UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

A UTILIZAÇÃO DE TURFA COMO ADSORVENTE DE METAIS
PESADOS.

O exemplo da contaminação da bacia do rio Ribeira de Iguape por
chumbo e metais associados.

José Guilherme Franchi

Orientador: Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós Graduação em Geoquímica e Geotectônica

São Paulo
2004

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família.
A meus filhos Thiago e Mariana, que entenderam
e aceitaram tantos momentos de ausência e a
entrada efêmera de um novo membro na família.

A turfa...

À minha esposa Adair, companheira fiel,
cúmplice dos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram, de uma forma ou de outra, à realização deste trabalho. Amigos e colegas do curso de Pós Graduação, pelas discussões e apoio. Aos funcionários do instituto, pelo cuidado e carinho no atendimento àquilo que necessitei. Esquivo-me de tentar nomeá-los pois não seria tarefa simples e algum eventual esquecimento seria imperdoável.

Quero agradecer, em particular, ao Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo, orientador deste trabalho. Certo que nele encontraria a melhor orientação, propus-lhe o tema com a promessa de não representar muito trabalho à sua já atribulada vida acadêmica. Felizmente ele engoliu...

Agradeço a meu “irmãozinho” Serginho Petroni, que me ajudou a desvendar muitos dos mistérios químicos das turfas.

Agradeço à FAPESP que financiou na íntegra esta pesquisa (Proc. 00/07512-7)

Agradeço ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo novamente acolher uma ovelha desgarrada há mais de 20 anos...

Obrigado a todos.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1	TURFAS.....	4
2.1.1	CLASSIFICAÇÃO	5
2.1.2	O PROCESSO DE HUMIFICAÇÃO.....	8
2.2	TURFEIRAS E SUA CLASSIFICAÇÃO	11
2.2.1	CLASSIFICAÇÃO ECOLÓGICA	12
2.2.1.1	Turfeiras Ombrotróficas	13
2.2.1.2	Turfeiras minerotróficas ou reotróficas	15
2.2.1.3	Mecanismos Genéticos.....	18
2.2.2	CLASSIFICAÇÃO GEOLÓGICA	22
2.2.2.1	Associações Litológicas	23
2.2.2.2	Turfeiras associadas a ambiente deltaico.....	26
2.2.2.3	Turfeiras associadas ao ambiente fluvial.....	30
2.2.2.4	Turfeiras associadas ao ambiente estuarino	32
2.3	DIAGNÓSTICO DAS TURFAS NO BRASIL.....	37
2.3.1	GEOLOGIA DOS DEPÓSITOS BRASILEIROS	38
2.3.1.1	Depósitos Litorâneos	39
2.3.1.2	Depósitos Interiores	42
2.3.2	RESERVAS	44
2.3.3	TURFEIRAS DO VALE DO PARAÍBA	46
2.4	O PROCESSO DE ADSORÇÃO	51
2.4.1	MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS PELA TURFA	56
2.4.2	PROPRIEDADES ADSORTIVAS DAS TURFAS.....	58
2.4.3	TRATAMENTOS PARA AUMENTO DAS PROPRIEDADES ADSORTIVAS DA TURFA	60
2.4.4	VARIÁVEIS ENVOLVIDAS NO PROCESSO ADSORTIVO DE METAIS PELA TURFA	62
2.4.4.1	Superfície Específica	62
2.4.4.2	pH.....	63
2.4.4.3	Elementos Interferentes	65
2.4.4.4	Natureza do Adsorvato	67
2.4.4.5	Concentração Inicial dos Metais em Solução	67
2.4.4.6	Temperatura.....	69
2.5	A PROVÍNCIA MINERAL DO RIBEIRA DE IGUAPE	70
2.5.1	CONTAMINAÇÃO DOS RIOS DA BACIA POR METAIS PESADOS.....	72
3	OBJETIVOS	76
4	MATERIAIS E MÉTODOS	77
4.1	TURFEIRA DE EUGÊNIO DE MELO	77
4.1.1	AMOSTRA REPRESENTATIVA DA TURFEIRA.....	81
4.1.1.1	Pré-tratamento da amostra de turfa.....	81
4.2	MINAS DE CHUMBO DO VALE DO RIBEIRA	82
4.2.1	MINA DO ROCHA	82
4.2.2	MINA DE PANELAS	84
4.2.2.1	Rejeitos	85

4.2.2.2	Escórias	88
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS	89
4.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	90
4.4.1	PREPARO DAS SOLUÇÕES SINTÉTICAS.....	91
4.4.2	DETERMINAÇÃO DO PH ÓTIMO DE ADSORÇÃO	91
4.4.3	DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO	92
4.4.4	CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	92
4.4.5	ENSAIOS COM INTERFERENTES.....	92
4.4.6	ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM AS LIXÍVIAS OBTIDAS.....	93
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
5.1	TURFEIRA EUGÊNIO DE MELO	94
5.1.1	AMOSTRA REPRESENTATIVA	107
5.2	MINAS DO VALE DO RIBEIRA	115
5.2.1	MINA DO ROCHA	115
5.2.1.1	Lixívias	116
5.2.1.2	O depósito de rejeitos	117
5.2.1.2.1	Dados Granulométricos	117
5.2.1.2.2	Dados Mineralógicos	119
5.2.1.2.3	Dados Químicos	123
5.2.1.2.4	Microscopia Eletrônica	127
5.2.2	MINA DE PANELAS	129
5.2.2.1	O depósito de rejeitos	129
5.2.2.2	O depósito de escórias	132
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS SEGUNDO A ABNT.....	136
5.3.1	AMOSTRAS BRUTAS	136
5.3.2	OBTENÇÃO DAS LIXÍVIAS.....	138
5.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	140
5.4.1	PH IDEAL DO PROCESSO.....	140
5.4.2	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	144
5.4.3	INTERFERENTES	158
5.4.4	CICLOS DE ADSORÇÃO.....	161
5.4.4.1	Lixívia dos rejeitos da Mina do Rocha	163
5.4.4.2	Lixívia dos rejeitos da Mina de Panelas.....	168
6	CONCLUSÕES.....	175
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	178

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura hipotética do ácido húmico	10
Figura 2 – Modelo estrutural do ácido fúlvico	11
Figura 3 - Vegetação característica de ambientes aquáticos variados	17
Figura 4 - Transição marsh - fen - bog	19
Figura 5 – Seqüência evolutiva dos tipos de swamp mostrando zoneamento florístico no termo final	21
Figura 6 – (A) Ribbon split e (B) ribbon washout	23
Figura 7 - Diagrama esquemático do depósito Snuggedy Swamp (Carolina do Sul), mostrando dois depósitos de “crevassa”	24
Figura 8 - Diagrama esquemático do depósito Snuggedy Swamp (Carolina do Sul), mostrando depósito de “fire splay”	25
Figura 9 – Diagrama esquemático do depósito Snuggedy Swamp (Carolina do Sul), mostrando depósitos de “sand washovers”	26
Figura 10 – Seções esquemáticas dos estágios de formação de turfa contemporânea à acumulação de clásticos	29
Figura 11 – Modelo teórico da arquitetura de depósitos fluviais em planície deltaica, originando turfeiras domeadas, aplicável ao caso do Rio Baram (Sarawak).....	30
Figura 12 – Desenvolvimento de turfeiras associadas a sistema fluvial anastomosado ou entrelaçado (braided).....	31
Figura 13 – Desenvolvimento de turfeiras associadas a sistema fluvial meandrante	32
Figura 14 – Localização de Okefenokee Swamp, bordejada pelo cordão arenoso Trail Ridge	33
Figura 15 – Diagrama esquematizando ambientes costeiros formadores de turfa	34
Figura 16 – Mapa de localização de Snuggedy Swamp.	35
Figura 17 – Modelo genético de Snuggedy Swamp	36
Figura 18 – Empilhamento de seqüências protegidas por ilhas barreira	37
Figura 19 – Bloco diagrama esquemático da área de Canavieiras – Belmonte (BA).....	40
Figura 20 – Mapa geológico da região de Barra dos Carvalhos – BA	41
Figura 21 – Seção típica de um depósito litorâneo	42
Figura 22 – Principais setores fluviais portadores de turfa no Estado de São Paulo	43
Figura 23 - Quadro estratigráfico e tectônico para o Rift Continental do Sudeste do Brasil	48
Figura 24 – Turfeiras do médio curso do Rio Paraíba do Sul.....	51
Figura 25 – Processos de adsorção e absorção.....	53
Figura 26 – Isotermas de adsorção.....	54
Figura 27 – Premissas do modelo de Langmuir	55
Figura 28 – Grupos funcionais presentes em substâncias húmicas.....	56
Figura 29 – Formas de complexação de íons Cu^{2+} com os grupos funcionais da turfa.	58
Figura 30 – Isotermas de adsorção de Cr^{6+} a diferentes valores de pH.....	64
Figura 31 – Efeito de alterações no pH na adsorção em coluna de carvão ativado	65
Figura 32 – Curvas de breakthrough para adsorção de sistemas de múltiplos componentes e de um único componente em coluna de carvão ativado	66
Figura 33 – Adsorção de Cr^{6+} e Cr (total) em pH 2.....	68
Figura 34 – Efeito do pH e das concentrações iniciais de Cr^{6+} em solução no fenômeno de adsorção ...	69
Figura 35 – Mapa da bacia do Ribeira, com as principais áreas de mineração de chumbo	71
Figura 36 - Localização da mina de turfa de Eugênio de Melo.....	78
Figura 37 – Módulo de 50ha em lavra na turfeira Eugênio de Melo.	79
Figura 38 – Planta esquemática do depósito de rejeitos da Mina de Pannels	86
Figura 39 - Cotas de boca do furo e profundidades atingidas pelas sondagens realizadas no depósito de rejeitos de Pannels.	88
Figura 40 - Planta da turfeira com indicação das sondagens e seções geológicas	95
Figura 41 – Sondagens constituintes da seção AA'	96
Figura 42 – Sondagens constituintes da seção BB'	97
Figura 43 - Sondagens constituintes da seção CC'	98
Figura 44 – Sondagens constituintes da seção CC'	99
Figura 45 – Sondagens constituintes da seção DD'	100
Figura 46 – Sondagens constituintes da seção DD'	101
Figura 47 – Sondagens constituintes da seção EE'	102
Figura 48 – Seção geológica AA'	103
Figura 49 – Seção geológica BB'	103

Figura 50 – Seção geológica CC'	104
Figura 51 – Seção geológica DD'	104
Figura 52 – Seção geológica EE'	105
Figura 53 – Seção geológica transversal às seções de AA' a EE'	105
Figura 54 - Curvas granulométricas para as amostras de turfa	111
Figura 55 – Espectro EDS para a turfa in natura	115
Figura 56 – Espectro EDS para a turfa ativada	115
Figura 57 – Curvas granulométricas do rejeito – Mina do Rocha	118
Figura 58 – Distribuição granulométrica das amostras da sondagem – Mina do Rocha	119
Figura 59 – Variação, com a profundidade, dos teores de quartzo e carbonatos (A), e sulfetos e hidróxidos de ferro (B) – depósito de rejeitos – Mina do Rocha (fração areia)	121
Figura 60 – Proporção relativa entre os argilominerais da fração argila – pilha de resíduos, Mina do Rocha	123
Figura 61 – Variação do comportamento dos elementos químicos com a profundidade. Pilha de resíduos, Mina do Rocha	125
Figura 62 – Espectros EDS obtidos para os pontos 1, 3 e 4 da foto 25	129
Figura 63 – Espectros EDS dos 4 pontos da foto 27	132
Figura 64 – Curvas granulométricas para as escórias de Pannels	133
Figura 65 – Espectros EDS obtidos nos pontos demarcados na foto 29	135
Figura 66 – Adsorção dos metais em estudo, pela turfa in natura, em função do pH	141
Figura 67 – Adsorção dos metais em estudo, pela turfa ativada, em função do pH	143
Figura 68 – Isotermas de adsorção - chumbo	146
Figura 69 – Isotermas de adsorção linearizadas - chumbo	146
Figura 70 – Isotermas de adsorção - cobre	148
Figura 71 – Isotermas de adsorção linearizadas - cobre	148
Figura 72 – Isotermas de adsorção - manganês	150
Figura 73 – Isotermas de adsorção linearizadas - manganês	150
Figura 74 – Isotermas de adsorção - cádmio	152
Figura 75 – Isotermas de adsorção linearizadas - cádmio	152
Figura 76 – Isotermas de adsorção – zinco	154
Figura 77 – Isotermas de adsorção linearizadas - zinco	154
Figura 78 – Retenção de Pb e Zn pela turfa na presença de Ca	159
Figura 79 – Retenção de Pb e Zn pela turfa na presença de Mg	159
Figura 80 – Concentração de Zn, Cu, Mn e Pb nos ciclos de adsorção – Mina do Rocha	162
Figura 81 – Concentração de Zn, Cd, Mn e Pb nos ciclos de adsorção – Mina de Pannels	162
Figura 82 – Retenção acumulada dos metais na lixívia do Rocha após os ciclos de contato com a turfa	165
Figura 83 – Retenção do chumbo – lixívia do Rocha	165
Figura 84 – Retenção do zinco – lixívia do Rocha	166
Figura 85 – Retenção do cobre – lixívia do Rocha	166
Figura 86 – Retenção do manganês – lixívia do Rocha	167
Figura 87 – Retenção acumulada dos metais na lixívia de Pannels após os ciclos de contato com a turfa	170
Figura 88 – Retenção do chumbo – lixívia de Pannels	170
Figura 89 – Retenção do zinco – lixívia de Pannels	171
Figura 90 – Retenção do cádmio – lixívia de Pannels	171
Figura 91 – Retenção do manganês – lixívia de Pannels	172

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Sistemas de classificação de turfa	8
Tabela 2 – Análise química da fração inorgânica da amostra de turfa	109
Tabela 3 – Aberturas promovidas na amostra de turfa com água deionizada e com HCl	110
Tabela 4 – Análises granulométricas das turfas in natura e ativada	110
Tabela 5 – Massa específica aparente das amostras de turfa	111
Tabela 6 – Resultados químicos para ânions – amostras líquidas provenientes da pilha de rejeitos – Mina do Rocha.....	116
Tabela 7 – Resultados químicos para cátions – amostras líquidas provenientes da pilha de rejeitos – Mina do Rocha.....	116
Tabela 8 – Distribuição granulométrica das amostras dos rejeitos, Mina do Rocha	117
Tabela 9 - Distribuição granulométrica da amostra representativa dos rejeitos, Mina do Rocha.....	118
Tabela 10 – Mineralogia da fração areia – Pilha de rejeitos – Mina do Rocha	120
Tabela 11 – Proporção relativa entre argilominerais da fração argila – amostras de sondagem, pilha de resíduos, Mina do Rocha.	122
Tabela 12 - Análises químicas totais (FRX), amostras de sondagem – Mina do Rocha.....	123
Tabela 13 – Análise granulométrica das escórias de Pannels	133
Tabela 14– Análises químicas dos resíduos de mineração – Vale do Ribeira	136
Tabela 15 – Resíduos da mineração – amostras brutas (valores em mg/Kg).....	137
Tabela 16 – Valores obtidos dos extratos lixiviados para os resíduos	138
Tabela 17 – Resultados dos estudos de equilíbrio de adsorção do Pb pela turfa.....	145
Tabela 18 – Resultados dos estudos de equilíbrio de adsorção do Cobre pela turfa	147
Tabela 19 – Resultados dos estudos de equilíbrio de adsorção do Manganês pela turfa	149
Tabela 20 – Resultados dos estudos de equilíbrio de adsorção do Cádmio pela turfa.....	151
Tabela 21 – Resultados dos estudos de equilíbrio de adsorção do Zinco pela turfa	153
Tabela 22 – Constantes de Langmuir obtidas para os metais em estudo.....	155
Tabela 23 – Valores de eletronegatividade e raio iônico dos metais em estudo.....	157
Tabela 24 – Retenção de Pb e Zn pela turfa na presença de interferentes	158
Tabela 25 – Comparativo entre resultados de adsorção de Pb e Zn em função da temperatura	160
Tabela 26 – Teores obtidos para as lixírias dos rejeitos de Pannels e Rocha após ciclos sucessivos de contato com a turfa ativada	161
Tabela 27 – Dados de retenção dos metais nos ciclos de adsorção – lixíria “Rocha”	164
Tabela 28 – Valores de Q_e (mg/g) – Mina do Rocha	168
Tabela 29 – Dados de retenção dos metais nos ciclos de adsorção – lixíria “Pannels”	169
Tabela 30 – Valores de Q_e (mg/g) – Mina de Pannels.....	173

ÍNDICE DE FOTOS

Foto 1 – Pilha de estéreis de lavra – Mina do Perau, município de Adrianópolis – PR.....	72
Foto 2 – Depósito de rejeitos da Mina de Panelas, margem direita do Ribeira a jusante do Município de Adrianópolis - PR	72
Foto 3 – Pilha de rejeitos da planta de concentração da Mina do Rocha.....	72
Foto 4 – Pilha de escória da fundição do minério de Pb, Mina de Panelas.....	72
Foto 5 - Visão geral do módulo de 50ha em exploração da turfeira	78
Foto 6 – Operação de retirada de amostra do amostrador tipo “pistão”	80
Foto 7 – Amostrador tipo “Hiller”	80
Foto 8 – Homogeneização das amostras de sondagem para obtenção de alíquotas para os diversos ensaios.....	83
Foto 9 - Sondagem no depósito de rejeito de Panelas..	85
Foto 10 – Depósito de rejeitos de Panelas..	85
Foto 11 – Depósito de rejeitos da Mina de Panelas com indicação dos patamares originados pelo sistema de disposição utilizado	87
Foto 12 – Caixa de madeira utilizada para acondicionar os frascos, ao lado do agitador	91
Foto 13 – Agitador em funcionamento	91
Foto 14 - Testemunho exibindo a gradação turfa para argila.	106
Foto 15 – Afloramento de mancha arenosa em meio à sedimentação orgânica.....	107
Foto 16 – Turfa in natura; aumento 100x	112
Foto 17 – Turfa ativada; aumento 100x	113
Foto 18 – Turfa in natura; aumento 500x	114
Foto 19 – Turfa ativada; aumento 650x	114
Foto 20 – Turfa in natura; aumento 1200x.....	114
Foto 21 – Turfa ativada; aumento 1000x	114
Foto 22 – Turfa in natura; aumento 4000x	114
Foto 23 – Turfa ativada; aumento 3000x	114
Foto 24 – Imagem MEV gerada em detector de elétrons secundários dos rejeitos da Mina do Rocha..	128
Foto 25 – Imagem MEV gerada em detector de elétrons retro-espalhados dos rejeitos da Mina do Rocha	128
Foto 26 - Imagem MEV gerada em detector de elétrons secundários - rejeitos da Mina de Panelas.....	130
Foto 27 – Imagem MEV gerada em detector de elétrons retro-espalhados - rejeitos da Mina de Panelas	130
Foto 28 - Imagem MEV gerada em detector de elétrons secundários - escórias da Mina de Panelas...	134
Foto 29 - Imagem MEV gerada em detector de elétrons retro-espalhados - escórias da Mina de Panelas	134

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação das turfas pelo grau de humificação – escala visual de von Post.....	7
Quadro 2 – Quadro de reservas brasileiras de turfa (10^6 m^3 in situ)	44
Quadro 3 – pH ideal de adsorção – amostra de turfa “in natura”	140
Quadro 4 – pH ideal de adsorção – amostra de turfa ativada	142
Quadro 5 – Adsorção de Pb, Cu e Cd pela turfa em pH 7 e 8.....	144

RESUMO

Este trabalho teve como objetivos principais a caracterização da mina de turfa de Eugênio de Melo, localizada no Estado de São Paulo, região do Vale do Rio Paraíba do Sul, bem como uma amostra representativa do seu minério. Esta amostra foi testada sob duas condições – in natura e tratada com ácido clorídrico – como adsorvente de metais pesados visando a aplicação do minério em processos de tratamento de efluentes líquidos.

Adotaram-se como estudos de caso lixívias obtidas a partir de resíduos da mineração de sulfetos de chumbo e metais associados existentes na região do alto curso do Rio Ribeira de Iguape, geradas em laboratório. Tais depósitos encontram-se sob a forma de extensos corpos às margens de importantes drenagens, circunscritas à região de Adrianópolis (PR). A possibilidade de liberação dos metais pesados presentes nestes depósitos para o ambiente foi avaliada através de estudos granulométricos, mineralógicos e químicos de uma coluna amostrada num destes depósitos. Os teores dos metais presentes nas lixívias enquadraram-nas como não passíveis de descarte para o ambiente sem tratamento prévio, segundo a legislação estadual e federal que regem o assunto.

Os resíduos da mineração aqui estudados, compreendendo rejeitos das plantas de concentração mineral e escórias de uma unidade de metalurgia, foram caracterizados como Classe I (perigosos) de acordo com metodologia adotada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas.

A capacidade adsorptiva da turfa para 5 dos metais presentes nas lixívias foi avaliada através de experimentos de equilíbrio, conduzidos em batelada, em sistemas de componente único. Os dados obtidos apresentaram ajuste ao modelo cinético de Langmuir. A afinidade química da turfa revelou-se mais forte para chumbo, cobre e cádmio, e mais reduzida para zinco e manganês.

Cálcio e magnésio, provenientes dos metadolomitos hospedeiros das mineralizações sulfetadas, apresentam-se em grande quantidade nas lixívias e foram caracterizados como elementos interferentes no processo adsorptivo, que se mostrou, também, influenciado pelo pH e temperatura de realização dos ensaios.

As lixívias foram submetidas a 5 ciclos sucessivos de contato com a turfa para se avaliar a eficiência do processo adsorptivo em enquadrá-las à legislação ambiental de descarte. Nesta simulação de tratamento de efluentes por bateladas, em situação de adsorção competitiva, a turfa revelou-se um bom adsorvedor para chumbo e cobre. Seu modesto desempenho relativamente a cádmio, zinco e manganês posiciona-a como insumo adequado a processos de descontaminação de efluentes líquidos preferencialmente após etapa de tratamento primário.

ABSTRACT

This work has as main objectives the characterization of the Eugênio de Melo peat mine, located in the Paraíba do Sul River Valley, State of São Paulo, as well as a representative sample of its ore. This sample was tested as an absorbent material in two conditions – both *in natura* and treated with hydrochloric acid – in order to assess its use in liquid effluent treatment process.

It were adopted as case studies lab generated leaches obtained from mining residues of lead and associated metals sulfides present at the upper course of the Ribeira do Iguape River region, accumulated as huge deposits close to important drainages, near the Adrianópolis (PR) region. The possibility of the heavy metals' environmental release from those deposits was assessed through grain size distribution, mineralogical and chemical approaches. These studies were led in a vertical profile surveyed in a specified deposit. The leaches' heavy metal contents surpass the limits set by both state and federal environmental permits, so they are not allowed for discharge to the environment without prior treatment.

The mining residues studied here – mining wastes and metallurgical slags – were characterized as Type I (perilous material) according to Brazilian Guidelines for Residues Classification set by Brazilian Association for Technical Standards.

The peat's adsorptive capacity was assessed for 5 of the heavy metals present in the leaches by means of batch equilibrium essays conducted in single component systems. The data of these experiments fitted to Langmuir's kinetic model. The chemical affinity of the peat was stronger for lead, copper and cadmium, and weaker for zinc and manganese.

Calcium and magnesium derived from metadolomites that hosts sulfide mineralization are in great amount in the leaches. They were identified as interferential constituents to the adsorptive process, which are also affected by the pH and temperature of the assays.

The leaches were undergone to 5 cycles of contact with peat in order to assess if the adsorptive process fit them to the legal discharge environmental standards. In this simulation of batch effluent treatment by means of competitive adsorption, the peat revealed itself as a good adsorbent for both lead and copper. The weak adsorptive performance for cadmium, zinc and manganese ranked peat only as a qualified supplies to remediation process entailing liquid effluents, preferably after primary treatment process.

1 INTRODUÇÃO

A turfa é utilizada há centenas de anos, principalmente em países do Hemisfério Norte, como um insumo energético (atendendo indústrias e pequenas centrais termelétricas), ou agrícola (substratos à formação de mudas e melhorador de solos). Em países de clima tropical, sua utilização é bem mais recente.

No caso particular do Brasil, o uso da turfa deve ser entendido à luz das alterações ocorridas na matriz energética ao longo da primeira metade do século XX, época em que o petróleo e o carvão mineral importados dominavam o cenário energético. O advento da 2ª Grande Guerra parcialmente interrompe o fornecimento destes combustíveis, o que propiciou à Estrada de Ferro Central do Brasil, sem as formalidades exigidas pelo Código de Minas, autorização para alimentar suas locomotivas com o minério proveniente de turfeiras situadas no Vale do Paraíba, região que unia as duas principais cidades do país - São Paulo e Rio de Janeiro - e já acusava grande desenvolvimento industrial; algumas fábricas destas duas cidades já a utilizavam, também, como substituto da lenha. Constituem estes os primeiros registros do uso sistemático, embora efêmero, da turfa no Brasil. Entretanto, terminada a guerra e restabelecido o fornecimento do carvão e petróleo, a turfa foi abandonada como alternativa energética.

A partir de então, o petróleo adquire maior participação na matriz energética brasileira, devido às suas características energéticas favoráveis e às grandes descobertas havidas nas regiões do Cáucaso, Oriente Médio e Estados Unidos. A constituição do cartel dos países exportadores nos anos 70, no entanto, com as conseqüentes elevações em seu preço, impôs enormes desequilíbrios nas balanças comerciais dos países importadores. Esforços consideráveis foram empreendidos, assim, na execução de programas de pesquisa e desenvolvimento de fontes alternativas de energia com vistas à substituição, ao menos parcial, do petróleo importado.

Volta o carvão mineral a ocupar, então, posição de destaque na matriz energética do mundo industrializado. No Brasil, entretanto, mantiveram-se inalteradas as condições difíceis e onerosas de produção, transporte e distribuição deste bem mineral, além do elevado custo ambiental destas atividades; esta situação é agravada pela qualidade inferior dos nossos carvões, bem como pela localização geográfica, com as principais reservas concentradas na região Sul, de modo que barreiras econômicas inviabilizam sua utilização a norte do paralelo 20°S (RAMOS & LIMA Fº, 1982).

Ainda no contexto da crise energética dos anos 70, o interesse pela turfa foi intensificado em todo o mundo em vista à sua ampla disponibilidade e baixo custo de produção. No Brasil, destaca-se o trabalho desenvolvido pelo Departamento Nacional da Produção Mineral - DNPM - através da Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais - CPRM - o atual Serviço Geológico Nacional, que culminou com a descoberta de inúmeras turfeiras, fruto de vários projetos de prospecção regional mormente nas faixas litorâneas: Região Sul, Sudeste, Centro Oeste, Região do Alto São Francisco, Faixa Costeira da Bahia e Sergipe, Nordeste Oriental (AL, PE, PB, RN) e Nordeste Setentrional (MA, PI, CE).

Duas das ocorrências caracterizadas à época alcançaram o estágio produtivo na década seguinte: a turfeira de Eugênio de Melo, estudada neste trabalho, situada na Bacia de Taubaté, município de São José dos Campos (SP), operada pela Companhia Energética de São Paulo (CESP) prevendo a geração

de energia termelétrica numa futura usina a ser construída, e a turfeira de Balneário Arroio do Silva, município de Araranguá (SC), que fornecia combustível aos fornos cerâmicos da CECRISA – Cerâmica Criciúma S/A.

A posterior normalização e estabilização dos preços mundiais do petróleo trouxeram uma série de fatores impeditivos à continuidade de utilização da turfa para este fim no Brasil, destacando-se, principalmente, a pouca competitividade econômica perante os derivados do petróleo e outras fontes alternativas (lenha, carvão vegetal, casca de coco, bagaço de cana, pneus velhos, etc.); no caso específico da turfeira paulista, acresceram-se problemas de cunho ambiental além de reservas pequenas em vista do elevado consumo requerido para a geração de energia. Este quadro conduziu a um redirecionamento das atividades daquelas minas, que passaram a produzir voltadas notadamente ao mercado agrícola. Também como consequência, os grandes programas prospectivos, voltados a aplicações da turfa eminentemente no campo energético, foram paralisados no início da década de 80, embora iniciativas isoladas, como as do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT, 1981) e da METAMIG (MORAES, 1982), tenham prosseguido e contribuído à caracterização e melhor conhecimento das turfeiras brasileiras.

Publicações técnicas e científicas envolvendo o estudo das possibilidades de utilização das turfas são devidas àquelas instituições envolvidas na questão e restringiram-se, pois, ao período de transição entre as décadas 1970 e 1980, fortemente voltadas a aplicações energéticas. O abandono das turfas como opção energética refletiu-se num hiato de quase 15 anos nestas publicações. A retomada de novos estudos envolvendo as turfas nacionais se dá com enfoque em outras aplicações tecnológicas, voltadas principalmente ao seu uso agrícola e ambiental, fruto da continuidade da operação comercial das duas unidades produtoras referidas, e do desenvolvimento observado em outros países nestes setores. Neste sentido, alguns estudos acadêmicos foram conduzidos objetivando aplicações agrônômicas das turfas como melhorador de solos para recuperação de áreas degradadas (ZIMMERMANN, 2001, FRANCHI et al., 2003). Como agente adsorvente de metais pesados na descontaminação de efluentes líquidos, as turfas foram estudadas por Santos (1998), Petroni et al. (2000) e Petroni (2004).

