1 (alto)	Salobra	Cálcica sulfatada
CS3	C2-S1 (médio)	Doce	Cálcica sulfatada
CS4 a CS7	C2-S1 (médio)	Doce	Cálcica sulfatada
CS8 a CS15	C1-S1 (baixo)	Doce	Cálcica sulfatada

Fonte: O autor

Todos os lixiviados de Segredo são classificados como água cálcica sulfatada e 86,7% como água doce, as soluções CS1 e CS2, são consideradas salobras.

Estas soluções apresentam alto risco de salinização. Estes fatos são justificados, principalmente, pelos altos teores de SO_4^{2-} (1320 e 627 mg.L^{-1}) e Ca^{2+} (463 e 360,5 mg.L^{-1}). O risco de salinização médio, assinalado para 33,3% das soluções, (CS3 a CS7) é explicado pelas concentrações de sulfato, que variam de 469 a 247 mg.L^{-1} . As demais soluções apresentam baixo risco de salinização (53,3%). 100% das soluções são classificadas como S1, em função da baixa concentração de sódio na rocha Segredo. A análise de rocha total determinou apenas 0,14 % de Na_2O e o mineral identificado e quantificado foi a albita (0,08%).

A Tabela 2.21 mostra as principais espécies presentes nas soluções Segredo, utilizando os dados de atividade gerados pelo programa Phreeqc (PARKHURST e APPELO, 1999)

Tabela 2.21 - Especiações das soluções da amostra Segredo, lixiviada em coluna.

Solução	C (4)	Ca	F	Fe (3)	K	Mg	Na	S (6)
CS1 a CS3	HCO_3^-	Ca^{2+} e CaSO_4	F^-	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	K^+	Mg^{2+} e MgSO_4	Na^+	SO_4^{2-} e CaSO_4
CS4	HCO_3^-	Ca^{2+}	F^-	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	K^+	Mg^{2+} e MgSO_4	Na^+	SO_4^{2-}
CS5 a CS9	HCO_3^-	Ca^{2+}	F^-	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	K^+	Mg^{2+}	Na^+	SO_4^{2-}
CS10	HCO_3^-	Ca^{2+}	F^-	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	K^+	Mg^{2+}	Na^+	SO_4^{2-} e CaSO_4
CS11 e CS12	HCO_3^-	Ca^{2+} e CaSO_4	F^-	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	K^+	Mg^{2+}	Na^+	SO_4^{2-} e CaSO_4
CS13 e CS14	HCO_3^-	Ca^{2+}	F^-	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	K^+	Mg^{2+}	Na^+	SO_4^{2-} e CaSO_4
CS15	HCO_3^-	Ca^{2+} e CaSO_4	F^-	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	K^+	Mg^{2+}	Na^+	SO_4^{2-} e CaSO_4

Fonte: O autor

O programa Phreeqc caracteriza as principais espécies químicas: HCO_3^- (C), Ca^{2+} (Ca), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Fe), K^+ (K), Mg^{2+} (Mg), Na^+ (Na), SO_4^{2-} (S6) para todas as soluções. O alto

teor de SO_4^{2-} permite que o Ca, o Mg e o S(6) sejam especiados, também, por CaSO_4 (40%), MgSO_4 (26,7%) e CaSO_4 , (60,0%) das lixiviações. A predominância do CaSO_4 , em relação ao MgSO_4 deve-se ao fato da sua menor solubilidade.

A Tabela 2.22 expõe os valores dos Índices de Saturação obtidos, para os possíveis minerais presentes nas soluções Segredo, segundo o programa Phreeqc (PARKHURST e APPELO, 1999).

Tabela 2.22 - Índices de Saturação dos minerais definidos para as soluções da amostra Segredo, lixiviada em coluna.

Solução	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Goetita FeOOH	Hematita Fe_2O_3	Calcita CaCO_3	Aragonita CaCO_3	Dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Gipsita $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Anidrita CaSO_4	Fluorita CaF_2
CS1	0,94	6,78	15,55	0,56	0,42	0,49	-0,15	-0,37	-0,19
CS2	0,93	6,77	15,55	0,51	0,37	-0,16	-0,43	-0,66	-0,40
CS3	0,85	6,74	15,49	0,35	0,21	-0,12	-0,64	-0,86	-0,95
CS4	0,94	6,78	15,56	0,20	0,06	-0,35	-0,83	-1,06	-1,07
CS5	0,98	6,80	15,59	0,14	-0,01	-0,45	-1,00	-1,23	-1,14
CS6	1,01	6,80	15,60	0,01	-0,13	-0,67	-1,09	-1,32	-1,32
CS7	1,01	6,80	15,60	-0,11	-0,26	-0,89	-1,17	-1,40	-1,49
CS8	0,94	6,78	15,56	-0,13	-0,27	-0,89	-1,35	-1,57	-1,62
CS9	0,92	6,77	15,54	-0,11	-0,25	-0,81	-1,30	-1,53	-1,75
CS10	0,93	6,77	15,55	-0,12	-0,26	-0,83	-1,42	-1,64	-1,87
CS11	1,10	6,89	15,78	-0,25	-0,39	-1,10	-1,46	-1,69	-1,98
CS12	0,99	6,80	15,59	-0,27	-0,41	-1,12	-1,52	-1,75	-2,05
CS13	1,04	6,82	15,63	-0,17	-0,32	-0,96	-1,43	-1,67	-2,06
CS14	1,04	6,82	15,63	-0,32	-0,46	-1,24	-1,52	-1,76	-2,10
CS15	0,99	6,80	15,59	-0,46	-0,60	-1,49	-1,64	-1,87	-2,28

Fonte: O autor

Em 100% dos lixiviados Segredo, os valores de SI indicam uma tendência de precipitação do ferro, como hidróxido férrico, goetita e hematita. Por possuir o maior valor de SI, a hematita tem maior propensão à precipitação.

A calcita tem a probabilidade de precipitar na primeira lixiviação, enquanto que, este mineral e a aragonita encontram-se saturados em 93,3% das soluções.

A dolomita gipsita, anidrita e a fluorita estão em equilíbrio em 33,3%, 13,3%, 6,7% e 13,3% dos lixiviados. Com base nos valores de $SI < -0,5$, a gipsita e a anidrita estão insaturadas no meio.

Na rocha Segredo, o processo de lixiviação permite a extração de Na, até a segunda e K até quinta semanas. Os outros elementos sofrem decréscimo, após a quinta semana, mas continuam sendo extraídos, fato ratificado pelos parâmetros STD, CE e Sal.

Em relação à potabilidade, algumas soluções Segredo excedem os limites de referência estabelecidos pela Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011, do Ministério da Saúde e pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011), STD, SO_4^{2-} , F^- e Mg^{2+} , Ca^{2+} , respectivamente.

As lixiviações de CS1 a CS7 ultrapassam o limite de referência para o Ca (CS1 463 a CS7 84,10 $mg.L^{-1}$), STD (CS1 1040 $mg.L^{-1}$) e SO_4^{2-} (CS1 1320,0 a CS6 260,0 $mg.L^{-1}$).

O fluoreto supera o valor definido para a solução CS1 (1,53 $mg.L^{-1}$).

2.2.3.3 São José

Os resultados dos parâmetros químicos e físico-químicos obtidos na coluna de lixiviação, da amostra São José, estão disponibilizados na Tabela 2.23.

Os lixiviados apresentam resultados inferiores aos limites de quantificação para cloreto ($< 1 mg.L^{-1}$), sulfeto ($< 0,1 mg.L^{-1}$) e nitrato ($< 0,1 mg.L^{-1}$) e cobre ($< 0,005 mg.L^{-1}$)

Conforme o programa QraliGraf (MÖBUS, 2015), a solução a CSJ1 não atende ao balanço iônico N° 1 e a solução CSJ15 não é aceita em relação aos dois balanços. Desta forma, 86,67 % das soluções são aceitas pelo B.I. N° 1 e 93,33 % pelo B.I. N° 2.

A Tabela 2.24 apresenta as classificações das soluções da amostra São José, quanto ao risco de salinização, teor de sólidos totais dissolvidos (STD) e nomenclatura, segundo o Diagrama Piper (1944).

Todos os lixiviados analisados são classificados como água cálcica sulfatada e doce.

Tabela 2.23 – Resultados analíticos das soluções geradas por lixiviação, em coluna, da amostra São José. Os dados de SO_4^{2-} , F^- , HCO_3^- , alcalinidade total, cátions e STD são expressos em mg.L^{-1} . Os dados de salinidade, CE, e ORP são expressos em $\mu\text{g.L}^{-1}$, $\mu\text{S.cm}^{-1}$ e mV, respectivamente.

Solução	CE	STD	Sal	ORP	pH	SO_4^{2-}	F^-	HCO_3^-	Fe^{3+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	K^+	Ba^+	Pb^{2+}	Zn^{2+}
CSJ1	333,0	167,0	0,17	170	8,28	155,3	0,16	94,15	< 0,01	19,40	83,80	2,31	13,20	0,134	0,252	0,372
CSJ2	139,2	69,7	0,07	189	7,95	80,8	0,07	49,20	< 0,01	9,10	39,70	< 0,5	3,78	0,121	0,241	0,188
CSJ3	116,9	58,5	0,06	197	7,80	75,2	0,03	39,19	< 0,01	7,03	30,30	< 0,5	1,53	0,127	0,205	0,152
CSJ4	91,5	45,8	0,05	196	7,82	73,5	0,02	34,05	0,011	6,17	26,70	< 0,5	0,79	0,127	0,207	0,144
CSJ5	80,7	40,4	0,04	199	7,77	60,1	< 0,02	32,55	0,012	5,42	23,10	< 0,5	0,51	0,124	0,172	0,113
CSJ6	75,1	37,6	0,04	197	7,80	54,4	< 0,02	30,52	< 0,01	5,24	22,10	< 0,5	< 0,5	0,125	0,160	0,106
CSJ7	72,2	36,1	0,04	200	7,75	47,7	< 0,02	30,28	< 0,01	5,08	21,60	< 0,5	< 0,5	0,134	0,171	0,110
CSJ8	66,9	33,5	0,03	199	7,78	41,3	< 0,02	29,55	0,011	4,66	19,60	< 0,5	< 0,5	0,120	0,155	0,100
CSJ9	66,0	33,0	0,04	199	7,77	33,6	< 0,02	28,34	< 0,01	4,71	19,60	< 0,5	< 0,5	0,123	0,151	0,097
CSJ10	64,8	32,4	0,03	195	7,84	30,7	< 0,02	29,55	0,035	4,62	19,20	< 0,5	< 0,5	0,115	0,159	0,107
CSJ11	60,9	30,5	0,03	196	7,83	29,3	< 0,02	29,06	< 0,01	4,38	18,00	< 0,5	< 0,5	0,112	0,138	0,089
CSJ12	60,1	30,1	0,03	200	7,76	29,2	< 0,02	27,13	< 0,01	4,18	17,30	< 0,5	< 0,5	0,106	0,141	0,088
CSJ13	59,1	29,6	0,03	201	7,74	25,2	< 0,02	27,13	< 0,01	4,14	17,10	< 0,5	< 0,5	0,104	0,136	0,086
CSJ14	56,7	28,4	0,03	204	7,69	25,1	< 0,02	27,13	< 0,01	4,02	16,50	< 0,5	< 0,5	0,100	0,135	0,085
CSJ15	59,3	29,7	0,03	206	7,65	23,7	< 0,02	23,74	< 0,01	4,14	16,90	< 0,5	< 0,5	0,106	0,148	0,093
Mínimo	56,7	28,4	0,03	170	7,65	23,7	0,02	23,74	0,011	4,02	16,50	2,31	0,51	0,100	0,135	0,085
Máximo	333,0	167,0	0,17	206	8,28	155,3	0,16	94,15	0,035	19,40	83,80	2,31	13,20	0,134	0,252	0,372
Média	93,5	46,8	0,05	197	7,82	52,3	0,07	35,44	0,017	6,15	26,10	2,31	3,96	0,119	0,171	0,129
Mediana	66,9	33,5	0,04	199	7,78	41,3	0,05	29,55	0,011	4,71	19,60	2,31	1,53	0,121	0,159	0,106
Somatório	-	702,3	0,72	-	-	785,1	0,28	531,57	0,068	92,29	391,50	2,31	19,82	1,778	2,571	1,929

Fonte: O autor

Tabela 2.24 - Classificações das soluções da amostra São José obtidas em Coluna de Lixiviação quanto ao risco de salinização, teor de STD e Nomenclatura, segundo o Diagrama de Piper (1944).

Solução	Risco de Salinização	Classificação STD	Classificação Piper (1944)
CSJ1	C2-S1 (médio)	Doce	Cálcica sulfatada
CSJ2 e CSJ3	C1-S1 (baixo)	Doce	Cálcica sulfatada
CSJ4 a CSJ15	C0-S1 (nulo)	Doce	Cálcica sulfatada

Fonte: O autor

As concentrações de SO_4^{2-} ($155,3 \text{ mg.L}^{-1}$) e Ca^{2+} ($83,8 \text{ mg.L}^{-1}$) explicam o risco médio de salinização, encontrado para CSJ1. As soluções CSJ2 e CSJ3 apresentam risco baixo de salinização (13,3% dos lixiviados), com teores de SO_4^{2-} ($80,8$ e $75,2 \text{ mg.L}^{-1}$) e Ca^{2+} ($30,7$ e $30,3 \text{ mg.L}^{-1}$), respectivamente. Todas soluções são classificadas como S1, pois possuem baixas concentrações de sódio. A concentração de sódio determinada na rocha é de 0,01 % de Na_2O . O risco de salinização nulo, das soluções CSJ4 a CSJ15, é justificado pelos valores baixos de condutividade elétrica ($80,7$ a $56,7 \mu\text{mohs/cm}$), à 25° C .

A Tabela 2.25 mostra as principais espécies presentes nas soluções São José, utilizando os dados de atividade, gerados pelo programa Phreeqc (PARKHURST e APPELO, 1999).

Tabela 2.25 - Especiações das soluções da amostra São José, lixiviada em coluna.

Solução	C (4)	Ca	F	Fe (3)	K	Mg	Na	S (6)
CSJ1	HCO_3^-	Ca^{2+}	F^-	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	K^+	Mg^{2+}	Na^+	SO_4^{2-} e CaSO_4
CSJ2 a CSJ15	HCO_3^-	Ca^{2+}	F^-	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	K^+	Mg^{2+}	Na^+	SO_4^{2-}

Fonte: O autor

As espécies químicas principais são: HCO_3^- (C), Ca^{2+} (Ca), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Fe), K^+ (K), Mg^+ (Mg), Na^+ (Na), SO_4^{2-} (S6), para todas as soluções. A solução CSJ1 inclui o CaSO_4 , na mesma ordem de magnitude que o SO_4^{2-} , para caracterizar o S(6).

A Tabela 2.26 expõe os valores dos Índices de Saturação obtidos para os possíveis minerais presentes nas soluções São José.

Tabela 2.26 - Índices de Saturação dos minerais definidos para as soluções São José, segundo o programa Phreeqc (PARKHURST e APPELO, 1999).

Solução	Fe(OH) ₃	Goetita FeOOH	Hematita Fe ₂ O ₃	Calcita CaCO ₃	Aragonita CaCO ₃	Dolomita CaMg(CO ₃) ₂	Gipsita CaSO ₄ .2H ₂ O	Anidrita CaSO ₄	Fluorita CaF ₂
CSJ1	0,92	6,76	15,52	0,62	-0,48	0,94	-1,37	-1,60	-2,55
CSJ2	0,94	6,78	15,55	-0,22	-0,37	-0,75	-1,84	-2,07	-3,50
CSJ3	0,93	6,77	15,54	-0,57	-0,71	-1,45	-1,96	-2,18	-4,33
CSJ4	0,97	6,81	15,61	-0,66	-0,81	-1,64	-2,01	-2,23	-4,73
CSJ5	1,03	6,85	15,70	-0,78	-0,93	-1,88	-2,13	-2,36	Nd
CSJ6	0,98	6,79	15,58	-0,80	-0,95	-1,91	-2,19	-2,42	Nd
CSJ7	1,02	6,80	15,60	-0,87	-1,01	-2,05	-2,25	-2,48	Nd
CSJ8	0,97	6,80	15,60	-0,86	-1,01	-2,02	-2,34	-2,56	Nd
CSJ9	0,95	6,78	15,56	-0,89	-1,03	-2,07	-2,42	-2,65	Nd
CSJ10	1,47	7,32	15,63	-0,80	-0,94	-1,88	-2,46	-2,69	Nd
CSJ11	1,01	6,81	15,61	-0,86	-1,01	-2,02	-2,51	-2,75	Nd
CSJ12	0,96	6,78	15,56	-1,21	-0,96	-2,22	-2,52	-2,75	Nd
CSJ13	1,03	6,81	15,61	-1,00	-1,15	-2,31	-2,58	-2,81	Nd
CSJ14	1,03	6,81	15,61	-1,07	-1,21	-2,44	-2,60	-2,83	Nd
CSJ15	1,01	6,79	15,58	-1,15	-1,30	-2,60	-2,61	-2,84	Nd

Nd - Não detectado

Fonte: O autor

O teor total de ferro encontrado na rocha foi de 1,01 %, na forma de Fe₂O₃. Os valores de IS>0,5 para Fe(OH)₃, FeOOH e Fe₂O₃, indicam a tendência, preferencial, da precipitação do ferro como óxido férrico. Calcita e dolomita apresentam supersaturação em relação à solução lixiviada CSJ1, em 6,7%, das soluções.

Atingem a saturação os minerais calcita, na solução CSJ2, e aragonita, nas lixiviações CSJ1 e CSJ2. Os demais SI indicam que os minerais estão insaturados no meio reacional.

A amostra São José permitiu a extração de Na, na primeira, F⁻, até quarta e K, até a quinta semanas. Os outros elementos sofrem decréscimo em suas concentrações, após a quinta semana, mas continuam sendo extraídos, fato ratificado pelos valores encontrados no STD, CE e Sal. No entanto, é possível observar uma maior estabilidade a partir da décima semana.

Em relação à potabilidade, todas as soluções da amostra São José excedem, para o Pb²⁺ (0,252 a 0,135 mg.L⁻¹), os limites estabelecidos pela Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde. Na solução CSJ1, o teor de cálcio ultrapassa o limite de referência com uma concentração de 83,8 mg.L⁻¹.

2.3.2.4 *Palmeiras*

Os resultados dos parâmetros químicos e físico-químicos obtidos na coluna de lixiviação Palmeiras, estão disponibilizados na Tabela 2.27.

Os lixiviados apresentam resultados inferiores aos limites de quantificação para cloreto (< 1 mg.L⁻¹), sulfeto (< 0,1 mg.L⁻¹) e nitrato (< 0,1 mg.L⁻¹) e cobre (< 0,005 mg.L⁻¹).

Conforme o programa QraliGraf (MÖBUS, 2014), apenas a solução a CP1 não atende ao balanço iônico N° 1. Desta forma, 93,33 % das soluções são aceitas pelo B.I. N° 1 e 100 % ao B.I. N° 2.

A Tabela 2.28 apresenta a classificação das soluções Palmeiras, quanto ao risco de salinização, teor de sólidos totais dissolvidos e o Diagrama Piper (1944).

Tabela 2.27 – Resultados analíticos das soluções geradas por lixiviação, em coluna, da amostra Palmeiras. Os dados de SO_4^{2-} , F^- , HCO_3^- , alcalinidade total, cátions e STD são expressos em mg.L^{-1} . Os dados de salinidade, CE, e ORP são expressos em $\mu\text{g.L}^{-1}$, $\mu\text{S.cm}^{-1}$ e mV, respectivamente.

Solução	CE	STD	Sal	ORP	pH	SO_4^{2-}	F^-	HCO_3^-	CO_3^{2-}	Fe^{3+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	K^+	Ba^{2+}
CP1	254,0	127,0	0,13	180	8,11	171,6	0,49	52,58	2,50	< 0,01	13,4	72,7	4,35	2,88	0,013
CP2	112,0	56,0	0,06	189	7,96	78,1	0,24	37,31	2,50	< 0,01	5,84	34,8	0,923	1,46	< 0,01
CP3	93,9	47,0	0,05	194	7,86	56,9	0,11	32,05	3,00	< 0,01	4,54	29,7	< 0,5	0,937	< 0,01
CP4	83,3	41,7	0,04	193	7,88	50,8	0,08	30,3	2,50	< 0,01	4,28	28,4	< 0,5	0,713	< 0,01
CP5	75,0	37,5	0,04	193	7,87	47,7	0,06	28,8	2,50	< 0,01	3,81	26,1	< 0,5	0,595	< 0,01
CP6	77,4	38,7	0,04	194	7,87	45,1	0,03	30,28	2,42	< 0,01	3,53	25,2	< 0,5	0,511	< 0,01
CP7	70,6	35,3	0,04	195	7,84	40,9	0,06	24,22	2,42	< 0,01	3,21	23,4	< 0,5	0,542	< 0,01
CP8	68,5	34,3	0,04	195	7,85	38,7	0,04	24,22	2,42	< 0,01	3,14	23,1	< 0,5	< 0,5	< 0,01
CP9	65,5	32,8	0,03	196	7,82	34,1	0,03	23,98	2,42	< 0,01	3,02	22,8	< 0,5	< 0,5	< 0,01
CP10	66,3	33,2	0,03	195	7,85	34,6	0,00	24,7	2,42	< 0,01	3,25	24,4	< 0,5	< 0,5	< 0,01
CP11	63,4	31,7	0,03	198	7,79	33,4	0,01	23,25	2,42	0,0104	2,97	22,2	< 0,5	< 0,5	< 0,01
CP12	63,0	31,5	0,03	196	7,82	32,5	0,00	23,25	2,42	< 0,01	3,00	23,1	< 0,5	< 0,5	< 0,01
CP13	62,1	31,1	0,03	194	7,85	29,8	0,00	23,01	2,42	< 0,01	2,86	21,7	< 0,5	< 0,5	< 0,01
CP14	62,6	31,3	0,03	198	7,80	30,2	0,00	21,8	2,42	< 0,01	2,94	22,6	< 0,5	< 0,5	< 0,01
CP15	65,2	32,6	0,03	199	7,77	30,2	0,00	21,8	2,42	< 0,01	2,88	23	< 0,5	< 0,5	< 0,01
Mínimo	62,1	31,1	0,03	180	7,77	29,8	0,00	21,80	2,42	0,010	2,86	21,70	0,92	0,51	0,013
Máximo	254,0	127,0	0,13	199	8,11	171,6	0,49	52,58	3,00	0,010	13,40	72,70	4,35	2,88	0,013
Média	85,5	42,8	0,04	194	7,86	50,3	0,08	28,10	2,48	0,010	4,18	28,21	2,64	1,09	0,013
Mediana	68,5	34,3	0,04	195	7,85	38,7	0,03	24,22	2,42	0,010	3,21	23,40	2,64	0,71	0,013
Somatório	-	641,7	0,65	-	-	754,6	1,15	421,55	37,24	0,010	62,67	423,20	5,27	7,64	0,013

Fonte: O autor

Tabela 2.28 – Classificações das soluções da amostra Palmeiras obtidas em Coluna de Lixiviação quanto ao risco de salinização, teor de STD e nomenclatura, segundo o Diagrama de Piper (1944).

Solução	Risco de Salinização	Classificação STD	Classificação Piper (1944)
CP1	C2-S1 (médio)	Doce	Cálcica sulfatada
CP2	C1-S1 (baixo)	Doce	Cálcica sulfatada
CP3 a CP15	C0-S1 (nulo)	Doce	Cálcica sulfatada

Fonte: o autor

Os lixiviados da amostra Palmeiras são classificados como água cálcica sulfatada e água doce.

As concentrações de SO_4^{2-} ($171,6 \text{ mg.L}^{-1}$) e Ca^{2+} ($72,7 \text{ mg.L}^{-1}$) explicam o risco médio de salinização encontrado na lixiviação CP1. A solução CP2 apresentou um risco baixo de salinização, devido aos teores menores de Ca^{2+} ($34,8 \text{ mg.L}^{-1}$) e SO_4^{2-} ($78,1 \text{ mg.L}^{-1}$). Todas as soluções foram classificadas como S1, pois a rocha Palmeiras tem baixa concentração de sódio, 0,49 % de Na_2O . O risco de salinização nulo das soluções CP3 a CP15 é justificado pelos baixos valores de condutividade obtidos ($83,3$ a $62,1 \mu\text{mohs/cm}$), à 25°C .

A especiação da amostra Palmeiras caracterizou o HCO_3^- (C4), Ca^{2+} (Ca), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Fe3), K^+ (K), Mg^+ (Mg), Na^+ (Na), SO_4^{2-} (S6) como as principais espécies.

A Tabela 2.29 expõe os valores dos Índices de Saturação obtidos para os possíveis minerais presentes nas soluções da amostra Palmeiras, segundo o programa Phreeqc (PARKHURST e APPELO, 1999).

A concentração total de ferro na amostra Palmeiras foi quantificada em 1,94% de Fe_2O_3 . Os índices de saturação superiores a 0,5, para $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeOOH e Fe_2O_3 , indicam uma tendência de precipitação do ferro, preferencialmente, como óxido férrico.

Calcita, aragonita e dolomita estão em equilíbrio em 13,3%, 13,3% e 6,7% das soluções. Os demais minerais não apresentam tendência à precipitação.

O processo de lixiviação da amostra Palmeiras permite a extração de Ba^{2+} , até a primeira, Na^+ , até a segunda, F^- , até a quarta e K^+ , até a sétima semanas. Os outros elementos sofrem decréscimo, em suas concentrações, após a sétima semana, mas continuaram sendo extraídos, fato corroborado pelos parâmetros STD, CE e Sal.

Tabela 2.29 - Índices de Saturação dos minerais definidos para as soluções da amostra Palmeiras, lixiviada em coluna.

Solução	$Fe(OH)_3$	Goetita	Hematita	Calcita	Aragonita	Dolomita	Gipsita	Anidrita	Fluorita
		$FeOOH$	Fe_2O_3	$CaCO_3$	$CaCO_3$	$CaMg(CO_3)_2$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$CaSO_4$	CaF_2
CP1	0,94	6,78	15,56	0,15	0,01	-0,11	-1,36	-1,59	-1,62
CP2	0,94	6,78	15,56	-0,38	-0,52	-1,21	-1,89	-2,11	-2,47
CP3	0,97	6,79	15,58	-0,60	-0,74	-1,69	-2,06	-2,29	-3,18
CP4	0,94	6,78	15,56	-0,61	-0,75	-1,71	-2,12	-2,34	-3,47
CP5	0,96	6,79	15,57	-0,68	-0,82	-1,87	-2,17	-2,40	-3,75
CP6	1,00	6,80	15,60	-0,67	-0,82	-1,88	-2,20	-2,43	-4,35
CP7	1,01	6,81	15,61	-0,83	-0,97	-2,21	-2,27	-2,50	-3,77
CP8	0,95	6,78	15,56	-0,81	-0,95	-2,16	-2,29	-2,52	-4,14
CP9	0,94	6,78	15,56	-0,84	-0,99	-2,24	-2,35	-2,57	-4,39
CP10	0,92	6,77	15,54	-0,77	-0,91	-2,07	-2,32	-2,54	Nd
CP11	1,03	6,82	15,64	-0,91	-1,06	-2,39	-2,36	-2,59	-5,34
CP12	1,01	6,80	15,60	-0,86	-1,01	-2,30	-2,36	-2,59	Nd
CP13	1,02	6,81	15,61	-0,86	-1,01	-2,29	-2,42	-2,65	Nd
CP14	1,04	6,82	15,62	-0,92	-1,07	-2,43	-2,40	-2,63	Nd
CP15	0,99	6,79	15,58	-0,94	-1,08	-2,46	-2,39	-2,62	Nd

Fonte: O autor

As soluções Palmeiras apresentam a presença de carbonato, devido aos altos valores de pH mensurados.

Em relação à potabilidade, as concentrações de todas as espécies químicas estão dentro dos valores referendados pela Portaria no. 2.914/2011 do Ministério da Saúde e pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011).

As tabelas utilizadas para avaliar os Índices de Saturação, indicam que as rochas com menor interação com a água foram Melancias e Segredo. Este comportamento é concordante com o método Reatores Fechados e está relacionado aos menores teores de silicatos presentes em suas assembleias mineralógicas.

2.3.2.5 Coletânea de Resultados obtidos para as Colunas de Lixiviação

A Tabela 2.30 apresenta a classificação, quanto aos teores de sólidos totais dissolvidos, e denominação, em relação ao Diagrama Piper (1944), das lixiviações, em coluna, para as rochas Melancias, Segredo, São José e Palmeiras.

Tabela 2.30 – Coletânea de resultados: Classificações das soluções M, S, SJ e P quanto ao teor de STD (doce, salobra e salgada) e denominação, segundo o Diagrama de Piper (1944). Os valores estão expressos em percentagens (%).

CLASSIFICAÇÕES	M	S	SJ	P
Doce	93,3	86,7	100	100
Salobra	6,7	13,3	-	-
Salgada	-	-	-	-
Cálcica Sulfatada (Piper)	100	100	100	100

Fonte: O autor

A Tabela 2.31 apresenta as principais espécies presentes nas soluções lixiviadas, em coluna, das rochas Melancias, Segredo, São José e Palmeiras, segundo o programa Phreeqc (PARKHURST e APPELO, 1999). Os valores em parênteses indicam as percentagens das amostras, cujas espécies Ca, Mg e S(6) que também foram especiadas como sulfatos.

Tabela 2.31 – Coletânea de resultados: Especiação das soluções M, S, SJ e P, lixiviadas em colunas, segundo o programa Phreeqc (PARKHURST e APPELO, 1999). Valores expressos em percentagem.

Solução	C (4)	Ca	F	Fe (3)	K	Mg	Na	S (6)
M	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺ CaSO ₄ (33,3)	F ⁻	Fe(OH) ₃	K ⁺	Mg ²⁺ MgSO ₄ (13,3)	Na ⁺	SO ₄ ²⁻ CaSO ₄ (40)
S	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺ CaSO ₄ (40)	F ⁻	Fe(OH) ₃	K ⁺	Mg ²⁺ MgSO ₄ (26,7)	Na ⁺	SO ₄ ²⁻ CaSO ₄ (60)
SJ	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	F ⁻	Fe(OH) ₃	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻ CaSO ₄ (6,7)
P	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	F ⁻	Fe(OH) ₃	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻

Fonte: O autor

A Tabela 2.32 apresenta os minerais saturados (S) e supersaturados (SS) das soluções lixiviadas, em coluna, das rochas Melancias, Segredo, São José e Palmeiras, segundo o programa Phreeqc (PARKHURST e APPELO, 1999).

Tabela 2.32 – Coletânea de resultados: Minerais que se apresentam saturados (S) e supersaturados (SS) nas soluções lixiviadas, em colunas, das rochas M, S, SJ e P. Os valores estão expressos em porcentagem.

Amostra	Fe(OH) ₃	Goetita	Hematita	Calcita	Aragonita	Dolomita	Gipsita	Anidrita	Fluorita
		FeOOH	Fe ₂ O ₃	CaCO ₃	CaCO ₃	CaMg(CO ₃) ₂	CaSO ₄ .2H ₂ O	CaSO ₄	CaF ₂
M	SS - 100	SS - 100	SS - 100	S - 73,3 SS - 6,7	S - 60 SS - 6,7	S - 13,3 SS - 6,7	-	-	-
S	SS - 100	SS - 100	SS - 100	S - 93,3 SS - 6,7	S - 93,3	S - 33,3	S - 13,3	S - 6,7	S - 13,3
SJ	SS - 100	SS - 100	SS - 100	S - 6,7 SS - 6,7	S - 13,3	SS - 6,7	-	-	-
P	SS - 100	SS - 100	SS - 100	S - 13,3	S - 13,3	S - 6,7	-	-	-

Fonte: O autor

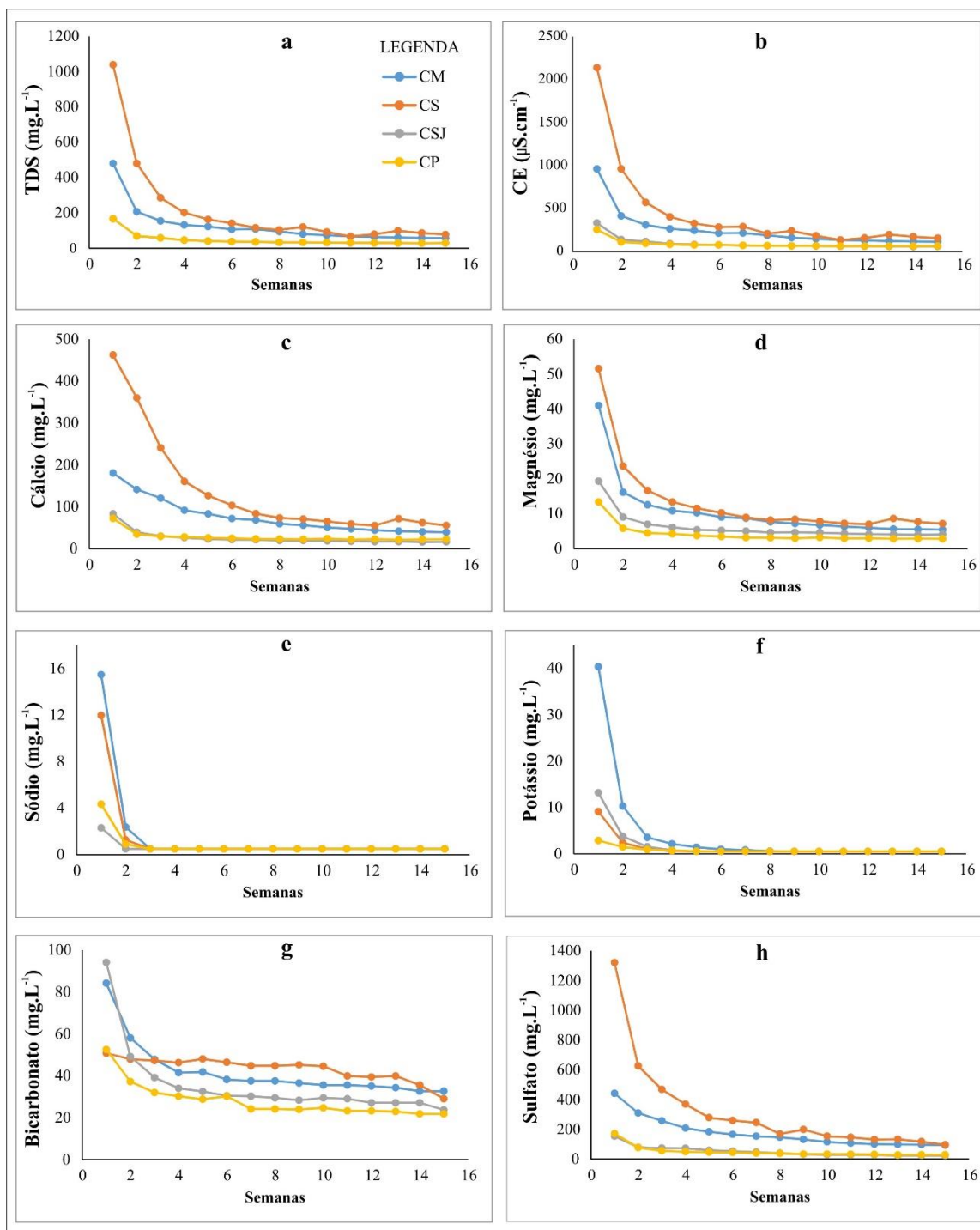
Gráficos de dispersão exibem a evolução de cada espécie química e parâmetros físico-químicos analisados, por semana, apresentados nas Figuras 2.12 e 2.13.

Observa-se que a extração dos cátions e ânions é mais intensa nas primeiras semanas, para a maioria das variáveis. Este fato é refletido pelo comportamento do STD e CE estabelecidos na Figura 2.12, Gráficos a e b). Evoluções diferentes são observadas, para o bicarbonato, bário e ORP. A interação água/rocha, para as rochas mais ricas em carbonato (Segredo e São José), permite a formação de bicarbonato, que se mantém em concentrações mais constantes, durante todo o processo de lixiviação. As amostras Palmeiras e São José, que apresentam altos teores de silicato, fornecem as menores concentrações de bicarbonato (Figura 2.12, Gráfico g).

Na Figura 2.13, nos gráficos e e f, observa-se o comportamento inverso entre os íons Ba²⁺ e SO₄²⁻. À medida que, o sulfato é eliminado, por lixiviação, há um aumento da solubilidade da barita.

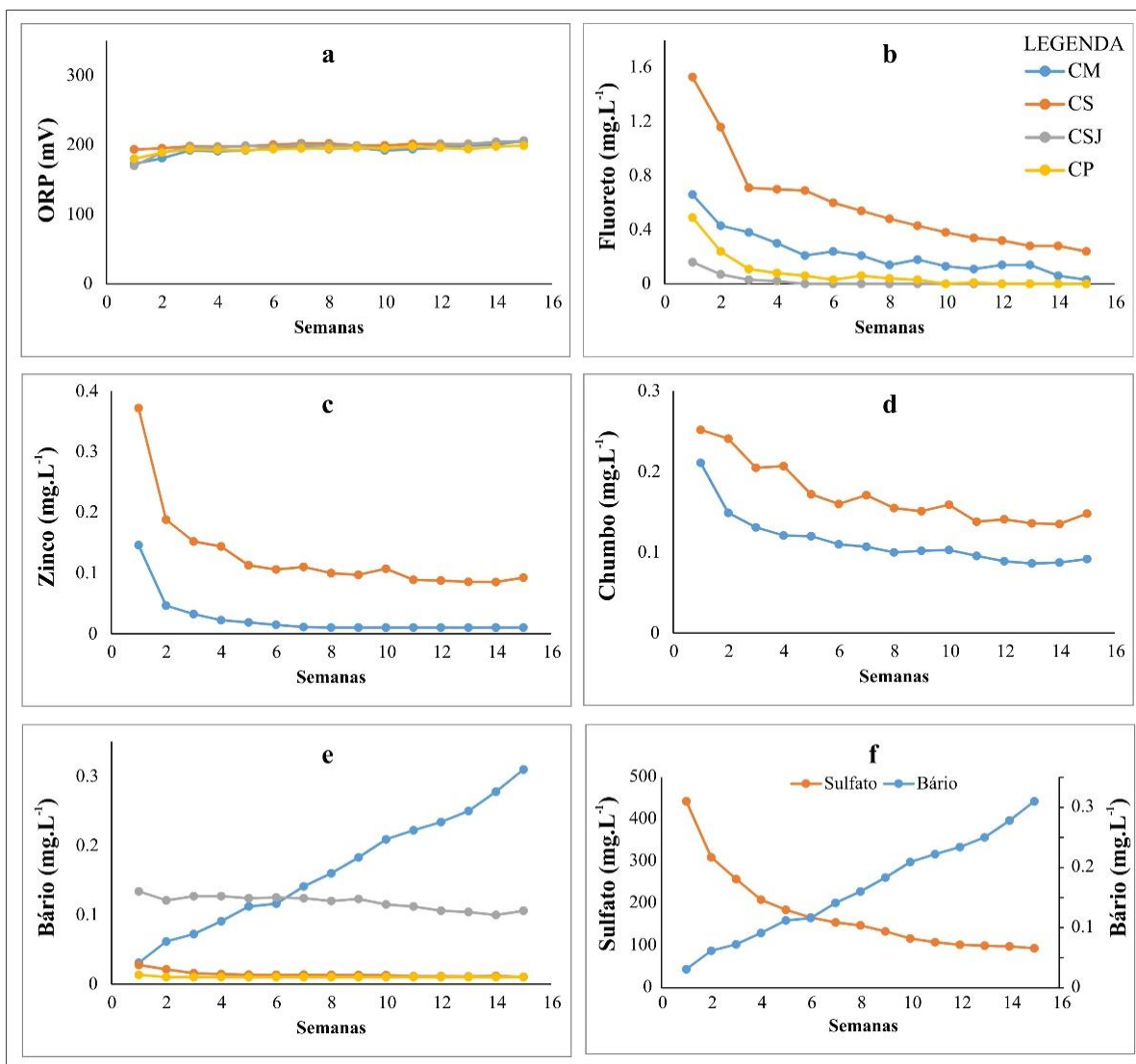
Nos processos experimentais, a variação de ORP, em todas as soluções, foi pequena e crescente, sendo que, as soluções das rochas Melancias e São José, mais mineralizadas em zinco e chumbo, apresentam as maiores variações (170 a 206 mV).

Figura 2.12 – Evolução dos parâmetros STD, CE, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- e SO_4^{2-} nas lixiviações das rochas Melancias, Segredo, São José e Palmeiras, em um período de quinze semanas.



Fonte: O autor

Figura 2.13 - Evolução dos parâmetros ORP, F^- , Pb^{2+} e Zn^{2+} nas lixiviações das rochas Melancias, Segredo, São José e Palmeiras, em um período de quinze semanas.



Fonte: O autor

Na amostra São José, o sódio e o potássio, apresentam comportamentos diferentes, sendo lixiviados até a segunda e a quinta semanas, respectivamente (Figura 2.12, Gráficos e e f), mesmo possuindo concentrações semelhantes nas rochas originais (0,01% de Na_2O e 0,04% de K_2O). Fato explicado pela maior mobilidade do sódio, assim como, formação de compostos mais solúveis. Da mesma forma, é possível perceber esse

comportamento, entre os elementos magnésio e cálcio. O magnésio é lixiviado mais rapidamente por gerar compostos mais solúveis (Figura 2.12, Gráficos c e d) (SANTOS, 2008).

2.3.2.6 Concentrações das Espécies Lixiviadas por Área Superficial

A área superficial representada, por cada coluna, foi calculada em função do peso da amostra (g), do tamanho das partículas (m), peso médio do fragmento (g) e do número de fragmentos que a preenchia. O peso total da rocha e o peso médio da partícula, foram calculados através da contagem manual do número de partículas, em 100 g de amostra. Assim sendo, permitiram definir o número de partículas em cada coluna.

Dois cálculos de área foram realizados (mínima e máxima), em função dos diâmetros das peneiras utilizadas (4,00 mm ou 5 mesh e 9,51 mm ou 3/8 mesh). Considerou-se que os fragmentos da rocha eram esféricos. A área da esfera é dada por $4x\pi r^2$, desta forma 0,0000502556 mm e 0,000284127 foram os valores obtidos para as esferas de diâmetros de 4,00 e 9,51, respectivamente, em m².

Vale a pena citar, que esses cálculos são aproximações, pois os fragmentos, considerados como esferas, abrangem uma área menor do que a real. Desta forma, se optou o resultado das maiores áreas calculadas para as amostras, uma vez que se aproximam mais da área real.

A maior área representada foi Palmeiras e está relacionada a sua maior fragmentação no processo de britagem. Esse fato é explicado pela maior presença de silicatos. A Tabela 2.33 apresenta as áreas mínima e máxima, em m², para cada amostra lixiviada em coluna.

Tabela 2.33– Áreas superficiais mínima e máxima das amostras submetidas às lixiviações em colunas. Fragmentos (Frag.)

Amostra	m _t (g)	m _{frag.} (g)	Nº de frag.	A mín. (m ²)	A máx. (m ²)
M	2003	0,5497	3644	0,18	1,04
S	1574	0,5378	2927	0,15	0,83
SJ	1758	0,5051	3481	0,17	0,99
P	1500	0,2778	5400	0,27	1,53

Fonte: O autor

A Tabela 2.34 apresenta as concentrações das espécies extraídas para o meio aquoso, em mg.L^{-1} , em função da área superficial de cada amostra lixiviada. Duas áreas foram consideradas: (a) somatório das áreas superficiais dos fragmentos de rocha lixiviados (área máxima calculada acima) e (b) 1 m^2 . As concentrações das espécies difundidas para o meio aquoso foram recalculadas para uma área padrão de 1 m^2 , visando a comparação das concentrações das espécies extraídas por amostra na mesma dimensão de área.

Tabela 2.34 – Concentrações das espécies difundidas para o meio aquoso, em função da área superficial da rocha, após a lixiviação das amostras Melancias, Segredo, São José e Palmeiras, em coluna, por quinze semanas. As concentrações estão expressas em mg.L^{-1} .

Espécie	Melancias		Segredo		São José		Palmeiras	
	1,04 m^2	1 m^2	0,83 m^2	1 m^2	0,99 m^2	1 m^2	1,53 m^2	1 m^2
SO_4^{2-}	2630,7	2529,5	4731,2	5700,2	785,1	793,0	754,6	493,2
HCO_3^-	629,6	605,38	650,54	783,78	531,57	536,94	421,55	275,52
F^-	3,36	3,23	8,68	10,46	0,28	0,28	1,15	0,75
Ca^{2+}	1142,2	1098,27	2056,7	2477,95	391,5	395,45	423,2	276,60
Mg^{2+}	159,74	153,60	198,69	239,39	92,29	93,22	62,67	40,96
K^+	60,82	58,48	13,73	16,54	19,82	20,02	7,64	4,99
Na^+	17,88	17,19	13,27	15,99	2,31	2,33	5,27	3,44
Zn^{2+}	0,304	0,29	-	-	1,929	1,948	-	-
Pb^{2+}	1,704	1,638	-	-	2,571	2,597	-	-
Ba^{2+}	2,47	2,375	0,324	0,390	1,778	1,796	0,013	0,009

Fonte: O autor

Após o período de lixiviação, as rochas foram expostas ao ar, por um período de sessenta dias e recolocadas para suas respectivas colunas. O processo de lixiviação por mais duas semanas, nas mesmas condições anteriores, não permitiu a extração de Fe^{3+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} em concentrações mais elevadas às liberadas no equilíbrio químico anterior. Desta forma, este período de exposição não foi suficiente para novos processos de oxidação de minerais. Os resultados estão na Tabela 12 do Apêndice 7.

2.3.2.7 Tratamento Estatístico

Os dados obtidos foram avaliados como não paramétricos, pelo Teste de Shapiro-Wilks, utilizando o software BioEstat 5.0. As análises de agrupamento e fatorial, dos dados obtidos para a lixiviação em colunas, foram realizadas utilizando o software Statistica 10.

2.3.2.7.1 Análise Fatorial

A Tabela 2.35 exibe as cargas fatoriais obtidas para as soluções geradas pelas rochas pesquisadas e lixiviadas em colunas. A rotação Varimax normalizada dos fatores foi aplicada para maximizar a variância dos dados.

Tabela 2.35. Cargas fatoriais e variância explicada para os dois fatores, analisados com rotação Varimax normalizada, para as rochas Melancias, Segredo, São José e Palmeiras, lixiviadas em colunas.

Variável	MELANCIAS		SEGREDO		SÃO JOSÉ		PALMEIRAS	
	F 1	F 2	F 1	F 2	F 1	F 2	F 1	F 2
STD	-0,99	-0,11	-0,98	-0,02	-0,99	0,07	-0,99	0,06
pH	-0,93	0,20	-0,91	-0,03	-0,96	-0,08	-0,97	-0,05
ORP	0,93	-0,21	0,89	0,01	0,96	-0,10	0,97	0,05
SO ₄ ²⁻	-0,98	0,17	-0,99	-0,03	-0,97	0,05	-1,00	0,03
F ⁻	-0,96	0,22	-0,97	0,03	-0,98	-0,11	-0,99	-0,02
HCO ₃ ⁻	-0,99	-0,03	-0,70	0,10	-0,99	-0,06	-0,97	-0,10
CO ₃ ²⁻	-	-	-	-	-	-	-0,22	-0,76
Mg ²⁺	-0,98	-0,17	-0,97	-0,04	-0,99	0,06	-1,00	0,06
Ca ²⁺	-0,95	0,26	-0,96	0,01	-1,00	-0,06	-0,99	0,07
Na ⁺	-0,92	-0,40	-0,88	-0,10	-0,92	0,15	-0,97	0,20
K ⁺	-0,96	-0,29	-0,94	-0,07	-0,98	-0,12	-0,97	-0,12
Pb ²⁺	-0,99	0,05	-	-	-0,87	-0,15	-	-
Zn ²⁺	-0,98	-0,15	-	-	-1,00	-0,01	-	-
Fe ³⁺	-0,87	-0,47	0,17	-0,98	0,12	-0,93	0,17	0,65
Ba ²⁺	0,78	-0,58	0,00	-1,00	-0,60	-0,37	-0,93	0,23
Autovalor	12,52	1,09	8,54	1,99	10,78	1,08	10,55	1,14
Variância total (%)	89,45	7,76	71,17	10,53	82,97	8,32	81,15	8,78
Variância acumulada (%)	89,45	97,20	71,17	87,75	82,97	91,29	81,15	89,93

Fonte: O autor

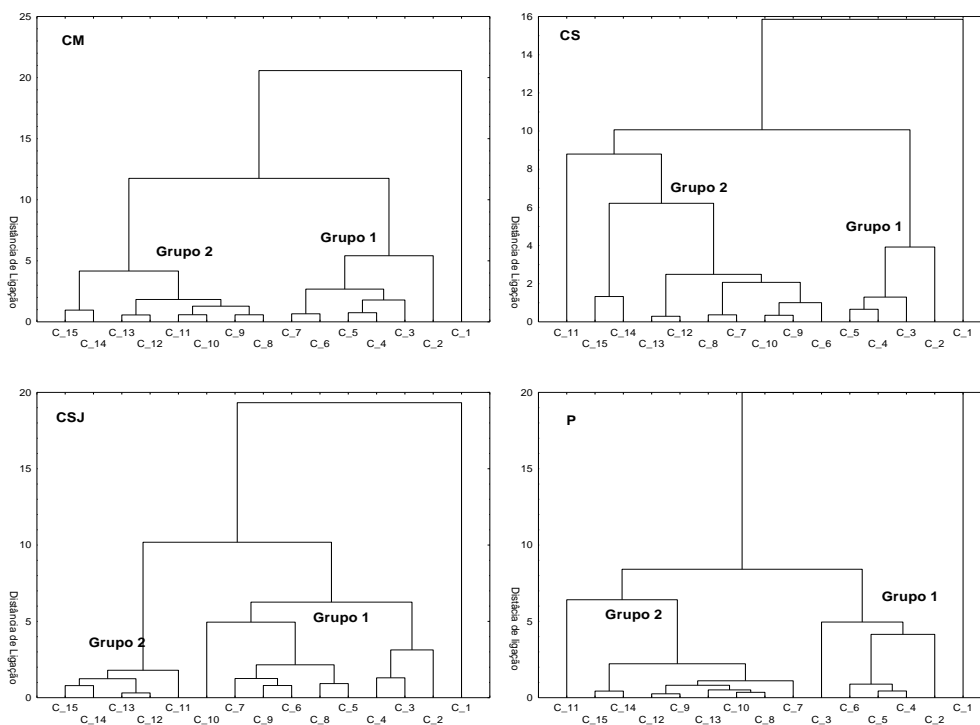
No processo de lixiviação em colunas, o Fator 1 engloba a maioria das variáveis hidrogeoquímicas analisadas. Este, responsável por gerar a maior parte da variabilidade dentro de um conjunto de dados. O Fator 1 exibe variâncias acumuladas que variam de 71,17 a 82,97%. Este fato, encontra-se concordante com os gráficos de dispersão apresentados nas Figuras 2.12 e 2.13, onde os elementos foram lixiviados em conjunto.

A lixiviação do ferro só foi considerada significativa na amostra Melancias, porém este resultado está associado a uma maior incerteza, devido à carência de dados, pois ferro só foi extraído na primeira solução. A presença de Ba^{2+} nos Fatores 1 e 2 está relacionada às diferentes origens (barita e feldspatos alcalinos, ricos em bário).

2.3.2.7.2 Análises de Agrupamentos

A Figura 2.14 apresenta os dendrogramas obtidos para as amostras Melancias, Segredo, São José e Palmeiras, considerando as quinze semanas de lixiviação (quinze casos).

Figura 2.14 - Dendrogramas para as lixiviações em colunas das rochas Melancias, Segredo, São José e Palmeiras.



Fonte: O autor

Nos dendrogramas apresentados (Figura 2.14) observa-se que há um comportamento diferenciado para a primeira lixiviação (C1). Esta, encontra-se isolada, por isso, é considerada como a principal lixiviação, pois permite a extração das espécies em maiores concentrações.

Uma linha de corte, a uma distância euclidiana de 9, permite a formação de dois grupos.

O Grupo 1 é composto de duas a sete semanas, onde cada semana representa uma lixiviação (caso). A exceção se dá, para a amostra São José, que apresenta um período de até dez semanas, para estabilização da extração das espécies químicas. Este maior período está relacionado a uma maior complexidade da assembleia mineral, presente em São José.

O Grupo 2, formado da sexta à décima quinta semana, extraiu os elementos de maiores concentrações e de menores mobilidades. As amostras Palmeiras e Segredo, basicamente, compostas por carbonatos, estabilizaram primeiro que as amostras São José e Melancias, com maiores complexidades de suas litologias. Os gráficos de dispersão evidenciam este comportamento (Figuras 2.12 e 2.13) e são concordantes com Silva (2008), que considera os carbonatos puros mais solúveis.

CAPÍTULO 3

COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E OS DADOS DE CAMPO

A composição das águas subterrâneas é, principalmente, controlada por mecanismos de dissolução de rochas. No entanto, muitos outros fatores interferem, tais como: clima, composição da água de recarga, tempo de contato água/ meio físico, litologias atravessadas, além da contaminação causada pelo homem (SANTOS, 2008). Esta pesquisa envolve apenas o estudo da dissolução, em condições laboratoriais controladas. Desta forma, os dados apresentados não contemplam variáveis como a permeabilidade do meio, evaporação, salinização e influências geradas pelo solo, pela composição da água meteórica ou da água de recarga.

Os dados experimentais foram comparados aos obtidos, em campo, por Gasser (2017), Salles (2017) e Santos (2017), que publicaram artigos na mesma área estudada, da Bacia Sedimentar de Irecê. Os dados de campo são comparados aos obtidos nos Reatores Fechados, uma vez que esta metodologia experimental melhor simula o somatório das recargas no aquífero.

3.1 AVALIAÇÃO DO MODELO UTILIZANDO OS DADOS DE GASSER (2017)

Gasser (2017) coletou 31 amostras em poços tubulares, no município de Cafarnaum, sendo que os dados de três pontos (P.10, P.11 e P.30) não foram aproveitados, por não estarem localizados na área delimitada para este estudo. Os dados analíticos dos poços restantes estão apresentados na Tabela 1 do Anexo 2 e a localização dos pontos amostrados está indicada na Figura 1.3. Estes dados foram comparados aos obtidos na metodologia Reatores Fechados (RF), para a amostra Melancias, que foi coletada no mesmo município.

As amostras de Gasser (2017) foram classificadas como cloretadas (50%), sulfatadas (32,1%) e mistas (17,9%). Em relação aos cátions, foram consideradas cálcicas (82,1%) e mistas (17,9%). Nesta pesquisa, todas as soluções são classificadas como cálcicas sulfatadas. A utilização de água ultrapura, nos processos de lixiviação, aliada a inexistência de minerais de cloro, mostram teores de cloreto inferiores ao limite de quantificação (1 mg.L⁻¹) da metodologia utilizada. Igualmente, as concentrações de sódio foram baixas, 2,68; 2,82 e 19,50 mg.L⁻¹.

Para Gasser, (2017) baseado no teor de STD, suas amostras foram classificadas como águas doces (7,14%), salobras (85,71%) e salgadas (7,14%). Essa pesquisa mostra que a solução RFM24h3:1 foi classificada como doce, pois representa uma drenagem recente, com pouco contato com a rocha. A solução RFMEq3:1 foi classificada como salobra e a solução RFMEq1:3, que corresponde ao nível máximo de saturação nesta pesquisa, foi classificada como salgada.

Gasser (2017) realizou amostragens no início do período chuvoso, em novembro de 2016. A comparação entre os resultados laboratoriais e os de campo foi possível, considerando a amplitude dos valores e suas medianas.

A aplicação do Teste de Shapiro-Wilk (SHAPIRO & WILK, 1965), utilizando o software BioEstat 5.0, constatou que as amostras possuíam uma distribuição não paramétrica ($p < 0,05$). A probabilidade de significância foi, então, calculada pelo Teste de Mann-Whitney para as medianas, através do software Statistica 10.0, onde valores de p superiores a 0,05 correspondem a diferenças não significativas. A Tabela 3.1 apresenta os valores mínimos, máximos, medianas para os dados laboratoriais e de campo e a probabilidade de significância entre as suas medianas.