A crise de abastecimento de petróleo dos anos 70 também representou, mundo afora, um marco decisivo para aplicações não-energéticas das turfas, associado à crescente preocupação com os efeitos causados pelos metais pesados à saúde humana e ecossistemas aquáticos. Pesquisadores de diversos países, notadamente China, Canadá, Estados Unidos e Reino Unido dedicaram-se, nestas últimas três décadas, a estudos objetivando o aproveitamento das turfas no tratamento de águas residuárias, sejam elas industriais ou domésticas, tema de inquestionável relevância em tempos atuais.

Os metais pesados não são biodegradáveis, tendem a acumular-se nos organismos vivos provocando distúrbios e doenças variadas, e têm sido sistematicamente lançados no ambiente como efluentes da atividade econômica, afetando a qualidade de solos e águas, superficiais e subterrâneas. Assim, mercúrio e seus compostos têm sido avaliados como deletérios a todo tipo de vida, mesmo em pequenas quantidades. O cádmio concentra-se nos rins e fígado no organismo humano, podendo afetar também o sistema nervoso e células vermelhas do sangue. Mercúrio e cádmio representam os metais mais tóxicos para o homem. O cobre afeta intestinos e causa queimações gástricas; intoxicações agudas

pela variedade hexavalente do cromo podem causar diarreias, náuseas, danos aos rins e fígado, além de hemorragias internas; níquel pode levar a vários tipos de dermatoses, havendo evidências de que pode ser carcinogênico; intoxicações agudas causadas por zinco conduzem à febre, diarreia e problemas gastro-intestinais; Zn, Cu, Ni e Cr são extremamente fitotóxicos quando em excesso no solo. O chumbo causa fadiga, anemia, sensação de sabor metálico na boca e problemas neurológicos. Envenenamento por manganês compromete as funções neuro-transmissoras do sistema nervoso central.

O tratamento convencional mais comum, em casos de contaminação ambiental, para a eliminação dos metais tóxicos envolve a precipitação química destes compostos, normalmente obtida pela alcalinização do meio. No entanto, estes métodos conseguem reduzir os teores apenas ao nível dos produtos de solubilidade dos metais em solução, nem sempre atingindo os padrões legais para descarte, gradativamente mais restritivos em muitos países em virtude do aumento da consciência ambiental. Tratamentos adicionais, ditos “de polimento”, fazem-se necessários para enquadrar efluentes líquidos à conformidade da legislação ambiental. Dentre estes tratamentos podem-se citar: oxidação química, coagulação, extração por solventes, osmose reversa, filtração em membranas, adsorção por carvão ativado, coprecipitação/adsorção, etc. Horacek et al. (1994) afirmam, no entanto, que estes métodos ou são economicamente indefensáveis ou tecnicamente complicados.

A utilização de adsorvedores sempre foi amplamente considerada na indústria; dentre eles, carvão ativado, sílica, alumina e resinas trocadoras apresentam posição de destaque como os materiais mais utilizados. No entanto, o custo elevado destes produtos tornou o cenário propício à pesquisa de novos materiais que sejam caracterizados por abundância e disponibilidade amplas, baixo custo de obtenção ou produção, e inércia química quando dispostos no ambiente. Sob esta ótica, muitos materiais naturais vêm sendo testados em vários países. Dentre estas possibilidades, Chaney e Hundemann (1979) aventaram xantatos de amido, resíduos de cascas de árvores, pneus usados e turfas ativadas com Na_2S ; Bailey et al. (1999) adicionaram à lista materiais ricos em tanino, lignina, quitina, biomassa morta, casca de arroz, zeólitas, argilas, cinzas volantes, areias com coberturas de Fe_2O_3 , lã e algodão modificados, e, também, turfas. Couillard (1994) aponta preços médios, relativos ao ano de 1991, de 1,10 US\$/Kg para o carvão ativado, 4,40 a 22,00 US\$/Kg para resinas trocadoras, e 0,09 US\$/Kg para a turfa. Do ponto de vista físico-químico, a turfa é um material poroso e altamente polar, de elevada capacidade de adsorção para metais de transição e moléculas orgânicas polares (COUPAL e LALANCETTE, 1976).

2 REVISÃO DA LITERATURA

Em continuidade ao capítulo introdutório, este item aborda os aspectos gerais dos principais assuntos envolvidos no presente trabalho:

- as turfas bem como os depósitos que as originam, as turfeiras;
- a turfeira Eugênio de Melo, de onde se gerou a amostra utilizada nos ensaios;
- o fenômeno físico-químico da adsorção de metais e a capacidade adsortiva das turfas; e
- a poluição causada pela liberação de metais tóxicos ao ambiente, exemplificada pelo caso da contaminação por chumbo e metais associados na Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape.

2.1 TURFAS

A turfa é uma substância fóssil, organo-mineral, originada da decomposição de restos vegetais, encontrada em áreas alagadiças como várzeas de rios, planícies costeiras e regiões lacustres. Trata-se de um biólito, isto é, um depósito sedimentar desenvolvido a partir de processos biológicos; uma vez passível de utilização como combustível, posiciona-se na categoria dos caustobiólitos (grego *kausticós* = que queima). A conversão da matéria vegetal em turfa é um processo cuja continuação, por alterações diagenéticas ou metamórficas, conduz à formação de linhito, carvão, antracito e grafite.

Lüttig (1986), num breve histórico sobre a utilização das turfas, cita que Dieck (1983) reporta achados de ferramentas utilizadas na extração de turfas em estratos neolíticos da Idade do Bronze; os habitantes da costa da Frísia, no Mar do Norte, já a utilizavam como combustível há mais de dois milênios; o uso tornou-se crescente como solo de alta produtividade a partir dos cultivos realizados em turfeiras na Holanda; sua utilização sistemática na horticultura como melhorador de solos data do início do século XIX a partir do desenvolvimento da ciência da fertilização por von Liebig; importantes achados arqueológicos (inclusive de seres humanos) são encontrados em turfeiras em função das boas condições preservativas deste ambiente; o uso terapêutico na forma de banhos, contra reumatismo e distúrbios ginecológicos, data de mais de dois séculos em países do centro europeu; peloterapia (grego *pelós* = lodo, lama) para dermatites, psoríases, artrites e acne também é reportada, principalmente pela literatura italiana (SUMMA e TATEO, 1999); têm, também, elevada importância palinológica nos estudos do Quaternário no tocante a oscilações climáticas, sucessão florística e taxas de sedimentação (LEMOS et al., 1981; LORSCHUITTER e LEMOS, 1985; TAKIYA e YBERT, 1991; BUNTING et al., 1996; TURCQ et al., 1992; GARCIA, 1994; SILVA, 1995; JASINSKI et al., 1998; BUNTING e WARNER, 1999).

Como removedor de impurezas de águas contaminadas sua utilização é bem mais recente, tendo-se iniciado em meados da década de 70 do século passado (COUILLARD, 1994); entre as contaminações passíveis de remediação encontram-se aquelas devidas a hidrocarbonetos, metais tóxicos, odores, pesticidas, nutrientes (C, N, P), resíduos orgânicos de curtumes, etc. Sua atuação como veículo para biorremediação de solos contaminados por compostos orgânicos, organoclorados e metais

tóxicos além de veículo para inoculação de microorganismos em cultivos de leguminosas também constitui aplicação bastante recente.

De acordo com Ramos e Lima Filho (1982), dependendo de suas características e eventuais tratamentos, podem-se produzir, a partir de turfas, gases combustíveis, coque, alcatrão, ceras, açúcares, carvão ativado, asfalto, álcool, parafinas, óleos, gasolina, querosene, lubrificantes, fertilizantes organo-minerais e de solubilidade controlada, etc. Desta forma, as turfas despertaram a atenção de vários ramos da ciência: engenharia energética, civil, química, medicina, biologia, arqueologia, geologia, agricultura, horticultura e outras disciplinas.

Segundo Martino e Kurth (1982), a turfa apresenta cores variáveis do amarelo ao marrom escuro, dependendo do grau de deterioração biológica, desintegração mecânica das fibras e presença de sedimentos.

A definição varia conforme a instituição e o país, mas é consensual aceitar-se como sendo um material contendo 25% ou menos de massa inorgânica (normalmente referido como teor em “Cinzas”), relativos à base seca (ANDREJKO et al., 1983). Clymo (1983) afirma que muitos pesquisadores elevam aquele limite a 35% e padrões comerciais consideram até 55%.

Para a International Peat Society (IPS, 1997), mais de 90% das turfeiras no mundo situam-se nos cinturões frios e temperados do Hemisfério Norte; o remanescente concentra-se em latitudes tropicais e sub-tropicais, em sua maioria em ambientes florestais.

Estima-se que mais de 250 milhões de hectares ($2,5 \times 10^6$ km²) da superfície terrestre sejam cobertos de turfa (~1,67% das terras emersas), ficando 85% desse total dentro de fronteiras da Rússia, Canadá e EUA (IPT, 1979). Apenas a Rússia detém cerca de 60% das reservas mundiais conhecidas deste bem mineral, segundo Clymo (1983); a localidade de Vasjugankojev neste país abriga a maior turfeira conhecida no mundo, com 5,37 milhões de hectares, situada entre os rios Ob e Irtysh (NEUSTADT, 1966 apud CAMERON et al., 1989).

Kivinen e Pakarinen (1980 apud CAMERON et al., 1989) estimaram em 500 milhões de hectares a área do planeta coberta por turfeiras. Em publicações mais recentes, Shotyk (1988) aponta números mais conservadores, da ordem de 422 milhões de hectares (4% da superfície total do planeta); cerca de 30% do território da Finlândia, 17% da Irlanda, 17% da Suécia, 15% do Canadá e 10% da Escócia são constituídos por turfeiras.

2.1.1 CLASSIFICAÇÃO

Segundo a IPS (1997), quanto mais quente o clima, mais rapidamente o material se decompõe. A taxa de acumulação é maior onde as temperaturas são elevadas o suficiente para permitirem um rápido crescimento vegetal e baixas o suficiente para impedirem atividade microbiológica muito intensa; tais condições são mais frequentes no Hemisfério Norte. Moore (1989) corrobora esta assertiva ao afirmar que as turfas formam-se mais eficientemente, nos dias atuais, nas altas latitudes em locais onde haja elevadas taxas de precipitação atmosférica e baixas temperaturas, condições que normalmente correspondem à baixa produtividade primária.

Cameron et al. (1989) parcialmente contrapõem-se a IPS (1997) e a Moore (1989) afirmando que valores altos de precipitação atmosférica podem não ser imprescindíveis à formação das turfas: na turfeira de Lake Agassiz, Minnesota, o clima frio atua como principal fator condicionante por reduzir as taxas de evaporação, de modo que os 650mm médios anuais de chuva propiciam a formação das turfas. McCabe (1984) corrobora estas idéias afirmando ser um erro assumir que os carvões, estágio subsequente na evolução geológica das turfeiras, sejam indicadores de elevadas precipitações pluviométricas nos estágios iniciais de sua formação; como exemplo, menciona que as turfeiras da Sibéria e do Canadá recebem menos de 500mm anuais de chuva.

O processo de decomposição da matéria orgânica ocorre em condições ambientais anóxicas, sendo responsável pela sua evolução fóssil o desaparecimento da estrutura vegetal, a perda de oxigênio e o enriquecimento relativo em carbono (IPT, 1978). O ambiente saturado em água inibe a decomposição biológica ativa dos tecidos da planta e promove a retenção do carbono, que normalmente seria liberado na forma de produtos gasosos provenientes da atividade biológica (MARTINO e KURTH, 1982).

Segundo Clymo (1983), o acúmulo resulta de adição principalmente à superfície. Para a turfa de musgos, principalmente de *Sphagnum* (em ambientes conhecidos como “*bogs*”) e *Hypnum* (existentes em ambientes conhecidos como “*fens*”), a adição é totalmente superficial, embora plantas vasculares produzam rizomas e raízes, o que ocasiona acresção subsuperficial, que pode chegar até a 2 metros abaixo da superfície, em casos excepcionais; entretanto, a maior parte da matéria seca é adicionada nos 10 centímetros superficiais.

Normalmente, são as turfas classificadas sob a ótica do grau de decomposição da matéria orgânica que a constitui. Lennart von Post, geólogo sueco do início do século XX, notabilizou-se pela natureza variada de estudos que empreendeu em turfeiras dos países do centro-norte europeu. Deve-se a ele e a E. Granlund (von POST e GRANLUND, 1926 apud CLYMO, 1983) a mais funcional das classificações de turfas, onde elas são descritas numa escala visual após um teste expedito de “*squeezing*”. Trata-se de um teste de campo, consistindo em espremer-se à mão uma amostra, em seu estado natural, e observar-se o aspecto do material que flui entre os dedos e daquele que fica retido nas mãos. A “escala de humificação”, originada a partir das observações de von Post, é uma escala de 10 pontos, e classifica as turfas entre os estágios de decomposição incipiente (H1) até aquelas completamente decompostas (H10), conforme pode ser observado no quadro 1.

Quadro 1 - Classificação das turfas pelo grau de humificação – escala visual de von Post (modificada de Clymo, 1983)

GRAU DE HUMIFICAÇÃO	CARACTERÍSTICAS	COR DA ÁGUA QUE FLUI ENTRE OS DEDOS	FRAÇÃO DA TURFA QUE FLUI ENTRE OS DEDOS	RESTA NA MÃO		
				FORMA	ESTRUTURA VEGETAL	
H1	sem decomposição	incolor	não passam	Não tem aspecto gelatinoso	estrutura vegetal nitidamente reconhecível	Fibrosa
H2	muito pouco decomposta	ligeiramente castanha	sólidos			
H3	fracamente decomposta	castanha fraca	entre os			
H4	decomposta fracamente	muito castanha	dedos	Apresenta aspecto gelatinoso	ainda poucos restos vegetais reconhecíveis	Hêmica
H5	decomposta	líquido bem escuro	poucos sólidos fluem			
H6	bem decomposta		passa 1/3 do volume		restos vegetais muito pouco reconhecíveis	Sáprica
H7	fortemente decomposta		passa a metade do volume	ficam na mão resíduos de fibras, raízes, etc.		
H8	muito fortemente decomposta		passa 3/5 do volume			
H9	quase integralmente decomposta		passa quase tudo			
H10	completamente decomposta		flui integralmente entre os dedos	sobra muito pouco ou quase nada nas mãos		

De acordo com a escala de von Post, os litotipos fibrosos (H1 a H3) correspondem àqueles pouco decompostos, geralmente de coloração marrom-avermelhada, com a porção orgânica contendo mais de dois terços de fibras vegetais reconhecíveis, sendo o restante decomposto além do reconhecível. Litotipos hêmicos constituem um grau intermediário entre os fibrosos e sápricos relativamente ao estágio de decomposição, com coloração variando geralmente entre marrom e preta, apresentando entre 1/3 e 2/3 de fibras vegetais reconhecíveis. As turfas sápricas (grego *saprós* = podre) são as mais decompostas, bastante escuras, apresentando menos de 1/3 de fibras reconhecíveis, podendo apresentar forma gelatinosa, indício de que grande parte de seus constituintes encontra-se na fração coloidal.

Moore (1989) ressalta que a atividade microbiana nas turfeiras é mais intensa no *acrotelme*, termo cunhado pelos hidrólogos para as camadas mais superficiais dos depósitos (grego *ákros* = alto, elevado; grego *télma* = água estagnada; pântano), normalmente menos densas e mais permeáveis ao movimento das águas, e onde o suprimento de O₂ é relativamente maior. A atividade microbiana também subsiste em níveis mais profundos - o *catotelme* (grego *káto* = para baixo) - como resultado da atividade respiratória de microorganismos anaeróbios, onde a maior compactação oferece maior resistência ao fluxo d'água.

A escala de humificação de von Post é internacionalmente utilizada; entretanto, Lenz (1984) ressalta ter sido idealizada para as turfeiras das zonas climáticas moderada a boreal do Hemisfério Norte e que sua aplicação às turfeiras tropicais deve ser feita com ressalvas e alguns cuidados. Geralmente as

turfeiras tropicais encontram-se em estágio avançado de decomposição; podem, entretanto, apresentar considerável participação de fibras resistentes, o que lhes confere a falsa impressão de turfas fibrosas nos estágios iniciais da decomposição.

Apresentam-se, na tabela 1, as classificações mais usuais para a turfa, bem como as variações em suas principais propriedades conforme o grau de decomposição (IPT, 1979). Abaixo da tabela são apresentados alguns parâmetros cujo aumento é indicado pelo sentido das setas.

Tabela 1 – Sistemas de classificação de turfa (IPT, 1979)

Sistema de Classificação	Grau de Humificação		
U.S.D.A. ⁽¹⁾	Fibrosa	Hêmica	Sáprica
Soviético ⁽²⁾	10, 20, 30	40, 50, 60	70, 80, 90, 100
Sueco ⁽³⁾	1, 2, 3	4, 5, 6	7, 8, 9, 10
I.P.S. ⁽⁴⁾	Leve	Escura	Preta
Característica básica	> 2/3 fibras reconhecíveis	1/3 a 2/3 fibras reconhecíveis	< 1/3 fibras reconhecíveis

Teor em Fibras	←	→
M.E.A. ⁽⁵⁾	→	→
pH	→	→
P.C.S. ⁽⁶⁾	→	→
Carbono Total	→	→
Porosidade	←	→
Permeabilidade	←	→
S.S. ⁽⁷⁾	→	→
Granulometria	←	→
Poder de sorção	→	→

Notas:

(1) U. S. Department of Agriculture and Agricultural Experiment Stations – E.U.A.

(2) INSTORF (Instituto Soviético de Turfa)

(3) von Post (Suécia)

(4) International Peat Society

(5) Massa Específica Aparente

(6) Poder Calorífico Superior

(7) Superfície Específica

2.1.2 O PROCESSO DE HUMIFICAÇÃO

Segundo Clymo (1983), a turfa não constitui uma substância homogênea no espaço e no tempo. Inicia-se como matéria vegetal morta que se submete a uma série de modificações, normalmente rápidas inicialmente e mais lentas posteriormente. Estas transformações recebem coletivamente a designação decomposição, podendo-se encontrar na língua inglesa os seguintes termos: *decay*, *decomposition*, *breakdown* e *humification*. O significado destes termos é um tanto vago, segundo o autor, mas abrangem os seguintes processos:

- perda de matéria orgânica na forma gasosa ou em solução, como resultado de lixiviação ou ataque por animais e microorganismos;
- perda da estrutura física; e
- mudanças no quimismo, com a geração de novos compostos pela atividade de microorganismos.

Fuchsman (1980) identifica 4 grupos constituintes básicos em turfas, classificáveis de acordo com o modo com que podem ser processados quimicamente:

- betumes, substâncias passíveis de dissolução por alguns solventes orgânicos, compreendendo ácidos graxos, ceras e esteróides;
- ácidos húmicos, substâncias solúveis em meio aquoso alcalino;
- carboidratos, como celulose e proteínas, substâncias passíveis de dissolução em meio ácido; e
- ligninas, substâncias fenólicas solúveis em bases fortes que, na maioria das plantas, atua como um “cimento” nas fibras celulósicas, conferindo estabilidade estrutural a folhas, caules e raízes.

As substâncias húmicas - produtos intermediários no ciclo de decomposição da matéria orgânica, originados da ação da microvida existente no solo (oxidação biológica) - consistem numa série de compostos de coloração amarela a preta, de alto peso molecular. Segundo Stevenson (1994), são caracterizadas como ricas em grupos funcionais oxigenados tais como COOH ácido, OH fenólico e/ou enólico, OH alcoólico e C=O de quinonas.

Tan (1993) afirma serem conhecidas também como húmus e que o termo ácido húmico foi originado de Berzelius em 1830, que classificou a fração húmica dos solos em:

- ácidos húmicos – fração solúvel em meio alcalino;
- ácidos crênicos e apocrênicos – fração solúvel em água;
- huminas – fração insolúvel e inerte.

Segundo o mesmo autor, Oden, em 1912, propôs a utilização do termo ácido fúlvico em substituição aos termos crênico e apocrênico.

Ainda de acordo com Tan (1993), as substâncias húmicas podem ocorrer também em rios, lagos, oceanos e em seus sedimentos; foram também relatadas em linhitos ou leonarditos, carvões e outros depósitos geológicos comercialmente explorados como fonte de humatos, utilizados como corretivos de solos.

Lüttig (1986) afirma que, do ponto de vista físico, o processo de decomposição ou humificação compreende as seguintes alterações no material original: redução do teor total de água, aumento de massa específica, aumento do grau de compactação, diminuição de porosidade, alteração da coloração original para o marrom escuro e preto, e aumento do seu poder calorífico.

Para Fuchsman (1980), as plantas vivas, das quais a turfa se origina, contêm principalmente proteínas, carboidratos, lipídeos e substâncias polifenólicas. Adicionalmente, pequenas quantidades de ácidos nucleicos, pigmentos, alcalóides e outras substâncias orgânicas estão presentes, além de

compostos inorgânicos. Do ponto de vista químico, o processo de decomposição transcorre, de acordo com este autor, como descrito a seguir.

As proteínas são as primeiras a serem decompostas; pequena porcentagem do nitrogênio das proteínas pode ser preservado e conferir pequenos teores à turfa. Segue-se a celulose, que compreende a maior fração dos carboidratos das plantas.

Os lipídeos constituem um grupo quimicamente heterogêneo que inclui gorduras e óleos (triglicérides), ácidos graxos livres, ceras (ésteres não glicéricos, álcoois e ácidos de cadeia longa, hidrocarbonetos e cetonas), esteróides e terpenos.

Durante a decomposição, os triglicérides prontamente hidrolisam para ácidos graxos e glicerol (este último, prontamente consumido pelos microorganismos como fonte de carbono e oxigênio). Os ácidos graxos residuais, ceras e esteróides persistem na turfa como substâncias relativamente estáveis, coletivamente designadas como betumes.

As ligninas, compostos fenólicos de alto peso molecular, são relativamente estáveis à decomposição, embora sejam facilmente decomponíveis em condições aeróbias, como as predominantes nas regiões tropicais. Pelos procedimentos convencionais de classificação dos componentes da turfa, as ligninas são freqüentemente agrupadas com os quimicamente designados "ácidos húmicos". Ambas são substâncias de caráter polifenólico.

Os ácidos húmicos, maior fração dos constituintes da turfa, não ocorrem nas plantas vivas e sua origem é matéria um tanto controversa. São considerados como originários diretamente de ligninas mas, diferentemente destas, têm alto teor de ácidos carboxílicos e significantes quantidades de nitrogênio.

Observa-se, na figura 1, a estrutura hipotética do ácido húmico, mostrando os grupos OH fenólicos ligados e livres, quinonas, nitrogênio, oxigênio e grupos COOH distribuídos nos anéis aromáticos. A figura 2 ilustra o modelo estrutural do ácido fúlvico.

Figura 1 – Estrutura hipotética do ácido húmico (STEVENSON, 1994 modificada por PETRONI, 1999)

Figura 2 – Modelo estrutural do ácido fúlvico (BUFFLE, 1994 apud PETRONI, 1999)

2.2 TURFEIRAS E SUA CLASSIFICAÇÃO

Turfeiras brasileiras foram classificadas por Abreu (1973) em duas categorias: as constituídas por gramíneas, ciperáceas e outras plantas de pântano, e as constituídas por algas ou sapropelitos, de aspecto lamoso e praticamente desprovidas de restos de plantas superiores. Este autor considera nossas turfeiras como “ordinárias” para fins energéticos.

Foram propostas diversas classificações para as turfeiras, em sua grande maioria para os depósitos existentes nos países de clima temperado do Hemisfério Norte, baseadas em critérios diversos: *botânicos* (turfeiras de florestas ou lenhosas, herbáceas e mistas), *geográficos* (paráticas e límnicas), no *grau de decomposição* das turfas geradas (turfeiras não humificadas ou de musgos, e turfeiras humificadas ou combustíveis), etc. A diversidade das classificações existentes deve-se, predominantemente ao centro de interesse dos autores envolvidos fruto de sua formação acadêmica, uma vez que se encontram entre os principais estudiosos das turfas profissionais dos mais variados campos do conhecimento: engenharia, geociências, agronomia, biologia, medicina, arqueologia, ciências ambientais, florestais, etc.

Embora os trabalhos consultados revelem um tratamento perfunctório entre as classificações propostas, suas abordagens não são excludentes, haja vista a importância dos parâmetros considerados prioritariamente em cada uma. Embora se reconheça a dificuldade em se promover uma integração destes dados, acredita-se que eles podem ser agrupados segundo dois critérios principais: um geológico e outro ecológico, que constituem as abordagens preponderantes encontradas na literatura.

Em termos *geológicos*, as turfeiras são consideradas como precursores e análogos modernos dos depósitos de carvão paleo e mesozóicos, passíveis de fornecer subsídios valiosos tanto à interpretação paleogeográfica, ambiental, sedimentológica e mineralógica destes antigos depósitos carbonosos, como à previsibilidade do depósito vir a constituir uma futura camada de carvão de valor econômico. Desta forma, as turfeiras podem ser classificadas como depósitos associados aos ambientes deltaico, estuarino e fluvial.

Por outro lado, parâmetros intrínsecos do ambiente formador como clima, topografia, hidrologia e quimismo das águas refletem-se na sucessão florística e constituição botânica da turfeira originada;

segundo este critério, aqui designado *ecológico*, seriam as turfeiras classificadas em ombrotróficas e minerotróficas.

2.2.1 CLASSIFICAÇÃO ECOLÓGICA

A literatura internacional apresenta uma profusão de termos para descrever as características e os ambientes formadores das turfas, oriundos, em sua maioria, do Hemisfério Norte, área do planeta que melhor reúne condições para a formação e preservação deste bem mineral, segundo Moore (1989). Desta forma, fez-se um apanhado dos principais conceitos circulantes no meio técnico de países da Europa e América do Norte relativamente a estes aspectos.

Para Moore (1989) um depósito de turfa é resultado de um desequilíbrio entre a taxa de produtividade vegetal e a atividade metabólica de microorganismos, favorável à primeira, e que tal desequilíbrio pode estar mais fortemente relacionado à diminuição ou retardamento da atividade microbiana que à alta produtividade vegetal; assim, a turfa se acumularia em locais onde as condições reinantes reduziriam a taxa na qual os organismos decompositores consomem a matéria orgânica disponível.

Dentre os principais fatores redutores da atividade respiratória de microorganismos aeróbios, Moore (1989) refere baixos valores de pH, temperatura e concentração de oxigênio nas águas, além de restrição no acesso às fontes alimentares e escassez de nutrientes minerais; destes, a ausência de O₂ é, talvez, a principal causa da formação de turfa na natureza. Ambientes submersos são freqüentemente associados à baixa disponibilidade de O₂ e, por esta razão, a formação de turfa está intimamente relacionada a fatores hidrológicos.

Para Bellamy (1972, apud McCabe, 1984), a possibilidade de formação das turfas depende do equilíbrio da equação a seguir:

$$IF + PP = OF + EP + R \quad \text{onde:}$$

IF = Fluxo de entrada de água no sistema;

PP = precipitação;

OF = Fluxo de saída de água no sistema;

EP = Evapotranspiração;

R = Retenção

Embora as condições reinantes numa turfeira possam apresentar flutuações pronunciadas com o tempo, se a equação acima permanecer desbalanceada por longo período de tempo a turfeira poderá ser afogada e seu desenvolvimento interrompido ou, então, submetida à exposição sub-aérea, com conseqüente erosão e/ou degradação da turfa originada.

Encontra-se na literatura internacional, notadamente a européia e a norte-americana, as seguintes denominações para os ecossistemas aquáticos (*wetlands*): *mire*, *bog*, *fen*, *marsh*, *moor*, *muskeg*, *swamp*, e *peatland*. Os termos “pântano, brejo, lamaçal, charco”, palavras sinônimas em língua

portuguesa, são as traduções existentes nos dicionários para tais termos da língua inglesa; entretanto, nos países de origem, eles apresentam sensíveis diferenças e, mesmo, empregos diferentes, principalmente quanto à vegetação, morfologia e aspectos hidrológicos do ambiente.

O termo *mire*, segundo Gore (1983) é internacionalmente aceito para designar os sistemas formadores de turfa. Moore (1989), adicionalmente, afirma que o sistema deve ter um caráter não salino, independente de seu “status” químico, hidrológico e florístico.

Turfeiras (canadense nativo, *muskeg*; inglês, *mire* ou *peatland*; finlandês, *suo*; francês, *marécage* ou *tourbière*; alemão, *Moor*; russo, *boloto*; sueco, *myr*) segundo Shotyk (1988), são ecossistemas formadores de turfa nos quais acumulou-se uma espessura mínima de 30 centímetros desta substância.

Fatores hidrológicos são, segundo Moore (1989), os responsáveis pelos dois principais ambientes formadores de turfeiras:

- ambientes reotróficos (grego *rhéos* = riacho, fluxo; água corrente; grego *trophé* = nutrição, alimento), característicos de *fens* e *swamps*;
- ambientes ombrotróficos (grego *ómbros* = chuva), característicos de *bogs*.

Analogamente, Shotyk (1988) também enfatiza a questão hidrológica ao considerar dois tipos principais de turfeiras:

- turfeiras ombrotróficas, aquelas cuja vegetação de origem foi alimentada exclusivamente por águas de precipitação (chuva e/ou neve);
- turfeiras minerotróficas (reotróficas de Moore) aquelas cuja vegetação de origem esteve sob influência de águas provenientes dos limites externos à bacia de acumulação, e/ou subterrâneas.