Observa-se que as medianas obtidas na metodologia RF estão dentro da faixa da amplitude dos valores de Gasser (2017), exceto para SO_4^{2-} , Ca^{2+} e Na^+ . As diferenças encontradas para sulfato e cálcio podem ser justificadas pela presença de gipsita, na amostra Melancias, comprovada na lixiviação em coluna (Tabela 2.11 e Figura 2.23). Entretanto, os valores de p para SO_4^{2-} (0,2204) e Ca^{2+} (0,2204) indicaram que as diferenças não são significativas, pelo Teste de Mann-Whitney.

Tabela 3.1 – Comparação entre os dados obtidos por Gasser (2017) e as soluções geradas pela rocha Melancias, utilizando a metodologia RF. Os valores de ORP e CE estão expressos em mV, $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente. Os demais parâmetros (exceto pH) estão expressos em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Parâmetro	GASSER (2017)			RF _{Melancias}			<i>p</i>
	Min.	Max.	Mediana	Min.	Max.	Mediana	
pH	5,83	8,78	6,93	7,88	8,13	7,95	0,0009
ORP	9	298	187	180	190	186	0,9474
CE	752	2320	1130	119,2	3330,0	1325,0	0,8087
STD	481,0	1490,0	723,0	59,6	1670,0	663,0	0,6756
F ⁻	0,03	2,03	0,40	0,26	0,94	0,94	0,1453
SO ₄ ²⁻	29,75	400,00	92,36	26,7	2300,00	608,1	0,2204
HCO ₃ ⁻	45,00	76,00	67,00	21,80	65,10	58,59	0,0475
Ba ²⁺	0,1000	0,255	0,1000	0,010	0,082	0,013	0,0001
Ca ²⁺	91,00	212,50	117,00	15,10	653,00	245,00	0,2204
Mg ²⁺	33,00	131,00	46,25	2,46	216,00	64,40	0,4936
Na ⁺	5,30	93,50	22,75	1,38	22,10	2,72	0,0093
Zn ²⁺	< 0,01	0,29	0,01	0,013	0,522	0,143	0,0002
K ⁺	2,75	8,95	4,45	2,68	19,50	2,82	0,2567

Fonte: O autor

Os dados de pH e Na⁺ exibem diferenças extremamente significativas ($p = 0,0009$ e $p=0,0093$) e estão relacionadas ao fato da metodologia experimental RF ser realizada em ambiente fechado, com rochas carbonatadas e pobres em sódio.

Gasser (2017) constatou que a alcalinidade total era devida exclusivamente à presença de bicarbonato, da mesma forma dessa pesquisa, porém a diferença entre os valores das medianas $p = 0,0475$ foi significativa.

A comparação entre as medianas mostra-se concordante para ORP, CE e STD e K⁺. Os valores dos potenciais de oxirredução indicam que os resultados experimentais estão na mesma condição do ambiente oxidante encontrado nas amostras de campo analisadas. Gasser (2017), obteve valores de STD superiores ao valor máximo, permitido (VMP) pela Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde ($1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), para nove amostras (32%), com valores para sólidos totais dissolvidos de 1050 a $1890 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. O valor experimental máximo ($1670 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), da solução RFMEq1:3, ($p=0,6756$), está concordante com os resultados obtidos pelo autor.

O oxigênio dissolvido (OD) foi quantificado por Gasser (2017) em 19,06 mg.L⁻¹, na amostra P.27, região onde a amostra Melancias foi coletada (6,76 mg.L⁻¹). Gasser não encontrou Zn²⁺, provavelmente, pela inexistência de sulfetos próximos ao ponto amostrado ou devido à diluição proveniente de áreas de recarga, pois em ambientes oxidantes era de se esperar a presença do Zn²⁺. As medianas obtidas para o Zn²⁺ diferem significativamente ($p=0,0002$), uma vez que a amostra Melancias possui esfalerita (0,77%).

Os demais parâmetros da Tabela 3.1 estão relacionados diretamente à assembleia mineral da amostra Melancias.

A mediana de Ba²⁺ encontrada (0,013 mg.L⁻¹), para a metodologia RF, foi inferior a obtida por Gasser (2017) (0,10 mg.L⁻¹) e foi associada a um valor de $p=0,0001$. A amostra Melancias possui 21,64% de barita, entretanto a presença de gipsita reduziu mais a solubilidade deste mineral, pelo efeito do íon comum (sulfato).

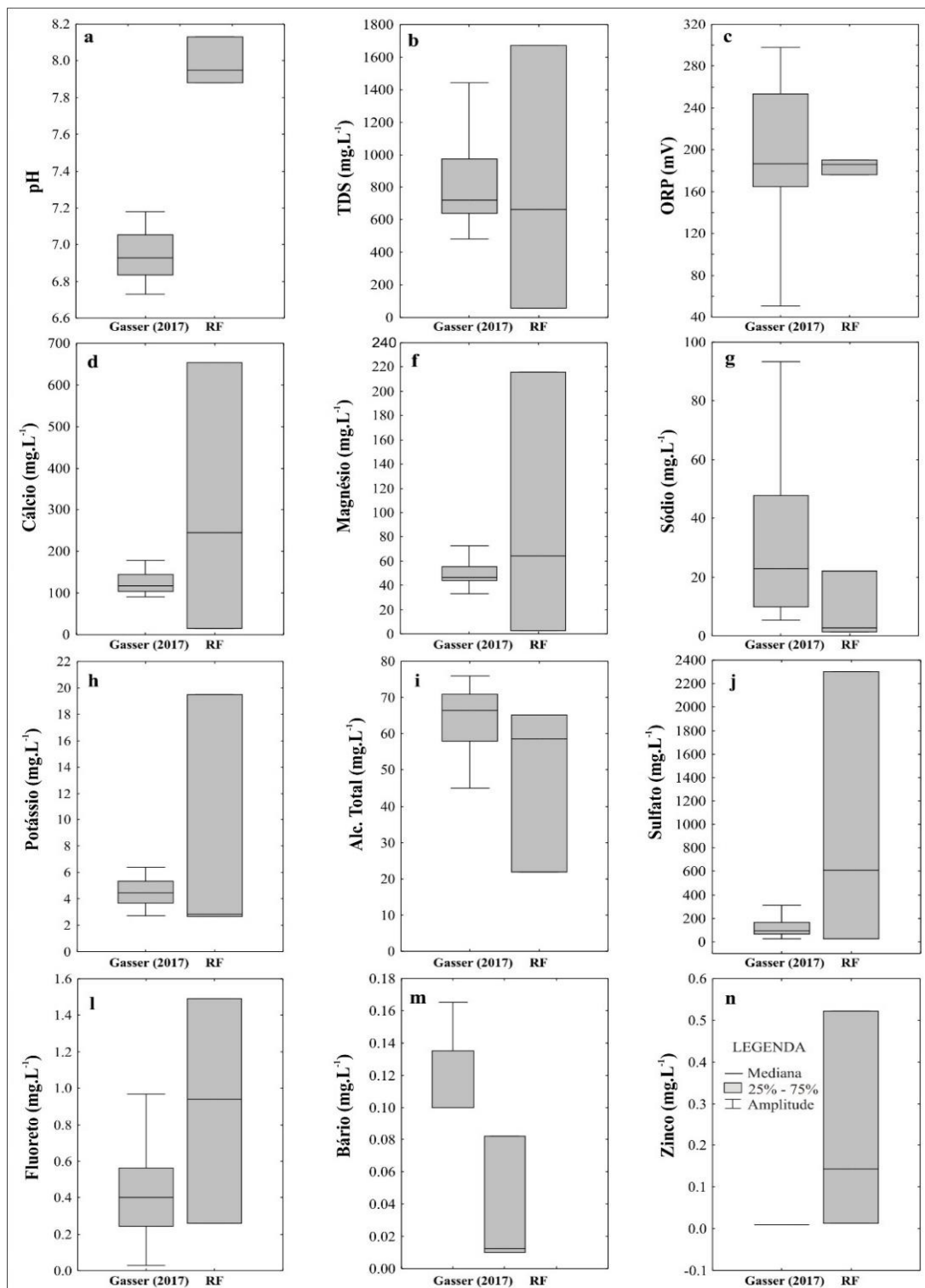
A presença de fluorita, detectada por MEV/EDS, resulta em valores mais altos para fluoreto, mas a concordância entre as médias de F⁻ estão ratificadas pelo valor da probabilidade de significância ($p = 0,1453$).

O valor encontrado mais alto para o magnésio (64,40 mg.L⁻¹) em relação à Gasser (2017), 46,25 mg.L⁻¹, pode estar associado ao teor de dolomita (43,24 %) presente na assembleia mineral da amostra Melancias. Embora, esta diferença não seja considerada significativa pelo teste de Mann-Whitney ($p=0,4936$).

Gasser (2017) encontrou altas concentrações de NO₃⁻ e associou às regiões com alta densidade populacional. Sugere que a presença nitrato é devida à contaminação do aquífero, por efluentes domésticos. Na amostra Melancias não foi detectado nitrato, da mesma forma, que não foram identificados minerais que pudessem fornecer este ânion, para o aquífero.

Os resultados da comparação entre a metodologia RF e os dados de Gasser (2017) estão compilados na Figura 3.1, através da ferramenta Box Plots, realizada utilizando o software Statistica, versão 10.

Figura 3.1 – Box Plots dos dados analíticos de Gasser (2017) e dos resultados obtidos na metodologia RF (Ensaios RF24, RF3:1 e RF1:3) para a rocha Melancias.



Fonte: O autor

3.2 AVALIAÇÃO DO MODELO UTILIZANDO OS DADOS DE SALLES (2017)

Utilizou-se dos dados de vinte e um (21) poços tubulares, disponibilizados por Salles (2017) e situados na área de estudo (Figura 1.3). Este autor coletou amostras de água nos municípios de Iraquara (13), Seabra (3), Souto Soares (4) e Barro Alto (1) (Figura 1.1). Os dados analíticos de Salles (2017) estão apresentados na Tabela 2 do Anexo 2. Os resultados de campo foram comparados aos lixiviados das rochas coletadas nos municípios de Segredo, São José e Palmeiras.

As amostras de Salles (2017) foram classificadas como bicarbonatadas (76%), mistas (14%) e cloretadas (10%), e, em relação aos cátions, constituíram-se, predominantemente, em cálcicas (57%) e mistas (38%). Nesta pesquisa, as soluções foram classificadas como sulfatadas (66,7%) e bicarbonatadas (33,3%) e, consideradas cálcicas (55,5%), magnesianas (22,2%) e mistas (33,3%), em relação aos cátions.

A classificação baseada no teor de sólidos totais dissolvidos permitiu qualificar as amostras de Salles (2017) como águas doces (52,4%), salobras (33,3%) e salgadas (14,3%). Os três tipos de salinidade também foram encontrados nas soluções pesquisadas, sendo que 66,7% consideradas como águas doces, 22,2% de águas salobras e 11,1% de águas salgadas.

A comparação entre os dados obtidos por Salles (2017) e os resultados experimentais foi realizada de duas formas: (a) dados de vinte e um poços são confrontados com os resultados experimentais das amostras S, SJ e P e (b) dados de treze poços, coletados no município de Iraquara, são confrontados aos resultados da amostra São José.

Observa-se que ambos os resultados não possuem uma distribuição normal, mediante a aplicação do teste de Shapiro-Wilk. De forma análoga, à utilizada para Gasser (2017), foram apresentados os valores dos mínimos, máximos, medianas e as probabilidades de significância, entre os dados de campo e os obtidos para as amostras Segredo, São José e Palmeiras (Tabela 3.2). Não foram avaliados os dados para Ba^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} e Zn^{2+} , devido à inexistência de informações em Salles (2017).

Quando comparados com os vinte e um poços, é possível observar que as medianas dos parâmetros analisados, obtidas pela metodologia RF, estão dentro da faixa de concentrações obtidas por Salles (2017), exceto para o pH e F^- . As diferenças entre as

medianas são significativas para SO_4^{2-} ($p=0,0050$), HCO_3^- ($p=0,0401$) e Na^+ ($p=0,0401$). As altas concentrações de fluoreto e sulfato, da solução RFSeqS1:3, interferiram nas medianas obtidas, com concentrações de $1,64 \text{ mg.L}^{-1}$ e 1635 mg.L^{-1} , respectivamente. As amostras São José e Palmeiras continham teores expressivos de quartzo (SJ - 4,08% e P - 12,83%) e silicatos (SJ - 10,88% e P - 9,57%), que tornam estas rochas menos susceptíveis ao intemperismo, em relação à amostra Segredo (Qz - 4,52% e Silicatos - 1,71%). Conseqüentemente, os teores de bicarbonato foram inferiores aos obtidos por Salles. Os valores de CE e STD refletiram às concentrações de sulfato.

Tabela 3.2 - Comparação entre os dados obtidos por Salles (2017) e as soluções geradas pelas rochas Segredo, São José e Palmeiras, utilizando a metodologia RF. Os valores de ORP e CE estão expressos em mV, $\mu\text{S.cm}^{-1}$, respectivamente. Os demais parâmetros estão expressos em mg.L^{-1} (exceto pH).

Parâmetro	SALLES (2017)			RF (S, SJ, P)			p
	Min.	Max.	Mediana	Min.	Max.	Mediana	
pH	6,65	8,03	7,31	7,34	8,40	8,05	0,0005
ORP	- 21,0	410,0	189,0	160,0	221,0	180,0	0,7223
CE	24	3720	740	57	3110	357	0,3722
STD	20,0	2380,0	470,0	28,7	1560,0	179	0,1500
F ⁻	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,02	1,64	0,32	-
SO₄²⁻	0,40	202,00	10,30	4,17	1635,00	135,00	0,0050
HCO₃⁻	2,30	237,00	154,00	8,48	230,87	71,86	0,0401
CO ₃ ²⁻	< 2	30,30	< 2	< 1	24,54	4,51	0,7899
Ca ²⁺	1,80	131,80	31,60	6,91	687,00	71,70	0,2264
Mg ²⁺	0,50	38,40	11,10	1,90	108,00	18,90	0,2832
Na ⁺	0,60	64,00	6,40	0,20	17,60	2,11	0,0401
K ⁺	0,30	3,00	1,50	0,53	14,20	1,96	0,2444

Fonte: O autor

A distribuição dos poços feitas por Salles concentra (13 poços) no Município Iraquara, que contempla a amostra São José. Por esse motivo, faz-se necessária uma comparação entre esses treze poços e a amostra São José, (Tabela 3.3). Na comparação, as medianas obtidas na metodologia RF para pH, SO_4^{2-} e Na^+ não se encontram na faixa de resultados obtidos por Salles (2017). As medianas para sulfato não apresentam diferenças

significativas, entre si. Segundo o teste de Mann-Whitney ($p=0,0715$). As medianas de pH ($p=0,0245$), HCO_3^- ($p=0,0462$) e Na^+ ($p=0,0285$) mantiveram diferenças significativas, com os dados de campo.

A comparação entre os dados analíticos dos treze poços tubulares, do município de Iraquara, e os resultados gerados pela amostra São José permitiu a redução da quantidade de medianas com diferenças significativas.

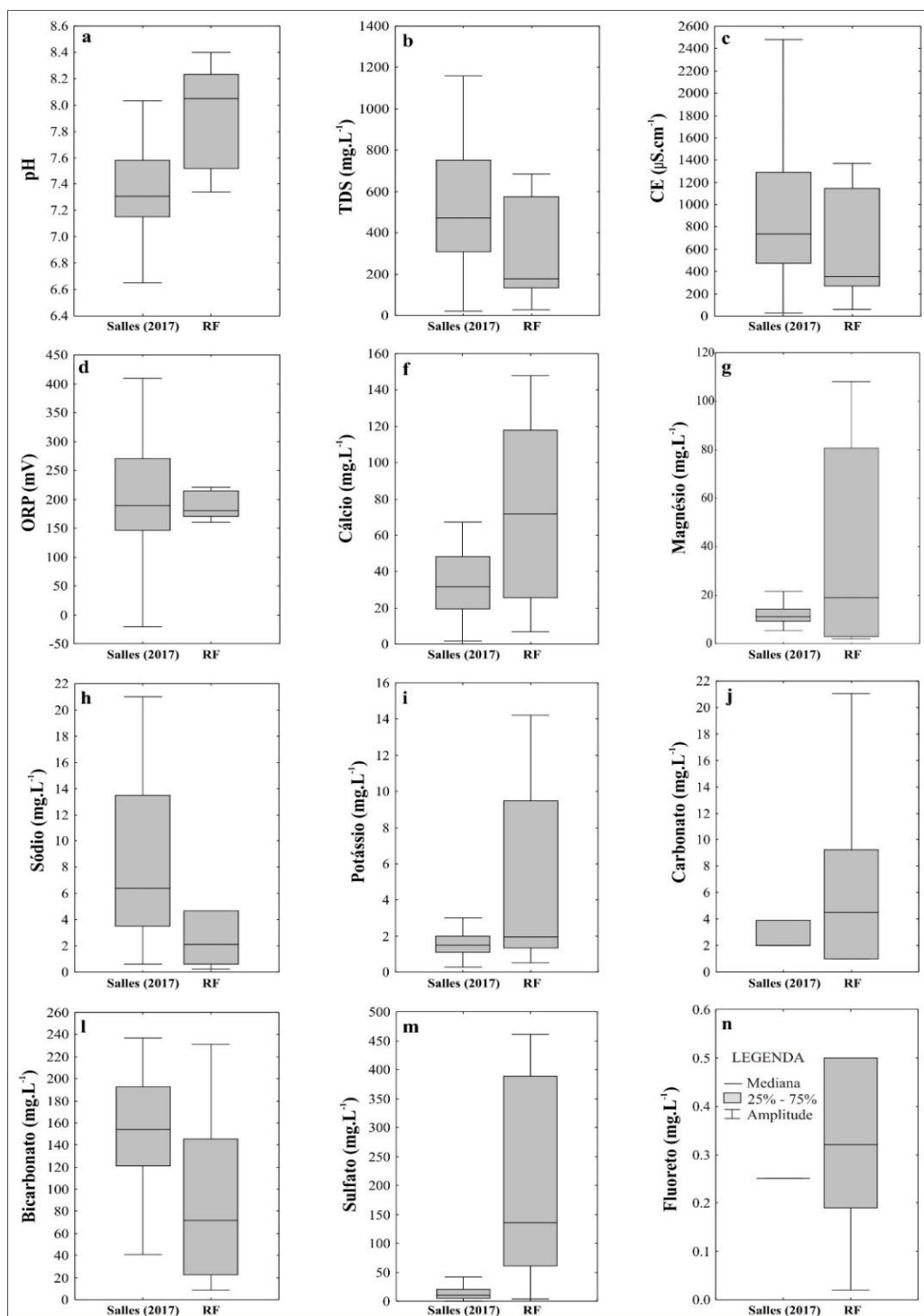
Tabela 3.3 – Comparação entre os dados obtidos por Salles (2017), para os poços amostrados no município de Iraquara, e as soluções geradas pela rocha São José, utilizando a metodologia RF. Os valores de ORP e CE estão expressos em mV, $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente. Os demais parâmetros estão expressos em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (exceto pH).

Parâmetro	Salles (2017) IRAQUARA			RF (SJ)			<i>p</i>
	Min.	Max.	Mediana	Min.	Max.	Mediana	
pH	6,86	8,03	7,42	7,52	8,40	8,23	0,0245
ORP	- 21	410	213	160	221	170	0,4670
CE	177,0	2480,0	669,0	63,6	1145,0	357,0	0,2818
STD	120,0	1590,0	430,0	31,8	573,0	179,0	0,2100
F ⁻	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,02	0,45	0,19	-
SO ₄ ²⁻	0,40	41,80	5,20	4,17	388,30	61,29	0,0715
HCO₃⁻	41,10	237,00	166,00	22,40	165,76	87,14	0,0462
CO ₃ ²⁻	< 2	30,30	< 2	< 1	21,04	9,26	0,8314
Ca ²⁺	2,90	59,90	22,60	7,12	77,40	25,70	0,7012
Mg ²⁺	1,20	38,40	10,90	2,04	80,60	18,90	0,2818
Na⁺	0,60	45,40	3,90	0,20	4,68	0,46	0,0285
K ⁺	0,70	3,00	1,90	1,33	9,56	1,63	0,7012

Fonte: O autor

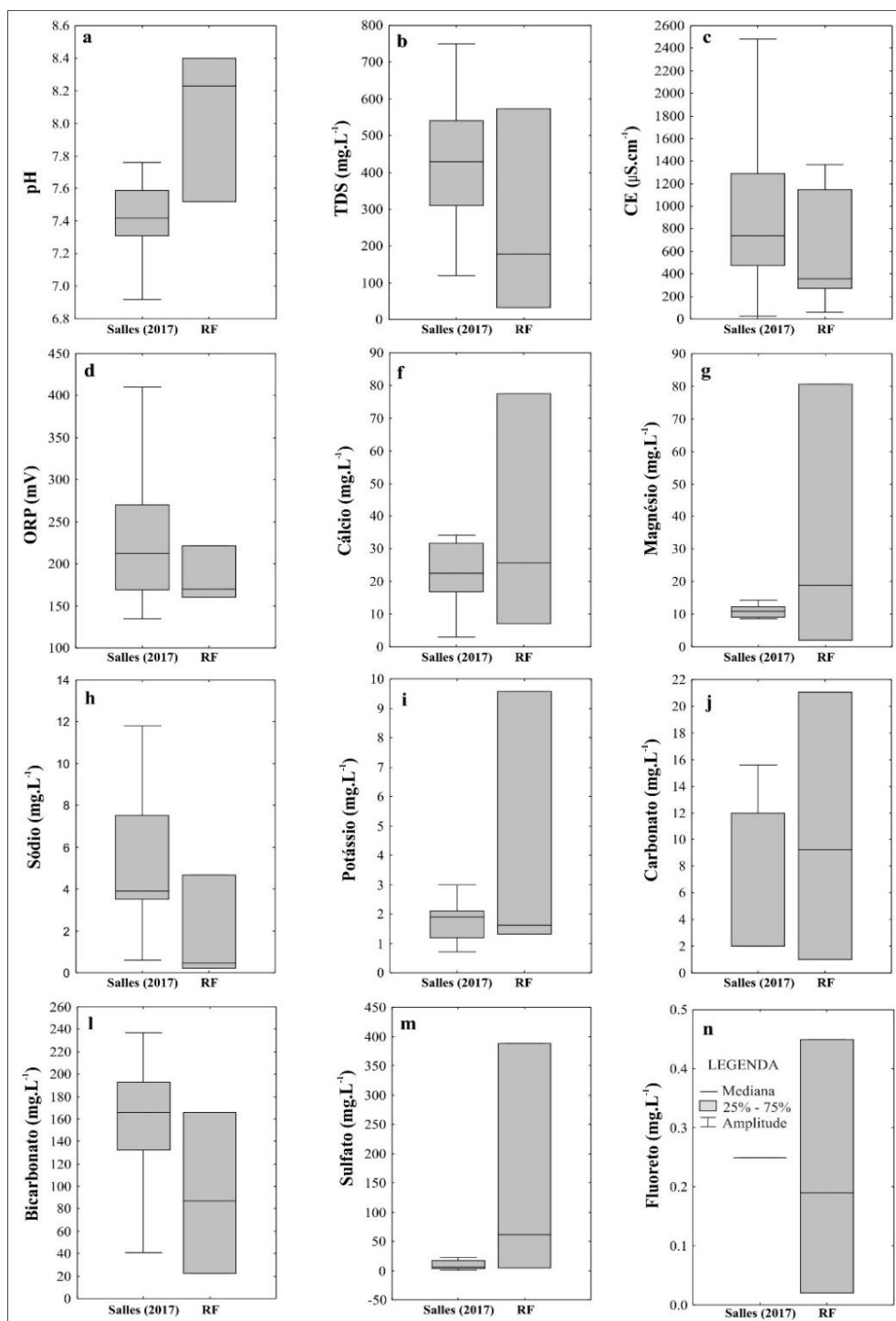
Os resultados das comparações entre a metodologia RF e os dados de Salles (2017) estão compilados nas Figuras 3.2 e 3.3, através da ferramenta Box Plots, realizada utilizando o software Statistica, versão 10.

Figura 3.2 – Box Plots dos dados analíticos de Salles (2017) e dos resultados obtidos na metodologia RF (Ensaio RF24, RF3:1 e RF1:3) para as rochas Segredo, São José e Palmeiras.



Fonte: O autor

Figura 3.3 – Box Plots dos dados analíticos de Salles (2017) para 13 poços do município de Iraquara e dos resultados obtidos na metodologia RF (Ensaio RF24, RF3:1 e RF1:3) para a amostra São José.



Fonte: O autor

3.3 AVALIAÇÃO DO MODELO UTILIZANDO OS DADOS DE SANTOS (2017)

Santos (2017), coletou amostras em dez poços tubulares, distribuídos nos municípios de Cafarnaum (4), Souto Soares (4), Iraquara (1) e Palmeiras (1). As localizações dos pontos amostrados por este autor estão disponíveis na Figura 1.3. As amostragens foram realizadas em dois períodos diferentes, que corresponderam às estações de estiagem e chuvosa. Os resultados analíticos estão apresentados nas Tabelas 3 e 4 do Anexo 2. Os dados deste autor são comparados, por período de amostragem, aos resultados experimentais obtidos pela metodologia RF para as amostras Melancias, Segredo, São José e Palmeiras.

Coletadas no período de estiagem, as amostras de água foram classificadas como cloretadas (50%), mistas (30%), bicarbonatadas (10%), sulfatadas (10%) e cálcicas (100%). Em função do teor de sólidos totais dissolvidos, as amostras foram consideradas doce (20%), salobra (60%) e salgada (20%). As amostras coletadas no período chuvoso foram classificadas como mistas (50%), cloretadas (20%) e bicarbonatadas (30%). Em relação ao cátion, nomeadas como mistas (40%) e cálcicas (60%). Em função à salinidade qualificadas como doce (20%), salobra (70%) e salgada (10%). Nesta pesquisa, as lixiviações foram classificadas como sulfatadas (75%) e bicarbonatadas (25%) e, em relação ao cátion, cálcicas (66,6%), magnesianas (16,7%) e mistas (16,7%). Quanto à salinidade as soluções foram consideradas águas doces (58,3%), salobras (25,0%) e salgadas (16,7%).

A Tabela 3.4 exibe a comparação entre os dados experimentais das soluções geradas pelas amostras M, S, SJ e P, na metodologia RF, com os resultados analíticos de Santos (2017), obtidos no período de estiagem.

As medianas obtidas na metodologia RF, para os parâmetros pH, STD, SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ e Pb^{2+} , não se encontram nas faixas de resultados obtidas por Santos (2017). Destes parâmetros, as medianas do Pb^{2+} ($p=0,0503$) e do SO_4^{2-} ($p=0,3810$) não apresentaram diferenças significativas. Os teores de HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ e Ba^{2+} encontrados tendem aos menores resultados obtidos por Santos (2017). Este fato justifica um valor menor para o STD.

As amostras M e SJ continham galena, 0,41% e 0,30%, respectivamente. Estes teores foram suficientes para contaminarem as lixiviações.

A concentração do zinco, mais relevante, foi encontrada nas soluções Melancias, cuja presença de esfalerita explica sua concentração ($0,5220 \text{ mg.L}^{-1}$). Na amostra São José, o teor de Zn ($0,095 \text{ mg.L}^{-1}$) encontrado foi menor, sendo que, a predominância está sob as formas smithsonita e willemita, minerais mais estáveis que a esfalerita. Nas amostras Palmeiras e Segredo não foram quantificados Zn, nem foram identificados minerais que contenham tal elemento.

Tabela 3.4 – Comparação entre os dados obtidos por Santos (2017), no período de estiagem, e as soluções geradas pelas rochas Melancias, Segredo, São José e Palmeiras - Metodologia RF. Os valores de ORP e CE estão expressos em mV, $\mu\text{S.cm}^{-1}$, respectivamente. Os demais parâmetros estão expressos em mg.L^{-1} (exceto pH).

Parâmetro	Santos (2017) (Estiagem)			RF (M, S, SJ e P)			<i>p</i>
	Min.	Max.	Mediana	Min.	Max.	Mediana	
pH	6,41	7,39	7,25	7,34	8,40	8,02	0,0001
ORP	-72	263	165	160	221	182	0,2030
CE	514	5470	1500	57,4	3330	545,5	0,0591
STD	329	3450	960	28,7	1670	273	0,0426
F ⁻	< 0,02	0,95	0,32	< 0,02	1,64	0,39	0,5387
SO ₄ ²⁻	2,66	222,01	149,81	4,17	2300,00	242,5	0,3810
HCO₃⁻	84,99	193,99	124,99	8,48	230,87	63,41	0,0206
Ca ²⁺	55,73	394,50	139,43	6,91	687,00	74,55	0,2276
Mg ²⁺	17,11	72,32	26,68	1,90	216,00	25,10	0,9229
Na⁺	7,51	102,03	34,75	0,20	22,10	2,42	0,0006
K ⁺	0,63	7,66	2,10	0,53	19,50	2,75	0,5387
Ba ²⁺	0,015	1,037	0,059	0,008	0,106	0,021	0,1802
Fe ³⁺	0,003	0,182	0,012	0,006	0,131	0,038	0,0503
Zn ²⁺	0,002	0,050	0,015	0,004	0,522	0,009	0,9999
Pb ²⁺	< 0,01	0,004	0,002	0,003	0,135	0,059	0,0503

Fonte: O autor

A Tabela 3.5 exibe a comparação entre os dados experimentais das soluções Melancias, Segredo, São José e Palmeiras, na metodologia RF, e os resultados analíticos de Santos (2017), obtidos no período chuvoso.

As medianas obtidas na metodologia RF para os parâmetros pH, STD, HCO₃⁻, Na⁺, K⁺ e Pb²⁺ não se encontram nas faixas de resultados obtidas por Santos (2017). Destes parâmetros, o Pb²⁺ e o K⁺ não apresentaram diferenças significativas. A concentração

experimental de Pb^{2+} foi relacionada aos teores de galena, presentes nas amostras de Melancias (0,41%) e São José (0,30%).

Para os valores de STD, o Ensaio C (RFEq1:3) foi o que mais se aproximou aos dados obtidos por Santos (2017).

As alcalinidades das amostras Melancias e Segredo (maiores teores de minerais carbonatados) não seguem os resultados esperados. Esse fato é justificado pela presença de altas concentrações da Ca^{+2} , provenientes da dissolução da gipsita. As amostras São José e Palmeiras apresentam teores elevados de minerais silicatados traduzindo teores de alcalinidade mais baixos em relação a Santos (2017).

Tabela 3.5 – Comparação entre os dados obtidos por Santos (2017), no período chuvoso, e as soluções geradas pelas rochas Melancias, Segredo, São José e Palmeiras - Metodologia RF. Os valores de ORP e CE estão expressos em mV, $\mu S.cm^{-1}$, respectivamente. Os demais parâmetros estão expressos em $mg.L^{-1}$ (exceto pH).

Parâmetro	Santos (2017) (Chuvoso)			RF (M, S, SJ e P)			p
	Min.	Max.	Mediana	Min.	Max.	Mediana	
pH	6,82	7,57	7,07	7,34	8,40	8,02	0,0001
ORP	- 99	545	181	160	221	182	0,2030
CE	500,0	5526,0	1495,0	57,4	3330,0	545,5	0,0591
STD	322,0	3492,0	959,5	28,7	1670,0	273,0	0,0426
F ⁻	0,04	0,98	0,45	< 0,02	1,64	0,39	0,5387
SO ₄ ²⁻	1,80	307,50	95,70	4,17	2300,00	242,50	0,3810
HCO ₃ ⁻	171,1	320,6	270,8	8,48	230,9	63,41	0,0206
Ca ²⁺	65,14	457,68	166,74	6,91	687,00	74,55	0,2276
Mg ²⁺	25,06	93,33	44,46	1,90	216	25,10	0,9229
Na ⁺	16,91	180,72	68,48	0,20	22,10	2,42	0,0006
K ⁺	4,02	7,66	5,63	0,53	19,50	2,75	0,5387
Ba ²⁺	0,016	0,678	0,059	0,008	0,106	0,021	0,1802
Fe ³⁺	0,003	0,051	0,009	0,006	0,131	0,0375	0,0503
Zn ²⁺	0,003	0,050	0,012	0,004	0,522	0,0090	0,0999
Pb ²⁺	< 0,001	0,004	0,002	0,003	0,135	0,0548	0,0503

Fonte: O autor

Os resultados obtidos por Santos (2017), nos períodos de estiagem e chuvoso, não apresentam grandes alterações. As medianas obtidas na metodologia RF para os parâmetros pH, STD, HCO_3^- , Na^+ , K^+ e Pb^{2+} não se encontram nas faixas de resultados obtidas por Santos (2017). Destes parâmetros, o Pb^{2+} ($p=0,0503$) e o K^+ ($p=0,5387$) não apresentaram diferenças significativas. As diferenças encontradas Pb^{2+} e STD são justificadas de forma análoga.

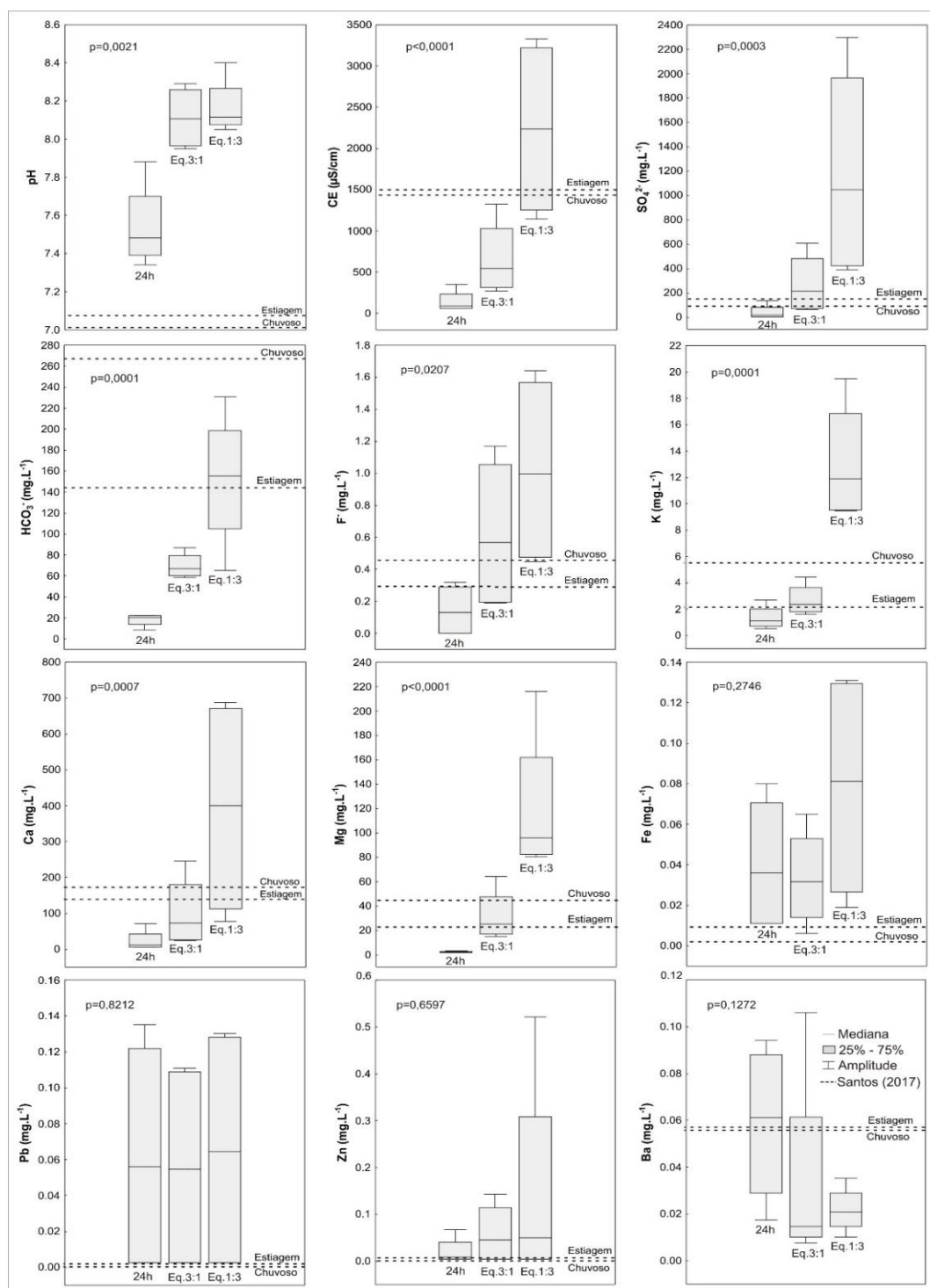
Da mesma forma, os teores mais baixos para HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Ba^{2+} são justificados: (a) pela menor dissolução da calcita, dolomita e barita pelo efeito do íon comum (dissolução de gipsita), para as amostras Melancias e Segredo, e (b) pela presença de altos teores de silicatos, nas amostras São José e Palmeiras.

Os resultados das comparações entre a metodologia RF e os dados de Santos (2017) estão compilados na Figura 3.4, através da ferramenta Box Plots, realizada utilizando o software Statistica, versão 10. As linhas tracejadas correspondem às medianas obtidas pelo autor, para cada parâmetro, nos períodos de estiagem e chuvoso.

A Tabela 3.6 apresenta as medianas obtidas por Gasser (2017), Salles (2017), Santos (2017) e a amplitude dos dados encontrados para a metodologia RF. Os valores em negrito correspondem às medianas que não apresentaram diferenças significativas, segundo o Teste de Mann-Whitney.

As medianas obtidas, na metodologia RF, para pH, Na^+ e HCO_3^- apresentam diferenças significativas, em relação as apresentadas por Gasser (2017), Salles (2017) e Santos (2017), segundo o Teste Mann-Whitney. A maioria das águas subterrâneas, em seu estado natural, possuem pH entre 5,5 e 8,5 (SANTOS, 2008; HYPOLITO et al., 2011) e, nos aquíferos cársticos, situam-se em torno de 7,0 (MENDES & OLIVEIRA, 2004; SANTOS, 2008). Geralmente, as águas de um aquífero cárstico possuem a propriedade natural de neutralizar a acidez, gerada pela absorção de CO_2 e pela recarga de águas mais ácidas, oriundas de aquíferos não cársticos, situados em zonas de contato.

Figura 3.4 – Box Plots dos dados de Santos (2017) e dos resultados obtidos na metodologia RF (Ensaio RF24, RF3:1 e RF1:3).



Fonte: O autor

Tabela 3.6 – Coletânea das medianas obtidas por Gasser (2017), Salles (2017), Santos (2017) e amplitude dos resultados obtidos por Reatores Fechados. Os valores em negrito correspondem a resultados que não apresentam diferenças significativas, segundo Mann-Withney. Os valores de ORP e CE estão expressos em mV, $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente. Os demais parâmetros estão expressos em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (exceto pH). Nd – Não Detectado.

Variável	Gasser (2017)	Salles (2017)		Santos (2017)		Amplitude (RF)
		Todos os Municípios	Iraquara	Período: Estiagem	Período: Chuvoso	
pH	6,93	7,31	7,42	7,25	7,07	7,34 a 8,40
ORP	187	189	213	165	181	160 a 221
CE	1130	740	669,0	1500	1495,0	57,4 a 3330
STD	723,0	470,0	430,0	960	959,5	28,7 a 1670,0
F ⁻	0,40	< 0,25	< 0,25	0,32	0,45	0,02 a 1,64
SO ₄ ²⁻	92,36	10,30	5,20	149,81	95,70	4,2 a 2300,0
HCO ₃ ⁻	67,00	154,00	166,00	124,99	270,8	8,48 a 230,87
CO ₃ ²⁻	Nd	< 2	< 2	-	-	< 1 a 65,57
Ca ²⁺	117,00	31,60	22,60	139,43	166,74	6,91 a 687,00
Mg ²⁺	46,25	11,10	10,90	26,68	44,46	1,90 a 216,00
Na ⁺	22,75	6,40	3,90	34,75	68,48	0,20 a 22,10
K ⁺	4,45	1,50	1,90	2,10	5,63	0,53 a 19,50
Ba ²⁺	0,1000	-	-	0,059	0,059	0,008 a 0,106
Fe ³⁺	-	-	-	0,012	0,009	0,010 a 0,130
Zn ²⁺	0,01	-	-	0,015	0,012	0,004 a 0,522
Pb ²⁺	-	-	-	0,002	0,002	0,003 a 0,135

Fonte: O autor

O pH mediano encontrado nos experimentos laboratoriais (7,99) está relacionado à lixiviação realizada em um sistema fechado, ou seja, sem entrada adicional de CO₂ ou outras recargas. Foi possível observar que, em um ambiente fechado, à temperatura constante, o pH tende a aumentar, com o tempo de residência da água e com a proporção água/rocha, devido às características básicas dos carbonatos.

Os valores de pH refletem as concentrações de bicarbonato, além de estarem relacionados ao tempo de residência, ou seja, o tempo de contato entre a água e as rochas. A redução de HCO₃⁻ também está associada aos teores de silicatos e à presença de gipsita nas assembleias minerais estudadas.

O sódio presente em águas subterrâneas é oriundo de várias fontes. Além dos feldspatos, plagioclásios, feldspatóides, anfibólios, piroxênios e evaporitos, este elemento

pode ter origem antropogênica, através de efluentes residuais domésticos e fertilizante. Em processos de evotranspiração, o sódio é acumulado nos solos, em períodos secos, e transportado para a zona saturada do aquífero, no período chuvoso (SANTOS, 2008). As baixas concentrações de sódio encontradas para a metodologia RF são associadas à concentração não detectável, deste elemento, na água ultrapura, ao baixo teor de minerais de sódio nas rochas pesquisadas e a não reprodução dos processos de evaporação e salinização nos experimentos realizados.

É possível perceber que as medianas para STD tenderam para as concentrações mínimas, para os diferentes autores, indicando um menor intemperismo das rochas pesquisadas.

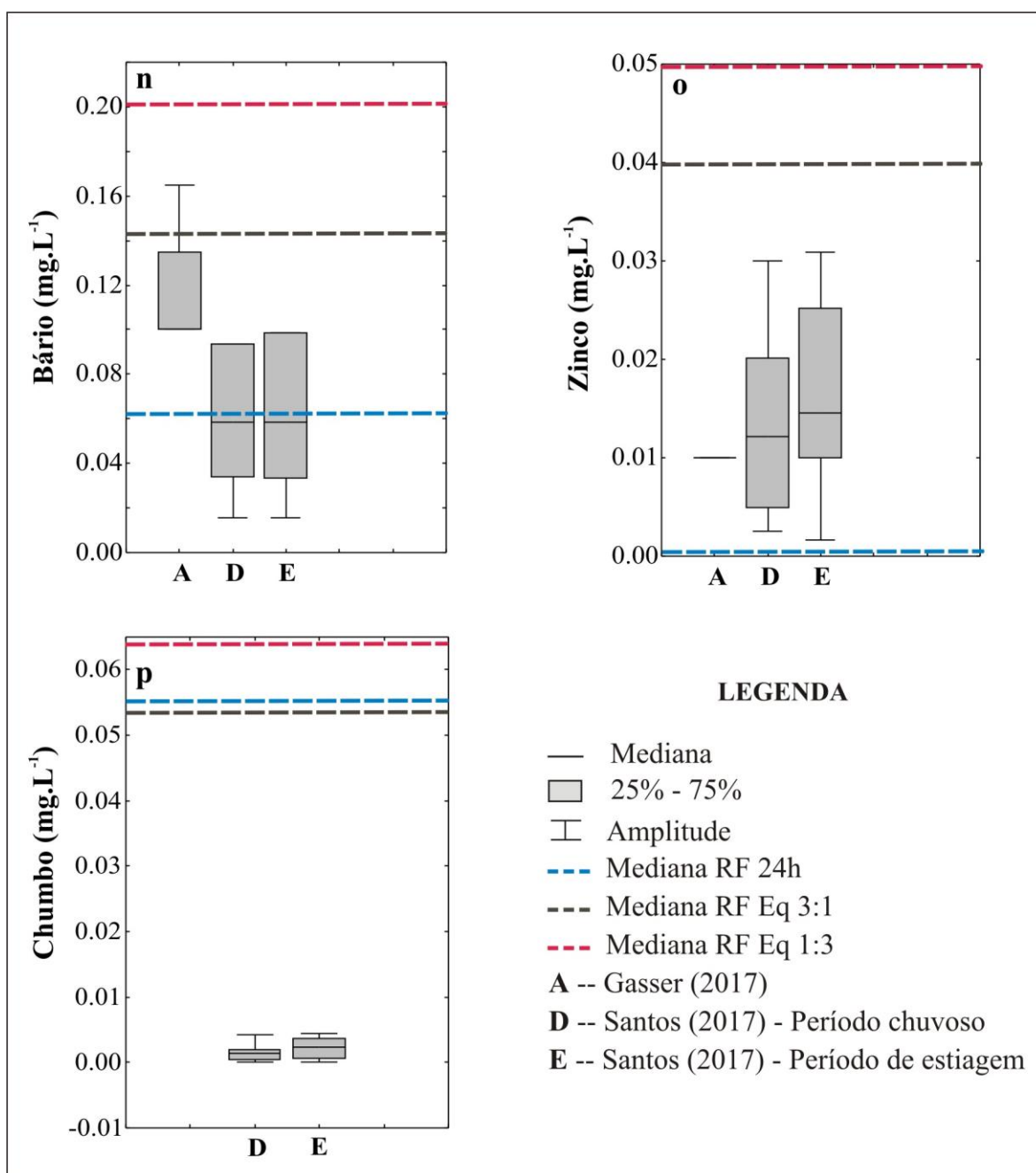
Santos (2017) encontrou altas concentrações de bário, 0,678 e 1,037 mg.L⁻¹, associadas a baixas concentrações de sulfato, 1,80 e 2,66 mg.L⁻¹, respectivamente. De modo idêntico, Gasser (2017) encontrou bário em águas com teores baixos de sulfato (Tabelas 1, 3 e 4 do Anexo 2).

A presença de gipsita ou amostra altamente mineralizadas em zinco influenciaram nas medianas obtidas para a metodologia RF.

3.4 AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA RF POR TIPO DE ENSAIO

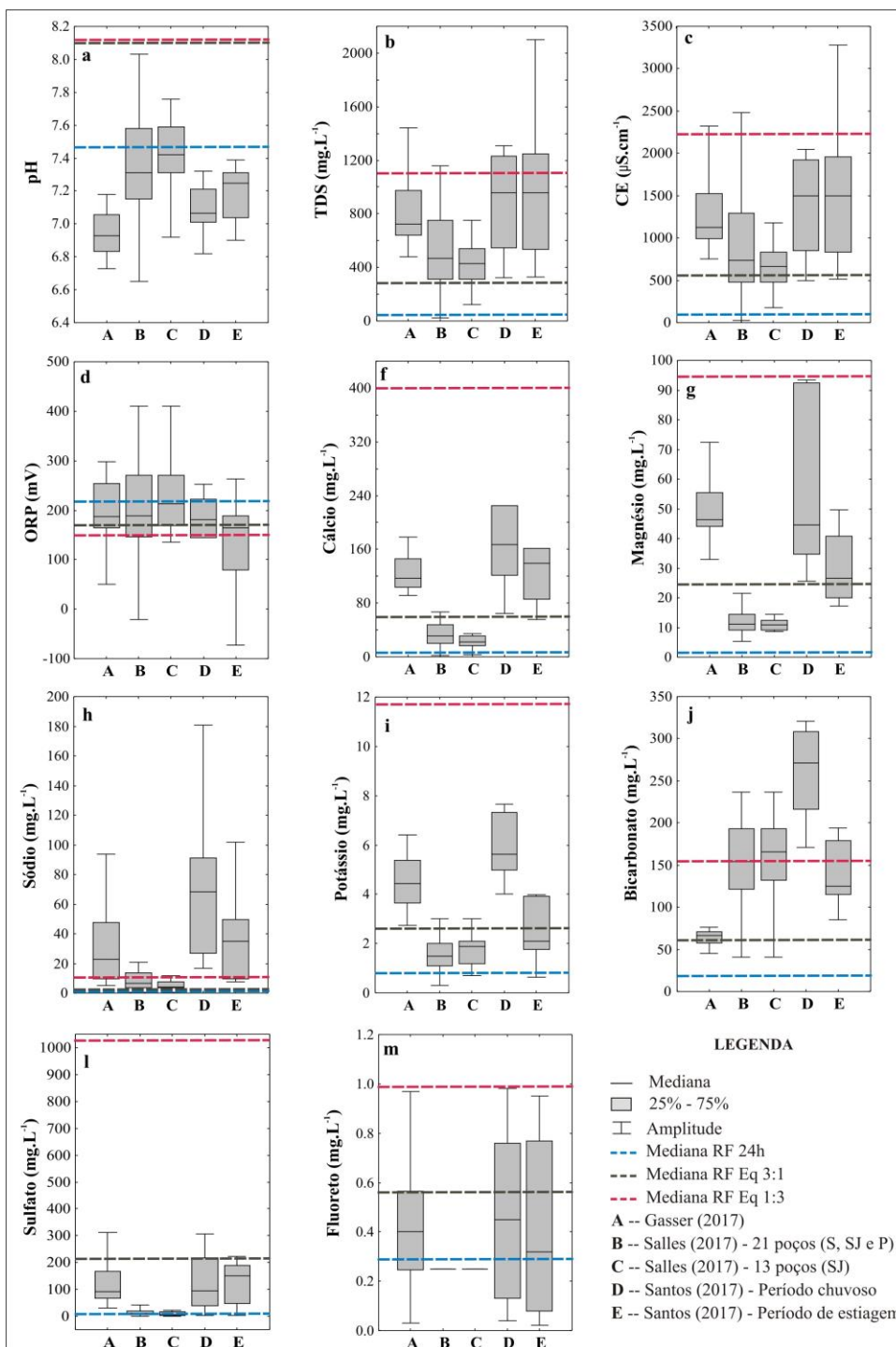
Os resultados de Gasser (2017), Salles (2017) e Santos (2017), foram reunidos em gráficos Box Plots 2D (Figuras 3.5 e 3.6). Isto permite visualizar, de forma global, a eficiência de cada ensaio experimental aplicado para representar o aquífero cárstico em estudo.

Figura 3.5 – Estudo comparativo entre os Ensaios A, B e C e os dados de campo de Gasser (2017) e Santos (2017) para os parâmetros Ba^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} .



Fonte: O autor

Figura 3.6 – Estudo comparativo entre os Ensaios A, B e C e os dados de campo de Gasser (2017), Salles (2017) e Santos (2017) para os parâmetros pH, STD, CE, ORP, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} e F^- .



Fonte: O autor

As linhas pontilhadas correspondem às medianas obtidas, para cada procedimento laboratorial. É possível observar que: (a) apenas o Ensaio A (MEND, 2009) permite resultados concordantes, com os dados de campo, para o pH. Este fato é justificado pelo menor contato da rocha com a água e, conseqüentemente, a uma menor interferência dos minerais carbonáticos; (b) o Ensaio B, apresentou resultados concordantes para o STD, CE, ORP, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , F^- e Ba^{2+} ; (c) o Ensaio C, que corresponde a uma adaptação de Collon (2003), por representar a menor relação água/rocha, forneceu melhores resultados para os parâmetros relacionados ao sódio e bicarbonato e (d) os resultados analíticos para Zn^{2+} não se encontram na amplitude dos dados de campo de Santos (2017), porém não há diferença significativa ($p > 0,05$) entre as medianas, para os Ensaios . Além do fato das medianas estarem distantes do limite de referência permitido pela Portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde (5 mg.L^{-1}) e (e) as amostras mineralizadas em galena acarretaram concentrações elevadas de chumbo nas soluções lixiviadas.

A Tabela 3.7 apresenta os Ensaios (A, B e C) que podem melhor simular as características químicas do aquífero, na área em estudo.

Tabela 3.7 – Ensaios com Reatores Fechados (A, B e C) que apresentam resultados concordantes (x) com os dados de campo fornecidos por Gasser (2017), Salles (2017) e Santos (2017).

Parâmetro	A	B	C
pH	X	-	-
STD	-	X	X
CE	-	X	X
ORP	X	X	X
Ca^{2+}	-	X	-
Mg^{2+}	-	X	-
Na^+	-	-	X
K^+	-	X	-
HCO_3^-	-	-	X
SO_4^{2-}	-	X	-
F^-	X	X	-
Ba^{2+}	X	X	-
Zn^{2+}	-	-	-
Pb^{2+}	-	-	-

Fonte: O autor

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Vinte e cinco minerais foram identificados e quantificados e participaram direta ou indiretamente do processo de interação água/rocha. Deste total, dez espécies minerais estão presentes em percentuais inferiores a 0,1%: berlinita, copiapita, fluorita, gipsita, jamesonita, óxidos de zinco e chumbo, manganês dendrítico e psinomelano. Os minerais predominantes se tratam de calcita (1,80 a 85,61%), dolomita (5,12 a 68,72%), barita (21,64%), quartzo (2,24 a 12,83%), willemita (10,88%) e feldspato alcalino (0,59 a 9,57%).

As amostras Melancias e São José são rochas carbonáticas mineralizadas em sulfatos e sulfetos, com percentuais variáveis: barita (21,64%), pirita (<0,1 a 1,44%), esfalerita (<0,1 a 0,77%) e galena (<0,1 a 0,41%).

A presença dos minerais secundários cerussita (Melancias e São José), smithsonita, willemita (São José) e copiapita (Palmeiras) indicam alteração dos minerais galena, esfalerita e pirita, respectivamente.

Os resultados encontrados para o Método Estático pH sugerem que as drenagens geradas pelas rochas carbonáticas são alcalinas, pois nas duas granulometrias utilizadas (60 e 200 mesh), os valores encontrados variaram de 7,38 a 8,93. As maiores alterações de pH estão associadas a um maior teor de sulfetos. Concentrações de ZnS (0,77%) e de PbS (0,41%), presentes da amostra Melancias, permitem a obtenção de pH próximo à neutralidade.

O método ABA indica que as lixiviações não são ácidas. Porém, para a amostra São José, em sua composição original (não alterada), não está descartada uma drenagem ácida, mesmo que localizada.

Os métodos cinéticos permitiram: (a) conhecer as características químicas das lixiviações; (b) inferir sobre a contribuição das rochas carbonáticas, mineralizadas em sulfetos e sulfatos, na composição do aquífero; (c) constatar que altos teores de silicatos e

minerais tornam as rochas menos susceptíveis à interação com a água e (d) identificar os potenciais íons contaminantes do aquífero.

As características químicas das soluções lixiviadas foram descritas quanto a sua composição, salinidade, especiação e tendência de precipitação dos principais minerais. 58,3% e 95% das soluções lixiviadas em Reatores Fechados e Colunas de Lixiviação, respectivamente, foram classificadas como águas doces.

Para as duas metodologias, obteve-se pela especiação a presença predominante dos íons HCO_3^- , Ca^{2+} , F^- , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, K^+ , Mg^{2+} , Na^+ e SO_4^{2-} , sendo que na presença de sulfato, em teores elevados, o Ca, Mg e S(6), também, foram especiados como CaSO_4 e MgSO_4 .

Nas lixiviações obtidas no método dos reatores fechados, 100% de Fe^{3+} tende a precipitar como hematita, 33,3% do Ca^{2+} , como calcita e aragonita e 41,7% como dolomita (Ca, Mg). Para as colunas, o Fe^{3+} apresenta o mesmo resultado, 5% do Ca^{2+} tende a precipitar como calcita, 1,7% como aragonita e 3,4%, como dolomita.

A aplicação do Diagrama de Piper permitiu classificar as soluções como Cálctica sulfatada em 100%, para Colunas e 50%, para Reatores fechados. O modelo falha na classificação das águas em relação aos ânions.

Os altos teores de silicatos presentes nas amostras São José e Palmeiras tornam-se menos susceptíveis à interação água/rocha, fato traduzido pelas concentrações mais baixas das espécies lixiviadas. Da mesma forma, a contaminação é mais atenuada quando gerada por minerais secundários. O teor de Zn^{2+} ($0,29 \text{ mg.L}^{-1}$) extraído da amostra Melancias foi proveniente da esfalerita ($\text{Zn}^{2+}=49,1 \times 10^{+2} \text{ mg.L}^{-1}$). O teor de zinco na amostra São José, sob a forma de esfalerita ($< 10 \times 10^{+2} \text{ mg.L}^{-1}$) e dos minerais willemita ($577,4 \times 10^{+2} \text{ mg.L}^{-1}$) e smithsonita ($192 \times 10^{+2} \text{ mg.L}^{-1}$), transferiram para o meio lixiviante $1,948 \text{ mg.L}^{-1}$ de Zn^{2+} , constatando a menor extração dos minerais mais estáveis.