Segundo Gore (1983), o termo minerotrófico significa suprimento de água à vegetação proveniente da drenagem das terras mais altas adjacentes, enriquecidas em íons solubilizados das rochas e solos e tendo, em alguns casos, lagos ou rios como intermediários; tal suprimento pode ser eutrófico (grego *eu* = bom; bem) ou oligotrófico (grego *olígos* = pouco), termos que, embora utilizados mais freqüentemente em limnologia para descrever produtividade planctônica, têm, aqui, um significado eminentemente químico.

Clymo (1983) denomina “trofismo” (*trophy*) a condição na qual a disponibilidade de nutrientes limita o desenvolvimento das plantas em qualquer turfeira.

2.2.1.1 Turfeiras Ombrotróficas

Shotyk (1988) define *bogs* (inglês, *moor*; finlandês, *rahkasuo* ou *räme*; francês, *fagne*; alemão, *Hochmoor*; russo, *verxovoye*; sueco, *mosse*) como turfeiras ombrotróficas e freqüentemente convexas (daí os termos turfeiras elevadas ou domeadas). São particularmente comuns em áreas de elevada umidade atmosférica e baixa evapotranspiração como, por exemplo, nas regiões costeiras do Canadá,

Escócia e Irlanda. Em função da convexidade do depósito, a matéria orgânica que se acumula não recebe a influência das águas de escoamento superficial e subterrâneas.

Para Shotyk (1988), uma vez que as águas superficiais destas turfeiras não recebem influxos significativos de cátions, as substâncias produzidas pela decomposição da matéria orgânica, responsáveis pela acidez do meio (CO_2 e ácidos orgânicos), não são neutralizadas, fato que confere a estas águas pH próximo ao valor 4; reside aí o principal motivo da elevada acidez deste tipo de turfeira. Com nutrientes minerais em baixas concentrações, aliado ao baixo pH das águas, tais turfeiras desenvolvem-se em ambiente oligotrófico. O oxigênio dissolvido em suas águas é consumido mais rapidamente que fornecido; daí a anaerobiose do ambiente.

Como resultado, turfeiras ombrotróficas apresentam diversidade de espécies vegetais relativamente pobre.

Em regiões de clima temperado são dominadas por briófitas do gênero *Sphagnum*, cujas exigências são relativamente baixas quanto ao suprimento de nutrientes ao meio. Para Moore (1989), outras possíveis espécies presentes nestes ambientes são representadas por herbáceas monocotiledôneas (gramíneas do gênero *Eriophorum*) e arbustos anões, normalmente da família Ericaceae (*Calluna*, *Erica*, *Ledum* e *Chamaedaphne*). Árvores usualmente estão ausentes em *bogs* e, quando presentes, apresentam-se raquíticas e freqüentemente retorcidas.

Raised swamps é a denominação utilizada por McCabe (1984) para este tipo de turfeira, passível de desenvolvimento apenas em locais onde as taxas precipitação pluviométrica suplantem as de evaporação. Climas marítimos de países tropicais (elevada precipitação anual e estação seca não bem definida ou ausente) propiciam que o nível d'água subterrânea se posicione próximo à superfície nestes ecossistemas, que podem, inclusive, apresentar pequenos lagos em sua porção central.

Para McCabe (1984), contrariamente àqueles existentes em regiões temperadas, dominados por vegetação herbácea e com a particular presença de *Sphagnum*, os *raised swamps* tropicais são densamente florestados (e.g. Sarawak). Por outro lado, seja em clima tropical ou temperado, estas turfeiras apresentam comunidades florísticas com forte zoneamento concêntrico em função da acidez crescente das águas nas porções mais centrais; estas condições levam ao decréscimo do número de espécies e a formas mais raquíticas e anãs em direção ao centro do depósito.

Este tipo de depósito é conhecido desde o final do século XIX (GANONG, 1897 apud McCABE, 1984).

Em função da maior uniformidade da vegetação e por não estarem sujeitas a freqüentes inundações nem às enxurradas das terras altas vizinhas, o minério resultante é extremamente pobre em cinzas (normalmente menos que 1% referente à base seca nos tipos mais puros, segundo Clymo, 1983).

Morfológicamente, Shotyk (1988) afirma consistirem as *bogs* numa alternância de depressões inundadas ("*pools*" ou "*hollows*") e ressaltos relativamente secos ("*hummocks*" ou "*ridges*"), sobrelevados de cerca de 30 centímetros do restante da turfeira. Muitas espécies de *Sphagnum* têm preferência por um ou outro destes microecossistemas.

Para Gore (1983), "peat bogs", designação clássica das turfeiras das zonas temperadas do noroeste europeu, além do oeste e centro-norte da antiga União Soviética, originaram-se após o último glacial e apresentam uma cúpula convexa alteada de alguns poucos metros acima do nível geral do

terreno; freqüentemente incluem um mosaico composto por vegetação dominada ora por gramíneas altas (“*sedges*”), ora por arbustos anões.

Moore (1989) afirma que, embora a produtividade primária destes ecossistemas seja muito baixa (média para vários países europeus e da América do Norte situada entre 300 e 800g/m²/ano de matéria vegetal), a acumulação de turfa neste ambiente é extremamente elevada, com taxas variando entre 0,16 e 0,8mm/ano segundo dados de Aaby e Tauber (1974).

As elevadas taxas de acreção observadas neste ambiente podem, conforme anteriormente ponderado, resultar antes da baixa taxa de decomposição que da alta produtividade vegetal. De fato, Moore (1989) ressalta que o estado de preservação da matéria vegetal em *bogs* é freqüentemente muito bom e mesmo os mais delicados tecidos das folhas das briófitas podem ser encontrados praticamente intactos. Dentre os fatores que mais contribuem a estas baixas taxas de decomposição, incluem-se a saturação permanente por água (algumas espécies destes musgos podem reter até 20 vezes seu próprio peso em água), o baixo pH (produzido, em parte, pelas propriedades de troca iônica do *Sphagnum* que liberam íons de hidrogênio para o meio), além da produção de toxinas antibióticas por estas plantas.

Lenz (1984) num trabalho de síntese acerca dos projetos de prospecção regional de turfa no litoral do nordeste brasileiro (geologia, reservas, métodos de lavra e economicidade como insumo energético regional) denomina esta classe de turfeiras como *turfeiras altas, de pântanos altos* ou *ombrógenas*; ressalta que elas não foram encontradas no litoral do nordeste brasileiro.

Moore (1989) refere, também, *bogs* florestadas, compreendendo dois grandes grupos em termos de ocorrência mundial: as boreais do Canadá, Escandinávia e da antiga União Soviética, normalmente dominadas por pinheiros (*Pinus*), abetos (*Picea*) e lariços (*Larix*), e aquelas tropicais do sudeste asiático, particularmente da região de Sarawak, dominadas por árvores da família Dipterocarpaceae (*Shorea albidia*); as do primeiro grupo são, normalmente, melhor preservadas em função das baixas temperaturas do ambiente. O autor, referindo-se ao baixo teor de cinzas destas turfeiras, aliado à grande espessura (até 17 metros ou mais) e área de ocorrência, associa este tipo de ecossistema àqueles responsáveis pela formação das espessas camadas de carvão em tempos pretéritos.

2.2.1.2 Turfeiras minerotróficas ou reotróficas

Em contraposição ao regime hidráulico próprio e autônomo das ombrotólicas, as turfeiras minerotróficas (SHOTYK, 1988; GORE, 1983; CLYMO, 1983) ou reotróficas (MOORE, 1989) são as que recebem o influxo de águas superficiais e subterrâneas enriquecidas em nutrientes minerais.

Para Shotyk (1988), nesta classe de turfeiras os ácidos resultantes da decomposição orgânica são neutralizados pelas bases provenientes da dissolução mineral e suas águas possuem um pH relativamente alto (6 a 8).

São classificadas, no Hemisfério Norte, em *fens* e *swamps* (SHOTYK, 1988; GORE, 1983; CLYMO, 1983; MOORE, 1989).

Fens (finlandês, *letto* ou *mutasuo*; alemão, *Flachmoor* ou *Niedermoor*; russo, *nyzynyoye*; sueco, *kärr*) segundo Shotyk (1988), absorvem água do subsolo (daí o termo alemão “*Grundwassertorf*”);

quando adjacentes a terrenos contendo minerais altamente solúveis, suas águas podem conter sais dissolvidos em abundância e são eutróficas.

Clymo (1983) pondera, entretanto, que estas classificações podem diferir no caso dos sistemas formadores de turfa serem alimentados por águas drenadas de áreas constituídas por solos ou rochas resistentes ao intemperismo. Neste caso elas seriam oligotróficas e portadoras de vegetação similar à existente em *bogs*. Tais turfeiras são consideradas *bogs* para os ingleses, embora geólogos escandinavos, para quem as características das águas afluentes são de grande importância, considerem-nas *fens*. Este autor ressalta que estas classificações são artificiais e concebidas por conveniência, podendo sofrer modificações para acomodar novos conhecimentos. Cita, a propósito, que durante seu desenvolvimento, estes ecossistemas podem passar de “*fens*” a “*bogs*”, como será visto adiante.

Fens, para Shotyk (1988), apresentam-se morfologicamente como extensas superfícies aplainadas, predominantemente constituídas por vegetação de gramíneas (“*sedges*”) do gênero *Carex*, embora algumas variedades de *Sphagnum*, mormente as mais exigentes (*Sphagnum teres* e *S. warnstorffii*), também sejam comuns. Em regiões ricas em calcários são comuns os chamados “musgos marrons” (*Amblystegium*, *Calliergon*, *Campylium*, *Cratoneuron*, *Drepanocladus* e *Scorpidium*).

Swamps são *fens* com árvores na literatura americana. Segundo Shotyk (1988), o termo *swamp* (finlandês, *korpi*; alemão, *Bruchmoor* ou *Sumpf*; russo, *tope*; sueco, *sumpmark*) é utilizado para descrever imensos tratos de solos bastante ricos, contendo árvores e outros tipos de vegetais em profusão mas encharcados em demasia para qualquer tipo de cultivo. No norte de Ontario desenvolvem-se extensos *swamps* de coníferas caracterizados por denso dossel, o que inviabiliza a presença de arbustos ou qualquer outro tipo de cobertura vegetal (foto C na figura 3); a parte sul de Ontario apresenta *swamps* freqüentemente nas bordas de *bogs* e *fens*, constituídos de “madeira de lei” (*Acer*, *Betula*, *Fraxinus*, *Quercus*, *Ulmus*, etc.) com um sub-bosque de *Alnus rugosa* ou *Salix* spp.

Em contrapartida, na literatura européia, *swamps* representam turfeiras dominadas por herbáceas monocotiledôneas altas, segundo Moore (1989). Este autor reafirma o entendimento de Shotyk relativamente ao conceito existente na América do Norte sobre o termo adicionando que, nestes países, as *swamps* de conceito europeu são denominadas “*marsh*”.

Swamps florestadas na Europa recebem a denominação sueca *Carr* (MOORE, 1989), e apresentam lençol freático no verão freqüentemente abaixo da superfície de acúmulo vegetal, fato que leva à exposição ao ar e a baixas taxas de preservação da matéria orgânica como turfa.

Moore (1989) reclama a ausência do viés hidrológico na maioria das publicações técnicas sobre o assunto, citando, inclusive, que o próprio “Glossary of Geology”, publicado pelo American Geological Institute em 1974, não faz qualquer distinção sobre o caráter reotrófico ou ombrotrófico destes ecossistemas. Segundo este autor, *swamp* no senso europeu é sempre reotrófica e apresenta lençol freático permanentemente elevado, ressaltando que o suprimento de águas pelo lençol subterrâneo é elemento mais importante na definição destes ecossistemas do que a presença ou ausência de árvores e arbustos.

Figura 3 - Vegetação característica de ambientes aquáticos variados: (a) bog ombrotrófica de *Sphagnum*, Parque Nacional de Kouchibouguac, New Brunswick; (b) fen eutrófica dominada por *Carex* próxima de Haapajärvi, Finlândia; (c) swamp de coníferas, norte de Ontario; (d) marsh próxima a Barrington, Nova Escócia (extraído de SHOTYK, 1988)

Relativamente ao nível energético, Moore (1989) afirma que *swamps* florestadas apresentam elevada produtividade vegetal, freqüentemente excedendo $1000\text{g/m}^2/\text{ano}$; cita exemplos de Nova Jersey e da Tchecoslováquia que excedem $2000\text{g/m}^2/\text{ano}$. Bradbury e Grace (1983) afirmam serem possíveis produtividades da ordem de até $3000\text{g/m}^2/\text{ano}$ nestes ambientes, valores que colocam as *swamps* entre os ecossistemas mais produtivos do mundo. Entretanto, a taxa de decomposição neste tipo de hábitat é, também, das mais elevadas. Mason e Bryant (1975 apud MOORE, 1989) registraram completa degradação dos tecidos vegetais de *Phragmites communis* e *Typha angustifolia* num período não superior a dois anos, o que implica que muito pouco da quantidade original de matéria orgânica origina turfa neste ambiente.

Lenz (1984), embora sem utilizar as denominações “reotróficas” ou “minerotróficas”, associa a esta categoria as turfeiras do nordeste brasileiro, denominando-as de *turfeiras baixas*, de *pântanos baixos* ou, ainda, *topógenas*, sendo desenvolvidas em formas negativas do terreno e restritas a ambientes flúvio-lacustres e lagunares.

Estas áreas são geralmente sujeitas à subsidência lenta porém contínua, onde o afluxo regular de água com abundância em nutrientes (ambiente eutrófico) garante uma flora rica em espécies, variando de gramíneas a árvores altas (matas úmidas, igapó). Destacam-se, pois, pela variada diversidade botânica e elevado teor em Cinzas em vista às inundações periódicas peculiares ao ambiente.

Embora os processos responsáveis pela sua formação (vegetação, clima, geomorfologia, sucessão florística, etc.) possam diferir significativamente daqueles predominantes no Hemisfério Norte, pode-se afirmar que a maioria das turfeiras brasileiras, e não apenas as do nordeste, inserem-se na

categoria das reotróficas ou minerotróficas. Tais observações nem sempre são abordadas na literatura técnica nacional obtida, entretanto.

2.2.1.3 Mecanismos Genéticos

A depender da situação geomorfológica anterior à formação do depósito, reflexo das características da depressão de acúmulo da sedimentação orgânica, bem como da evolução da flora e seqüência estratigráfica observada, modelos genéticos foram propostos para explicar a origem dos depósitos de turfa.

Gore (1983) refere dois principais modelos: terrestrialização e paludificação.

A) Terrestrialização

O conceito de terrestrialização teve influência marcante na ecologia das turfeiras a partir das evidências estratigráficas apontadas por Weber (1908 apud GORE, 1983) nos horizontes inferiores das turfeiras elevadas do noroeste da Alemanha. A freqüente ocorrência de *Equisetum fluviatile*, *Phragmites australis* e *Carex* spp. dentre os mais antigos remanescentes identificáveis de plantas sugeriram fortemente que tais “bogs” originaram-se a partir de lagos rasos (com depósitos argilosos ricos em matéria orgânica que a literatura refere generalizadamente com o termo de origem sueca *gyttja*), posteriormente colmatados pela sedimentação orgânica. A turfa acumulada nestes ambientes originava uma elevação progressiva acima da superfície regional, de forma a não mais sofrer a influência das águas percoladas dos solos e rochas circunvizinhos. Aliadas a suficiente umidade climática, águas de precipitação atmosférica tornaram-se a única fonte de umidade e nutrientes minerais. As principais inferências ao estabelecimento deste modelo correspondem à forma de cúpula que confere o nome de “turfeiras elevadas” a esta feição, o quimismo e a presença de espécies altamente oligotróficas, como *Sphagnum balticum*, *S. capillifolium*, *S. rubellum* e *S. fuscum* nas porções mais superiores do depósito.

Shotyk (1988) realça o dinamismo destes ecossistemas apoiado em conceitos desenvolvidos por Waksman (1942) e Tansley (1911), pressupondo a instalação de um mecanismo de sucessão florística progressiva.

Para Waksman (1942 apud LIMA et al., 1982), os primeiros vegetais a se acumularem são algas e outras plantas aquáticas que irão constituir as camadas basais. A depressão torna-se progressivamente mais rasa, permitindo a invasão de vegetação marginal constituída por gramíneas, ciperáceas, juncos e até árvores, transformando-se num pântano, onde os restos orgânicos cobertos pela água passam gradativamente para turfa.

À medida que a turfa se acumula com o tempo em alguns tipos de *fens* e *swamps*, diminui progressivamente o grau de influência das águas subterrâneas na superfície de acúmulo vegetal. Tal fato se deve a:

- aumento na espessura da camada de turfa;
- compactação da turfa com o acúmulo sucessivo;
- decréscimo na condutividade hidráulica com o transcorrer da decomposição.

Com a diminuição da influência das águas mineralizadas, os nutrientes tornam-se menos disponíveis à biota e musgos *Sphagnum*, para o caso das turfeiras do Hemisfério Norte, tornam-se capazes de competir com plantas vasculares. Tais briófitas e as turfas delas derivadas têm elevada capacidade de retenção de água e facilmente se adaptam a condições de suprimento restrito de água e sais minerais. A figura 4 ilustra a transição na vegetação postulada por Waksman (1942) passível de ocorrência neste modelo.

Figura 4 - Transição marsh - fen - bog (extraído de SHOTYK, 1988)

Já em climas tropicais, a taxa de acúmulo de matéria orgânica suplanta a de decomposição enquanto o lençol freático se mantiver elevado, fato que gradativamente altera a morfologia do depósito (CAMERON et al., 1989).

McCabe (1984) afirma que este mecanismo ocorre no que denomina de *floating swamps*, podendo apresentar-se tanto em lagos rasos (às vezes referidos como *quaking bogs*) quanto em canais fluviais abandonados, intimamente associados a áreas de sedimentação predominantemente clástica. Afirma,

adicionalmente, que neste processo as taxas de acumulação são relativamente lentas e a espessura dos depósitos bastante limitada.

B) Paludificação

Cajander (1913 apud GORE, 1983) confirma o modelo de terrestrialização para algumas das turfeiras que estudou na Finlândia e encontrou, em outras, evidências não perfeitamente explicáveis por tal modelo. Embora admitindo ser um modelo melhor compreendido, o autor identificou que pântanos com árvores foram, outrora, antigas planícies aluviais; analogamente, áreas com solos florestais também transformaram-se em pântanos.

Tansley (1939 apud GORE, 1983) inferiu a partir de testemunhos de sondagens provenientes da *raised bog* de Edenberry (Irlanda) que o ambiente de *fen* que precedeu a instalação da atual *raised bog* não apresentava registro da sedimentação lacustre inicial do modelo de terrestrialização, com gramíneas e arbustos colonizando uma depressão úmida inserida num depósito de morena deixada após o último glacial.

O modelo de terrestrialização permaneceu aceito sem contestações até 1949, quando Kulczynski (1949 apud GORE, 1983), estudando as turfeiras de Poles'ye, região fronteiriça entre Ucrânia e Bielorrússia, considerou que aspectos topográficos e estratigráficos ali observados não eram compatíveis com o modelo. Propôs um modelo de crescimento ascendente da deposição orgânica em áreas de vales rasos, originando depósitos alteados e com mergulhos localmente centrípetos ("*fan-like slopes*"); assim edificadas, tais depósitos progressivamente barraram as águas provenientes dos terrenos vizinhos mais elevados, tornando-os mais úmidos e propícios ao estabelecimento da vegetação típica de regiões paludais.

Heinselman (1963 apud GORE, 1983) chega a conclusões semelhantes relativamente às turfeiras do norte de Minnesota, E.U.A., onde tal barramento originou pântanos florestados, num primeiro momento, que prepararam o caminho para a introdução da flora oligotrófica das atuais *bogs* reconhecidas nesta região.

Para Gore (1983), ainda, o processo de paludificação ("*swamping*"), foi também utilizado para identificar turfeiras formadas a partir de solos podzolizados e, mesmo, aquelas assentadas diretamente sobre superfícies rochosas; considera, desta forma, o processo como sendo o responsável pela formação da maioria dos depósitos de turfa existentes no mundo.

McCabe (1984) denomina *low-lying swamps* as feições morfológicas resultantes deste mecanismo genético, para significar áreas que tendem a formar depósitos turfáceos de superfície horizontalmente nivelada, independente da superfície topográfica original. Onde delgados, tais depósitos refletem o relevo subjacente. Este autor afirma também que estes ambientes podem originar depósitos espessos e de alta qualidade em locais afastados da influência de sedimentação clástica.

Waksman (1942 apud LIMA et al., 1982) concilia os dois mecanismos considerando que o nível d'água, após o estabelecimento do último estágio evolutivo, pode ser elevado repentinamente por alguma circunstância local; as árvores do pântano teriam seu desenvolvimento inviabilizado, cedendo lugar a plantas inferiores mais adaptadas ao ambiente aquático, iniciando-se, então, novo ciclo de acumulação de turfa.

McCabe (1984) comunga de conceitos semelhantes ao de Waksman quanto à possibilidade de conciliar no tempo e no espaço os mecanismos de terrestrialização e paludificação. De acordo com este autor, *floating swamps*, *low-lying swamps* e *raised swamps* constituem três estilos morfológicos que compõem um “*continuum*” na evolução de uma área formadora de turfa (figura 5).

Figura 5 – Seqüência evolutiva dos tipos de swamp mostrando zoneamento florístico no termo final (extraído de McCABE, 1984)

2.2.2 CLASSIFICAÇÃO GEOLÓGICA

Os autores que reportam o ambiente sedimentar como fator mais importante no desenvolvimento das turfeiras denominam genericamente *swamps* os ambientes formadores de turfa, sem fazer qualquer menção ou distinção destes com *fens* e/ou *bogs*, embora mencionem a importância do regime hidrológico e quimismo das águas do ambiente na disponibilidade dos nutrientes necessários ao estabelecimento da vegetação que irá originar as turfás.

A julgar pelos depósitos de carvão descritos em associação com sedimentos glaciais, fluviais, leques aluviais, eólicos e mesmo vulcanoclásticos (McCABE, 1984), a turfa pode ocorrer nos mais variados ambientes sedimentares terrestres.

Cameron et al. (1989) define os principais locais propícios à formação e acúmulo de turfa como feições geomorfológicas deprimidas, dentre as quais cita:

- depressões em depósitos de morenas glaciais, tendo como exemplos, as turfeiras de Lake Agassiz (Minnesota), e as de Great Cranberry Island e Great Heath (Maine);
- depressões originadas por processos fluviais e costeiros, muito comuns ao longo da Planície Costeira Atlântica dos E.U.A., particularmente nos estados da Carolina do Norte, Carolina do Sul e Georgia;
- depressões formadas por processos cársticos, sendo conhecidos exemplos na Flórida e na Jamaica.

Os mais importantes depósitos mundiais originam-se em planícies relativamente planas e sobrepõem-se a sedimentos costeiros, lacustrinos, fluviais e deltaicos. Consideradas as premissas básicas climáticas para acumulação da turfa, o ambiente sedimentar é grandemente responsável por peculiaridades intrínsecas dos depósitos, como forma, dimensões, quimismo e associações litológicas.

Um dos principais fatores ambientais a condicionar a formação e as características de um depósito de turfa é o nível do lençol freático. Segundo McCabe (1984), o desenvolvimento vertical de um depósito pressupõe a elevação constante do freático; esta ascensão é particularmente facilitada em turfeiras ombrotóricas. Contrariamente, se as condições ambientais conduzirem ao rebaixamento do freático, tem-se a degradação dos leitos mais superficiais das turfás podendo-se chegar ao caso extremo de destruição completa de um depósito motivado por longos períodos de seca. Para a geração de um depósito de carvão, a turfeira tem que ser “afogada” e/ou rapidamente soterrada por sedimentos clásticos.

2.2.2.1 Associações Litológicas

Compilação feita por Ryer e Langer (1980), junto a vários trabalhos, aponta valores para taxas de compactação turfa:carvão entre 1,4:1 a 30:1, substancialmente maiores que para qualquer outro tipo de sedimento; sendo 7:1 a taxa média obtida desta compilação, grandes espessuras de turfa seriam esperadas para justificar-se boa parte dos depósitos de carvão conhecidos. Espessuras desta ordem são possíveis apenas em turfeiras em subsidência, seja por movimentos eustáticos ou tectônicos.

Tais movimentos levam a constantes mudanças no regime energético do ambiente sedimentar, com reflexo direto nas associações litológicas presentes nos depósitos de turfa, sejam elas do ambiente fluvial, deltaico, lacustre ou costeiro.

Como consequência, depósitos de turfa podem apresentar vários tipos de associações litológicas, quaisquer que sejam os ambientes deposicionais a que estejam vinculados. À parte os inunditos, que também podem apresentar certa importância a depender da intensidade do fenômeno que provoca a saída da carga sedimentar em suspensão do leito do rio, as associações mais freqüentes são representadas por “ribbon splits”, “ribbon washouts” (McCABE, 1984), “crevasse splays”, “fire splays” e “sand washovers” (STAUB e COHEN, 1979).

Ribbon splits e ribbon washouts são feições associadas à avulsão de canais fluviais sobre as planícies turfáceas. Ambas apresentam forma elíptica em seção transversal e, em planta, assemelham-se a extensos cordões consistindo de sedimentos típicos de canais fluviais e/ou de seu extravasamento. São largos de dezenas de metros a alguns quilômetros, podendo atingir dezenas de quilômetros de extensão.

Em depósitos de carvão, os *ribbon splits* apresentam-se com base não erosiva e envolvidos por camadas de carvão que constituem, alhures, uma única camada. Contrariamente, os *ribbon washouts* não apresentam carvão sobreposto e normalmente cortam não apenas o carvão mas, também, considerável espessura dos sedimentos subjacentes (figura 6).

Figura 6 – (A) Ribbon split e (B) ribbon washout (mod. de McCABE, 1984)

Exemplos modernos são documentados nos baixos cursos dos rios Mississippi e Saskatchewan. Desde pelo menos 1942 parte do fluxo do rio Mississippi tem sido desviado para o rio Atchafalaya; não fosse por uma obra de engenharia finalizada em 1963, a avulsão ter-se-ia completado e boa parte, se não a totalidade, da vazão do rio não fluiria mais em seu curso atual.

No caso do rio Saskatchewan a avulsão deu-se no ano de 1882 tendo recoberto com extensos depósitos de “splay” a planície adjacente; uma série de canais desenvolveu um padrão anastomosado na planície por cerca de 50Km. Pode ter havido alguma erosão da turfa pré existente sendo provável que um único canal tenha transportado a maior parte da carga fluvial. Uma avulsão anterior, datada de 2000 AP, cobriu a turfa pré existente com cerca de 6,6m de depósitos de “splay”.

Os depósitos ditos de “splay” ou de espriamento compreendem os depósitos de “crevasse” (*crevasse splay*) e aqueles originados por incêndios (*fire splay*).

Crevasse splays originam-se do rompimento dos diques marginais da drenagem fluvial; constituem-se principalmente de argilas e siltes e podem apresentar dimensões variadas (figura 7).

Figura 7 - Diagrama esquemático do depósito Snuggedy Swamp (Carolina do Sul), mostrando dois depósitos de “crevasse”, ambos recobertos por vegetação adaptada a água salobra (extraído de STAUB e COHEN, 1979)

Os *fire splays* são depósitos originados de incêndios ocorridos nas turfeiras ou por combustão espontânea da turfa durante períodos mais secos, quando a superfície do depósito fica exposta, ou por tempestades elétricas que atingem a vegetação. Podem alcançar espessuras de até 1 metro (figura 8). Normalmente contêm fusênio na base, e gradam para turfa argilosa ou argila turfácea rumo ao topo. Quando atingem a turfa, formam-se áreas topograficamente deprimidas no depósito; se o dique principal também for atingido pode ocorrer rompimento e conseqüente inundação. A acumulação de turfa pode ser retomada se vegetação de água doce voltar a colonizar a área.

Figura 8 - Diagrama esquemático do depósito Snuggedy Swamp (Carolina do Sul), mostrando depósito de "fire splay" (extraído de STAUB e COHEN, 1979)

Sand washovers constituem depósitos típicos de ambientes costeiros estuarinos originados a partir da erosão, por tempestades súbitas e violentas (furacões), das ilhas barreira que originam e protegem os *swamps*. São pequenos corpos arenosos interdigitados às turfas, de espessura centimétrica, podendo estender-se por até uma centena de metros (figura 9).

Figura 9 – Diagrama esquemático do depósito Snuggedy Swamp (Carolina do Sul), mostrando depósitos de “sand washovers” interdigitados às turfas (extraído de STAUB e COHEN, 1979)

2.2.2.2 Turfeiras associadas a ambiente deltaico

Conforme anteriormente mencionado, as turfeiras constituem precursores e análogos modernos dos depósitos de carvão. Em vista deste fato, o grupo de pesquisadores liderados por Arthur Cohen e Peter McCabe julga importante o estudo conjunto destes depósitos uma vez que características peculiares a cada um refletem-se no outro e, desta forma, a precisa identificação e caracterização de determinadas feições auxiliam no entendimento mútuo da origem e transformações pelas quais ambos passaram.

Carvões originados de ambientes deltaicos apresentam geometria tabular, teores elevados em cinzas e enxofre e são constituídos de remanescentes vegetais não lenhosos; todos os tipos de deltas são possíveis de conter camadas de carvão, sejam eles dominados por rios, ondas ou marés.

Estes carvões representam os tipos mais discutidos no meio geológico. McCabe (1984) afirma que a maioria dos depósitos comerciais de carvão tem sido interpretada, ao menos em alguma etapa de seu desenvolvimento, como sendo deltaica, não sendo raro geólogos argumentarem pertencer a este ambiente toda sequência sedimentar que apresente camadas de carvão.