As maiores extrações (para uma área superficial de 1 m^2 e em um período de quinze semanas) foram alcançadas na amostra Segredo, com teores de sulfato ($5700,20 \text{ mg.L}^{-1}$), cálcio ($2477,95 \text{ mg.L}^{-1}$), bicarbonato ($783,78 \text{ mg.L}^{-1}$) e magnésio ($239,39 \text{ mg.L}^{-1}$). Os menores teores destes mesmos íons foram extraídos da amostra Palmeiras: 493,2; 276,60; 275,52 e $40,96 \text{ mg.L}^{-1}$. As composições químicas dos lixiviados permitiram identificar os potenciais cátions e ânions contaminantes do aquífero: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , SO_4^{2-} e F^- .

A presença de sulfato reprimiu a dissociação da barita e as oxidações dos sulfetos de Zn^{2+} e Pb^{2+} . Principalmente, o chumbo foi liberado pela galena, nas amostras Melancias ($36 \times 10^{+2}$ mg.L⁻¹) e São José ($25 \times 10^{+2}$ mg.L⁻¹), em concentrações de 1,64 mg.L⁻¹ e 2,60 mg.L⁻¹ de Pb^{2+} , respectivamente.

A presença de fluoreto está associada ao aumento dos parâmetros: pH, CE e Na e sugere que o íon fluoreto contribui para o aumento da concentração do magnésio, nas soluções geradas pela rocha Segredo, possivelmente, pela formação de MgF^+ .

Os teores de bário lixiviados da amostra Melancias (2,375 mg.L⁻¹) e Palmeiras (0,009 mg.L⁻¹) foram oriundos da barita e feldspatos alcalinos, respectivamente.

Nos processos de lixiviação em colunas, também, foi possível constatar: (a) os cátions e ânions pesquisados foram detectados, por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, sendo que o ferro que foi quantificado em poucas soluções; (b) as primeiras lixiviações das rochas foram capazes de extrair as maiores concentrações das espécies químicas e (c) os resultados obtidos, representados por diagramas de dispersão e dendrogramas, sugerem que, quanto mais complexa for a assembleia mineral da rocha, mais lixiviações são necessárias para que o líquido lixiviante entre em equilíbrio químico com a rocha.

A comparação entre os dados experimentais, com os obtidos por Gasser (2017), Salles (2017) e Santos (2017), foi mais efetiva, pelo teste de Mann-Whitney, quando os poços tubulares estão mais próximos do sítio onde as amostras de rochas foram coletadas.

O Ensaio A (MEND, 2009) forneceu resultados concordantes para o pH, F^- e ORP.

O Ensaio B, proposto nesta pesquisa, apresentou boas estimativas para STD, CE, ORP, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , F^- e Ba^{2+} .

O Ensaio C, que corresponde a uma adaptação de Collon (2003), representou melhor os parâmetros Na^+ e HCO_3^- .

Os resultados analíticos para Zn^{2+} não se encontram na amplitude dos dados de campo para Santos (2017), porém não há diferença significativa ($p > 0,05$) entre as medianas, para os Ensaio. Suas medianas encontram-se abaixo do limite de referência permitido pela Portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde (5 mg.L⁻¹).

As amostras mineralizadas em galena acarretaram concentrações elevadas de chumbo nas soluções lixiviadas.

Em relação ao pH, HCO_3^- e Na^+ , os Ensaios A e C fornecem melhores respostas.

Para minimizar a influência de rochas mineralizadas em Zn^{2+} e Pb^{2+} ou deficitárias em Na^+ , recomenda-se utilizar uma amostra composta. Desta forma, a reunião de diferentes assembleias, em uma única amostra, permitirá uma amostragem mais representativa do sítio em estudo e uma composição entre solo e rocha permitindo corrigir os baixos teores de sódio encontrados.

REFERÊNCIAS

ABREU, A.T. et al. Avaliação em Laboratório do Uso de Sistemas de Coberturas Alcalinas para Prevenção da Drenagem Ácida de Mina. **R. Bras. Ci. Solo**, Ouro Preto, MG; v. 36, p. 787-801, fev. 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v36n3/10.pdf>>. Acesso em: 17 jun. 2017.

AMARAL, J.E.; KREBS, A.S.J. Drenagem ácida da mineração de carvão e sua interrelação com metais pesados e recarga de aquíferos na Bacia Carbonífera do estado de Santa Catarina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 16, 2010, São Paulo. ENCONTRO NACIONAL DE PERFURADORES DE POÇOS, 17, 2010, São Paulo. p. 1-8.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. Ed. Washington, 2005, D.C. 1134 p.

AMIRA International. **ARD Test Handbook**: P387A Project. Prediction & Kinetic Control of Acid Mine Drainage. Austrália: Environmental Geochemistry International Pty Ltd., 2002, 41p.

ANA, Agência Nacional de Águas. **Hidroweb**. Disponível em: <<http://www.snirh.gov.br/hidroweb/>>. Acesso em: 1 de janeiro de 2017.

BAHIA. **Plano diretor de recursos hídricos das bacias dos rios verde e jacaré**: Margem Direita do lago de Sobradinho. Salvador: PROJETEC, 1995.

BAHIA; SEPLANTEC/SEI. **Análise dos Atributos Climáticos do Estado da Bahia**. Salvador, 1998.

BAKER, B.J.; BANFIELD, J.F. Microbial communities in acid mine drainage. **FEMS Microbiology Ecology**, v.44, p. 139-152, 2003.

BIFANO, M.A.; SOUZA, V.P. Predição do Potencial de Drenagem Ácida de Minas, utilizando o Método Estático. **Jornada do Programa de Capacitação Interna – CETEM**, n. 1, 2007. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/177>>. Acesso em: 22 de junho de 2016.

BIGHAM, J.M.; NORDSTROM, D.K. Iron and aluminiumhydroxysulfates from acid sulfate Waters. **Reviews in mineralogy and geochemistry**, Estados Unidos, p.351-403, 2000.

BISSACOT, L.C.G. **Caracterização geoquímica de rejeitos de ouro como contribuição à gestão ambiental e o projeto de fechamento da mina**. 2014. Dissertação (Mestrado Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, 2014.

BLANCHARD, R. **Interpretation of leached outcrops**. Estados Unidos (Nevada): MacKay School of Mines, University of Nevada, feb. 1968. Nevada bureau of mines. v. 66, 212 p.

BORMA, L.S.; SOARES, P.S.M. Drenagem Ácida e Gestão de Resíduos Sólidos de Mineração. In_____. **Extração de Ouro: Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente**, Rio de Janeiro: Roberto de Barros E. Trindade e Olavo Barbosa Filho (Editores), 2002 p. 253-276.

BRASIL. **Portaria Nº 2.914/11**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília – DF - Diário Oficial da União, 2011.

CAMPANER, V.P.; LUIZ-SILVA, W. Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil. **Química Nova**. São Paulo, v.32, p. 146-152, 2009.

CAMPOS, M.B. et al. Environmental assessment of water from a uranium mine (Caldas, Minas Gerais State, Brazil) in a decommissioning operation. **Environ. Earth Sci.**, v. 62, p. 857-863, 2010.

CASTILHOS, Z.C.; FERNANDES, F.R.C. A bacia carbonífera sul catarinense e os impactos e passivos da atividade da indústria extrativa mineral de carvão na territorialidade. In: FERNANDES, F. R.C.; ENRIQUEZ, M. A.; ALAMINO, R. de C. J. **Recursos Minerais e Territorialidade: Grandes Minas e Comunidades Locais**. Local: CETEM/MCTI. v. 1, p.259-282, 2011.

Disponível em:

http://www.cetem.gov.br/publicacao/livros/Vol_1_GRANDES_MINAS_TOTAL.pdf.

Acesso em: 8 nov. 2016.

CASTILHOS, Z.C. et al. **Metodologia de monitoramento da qualidade das águas da Bacia Carbonífera Sul Catarinense**: ferramenta para gestão em poluição ambiental. Rio de Janeiro: CETEM, 2010. (Série Gestão e Planejamento Ambiental, 13).

CERB, Companhia de Engenharia e Recursos Hídricos da Bahia. **Perfuração de poços**. Disponível em:

<<http://www.cerb.ba.gov.br/atividades/perfura%C3%A7%C3%A3o-depo%C3%A7os>>.

Acesso em: 15 de novembro de 2017.

CETEM. Centro de Tecnologia Mineral. **Série Tecnologia Ambiental**: Avaliação do Potencial de drenagem ácida de rejeitos da indústria mineral. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, n. 29, 2004. ISSN 0103-7374.

CETEM. Centro de Tecnologia Mineral. **Série Gestão e Planejamento Ambiental:** Gestão de resíduos sólidos geradores de drenagem ácida de minas com uso de coberturas secas. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, n. 2, 2006. ISSN 1808-0863.

CETEM. Centro de Tecnologia Mineral. **Série Tecnologia Ambiental:** Parâmetros físico-químicos e geoquímicos na mitigação de drenagem ácida de mina, utilizando método de cobertura seca: estudos em escala piloto. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, n. 78, 2014. ISSN 0103-7374.

CETEM. Centro de Tecnologia Mineral. **Série Tecnologia Ambiental:** Drenagem ácida Aspectos Ambientais: uma revisão. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, n. 87, 2015. ISSN 0103-7374.

CHOTPANTARAT, S.A. review of static tests and recent studies. **American Journal of Applied Sciences**, n.2, v.4, p. 400-406, 2011.

CIMINELLI, V.S.T. et al. Recursos Minerais, Água e Biodiversidade. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, [S.I.], n. 8, p. 39-45, mai. 2014.

COLLON, P. **Evolution de la qualité de l'eau dans les mines abandonnées du bassin ferrifère Lorrain**. 2003. Tese (Génie Civil – Hydrosystèmes – Géotechnique) – Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine, França.

COMREY, A.L.; LEE, H. B. **A first course in factor analysis**. 3. ed. Hillsdale. NJ: Lawrence Erlbaum, 1992.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005. 23p. Brasília – DF.

COTTON, F.A. et al. **Advanced Inorganic Chemistry: a Comprehensive Text**. Toronto: Interscience Publishers, 1999.

CPRM. Serviço Geológico do Brasil. **Programa levantamentos geológicos básicos do Brasil:** projeto de mapeamento geológico/metalogenético sistemático. Salvador, 1999.

CUSTÓDIO, E.G.; LLAMAS, M.R. **Hidrologia Subterrânea**. Barcelona: Ediciones Omega S.A., v. 2. 1983.

DANA, J.D. **Manual de mineralogia**. 3.ed. rev. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos editora S.A., 1976. 666 p.

DEAN, J.A. **Lange's handbook of chemistry**. 5. ed. Knoxville: McGraw-Hill, 1999. p.1561.

DEER, W.A; HOWIE, R.A; ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes das rochas: uma introdução**. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2000, 734 p.

DEUTSCH W.J. **Groundwater, Geochemistry, Fundamentals and Applications to Contamination**, New York: Lewis Publishers, 1997.

DUARTE, M.G. **Ensaio Laboratoriais para avaliação da drenagem ácida na barragem da UHE Irapé**. 2011. Dissertação (Mestrado profissional em Engenharia Geotécnica: Geotecnia de Barragens) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 2011.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. EPA 530-R-94-036. Acid Mine Drainage Prediction. 1994. 48p. (Technical Document).

EVANGELOU, V.P. Pyrite oxidation and its control: Solution chemistry, surface chemistry, Acid Mine Drainage (AMD), molecular oxidation mechanisms, microbial role, kinetics, control, ameliorates and limitations, microencapsulation. **Lexington, University of Kentucky**, Boca Raton: CRC Press, 1995. 293p.

FRAGA, C.G. **Origem de fluoreto em águas subterrâneas dos sistemas aquíferos Botucatu e Serra Geral da bacia do Paraná**. 1992. (Tese de Doutorado). Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo - USP, 1992, 178 p.

GASSER, R.S. **Vulnerabilidade do aquífero cárstico salitre no município de Cafarnaum, Bahia**. 2017. Dissertação (Mestrado em Petróleo e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.

GOMES, A.S.R. ; COELHO, C. E. S.; MISI, A. Fluid Inclusions study of Pb-Zn sulphide mineralization of the Nova Redenção deposit – Bahia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, XL, 1998, Belo Horizonte. **Anais...**, Belo Horizonte: Sociedade Brasileira de Geologia, 1998. 169 p.

GONÇALVES, M.V.P. **Flúor nas águas subterrâneas do Aquífero Bambuí no sudoeste da Bahia (Brasil)**. 2014. (Tese de Doutorado). Instituto de Geociências. Universidade Federal da Bahia, Bahia, 193 p.

GORGEN, J. **O uso da sonda Horiba, U-52G, como instrumento para análise da qualidade da água – estudo de caso Arroio Estrela, Vale do Taquari/RS**. 2010. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Engenharia Ambiental) – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas do Centro Universitário UNIVATES, Rio Grande do Sul, 2010, 73 p.

GOVERNO DO ESTADO DA BAHIA. **Projeto Mapa Metalogenético do Estado da Bahia**: distribuição das mineralizações sobre base geológica. Versão 1.1 – atualização setembro 2006.

GUERRA, A.M. **Processos de Carstificação e Hidrogeologia do Grupo Bambuí na Região de Irecê - Bahia**. (Tese de Doutorado). Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo – USP, 1986.

GUEVARA, L.R.Z. **Predição do potencial de drenagem ácida de minas utilizando o método cinético da coluna de lixiviação**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica - PUC, Rio de Janeiro, 2007.

GUIMARAES, A.T.A. 2007. **Estudos cinéticos para a previsão e prevenção de drenagem ácida: estudo do caso das Indústrias Nucleares do Brasil (INB), Caldas – MG**. (Tese de doutorado). Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Conservação dos Recursos Naturais. Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, 2007.

GUIMARAES, J.T. 1996. **A formação bebedouro no estado da Bahia: Faciologia, estratigrafia e ambientes de sedimentação**. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia - UFBA, Salvador, 1996.

GUO, L.; WANG, Y.; MA, T.; MA, R. Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentrations in groundwaters of the Taiyuan Basin, Northern China. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 93, p. 1-12, 2007.

HAIR, Jr. et al. **Multivariate Data Analysis**. 6. ed. Upper Saddle River. NJ: Pearson Prentice Hall, 2006.

HYPOLITO, R.; EZAKI, S.; PÉREZ-AGUILAR, A. **Fluoreto nas águas subterrâneas dos aquíferos Tubarão e Cristalino, região de Salto-Indaiatuba (SP)**. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, v. 63, n.4, p. 715-726, 2010.

HYPOLITO, R.; EZAKI, S.; ANDRADE, S. **Geoquímica da Interação Água/Rocha/Solo: Estudos Preliminares**. 1. ed. São Paulo: ALL PRINT, 2011, 454 p.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Dados do Censo Demográfico 2010**. Disponível em <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/ba/cafarnaum/pesquisa/24/27745>>. Acesso em 30 de outubro de 2017.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Dados do Censo Demográfico 2010**. Disponível em <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/ba/iraquara/panorama>>. Acesso em 30 de outubro de 2017.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Dados do Censo Demográfico 2010**. Disponível em <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/ba/souto-soares/panorama>>. Acesso em 30 de outubro de 2017.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Dados do Censo Demográfico 2010**. Disponível em <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/ba/palmeiras/pesquisa/24/27745>>. Acesso em 30 de outubro de 2017.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística; SEI, Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais de Bahia. **Cartas Plani-Altimétricas do Estado da Bahia**. Escala 1:100.000. 2008.

INAP, The International Network for Acid Prevention. **The Global Acid Rock Drainage Guide – Gard Guide**. 2014. Disponível em: < <http://www.gardguide.com>.> Acesso em 31 out. 2015.

INDA, H.A.V.; BARBOSA, J.F. 1978. **Texto explicativo para o mapa geológico do estado da Bahia ao milionésimo**. Escala 1:1.000.000. Salvador: CPRM, 1978.

INMET, Instituto Nacional de Meteorologia do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 1991. Disponível em: <www.inmet.gov.br/portal/>. Acesso em: 16 de jan. de 2017.

KÄMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J.J. Intemperismo e ocorrência de minerais no ambiente do solo. In: Melo, V.F.; Alleoni, L.R.F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: Sociedade brasileira de ciências do solo (SBCS), 2009. cap. 5, p. 333 - 371.

KANIA, T. Laboratory Methods For Acid-Base Accounting: An Update. In: _____ BRADY, K.B.C.; SMITH, M.W.; SCHUECK, J. **Coal Mine Drainage Prediction And Pollution Prevention In Pennsylvania**. Ebensburg: The Pennsylvania Department of Environmental Protection, 1998. Cap. 6.

KARMANN, I. Ciclo da água, água subterrânea e sua ação geológica. In: TEIXEIRA, W. [*et al*]. **Decifrando a terra**. São Paulo: Oficina de Textos, 2003, p. 114-138.

KERN, M.L.; VIEIRO, A.P.; MACHADO, G. The fluoride in the groundwater of Guarani Aquifer System: the origin associated with black shales of Paraná Basin. **Environmental Geology**, v. 55, n.6, p. 1219-1233, 2008.

KYLE, J.R. & MISI, A. Origin of Zn-Pb-Ag sulfide mineralization within Upper Proterozoic phosphate-rich carbonate strata, Irecê Basin, Bahia, Brazil. **International Geology Review**, n. 39, p. 383-399, 1997.

KRAUSKOPF, K.B. **Introdução a geoquímica**. São Paulo: Polígono / EDUSP. 1972. 720p.

LAPAKKO, K.A. Evaluation of neutralization potential determinations for metal and mineralogical proposed alternative. **Proceedings of the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and 3rd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage**. v. 1. p. 129-137, 1994.

LAWRENCE, R.W. & WANG, Y. Determination of Neutralization Potential in the Prediction of Acid Rock Drainage. **Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage**. Vancouver: BC, p. 449-464, 1997.

LIAO, B. et al. Cut-off Net Acid Generation pH in Predicting Acid-Forming Potential in Mine Spoils. **J. Environ. Qual.** v.36, p. 887-891, 2007.

LIDE, D.R. **Crc handbook of chemistry and physics**. 84. ed. [S.I]: CRC PRESS, 2003-2004, 2475 p.

LOGAN, J. **Interpretação de análises químicas de água**. Recife: U.S. Agency for International Development, 1965. 67 p.

MACHADO, L.A.; SCHNEIDER, I.A.H. Ensaios estáticos e cinéticos para a prevenção da geração de drenagem ácida de minas da mineração de carvão com escória de aciaria. **REM: Revista Escola de Minas**, Minas Gerais, v. 61, n. 3, p. 329-35, 2008.

MARTINS, C.R.; SILVA, L.A.; ANDRADE, B.A. Sulfetos: por que nem todos são solúveis? **Quim. Nova**, Salvador, BA, v. 33, n. 10, p. 2283-2286, 2010.

MEJÍA, E.; et al. Adaptación de una cepa compatible con *Acidithiobacillus ferrooxidans* sobre concentrados de calcopirita (CuFeS_2), esfalerita (ZnS) y galena (PbS). **Rev. Colomb. Biotecnol.** Medellín, v.13, n. 1, p. 132-143, jul. 2011. Disponível em: <<http://www.bdigital.unal.edu.co/25566/2/22982-79554-1-PB.pdf>>. Acesso em: 12 jan 2017.

MELFI, A.J. **Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios**. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 2016. 420 p.

MELLO, J.W.V.; DUARTE, H.A.; LADEIRA, A.C.Q. Origem e Controle do Fenômeno Drenagem Ácida de Mina. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, Viçosa, MG, n. 8, p. 24-29, maio 2014.

MEND PROGRAM, *Environment Canada, Acid Rock Drainage Prediction Manual*, Mend, Project 1.16.1b CANMET, Ottawa, Ontario. 1991.

MEND PROGRAM. Prediction Manual for Drainage Chemistry from Sulphidic Geologic Materials. 2009. MEND Report 1.20.1.

MEND PROGRAM. **Climate Change and Acid Rock Drainage – Risks for the Canadian Mining Sector**. Canadá: MEND Report 1.61.7, 2011.

MEND PROGRAM. Review of Mine Drainage Treatment and Sludge Management Operations. 2014. MEND Report 3.43.1

MENDES, B.; OLIVEIRA, J.F.S. **Qualidade da Água para Consumo Humano**. Lisboa: Lidel Edições Técnicas Ltda., 2004, 626 p.

MESTRINHO, S.S.P. Geoquímica das Águas Subterrâneas. In: FEITOSA, F.A.C.; MANOEL FILHO, J.; FEITOSA, E.C.; DEMETRIO, G.A. **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. Rio de Janeiro: CPRM: LABHID, 2008, 3. ed. rev., Cap. 5.2, p. 349-379.

MILLER, S.; ROBERTSON, A.; DONOHUE, T. Advances in Acid Drainage Prediction using the Net Acid Generation (NAG) Test. In: **Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage**, Vancouver: British Columbia, 1997, v.2, p. 533-547.

MINISTÉRIO DA SAÚDE DO BRASIL. **Portaria Nº 518/2004 de 25 de março de 2004**. Republicado no Diário Oficial da União nº 1-E de 25/03/2004. Brasília – DF, 2004.

MISI, A. et al. Geological and Isotopic Constraints on the Metallogenic Evolution of the Proterozoic Sediment – Hosted Pb-Zn (Ag) Deposits of Brazil. **Gondwana Research**, Japão, v.2, n.1, p. 47-65, 1999.

MISI, A. et al. Sediment Hosted Lead Zinc Deposits of the Neoproterozoic Bambui Group and Correlative Sequences, Sao Francisco Craton, Brasil: A review and a possible metallogenic evolution model. **Ore Geology Reviews**, Amsterdam, v. 26, p. 263-304, 2005.

MISI, A. & SOUTO, P. Controle estratigráfico das mineralizações de Chumbo, Zinco, Flúor e Bário no Grupo Bambuí – Parte Leste da Chapada de Irecê (Bahia). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 5, n. 1, p. 30-45, 1975.

MISI, et al. A metallogenic evolution model for the lead-zinc deposits of the Meso and Neoproterozoic sedimentary basins of the São Francisco Cráton, Bahia and Minas Gerais, Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 30, n. 2, p. 302-305, jun. 2000.

MISI, et al. Dados isotópicos de chumbo em sulfetos e a evolução metalogenética dos depósitos de zinco e chumbo das coberturas Neoproterozóicas do Cráton de São Francisco. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 34, n.2, p. 263 – 274, jun. 2004.

MISI, A.; TEIXEIRA, J.B.G.; SA, J.H.S. (Orgs.). **Mapa Metalogenético Digital do Estado da Bahia e Principais Províncias Minerais**. 1. ed. Salvador: CBPM/Serie Publicações. 2012, 244 p.

MÖBUS, G. QUALIGRAF. Programa para Análise da Qualidade de água. v. 1.17, **Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos**, [S.I], v. 1.17, 2014. Disponível em: <[Http://funceme.br/dehid/index.html](http://funceme.br/dehid/index.html)> Acesso em: 05 mai. 2016.

MORAES, N.C. **Abatimento de drenagem ácida de mina com cobertura de construção civil: uma proposta de reabilitação de uma antiga mina de pirita**. 2010. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Mineral: Lavra de Minas) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

MORAES, N.C.; SILVA, J.M.; LIMA, H.M. Uso de entulho de construção civil como sistema de cobertura para abatimento de drenagem ácida de mina em uma mina abandonada de pirita. **Revista Escola de Minas**, v. 64, p. 213-218, 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0370-44672011000200013&script=sci_arttext>. Acesso em: 06 mar. 2015.

MURTA, F.C.; LEITE, A.L.; LIMA, H.M. Estudos cinéticos de sistemas de coberturas alcalinas em pilha de estéril para a prevenção de drenagem ácida de mina. **R. Bras. Geoci.**, v. 38, p. 228-236, 2008.

NEVES, J.P.; SOUZA, J.D. **Projeto Mapas Metalogenéticos e de Previsão de Recursos Minerais**: Folha SC-24-Y-C - Jacobina. Escala 1:250.000. Salvador: CPRM, v. 2, 1983. (Convênio DNPM/CPRM).

NORDSTROM, D.K.; SOUTHAM, G. Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. In: BANFIELD, J.F, NEALSON, K. H. (Eds). **Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals**. Washington: Mineralogical Society of America, DC, v. 35, 1997, p. 361-385.

NOSSA, T.C.B. **Avaliação da vulnerabilidade do Aquífero Cárstico Salitre - Bahia, através de análises hidroquímicas, isotópicas e aplicação da metodologia COP**. (Tese de Doutorado). Instituto de Geociências. Universidade Federal da Bahia – UFBA, 2011.

PAGE, A.L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D.R. **Methods of soil analysis part 2: Chemical and Microbiological Properties** Second Edition. EUA: American Society of Agronomy, 1982.

PARKHURST, D.L.; APPELO, C.A.J. User's guide to PHREEQC: **Computer Program for Speciation, Reaction-path, 1D-transport, and Inverse Geochemical Calculations**. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report, 1999.

PÉREZ-LÓPEZ, R.; NIETO, J.M.; ALMODÓVAR, G.R. 2007. **Utilization of fly ash to improve the quality of the acid mine drainage generated by oxidation of a sulphide-rich mining waste: Column experiments**. Chemosphere. V. 6, p. 37-1646.

PIPER, A.M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analysis. **Transactions American Geophysical Union**, v. 25, p. 914-923, 1944.

POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. 2. ed. Houston: NACE, 1974.

PRICE, W.A. Draft Guidelines and Recommended Methods for the Prediction of Metal Leaching and Acid Rock Drainage at Mine sites in British Columbia. **Energy and Mines Division, British Columbia Ministry of Employment and Investment**, Columbia, 1997.

QUAGLIANO, J.V.; VALLARINO, L.M. **Química**. 3. Ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1985. 855 p.

RIETVELD, H.M. **Line profile of neutron powder diffraction peaks for structure refinement**, Acta Crystallographica, v. 22, p. 151, 1967.

ROBIE, R.A.; HEMINGWAY, B.S.; FISHER, J.R. **Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and (10 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures**. 2. ed. Washington: United States Government Printing Office, 1979.

ROBIE, R.A.; WALDBAUM, D.R. **Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15°K (25.0°C) and One Atmosphere (1.013 Bars) Pressure and at Higher Temperatures**. Washington: United States Government Printing Office, 1995. 256 p.

SALLES, L.Q. **Hidrogeologia e risco geológico em Rochas Carbonáticas Proterozóicas: porção central da Chapada Diamantina, Bahia, Brasil**. 2017. Dissertação (Mestrado em Geologia Ambiental, Hidrogeologia e Recursos hídricos) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia - UFBA, Salvador, 2017.

SANTOS, A.C. Noções de hidroquímica. In: FEITOSA A.C.; MANOEL FILHO, J.; FEITOSA, E.C.; DEMETRIO, G.A. **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. Fortaleza: CPRM, LABHID-UFPE, 2008, p. 81-108.

SANTOS, R.A. **Hidrogeoquímica das águas subterrâneas do município de Iraquara, Bahia**. 2011. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia – UFBA, Salvador, 2011.

SANTOS, R.A. **Hidrogeoquímica dos domínios cársticos de Irecê, Bahia-Brasil**. 2017. (Tese de Doutorado). Instituto de Geociências. Universidade Federal da Bahia – UFBA, 2017.

SANTOS, A.C. Noções de hidroquímica. In: FEITOSA, F.A.C.; MANOEL FILHO, J.; FEITOSA, E.C.; DEMETRIO, G.A. **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. Rio de Janeiro: CPRM: LABHID, 2008, 3. ed. rev., Cap. 5.1, p. 325-357.

SILVA, A.B. Hidrogeologia de meios cársticos. In: FEITOSA, F.A.C.; MANOEL FILHO, J.; FEITOSA, E.C.; DEMETRIO, G.A. **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. Rio de Janeiro: CPRM: LABHID, 2008. 3. ed. Cap. 3.3, p. 153-174.

SARMIENTO, A.M.; et al. Toxicity and potential risk assessment of a river polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). **Science of the total environment**, Cádiz, Espanha, v. 409, n. 22, p. 4763-4771, out. 2011.

SAXENA, V.K., ASHMED, S. Dissolution of fluoride in groundwater: a water-rock interaction study. **Environmental Geology**, v. 40, p.1084-1087, 2001.

SEGREDO, A.E.A.E. **Proposta de um sistema passivo para o tratamento da drenagem ácida de mina gerada no depósito de rejeitos de Capão da Roça, Charqueadas/RS – COPELMI MINERAÇÃO LTDA. 2014.** Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRS, Porto Alegre, 2014.

SHAPIRO, S.S.; WILK, M.B. **An analysis of variance teste for normality.** *Biometrika*, v. 52, p. 591- 611, 1965.

SHRIVER, D.F. et al. **Química Inorgânica.** 4. ed. São Paulo: Bookman, 2008, 848 p.

SIAGAS, Sistema de Informações de Águas Subterrâneas da CPRM. **Pesquisa.** Disponível em: < http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/pesquisa_complexa.php>. Acesso em: 15 de julho de 2017.

SILVA, H. M. da. **Sistema de Informações Geográficas do Aquífero Cárstico da Micro-região de Irecê, Bahia: Subsídios para a Gestão Integrada dos Recursos Hídricos das Bacias dos Rios Verde e Jacaré.** 2005. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia - UFBA, Salvador, 2005.

SIMLER, R. Software Diagrammes. **Laboratoire d’Hydrologie d’Avignon, Université d’Avignon et pays du Vaucluse, France.** 2014

SKOUSEN, J. et al. *Neutralization Potential of Overburden Samples Containing Siderite.* **J. Environmental Quality**, v.6, n.3, p. 673-681, 1997.

SOARES, P.S.M. & TRINDADE, R.B.E. Recuperação de Áreas Mineradas: Uma Experiência de Gestão. **Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, v. 19, nov. 2002. Disponível em: <[Http://www.cetem.gov.br/publicação/CTs/CT2002-055-00.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicação/CTs/CT2002-055-00.pdf)> Acesso em: 07 jul. 2016.

SOBEK, A.A. et al. **Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils.** Ohio: U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, 1978. 203 p.

SOUZA, M.R.R. **Avaliação de desempenho de diferentes tipos de cobertura seca aplicados a depósitos de rejeito de carvão.** 2012. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia extrativa) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 2012.

SOUZA, S.L.; BRITO, P.C.R.; SILVA, R.W.S. **Estratigrafia, sedimentologia e recursos minerais da Formação Salitre na Bacia de Irecê, Bahia.** (Série Arquivos Abertos 2). Salvador: CBPM, 1993.

VALLE, M.A. **Hidrogeoquímica do Grupo Una (Bacias de Irecê e Salitre): um exemplo da ação de ácido sulfúrico no sistema cárstico.** 2004. (Tese de Doutorado em recursos minerais e hidrogeologia). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 2004.

Takeo, N. Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of Thermodynamic Databases. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments: Geological Survey of Japan Open File Report n. 419. 2005. 287 p.

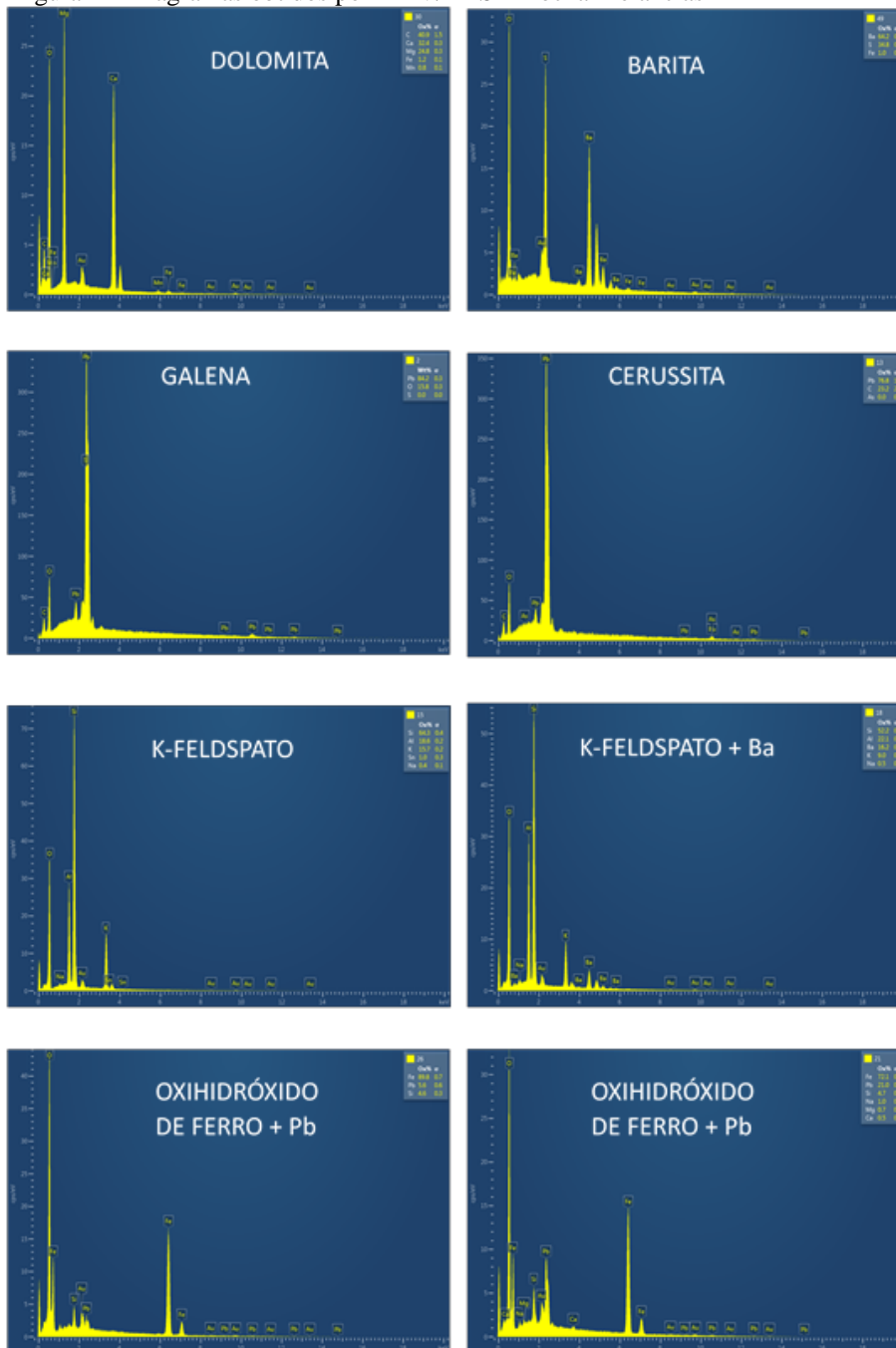
WHITE, W.M. Geochemistry. Estados Unidos: Wiley-Blackwel, 2001. Disponível em: www.wiley.com/go/white/geochemistry. Acesso em: 10 de jun. 2016.

WHO. **Guidelines for Drinking-water Quality**, fourth ed. World Health Organization 2011. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/en/>. Acesso em: 10 de set. de 2016.

APÊNDICE 1

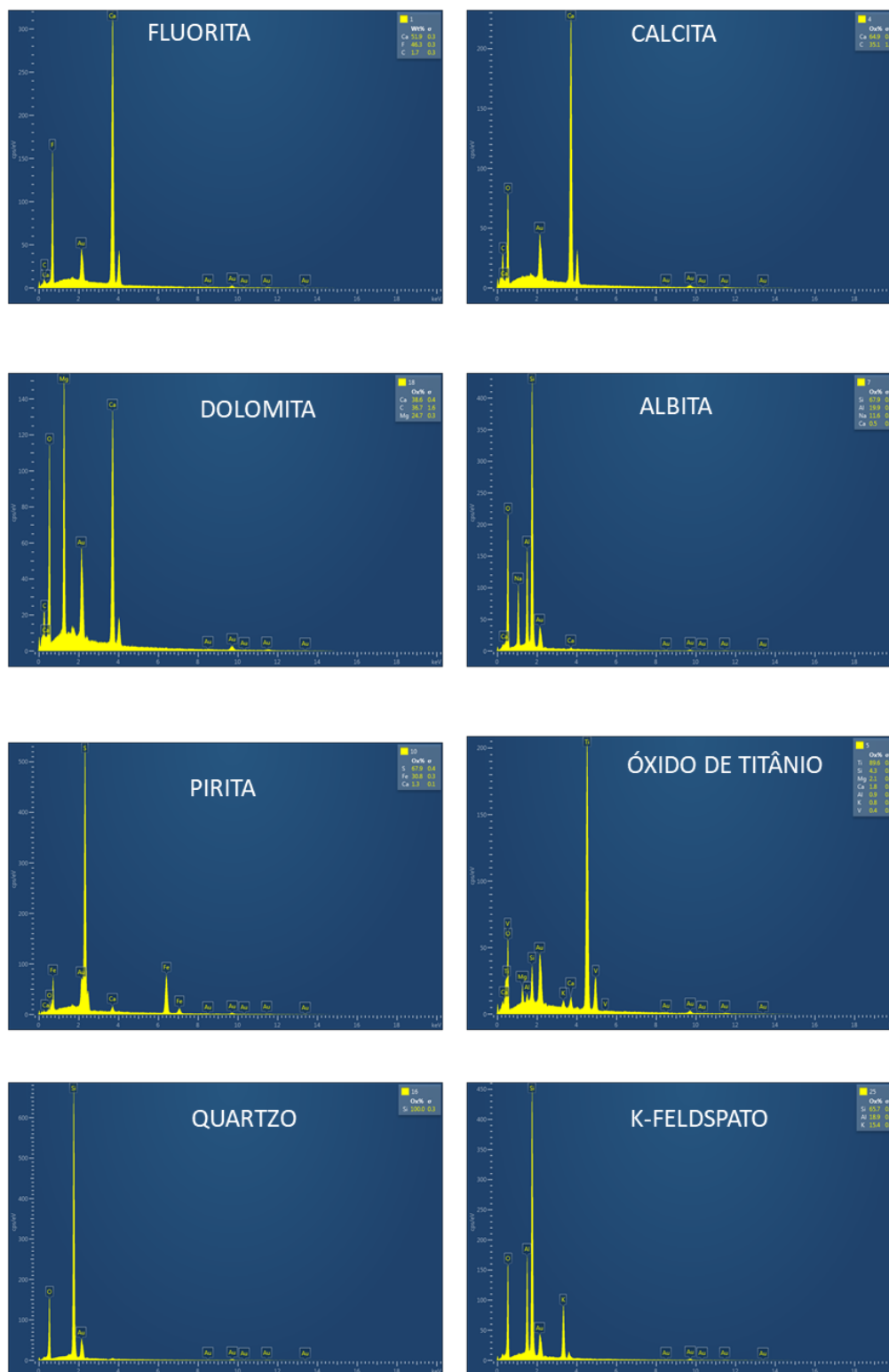
DIAGRAMAS OBTIDOS POR MEV/EDS

Figura 1 – Diagramas obtidos por MEV/EDS – Rocha Melancias



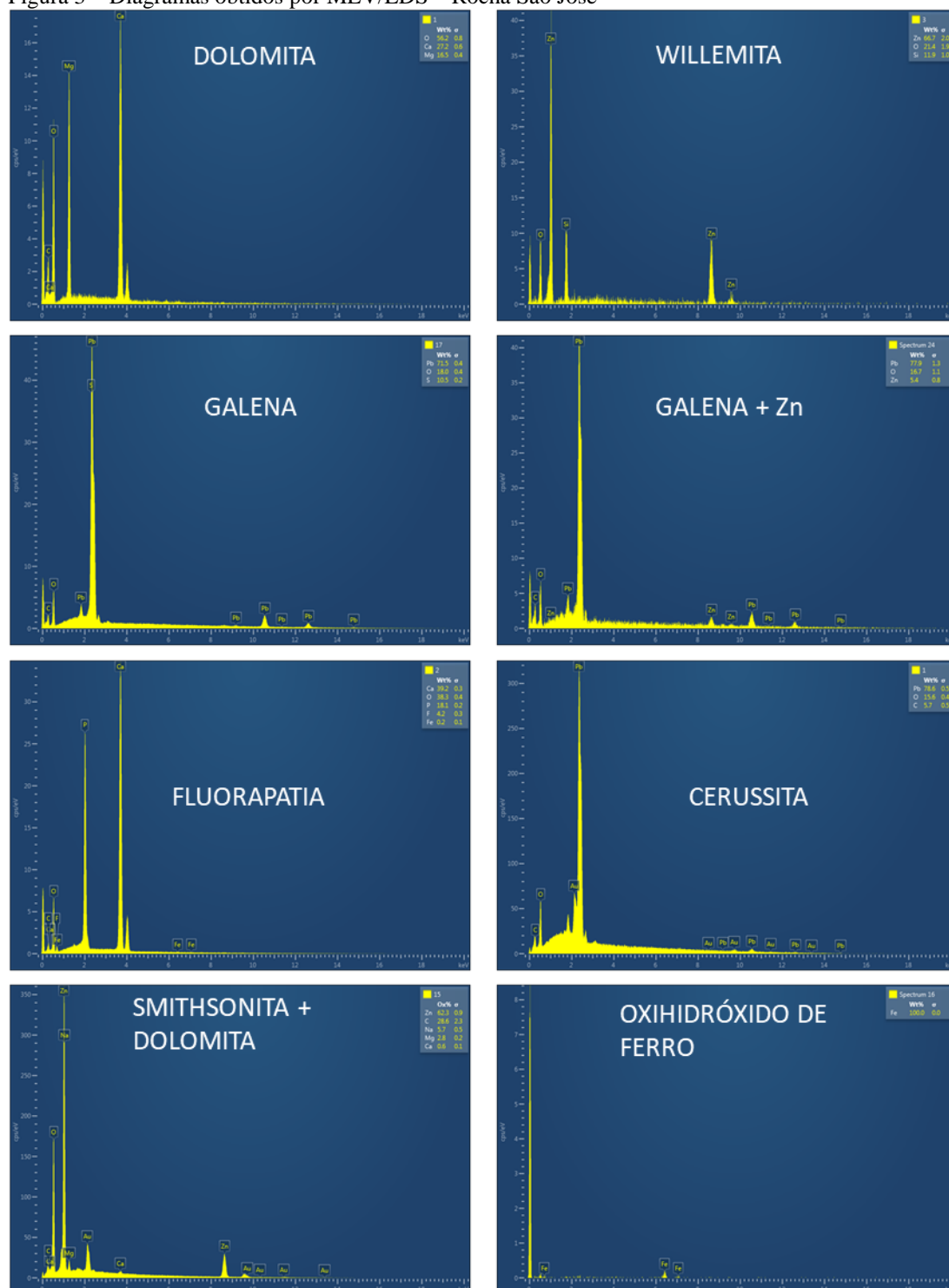
Fonte: O autor

Figura 2 – Diagramas obtidos por MEV/EDS – Rocha Segredo



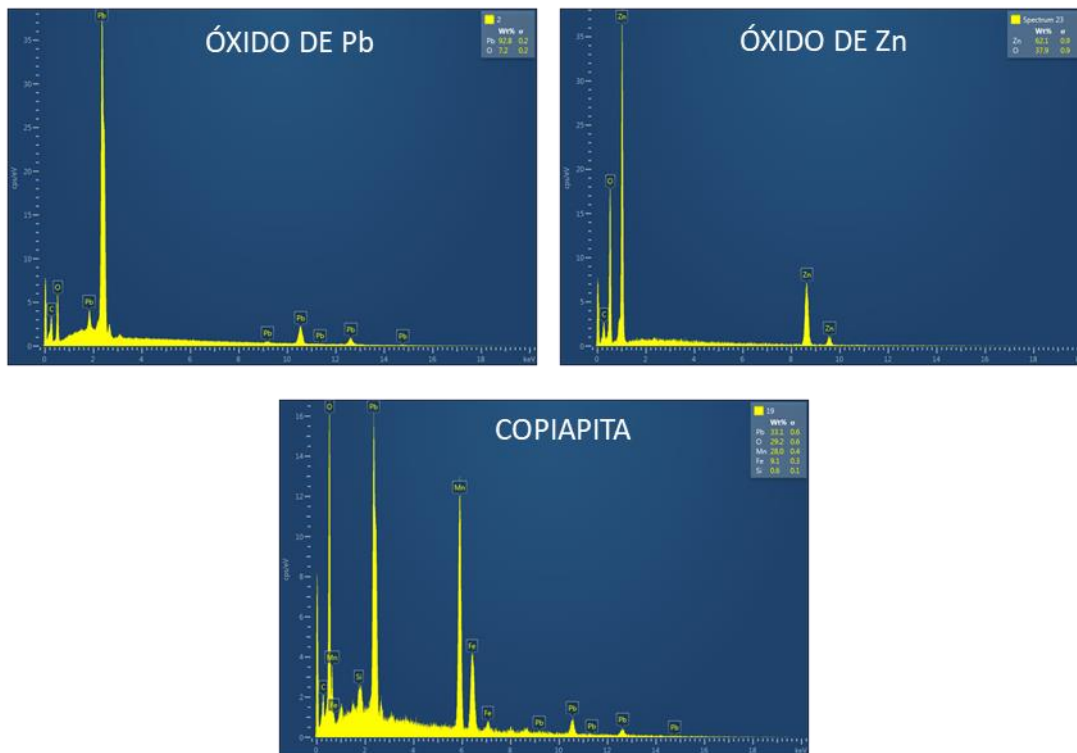
Fonte: O autor

Figura 3 – Diagramas obtidos por MEV/EDS – Rocha São José



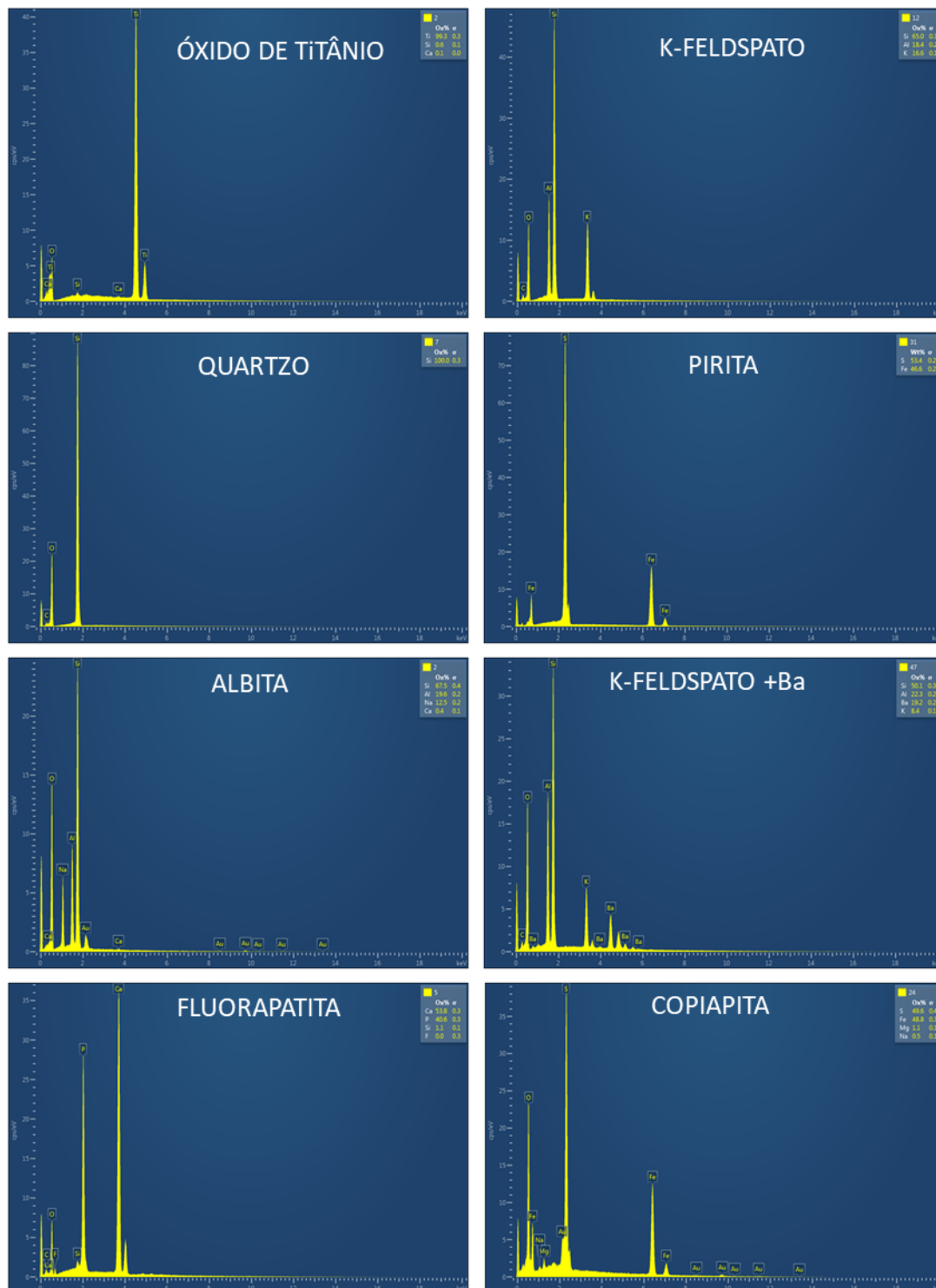
Fonte: O autor

Figura 4 – Diagramas obtidos por MEV/EDS – Rocha São José (Continuação).



Fonte: O autor

Figura 5 – Diagramas obtidos por MEV/EDS – Rocha Palmeiras



Fonte: O autor

APÊNDICE 2

RESULTADOS – METODOLOGIA RIETVELD

Tabela 1 – Mineralogia obtida pelo Método Rietveld para a fração cristalina das amostras Melancias, Palmeiras e São José.

MINERAIS	MELANCIAS	PALMEIRAS	SÃO JOSÉ
Albita		2,39	
Barita	26,49		
Brookita		0,91	
Calcita	13,43	64,02	
Cerussita	2,96		4,76
Dolomita	51,28	17,78	75,88
Galena	0,50		0,34
Ortoclásio		6,82	
Quartzo	5,34	8,09	2,83
Smithsonita			3,74
Willemita			12,45

Fonte: O autor

Tabela 2 – Mineralogia obtida pelo Método Rietveld para as amostras Melancias, Palmeiras e São José.

MINERAIS	MELANCIAS	PALMEIRAS	SÃO JOSÉ
Albita		2,03	
Barita	21,64		
Brookita		0,77	
Calcita	10,97	54,42	
Cerussita	2,42		4,16
Dolomita	41,90	15,11	66,32
Galena	0,41		0,30
Ortoclásio		5,80	
Quartzo	4,36	6,88	2,47
Smithsonita			3,27
Willemita			10,88
Amorfo	18,30	15,00	12,60

APÊNDICE 3

CÁLCULOS RELATIVOS À QUANTIFICAÇÃO MINERAL

Os cálculos foram realizados considerando apenas a existência dos minerais identificados pelas diferentes metodologias aplicadas.

MELANCIAS

As metodologias utilizadas para identificação de minerais permitiram estabelecer a presença de quatorze minerais nas frações de rocha coletadas na Fazenda Melancias, no município de Cafarnaum. Entretanto o Método Rietveld conseguiu apenas identificar barita, calcita, dolomita, cerussita, galena e quartzo. Barita e os minerais cerussita, galena e óxido de chumbo foram quantificados pelo método Rietveld. Os demais minerais foram quantificados por alocação dos elementos.

$$\% \text{ de feldspato alcalino} = 0,0830226 \times 278,3367 / 39,102 = 0,59097326 \approx \mathbf{0,59}$$

$$\% \text{ de jamesonita} = 0,00368 \times 2064,003 / (121,75 \times 6) = 0,0103977153 \approx \mathbf{0,01}$$

$$\% \text{ de dolomita} = 5,7003305 \times 184,4008 / 24,312 = 43,23547229 \approx \mathbf{43,24}$$

O volume de calcita foi calculado com base no teor de cálcio residual, considerando a formação de dolomita e fluorita. Sendo que a fluorita foi estimada com teor igual ou inferior ao limite de detecção do método Rietveld (0,1%).

$$\text{Ca (\% na dolomita)} = 40,08 \times 100 / 184,4008 = 21,73352636$$

Ca (%) utilizado para a geração de dolomita:

$$\text{cálcio (\%)} = 43,23547229 \times 21,73352636214 / 100 = 4,063000709$$

$$\text{Ca (\% na fluorita)} = 40,08 \times 100 / 78,075 = 51,33525456$$

Ca (%) utilizado para a geração de fluorita:

$$\text{cálcio (\%)} = 51,33525456 \times 0,1 / 100 = 0,0513352545$$

$$\text{Ca (\% residual)} = 14,5661247 - 4,063000709 - 0,0513352545 = 10,45178874$$

$$\text{\% de calcita} = 10,45178874 \times 100,086 / 40,08 = 26,0997437 \approx \mathbf{26,10}$$

$$\text{\% de esfalerita} = 0,5143 \times 97,44 / 65,37 = 0,76661147 \approx \mathbf{0,77}$$

O teor de quartzo presente na rocha foi calculado em função da concentração de silício obtido por análise da rocha por FRX, considerando o consumo deste elemento na geração de feldspato alcalino.

$$\text{Si (\% no feldspato alcalino)} = (28,086 \times 3) \times 100 / 278,3367 = 30,2719651654$$

$$\text{Si (\% consumida no feldspato alcalino)} = 0,59097326 \times 30,2719651654 / 100 = 0,178899243042$$

$$\text{Si (\% residual)} = 1,22470129 - 0,178899243042 = 1,045802046957024$$

$$\text{\% de quartzo} = 1,045802046957024 \times 60,083 / 28,086 = 2,237232941227617 \approx \mathbf{2,24}$$

Os teores de barita, cerussita, galena e óxido de chumbo foram estimados em percentual, pelo método Rietveld, em 21,64; 2,42; 0,41 e $\leq 0,1$, respectivamente. A fração de amostra analisada também apresenta oxi-hidróxido de ferro não quantificado.

SEGREDO

Albita, calcita, dolomita, feldspato alcalino, pirita, quartzo, óxido de titânio e fluorita foram os minerais identificados nas frações de rocha coletadas na pedreira Segredo, no município de Souto Soares. Estes minerais puderam ser quantificados apenas por alocação dos elementos, com base na análise de rocha total e considerando que os minerais são puros.

$$\text{\% de albita} = 0,1038602 \times 262,2245 / 22,9898 = 1,1846422768 \approx \mathbf{1,19}$$

$$\text{\% de feldspato alcalino} = 0,2407656 \times 278,3367 / 39,102 = 1,713818617 \approx \mathbf{1,71}$$

$$\text{\% de dolomita} = 1,0013279 \times 184,4008 / 24,312 = 7,5948365343 \approx \mathbf{7,59}$$

Os volumes de albita, feldspato alcalino e dolomita foram calculados considerando os teores obtidos na análise química de rocha para Na, K e Mg, respectivamente.

% de pirita = $0,13 \times 119,965 / (2 \times 32,064) = 0,2431925 \approx \mathbf{0,24}$. Como não foram identificados outros sulfetos, o teor de pirita foi calculado através do resultado obtido para enxofre total.

Para quantificar a calcita é necessário abater o cálcio utilizado para a dolomita.

$$\% \text{ de Ca na dolomita} = 40,08 \times 100 / 184,4008 = 21,7352636214$$

Ca (%) utilizado para a geração de dolomita:

$$\text{cálcio (\%)} = 7,5948365343 \times 21,7352636214 / 100 = 1,6507577423$$

$$\mathbf{\% \text{ de calcita}} = (35,936445 - 1,6507577423) \times 100,08086 / 40,08 = 85,612302057 \approx \mathbf{85,61}$$

A quantificação de quartzo é realizada com o silício residual, após a formação de albita e feldspato alcalino.

$$\text{Si (\%)} \text{ presente na albita} = 0,084617 \times 3(28,086) / 262,2245 = 0,027189142$$

$$\text{Si (\%)} \text{ presente no feldspato alcalino} = 1,713818617 \times 3(28,086) / 278,3367 = 0,518806643289$$

$$\text{Si (\%)} \text{ residual} = 2,659752 - 0,5459958 = 2,113756$$

$$\mathbf{\% \text{ de quartzo}} = 2,113756 \times 60,0843 / 28,086 = 4,521952 \approx \mathbf{4,52}$$

Considerando que todo o titânio foi empregado para a geração de TiO_2 , temos que o volume deste mineral corresponde ao resultado fornecido pela análise analítica de rocha total, $0,06 \text{ mg.L}^{-1}$ ou $6,00 \cdot 10^{-6} \%$. Não foi possível quantificar a fluorita por falta de dados. Entretanto por não ter sido identificada pelo método Rietveld, é possível sugerir que o seu teor seja igual ou inferior ao limite de detecção do método, 0,1%.