Cohen (1984), contrapondo-se, afirma que a formação de turfa não é provável em deltas ativos uma vez que a sedimentação inorgânica domina nestes ambientes. Modelos deposicionais utilizados para interpretar carvões antigos protegidos por ilhas-barreira representam tais depósitos como ocorrendo atrás destas estruturas e ao pé do lobo deltaico. O desenvolvimento de turfeiras atrás de ilhas-barreira situadas na porção frontal do lobo deltaico é geralmente raro, exceto, possivelmente, no caso de

depósitos domeados originados por elevada precipitação pluviométrica, isolados da ação destrutiva da água do mar e isentos de sedimentação clástica.

McCabe (1984) tece considerações bastante pertinentes acerca desta pretensa associação do ambiente deltaico formador de turfas frente à possibilidade de formação de depósitos de carvão de valor comercial, sucintamente reproduzidas a seguir.

Estudos realizados nos atuais deltas do Mississipi, Niger e Mahakan (Indonésia) revelaram que os sedimentos orgânicos neles depositados não constituem turfas verdadeiras tendo em vista os constituintes clásticos presentes, fato que eleva sobremaneira o teor de cinzas destas turfas; o autor julga que o termo turfa foi utilizado sem o devido cuidado técnico por muitos dos pesquisadores que trabalharam nestas áreas.

Constatações semelhantes ocorrem em outros ambientes costeiros, notadamente naqueles de mangue.

Tendo em vista que estes análogos modernos de sedimentação orgânica, a julgar pelos exemplos acima, dificilmente originariam carvões puros, o autor chega a conjecturar que carvões com baixo teor de cinzas, possivelmente originados de turfas com alto teor de cinzas, foram submetidos a algum processo que pudesse atenuar tal parâmetro - de vital importância ao *rank* dos carvões - durante os estágios de carbonificação. Aventa, como principal possibilidade, a lixiviação de inorgânicos pelos ácidos produzidos pela decomposição da matéria orgânica, o que poderia originar depósitos argilosos predominantemente cauliniticos, imediatamente sotopostos aos carvões, conhecidos como “*underclays*” ou “*fireclays*”; esta situação é atualmente encontrada no delta do Mississipi. Por outro lado, é possível, também, a existência de depósitos de arenitos quartzosos sotopostos, extremamente puros e com cimento silicoso, apresentando alto grau de depleção de feldspatos e outros constituintes, muito comuns nas regiões carboníferas da Inglaterra e conhecidos como “*ganisters*”.

McCABE pondera, entretanto, que a lixiviação não seria aplicável a quartzo e caulinita associados às turfas e que, portanto, o elevado teor de cinzas nestas últimas não seria adequadamente reduzido enquanto o *swamp* for “ativo” relativamente ao influxo de clásticos. A lixiviação teria de ocorrer numa situação pós soterramento para transformar tais turfas em carvões puros, o que não parece ser muito provável: a acidez deve sofrer sensível redução com o soterramento tendo em vista o envolvimento por um lençol freático caracterizado por águas com pH próximo à neutralidade.

Desta forma, McCABE conclui que carvões puros devem ter sido originados de turfas puras e que a relação *turfa - sistemas clásticos* não é tão singela quanto o desejado por muitos modelos deposicionais. Considera como 3 as possibilidades para a formação de carvões de valor comercial e que no mínimo um destes três fatores foi importante na sua formação:

- a composição química das águas do *swamp* defenderam-no do influxo de clásticos;
- a turfa formou-se em turfeiras flutuantes (*floating swamps*) ou domeadas (*raised swamps*), as quais, por sua natureza física, são naturalmente protegidas do influxo de clastos;
- a deposição de turfa não foi contemporânea com a deposição clástica.

McCabe (1984) sugere que o último destes fatores seja provavelmente o mais importante e crê que a maioria dos carvões tenha sido depositada longe da influência clástica; são, portanto, temporalmente distintos dos leitos clásticos sobre e sotopostos. Nos casos de evidente contemporaneidade das camadas da sequência sedimentar, um dos outros fatores foi presumivelmente mais importante.

Um dos principais exemplos situa-se no baixo curso do rio Baram, região de Sarawak, ao sul do continente asiático, progradante sobre o Mar do Sul da China (CAMERON et al., 1989).

Trata-se de um grande depósito de clima tropical, localmente ombrotrófico (evidenciado pela morfologia convexa), com espessura variável de 1 a 12 metros, assentado sobre argilas e areias depositadas pela progradação do rio Baram durante o Holoceno. As cabeceiras do rio Baram situam-se nos limites do embaçamento original, formado durante o último nível marinho máximo na região, datado de 4000-5400 AP. Desde este período o embaçamento vem recebendo a sedimentação progradante do rio rumo ao norte numa extensão próxima de 50Km; nesta superfície desenvolveram-se extensos depósitos de turfa.

Anderson (1964, apud CAMERON et al., 1989) postula um modelo de sedimentação para explicar a acumulação de turfa conforme descrito a seguir.

As planícies aluviais argilosas são, inicialmente, colonizadas por vegetação típica de mangue; alterações ambientais conduzem à instalação de vegetação arbustiva e arbórea progressivamente mais adaptada à água doce em substituição àquela de mangue; originam-se os primeiros leitos de turfa. A vegetação de mangue acompanha a expansão da planície rumo ao mar constituindo-se numa franja na extremidade dos lobos deltaicos.

O avanço da sedimentação deltaica se dá concomitantemente à agradação do rio e conseqüente formação de diques marginais, que escudam as margens da planície contra a invasão de sedimentos; desta forma, a vegetação de água doce no interior dos interflúvios origina turfa praticamente desprovida de clásticos, exceto quando de grandes inundações. A sedimentação contemporânea de turfa na planície e inorgânica nos diques resulta em depósitos de turfa com base ligeiramente côncava (figura 10).

Stage 1. Colonization of prograding mudflats or bars.

Stage 2. Freshwater peat accumulation contemporaneous with levee buildup.

Stage 3. Peat accumulation exceeds original boundaries; surface becomes convex; water table perched.

Figura 10 – Seções esquemáticas dos estágios de formação de turfa contemporânea à acumulação de clásticos (extraído de CAMERON et al., 1989)

Quando o acúmulo de turfa excede a sedimentação clástica nos diques, os depósitos turfáceos adquirem forma domeada ou convexa, reduzindo ainda mais as inundações para o seu interior. Sem o efeito da neutralização, fruto do afluxo de enchentes, as turfas tornam-se extremamente ácidas devido à decomposição da matéria orgânica. A acidez do meio diminui a atividade microorgânica, com a conseqüente diminuição da taxa de decomposição.

Para McCabe (1984), para estes casos onde a sedimentação nos interflúvios é mais rápida que a agradação na área ativa do canal, é provável o desenvolvimento de pacotes espessos e domeados de turfa, com consideráveis impactos nos processos sedimentares, significativa redução nas taxas de erosão e não desenvolvimento de meandros. Avulsão de canais não seria esperada nesta situação. O autor afirma que, no presente caso, o rio Baram aparentemente não teve alterado o seu curso nos últimos 5000 anos. Caso continuem prevalecendo condições de subsidência contínua na região, é possível a formação de espessos pacotes, lateralmente posicionados, de facies de canal e turfas. Uma

geometria similar pode resultar mesmo que o crescimento dos pacotes turfáceos apenas acompanhem a aggradação no canal uma vez que as águas ácidas do *swamp* podem confinar os clásticos fluviais a uma estreita faixa ao longo do canal (figura 11).

Figura 11 – Modelo teórico da arquitetura de depósitos fluviais em planície deltaica, originando turfeiras domeadas, aplicável ao caso do Rio Baram (Sarawak) (extraído de McCABE, 1984)

2.2.2.3 Turfeiras associadas ao ambiente fluvial

Fischer (1968 apud RAHMANI e FLORES, 1984) demonstrou que carvões formados nos ambientes deltaico e fluvial são os que apresentam as mais significativas variações entre si.

Os fluviais constituem depósitos alongados e com baixos teores de cinzas e enxofre, consistindo de remanescentes de vegetais preponderantemente lenhosos. Podem vincular-se a sistemas anastomosados, entrelaçados (*braided*) ou meandantes, ou seja, estão sempre associados a cursos fluviais de baixo gradiente, grau variado de sinuosidade, e em planícies aluviais amplas.

A literatura reporta como características distintivas entre carvões associados a um ou outro destes sistemas fluviais a natureza, frequência e estruturas sedimentares das intercalações clásticas normalmente presentes (CASSHYAP e TEWARI, 1984; RUST et al., 1984). Em última análise, tais características são frutos da evolução do perfil da bacia, bem como das taxas de suprimento sedimentar e soterramento.

Casshyap e Tewari (1984), estudando bacias gondwânicas do leste e centro-leste indianos, indicaram a presença de sistemas fluviais anastomosado/entrelaçado e meandrante na deposição de carvões. Rust et al. (1984) também identificaram em carvões do Grupo Cumberland, Carbonífero de Nova Scotia, Canadá, o desenvolvimento destes dois sistemas em fases evolutivas distintas da bacia.

Em **sistemas anastomados**, acresção vertical predomina sobre acresção lateral, a relação profundidade:largura do canal é elevada, as bases dos depósitos de canal apresentam aumento progressivo na largura à medida que ocorre aggradação do canal, e são bastante comuns superfícies erosivas sub-horizontalizadas no meio do pacote. Normalmente apresentam taxas de aggradação maiores e declives mais suaves que os meandantes, o que sugere elevada estabilidade lateral do canal, ou seja, pouca energia hidráulica que promova a sua migração. Os depósitos apresentam geometria multi-canal e, por isso, facies de canal e de transbordamentos são geralmente próximas. Desta forma, progradação freqüente de *crevasse splays* pode ocorrer, especialmente se a subsidência for rápida, o que pode resultar em abundantes depósitos que interrompem parcial ou definitivamente a deposição orgânica nos

swamps. Áreas aproximadamente equidistantes de canais adjacentes podem apresentar acunhamento destes depósitos arenosos, um contra o outro. Os depósitos de planície de inundação são completados por argilas maciças e turfas, normalmente com dimensões mais restritas que no sistema meandrante (figura 12).

Figura 12 – Desenvolvimento de turfeiras associadas a sistema fluvial anastomosado ou entrelaçado (braided) (mod. de CASSHYAP e TEWARI, 1984)

Sistemas meandranes normalmente apresentam granodecrescência ascendente, além da diminuição do porte das estruturas sedimentares rumo ao topo das seqüências. Os depósitos de canal são normalmente extensos lateralmente e com bases planas. Formam-se por acresção lateral de sedimentos nas superfícies ligeiramente inclinadas das barras em pontal. Superfícies erosivas internas não são comuns e os depósitos são representativos de canal único, normalmente. Os *swamps* formados neste tipo de sistema localizam-se mais distantes da área ativa do rio ou em extensas áreas intercanais, de forma a desenvolver depósitos orgânicos mais espessos, contínuos e puros (figura 13).

Figura 13 – Desenvolvimento de turfeiras associadas a sistema fluvial meandrante (mod. de CASSHYAP e TEWARI, 1984)

Segundo Casshyap e Tewari (1984), espessuras de até 160 metros de carvão foram observadas na Índia. Extensos *swamps* podem, ainda, vincular-se a lagos protegidos em porções mais distais, originando, também, espessos depósitos orgânicos.

2.2.2.4 Turfeiras associadas ao ambiente estuarino

Extensas áreas estuarinas deram origem a grandes depósitos de carvão em *swamps* protegidos e isolados da ação marinha por *ilhas barreira*; estes depósitos apresentam extensão e possança ditados pelas variações no nível do mar.

Exemplos deste tipo de depósito situam-se na planície costeira atlântica das Américas, principalmente Estados Unidos e Brasil.

Características de alguns depósitos brasileiros serão tratadas adiante, em item específico.

Nos EUA, os principais depósitos são os de Snuggedy Swamp (Carolina do Sul) e Okefenokee Swamp (Georgia). O primeiro situa-se mais próximo à atual linha de costa, na região do alto estuário de Santa Helena Sound (STAUB e COHEN, 1979), e o segundo representa o membro mais distal de um modelo deposicional costeiro (COHEN, 1984).

Okefenokee representa uma grande turfeira (1500 Km²), com até 5,9 metros de espessura de turfa de elevado grau de pureza, acumulada nos últimos 7000 anos às custas da proteção de um extenso cordão arenoso litorâneo. Este cordão, denominado Trail Ridge, estende-se por mais de 240Km paralelamente à atual linha de costa, sendo considerado de idade plio-pleistocênica (figura 14).

Figura 14 – Localização de Okefenokee Swamp, bordejada pelo cordão arenoso Trail Ridge (extraído de COHEN, 1984)

O contato basal da turfeira faz-se de forma brusca e discordante sobre sedimentos argilo-arenosos lagunares, relativamente impermeáveis, definindo uma superfície posicionada a 28 metros acima do atual nível do mar.

Cohen (1984) propõe um modelo deposicional interbarreiras para regiões costeiras e o depósito de Okefenokee representaria o membro final deste modelo (tipo III), conforme esquematizado na figura 15.

Figura 15 – Diagrama esquematizando ambientes costeiros formadores de turfa (extraído de COHEN, 1984)

Os 3 tipos de depósitos postulados no modelo apresentariam populações florísticas distintas, resultantes das diferentes características hidrológicas e proximidade à água do mar. O autor deixa claro que depósitos isentos de clásticos devem ocorrer nas zonas mais afastadas da influência marinha, caso do presente exemplo, e que devem ser revistos os modelos que explicam depósitos de carvão puros como originados pela proteção de barreiras arenosas praias ativas. Nesta última situação, apenas depósitos turfáceos de pequena espessura, impuros e com alto teor de enxofre seriam esperados, que poderiam vir a originar apenas delgadas lentes de folhelhos carbonosos com alto teor de cinzas e enxofre. No caso de Okefenokee, tanto a barreira arenosa quanto o substrato impermeável apresentam idades mais antigas que a turfa. Este modelo é relativamente freqüente nas modernas planícies costeiras, como pode ser observado na costa atual do estado da Georgia.

Pelo modelo, o depósito de Snuggedy (tipo II) seria típico de ambiente marinho marginal (estuarino alto) e aqueles desenvolvidos em *marshes* salinos ou lagunares (tipo I) seriam mais próximos ao mar e associados à barreiras litorâneas atuais.

O depósito de Snuggedy apresenta melhor drenagem que o de Okefenokee; pode, por isso, conter mais intercalações clásticas provindas da ação de marés. De modo análogo ao tipo III, as turfas de Snuggedy assentam-se sobre uma seqüência silto-arenosa de ambiente lagunar mais antiga.

Segundo Staub e Cohen (1979), o depósito de Snuggedy contém turfas de vegetação de água doce ("fresh water peat") que chegam a atingir até 4,6m de espessura; são mais decompostas em profundidade, quando apresentam forte odor de H_2S . O mesmo odor também está presente nos contatos com lentes de turfa intercaladas, originadas de vegetação de *marshes* salinos ("salt marsh peats"). As turfas de Snuggedy ocupam uma área de $65Km^2$ sendo circundadas e parcialmente transgredidas por sedimentos clásticos lagunares ("*lagoon-salt marsh deposits*") atuais (figura 16). Estes sedimentos são representados por seqüências argilo-siltosas com granocrescência ascendente e contêm, também, delgadas intercalações de *salt marsh peats*. O depósito apresenta várias intercalações inorgânicas (figuras 7, 8 e 9 anteriormente referidas).

Figura 16 – Mapa de localização de Snuggedy Swamp. A seção A-A' mostra a progradação atual de vegetação de água salobra e sedimentação lagunar silto-argilosa sobre áreas de acumulação de turfa (extraído de STAUB e COHEN, 1979).

O modelo proposto por Staub e Cohen (1979) inicia-se com a deposição de clásticos de planície de maré em corpos aquosos abertos e situados entre as barreiras pleistocênicas; o desenvolvimento de vegetação adaptada a este tipo de ambiente originou delgadas intercalações de *salt marsh peat*. A preservação destas lentes só é possível com inundação e soterramento rápidos, fato que corrobora idéias de que a ascensão do nível do mar no Holoceno deu-se antes por episódios, com várias flutuações, que através de forma gradual e constante. Concomitantemente, desenvolvem-se os primeiros estágios de vegetação de água doce em locais restritos do *marsh* salino não alcançados pela água salgada, especialmente nas proximidades das ilhas barreira pleistocênicas, fato que sugere terem estas atuado como fornecedoras de água doce. A deposição de turfa deu-se em equilíbrio com a subida do nível do mar e com o influxo das argilas e siltes, de maneira a originar contato lateral brusco e verticalizado entre espessos depósitos de turfa e a sedimentação clástica. Quando este equilíbrio é deslocado favoravelmente à deposição de turfa, relativamente à ascensão do mar e ao influxo de inorgânicos, as ilhas de turfas expandem-se sobre a sedimentação clástica (figura 17); a coalescência destas ilhas origina um grande *swamp* por paludificação, com topografia basal ondulada.

Figura 17 – Modelo genético de Snuggedy Swamp: (A) Estabelecimento local de plantas de água doce no marsh salino original; (B) Desenvolvimento de ilhas de turfa concomitante à ascensão do nível do mar e deposição de siltes e argilas em áreas não cobertas por vegetação de água doce; (C) Expansão das ilhas de turfa – deposição orgânica mais rápida que a subida do NM e que o influxo de clásticos; (D) Coalescência das ilhas de turfa (paludificação) limitando as áreas de vegetação de água salobra. O resultado é um contato basal turfa-argilas irregular e ondulado (modificado de STAUB e COHEN, 1979)

Por outro lado, quando a sedimentação orgânica não acompanha a subida do nível do mar, os clásticos passam a predominar; segue-se invasão marinha sobre o *swamp* com conseqüente interrupção na formação das turfas. Tais situações sucederam-se durante a evolução da turfeira, embora a última delas seja, aparentemente, a situação prevalente em Snuggedy Swamp (figura 16).

Tem-se na figura 18 os efeitos hipotéticos de uma transgressão marinha sobre os 3 tipos de depósitos do modelo de Cohen (1984), se preservados no registro geológico, ilustrando o empilhamento de camadas de carvão e de ortoarenitos.

Figura 18 – Empilhamento de seqüências protegidas por ilhas barreira em função ou de subsidência ou da ascensão do nível do mar (Cohen, 1984)

2.3 DIAGNÓSTICO DAS TURFAS NO BRASIL

Conforme salientado na parte introdutória deste trabalho, as turfeiras brasileiras foram pesquisadas, durante os anos 1970, pelo sistema DNPM/CPRM, respectivamente, órgãos então responsáveis pela definição e execução da política mineral nacional.

Os resultados destes programas prospectivos foram parcialmente apresentados num simpósio dedicado exclusivamente às turfas durante o XXXII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA de Salvador, em 1982. Entretanto, os dados ali apresentados, principalmente no que tange às reservas, são apenas estimativos tendo em vista as pesquisas não terem, ainda, sido finalizadas quando da realização do evento. Em virtude, talvez, da urgência com que os projetos foram conduzidos na ocasião, nota-se, da análise dos trabalhos apresentados, não haver, ainda, um perfeito consenso entre os técnicos envolvidos acerca dos parâmetros qualitativos do minério: a CPRM adotou uma classificação utilitária, distinguindo variedades de turfa *energéticas* (as de melhor qualidade) e *agrícolas* em função tanto do conteúdo energético ($PCS > 3500\text{cal/g}$ para as primeiras) quanto do teor em Cinzas, cujo limite é variável conforme o trabalho considerado, entre 25 e 40%. Desta forma, as reservas estimadas de turfa energética para certas áreas limitam as cinzas em 25%; para outras em 35%; para outras, ainda, em 40%; as que tivessem valores superiores a estes limites foram indiscriminadamente incluídas na categoria de “turfas agrícolas”. Áreas potenciais à ocorrência de turfa diagnosticadas nesta prospecção preliminar foram, posteriormente, detalhadas através de campanhas mais intensas de sondagens e análises laboratoriais, gerando diversos documentos apresentados ao DNPM como relatórios finais de pesquisa mineral. Consulta detalhada realizada nestes documentos serviu de base à descrição do modelo genético de nossos principais depósitos, bem como à elaboração do quadro de reservas geológicas adiante apresentados. Revelou, também, que, para alguns depósitos, a ausência de um limite superior quanto ao teor em cinzas pode gerar superestimação na avaliação de reservas de “turfa agrícola”.

Houve, na mesma época, algumas outras iniciativas, principalmente no âmbito dos estados, na condução de programas prospectivos (IPT, em São Paulo, e METAMIG em Minas Gerais).

Resultado de todo este esforço institucional, o Brasil apresenta ocorrências razoavelmente bem caracterizadas em quase toda sua extensa faixa litorânea, prospecto priorizado à época, e outras em setores mais interiores do país

A segmentação geográfica que norteou a maioria dos programas prospectivos da década de 1970 induziu os técnicos da CPRM a classificarem as turfeiras brasileiras em *parálicas* e *límnicas*, de acordo com classificação geográfica estabelecida por Alpern (1976, apud LIMA et al. 1982).

Deste modo, para Lima et al. (1982) e Pereira e Tesch (1982), que estudaram as turfeiras da faixa costeira entre os estados da Bahia e Sergipe, bem como para Moraes (1981), que estudou a turfeira de Ceará-Mirim (RN), os depósitos da região podem ser classificados como:

- Turfeiras parálicas: aquelas originadas sob influência predominantemente marinha graças ao desenvolvimento de cordões litorâneos em função de oscilações glácio-eustáticas. Compreendem as turfeiras mais importantes da região;
- Turfeiras límnicas: aquelas originadas sob influência predominantemente continental, devido ao isolamento de lagoas nas planícies de inundação de rios; são normalmente, muito localizadas, imaturas e com elevados teores de cinzas.

Genericamente, aqueles autores afirmam pertencer ao primeiro grupo grande parte das turfeiras litorâneas brasileiras e, ao segundo, aquelas mais interiores, normalmente associadas a planícies de inundação de rios meandantes e/ou anastomosados.

De modo análogo, Franchi et al. (2004) agruparam as turfeiras brasileiras em *litorâneas*, associadas a ambiente marinho marginal, predominantemente estuarino alto, assentadas sobre seqüências clásticas de origem lagunar, e *interiores*, associados predominantemente ao ambiente fluvial, desenvolvidos ao longo de extensas planícies de inundação de rios meandantes. Fruto deste critério eminentemente geográfico, depósitos desenvolvidos nas proximidades da desembocadura oceânica de importantes rios recebem a designação de depósitos litorâneos.

2.3.1 GEOLOGIA DOS DEPÓSITOS BRASILEIROS

Diferentemente da maioria dos depósitos existentes no Hemisfério Norte, originados a partir de lagos rasos deixados pelo recuo do gelo do último período glacial do Quaternário, as turfeiras brasileiras desenvolveram-se em depressões originadas por processos fluviais e costeiros, freqüentemente associados, que criaram canais abandonados e *oxbow lakes* em planícies de inundação e litorâneas, além de extensas áreas deprimidas, como lagoas ou embaixamentos isolados da influência marinha por ilhas barreira.

Os depósitos brasileiros são de idade holocênica (VILLWOCK et al., 1980; LIMA et al., 1982; PAIONE, 1983a; ROCHA et al., 1983; ARAÚJO e VERÍSSIMO, 1984; GARCIA, 1994; SILVA, 1995; GOMES, 2002).

Constituem essencialmente turfeiras minerotróficas ou reotróficas, no sentido de Clymo (1983), Shotyk (1988) e Moore (1989). Em que pese haver poucos estudos paleobotânicos nas turfeiras

brasileiras, parcialmente devido à influência do clima tropical na preservação da integridade dos vegetais, os depósitos apresentam elevada diversidade florística (VILLWOCK et al., 1980; LEMOS et al., 1981; LIMA et al., 1982; LENZ, 1984; LORSCHETTER e LEMOS, 1985; GARCIA, 1994; SILVA, 1995). Aparentemente inexistem no país as *raised bogs* ombrotróficas, tão freqüentes no Hemisfério Norte. Embora haja depósitos de alto grau de pureza, este condicionamento genético, por si, confere às turfeiras brasileiras teores de cinzas mais elevados que os de suas congêneres originadas nas regiões frias e temperadas.

2.3.1.1 Depósitos Litorâneos

A Planície Costeira brasileira é marcada por extensas áreas caracterizadas por tratos morfológicos típicos de acumulação sedimentar de origem tanto fluvial (meandros abandonados, planícies de inundação, terraços aluviais), como marinha (cordões litorâneos, lagunas, mangues, restingas), representando, todos, importantes feições ao processo de geração de turfas.

Rochas cristalinas pré-cambrianas dominam o litoral brasileiro desde o extremo sul até o Estado do Rio de Janeiro. A partir deste ponto, até a Amazônia, a faixa costeira é constituída, basicamente, por sedimentos areno-argilosos terciários (Plioceno) da Formação Barreiras, dispostos sob a forma de tabuleiros que, em diversos trechos, constituem falésias vivas.

Depósitos holocênicos dividem com os sedimentos Barreiras amplos trechos de exposição ao longo do litoral brasileiro, e representam os últimos registros das variações glácio-eustáticas ocorridas em âmbito mundial no Quaternário.

Analogamente aos depósitos da costa atlântica da América do Norte, as turfeiras litorâneas brasileiras inserem-se neste contexto de variações climáticas e de nível do mar do final do Quaternário. Associam-se a ambiente marinho marginal, predominantemente estuarino alto, assentando-se, via de regra, sobre seqüências clásticas de origem lagunar. Tiveram sua origem condicionada em grande parte pelo último grande ciclo transgressivo-regressivo, iniciado a partir da transgressão Flandriana, cujo máximo deu-se há cerca de 9.000AP.

O bloco diagrama da figura 19 representa a área entre os rios Pardo e Jequitinhonha, região de ocorrência das turfeiras situadas entre as localidades de Canavieiras e Belmonte (BA).

Figura 19 – Bloco diagrama esquemático da área de Canavieiras – Belmonte (BA). (mod. de Lima et al., 1982)

Segundo Martin et al. (1980), a evolução desta parte do litoral brasileiro resume-se a três grandes ciclos transgressão-regressão maiores, separados por períodos erosivos. A figura exhibe o nível máximo marinho do primeiro grande ciclo transgressão-regressão da área, iniciado há cerca de 1,8Ma, que promoveu, em sua etapa regressiva, o recuo da Formação Barreiras até sua atual área de exposição. A erosão da borda externa do Barreiras nesta fase origina os leques aluviais coalescentes em suas falésias (Qla).

O segundo ciclo transgressivo-regressivo, encerrado há cerca de 17.000AP, promove a deposição dos cordões litorâneos pleistocênicos (Qt₁), que apresentam tubos fósseis de *Callianassa*, artrópodes marinhos escavadores, alongados, da zona intermaré. Segundo Lima et al. (1982), o nível máximo atingido neste ciclo deu-se antes de 35.000AP, a julgar por datações ¹⁴C em pedaços de madeira, corais e conchas. A continuidade do processo regressivo trouxe o nível do mar até 110m abaixo do nível atual no final do Pleistoceno.

O último grande ciclo transgressão-regressão, iniciado no Holoceno, chega a ultrapassar os cordões litorâneos erigidos durante o Pleistoceno (máximo da Transgressão Flandriana) e deixa como registros 3 máximos transgressivos sucedidos por regressões. Estes máximos atingiram níveis sucessivamente decrescentes (LIMA et al. 1982) e deixaram como testemunhos depósitos arenosos, também na forma de cordões paralelos à linha de costa (Qt₂). As principais turfeiras formaram-se durante as fases regressivas intercaladas, datadas de 5100-3900AP, 3600-2700AP e 2500AP até os dias atuais (MARTIN et al. 1980), correspondendo ao que pesquisadores do Serviço Geológico do Brasil (LIMA et al. 1982, PAIONE 1983a) denominaram de turfeiras de 1ª, 2ª e 3ª gerações para os depósitos do nordeste do país. Localizam-se entre Qt₂ e Qt₁, ou entre as gerações de cordões Qt₂.

Apresenta-se, na figura 20, a região de Barra dos Carvalhos, também Estado da Bahia, exibindo a situação geológica típica dos depósitos litorâneos: turfeiras assentadas sobre substrato de areias praias pleistocênicas e protegidas da ação erosiva marinha pelos cordões litorâneos holocênicos.

Figura 20 – Mapa geológico da região de Barra dos Carvalhos – BA (mod. de Rocha et al. 1983)

A figura 21 esquematiza uma seção típica dos depósitos costeiros nacionais.

Figura 21 – Seção típica de um depósito litorâneo (baseado em Martin et al., 1980 e Lima et al., 1982)

O perfil típico das turfeiras litorâneas inicia-se por um substrato arenoso, dos cordões litorâneos, seguindo-se sedimentos argilosos do ambiente lagunar e, finalmente, turfas, que normalmente ocorrem sem qualquer cobertura e com espessuras médias entre 1,5 e 2,0m.

2.3.1.2 Depósitos Interiores

Desenvolvem-se ao longo de extensas planícies de inundação associando-se, normalmente, ao ambiente fluvial. Constituem depósitos alongados e com teores variáveis de cinzas, consistindo de remanescentes de gramíneas, preponderantemente, e de vegetais lenhosos, subsidiariamente. Vinculam-se a sistemas meandrantos, ou seja, estão sempre associados a cursos fluviais de baixo gradiente, com traçado sinuoso, e em planícies aluviais amplas. Intercalações clásticas, comuns ao ambiente, normalmente se fazem presentes na forma de argilas, representando fácies de transbordamento, ou de sedimentos mais grosseiros, resultantes do rompimento dos diques marginais (crevasse splays). Turfas de grau mais elevado de pureza são encontradas em braços abandonados ou lagos protegidos, em porções mais distais ao canal principal.

Diversos depósitos desta natureza são encontrados em alguns dos principais rios do país, com ocorrência normalmente condicionada por alguma soleira local que estabelece extensas áreas aplainadas à montante, onde o rio flui em regime meandrante. Os exemplos mais conhecidos situam-se nos rios Paraíba do Sul, Ribeira de Iguape, Jacaré-Pepira e Mogi Guaçu no Estado de São Paulo, apresentando turfas fibrosas nas partes superiores do perfil e teores de cinzas relativamente elevados, ressalvados os locais mais distantes da zona ativa do canal, como a turfeira de Eugênio de Melo, que representa parte da grande turfeira SJ-II (IPT, 1979) no Vale do Paraíba.

Embora mais raras, ocorrem turfeiras associadas também ao ambiente lacustre. Níveis planálticos, não diretamente vinculados à evolução de planícies aluviais, podem apresentar pequenos depósitos turfáceos associados a bacias lacustres, ricas em sedimentos biogênicos (espongilitos), como na porção oeste do Estado de São Paulo (FRANCHI et al., 2004). Relativamente, ainda, a este ambiente, registra-se uma ocorrência singular em Colônia, Região Metropolitana de São Paulo, situada numa depressão

circular de aproximadamente 1km², constituindo a fase final de preenchimento de uma cratera originada pelo provável impacto de um corpo meteorítico (RICCOMINI et al. 1991).

A localização destes depósitos coincide, em parte, com as áreas mais desenvolvidas e densamente ocupadas do país, e, portanto, providas de maior conhecimento geológico. Apresentam-se, na figura 22, os principais setores do Estado de São Paulo que apresentam turfeiras passíveis de exploração comercial.

Figura 22 – Principais setores fluviais portadores de turfa no Estado de São Paulo (mod. de Shimada et al., 1981)

De acordo com Franchi et al. (2004), salvo exceções como o Estado de São Paulo, o histórico da descoberta das turfeiras interiores nem sempre se vinculou a propósito específico mas, em muitos casos, decorreu da busca de outros bens minerais, principalmente aqueles de uso imediato na construção civil (areia, argila), para atender as necessidades crescentes da ocupação humana. Estas substâncias minerais ocorrem no mesmo ambiente em que se inserem as turfeiras. É bastante plausível, assim, a descoberta de novos depósitos em regiões ainda pouco ocupadas do interior como, por exemplo, em alguns planaltos nos estados da Bahia (Correntina), Mato Grosso e Goiás (região do alto curso do Rio Araguaia).

2.3.2 RESERVAS

Tendo em vista aspectos intrínsecos à legislação do setor, a maioria dos requerimentos de pesquisa mineral oficialmente existentes para turfa, permissíveis até o limite máximo de 2.000ha, têm como real interesse outra substância mineral, normalmente areia ou argila, cujo limite legal, em área, é bastante inferior. Disso decorre uma distorção interpretativa na avaliação dos dados oficiais existentes acerca desta substância mineral no órgão gestor e fiscalizador da atividade mineral no país: é tarefa difícil a investigação, entre as cerca de 1100 áreas requeridas em todo o território nacional, daquelas que efetivamente têm na turfa seu foco real de interesse. Alia-se a esta dificuldade os critérios variados utilizados na avaliação de reservas para aquelas áreas que foram efetivamente pesquisadas, com Relatórios Finais de Pesquisa apresentados e, eventualmente, contempladas com Portaria de Lavra.

Contrariamente ao que se poderia esperar, portanto, os dados existentes no Departamento Nacional da Produção Mineral - DNPM não refletem a real situação desta substância mineral no tocante à geologia, produção, usos e mercados abrangidos.

Desta forma, mesmo reconhecendo o risco de incorrer em possíveis erros de avaliação no quadro das reservas brasileiras de turfa, optou-se pela consulta a trabalhos publicados em eventos, periódicos e, principalmente, documentos e projetos executados pela CPRM – Serviço Geológico Nacional – depositados nas diversas Superintendências Regionais do órgão. Resultado deste levantamento, apresentam-se, no quadro 2, as reservas agrupadas por categorias, com a indicação das fontes consultadas, exclusive dados dos depósitos que apresentam turfa de qualidade inferior, ou seja, com teor de cinzas > 40%.

Quadro 2 – Quadro de reservas brasileiras de turfa (10^6 m^3 in situ)

Estado	Setor / Turfeira	MEDIDA	INDICADA	INFERIDA	Fonte
MA	Pinheiro			32,9	Araújo & Veríssimo (1984)
	Ilha Grande			64,7	
	Barreirinhas			12,9	
	Sobradinho			5,7	
	Carrapato-Fome			21,6	
RN	Ceará-Mirim	6,3			Moraes (2001)
	Rio Maxaranguape	0,5	0,48		Paione (1984)
	Punaú-Piranhas			8,9	Moraes & Caldasso (1982)
	Rio Pium			0,7	
	Trairi-Araraí			4,6	
	Goianinha-Jacu			1,5	
	Rio Guajú			4	
PE	Itamaracá			0,1	Moraes & Caldasso (1982)
	Jaboatão-Cabo			6,3	
	Ipojuca			3,2	
	Taberaba	0,28			Paione (1983b)
	Boa Vista - Pindobal	0,7	0,1		Paione (1983b); Moraes (2001)
	Cravaçu - Caranguejeira	0,56	0,19		
	Tavares - Tanques	2,35	0,17		

	Brejinho de Cima - Jaraguá	0,24			Paione (1983a)
	Camaratuba			2,4	Moraes & Caldasso (1982)
	Rio Miriri			0,5	
	Rio Paraíba			2,8	
AL	Rio Meirim	3,3			Moraes (2001)
	Rio Prataji	0,7			
	Rio Manguaba	1,9			
	Lagoa Mundaú			3,3	Moraes & Caldasso (1982)
	Porto Calvo			1,7	
SE	Santo Amaro de Brotas	0,43			Silva (1985)
BA	Rio das Pontes		6,7		Costa <i>et al.</i> (1984)
	Barra dos Carvalhos	5,6			Rocha <i>et al.</i> (1983)
	Ilha de Tinharé	2,5			
	Faz. Monte Alegre			25	Lima <i>et al.</i> (1982)
	Faz. Lagos			62,4	
	Vila Ouricana			25	
	Faz. Marobar			44,5	
	Alcobaça			17,2	
ES	Córrego Grande do Meio	40			Malouf & Tavares (1986)
SP	Vale do Paraíba - SJ-1		18,48		Algarte <i>et al.</i> (1982); Cabral Jr. <i>et al.</i> (2001); Aboarrage & Oliveira (1981)
	Vale do Paraíba - SJ-1A		6,23		
	Vale do Paraíba - SJ-1B		41,09		
	Vale do Paraíba - SJ-1C		13,7		
	Vale do Paraíba - SJ-2		93,76		
	Vale do Paraíba - SJ-2A		20,92		
	Vale do Paraíba - SJ-2B		1,81		
	Vale do Paraíba - TB-1		7,27		
	Vale do Paraíba - TB-2		19,08		
	Vale do Paraíba - TB-2A		1,92		
	Vale do Paraíba - TB-2B		1,05		
	Vale do Paraíba - TB-3		5,56		
	Vale do Paraíba - TB-3A		2,12		
	Vale do Paraíba - PD-1		3,76		
	Rio Moji Guaçu - MG-I	3,26			Cabral Jr. <i>et al.</i> (2001)
	Rio Moji Guaçu - MG-II	2,32			
	Rio Moji Guaçu - MG-III	0,3			
	Rio Moji Guaçu - MG-IV	2,86			
	Rio Moji Guaçu - MG-V			0,7	
	Rio Moji Guaçu - MG-VI			1,9	
	Rio Moji Guaçu - MG-VII	0,32			
	Rio Moji Guaçu - MG-IX	7,04			
	Baixo Ribeira - RE I	16,49			
	Baixo Ribeira - RE II	4,08			
	Baixo Ribeira - SB I			5	
	Baixo Ribeira - BR I			100	
SC	Balneário Arroio do Silva	50	150		Florestal S/A (inf. pessoal)
RS	Águas Claras	18,2	27,8		Suffert (1998a, b)
	Itapuã	15,2			
	Barrocadas	18			Caye <i>et al.</i> (1983)
	Três Passos	5,4			
	TOTAL	208,83	422,19	459,5	

A análise deste quadro revela que o país dispõe de cerca de $1,1 \times 10^9 \text{ m}^3$ de turfas (volume *in situ*, ou seja, na sua umidade natural), referentes aos principais depósitos identificados naqueles programas. O baixo percentual das reservas na categoria “medida” - cerca de 20% - deve-se à pequena quantidade de trabalhos de pesquisa executados nas áreas investigadas, fruto da grande extensão em área das ocorrências, dificuldades de locomoção e acesso ao seu interior, e disponibilidade de recursos financeiros exigidos.

Nota-se do quadro que, não por acaso, cerca de 70% das reservas medidas concentram-se nos estados das regiões Sul e Sudeste, as mais desenvolvidas e populosas do país, tendo em vista as premissas iniciais realçadas no histórico da utilização da turfa no Brasil.

Considera-se que as reservas do país podem ser substancialmente aumentadas se retomados os trabalhos de prospecção nos setores mais interiores do país, conforme anteriormente salientado, e que os dados apresentados no quadro acima podem estar um tanto distantes de refletir o real potencial brasileiro neste recurso.

2.3.3 TURFEIRAS DO VALE DO PARAÍBA

A turfeira de Eugênio de Melo localiza-se no vale do Rio Paraíba do Sul, município de São José dos Campos, Estado de São Paulo, no corredor que une os dois principais centros urbanos e industriais do país - as cidades de São Paulo e Rio de Janeiro - geologicamente inserida na Bacia Sedimentar de Taubaté.

Em vista à localização geográfica estratégica do Vale do Paraíba, diversos trabalhos acadêmicos abordando a geologia, recursos hídricos e geotecnia foram ali realizados.

Segundo Freitas (1956), o Vale do Paraíba constitui um dos melhores exemplos brasileiros de “vales de afundimento”, idêntico aos grandes “*rift-valleys*” africanos, possuindo dois compartimentos preenchidos por espessa sedimentação e divididos por um “*stock*” de rochas alcalinas na localidade de Resende (RJ). O primeiro compartimento designa-se, comumente, Bacia de Taubaté, e o segundo, Bacia de Resende.

Freitas (1956) atribui a Derby (1895) a descoberta dos sedimentos da Bacia de Taubaté e a Washburne (1930) sua subdivisão em duas unidades litoestratigráficas (não formalmente denominadas): uma inferior, lacustre, compreendendo argilas inconsolidadas variegadas com intercalações de linhito e de folhelhos pirobotuminosos com restos de peixes, e outra superior, fluvial, consistindo de camadas alternadas, bem estratificadas, de argila, areia e cascalho; segundo Almeida (1958) as unidades seriam separadas por uma inconformidade erosiva observável no km 333 da Estrada de Ferro Central do Brasil.

A Bacia de Taubaté constitui um segmento do Sistema de “Rifts” da Serra do Mar (ALMEIDA, 1976) que englobaria adicionalmente, no contexto de extensa tafrogenia, as bacias sedimentares de Curitiba, São Paulo, Resende, Volta Redonda e o “Rift” da Guanabara. Apresenta cerca de 15 a 20km de largura, 150km de comprimento no sentido NE e encontra-se instalada sobre um embasamento cristalino consolidado ao final do Ciclo Brasileiro (ALMEIDA, 1967), entrecortado por extensas zonas de falha de

caráter transcorrente que originaram a compartimentação em blocos notavelmente característica do pré-cambriano do leste paulista.

Diversos trabalhos sucederam-se nos estudos da bacia, destacando-se os de Suguio (1969), Paula Couto e Mezzalana (1971), Carneiro et al. (1976), Vespucci (1984), Melo et al. (1986), Riccomini (1989) e Mancini (1995). Apresenta-se, a seguir, algumas de suas principais características estruturais, obtidas de Hasui et al. (1978), Hasui e Ponçano (1978) e Melo et al. (1985):

- está alojada entre as Serras do Mar e da Mantiqueira sobre o bloco delimitado pelas falhas do Buquira, a norte, e Alto da Fartura, a sul;
- apresenta a forma de *semigraben*, assimétrico, basculado para NW, área de ocorrência de maior espessura de sedimentos;
- a borda sul é essencialmente erosiva e do tipo transgressivo, enquanto a norte é eminentemente tectônica, dada por falhas normais;
- a sedimentação chega a atingir mais de 520 metros de espessura, embora o topo original dos depósitos tenha sido cortado por superfícies de erosão de idade neogênica a quaternária;
- acha-se estruturada em sub-bacias separadas por altos do embasamento transversais e aparentemente condicionados por falhas normais; as espessuras da formação lacustrina inferior decrescem da sub-bacia central para as das extremidades, o inverso ocorrendo com a formação fluvial superior;
- falhas seccionam as camadas superiores, atestando deslocamentos tectônicos pós-sedimentares.

Deve-se a RICCOMINI as modificações mais profundas no entendimento da evolução da Bacia de Taubaté. Em seu trabalho de 1989, apresenta uma análise integrada dos aspectos da evolução vulcano sedimentar, estrutural e tectônica de um trecho do que denominou Rift Continental do Sudeste do Brasil (RCSB), compreendido pelas bacias de São Paulo, Taubaté, Resende e Volta Redonda. O RCSB é uma feição tectônica alongada e deprimida, de idade cenozóica, desenvolvida entre as cidades de Curitiba (PR) e Niterói (RJ) numa extensão de pelo menos 800Km. Este autor definiu 20 fácies para aquelas bacias agrupadas em 5 sistemas deposicionais, assim definidos:

- Sistema de leques aluviais associados à planície aluvial de rios entrelaçados (*braided*) (litoestratigraficamente referido à Formação Resende);
- Sistema lacustre (litoestratigraficamente referido à Formação Tremembé);
- Sistema fluvial meandrante das bacias de São Paulo, Resende e extremo sudoeste da Bacia de Taubaté (litoestratigraficamente referido à Formação São Paulo);
- Sistema fluvial entrelaçado de Itaquaquecetuba (litoestratigraficamente referido à Formação Itaquaquecetuba);
- Sistema fluvial meandrante da porção central da Bacia de Taubaté (litoestratigraficamente referido à Formação Pindamonhangaba).

A litoestratigrafia revisada por Riccomini (1989) considera que os três primeiros sistemas deposicionais (Formações Resende, São Paulo e Tremembé) guardam relações de transição entre si, idade oligocênica e enfeixam o Grupo Taubaté. O sistema fluvial entrelaçado de Itaquaquecetuba seria posterior aos três primeiros e de idade pós-Oligoceno a pré-Pleistoceno Superior. O sistema fluvial meandrante da porção central da Bacia de Taubaté assenta-se discordantemente sobre os sistemas oligocênicos apresentando, em decorrência, idade posterior a este período e anterior ao Pleistoceno Superior, por ser recoberto por depósitos coluviais e aluviais desta idade. O quadro estratigráfico geral proposto pode ser observado na figura 23.

Figura 23 - Quadro estratigráfico e tectônico para o Rift Continental do Sudeste do Brasil (mod. de RICCOMINI, 1989 e MANCINI, 1995)

A conformação estrutural da Bacia de Taubaté num *semigraben* basculado para NW faz com que o Rio Paraíba do Sul apresente tendência a “encostar” no flanco norte da bacia, representado pela Serra da Mantiqueira.

As lagoas e meandros abandonados pela migração do rio rumo à borda tectônica da bacia são uma possível explicação para as depressões originais, posteriormente preenchidas pela sedimentação

orgânica, que originaram as turfeiras existentes predominantemente ao longo da margem direita do rio em seu médio curso.

Estas turfeiras podem ser enquadradas na categoria das turfeiras reotróficas de Moore (1989), límnicas de Lima et al. (1982), topógenas de Lenz (1984), ou interiores de Franchi et al. (2004).

Garcia (1994) realiza uma primeira tentativa de estabelecer um quadro evolutivo holocênico através de estudos palinológicos em três turfeiras no Vale do Paraíba, nos municípios de Jacareí, São José dos Campos e Taubaté, a partir de amostras coletadas em sondagens que atravessaram a espessura total dos depósitos.

Correlação litológica entre as sondagens, discriminação do conteúdo polínico atribuível às floras local, regional e de pteridófitas, além do suporte de datações ^{14}C , permitiram à autora definir 4 fases evolutivas para estas bacias orgânicas, designadas A, B, C e D.

A primeira (Fase A), tem início no limite Pleistoceno-Holoceno (11.050 ± 100 A.P.), marcada por pouca expressividade de *Cyperaceae* (embora presentes em todo o intervalo), fato indicativo que as áreas constituíam pântanos rasos, sujeitos a transbordamentos fluviais atestados por intercalações argilosas. Analogamente, presença escassa de pólenes de espécies arbóreas sugere que as encostas apresentavam-se sob a ação de erosão. Representantes de florestas sub-andinas (*Alnus*), provavelmente trazidos por ventos secos e frios, de longa duração, indicam clima frio e seco para este período.

Os dados obtidos para a área de Eugênio de Melo apresentam, particularmente, conteúdo incomum de *Sphagnaceae* (12% da flora local), o que leva à hipótese de habitem terras úmidas e encharcadas; o topo deste intervalo é marcado por ampla presença de algas (até 40% da flora local) evidenciando mudanças que iriam refletir possível expansão do pântano com aumento da lâmina d'água.

Durante a Fase B, com início em 9720 ± 100 A.P., o acúmulo de vegetais passa a caracterizar as áreas como turfeiras em franco desenvolvimento. A abundância de protistas (algas) atestam um ambiente de água doce, estagnada e rasa; briófitas, embora raras, também corroboram esta suposição.

Fungos são abundantes, indicando ampla disponibilidade de matéria orgânica vegetal, além de clima quente e úmido. Este fato também encontra suporte na expansão generalizada de ervas aquáticas, pteridófitas e na diversificação da vegetação arbórea de florestas tropicais (constituintes da flora regional).

A Fase C tem início a 8100 ± 90 A.P.; a ocorrência generalizada de protistas indica persistência das condições de água doce e rasa. O período é marcado por oscilações na frequência de fungos, briófitas, pteridófitas e ervas aquáticas o que indica variações da umidade atmosférica e do nível d'água, com provável ocorrência de locais secos e úmidos. *Pisonia* na flora arbórea regional bem como as ervas campestres *Poacea* e *Compositae* são tidas como características de solos secos e/ou arenosos, o que indica cenário de possível retração das áreas pantanosas em clima quente e seco.

A Fase D, final, caracteriza o assoreamento final das turfeiras, fato indicador de gradativa perda de umidade, refletido no declínio dos fungos rumo ao topo do intervalo. Apresentou idades diferentes para duas localidades amostradas na área de estudo: 6410 ± 80 A.P. para Taubaté e 4130 ± 70 A.P. para Jacareí; a autora supõe que as turfeiras tiveram encerrados seus ciclos deposicionais por volta de 3000 A.P.

As briófitas tornam-se raras, embora ocorram em toda a fase, fato também indicativo de que as turfeiras tornaram-se secas; esta premissa é também corroborada pela ocorrência insignificante das ervas aquáticas. A redução das temperaturas é sugerida pela ausência ou rara ocorrência de *Polygonum* e *Myriophyllum*; a redução das pteridófitas e de *Cyperaceae*, além de reforçar tal sugestão, é também indicadora de terrenos firmes e mais amplos (reclamação das áreas pantanosas).

Estes dados fazem supor um clima frio e seco para esta fase (embora menos rigoroso que na fase A).

A autora sugere que as diversas oscilações na flora regional são conseqüentes às variações climáticas e conclui que estas últimas encontram-se de acordo com a maioria dos estudos desenvolvidos para diversas regiões do Brasil e América do Sul.

Silva (1995) também desenvolve um estudo palinológico em amostras coletadas em sondagens realizadas pela CPRM (Projeto Caçapava - Prospecção de turfa no Vale do Paraíba, 1983) entre os municípios de Jacareí e São José dos Campos, que, em linhas gerais, concorda com as principais conclusões de Garcia (1994) quanto às oscilações nas floras local e regional em função de variações climáticas.

O trabalho de Silva tem o mérito de revelar, adicionalmente, o conteúdo esporopolínico de 6 amostras coletadas à superfície da turfeira de Eugênio de Melo quando os trabalhos de construção das valetas de drenagem para futura lavra já estavam concluídos mas a área ainda não se encontrava em exploração (amostras provenientes dos campos de lavra n^{os} 16 a 21, esquematizados no próximo capítulo); estas amostras, denominadas pela autora “amostras de afloramentos”, revelaram frequência relativa incomum de *Sphagnum* (de 8,0 a 21,7%), raramente observada em subsuperfície.

Esta observação pode sugerir, para a fase final de evolução desta turfeira, possíveis modificações na sucessão florística, bem como alterações nos padrões hidrológico e climático, haja vista que o desenvolvimento destas briófitas normalmente indica, conforme já salientado para modelos anteriormente referidos, alterações no regime de suprimento de nutrientes e, conseqüentemente, na sucessão da flora que compõe as turfeiras, além de pouca contribuição de águas do lençol freático.

A figura 24 apresenta um esboço das turfeiras do médio curso do Rio Paraíba do Sul, localizadas entre as cidades de Jacareí e Caçapava.

Figura 24 – Turfeiras do médio curso do Rio Paraíba do Sul (mod. de IPT, 1979)

2.4 O PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção é, hoje, reconhecida como um fenômeno signficante na maioria dos processos físicos, químicos e biológicos naturais. É definida como o acúmulo de íons entre duas fases ou a sua concentração numa superfície ou numa interface líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido. O material sendo concentrado ou adsorvido é denominado *adsorvato*; a fase em que ele é adsorvido é dita *adsorvente*.

Segundo Weber (1972), sorção é um termo genérico que engloba os fenômenos de *adsorção* e *absorção* e expressa um processo no qual um componente move-se de uma fase para acumular-se em outra, particularmente para casos em que esta última é um sólido. A sorção por sólidos, particularmente o carvão ativado, tornou-se um processo amplamente utilizado na purificação de água e no tratamento de efluentes líquidos. Os termos adsorção e absorção são freqüentemente confundidos ou, mesmo, utilizados como sinônimos; têm, no entanto, significados físico-químicos bastante distintos.

A) ADSORÇÃO.

A adsorção é um fenômeno de superfície. Duas grandes forças estão envolvidas no processo adsorvivo de um sistema solvente-soluto / adsorvente-sólido, atribuíveis (WEBER, 1972):

- ao caráter liofóbico do soluto (aversão ao solvente), em que o grau de solubilidade da substância dissolvida é, de longe, o principal fator a determinar esta força;
- à afinidade do soluto pelo adsorvente; quanto mais hidrofílico – no caso de soluções aquosas – o soluto, menos provável sua migração em direção ao adsorvente.

Esta última grande força a governar o processo resulta da afinidade específica do soluto pelo sólido adsorvente. Neste contexto, distinguem-se três principais tipos de adsorção (WEBER, 1972; WEBER e DiGIANO, 1996), motivadas por:

- a.1) atração elétrica;
- a.2) atração por forças de van der Waals;
- a.3) atração química.

A.1) ADSORÇÃO POR ATRAÇÃO ELÉTRICA. Envolve primordialmente fenômenos de troca iônica e, como indicado pelo nome, íons de determinada substância concentram-se numa superfície fruto da atração eletrostática exercida por sítios eletricamente carregados.

Para dois adsorvatos presentes em concentrações semelhantes e na ausência de outros efeitos específicos, a valência do íon será determinante no processo: num sistema contendo íons mono e trivalentes, por exemplo, a influência da energia cinética presente na solução será a mesma para cada um mas o íon trivalente será mais fortemente atraído a um sítio de carga elétrica oposta na superfície do adsorvente. Já para íons de igual carga elétrica, o raio iônico irá determinar a ordem de preferência na adsorção sendo, aí, privilegiados aqueles de menor raio. Brown et al. (2000), no entanto, afirmam que nem sempre esta regra é válida, e, sim, que o íon com maior potencial iônico (carga iônica / raio iônico) será mais facilmente adsorvido. McKay e Porter (1997) acrescentam que quanto mais eletronegativos os metais, mais fortemente serão atraídos pela superfície do adsorvente.

Este tipo normalmente envolve elevados valores de calor de adsorção, da ordem de 200KJ/mol.

A.2) ADSORÇÃO POR ATRAÇÃO POR FORÇAS DE VAN DER WAALS. Geralmente denominada de *adsorção física*, representa casos em que a molécula adsorvida não se encontra fixada num sítio específico do adsorvente, podendo sofrer movimentos translacionais dentro da interface. Baixas temperaturas normalmente predominam neste processo que é também caracterizado por baixa energia de adsorção (5 a 10KJ/mol), ou seja, o adsorvato não se encontra fortemente fixado no adsorvente.

A.3) ADSORÇÃO POR ATRAÇÃO QUÍMICA. Quando o adsorvato liga-se quimicamente ao adsorvente, o fenômeno é referido como *adsorção química*, *adsorção ativa* ou “*quimiossorção*”. Neste processo estão envolvidas elevadas energias de adsorção (100 a 400KJ/mol) em função das fortes ligações entre adsorvente e adsorvato, que não sofre qualquer tipo de movimento na superfície de adsorção. Esta interação é favorecida por altas temperaturas.

B) ABSORÇÃO.

A absorção é um processo em que as moléculas ou átomos de duas fases interpenetram-se de modo aproximadamente uniforme para formar uma “solução”.

De acordo com Weber e DiGiano (1996), os processos de adsorção e absorção diferem tanto fenomenológica quanto termodinamicamente. A figura 25 esquematicamente caracteriza os dois processos. Nota-se a importância conferida ao tipo de superfície onde a adsorção ocorre, se homogênea ou heterogênea, em termos da distribuição dos íons ou moléculas, bem como da energia envolvida.

Figura 25 – Processos de adsorção e absorção (Weber e DiGiano, 1996)

Parcialmente em concordância com Weber (1972), Santos (1998) afirma haver uma tendência em considerar-se a *absorção* como um fenômeno mais físico que químico, onde as forças de ligação atuantes são do tipo van der Waals, interações dipolo-dipolo ou íon-dipolo e pontes de hidrogênio, caracterizadas por baixa energia livre de adsorção, reversibilidade e pequena seletividade; em contrapartida, a *adsorção* seria caracterizada por alta energia livre de adsorção, maior seletividade e irreversibilidade.

Bencheikh-Lehocine (1989) define a adsorção como o acúmulo de íons numa interface sólido-líquido devido a diferentes tipos de força, podendo ser quantificada como uma relação entre a concentração do soluto na solução e no adsorvente numa condição de equilíbrio, segundo a equação:

$X = f(C)$, onde: X = concentração do soluto adsorvido (mg de soluto/g de adsorvente);
 C = concentração de equilíbrio do soluto na solução (mg/L);
 f = expressão matemática da "relação de adsorção".

Ainda para o mesmo autor, diferentes expressões da "relação de adsorção" f são encontradas na literatura, baseadas em considerações teóricas ou empíricas. Assim, o fenômeno de adsorção pode ser expresso qualitativamente por *diagramas* que identificam claramente o limite de saturação do adsorvente para cada substância a ser adsorvida, normalmente designados "*isotermas de adsorção*". Comumente, a quantidade de material adsorvido por massa unitária de adsorvente aumenta, embora não em proporção direta, com o aumento da concentração da solução em estudo, conforme se pode observar na figura 26.

Figura 26 – Isotermas de adsorção (mod. de WEBER, 1972)

O ajuste das curvas obtidas experimentalmente a modelos cinéticos existentes fornece uma idéia do fenômeno que governa o processo (SANTOS, 1998; PETRONI, 1999). A relação mais freqüente entre X e C é obtida de sistemas em que ocorre deposição de uma única camada de soluto sobre a superfície do adsorvente. O modelo de Langmuir descreve bem este tipo de adsorção e a correspondente isoterma tem a aparência apresentada na figura 26a, onde se identifica claramente o limite de saturação do adsorvente para a substância a ser adsorvida. Ocasionalmente pode ocorrer a deposição em multicamadas, refletindo fenômenos bem mais complexos, descritos por modelos teóricos desenvolvidos por Freundlich, Redlich-Peterson, e BET (Brunauer, Emmett e Teller). A isoterma de BET graficamente tem a aparência esquematizada na figura 26b. Nos dois modelos, C_s representa a concentração de saturação do soluto na solução a uma dada temperatura.

O modelo de Langmuir é provavelmente a mais conhecida e aplicada isoterma de adsorção. Foi originalmente desenvolvido em 1918 para a adsorção de gases sobre uma superfície sólida em função da pressão do gás no sistema. Segundo Weber e DiGiano (1996), o modelo assume que (1) a energia de adsorção é constante e independente da porção do adsorvente recoberta; (2) cada sítio mantém apenas uma molécula adsorvida, formando uma camada única (monocamada) sobre a superfície sólida; e (3) não há interação entre moléculas situadas em sítios diferentes. Ho e McKay (2000), adicionalmente,

afirmam que a taxa de adsorção é praticamente negligenciável em comparação com a taxa *inicial* de adsorção. A figura 27 exhibe esquematicamente o modelo proposto por Langmuir.