SÃO JOSÉ

As frações coletadas na localidade denominada São José, no município de Iraquara, da amostra Segredo apresentou a presença de dezoito minerais. Os minerais dolomita e calcita foram calculados por alocação de elementos. Os vários minerais que possuíam Pb, Zn foram estimados por Rietveld devido à impossibilidade de realizar quantificação por alocação.

$$\text{Mg (\%)} \text{ presente na ankerita} = (24,312 \times 0,209) \times 100 / 44,82424 = 11,33585$$

$$\text{Mg (\%)} \text{ residual} = 9,072272201 - 0,01133585 = 9,06093616$$

$$\% \text{ de dolomita} = 9,06093616 \times 184,4008 / 24,312 = 68,7250690 \approx \mathbf{68,72}$$

Para o cálculo do teor de calcita, os volumes de cálcio para a formação de dolomita, fluorapatita, fluorita, gipsita e ankerita foram considerados inferiores ou iguais a 0,1 %, uma vez que não foram identificados pelo método Rietveld.

$$\% \text{ de Ca na dolomita} = 40,08 \times 100 / 184,4008 = 21,7352636214$$

Ca (%) utilizado para a geração de dolomita:

$$\text{cálcio (\%)} = 68,7250690 \times 21,7352636214 / 100 = \mathbf{14,93757449}$$

$$\text{Ca (\%)} \text{ na fluorapatita} = (40,08 \times 5) \times 100 / 504,3126 = 39,737258$$

$$\text{Ca (\%)} \text{ consumido na fluorapatita} = 39,737258 \times 0,1 / 100 = \mathbf{0,039737258}$$

$$\text{Ca (\%)} \text{ na gipsita} = 40,08 \times 100 / 172,164 = 23,28012825$$

$$\text{Ca (\%)} \text{ consumido na gipsita} = 23,28012825 \times 0,1 / 100 = \mathbf{0,02328013}$$

$$\text{Ca (\%)} \text{ na fluorita} = 40,08 \times 100 / 78,075 = 51,33525456$$

$$\text{Ca (\%)} \text{ consumido na fluorita} = 51,33525456 \times 0,1 / 100 = \mathbf{0,0513352546}$$

$$\text{Ca (\%)} \text{ na ankerita} = (40,08 \times 0,272) \times 100 / 44,82424 = 24,3211262$$

$$\text{Ca (\%)} \text{ consumido na ankerita} = 24,3211262 \times 0,1 / 100 = \mathbf{0,024321126}$$

Ca (%) residual = 15,79545414 - 14,93757449 - 0,039737258 - 0,02328013 - 0,0513352546 - 0,024321126 = 0,71920588

% de calcita = 0,71920588 x 100,08086 / 40,08 = 1,79587682 \approx **1,80**

Embora o método Rietveld não tenha identificado e quantificado calcita, este mineral foi detectado por DRX, microscopia petrográfica e MEV/EDS.

O cálculo da sílica foi realizado considerando o silício consumido na geração de willemita

Si (%) na willemita = 28,086 x 100 / 222,811 = 12,60530225

Si (%) consumida na willemita = 10,88 x 12,60530225 / 100 = 1,37145688

Si (%) residual = 3,276777128 - 1,37145688 = 1,905320243

% de Quartzo = 1,905320243 x 60,0843 / 28,086 = 4,07604618 \approx **4,08**

O cálculo dos oxi-hidróxidos de ferro foi realizado considerando a formação de ankerita e expresso em Fe₂O₃.

Fe (%) na ankerita = (55,847 x 0,034) x 100 / 44,82424 = 4,23609636

Fe (%) consumido na ankerita = 4,23609636 x 0,1 / 100 = **0,004236096**

Fe (%) residual = 0,706437097 - 0,004236096 = 0,702201001

% de Fe₂O₃ = 0,702201001 x 159,69 / (55,847 x 2) = 1,00394361 \approx **1,00**

PALMEIRAS

Albita, feldspato alcalino, pirita, dolomita, calcita, fluorapatita, copiapita, gipsita, quartzo e óxido de titânio foram os minerais identificados nas frações de rocha coletadas na pedreira Calcário Rio Preto, no município de Palmeiras. A maioria destes minerais pode ser quantificada apenas por alocação dos elementos, com base na análise de rocha total e considerando que os minerais são puros. Copiapita, gipsita, fluorapatita e biotita foram identificados apenas por MEV/EDS e estão em concentrações iguais ou inferiores ao limite de detecção do Método Rietveld (0,1 %).

$$\% \text{ de albita} = 0,363510872 \times 262,2245 / 22,9898 = 4,14624993 \approx \mathbf{4,15}$$

$$\% \text{ de feldspato alcalino} = 1,344966665 \times 278,3367 / 39,102 = 9,57377 \approx \mathbf{9,57}$$

$$\% \text{ de dolomita} = 3,53480811 \times 184,4008 / 24,312 = 26,81069 \approx \mathbf{26,81}$$

O volume de calcita foi calculado com base no teor de cálcio residual, considerando a formação de dolomita, fluorapatita e gipsita. Sendo que os dois últimos minerais foram estimados com teores iguais ou inferiores ao limite de detecção do método Rietveld (0,1%).

$$\text{Ca (\% na dolomita)} = 40,08 \times 100 / 184,4008 = 21,73526362$$

$$\text{Ca (\% consumido na dolomita)} = 26,8106878632 \times 21,73526362 / 100 = 5,827373686$$

$$\text{Ca (\% na fluorapatita)} = (40,08 \times 5) \times 100 / 504,3126 = 39,737258$$

$$\text{Ca (\% consumido na fluorapatita)} = 39,737258 \times 0,1 / 100 = 0,039737258$$

$$\text{Ca (\% na gipsita)} = 40,08 \times 100 / 172,164 = 23,28012825$$

$$\text{Ca (\% consumido na gipsita)} = 23,28012825 \times 0,1 / 100 = 0,02328013$$

$$\text{Ca (\% residual)} = 23,77894838 - 5,827373686 - 0,039737258 - 0,02328013 = 17,888557306$$

$$\% \text{ de calcita} = 17,888557306 \times 100,086 / 40,08 = 44,67051264 \approx \mathbf{44,67}$$

O teor de pirita presente na rocha será calculado em função da concentração de ferro e da concentração de enxofre total. O teor de pirita variou entre 1,14 e 2,87%, a depender do cálculo realizado.

- O cálculo utilizando o teor de enxofre total (0,34%) foi realizado considerando que os volumes de copiapita e gipsita presentes na rocha são iguais ou inferiores ao limite de detecção do método Rietveld (0,1%).

$$\text{S (\% na copiapita)} = (32,064 \times 6) \times 100 / 1194,0818 = 16,1114590$$

$$\text{S (\% consumido na copiapita)} = 16,1114590 \times 0,1 / 100 = 0,016111459$$

$$\text{S (\% na gipsita)} = 32,064 \times 100 / 172,164 = 18,6241026$$

$$\text{S (\% consumido na gipsita)} = 18,6241026 \times 0,1 / 100 = 0,0186241$$

$$\text{S (\% residual)} = 0,34 - 0,016111459 - 0,0186241 = 0,305264$$

$$\% \text{ de pirita} = 0,305264 \times 119,965 / 32,064 = 1,1421235 \approx \mathbf{1,14}$$

- O cálculo utilizando o teor de ferro (1,36%) foi realizado considerando que o volume de copiapita presente na rocha é inferior ao limite de detecção do método Rietveld (0,1%).

$$\text{Fe (\% na copiapita)} = 223,388 \times 100 / 1194,0818 = 18,70793106$$

$$\text{Fe (\% consumido na copiapita)} = 18,70793106 \times 0,1 / 100 = 0,018707931$$

$$\text{Fe (\% residual)} = 1,35691878 - 0,018707931 = 1,338210849$$

$$\text{\% de pirita} = 1,338210849 \times 119,965 / 55,847 = 2,87461215 \approx \mathbf{2,87}$$

O teor de quartzo presente na rocha foi calculado em função da concentração de silício obtido por análise da rocha por FRX, considerando o consumo deste elemento na geração de albita e feldspato alcalino.

$$\text{Si (\% na albita)} = 4,14624996 \times (28,086 \times 3) / 262,2245 = 1,332273411255$$

$$\text{Si (\% no feldspato alcalino)} = 9,57377 \times (28,086 \times 3) / 278,3367 = 2,898168702366$$

$$\text{Si (\% residual)} = 10,22765814 - 1,332273411255 - 2,898168702366 = 5,99721603$$

$$\text{\% de quartzo} = 5,99721603 \times 60,083 / 28,086 = 12,8295496 \approx \mathbf{12,83}$$

Considerando que todo o titânio foi empregado para a geração de TiO_2 , temos que o volume deste mineral corresponde ao resultado fornecido pela análise analítica de rocha total, $0,19 \text{ mg.L}^{-1}$ ou $1,90 \cdot 10^{-5} \%$. Os minerais gipsita, fluorapatita e copiapita não foram identificados pelo método Rietveld, desta forma é possível sugerir que os seus teores sejam iguais ou inferiores ao limite de detecção do método, 0,1%.

APÊNDICE 4

DADOS – EQUILÍBRIO ÁCIDO-BASE

Tabela 3 - Valores de pH obtidos para amostras M (Melancias), S (Segredo), SJ (São José) e P (Palmeiras), nas relações água e rocha 1:1 e 1:2 e granulometrias de 60 e 200 mesh.

Razão Água/rocha	Granulometria (mesh)	Amostra	Massa (g)	pH
01:01	60	M	200,022	8,32
		S	200,076	8,07
		SJ	200,010	8,72
		P	200,053	8,93
	200	M	200,071	7,44
		S	200,022	8,1
		SJ	200,046	8,47
		P	200,076	8,9
01:02	60	M	100,050	8,13
		S	100,038	7,99
		SJ	100,060	8,59
		P	100,082	8,88
	200	M	100,073	7,38
		S	100,028	8
		SJ	100,009	8,32
		P	100,049	8,84

APÊNDICE 5

CÁLCULOS - METODOLOGIA ABA

5.1 S (%) PARA OS SULFETOS PRESENTES NAS ROCHAS PESQUISADAS

Melancias

$$S (\%) \text{ em ZnS} = 32,064 \times 0,77 / 97,44 = 0,25337931$$

$$S (\%) \text{ em PbS} = 32,064 \times 0,41 / 239,26 = 0,05494542$$

$$S (\%) \text{ em FeSb}_6\text{S}_{14} = (32,064 \times 14) \times 0,01 / 2064,003 = 0,002174881$$

$$S (\%) \text{ total} = 0,25337931 + 0,05494542 + 0,002174881 = 0,320499611 \approx 0,32$$

Segredo

$$S (\%) \text{ em FeS}_2 = (32,064 \times 2) \times 0,24 / 119,965 = 0,1282934189 \approx 0,13$$

São José

$$S (\%) \text{ em ZnS} = 32,064 \times 0,1 / 97,44 = 0,0329064039$$

$$S (\%) \text{ em PbS} = 32,064 \times 0,30 / 239,26 = 0,0402039622$$

$$S (\%) \text{ total} = 0,0329064039 + 0,0402039622 = 0,0731103661 \approx 0,07$$

Palmeiras

$$S (\%) \text{ em FeS}_2 = (32,064 \times 2) \times 1,14 / 119,965 = 0,6093937398 \approx 0,61$$

Recálculo para São José – Considerando a que a rocha não foi alterada.

$$S (\%) \text{ em ZnS} = 32,064 \times 0,1 / 97,44 = \mathbf{0,0329064039}$$

$$\text{Zn} (\%) \text{ em ZnCO}_3 = 65,54 \times 3,27 / 125,388 = 1,7092209781$$

$$\text{ZnS} (\%) \text{ formado} = 1,7092209781 \times 97,44 / 65,54 = 2,5411426931$$

$$S (\%) \text{ em ZnS formado} = 2,5411426931 \times 32,064 / 97,44 = \mathbf{0,8361986793}$$

$$\text{Zn} (\%) \text{ em Zn}_2\text{SiO}_4 = (65,54 \times 2) \times 10,88 / 222,841 = 6,3998563999$$

$$\text{ZnS (\%)} \text{ formado} = 6,3998563999 \times 97,44 / 65,54 = 9,5148307538$$

$$\text{S (\%)} \text{ em ZnS formado} = 9,5148307538 \times 32,064 / 97,44 = \mathbf{3,13098886421}$$

$$\text{S (\%)} \text{ em PbS} = 32,064 \times 0,30 / 239,26 = \mathbf{0,0402039622}$$

$$\text{Pb (\%)} \text{ em PbCO}_3 = 207,19 \times 4,16 / 267,208 = 3,2256159995$$

$$\text{PbS (\%)} \text{ formado} = 3,2256159995 \times 239,26 / 207,19 = 3,7248944642$$

$$\text{S (\%)} \text{ em PbS} = 3,7248944642 \times 32,064 / 239,26 = \mathbf{0,4991850543}$$

$$\mathbf{S (\%)} \text{ total} = 0,0329064039 + 0,0402039622 + 0,4991850543 + 0,8361986793 + 3,13098886421 = 4,5394829639 \approx \mathbf{4,54}$$

5.2 CÁLCULO DO POTENCIAL ÁCIDO (PA)

Os cálculos dos potenciais ácido são realizados utilizando a fórmula abaixo.

$$PA = \frac{\text{Teor de enxofre (\%)} \times 1000 \text{ kg}}{100} \times \frac{\text{Massa molar do CaCO}_3}{\text{Massa molar do enxofre}}$$

$$PA = \text{teor de enxofre (\%)} \times 31,25 \text{ kg CaCO}_3 / \text{tonelada}$$

5.3 CÁLCULO DO POTENCIAL DE NEUTRALIZAÇÃO (PN)

Os cálculos dos Potenciais de Neutralização segundo as metodologias Sobek et al. (1978) e MEND (2009) foram desenvolvidos seguindo as sequências abaixo:

1. Constante (C) = (V_{HCl} gasto no branco, mL) / (V_{NaOH} gasto no branco, mL).
2. V_{HCl} consumido (mL) = (V_{HCl} adicionado) - (V_{NaOH} adicionado x C).
3. PN (kg_{CaCO3} equivalente /1000 t de material) = (V_{HCl} consumido) x 25,0 x (N_{HCl}).

Os Potenciais de Neutralização segundo a metodologia Lawrence e Wang (1997) foram desenvolvidos seguindo o cálculo abaixo:

NP modificado (kg_{CaCO3}/t)

$$= [(N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl, mL}}) - (N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH, mL}}) \times 50] / [\text{massa da amostra (g)}]$$

Tabela 4 – Valores dos potenciais de neutralização líquida, segundo a metodologia indicada por Sobek (1978). Os volumes estão expressos em mililitros.

SOBEK (1978)	V_{HCl}	1		2		3	
Amostra		V_{NaOH}	PN 1	V_{NaOH}	PN 2	V_{NaOH}	PN 3
Melancias	40	5,60	403,83	6,90	380,86	5,25	410,02
Segredo	80	5,90	901,33	6,12	897,44	5,20	913,70
São José	40	6,73	383,86	6,60	386,16	5,62	403,48
Palmeiras	80	19,55	660,09	19,78	656,03	18,52	678,29
Branco	40	28,45		28,45		28,45	
	80	56,90		56,90		56,90	

Fonte: O autor

Tabela 5 – Valores dos potenciais de neutralização líquida, segundo a metodologia indicada por MEND (2009). Os volumes estão expressos em mililitros.

MEND (2009)	V_{HCl}	1		2		3	
Amostra		V_{NaOH}	PN 1	V_{NaOH}	PN 2	V_{NaOH}	PN 3
Melancias	40,00	5,40	387,54	7,03	375,01	11,16	329,13
Segredo	80,00	2,92	918,32	6,71	883,63	8,23	877,53
São José	40,00	5,50	385,72	6,31	388,10	5,68	414,41
Palmeiras	80,00	16,52	671,11	19,96	642,77	20,22	690,94
Branco	40,00	26,72		27,66		32,31	
	80,00	53,43		55,32		64,62	

Fonte: O autor

Tabela 6 – Valores dos potenciais de neutralização líquida, segundo a metodologia indicada por Lawrence e Wang (1997). Os volumes estão expressos em mililitros.

Lawrence e Wang (1997)	1			2		
Amostra	V_{HCl} 1N	V_{NaOH}	PN1	V_{HCl} 1N	V_{NaOH}	PN1
Melancias	10,70	5,12	6,792696	10,70	6,12	247,8755
Segredo	32,13	2,70	29,61392	32,40	8,22	787,446
São José	25,91	17,82	12,50564	25,54	20,67	616,8721
Palmeiras	25,00	3,70	21,87936	25,00	6,4	603,445

Fonte: O autor

APÊNDICE 6

DADOS COMPLEMENTARES DE REATORES FECHADOS

Este apêndice é composto de dados complementares da Metodologia Reatores Fechados (RF). A Tabela 7 corresponde às massas pesadas antes e depois dos processos de interação água/rocha. As Tabelas 8 a 11 apresentam os resultados físico-químicos das soluções identificadas por Teste, obtidos antes do alcance dos equilíbrios químicos entre as rochas e a água ultrapura.

Tabela 7 – Massas pesadas de rochas, sedimentos e água ultrapura antes e após os processos de lixiviação por Reatores Fechados.

Agitação	Razão	Amostra	m_i rocha, g	m_f rocha, g	V_i água, g	V_f água, g	m_{sed} , g
24 h	RF 3:1	M	100	99	-	-	1
		S	100	100	-	-	<1
		SJ	100	100	-	-	<1
		P	100	100	-	-	<1
142 dias	RF 3:1	M	100	80	300	289	20
		S	100	94	300	289	6
		SJ	100	94	300	287	6
		P	100	94	300	292	6
	RF 1:3	M	1200	1090	400	319	110
		S	1200	1165	470	373	35
		SJ	1200	1166	460	379	34
		P	1200	1173	460	377	27

Fonte: O autor

Tabela 8 – Parâmetros físico-químicos da solução lixiviada da amostra Melancias (Teste) obtidos antes do alcance do equilíbrio químico.

MELANCIAS	RF – água/rocha (3:1)				RF – água/rocha (1:3)				DIAS
	Data	T (°C)	Cond. (µS. cm ⁻¹)	STD (mg.L ⁻¹)	Sal. (µg.L ⁻¹)	T (°C)	Cond. (µS. cm ⁻¹)	STD (mg.L ⁻¹)	
17/11/2015					24,9	370	190	0,19	1
18/11/2015	24,3	120	60	0,06	24,5	630	320	0,32	2
20/11/2015	24,3	350	176	0,18	24,4	1033	517	0,53	4
23/11/2015	23,3	432	216	0,22	23,6	1316	658	0,68	7
25/11/2015	23,6	618	309	0,32	23,3	1698	849	0,88	9
27/11/2015	24,2	708	354	0,40	24,1	2010	1000	1,01	11
30/11/2015	22,9	788	394	0,44	23,2	2150	1080	1,08	14
02/12/2015	22,9	966	483	0,54	22,9	2410	1210	1,21	16
04/12/2015	26,2	1088	544	0,61	25,6	2600	1310	1,31	18
07/12/2015	26,3	1132	567	0,63	25,9	2690	1350	1,35	21
09/12/2015	26,1	1174	587	0,66	25,8	2780	1390	1,39	23
14/12/2015	26,8	1418	709	0,74	26,7	3050	1530	1,56	28
16/12/2015	25,2	1463	732	0,76	25,3	3130	1570	1,59	30
18/12/2015	25,3	1599	798	0,80	25,3	3260	1630	1,66	32
22/12/2015	25,8	1599	799	0,83	25,1	3360	1680	1,71	36
26/12/2015	26,2	1610	804	0,84	27,2	3380	1690	1,72	40
30/12/2015	25,4	1680	839	0,87	25,4	3400	1700	1,73	44
05/01/2016	26,5	1750	874	0,91	25,8	3450	1725	1,76	50
11/01/2016	26,5	1800	899	0,93	25,7	3500	1750	1,78	56
13/01/2016	26,8	1886	943	0,98	26,4	3590	1800	1,83	58
18/01/2016	27,1	2020	1010	1,02	27,0	3580	1790	1,83	63
20/01/2016	26,6	2050	1030	1,03	26,3	3590	1800	1,83	65
22/01/2016	26,3	2090	1050	1,05	25,8	3590	1800	1,83	67
25/01/2016	26,6	2130	1070	1,07	26,2	3590	1800	1,83	70
27/01/2016	26,2	2160	1080	1,09	26,6	3620	1810	1,84	72
29/01/2016	26,8	2180	1090	1,10	26,7	3630	1820	1,85	74
01/02/2016	28,8	2220	1110	1,12	26,3	3650	1830	1,86	77
08/02/2016	26,5	2240	1120	1,13	25,3	3655	1833	1,86	84
11/02/2016	27,1	2276	1138	1,15	26,5	3655	1833	1,86	87
15/02/2016	25,9	2300	1150	1,16	25,6	3660	1830	1,86	91
17/02/2016	26,8	2320	1160	1,17	27,1	3650	1830	1,86	93
19/02/2016	27,3	2320	1160	1,17	26,7	3670	1840	1,87	95
22/02/2016	25,1	2340	1170	1,18	24,9	3690	1850	1,88	98
24/02/2016	23,7	2360	1180	1,19	23,6	3700	1850	1,88	100
26/02/2016	26,3	2350	1180	1,19	26,6	3680	1840	1,87	102
29/02/2016	27,8	2350	1180	1,19	27,9	3670	1840	1,87	105
02/03/2016	24,8	2380	1190	1,20	24,2	3710	1860	1,89	107
04/03/2016	24,6	2380	1190	1,20	24,3	3710	1860	1,89	109
09/03/2016	25,8	2400	1200	1,21	25,1	3710	1860	1,89	114
16/03/2016	23,2	2440	1220	1,22	22,8	3750	1880	1,90	121
18/03/2016	26,1	2430	1220	1,22	25,2	3730	1870	1,90	123
21/03/2016	24,8	2440	1220	1,23	23,9	3730	1870	1,90	126

Fonte: O autor

Tabela 9 – Parâmetros físico-químicos da solução lixiviada da amostra Segredo (Teste) obtidos antes do alcance do equilíbrio químico.

SEGREGDO Data	RF – água/rocha (3:1)				RF – água/rocha (1:3)				DIAS
	T (°C)	Cond. (µS. cm ⁻¹)	STD (mg.L ⁻¹)	Sal. (µg.L ⁻¹)	T (°C)	Cond. (µS. cm ⁻¹)	STD (mg.L ⁻¹)	Sal. (µg.L ⁻¹)	
17/11/2015					24,3	840	430	0,43	1
18/11/2015	24,6	110	60	0,06	24,3	1300	650	0,65	2
20/11/2015	24,8	263	132	0,13	25,3	1550	783	0,81	4
23/11/2015	23,3	332	167	0,17	23,8	1792	896	0,93	7
25/11/2015	23,8	367	184	0,19	23,4	1872	936	0,97	9
27/11/2015	24,5	360	181	0,20	24,4	2000	1000	1,01	11
30/11/2015	23,2	388	194	0,22	23,1	2090	1050	1,05	14
02/12/2015	23,4	403	202	0,23	23,2	2130	1060	1,07	16
04/12/2015	26,2	416	208	0,23	25,6	2150	1080	1,08	18
07/12/2015	26,4	431	216	0,24	26,0	2210	1100	1,11	21
09/12/2015	26,1	441	221	0,25	26,0	2230	1120	1,12	23
14/12/2015	26,9	501	251	0,26	26,4	2310	1160	1,17	28
16/12/2015	25,2	517	259	0,27	24,8	2340	1170	1,18	30
18/12/2015	25,4	530	270	0,27	25,3	2370	1190	1,19	32
22/12/2015	25,8	533	267	0,28	25,3	2400	1200	1,21	36
26/12/2015	25,3	540	271	0,28	25,7	2455	1228	1,24	40
30/12/2015	26,1	568	285	0,30	25,8	2509	1255	1,27	44
05/01/2016	25,9	599	300	0,31	26,5	2590	1295	1,31	50
11/01/2016	26,8	595	298	0,31	26,1	2600	1300	1,31	56
13/01/2016	26,8	585	292	0,30	26,7	2620	1310	1,32	58
18/01/2016	27,1	595	298	0,31	26,7	2650	1330	1,33	63
20/01/2016	26,9	597	299	0,31	26,4	2640	1310	1,32	65
22/01/2016	26,4	600	300	0,31	25,8	2650	1310	1,32	67
25/01/2016	26,7	605	303	0,31	26,2	2670	1340	1,34	70
27/01/2016	26,5	609	305	0,32	26,7	2670	1340	1,34	72
29/01/2016	26,9	612	306	0,32	26,6	2670	1340	1,35	74
01/02/2016	26,9	618	309	0,32	26,4	2710	1360	1,36	77
08/02/2016	27,0	629	315	0,33	24,7	2730	1370	1,37	84
11/02/2016	24,9	640	320	0,33	26,7	2800	1405	1,41	87
15/02/2016	25,9	643	322	0,33	25,5	2810	1410	1,42	91
17/02/2016	26,9	642	321	0,33	26,8	2810	1410	1,41	93
19/02/2016	27,3	642	321	0,34	26,6	2810	1410	1,42	95
22/02/2016	25,2	646	323	0,33	24,9	2830	1420	1,42	98
24/02/2016	23,4	648	324	0,34	23,8	2830	1420	1,42	100
26/02/2016	26,0	648	324	0,34	26,2	2840	1420	1,43	102
29/02/2016	28,0	648	324	0,34	28,0	2850	1430	1,44	105
02/03/2016	25,0	652	326	0,33	24,4	2890	1450	1,45	107
04/03/2016	24,9	653	327	0,34	23,9	2900	1450	1,46	109
09/03/2016	25,7	656	328	0,34	25,2	2900	1450	1,45	114
16/03/2016	23,2	663	332	0,33	22,9	2960	1480	1,47	121
18/03/2016	26,2	662	331	0,34	25,1	2960	1470	1,46	123
21/03/2016	25,3	659	330	0,34	24,1	2960	1470	1,46	126

Fonte: O autor

Tabela 10 – Parâmetros físico-químicos da solução lixiviada da amostra São José (Teste) obtidos antes do alcance do equilíbrio químico.

SÃO JOSÉ Data	RF – água/rocha (3:1)				RF – água/rocha (1:3)				DIAS
	T (°C)	Cond. (µS. cm ⁻¹)	STD (mg.L ⁻¹)	Sal. (µg.L ⁻¹)	T (°C)	Cond. (µS. cm ⁻¹)	STD (mg.L ⁻¹)	Sal. (µg.L ⁻¹)	
17/11/2015					25,3	140	70	0,07	1
18/11/2015	24,8	40	20	0,02	24,8	230	120	0,12	2
20/11/2015	24,6	66	38	0,04	25,6	343	172	0,17	4
23/11/2015	23,6	98	49	0,05	23,8	425	213	0,22	7
25/11/2015	24,2	117	59	0,06	23,7	488	244	0,25	9
27/11/2015	24,4	131	66	0,07	24,6	486	243	0,27	11
30/11/2015	23,3	146	73	0,08	23,1	522	261	0,29	14
02/12/2015	23,5	170	85	0,09	23,2	566	283	0,32	16
04/12/2015	26,2	181	91	0,10	25,6	600	301	0,34	18
07/12/2015	26,3	189	94	0,10	26,0	635	318	0,36	21
09/12/2015	26,2	200	100	0,11	26,1	651	326	0,37	23
14/12/2015	26,7	228	114	0,12	26,7	766	383	0,40	28
16/12/2015	25,3	236	118	0,12	25,2	802	401	0,42	30
18/12/2015	25,3	250	130	0,13	25,5	870	440	0,44	32
22/12/2015	25,7	258	129	0,13	25,2	887	443	0,46	36
26/12/2015	25, 2	273	137	0,14	26,9	923	461	0,49	40
30/12/2015	25,2	286	143	0,14	25,8	983	491	0,51	44
05/01/2015	27,1	285	143	0,14	25,6	1018	508	0,53	50
11/01/2016	26,3	302	151	0,15	26,3	1030	514	0,53	56
13/01/2016	27,0	305	151	0,15	26,6	1054	527	0,54	58
18/01/2016	27,2	312	156	0,16	26,8	1071	536	0,56	63
20/01/2016	27,0	317	159	0,16	26,3	1089	544	0,55	65
22/01/2016	26,4	318	159	0,16	25,9	1098	549	0,57	67
25/01/2016	26,5	329	165	0,17	26,3	1119	560	0,58	70
27/01/2016	26,4	332	166	0,17	26,8	1131	566	0,59	72
29/01/2016	27,3	335	168	0,17	26,8	1147	574	0,60	74
01/02/2016	26,9	339	170	0,18	26,2	1153	577	0,60	77
08/02/2016	27,0	342	172	0,18	25,9	1163	582	0,61	84
11/02/2016	25,6	343	172	0,18	25,2	1180	591	0,61	87
15/02/2016	25,6	344	172	0,18	25,7	1198	599	0,62	91
17/02/2016	26,7	345	173	0,18	27,1	1204	602	0,63	93
19/02/2016	27,6	345	173	0,18	27,1	1211	605	0,63	95
22/02/2016	25,1	347	174	0,18	25,0	1225	613	0,64	98
24/02/2016	23,6	348	174	0,18	23,5	1228	614	0,63	100
26/02/2016	26,1	348	174	0,18	26,2	1233	617	0,64	102
29/02/2016	27,8	349	175	0,18	28,0	1234	617	0,64	105
02/03/2016	25,6	351	176	0,18	24,6	1251	626	0,65	107
04/03/2016	25,3	351	176	0,18	24,2	1255	628	0,65	109
09/03/2016	26,0	352	176	0,18	25,2	1273	636	0,64	114
16/03/2016	22,7	352	176	0,18	23,2	1305	652	0,67	121
18/03/2016	25,9	353	177	0,18	25,4	1311	656	0,68	123
21/03/2016	25,1	351	176	0,18	24,2	1306	653	0,68	126

Fonte: O autor

Tabela 11 – Parâmetros físico-químicos da solução lixiviada da amostra Palmeiras (Teste) obtidos antes do alcance do equilíbrio químico.