Figura 27 – Premissas do modelo de Langmuir (mod. de WEBER e DiGIANO, 1996)

Tem-se observado concordância do modelo de Langmuir a uma gama variada de experimentos de equilíbrio. Segundo McKay e Porter (1997) a isoterma de Langmuir é representada, para soluções diluídas, pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + a_L \cdot C_e}$$

onde: q_e = concentração do adsorvato no adsorvente (mg/g);
 C_e = concentração do adsorvato na solução (mg/L);
 a_L = constante de Langmuir (L/mg) relacionada à energia de adsorção;
 K_L = constante de equilíbrio de Langmuir (L/g)

As constantes K_L e a_L são características da equação de Langmuir e podem ser determinadas através da linearização da equação acima, adquirindo a seguinte forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e$$

A representação gráfica de C_e / q_e em função de C_e fornece uma reta de coeficiente angular a_L / K_L , interceptando o eixo das ordenadas no ponto $1 / K_L$. A razão K_L / a_L fornece a capacidade teórica de saturação da monocamada q_e .

2.4.1 MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS PELA TURFA

Segundo Couillard (1994), os grupos funcionais polares oxigenados presentes em ligninas e substâncias húmicas (álcoois, aldeídos, cetonas, carboxilas, hidróxidos fenólicos e éteres) são os responsáveis pela elevada capacidade de complexação e formação das ligações químicas com outros elementos, notadamente metais de transição e moléculas orgânicas polares. McKay e Porter (1997) afirmam haver boa correlação entre o teor de ácidos poliurônicos não esterificados nas turfas e sua capacidade de troca de cátions. A figura 28 mostra estes grupos que podem aparecer na estrutura das moléculas das substâncias húmicas.

Figura 28 – Grupos funcionais presentes em substâncias húmicas (STEVENSON, 1994)

Os mecanismos pelos quais os íons metálicos são adsorvidos pela turfa têm sido matéria de amplo debate. Diferentes estudos chegaram a diferentes conclusões. Tipos de turfa, proveniência, pré-tratamentos e metais envolvidos nestes estudos tornam difícil a comparação de resultados. Segundo Brown et al. (2000), as pesquisas existentes até esta data revelaram que a sorção de metais pela turfa não constitui o resultado de um único mecanismo: é provável a atuação, isolada ou conjunta de vários outros. Os modelos teóricos, evoluídos a partir daqueles listados por Weber (1972), incluem troca iônica, adsorção de superfície, adsorção química, complexação, e adsorção-complexação, resumidamente descritos a seguir.

A) Troca Iônica

É considerado o principal mecanismo de adsorção pela turfa em função de sua elevada CTC. Pré-tratamentos ácidos podem ser empregados visando o aumento da superfície específica e CTC da turfa.

Os metais reagem com os grupos funcionais carboxílicos e fenólicos das substâncias húmicas liberando íons H^+ para o meio ou, em pH suficientemente elevado, com os sítios aniônicos para liberar metais pré-existent (CRIST et al., 1996).

Ho et al. (1995), em estudos de remoção de níquel através de ensaios em batelada, concluíram que o pH de equilíbrio da solução diminui com concentrações de Ni^{2+} iniciais crescentes; tais resultados são consistentes com os princípios de adsorção através de troca iônica uma vez que, quanto maior a quantidade de Ni^{2+} adsorvida pela turfa maior a quantidade de H^+ liberada, com a conseqüente diminuição do pH de equilíbrio da reação. O mesmo foi observado por Ho e McKay (1999a) para a adsorção de Pb^{2+} por uma turfa alemã ao estudarem a variação na concentração inicial (200 a 500mg/L) do metal em solução.

É considerado um fenômeno reversível (BENCHEIKH-LEHOCINE, 1989; SANTOS, 1998).

B) Sorção Química ou Quimiossorção

Representa uma forte interação entre adsorvente e substância adsorvida, na qual ocorre troca ou partilha de elétrons ao invés de troca iônica. Sharma e Foster (1993) acreditam ser este o mecanismo envolvido na adsorção de Cr^{6+} pela turfa, ligação tão forte que soluções concentradas de NaOH não conseguiram liberar mais que 50% do metal adsorvido.

Bencheikh-Lehocine (1989), em experimentos com Ni^{2+} em pH ligeiramente ácido, concluiu que a remoção ocorria principalmente por quimiossorção, relativamente ao mecanismo de troca iônica, em função da irreversibilidade na remoção do metal pela turfa.

Ho et al. (1994 apud Ho e McKay, 2000) afirmam que este tipo de adsorção obedece primordialmente o modelo cinético de Langmuir.

C) Adsorção de Superfície

Este mecanismo consiste numa reação de superfície em que íons positivamente carregados são atraídos por superfícies negativamente carregadas sem trocas de íons ou elétrons. Este tipo de adsorção aumenta com o aumento da superfície específica das substâncias orgânicas.

É considerado um processo irreversível (BENCHEIKH-LEHOCINE, 1989; SANTOS, 1998).

A diminuição progressiva da capacidade sortiva da seqüência turfa-linhito-carvão deve-se, em parte, à diminuição da área específica com o progresso do metamorfismo e conseqüente compactação.

D) Complexação

Gosset et al. (1986), em experimentos por batelada com soluções não tamponadas, encontraram que a quantidade de prótons liberada por cátion metálico sorvido pela turfa era sempre inferior a 0,25, o que os levou à conclusão que, nestas condições, outros tipos de interações, que não exclusivamente a troca iônica, desempenhavam papel preponderante na sorção dos metais; sugeriram que estas interações envolviam complexação e adsorção de superfície.

Ho et al. (1995) também sugeriram que a complexação desempenhou importante papel em seus experimentos com Ni^{2+} .

Para Brown et al. (2000), são muito divergentes as opiniões sobre como a complexação pode ocorrer entre substâncias húmicas e íons metálicos. As possibilidades convergem para a formação de complexos ou na esfera interna (formação de quelatos) ou na esfera externa (atração eletrostática) estando os metais sempre na forma hidratada.

Apresenta-se na figura 29 estas duas formas de interação entre íons Cu^{2+} e grupos funcionais das substâncias húmicas.

Figura 29 – Formas de complexação de íons Cu^{2+} com os grupos funcionais da turfa. (a): atração eletrostática entre o metal e o grupo COO^- ; (b): estrutura quelante (anel) envolvendo os grupos COO^- e OH^- (STEVENSON, 1994)

E) Adsorção-Complexação

Chen et al. (1990) estudando a adsorção em solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ observaram que a quantidade de Cu^{2+} fixado era maior que o equivalente em cátions liberados pela turfa, fato indicativo que outro tipo de interação também se fazia presente nestes experimentos. Notaram, também, que pequena parcela de íons $(\text{NO}_3)^-$ era também retida na turfa o que, por sua vez poderia implicar em retenção de quantidades adicionais de Cu^{2+} para contrabalançar estes ânions fixados. Os autores denominaram este processo de adsorção-complexação para significar a fixação de uma quantidade equivalente de cátions e ânions pela turfa sem troca iônica. O grau no qual ambos os mecanismos afetam a adsorção do cobre é função da concentração inicial do metal na solução, do pH e do tipo de turfa utilizado.

Foram obtidos elevados coeficientes de correlação para os dois tipos de interação: 0,98 para a troca iônica, representada pela isoterma de Langmuir, e 0,99 para as reações de adsorção-complexação, modeladas pela isoterma de Freundlich.

2.4.2 PROPRIEDADES ADSORTIVAS DAS TURFAS

Propriedades físico-químicas apropriadas conduziram a turfa à condição de material natural passível de utilização na purificação de águas residuárias contaminadas com metais dissolvidos.

Litotipos apenas parcialmente decompostos (fibrosos) apresentam porosidade de aproximadamente 95% e área específica de até $200\text{m}^2/\text{g}$. Apesar das melhores propriedades hidráulicas destes, uma decomposição mais pronunciada confere aos litotipos hêmicos e sápricos maior efetividade como adsorventes, em função de sua natureza amorfa (COUILLARD, 1994).

Muitos elementos são adsorvidos pela turfa sob condições naturais, o que resulta em certos teores destes elementos nos ecossistemas úmidos em que ela ocorre. Bailey et al. (1999), citando Mineral

Resources Institute (1985), afirma que turfeiras na Finlândia são habitualmente prospectadas para aproveitamento do seu conteúdo em certos metais. Desta forma, a presença de metais pesados como Zn, Pb, Cr e Hg é freqüentemente observada (GLOOSCHENKO e CAPOBIANCO, 1982 apud COUILLARD, 1994). Outros elementos também são adsorvidos a partir das águas subterrâneas e da atmosfera, incluindo I, Se, Cs, U e Pb. Szalay (1969, apud DISSANAYAKE e WEERASOORIYA, 1981) demonstrou que o fator de enriquecimento geoquímico de urânio nos ácidos húmicos das turfas é de aproximadamente 10.000, o que significa que, sob condições naturais, o U concentra-se 10.000 vezes mais em turfas que em água; ainda segundo este autor, o enriquecimento em V, Ni, Pb e Mo é também digno de nota. Como corolário, tem sido cogitada a utilização de turfeiras como meio de remediação para efluentes líquidos industriais. Segundo Toth (1980, apud COUILLARD, 1994), turfeiras na Hungria tem sido utilizadas como receptáculo de águas residuárias e lodos de esgoto, tendo-se obtido a redução de até 99,4% do P, 40,5% do K e, virtualmente, de todos os metais pesados presentes nas águas de influxo. Mais de 25 *wetlands* foram construídas nos E. U. A. para o tratamento de drenagem ácida de minas, obtendo-se reduções da ordem de 50 a 96% do ferro e da acidez dos efluentes (GIRTS e KLEINMANN, 1986 apud COUILLARD, 1994). Reduções significantes em DBO (>85%) e coliformes fecais (>99%) foram obtidos no tratamento primário de esgotos canalizados para turfeiras em 19 cidades da Finlândia (SURAKKA e KAMPPI, 1971 apud VIRARAGHAVAN e AYYASWAMI, 1986).

Vários estudos têm demonstrado o poder sortivo das turfas. Couillard (1994), em revisão sobre o assunto, afirma que sua adequação como um adsorvente natural é corroborada por inúmeros experimentos envolvendo diversos tipos de efluentes, onde se mostrou mais eficiente que outros adsorvedores tradicionalmente utilizados.

Farnham e Brown (1972 apud VIRARAGHAVAN e AYYASWAMI, 1986) relataram sucesso no tratamento secundário de esgotos através de filtros construídos por turfa e areia em camadas, com taxas de aplicação variáveis entre 10 e 20cm/dia; o filtrado revelou redução de 7,0 para 0,5mg/L na concentração de P, 95% em DBO, e eliminação total de coliformes fecais.

Poots e McKay (1980, apud COUILLARD, 1994) afirmam que a turfa tem forte atração por corantes básicos em virtude de estudos conduzidos para determinação da superfície específica da turfa de *Sphagnum*. Na fração granulométrica compreendida entre 150 e 250µm foi obtido um valor de 122,2m²/g para a adsorção do corante básico, 11,8m²/g para um corante ácido e 27,3m²/g para N₂. Aqueles autores creditaram a forte atração pelo corante básico principalmente à presença de grupos negativamente carregados associados aos ácidos húmicos e fúlvicos, bem como à adsorção por troca com íons H⁺. No caso dos corantes ácidos, a repulsão entre estes ânions e aqueles grupos funcionais resulta em baixos valores de superfície específica. Conseqüentemente a turfa apresenta valores elevados de capacidade de troca de cátions e, a não ser por modificações químicas (SMITH et al., 1977), baixos valores para capacidade de troca de ânions. Dufort e Ruel (1972 apud VIRARAGHAVAN e AYYASWAMI, 1986) afirmaram, em função do tempo de contato para se atingir adsorção máxima, que os corantes básicos são adsorvidos por sorção química, ao passo que a saturação da turfa por corantes ácidos necessitou tempo bem maior, indicando para este caso a predominância de processos físicos de sorção.

Bencheikh-Lehocine (1989) obteve índices entre 93 a 96% de remoção de zinco em ensaios laboratoriais conduzidos em batelada.

Chaney e Hundemann (1979) reportaram a efetividade de uma turfa de *Sphagnum* na remoção, através de ensaios em coluna, do cádmio contido numa solução sintética simulando efluentes de indústrias de galvanoplastia. A turfa atuou tanto como meio filtrante na remoção de precipitados de cádmio em suspensão, quanto como adsorvente para o metal em solução, onde os 560µg/L de concentração inicial foram reduzidos a menos de 3µg/L.

Gardea-Torresdey et al. (1996) obtiveram adsorção de Cu^{2+} da ordem de $16,1 \pm 1,4$ mg por g de turfa, em ensaios conduzidos a pH 4.

A remoção de Cr^{6+} de soluções aquosas foi obtida por Sharma e Foster (1993) também utilizando uma turfa de *Sphagnum* em pH entre 1,5 e 3,0.

A turfa tem demonstrado sua eficiência não apenas na remoção de metais pesados. Materiais particulados e os nutrientes também contidos em esgotos industriais e municipais são passíveis de retenção em sistemas construídos para operar com turfa; outras impurezas passíveis de remoção compreendem odores, pesticidas, sólidos em suspensão, óleos derramados em corpos d'água, resíduos de matadouros, etc.

Narasiah e Hains (1988), em estudos laboratoriais com efluentes secundários provenientes de lagoas de aeração no tratamento de esgotos, obtiveram excelentes níveis de remoção de materiais particulados (81 a 100%), turbidez (entre 52 e 70%) e coliformes fecais (98 a 99,9%) em filtros de turfa submetidos a taxas de alimentação variadas.

Mathavan e Viraraghavan (1992) afirmam, relativamente a hidrocarbonetos, que os mecanismos envolvidos na sua remoção, em emulsões de óleo em água, ainda não estão bem compreendidos. Os estudos mais recentes, realizados em colunas de percolação, utilizando diferentes emulsões, intensidades de fluxo, bem como variados tipos de turfa, demonstraram percentuais de remoção variáveis entre 34 e 99%. Ao atravessar um leito de turfa fibrosa, os autores acreditam que vários mecanismos físico-químicos tais como filtração, coalescência e adsorção agem independente ou coletivamente para romper as ligações entre óleo e água.

2.4.3 TRATAMENTOS PARA AUMENTO DAS PROPRIEDADES ADSORTIVAS DA TURFA

Couillard (1994) refere que normalmente se promove uma lavagem e peneiramento na turfa, previamente ao seu uso no tratamento de águas residuárias. Apesar de se obter bons resultados na remoção de contaminantes sem qualquer pré-tratamento, uma remoção mais eficiente pode ser negativamente afetada pelas características naturais da turfa: baixa resistência mecânica, alta afinidade por água, pequena estabilidade química (degradação em $\text{pH} > 9$) e tendência à contração e/ou inchamento. De fato, tais características desabilitam-na frente ao ambiente hostil da filtração industrial. Para superar estes obstáculos normalmente se emprega um pré-tratamento térmico ou químico à turfa.

Idéia relativamente recente (BROWN et al., 2000), a turfa poderá servir de insumo básico à obtenção de carvão ativado, a exemplo do que já é possível, atualmente, com linhito e carvão mineral; foram já desenvolvidos, também, processos para obtenção de turfa pelotizada.

De acordo com a revisão de Couillard (1994), Thun et al. (1983) demonstraram que a termólise superficial aumenta a resistência mecânica diminuindo o entupimento de leitos filtrantes à base de turfa; Martin (1991) concluiu que a turfa se torna hidrofóbica por tratamento térmico e apresenta melhor desempenho como sorvente quando comparada aos plásticos, minerais, madeira e resíduos de sua hidrólise; Azab e Peterson (1989) encontraram aumento de 88% para 93% na capacidade adsortiva para Cd através de tratamento alcalino.

Dissanayake e Weerasooriya (1981) relatam melhoria na resistência mecânica e na capacidade de troca catiônica por tratamento com ácidos e adição de grupos adicionais sulfônicos e carboxílicos. Estes autores obtiveram resultados significativos na dessorção de íons metálicos por ácido clorídrico diluído, aventando possibilidades de recuperação dos metais e da turfa para reutilização.

Smith et al. (1977) realizaram pré-tratamentos com ácido sulfúrico e fosfórico, concluindo por sensível melhoria da CTC. A introdução conjunta de grupos amina e etilenodiamina, previamente ao tratamento com H_2SO_4 , converteu a turfa estudada num trocador aniônico capaz de remover 90% de óleo mineral contido em amostras de água contaminada. Também obtiveram melhoria na capacidade sortiva por tratamento térmico com vapor d'água.

D'Ávila et al. (1992) afirmam que a turfa pode ser ativada por um processo semelhante a reações de troca catiônica, aumentando a eficiência de remoção de metais pesados em até 5 vezes quando comparada à sua forma *in natura*; a sorção é mantida mesmo quando da utilização de um "pool" de metais nos ensaios.

Poots e McKay (1980, apud COUILLARD, 1994), entretanto, concluíram que a capacidade adsortiva diminui com a secagem como tratamento único, fato que atribuíram à redução na superfície específica em função da contração dos poros bem como à formação de ligações cruzadas entre hidroxilas vizinhas devido à eliminação de água.

Barton et al. (1984 apud COUILLARD, 1994) registraram que modificações químicas podem reduzir a capacidade das turfas *in natura* em adsorver matéria orgânica.

Estes estudos revelam que o sucesso nos pré-tratamentos adotados irá depender especificamente das finalidades pretendidas e da condução sob condições apropriadas. Generalizações são possíveis mas a avaliação final do desempenho deve sempre ser feita caso a caso.

2.4.4 VARIÁVEIS ENVOLVIDAS NO PROCESSO ADSORTIVO DE METAIS PELA TURFA

Como visto acima, tratamentos e/ou modificações prévias na turfa podem se mostrar benéficos ao seu desempenho como adsorvedor. Entretanto, vários outros fatores também têm importância decisiva nos fenômenos adsortivos.

Brown et al. (2000) relatam que Bunzl (1974) obteve tempo de equilíbrio entre 10 e 30 segundos em ensaios cinéticos de adsorção de metais e que, em outro extremo, Boulanger (1989) levou centenas de horas para atingir o equilíbrio em experimentos de adsorção de Cr^{6+} . Em ensaios de adsorção de Hg, Viraraghavan e Kapoor (1995 apud BROWN et al., 2000) obtiveram o equilíbrio cinético após 5 horas ao passo que Lalancette e Coupal (1972 apud BROWN et al., 2000) obtiveram-no em apenas 30 minutos. Diferentemente de Boulanger, Bunzl submeteu previamente suas amostras de turfa à moagem, peneiramento e lavagem com água deionizada. Viraraghavan e Kapoor utilizaram um efluente industrial contendo Hg (podendo, portanto, conter outros elementos possivelmente interferentes no processo) ao passo que Lalancette e Coupal partiram de soluções sintéticas preparadas exclusivamente com este metal. Desta forma, fica evidenciado que determinados fatores, considerados ou não na etapa experimental, tornam-se decisivos no tempo de equilíbrio e na eficiência do processo a serem obtidos.

A adsorção de substâncias é afetada pela superfície específica da turfa, pH do processo, temperatura, presença de elementos interferentes, e natureza e concentrações iniciais dos metais envolvidos. Estes fatores influenciam-se mutuamente na definição da remoção máxima dos contaminantes e do tempo necessário para tal.

2.4.4.1 Superfície Específica

A adsorção é um fenômeno de superfície e, como tal, dependente da superfície específica do adsorvente. A superfície específica pode ser definida como a área do adsorvedor disponível para a adsorção. Assim, a adsorção promovida por uma determinada massa de adsorvente será muito maior quanto mais finamente dividido e poroso estiver este último. Este fato pode ser exemplificado por um sólido cúbico de 1 cm de lado, que apresenta uma área de 6cm^2 . Se este cubo for dividido em cubos menores, de 0,01cm de lado por exemplo, a área total aumentará para 600cm^2 ; se a subdivisão gerasse cubos de 0,001cm, teríamos uma área de 6000cm^2 . Tem-se, pois, que a adsorção deve apresentar um aumento proporcional ao inverso do diâmetro das partículas do adsorvente (WEBER, 1972).

Ho e McKay (1999b) obtiveram remoção crescente de Pb^{2+} em solução com a diminuição da granulometria de uma turfa, com valores variando de 77mg/g para a faixa granulométrica 150-240 μm a 65,5mg/g para a faixa 500-710 μm .

2.4.4.2 pH

A literatura técnica retrata de modo unânime que capacidade sortiva das turfas está intimamente relacionada ao pH das soluções aquosas que contêm as substâncias a serem removidas.

Provavelmente fruto da forte adsorção dos íons H^+ e OH^- , a adsorção de outros íons é grandemente ditada pelo pH da solução. Adicionalmente, uma vez que a espécie iônica de determinado elemento afeta sua adsorção, o pH afetará a adsorção na medida em que ele controla a especiação dos elementos químicos (WEBER, 1972).

Gosset et al. (1986) afirmaram que a extração de um cátion metálico em solução oscila entre 0% e quase 100%, numa variação compreendida entre 4 a 5 unidades de pH.

O pH do meio exerce influência sobre a estrutura e as propriedades da turfa. Normalmente, a turfa apresenta valores baixos de pH (em torno de 4,0) devido à presença das substâncias húmicas e sua estrutura torna-se instável a $pH > 9,0$ quando, normalmente, se degrada. Segundo Coupal e Lalancette (1976), entre pH 3,0 e 8,5 a turfa adsorve de forma bastante eficiente a maioria dos metais, em proporções superiores a 4% do correspondente à sua massa seca. Em pH inferior a 3,0 perde sensivelmente seu poder sorvente para a maioria dos metais.

Bencheikh-Lehocine (1989) demonstrou que em pH ácido a neutro o principal mecanismo de remoção de Zn^{2+} pela turfa é a adsorção, que pode ser descrita pela isoterma de Langmuir. Entretanto, este autor notou que a remoção do metal aumentou consideravelmente em pH acima de 10 e que a forma da curva experimental obtida sugeria algum outro tipo de interação entre os íons Zn^{2+} e as moléculas de ácido húmico liberadas da turfa nesta faixa de pH. Estas moléculas, negativamente carregadas, estariam promovendo uma coagulação dos íons Zn^{2+} , refletida na redução das taxas de filtração observadas; o autor também aventou a possibilidade de haver adsorção nos flocos formados.

Experimentos de adsorção de Zn^{2+} e Cd^{2+} em turfa levaram Petroni (1999) a concluir que os valores ideais para remoção destes metais em solução seria de 3,9 para o Zn^{2+} e 6,5 para o Cd^{2+} . Num experimento a $pH = 8,5$, o autor obteve também, embora menores, índices de retenção bastante elevados para Zn (97%) e Cd (99%), levando-o a concluir que a turfa continua a adsorver fortemente estes metais em solução mesmo que estejam em sua forma hidrolisada ou complexada. Ressaltou, entretanto, que seria necessário um estudo à parte para a compreensão da adsorção destes metais nestas condições de pH.

Sharma e Foster (1993), entretanto, demonstraram que Cr^{6+} é melhor adsorvido em soluções com baixos valores de pH (figura 30).

Figura 30 – Isotermas de adsorção de Cr^{6+} a diferentes valores de pH (SHARMA e FOSTER, 1993)

Weber (1972) apresenta um exemplo marcante da influência do pH num processo de adsorção em coluna utilizando carvão ativado: uma solução de alquil benzeno sulfonado, com pH não ajustado e próximo à neutralidade, percola a coluna até que a concentração da solução efluente (C) atinja 55% da solução influente (C_0) na coluna. Neste ponto adicionou-se ácido fosfórico concentrado à solução influente de modo a diminuir o pH para 2,5. Esta alteração traduziu-se em notável aumento na adsorção acompanhado de acentuada queda na concentração da solução efluente, conforme se observa na figura 31 a seguir.

Figura 31 – Efeito de alterações no pH na adsorção em coluna de carvão ativado (WEBER, 1972)

2.4.4.3 Elementos Interferentes

A presença de vários metais na solução promove uma competição pelos sítios de adsorção da turfa. Os efluentes líquidos constituem, normalmente, uma mistura de substâncias. Estes compostos podem coletivamente promover um aumento na capacidade de adsorção do adsorvente, agir de modo relativamente independente ou, ainda, interferir mutuamente entre si.

Segundo Weber (1972), diminuição na capacidade de adsorção poderá ocorrer se: (a) a adsorção se limitar apenas a uma ou poucas camadas no adsorvente, (b) a afinidade dos solutos pelo adsorvente não diferir de várias ordens de magnitude, e (c) se não houver interações sinérgicas específicas entre os solutos no sentido de aumentar a adsorção.

A figura 32 ilustra as diferenças em curvas de *breakthrough* (C/C_0 vs. tempo) na adsorção de um soluto em solução e de uma mistura de solutos numa coluna com carvão ativado. É notável que a presença de múltiplos componentes na mistura tem efeitos adversos na adsorção do sistema de componente único, levando a um *breakthrough* mais rápido para a mistura.

Figura 32 – Curvas de breakthrough para adsorção de sistemas de múltiplos componentes e de um único componente em coluna de carvão ativado (WEBER, 1972)

Chaney e Hundemann (1979) notaram que a presença do íon Ca^{2+} pode afetar a sorção de Cd^{2+} .

McKay e Porter (1997) afirmaram que quanto mais eletronegativos forem os metais, mais fortemente atraídos serão pela superfície da turfa. Petroni (1999) comprovou a maior afinidade de Cd, relativamente a Zn (este último menos eletronegativo que o primeiro).

Segundo Brown et al. (2000), aqueles que possuem maior potencial iônico (relação entre carga e raio iônico) são os primeiros a serem removidos da solução; aqueles que apresentam menor potencial iônico serão removidos na sequência, em havendo sítios de adsorção ainda não preenchidos.

Brown (1993, apud BROWN et al., 2000) estudou soluções uni e multielementos, e concluiu que a adsorção de um metal em particular, contido numa solução de múltiplos componentes, pode ser bem menor do que na situação de encontrar-se isoladamente em solução. O autor observou, entretanto, que a capacidade sortiva *total* da turfa aumentou nos ensaios com soluções multielementos.

Chen et al. (1990) encontraram a seguinte ordem de afinidade de adsorção: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ca} > \text{Mg}$, Zn para uma turfa eutrófica e $\text{Pb} > \text{Ca} > \text{Cu} > \text{Mg}$, Zn para uma oligotrófica. Pakarinen et al. (1981, apud COUILLARD, 1994) chegaram à seguinte ordem: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Mn}$.

Pakarsh e Brown (1976 apud BROWN et al., 2000) encontraram que a turfa adsorve 4 vezes mais Zr que Ti.

Dissanayake e Weerasooriya (1981) relataram que a presença de íons monovalentes, Na^+ em particular, reduz a sorção de outros metais.

Wolf et al. (1977 apud Brown et al., 2000) relatam um comportamento ambíguo para o íon Ca^{2+} : o poder sortivo para certos metais (Pb, Cd, Cu e Zn) aumenta quando Ca^{2+} está presente na turfa na

proporção direta de sua concentração; entretanto, se Ca^{2+} estiver presente na solução o poder sortivo da turfa diminui.

Brown (1993, apud BROWN et al., 2000), num estudo envolvendo 17 tipos de turfa, encontrou forte correlação entre a quantidade total trocável de Ca^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{2+} das turfas e a capacidade de sorção para metais pesados; aparentemente, turfas contendo naturalmente cátions bivalentes apresentam maior poder sortivo.

Horaceck et al. (1994) encontraram que a ativação com cálcio da turfa e de outros materiais propiciou a estes materiais alta seletividade com respeito à extração de metais pesados pela troca com o Ca^{2+} em efluentes contendo baixas concentrações de metais pesados.

2.4.4.4 Natureza do Adsorvato

Segundo Weber (1972), a solubilidade do soluto é, em grande extensão, um fator controlador ao estabelecimento do equilíbrio no processo de adsorção. Geralmente pode-se antecipar uma relação inversa entre a adsorção de um soluto e sua respectiva solubilidade no solvente, conhecida com Lei de Lundelius. Como exemplo, o autor cita que a adsorção por carvão ativado de vários ácidos orgânicos de uma série alifática, a partir de uma solução aquosa, aumenta na seguinte ordem: ácido fórmico – acético – propiônico – butírico, enquanto que ordem inversa é obtida quando estes ácidos encontram-se em meio a tolueno. Em ambos os casos a adsorção aumenta com o decréscimo da solubilidade do soluto nos solventes considerados. Estas observações podem ser interpretadas à luz da necessidade de “quebrar-se” as ligações entre soluto e solvente previamente à ocorrência da adsorção. De modo geral, quanto maior a solubilidade, mais forte as ligações soluto-solvente e menor a extensão da adsorção.

Conforme já referido anteriormente em relação aos metais de transição, Brown et al. (2000) afirmam que aqueles com maior potencial iônico (carga iônica / raio iônico) serão mais facilmente adsorvidos. McKay e Porter (1997) acrescentam que quanto mais eletronegativos os metais, mais fortemente serão atraídos pela superfície do adsorvente.

2.4.4.5 Concentração Inicial dos Metais em Solução

Gosset et al. (1986) notaram que a eficiência na remoção de metais em soluções aquosas não tamponadas é significativa em concentrações variáveis entre 0,01 e 100mmol/L, com eficiência máxima obtida entre 0,1 a 1,0mmol/L.