PALMEIRAS Data	RF – água/rocha (3:1)				RF – água/rocha (1:3)				DIAS
	T (°C)	Cond. (µS.cm ⁻¹)	STD (mg.L ⁻¹)	Sal. (µg.L ⁻¹)	T (°C)	Cond. (µS.cm ⁻¹)	STD (mg.L ⁻¹)	Sal. (µg.L ⁻¹)	
17/11/2015					26,5	100	50	0,05	1
18/11/2015	24,6	50	30	0,03	24,2	160	80	0,08	2
20/11/2015	24,8	66	33	0,04	24,5	222	112	0,11	4
23/11/2015	23,6	80	40	0,04	23,7	294	147	0,15	7
25/11/2015	24,1	99	46	0,05	23,4	350	175	0,18	9
27/11/2015	25,0	101	51	0,05	24,1	365	183	0,20	11
30/11/2015	23,4	126	63	0,07	23,1	401	201	0,22	14
02/12/2015	23,6	151	75	0,08	23,3	441	221	0,25	16
04/12/2015	26,2	170	85	0,09	25,7	483	242	0,27	18
07/12/2015	26,0	185	93	0,10	25,8	512	256	0,28	21
09/12/2015	26,4	194	97	0,11	25,9	535	268	0,30	23
14/12/2015	26,9	221	111	0,12	26,8	656	328	0,34	28
16/12/2015	25,6	229	115	0,12	25,2	664	333	0,34	30
18/12/2015	25,5	240	120	0,12	25,3	680	358	0,36	32
22/12/2015	25,7	247	124	0,13	25,2	726	364	0,37	36
26/12/2015	27,5	252	127	0,13	26,4	740	371	0,38	40
30/12/2015	26,0	260	131	0,14	26,2	760	381	0,39	44
05/01/2016	27,0	265	133	0,14	27,3	830	416	0,42	50
11/01/2016	26,9	272	137	0,14	25,3	840	421	0,43	56
13/01/2016	27,2	280	140	0,14	26,7	884	442	0,46	58
18/01/2016	27,6	286	143	0,15	26,9	901	451	0,47	63
20/01/2016	27,1	291	146	0,15	26,4	909	455	0,47	65
22/01/2016	26,9	293	147	0,15	26,1	919	460	0,48	67
25/01/2016	26,6	297	149	0,15	26,2	931	466	0,48	70
27/01/2016	26,4	301	151	0,16	26,0	950	475	0,49	72
29/01/2016	26,6	303	152	0,16	26,9	960	480	0,50	74
01/02/2016	26,9	305	153	0,16	26,3	979	490	0,51	77
08/02/2016	25,7	309	155	0,16	26,3	1033	517	0,54	84
11/02/2016	25,7	312	157	0,16	26,2	1047	524	0,55	87
15/02/2016	25,6	315	158	0,16	26,0	1059	530	0,55	91
17/02/2016	25,9	315	158	0,16	26,4	1060	530	0,55	93
19/02/2016	27,0	315	158	0,16	27,1	1063	532	0,55	95
22/02/2016	25,1	316	158	0,16	24,7	1078	539	0,56	98
24/02/2016	23,3	318	159	0,16	23,6	1080	540	0,56	100
26/02/2016	25,9	318	159	0,16	26,1	1082	541	0,57	102
29/02/2016	27,3	318	159	0,16	27,7	1093	547	0,57	105
02/03/2016	25,3	319	160	0,16	24,9	1107	554	0,57	107
04/03/2016	25,2	319	160	0,17	24,6	1112	556	0,58	109
09/03/2016	25,5	318	159	0,16	25,1	1128	564	0,58	114
16/03/2016	23,8	322	162	0,17	22,8	1159	580	0,60	121
18/03/2016	25,9	322	161	0,17	25,7	1157	579	0,60	123
21/03/2016	24,7	323	162	0,17	24,1	1151	576	0,60	126

Fonte: O autor

APÊNDICE 7

DADOS COMPLEMENTARES DAS COLUNAS

Tabela 12– Resultados dos parâmetros físico-químicos da segunda etapa de lixiviação das rochas M, S, SJ e P.

AMOSTRA	pH	CE	ORP	STD	Sal	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe ³⁺	Ba ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
CM- 21	7,86	181	191	86	0,09	8,13	Nd	82,27	9,25	27,20	1,90	0,60	0,0097	0,0783	0,1200	0,0137
CM- 22	8,05	141	180	70	0,07	6,26	Nd	56,67	5,32	16,70	0,45	0,34	0,0085	0,1820	0,0968	0,0078
CSJ -21	7,80	95	188	45	0,05	6,32	Nd	243,9	9,10	20,50	2,45	0,73	0,0247	0,0389	< 0,001	0,0039
CSJ -22	7,77	75	196	37	0,04	4,51	Nd	134,1	3,68	7,45	0,52	0,15	0,0126	0,1110	0,1490	0,1370
CS -21	7,76	278	197	130	0,13	6,02	Nd	120,4	5,72	10,90	1,94	0,25	0,0087	0,1280	< 0,001	< 0,001
CS -22	7,87	230	190	115	0,12	5,01	Nd	85,27	7,14	25,10	0,49	0,31	0,0068	0,0186	< 0,001	< 0,001
CP-21	7,68	159	201	77	0,08	5,55	Nd	92,14	8,14	23,20	1,80	0,52	0,0042	0,0081	< 0,001	< 0,001
CP-22	7,85	112	192	55	0,06	5,01	Nd	14,39	4,10	14,30	0,43	0,31	0,0132	0,0064	< 0,001	< 0,001

Fonte: O autor

ANEXO 1 - METODOLOGIAS

1. REATORES FECHADOS ou FRASCOS DE AGITAÇÃO:

1.1 MEND (2009)

1. Pré-teste - Caracterizar mineralógica detalhada do material de teste;
2. Pesar uma sub-amostra representante de 100 g, de granulometria inferior a 6,35 mm (- ¼ de polegada), e colocá-la em um recipiente limpo de 500 mL. Adicionar 300 mL de água destilada ou deionizada ao recipiente. A composição da água tem que ser determinada por análise química. A menos que a drenagem em local apropriada esteja disponível, o procedimento recomendado é usar água destilada ou deionizada como a água de lixiviação. A proporção de 3:1 também pode ser conseguida com outros pesos de amostra, de modo semelhante, mudando o volume de água destilada ou deionizada, e o recipiente. Para 250 g de uma sub-amostra, utilizar 750 mL de água destilada ou deionizada e um recipiente limpo de 1000 mL;
3. Agitar suavemente as amostras em uma mesa de agitação ou agitador rotativo por 24 horas. A agitação deve ser suave e não deve resultar na fragmentação do material de amostra. Após a conclusão da agitação de 24 horas, deixar as amostras repousarem durante pelo menos três horas para a sedimentação dos materiais em suspensão;
4. Recolher a água sobrenadante e registrar seu volume. Medir o pH e, logo em seguida, processar a água (ou seja, filtrar, preservar, etc) e enviar para análise química multielementar. Devolver quaisquer sólidos coletados nos filtros de volta às embalagens originais;
5. Transferir quantitativamente os sólidos úmidos para bandejas de secagem pré-pesadas;
6. Secar as amostras úmidas ao ar ou em um forno em temperatura baixa (< 40°C). Se as amostras foram secas num forno, esfriá-las em dessecador antes da pesagem. Registrar os pesos finais das amostras secas;
- 7 Se for necessário, realizar a caracterização detalhada pós-teste ou realizar análises adicionais dos componentes solúveis das soluções, recolher porções representativas das amostras e enviar para análise.

Análises adicionais

- a. Para verificar se os limites de equilíbrio foram alcançados, lixiviar novamente a amostra com água destilada ou deionizada ou em diferentes relações de sólidos.
- b. Para verificar se o tempo de residência afetou os resultados, lixiviar o resíduo por tempo mais

prolongado ou repetir a lixiviação outras vezes. O tempo de estabilização é dependente da assembléia mineral e pode ser atingindo após vários meses.

1.2 COLLON (2003)

1. Inserir cerca de 0,59 kg de rocha (fração fina, $\varnothing < 5$ mm) e 0,28 kg de água em garrafas de 500 mL de polipropileno. Duplicar os testes (frascos A e B);
2. Agitar os frascos regularmente para assegurar a homogeneidade da mistura (agitação manual);
3. Determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio entre a água e a rocha através da estabilidade da condutividade elétrica nos frascos B. Os frascos A devem permanecer fechados. A duração do ensaio é de cerca de 90 dias para atingir o equilíbrio químico;
4. Após atingir o equilíbrio químico, coletar as águas dos frascos A, utilizando uma seringa, e realizar a filtração a 0,45 μ m;
5. Subdividir o líquido de lixiviação coletado de cada amostra em duas frações. Uma fração para as análises de ânions e outra para análise de cátions, acidificada com HNO_3 a pH 2.

2. POTENCIAL DE NEUTRALIZAÇÃO

2.1 PN – SOBEK (1978), MEND (2009)

1. Colocar aproximadamente 0,5 g de amostra (menos de 60 mesh) em uma folha de alumínio;
2. Adicionar uma ou duas gotas de HCl 1: 3 à amostra. A presença de CaCO_3 é indicada por um "Fizz" borbulhante ou audível;
3. Classificar o borbulhamento ou "efervescência" no passo 2, conforme indicado na Tabela 1 abaixo;

Tabela – Volume e normalidade do Ácido Clorídrico utilizado para a Classificação Fizz (SOBEK, 1978).

Classificação Fizz	HCl (mL)	HCl N
Nenhuma	20	0,1
Fraca	40	0,1
Moderada	40	0,5
Forte	80	0,5

4. Pesar 2,00 g de amostra (menos de 60 mesh) em um erlenmeyer de 250 ml;
5. Cuidadosamente, adicionar HCl na quantidade e concentração indicadas pela Tabela 1 ao erlenmeyer contendo a amostra;

6. Aquecer até próximo à ebulição, agitando o erlenmeyer a cada 5 minutos, até completar a reação. NOTA: A reação é considerada completa quando não há gás visível e as partículas se depositam no fundo do recipiente;
 7. Adicione água destilada para perfazer um volume total de 125 ml;
 8. Ferver o conteúdo do frasco por mais um minuto e deixar esfriar um pouco acima da temperatura ambiente. Cubra bem e deixe arrefecer até à temperatura ambiente;
 9. Titular usando NaOH 0,1 N ou NaOH 0,5 N (concentração conhecida) para pH 7,00 usando um pHmetro e bureta. A concentração de NaOH utilizada na titulação deve corresponder à concentração do HCl utilizado no passo 5. NOTA: Titula-se com NaOH até estabilização do pH 7,0 durante pelo menos 30 segundos;
 10. Se menos de 3 ml de NaOH forem gastos para obter o pH de 7,0, é provável que o HCl utilizado não tenha sido suficiente para neutralizar todos minerais neutralizantes presentes em 2,00 g de amostra. Uma duplicata da amostra deve ser realizada utilizando o próximo volume ou a próxima concentração indicada na Tabela 1.
 11. Executar um branco para cada volume ou normalidade usando as etapas 5, 7, 8 e 9
- OBS: A diferença entre os procedimentos Sobek (1978) e MEND (2009) está na repetição do teste Fizz, caso a solução gaste menos que 3 mL na retrotitulação com o hidróxido de sódio.

Cálculos:

1. Constante (C) = (mL de ácido do branco) / (mL de base do branco).
2. mL de ácido consumido = (mL de ácido adicionado) - (mL de base adicionada x C).
3. Toneladas equivalentes de CaCO_3 /toneladas de material = (mL de ácido consumido) x (25,0) x (N do ácido).

Referência Original

Sobek, A. Schuller, Freeman, WJ e Smith, R. (1978) Campo e métodos laboratoriais Aplicáveis a sobre-carrega e Minesoil, (West Virginia University, Morgantown College of Agriculture and Forestry.): Relatório EPA não. EPA-600 / 2-78-054 p.47-50.

2.2 NP Modificado– Lawrence e Wang (1997)

- Adicionar algumas gotas de HCl 25% a 1 a 2 g de amostra pulverizada, em um vidro de relógio. Observar o grau de reação para atribuir uma classificação de efervescência como "nenhuma, Fraca, moderada ou forte";

Tabela - Volume of HCl adicionado para várias classificações Fizz para o procedimento ABA modificado (Lawrence e Wang, 1997).

Classificação Fizz	Volume de HCl 1,0 N (mL)	
	Tempo = 0 hora	Tempo = 2 horas
Nenhuma	1,0	1,0
Fraca	2,0	1,0
Moderada	2,0	2,0
Forte	3,0	2,0

- Pesar aproximadamente 2,00 g de amostra pulverizada em um erlenmeyer de 250 ml e adicionar 90 ml de água destilada;
- No início do teste (tempo = 0), adicionar 1,0 mL de HCl 1,0 N certificado ou padronizado;
- Colocar o recipiente em um aparelho de agitação, mantido à temperatura ambiente. Após aproximadamente 2 horas, adicionar a segunda quantidade de ácido definida na tabela acima;
- Após aproximadamente 22 horas, verificar o pH do líquido sobrenadante. Se for maior que 2,5, adicionar um volume medido de 1,0 a 2,0 mL de HCl. Se o pH for inferior a 2,0, repetir o teste com adição de um volume reduzido de HCl;
- Após 24 horas, completar o teste e adicionar água destilada ao frasco para perfazer o volume de aproximadamente 125 mL. Medir e registrar o pH, certificando-se de que esteja na faixa de pH de 2,0 a 2,5;
- Titular o conteúdo do erlenmeyer a um pH de 8,3 utilizando NaOH 0,5 N ou 0,1 N certificado ou padronizado.
- Calcular o NP da amostra da seguinte forma:

NP modificado (kg CaCO₃/t)

$$= [(N \times \text{vol (mL) de HCl}) - (N \times \text{vol (mL) NaOH}) \times 50] / [\text{peso da amostra (g)}]$$

O potencial de geração de ácido da amostra deve ser calculado com base no teor de enxofre-sulfeto ($AP = S^{2-} \times 31,25$).

ANEXO 2 – DADOS DE CAMPO

Neste anexo estão apresentados os dados físico-químicos obtidos por Gasser (2017) e Salles (2017) nas Tabelas 1 e 2, respectivamente. Os dados de Santos (2017) estão disponíveis nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 1 – Dados analíticos de amostras de água coletadas no município de Cafarnaum por Gasser (2017). CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$), ORP (mV), os demais dados estão expressos em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Limites de Quantificação: Ba^{2+} ($0,10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e Zn^{2+} ($0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Poços	utmn	utme	pH	ORP	C.E.	STD	NO_3^-	Alc T.	F^-	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	Zn^{2+}	K^+
P-01	8697739	222973	6,93	248	1110,00	708,0	21,25	66,12	0,39	110,91	49,24	66,12	<LQ	114,50	48,00	19,85	<LQ	3,35
P-02	8692748	227423	6,73	259	1550,00	990,0	48,10	57,93	0,17	230,91	76,50	57,93	0,15	152,50	34,15	59,00	<LQ	5,40
P-03	8692289	227470	6,89	298	1370,00	873,0	50,39	61,92	0,15	178,18	66,28	61,92	0,12	142,00	33,00	48,00	<LQ	4,70
P-04	8695702	231560	6,78	276	1200,00	769,0	42,93	55,93	0,08	145,45	66,74	55,93	0,23	121,00	36,00	44,50	<LQ	6,40
P-05	8703512	230316	6,73	272	1480,00	944,0	67,20	45,94	0,38	194,54	67,20	45,94	0,15	144,00	44,50	44,00	<LQ	6,30
P-06	8709577	227807	6,89	264	1070,00	686,0	13,24	69,91	0,59	78,18	81,40	69,91	<LQ	113,50	53,00	14,00	<LQ	3,85
P-07	8709368	226377	6,92	297	1000,00	643,0	3,98	71,91	0,34	136,36	106,33	71,91	<LQ	115,50	50,00	10,00	<LQ	3,05
P-08	8709668	225553	6,83	274	966,00	618,0	10,63	73,91	0,44	32,73	108,38	73,91	<LQ	109,00	52,50	7,30	<LQ	3,50
P-09	8711973	220359	7,06	220	2260,00	1440,0	93,43	61,92	0,97	317,27	400,00	61,92	<LQ	178,00	131,00	47,50	0,04	5,35
P-12	8706812	225863	6,84	146	1040,00	657,0	12,87	73,91	0,30	52,73	243,80	73,91	0,13	114,00	45,00	11,00	<LQ	4,50
P-13	8707007	224141	7,02	172	886,00	567,0	3,89	67,92	0,44	32,73	94,38	67,92	<LQ	103,50	44,00	7,55	<LQ	2,75
P-14	8707693	222273	6,94	172	845,00	541,0	3,30	66,92	0,36	25,45	74,88	66,92	<LQ	97,50	44,50	6,85	<LQ	4,15
P-15	8706872	217620	6,92	169	2320,00	1490,0	111,95	47,94	1,39	299,99	277,95	47,94	<LQ	212,50	58,00	93,50	0,02	4,25
P-16	8703996	218793	7,18	167	1320,00	846,0	20,00	63,92	0,95	83,63	260,35	63,92	<LQ	143,00	69,50	16,00	<LQ	4,75
P-17	8701077	219209	6,91	51	752,00	481,0	9,85	73,91	0,04	9,09	29,75	73,91	0,24	96,50	39,50	5,30	<LQ	5,50
P-18	8705237	224349	7,05	167	1000,00	641,0	31,54	75,91	0,32	63,64	154,40	75,91	0,17	118,50	44,00	21,00	<LQ	4,60
P-19	8701210	225020	7,04	170	778,00	498,0	0,00	69,91	0,41	21,82	60,83	69,91	<LQ	91,00	39,50	6,85	<LQ	4,15
P-20	8700742	221800	7,01	182	882,00	565,0	6,82	71,91	0,44	45,45	131,58	71,91	0,14	102,50	47,00	9,65	<LQ	3,35
P-21	8696068	226063	7,08	163	1390,00	889,0	98,36	71,91	0,26	123,63	49,03	71,91	<LQ	124,50	45,50	57,00	<LQ	3,50
P-22	8692160	223454	6,77	191	1640,00	1050,0	33,15	69,91	0,12	216,36	116,35	69,91	<LQ	148,00	44,50	84,00	0,03	3,90
P-23	8689723	217895	7,07	115	1720,00	1100,0	10,21	44,94	2,03	207,27	343,75	44,94	<LQ	134,00	89,50	84,00	0,29	6,00
P-24	8693526	217478	6,39	223	1600,00	1020,0	37,82	63,92	0,61	201,81	160,88	63,92	<LQ	152,50	72,50	27,00	<LQ	4,75
P-25	8695287	220497	8,08	119	1760,00	1130,0	83,93	67,92	0,52	339,99	90,35	67,92	0,12	147,00	64,50	27,50	<LQ	3,70
P-26	8700550	227738	8,78	78	1140,00	730,0	0,35	65,92	0,54	103,63	83,18	65,92	<LQ	94,00	50,00	53,50	<LQ	6,00
P-27	8707560	234458	5,83	217	1120,00	715,0	36,58	55,43	0,03	136,36	33,10	55,43	0,26	103,50	38,00	41,50	<LQ	8,95
P-28	8711540	230793	7,03	196	1100,00	705,0	17,16	55,93	0,23	120,00	60,40	55,93	0,12	100,00	44,00	24,50	<LQ	5,00
P-29	8714166	228874	6,93	200	982,00	692,0	4,69	67,92	0,51	32,73	176,13	67,92	<LQ	113,00	52,00	9,40	<LQ	3,60
P-31	8712859	225780	8,28	9	1500,00	959,0	38,11	57,93	0,87	127,27	311,75	57,93	<LQ	152,00	76,50	21,00	<LQ	4,40

Fonte: Gasser (2017)

Tabela 2 – Resultados analíticos obtidos por Salles (2017). Os dados de SO_4^{2-} , F^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , cátions e STD são expressos em mg.L^{-1} . Os dados de ORP e CE são expressos em mV e $\mu\text{S.cm}^{-1}$, respectivamente. Limites de quantificação: fluoreto ($0,25 \text{ mg.L}^{-1}$) e carbonato (2 mg.L^{-1}).

PONTO	pH	ORP	CE	STD	F ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
1	7,41	233,00	218	140	Nd	1,90	83,50	Nd	2,90	12,30	0,60	3,00
2	6,92	270,00	924	590	Nd	17,60	214,00	Nd	34,10	14,40	9,70	1,20
3	7,76	279,00	452	290	Nd	4,60	193,00	30,30	14,00	9,20	3,50	2,00
4	7,33	290,00	117	750	Nd	4,60	127,00	Nd	38,70	5,30	13,50	1,50
5	7,28	353,00	1420	910	Nd	28,70	121,00	Nd	48,40	10,30	21,00	1,20
6	7,58	298,00	1180	750	Nd	9,00	104,00	Nd	33,20	8,60	11,80	1,10
7	7,42	189,00	669	430	Nd	22,10	222,00	12,00	31,60	10,90	3,60	1,90
8	6,97	169,00	2480	159	Nd	41,80	237,00	Nd	59,90	38,40	45,40	0,80
9	7,61	135,00	740	470	Nd	17,90	153,00	15,60	22,60	12,40	5,70	1,80
10	7,37	410,00	835	540	Nd	5,20	149,00	Nd	24,60	8,80	7,50	1,40
11	7,59	233,00	616	390	Nd	5,00	167,00	Nd	19,60	11,10	3,90	2,10
12	7,58	213,00	667	430	Nd	3,90	166,00	13,00	20,20	9,20	4,80	2,10
13	6,65	233,00	24	20	Nd	0,50	2,30	Nd	1,80	0,50	1,00	0,30
14	7,15	165,00	2830	1810	Nd	202,00	82,80	3,90	131,80	38,40	64,00	2,90
15	7,27	43,00	3720	2380	Nd	147,00	154,00	Nd	122,10	24,40	60,20	1,40
16	7,22	182,00	1290	830	Nd	19,60	198,00	14,10	49,90	21,60	6,40	1,70
18	7,15	125,00	1090	700	Nd	13,70	180,00	Nd	45,40	13,70	6,40	0,90
19	7,06	82,00	1810	1160	Nd	19,90	233,00	Nd	67,20	35,90	36,50	1,00
22	6,86	-21,00	177	120	Nd	0,40	41,10	Nd	11,40	1,20	1,90	0,70
23	8,03	146,00	475	310	Nd	2,00	132,00	Nd	16,90	10,80	2,70	3,00
24	7,31	169,00	711	460	Nd	10,30	167,00	Nd	26,40	11,40	3,50	2,00

Fonte: Salles (2017)

Tabela 3 – Resultados analíticos obtidos por Santos (2017), no período de estiagem. Os dados de ânions, cátions e STD são expressos em mg.L^{-1} . Os dados de ORP e CE são expressos em mV e $\mu\text{S.cm}^{-1}$, respectivamente. Limite de quantificação do fluoreto - $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$.

Pontos	pH	ORP	CE	STD	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Ba ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺
P-01	6,9	174,00	627,00	401,00	14,31	1,50	58,46	17,81	111,99	27,14	0,00	0,2906	0,0105	0,0105	0,0019
P-02	6,41	263,00	514,00	329,00	8,30	1,78	55,73	17,11	179,19	2,66	0,00	1,0367	0,0094	0,0177	0,0007
P-03	7,3	155,00	837,00	536,00	9,81	1,77	86,39	21,99	115,49	154,01	0,95	0,0772	0,0152	0,0096	0,0027
P-04	7,31	198,00	1540,00	983,00	49,91	0,63	123,73	25,07	84,99	48,61	0,08	0,0784	0,0099	0,0503	0,0015
P-07	7,3	187,00	1460,00	937,00	41,74	3,92	161,31	19,93	124,99	64,20	0,11	0,0986	0,0128	0,0308	0,0037
P-09	7,16	8,00	1910,00	1220,00	46,28	3,99	155,13	28,29	123,99	171,70	0,32	0,0398	0,0264	0,0253	0,0044
P-10	7,04	144,00	5470,00	3450,00	102,03	7,66	394,50	49,53	131,99	222,01	0,76	0,0158	0,0104	0,0136	0,0043
P-11	7,2	-72,00	3280,00	2100,00	66,56	3,93	335,69	72,32	124,99	211,70	0,77	0,0347	0,1822	0,0100	0,0037
P-16	7,37	80,00	873,00	558,00	7,51	2,28	115,14	29,40	187,19	145,60	0,32	0,0335	0,0127	0,0155	0,0003
P-25	7,39	189,00	1960,00	1250,00	27,75	1,92	161,14	40,70	193,99	190,80	0,87	0,0154	0,0029	0,0016	0,0000

Fonte: Santos (2017)

Tabela 4 – Resultados analíticos obtidos por Santos (2017), no período chuvoso. Os dados de ânions, cátions e STD são expressos em mg.L⁻¹. Os dados de ORP e CE são expressos em mV e $\mu\text{S.cm}^{-1}$, respectivamente.

Pontos	pH	ORP	CE	STD	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Ba ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺
P-01	7,07	222,00	659,00	422,00	29,72	4,99	75,02	31,89	216,52	23,03	0,07	0,2429	0,0028	0,0025	0,0013
P-02	7,21	169,00	500,00	322,00	16,91	4,43	65,14	25,46	212,88	1,80	0,04	0,6779	0,0050	0,0201	0,0001
P-03	7,57	161,00	854,00	548,00	26,67	5,17	120,89	48,24	227,88	161,50	0,98	0,0653	0,0052	0,0049	0,0005
P-04	7,01	192,00	1520,00	975,00	91,39	4,02	152,24	61,24	263,53	40,25	0,16	0,0934	0,0128	0,0501	0,0020
P-07	6,82	253,00	1470,00	944,00	74,37	6,77	181,24	34,59	320,59	83,58	0,13	0,0826	0,0035	0,0054	0,0001
P-09	7,15	-88,00	1920,00	1230,00	104,57	7,52	214,79	92,51	278,01	217,70	0,65	0,0517	0,0370	0,0032	0,0005
P-10	7,04	144,00	5526,00	3492,00	180,72	7,66	457,68	93,33	171,11	222,00	0,76	0,0158	0,0104	0,0136	0,0043
P-11	7,06	-99,00	1590,00	1020,00	62,59	6,09	225,62	34,74	308,03	98,70	0,49	0,0237	0,0514	0,0301	0,0043
P-16	6,99	213,00	962,00	616,00	19,96	5,08	128,59	40,68	319,99	92,70	0,41	0,0493	0,0080	0,0184	0,0016
P-25	7,32	545,00	2050,00	1310,00	84,59	7,32	225,14	92,39	297,86	307,50	0,91	0,0338	0,0161	0,0106	0,0020

Fonte: Santos (2017)