A figura 33 de Sharma e Foster (1993) mostra os efeitos da concentração inicial de Cr^{6+} nos ensaios de adsorção, em pH fixo, em que se obteve redução de 12 para 2 horas para se atingir o tempo de equilíbrio quando a concentração inicial do metal foi reduzida de 200 para 25mg/L. Na figura 34 observa-se que a remoção de Cr da solução decresce com o aumento de pH e este decréscimo é tanto maior quanto maior a concentração inicial do metal nas soluções.

Figura 33 – Adsorção de Cr^{6+} e $\text{Cr}(\text{total})$ em $\text{pH } 2$ (SHARMA e FOSTER, 1993)

Figura 34 – Efeito do pH e das concentrações iniciais de Cr⁶⁺ em solução no fenômeno de adsorção (SHARMA e FOSTER, 1993)

Ho et al. (1995), em estudos de adsorção de níquel, encontraram tempos de equilíbrio crescentes (25 – 40 – 60 – 90 minutos) para concentrações iniciais crescentes (50 – 100 – 200 – 400mg/L de Ni²⁺). O mesmo foi observado por Ho e McKay (1999b) que estudaram a influência da concentração inicial na adsorção de chumbo pela turfa numa faixa variando de 100 a 500mg/L, verificando que o tempo necessário para se atingir o equilíbrio também aumentou com o aumento da concentração inicial do metal em solução.

McLellan e Rock (1988) afirmam ser a turfa mais eficiente na remoção de metais de águas residuárias quando taxa de alimentação, quantidade de efluente a ser tratado e concentrações iniciais são baixas.

2.4.4.6 Temperatura

De acordo com Weber (1972), reações de adsorção envolvendo gases são normalmente exotérmicas e, assim, a adsorção aumenta com o decréscimo da temperatura em que a reação ocorre.

No entanto, pequenas variações de temperatura tendem a não alterar significativamente o processo de adsorção, cuja entalpia é da ordem daquela envolvida nas reações de condensação e cristalização.

Ho e McKay (1999b), em experimentos a temperaturas de 6-15-25-35 e 45°C concluíram que a taxa de adsorção de Pb^{2+} aumenta com a diminuição de temperatura do sistema, passando de 51,2mg/g a 45°C para 72,2mg/g a 6°C. No entanto, Sharma e Foster (1993) obtiveram quase o dobro da remoção de Cr^{6+} com o aumento da temperatura de 25 para 40°C.

2.5 A PROVÍNCIA MINERAL DO RIBEIRA DE IGUAPE

As cabeceiras do rio Ribeira de Iguape encerram, do ponto de vista geológico, uma das mais importantes e estudadas províncias minerais de chumbo, zinco e prata do país.

Fruto da atividade mineral encetada desde o início do século XX, alguns rios desta bacia hidrográfica apresentam poluição por chumbo e metais associados, atestada por teores anômalos detectados em sedimentos, água e seres vivos.

O rio tem suas cabeceiras em território paranaense, sendo formado pelo encontro das águas dos rios Ribeirinha e Açungui, proximidades da cidade de Cerro Azul. Corre entre os contrafortes da Serra de Paranapiacaba em vale profundamente entalhado e encachoeirado até pouco antes de receber as águas do rio Pardo, proximidades de Itaoca, Estado de São Paulo. De Itaoca até sua foz, sua planície gradativamente se alarga de forma a impor-lhe comportamento meândrico. Deságua no Atlântico, na região do complexo estuarino lagunar de Iguape-Cananéia.

A classificação das mineralizações de chumbo e zinco do Vale do Ribeira deve-se a Fleischer (1976) que as agrupou em dois modelos: aquelas contendo Cu-Pb-Zn do tipo Perau e aquelas de Pb-Zn-Ag do tipo Pannels. Esta classificação foi posteriormente confirmada por outros autores, dentre eles Macedo (1986) e Daitx (1996).

Figueiredo (2000), em recente síntese bibliográfica sobre os tipos de mineralização, descreve as jazidas do tipo Perau como depósitos singenéticos e estratiformes, onde a mineralização metálica hospeda-se em rochas calciossilicáticas e rochas carbonáticas metamorfizadas, associadas a formações baritíferas, formação ferrífera e níveis de turmalina da seqüência de rochas da Formação Perau, de idade mesoproterozóica (1,5-1,7Ga). Segundo Moraes (1997), são principalmente representadas pelas jazidas de Pb e Zn do Perau, Canoas e Araçazeiro, além de duas outras contendo barita associada, as de Pretinhos e Águas Claras.

Os depósitos do tipo Pannels são epigenéticos, filonares e discordantes. Os filões encontram-se alojados em rochas dolomíticas da Formação Votuverava e são mais jovens que os do tipo Perau, com idades compreendidas entre 1,1 a 1,4Ga. Seus principais representantes são as jazidas de Pannels, Rocha, Barrinha e Furnas. Segundo Daitx (1996), as diversas jazidas do tipo Pannels apresentam minério com assembléia mineralógica bastante simples, constituída basicamente por galena e pirita, com elevados teores de prata, apresentando calcopirita e esfalerita como participantes secundários. A ganga constitui-se de dolomita e calcita, com pouco quartzo e rara fluorita. Pirrotita, tetraedrita, covelina,

arsenopirita, estanita e calcosita têm ocorrência ocasional. Panelas e Rocha foram, particularmente, responsáveis pela maior produção de chumbo do Vale do Ribeira ao longo de toda sua história.

Segundo Daitx (1996), a ocorrência de chumbo é conhecida na região desde pelo menos o final do século XVIII. Os primeiros registros formais da exploração econômica dos depósitos remontam, entretanto, ao ano de 1918, data do manifesto da mina de Furnas, que passa a produzir um minério composto por galena argentífera para exportação à Espanha, durante a Primeira Guerra Mundial (ROCHA, 1973).

Várias ocorrências foram então descobertas, destacando-se Lageado, Panelas, Rocha, Perau, Barrinha, Canoas e outras de menor expressão (figura 35). A empresa Plumbum S/A implanta uma instalação de metalurgia no ano de 1945 na área da mina de Panelas, passando a refinar toda a produção das minas da região a partir de então. Em 1975 esta usina passa a ser alimentada também por concentrados de chumbo importados dos EUA, Peru, Argentina, Bolívia, Chile e Colômbia (MORAES, 1997).

Figura 35 – Mapa da bacia do Ribeira, com as principais áreas de mineração de chumbo (ilustração: Sidney Schaberle Gouveia)

As condições técnicas em que a atividade mineral se desenvolveu foram quase sempre rudimentares e praticamente sem controle dos impactos ambientais advindos. O controle só foi exercido em algumas áreas nos últimos anos da produção, de forma parcial e ineficiente, como resultado da pressão de órgãos ambientais, o que fez diminuir os teores de chumbo detectados nas águas e organismos vivos.

A atividade mineral (extração, beneficiamento e metalurgia) foi paralisada na região em meados de 1995 em virtude de exaustão de reservas e dificuldades tecnológicas, além de fatores financeiros e mercadológicos.

O quadro atual aponta, entretanto, que os rios continuam a receber metais pesados a partir da lixiviação em antigas galerias abandonadas, da drenagem ácida originária de montes de estéreis das áreas escavadas e desmatadas (foto 1), de rejeitos (fotos 2 e 3), das pilhas de escória da instalação metalúrgica da Plumbum em Panelas (foto 4), além de lagoas de decantação mal construídas e com manutenção deficiente; a situação é particularmente agravada ao redor das instalações de concentração e metalurgia, em cujas vizinhanças imediatas o solo superficial e a vegetação foram também poluídos e onde muito pouco foi feito para recuperação da degradação ambiental. Este cenário resulta em grande quantidade de resíduos carreados às drenagens e calha principal do rio Ribeira.

Foto 1 – Pilha de estéreis de lavra – Mina do Perau, município de Adrianópolis – PR.

Foto 2 – Depósito de rejeitos da Mina de Panelas, margem direita do Ribeira a jusante do Município de Adrianópolis - PR (foto tomada a partir da pilha de escórias da foto 4)

Foto 3 – Pilha de rejeitos da planta de concentração da Mina do Rocha, município de Cerro Azul – PR.

Foto 4 – Pilha de escória da fundição do minério de Pb, Mina de Panelas. Na parte direita da foto, depósito de rejeitos da foto 2.

2.5.1 CONTAMINAÇÃO DOS RIOS DA BACIA POR METAIS PESADOS

Inúmeros trabalhos foram realizados visando melhor diagnosticar a poluição por chumbo e metais associados no Vale do Ribeira.

A CETESB detecta em 1986 (EYSINK *et al.*, 1988) concentrações de chumbo nas águas do Ribeirão do Rocha em níveis até 730 vezes superiores ao limite máximo recomendado para a

preservação da vida aquática, e teores de 2.560mg/Kg nos sedimentos da mesma drenagem, qualificando o ambiente como altamente poluído.

Em levantamento geoquímico regional de sedimentos na bacia do Ribeirão Grande, Macedo (1993) relata que foram encontrados teores superiores a 20.000mg/Kg Pb na fração de 80-150# (abertura 0,177 – 0,105mm) a até 1,5Km a jusante da Mina do Perau, nos ribeirões do Perau e Grande. Os teores diminuem até a faixa de 100mg/Kg Pb a 17Km abaixo da mina, quando voltam a apresentar pequeno aumento (até 292mg/Kg na fração < 150#) devido à contribuição de sedimentos vindos do Ribeirão Canoas, que drena a mina de mesmo nome. Novamente há abaixamento dos teores, aumentando à chegada do Ribeirão do Laranjal, que drena a mina Barrinha e trabalhos de pesquisa próximos. Os sedimentos desta drenagem têm até 36.000mg/Kg de Pb na fração < 150#. Os teores de Cu e Zn, embora menores, também refletem claramente a poluição pelas três áreas de mineração.

Ferreira (1994) estudou a contaminação por metais pesados no Ribeirão do Rocha pela atividade mineral da mina homônima. O minério, do tipo “Panelas”, extraído através de lavra subterrânea, apresenta paragénese principal formada por galena, pirita, esfalerita, calcopirita e sulfossais de Sb/As na forma de veios, encaixados em metadolomitos pertencentes ao Subgrupo Lageado (Grupo Açungui), de idade mesoproterozóica (Daitx, 1996).

O beneficiamento compreende cominuição até a fração 100# (abertura 0,149mm) e posterior concentração por flotação. Inúmeras pilhas, contendo os estéreis da lavra bem como os rejeitos do beneficiamento, foram acumuladas às imediações das galerias e da planta de concentração, quando não às margens do próprio ribeirão do Rocha, a partir da década de 90; anteriormente a esta época, os resíduos da atividade mineira eram dispostos diretamente no ribeirão e seus principais afluentes (Córrego do Fundão e Córrego Olho d'Água). Do ponto de vista técnico, a atividade extrativa nesta área, a exemplo das demais existentes em toda a província mineral, nunca foi convenientemente conduzida. Os concentrados gerados, com teores da ordem de 45% de chumbo, eram estocados diretamente sobre o solo, em páteos, normalmente expostos ao ar, ou seja, em condições favoráveis ao carreamento e lixiviação em direção ao subsolo e rede de drenagem.

O autor considerou tais pilhas como as principais fontes da contaminação ambiental, em seus levantamentos no local. Análises químicas sequenciais realizadas para Pb, Zn e Cu na fração fina (<2µm) dos sedimentos de corrente coletados em pontos de referência (sem influência da atividade mineira) e em pontos afetados por bocas de galerias, moagem local de minério, e pela planta de concentração apontaram predominância de espécies biodisponíveis daqueles metais sobre as não biodisponíveis, com significativo aumento nas proporções das primeiras em relação às segundas quando os sedimentos passam das áreas não afetadas para aquelas afetadas pela mineração. Notou também ser unicamente à jusante da planta de concentração o trecho do ribeirão do Rocha a apresentar espécies de mais alta biodisponibilidade para Pb (adsorvida a argilominerais) relativamente às de média (associado a carbonatos) e baixa (associado a oxidróxidos de Fe e Mn, além de matéria orgânica) biodisponibilidade, fato que pode indicar processos de liberação do chumbo, provavelmente sob a forma de Pb^{2+} , a partir das pilhas de rejeito, que contêm resíduos do minério submetido às operações de moagem e flotação.

Moraes (1997) estudou a distribuição dos metais Pb, Cu e Zn nos sedimentos do Ribeira entre o emboque do Ribeirão do Rocha e o município de Iguape, junto à sua foz no Atlântico, num trecho de aproximadamente 350Km, no intuito de avaliar os principais processos de transporte destes metais ao longo do rio. Este autor destacou que as concentrações destes metais nos sedimentos sofrem, no geral, um decréscimo no sentido de jusante, comportamento associado ao efeito diluidor promovido pela contribuição dada pelos demais corpos d'água que afluem ao Ribeira ao longo do setor investigado. Em linhas gerais, os sedimentos estão fortemente contaminados por chumbo no alto curso do rio (358mg/Kg), região de Adrianópolis (PR) e Ribeira (SP), decrescendo gradativamente (52mg/Kg) até a região de Itapeúna; neste trecho o rio apresenta-se fortemente encaixado, encachoeirado e, portanto, com elevado potencial de transporte. A partir de Itapeúna, município situado cerca de 50Km a jusante da última fonte de contaminação devida à mineração, os sedimentos voltam a apresentar-se fortemente contaminados até a cidade de Registro (teores de 160-170mg/Kg), fato que possivelmente encontra explicação na mudança do perfil energético do rio que, ao longo deste setor, apresenta locais propícios à deposição de sua carga sedimentar na forma de barras em pontal, meandros abandonados, ou em placeres, até alcançar a planície meândrica da região de Sete Barras-Registro. A partir daí os teores voltam, novamente, a apresentar tendência de queda rumo à foz.

Os resultados analíticos em amostras de água, sedimentos e sólidos em suspensão, associados às variações no perfil energético do rio, conduziram o autor ao entendimento que os metais pesados presentes nos sedimentos são transportados principalmente pelos sólidos em suspensão na água.

Sígolo et al. (2003), buscando identificar remanescentes dos resíduos da mineração (rejeitos e escórias) no trecho entre Iporanga e Sete Barras do Rio Ribeira de Iguape, avaliaram, à luz de metodologia definida pelo Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, 1999), que sedimentos ativos de corrente presentes cerca de 150Km a jusante das áreas de exploração (município de Sete Barras) apresentam teores em metais pesados em níveis prejudiciais à vida aquática.

A literatura técnica já relata alguns problemas de saúde resultantes da atividade mineira na região. Ferreira (1994) informa relatos pessoais de moradores dos entornos da Mina do Rocha revelando ocasiões freqüentes em que as águas do ribeirão mostravam-se “totalmente brancas mesmo em dias de tempo bom”, e que esta mesma coloração é observada nos materiais envolvidos nos processos de tratamento do minério, estocados nas pilhas de rejeitos e estéreis. Este autor cita ainda que fatos semelhantes denunciando o problema são freqüentemente noticiados em jornais locais.

Investigação mais sistemática foi recentemente realizada pela UNICAMP (Faculdade de Ciências Médicas e Instituto de Geociências) em parte da população de Adrianópolis, Ribeira, Iporanga (municípios inseridos na província mineral e sujeitos à contaminação ambiental) e Cerro Azul (população de referência, não afetada) por Capitani e Figueiredo (2001).

Neste trabalho foram analisadas, no período entre 1998 e 2000, amostras de sangue e cabelo em adultos e crianças, amostras de água e sedimentos em drenagens, solos e rejeitos da refinaria da Plumbum, bem como da água de torneira de algumas residências. Os resultados revelaram contaminação leve em parte da população e mais pronunciada naquela que habita as proximidades das instalações de beneficiamento, onde o constituinte do meio físico mais poluído é o solo. As águas fluviais apresentaram valores baixos (<0,005 a 0,006mg/L de Pb) e dentro dos limites permitidos, numa clara

indicação de não mais apresentarem a influência da mineração que apresentaram no passado, devido à paralisação total das atividades nas minas e na refinaria, principais fontes de chumbo no meio ambiente. Os resultados para os sedimentos de corrente (30,8 a 969,8mg/Kg Pb) continuam bastante elevados, principalmente no ribeirão Betari, afluente do rio Ribeira em Iporanga, que no passado recebeu grande aporte de material da mina Furnas. O estudo aponta, entretanto, que as elevadas concentrações de chumbo nos sedimentos de fundo não representam situação de grande risco visto que, nas presentes condições, o metal está fortemente retido nesses materiais e, portanto, não disponível para as águas e organismos aquáticos.

Tendo em vista estas últimas considerações, a quantidade de chumbo dissolvida na água na forma biodisponível é pequena provavelmente em função do pH, ligeiramente alcalino, detectado para a maior parte das drenagens. Entretanto, a CETESB, em suas estações de monitoramento, tem noticiado aumentos episódicos destes teores nas águas, normalmente coincidentes com a passagem de ondas de cheia que remobilizam o sedimento de fundo. Embora atualmente afastada como possibilidade, o represamento das águas em reservatórios profundos, como os planejados para o Rio Ribeira (Tijuco Alto, Itaoca, Funil e Batatal), pode induzir solubilização dos metais atualmente imobilizados nos sedimentos em função de provável acidificação das águas e geração de condições redutoras. A situação está, pois, um tanto distante de um desejado cenário de estabilidade físico-química dos contaminantes presentes neste importante manancial.

3 OBJETIVOS

Constituem objetivos do presente trabalho a caracterização da mina de turfa de Eugênio de Melo bem como a geração de uma amostra representativa que se aproxime das características médias da turfa extraída e comercializada pela empresa que detém os direitos sobre a jazida. De modo vinculado, estudou-se uma aplicação prática para esta amostra: a possibilidade de atenuar, como agente adsorvedor de metais, os impactos ambientais decorrentes de lixívias geradas da exposição ao intemperismo de depósitos de resíduos da mineração de chumbo e metais associados. Esta atividade extrativa foi intensamente empreendida por cerca de oito décadas na região do alto curso do Rio Ribeira de Iguape, estados de São Paulo e Paraná.

A proposta é consonante com diretrizes do FEHIDRO – Fundo Estadual de Recursos Hídricos –, que recém instituiu o “Programa de Controle da Poluição por Mineração na Bacia do Ribeira (CPMIN)”, sob coordenação do Comitê da Bacia Hidrográfica do Ribeira do Iguape e Litoral Sul. Este programa tem o firme entendimento de que solo, subsolo e as principais drenagens da região foram contaminados pelos metais tóxicos existentes nos resíduos da atividade extrativa mineral, carreados que foram a partir de depósitos de estéréis de mina, rejeitos das operações de concentração, escórias de fundição, “pits” de lavra abandonados, ou, ainda, através do lançamento direto às drenagens.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia a ser empregada no presente trabalho envolve a geração de uma amostra representativa da jazida de turfa de Eugênio de Melo, situada na região do Vale do Rio Paraíba do Sul, Estado de São Paulo. Para tanto, foram executadas sondagens a trado nesta turfeira, com coleta de amostras a cada 0,5m ou a cada variação importante nas características observáveis em campo. Esta amostra foi testada em duas condições: *in natura* e *ativada* com ácido clorídrico.

A possibilidade de se utilizar esta turfa como agente descontaminante de efluentes líquidos portadores de metais pesados foi avaliada em lixívias, obtidas em laboratório através de metodologia preconizada em normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) para classificação de resíduos sólidos, das amostras dos resíduos das atividades de mineração de chumbo e metais associados da região do Vale do Ribeira de Iguape. Estes resíduos, acumulados às margens do Ribeirão do Rocha e do Rio Ribeira de Iguape, denominados *resíduos da mineração* por Sígolo et al. (2003), compreendem *rejeitos* das plantas de concentração existentes na Mina do Rocha (Cerro Azul – PR) e na Mina de Panelas (Adrianópolis – PR), bem como *escórias* provenientes de unidade metalúrgica localizada também na área da Mina de Panelas.

O poder sortivo desta turfa foi definido para cada um dos metais de reconhecida toxicidade presentes nas lixívias obtidas. Foram preparadas soluções sintéticas de cada um destes elementos para a realização de estudos cinéticos (definição de pH ideal das reações de adsorção) e de equilíbrio (construção de isothermas de adsorção e definição do limite de saturação da turfa para cada metal considerado individualmente).

Estudou-se a interferência no processo adsorptivo possivelmente causada pelos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} presentes de modo abundante nas lixívias e derivados dos minerais carbonáticos que constituem a ganga do minério.

Finalmente, as lixívias foram submetidas a contatos sucessivos com a turfa visando definir o número de ciclos necessários para se atingir os teores para descarte estipulados pela legislação ambiental em vigor.

4.1 TURFEIRA DE EUGÊNIO DE MELO

Localiza-se no distrito de Eugênio de Melo, município de São José dos Campos, à margem direita do Rio Paraíba do Sul, distando cerca de 100km da cidade de São Paulo pela rodovia Pres. Dutra. A figura 36 traz sua localização em relação a alguns elementos geográficos importantes.

Figura 36 - Localização da mina de turfa de Eugênio de Melo

A foto 5 fornece uma visão geral da área com destaque para a área atualmente em lavra; ao fundo, a borda norte da bacia, representada pela Serra da Mantiqueira.

Foto 5 - Visão geral do módulo de 50ha em exploração da turfeira, com destaque para a atual área de lavra.

A turfeira abrange cerca de 350 hectares, constituindo a área em lavra um módulo de 50ha. Este módulo é subdividido em campos - unidades operacionais de lavra – desenhados de modo a ter, sempre que possível, área de 1ha (20m x 500m) cada um, conforme esquematizado na figura 37. Os campos são separados entre si por valetas de 1m de profundidade responsáveis pela drenagem da turfeira por

gravidade. O módulo é limitado, a oeste, pelo Rio Tatetuba, afluente de primeira ordem do Paraíba do Sul.

Figura 37 – Módulo de 50ha em lavra na turfeira Eugênio de Melo.

Foram lavrados pouco mais de 1 metro de espessura da turfa contida nos campos 1 a 33, explorados pioneiramente a partir de 1989, data do início das operações na área. Os campos que lhes são ortogonais, 34 a 50, tiveram sua exploração iniciada posteriormente por questões logísticas e topográficas.

O depósito foi mapeado e investigado através de sondagens realizadas com amostradores do tipo “pistão” e “Hiller”, de concepção finlandesa e sueca, respectivamente, próprios à pesquisa mineral de turfas e diatomitos, estes últimos, também sedimentos orgânicos originados em ambientes saturados d’água (fotos 6 e 7).

Foto 6 – Operação de retirada de amostra do amostrador tipo “pistão”

Foto 7 – Amostrador tipo “Hiller”

4.1.1 AMOSTRA REPRESENTATIVA DA TURFEIRA

As amostras obtidas dos testemunhos de sondagens foram individualizadas a cada 0,5m de espessura ou a cada eventual mudança nas características observadas em campo: cor, textura, teor de fibras vegetais reconhecíveis, e teor de contaminantes, normalmente dado por argila e areia. Após embaladas e devidamente identificadas, foram encaminhadas ao laboratório para determinação do teor de cinzas, principal parâmetro a definir a qualidade das turfas qualquer que seja sua utilização.

Foram realizadas 20 sondagens no corpo mineral com a intenção de se conhecer o comportamento espacial das camadas de turfa e gerar-se uma amostra representativa do minério que mais se aproxime das características do material extraído pelo método de lavra adotado (raspagem superficial).

A amostra representativa foi composta utilizando-se como ponderador a respectiva espessura de cada sub-amostra, proveniente das sondagens, que a constitui. Preparada a amostra, procedeu-se sua redução em alíquotas após procedimento de homogeneização em pilhas alongadas. Estas alíquotas foram encaminhadas à caracterização de:

- teor de cinzas (Cz) ou da fração inorgânica (queima através de uma programação de aquecimento progressivo da amostra, previamente seca a 100°C, por patamares sucessivos de 50°C, tempo de residência de 30 minutos por patamar, até atingir-se 550°C, quando a amostra é deixada por 4 horas nesta temperatura);
- matéria orgânica total (100 - Cz);
- análise química da fração inorgânica, por Fluorescência de Raios X;
- pH (CaCl_2);
- Carbono orgânico e CTC, segundo metodologia adotada pelo Laboratório de Solos da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ – USP);
- massa específica aparente seca pelo método da proveta (BRASIL, 1997);
- análises ao microscópio eletrônico acoplado a equipamento de detecção de Raios X por EDS – Energy Dispersive Spectrometer (MEV/EDS), com recobrimento prévio das amostras com ouro.

4.1.1.1 Pré-tratamento da amostra de turfa

Em vista à secagem prévia, necessária às operações de homogeneização e blendagem das sub-amostras, a amostra representativa em questão resultou aglomerada em torrões de tamanhos variados. Desta forma, com a finalidade de destorroamento, promoveu-se uma moagem branda, em moinho de ágata, e posterior peneiramento em malha ASTM 35 (abertura 0,500mm, representando o limite entre areia grossa e areia média na escala granulométrica de Wentworth) nas amostras “*in natura*” e *ativada*; a fração retida nesta malha foi novamente cominuída e reincorporada à amostra.

Parte da amostra representativa recebeu, previamente à moagem referida, pré-tratamento com ácido clorídrico 1,0mol/L na proporção de 10mL da solução ácida por grama de turfa seca, sob agitação por 2 horas, filtração em papel de filtração rápida (abertura 7,5 μm), e lavagem com água deionizada até o filtrado atingir pH 4,5. Este tratamento objetiva eliminar cátions metálicos eventualmente fixados à

turfa, além de promover uma ativação de seus pontos de adsorção; o procedimento é semelhante ao adotado por Dissanayake & Weerasooriya (1981) e Gosset et al. (1986); a amostra tratada nestas condições é aqui denominada amostra “*ativada*” visando contrapor-se à amostra “*in natura*”, aquela que não recebeu este pré-tratamento ácido.

Análise granulométrica, por peneiramento a seco, foi realizada para ambas amostras nestas condições.

4.2 MINAS DE CHUMBO DO VALE DO RIBEIRA

Visando comprovação de que os depósitos de resíduos da mineração acumulados às margens das drenagens podem constituir fontes ativas de liberação dos contaminantes em questão ao ambiente, entendeu-se proceder um estudo prévio do comportamento e (re)distribuição dos elementos maiores e metais associados ao longo de uma coluna, amostrada num destes depósitos através de sondagem a trado. Dentre os vários locais visitados, foram investigados depósitos de resíduos em duas minas na região do alto curso do Rio Ribeira de Iguape: Mina do Rocha (rejeitos) e Mina de Panelas (rejeitos e escórias), ambas no Estado do Paraná. Dentre as possibilidades diagnosticadas, elegeu-se um dos depósitos de rejeitos existentes na Mina do Rocha para este estudo (FRANCHI et al., 2002).

4.2.1 MINA DO ROCHA

A mina do Rocha apresenta seus rejeitos depositados na forma de pilhas, acumuladas às margens do Ribeirão homônimo, imediações da planta de concentração de minério (foto 3). Executou-se a sondagem a trado acima referida numa destas pilhas, que apresenta dimensões aproximadas de 100m x 15m x 4m, totalizando cerca de 3.000m³ de rejeitos.

A sondagem atingiu 3,40m de profundidade fornecendo 11 amostras, individualizadas de acordo com critérios de campo (cor, granulometria, grau de alteração), com espessuras variáveis entre 20 e 60cm. Segundo informações obtidas no local, esta pilha recebeu os rejeitos da planta de concentração durante o período compreendido entre 1991 e 1995, aproximadamente, data que marca o término das atividades da mina.

A pilha amostrada é cercada por pequena mureta (0,5m de altura) construída para conter o material carreado por efeito das chuvas. Falhas ao longo desta barreira, claro indício da falta de manutenção e abandono do local, não impedem, no entanto, que material erodido da pilha, de granulometria bastante fina e em parte depositado às suas faldas, alcance a drenagem vizinha.

Sobre este sedimento argiloso repousam águas estagnadas. Também como parte desta investigação inicial e visando verificar seu enquadramento aos padrões legais para descarte, coletaram-se duas amostras destas águas para análises químicas, em pontos distantes de aproximadamente 100 metros, identificadas como MR-L1 e MR-L2. Estas águas, embora acumuladas ao pé do depósito, são

apenas parcialmente provenientes de drenagem direta a partir dele: têm, também, contribuição pluvial em virtude de chuvas ocorridas dias antes da coleta.

O sedimento argiloso oriundo da pilha, constituindo o leito destas acumulações de água, foi também amostrado e submetido, em laboratório, a uma abertura a frio (200g de amostra em 1 litro de água deionizada) no intuito de averiguar-se eventual liberação de elementos químicos. A solução proveniente desta solubilização foi designada MR-L3.

As amostras provenientes da sondagem executada foram caracterizadas na tentativa de se definir uma evolução pedogeoquímica do depósito que pudesse condicionar e explicar a mobilidade de elementos químicos eventualmente liberados para o ambiente, face à degradação dos sulfetos e carbonatos primários, com possível neoformação de minerais (FRANCHI et al., 2002; LEAL, OLIVEIRA e SÍGOLO, 2002; LEAL, 2002). Foram submetidas à secagem a 60°C até peso constante, além de destorroamento e homogeneização, em pilhas alongadas (foto 8), para gerar alíquotas representativas do todo.

Foto 8 – Homogeneização das amostras de sondagem para obtenção de alíquotas para os diversos ensaios.

A caracterização destas amostras envolveu:

- Análises químicas por Fluorescência de Raios-X nas amostras das sondagens, designadas R-1 a R-11.
- Análises químicas nas amostras líquidas por cromatografia líquida (para determinação dos ânions), Fotometria de chama (para Na^+ e K^+) e Espectrometria de Absorção Atômica de chama – AAS (para os demais cátions);
- Análises granulométricas por peneiramento a úmido, sendo a fração menor que 0,062mm (silte + argila) analisada por métodos sedimentométricos (sedimentação e pipetagem);
- Análises mineralógicas da fração argila por Difractometria de Raios X (DRX). Para a fração areia foi realizada uma apreciação petrográfica em lupa binocular, com aumento de até 500x, com contagem

de grãos e classificação mineralógica. Foi utilizado também, quando necessário, microscópio petrográfico e líquidos com índices de refração conhecidos, para auxiliar na identificação mineral.

- Análises ao microscópio eletrônico de varredura (MEV/EDS)

A reunião de alíquotas de cada uma das amostras originou uma amostra representativa desta sondagem, utilizando como ponderador, nesta composição, a espessura correspondente de cada amostra.

4.2.2 MINA DE PANELAS

A área onde se insere a Mina de Panelas compreendeu, entre as décadas de 40 e 90 do século passado, um complexo mineiro-metalúrgico operado pela empresa Plumbum, tendo representado um dos principais centros de produção de chumbo metálico no Brasil.

Em vista à ausência de práticas e controles ambientais rígidos, principalmente nas primeiras décadas de funcionamento, veio a constituir, também, uma das principais fontes de emissão de chumbo e metais associados tanto para o ambiente local (solo e vegetação) como para o rio Ribeira de Iguape. Por simplicidade, a atividade encontrou no rio o receptáculo natural para a carga dos resíduos ali gerada durante este período.

A partir do início dos anos noventa, como resultado de pressões para o estabelecimento de controles da poluição na bacia hidrográfica, os resíduos das minerações da região deixaram de ser lançados diretamente nas drenagens e passaram a ser dispostos nas imediações das áreas de lavra, beneficiamento e fundição. Estes depósitos foram erigidos sem que, no entanto, sua disposição fosse alvo de estudos prévios, que indicassem a melhor localização, ou acompanhada das necessárias medidas para controle de emissões poluentes a partir deles.

A área contém dois grandes depósitos: um de rejeitos e outro de escórias (fotos 2, 4, 9 e 10).

Foto 9 - Sondagem no depósito de rejeito de Panelas. Ao fundo, pilha de escórias.

Foto 10 – Depósito de rejeitos de Panelas. Ao fundo, mata de galeria do Rio Ribeira de Iguape.

4.2.2.1 Rejeitos

Situam-se entre a margem esquerda da estrada que acessa a unidade industrial a partir de Adrianópolis (PR) e a margem direita do Rio Ribeira de Iguape, distando cerca de 50m deste último. A planta de concentração que gerou estes rejeitos processou minério tanto da mina de Panelas quanto de outras jazidas da região, e mesmo do exterior.

Os rejeitos foram dispostos em local escavado especificamente para recebê-los, apresentando a configuração esquematizada na figura 38. A área do depósito foi calculada em 25.492m²; considerando-se uma espessura mínima de 3,5m, tem-se um volume aproximado de 89.000m³ de rejeitos.

O depósito de rejeitos foi investigado através de 9 sondagens efetuadas com um trado holandês (figura 38), com amostras coletadas a cada 20cm de profundidade. As sondagens atingiram profundidades variáveis em função do grau de compactação do material atravessado, sem que fosse possível atingir o substrato da cava em nenhuma delas.

Figura 38 – Planta esquemática do depósito de rejeitos da Mina de Panelas

Nota-se haver, na planta, 3 patamares nivelados, separados aproximadamente de 2m um do outro, aqui referidos como patamares 0, 2 e 4, respectivamente.

Baseado em evidências de campo e informações de moradores do local, a disposição dos rejeitos ocorreu, inicialmente, sob a forma de polpa, originando uma superfície na bacia nivelada com a superfície original da planície de inundação (patamar 0 na figura 38). Ocorrem microcristais de aragonita, provavelmente originados por exudação, que conferem aspecto brilhante a esta superfície. Encontraram-se também, na porção nordeste do corpo, evidências da existência de um dreno por onde provavelmente ocorria a decantação da polpa rumo ao rio Ribeira.

A colmatação da bacia ensejou a construção de diques marginais para aumento da capacidade de armazenamento. Este alteamento, promovido nas margens da bacia, chegou a atingir até 4m acima do patamar 0, originando o “patamar 4” indicado na figura 38, e permitiu a continuidade do processo de condução dos rejeitos à bacia sob a forma de polpa. Formou-se, assim, outra superfície, topograficamente 2m acima da superfície original. Designada “patamar 2”, perfaz cerca de 60% do total da área exposta do depósito, e provavelmente representou o limite da operação de transporte dos rejeitos através daquilo que podemos aqui denominar “polpoduto”. Encontram-se generalizadamente espalhados, apenas sobre esta superfície, pequenos montes de rejeito, evidências de que a descarga na bacia passou, então, a ser feita através de veículos basculantes.

A foto 11 ilustra as superfícies referidas.

Foto 11 – Depósito de rejeitos da Mina de Panelas com indicação dos patamares originados pelo sistema de disposição utilizado

As 9 sondagens realizadas no depósito têm cotas de boca e profundidades atingidas de acordo com a figura 39.

Figura 39 - Cotas de boca do furo e profundidades atingidas pelas sondagens realizadas no depósito de rejeitos de Painéis.

Tem-se, desta forma, como ponto de amostragem mais elevado neste sistema de referência de nível, as sondagens 1 e 2 (cota da boca do furo = 4) e como ponto mais baixo, a última amostra coletada na sondagem 3 (cota = -2,8m), o que perfaz uma coluna total de 4,8m de rejeitos dispostos.

Em laboratório, as amostras foram submetidas, igualmente, a secagem a 60°C e homogeneização em pilhas alongadas.

Alíquotas das amostras foram blendadas compondo uma amostra que mais se aproxime daquela que representa o depósito, também utilizando como ponderador a espessura correspondente de cada amostra; esta amostra foi encaminhada à caracterização química por Fluorescência de Raios-X e à microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS).

4.2.2.2 Escórias

As escórias originadas do processo metalúrgico foram acumuladas na forma de uma grande pilha, com volume aproximado de 200.000m³ (fotos 4 e 9). Consistem de material de coloração preta, fortemente magnético, coesão e umidade baixas, e granulometria predominantemente na fração areia.

Face à impossibilidade de se realizar sondagens através de trado manual, em função das características do material, a pilha foi amostrada com amostrador manual (pá de jardineiro) em todo seu entorno, coletando-se uma amostra de cerca de 15Kg que, tal qual as demais, foi submetida a procedimentos de homogeneização em pilhas alongadas para geração de sub-amostras.

Esta amostra foi, igualmente, encaminhada à caracterização química por FRX, e mineralógica por MEV/EDS.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

A periculosidade dos resíduos da mineração aqui contemplados será considerada à luz do disposto nas normas técnicas NBR's 10.004, 10.005 e 10.006 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1987a, b, c), que classificam os resíduos sólidos tendo em vista seu grau de periculosidade e inércia química em:

- Classe I – perigosos, aqueles que apresentam risco à saúde pública e/ou ao meio ambiente, podendo apresentar propriedades como inflamabilidade, corrosividade, reatividade ou toxicidade;
- Classe II – não inertes, aqueles que não se enquadram nas classes I e III, podendo apresentar propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água;
- Classe III – inertes, aqueles que, submetidos a um contato estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se os padrões de aspecto, cor, turbidez e sabor.

Resumidamente, a norma NBR 10004 define e estabelece classificação dos resíduos sólidos (exceto os radioativos) quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, e estabelece valores limites de toxicidade para inúmeros compostos químicos, orgânicos e inorgânicos, em várias *listas*. Qualquer composto identificado em análise química da *amostra bruta* do resíduo que ocorra em concentração superior às *listas* é considerado Classe I. A NBR 10005 estabelece procedimento de lixiviação dos resíduos, com extração em pH 5 obtido por ácido acético (HAc) na concentração 0,5N. Se a análise química do *extrato lixiviado* apresentar algum elemento em concentração superior ao estipulado em uma *lista* específica, constante da NBR 10004, o resíduo será considerado Classe I. A NBR 10006 estabelece procedimento de solubilização dos resíduos em água deionizada e confronto dos resultados químicos do extrato solubilizado também contra outra *lista* específica da NBR 10004. A NBR 10006 presta-se a classificar os resíduos em Classe II (não inertes) e Classe III (inertes) para aqueles que não foram considerados Classe I nas triagens anteriores. Qualquer substância identificada no *extrato solubilizado* em concentração superior ao listado leva o resíduo à Classe II; caso contrário, será considerado Classe III.

Diante da impossibilidade de obtenção de soluções aquosas que drenassem efetiva e exclusivamente dos depósitos de resíduos em questão, adotou-se o procedimento de submeter-se as amostras representativas, geradas para cada um dos depósitos estudados, à lixiviação definida na NBR 10005. Acredita-se que este procedimento de “lavagem” da amostra simule as condições que mais se aproximem da lixiviação imposta aos materiais terrestres pelas chuvas ligeiramente ácidas que ocorrem em condições naturais. O ácido acético, preconizado pela norma, constitui um dos ácidos orgânicos, produzidos pelas raízes das plantas, que propiciam as condições de acidez normalmente observadas em regiões de clima tropical, capazes de mobilizar uma gama variada de cátions dos solos.

As normas da ABNT em questão datam de 1987, quando o entendimento das questões ambientais no país era bastante diverso daquele hoje existente no tocante a padrões de toxicidade e potabilidade, decorrentes da presença de contaminantes no ambiente. Apresentam, pois, algumas deficiências e, no tocante aos metais pesados especificamente, tais normas são omissas quanto ao estabelecimento de valores para Mn, Ni, Cu, Zn, Co, Mo e Sb na definição de resíduos Classe I; estes elementos, sabidamente, são potenciais contaminantes ambientais. Cabe lembrar, no entanto, que estes procedimentos da ABNT são aceitos atualmente pela CETESB, órgão gestor e fiscalizador da política ambiental para o Estado de São Paulo, como elementos de informação decisivos à tomada de decisão quanto à remediação de sítios contaminados bem como à destinação de resíduos sólidos.

O procedimento de obtenção do extrato lixiviado segue as seguintes etapas:

- adição de água deionizada, na proporção em massa de 16:1 (água:resíduo), à fração da amostra em análise passante na peneira ASTM 3/8" (abertura 9,5mm);
- ajuste para pH 5,0 com HAc 0,5N, limitando-se a 4mL/g do material sólido;
- agitação com novas medições de pH a intervalos de 15 – 30 – 60 minutos, adicionando-se HAc para novo ajuste de pH, entre as leituras, sempre que necessário;
- agitação da mistura por 24 horas quando a variação entre leituras situar-se em valores inferiores a 0,5 unidade de pH;
- novo ajuste do pH, após este período de agitação, se o valor se apresentar superior a 5,2, e prolongamento da agitação por mais 4 horas, com novo reajuste de pH a cada hora se necessário;
- adição de uma quantidade m_1 de água deionizada assim calculada:

$$m_1 = 4m - m_2 \text{ onde } m = \text{massa da amostra}$$

$$m_2 = \text{massa do HAc adicionada}$$
- filtração da mistura e análise química do filtrado.

A avaliação destes resíduos foi complementada com a análise dos correspondentes extratos lixiviados quanto ao seu enquadramento à legislação estadual, dada pelo Decreto Estadual nº 8.468, de 8 de Setembro de 1976 (SÃO PAULO, 2003) e federal, dada pela Resolução CONAMA Nº 20, de 18 de junho de 1986, que dispõem sobre o descarte de efluentes líquidos para o ambiente.

4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os estudos para determinação da capacidade de adsorção das turfas *in natura* e *ativada* foram realizados por meio de experimentos em batelada para os 5 íons metálicos identificados nos extratos lixiviados dos resíduos em estudo – Pb, Cu, Zn, Cd e Mn:

- em sistemas de componente único, preparados a partir de soluções sintéticas, definindo as isotermas de adsorção para estes elementos; e
- frente a soluções preparadas com estes elementos em associação, incluindo os interferentes Ca e Mg, de acordo com as proporções obtidas nas lixívias.

4.4.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES SINTÉTICAS

Foram preparadas soluções sintéticas dos metais acima, na forma nítrica (Pb) e clorídrica (Cd, Mn, Cu e Zn), a partir de padrões Titrisol (Merck) adquiridos no mercado em ampolas de 1g do metal de interesse. As soluções estoque foram preparadas avolumando-se o conteúdo das ampolas para 1L com água deionizada, obtendo-se, daí, solução de concentração 1000mg/L. As diversas concentrações necessárias aos ensaios de adsorção foram obtidas a partir de diluições das soluções-estoque.

4.4.2 DETERMINAÇÃO DO pH ÓTIMO DE ADSORÇÃO

Como a adsorção é um fenômeno dependente do pH, impõe-se a realização de ensaios prévios em valores variados de pH, a fim de se determinar a melhor condição a ser utilizada nos ensaios posteriores com cada um dos materiais adsorventes

Foram analisados os valores de retenção de cada metal, em sua forma solúvel, em 6 faixas de pH – 2, 3, 4, 5, 6 e 6,5 –, valores inferiores ao pH de hidrólise dos metais, ou seja, quando eles não mais estão solúveis, nas respectivas concentrações (PETRONI, 1999). Foram realizados ensaios adicionais para Pb, Cd e Cu em pH's 7 e 8.

Estes ensaios foram conduzidos em batelada, em frascos de 100mL, sob agitação contínua por 8 horas em agitador orbital de eixo horizontal, que promove uma revolução do eixo maior de cada frasco segundo um plano vertical. Os frascos são acondicionados em pranchas de isopor de alta resistência, encaixadas numa caixa de madeira com capacidade para 14 frascos (foto 12 e 13).

Foto 12 – Caixa de madeira utilizada para acondicionar os frascos, ao lado do agitador

Foto 13 – Agitador em funcionamento

O adsorvente foi utilizado na proporção de 4 gramas por litro de solução; as etapas seguintes consistiram de filtração da mistura em filtros de papel de filtração lenta (abertura 2,0 μ m) e, posteriormente, em membranas millipore de 0,45 μ m, com auxílio de vácuo.

O ajuste de pH das soluções foi feito com soluções diluídas de ácido clorídrico e hidróxido de sódio e a análise química dos filtrados por Espectrometria de Absorção Atômica - AAS.

4.4.3 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO

O tempo de equilíbrio, intervalo de tempo necessário para se atingir a condição em que as velocidades de adsorção e dessorção se igualam, poderia ser também objeto de ensaios cinéticos para sua determinação que, igualmente, seria feita para cada metal individualmente, utilizando-se uma solução de concentração pré-estabelecida, turfa na dosagem de 4g/L, e intervalos de tempo variáveis (normalmente, 1-3-5-10-30-60-120-180-240-480 minutos).

Há, no entanto, unanimidade entre diversos pesquisadores que a adsorção de metais bivalentes por turfas é um fenômeno quase que instantâneo e que o tempo para se atingir o equilíbrio situa-se na faixa entre 2 a 3 horas de contato, sob agitação (POOTS, McKAY e HEALY, 1976; HO e McKAY, 2000; HO, NG e McKAY, 2001; HO, PORTER e McKAY, 2002). Isto posto, optou-se por descartar esta etapa analítica, assumindo-se como 8 horas o tempo de contato a ser utilizado, com razoável excesso relativamente ao apontado em literatura para se atingir o equilíbrio nos ensaios.

4.4.4 CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Estes ensaios também foram realizados em bateladas (em frascos de 100mL sob 8 horas de agitação constante), em condições de pH definidas na etapa anterior, temperatura constante, e quantidades de turfa de 4g/L; foram preparadas, a partir das soluções estoque, soluções em 12 concentrações diferentes para cada metal estudado. Os filtrados de cada um destes experimentos foram analisados por AAS, sendo a quantidade adsorvida na turfa (mg de cátion adsorvido por g de turfa) calculada por diferença entre a concentração inicial do metal em solução e a concentração de equilíbrio.

4.4.5 ENSAIOS COM INTERFERENTES

Conforme anteriormente reportado, a presença de vários metais na solução promove uma competição pelos sítios de adsorção da turfa. Os efluentes líquidos provenientes dos resíduos em estudo, adicionalmente aos compostos reconhecidamente tóxicos diagnosticados, apresentam em grande quantidade os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , oriundos dos metadolomitos regionais que encerram as mineralizações sulfetadas da região. Desta forma, na intenção de se diagnosticar sua possível interferência no processo, realizaram-se ensaios de adsorção dos metais chumbo e zinco, separadamente e em concentrações pré definidas, na presença de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em concentrações variadas, incluindo aquelas que foram efetivamente observadas nas lixívias. Estes elementos foram utilizados sob a forma de soluções de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,01mol/L e $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,05mol/L.

4.4.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM AS LIXÍVIAS OBTIDAS

Uma vez conhecido o ponto de saturação da turfa para cada metal tomado individualmente, sua possível adequação a um processo de remediação foi avaliada através de testes com soluções preparadas de modo a reproduzir as concentrações obtidas nas lixívias pelos procedimentos das normas da ABNT. A adequação da turfa ao tratamento dos efluentes foi avaliada através da submissão destes a etapas sucessivas de contato com o adsorvente. Foram realizados 5 ciclos de contato para avaliar se esta quantidade de procedimentos seria suficiente para atingir os níveis para descarte estipulados pela legislação ambiental em vigor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 *TURFEIRA EUGÊNIO DE MELO*

Apresenta-se, na figura 40, a planta da turfeira com indicação das sondagens executadas e seções geológicas construídas a partir delas.

Os perfis das sondagens realizadas no depósito são apresentados nas figuras 41 a 47, separados conforme a seção transversal construída, contendo a descrição dos materiais atravessados e resultados analíticos dos teores de cinzas.

Figura 40 - Planta da turfeira com indicação das sondagens e seções geológicas

SEÇÃO AA'

Figura 41 – Sondagens constituintes da seção AA' da fig. 40

SEÇÃO BB'

Figura 42 – Sondagens constituintes da seção BB' da fig. 40

Figura 43 - Sondagens constituintes da seção CC' da fig. 40

SEÇÃO CC'

Figura 44 – Sondagens constituintes da seção CC' da fig. 40

SEÇÃO DD'

Figura 45 – Sondagens constituintes da seção DD' da fig. 40

SEÇÃO DD'

Figura 46 – Sondagens constituintes da seção DD' da fig. 40

SEÇÃO EE'

Figura 47 – Sondagens constituintes da seção EE' da fig. 40

Para melhor visualizar o comportamento do minério na jazida, as figuras 48 a 52 exibem as seções construídas a partir dos logs das sondagens. A legenda apresentada na figura 48 é válida para as demais. A figura 53 apresenta uma seção transversal às seções de AA' a EE'.

Figura 48 – Seção geológica AA'

Figura 49 – Seção geológica BB'

Figura 50 – Seção geológica CC'

Figura 51 – Seção geológica DD'

Figura 52 – Seção geológica EE'

Figura 53 – Seção geológica transversal às seções de AA' a EE'

O campo 1 (C1) da turfeira é aquele que apresenta condições mais próximas à situação original do terreno: ali a exploração processou-se apenas de modo incipiente, de forma que o nível topográfico encontra-se bastante próximo (cerca de 0,5m abaixo) ao do terreno vizinho situado à margem esquerda do rio Tatetuba (foto 6). Este campo encontrava-se cerca de 0,8m sobrelevado em relação ao nível de extração dos campos vizinhos (datum zero nas seções das figuras 48 a 53), na ocasião da realização das sondagens.

Isto posto, a análise dos perfis revela que a jazida apresenta espessuras menores de minério em sua porção mais oriental, como observado nas seções AA' e BB', numa possível indicação de borda da bacia orgânica. Corroborando este fato, o *bedrock*, representado por argilas orgânicas de coloração variando do preto ao cinza claro, arenosas ou não, sobrepostas a areias fluviais, também se encontra mais superficial nesta porção da jazida. A turfa que ocorre mais à superfície é um material de coloração predominantemente escura (marrom a preta) à qual atribuiu-se a designação de campo “fibrosa”, segundo as classificações previamente apresentadas. Sotopõe-se-lhe, via de regra, uma turfa argilosa de coloração mais escura, raramente apresentando fibras preservadas, que pode ser classificada como hêmica a sáprica. A foto 14 apresenta aspectos das litologias atravessadas pelas sondagens efetuadas com o amostrador “pistão”.

Foto 14 - Testemunho exibindo a gradação turfa (cor escura) para argila. Testemunho obtido de amostrador do tipo “pistão”

Ocorre uma mancha de material arenoso na porção central do depósito (figuras 40 e 50). A falta de continuidade lateral exclui a possibilidade de tratar-se de possível estrutura de avulsão do canal principal. As possíveis explicações acerca de seu posicionamento recaem, assim, sobre constituir um pequeno alto estrutural, originado anteriormente à sedimentação orgânica, ou ter sido alçada àquela posição através de falhamentos pós-deposicionais. Esta última interpretação é apresentada nas seções geológicas das figuras 50 e 53, embora ambas interpretações sejam possíveis. Esta movimentação encontra suporte em atividade neotectônica descrita por Hiruma (1999, apud RICCOMINI e ASSUNÇÃO, 1999) que identificou, na região, falhas normais E-W, reversas N-S, além de conspícuas famílias de juntas de cisalhamento orientadas ENE e WNW, indicando compressão E-W, afetando colúvios, aluviões e depósitos ricos em matéria orgânica datados de 3410 anos. Independentemente dos aspectos

genéticos, esta estrutura encontra-se adjacente ao depocentro da bacia orgânica, localizado ao longo da seção CC' (figura 40). A foto 15 ilustra afloramento da mancha arenosa.

Foto 15 – Afloramento de mancha arenosa em meio à sedimentação orgânica

A porção mais setentrional do módulo em exploração, representada pelas seções DD' e parte de CC' e EE', constitui região onde a sedimentação se processou aparentemente de forma mais homogênea no depósito, não se observando perturbações de natureza tectônica.

Constitui, também, a julgar pelos teores de cinzas obtidos das amostras, a porção do módulo em exploração que recebeu o menor aporte de clásticos inorgânicos, conforme destacado na figura 40. Relativamente a este aspecto, é a porção oriental do módulo (mais distal em relação ao canal principal), representada pelas sondagens das seções AA' e BB', a que apresenta maior contribuição de terrígenos durante a sedimentação orgânica, indício que este aporte pode ter sido mais significativo a partir das terras mais altas adjacentes que das inundações provenientes do canal principal.

5.1.1 AMOSTRA REPRESENTATIVA

A amostra a ser utilizada nos ensaios de adsorção constitui amostra média de uma porção do depósito, tendo sido gerada por blendagem de sub-amostras provenientes das sondagens utilizando como ponderador a espessura de cada uma. A amostra, assim constituída, representa a camada superficial da turfeira naquele nível topográfico da extração por englobar características dos litotipos presentes na jazida que se sucedem tanto vertical quanto horizontalmente, características estas presentes nos diversos produtos comercializados pela empresa detentora dos direitos minerários. É admissível pressupor-se que, quando o nível da lavra se situar 0,5m abaixo do atual, por exemplo, as características gerais do futuro material a ser extraído, embora variáveis ao longo dos campos de extração, assemelhem-se às atuais na sua totalidade.

Assim, do quadro final definido pelas sondagens e seções correspondentes, vislumbra-se ser a porção mais ocidental da jazida aquela que apresenta turfas de melhor qualidade, a julgar os resultados analíticos dos teores de cinzas obtidos para as amostras, e, também, maior quantidade, em vista às espessuras observadas nas seções CC', DD' e EE'. Limitou-se, pois, a composição da amostra aos primeiros 2,5m dos furos que constituem estas seções (exceto P3-C1 e P3-C9), ou seja, à camada de turfa diretamente sobreposta a turfas argilosas – aquelas com teor de cinzas superior a 25%. Esta porção da jazida perfaz aproximadamente 40% do módulo de extração de 50ha, englobando, e em parte excedendo, a área destacada na figura 40 como de ocorrência de turfas com teor de cinzas < 20%.

A exclusão das sondagens efetuadas na região que contém os campos 1 a 33 justifica-se pelo fato desta porção da jazida encontrar-se em franco estágio de exaustão, conforme se deduz das espessuras observadas nas seções das figuras 48 e 49, devendo a lavra, aí, ser abandonada brevemente.

Previamente à composição da amostra representativa, as sub-amostras foram submetidas a secagem a 60°C até peso constante, destorroamento e quarteamento; alíquotas foram submetidas a ensaios de queima para determinação do teor de cinzas.

A geração de uma amostra representativa constitui um dos objetivos do presente trabalho, de forma a distingui-lo de procedimentos adotados em outros estudos envolvendo caracterização tecnológica de turfas, que normalmente empregam amostras de alto grau de pureza, nem sempre passíveis reprodução através de lavra seletiva na jazida de origem. O método de lavra adotado (*“harvesting”*) extrai a turfa por camadas horizontais ao longo de determinado setor do corpo, não havendo possibilidade de se extrair minério de porções situadas a profundidades maiores que aquela em exploração num dado momento sob risco de se provocar inundação local e comprometimento da operação. A lavra através desta “raspagem” da superfície promove a exaustão da jazida de modo vertical e uniforme.

A amostra assim obtida apresentou a seguinte caracterização:

- A. grau de humificação** = entre 4 e 5 na escala de von Post
- B. teor de cinzas** = $18,31 \pm 0,13\%$ (média de 3 determinações)
- C. pH (CaCl₂)** = 3,8
- D. Carbono orgânico** = 176 g/kg
- E. CTC** = 348,9 mmolc/kg

Estas determinações revelam que a amostra, embora apresente boa quantidade de resquícios fibrosos da vegetação de origem, conforme apontado nas descrições de campo e logs das sondagens (figuras 43 a 47), foi enquadrada como sendo do tipo hêmico na classificação de von Post, refletindo os comentários de Lenz (1984) acerca da adequação desta classificação às turfas geradas em regiões de clima tropical, ou seja, a amostra possui uma porção fibrosa mais resistente à decomposição microorgânica e uma fina fração coloidal de coloração negra que flui entre os dedos no teste de *squeezing*. O pH em CaCl₂ apresenta valor compatível ao ambiente geológico de turfas em estágio de decomposição não muito avançado. Os valores obtidos para Carbono orgânico e CTC podem ser considerados baixos quando comparado àqueles fornecidos em outros estudos (COUILLARD, 1994; D'ÁVILA et al., 1992) o que pode ser creditado ao elevado teor de cinzas da amostra.

F. análise química da fração inorgânica

A tabela 2 exibe os dados químicos das cinzas da amostra, obtidos por FRX.

Tabela 2 – Análise química da fração inorgânica da amostra de turfa

Elemento	%	Elemento	%
SiO₂	55,5	ZrO₂	0,03
Al₂O₃	29,6	Br	0,03
Fe₂O₃	5,98	Cr₂O₃	tr
SO₃	4,33	MnO	tr
TiO₂	2,14	CuO	tr
P₂O₅	0,92	ZnO	tr
K₂O	0,86	Rb₂O	tr
CaO	0,48	SrO	tr
MgO	0,17	PbO	tr
Cl	0,15	Y₂O₃	tr

Notas.: 1) tr = traços (menor que 0,01%)
2) PF = perda ao fogo a 1050°C = 81,5%

Observa-se que os óxidos SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ perfazem mais de 90% das cinzas da amostra, denotando origem a partir das rochas granito gnáissicas do embasamento cristalino que circunda a bacia.

Foram identificados traços dos elementos Pb, Cu, Zn e Mn que, pela resolução do método analítico empregado, estão presentes em proporção menor que 0,01%. Estes teores são muito pouco significativos para o ambiente geológico de formação das turfas. Metais tóxicos como Pb e Hg encontram possibilidade de se acumularem em áreas estuarinas e regiões costeiras, principais ambientes formadores de turfeiras, que podem vir a constituir, assim, locais acumuladores de metais de transição: DISSANAYAKE & WEERASOORIYA (1981), por exemplo, relatam a existência de duas turfeiras naturalmente enriquecidas em cobre no Canadá. Pressupõe-se, assim, que a drenagem que atravessa a turfeira de Eugênio de Melo (que sabidamente recebe efluentes industriais, principalmente da indústria automobilística), se eventualmente estiver contaminada por metais pesados, não compromete a porção da jazida que forneceu a amostra em estudo.

A possibilidade destas concentrações comprometerem as interpretações dos estudos de adsorção que envolvem estes metais foi analisada submetendo-se a amostra de turfa ao procedimento de agitação adotado a partir de aberturas com água deionizada e com solução de HCl 1,0 mol/L, mesma concentração utilizada no pré-tratamento para obtenção da amostra ativada. Os dados analíticos, também por AAS, dos filtrados resultantes constam da tabela 3.

Tabela 3 – Aberturas promovidas na amostra de turfa com água deionizada e com HCl 1,0 mol/L (valores em mg/L)

	Pb	Cu	Zn	Cd	Mn
Água deionizada	< 0,10	< 0,02	< 0,02	< 0,001	< 0,02
HCl 1,0 mol/L	0,47	0,14	0,44	< 0,01	1,99

Os resultados demonstram que a abertura por água não tem efeito significativo na solubilização destes metais da turfa; embora envolvendo também pequenos valores, a solubilização é apenas algo mais pronunciada pela abertura ácida, corroborando a observação acima acerca da possível contaminação da turfeira em foco. Destaca-se apenas o valor obtido para o manganês, que, desta forma, foi descontado das concentrações de equilíbrio obtidas nos filtrados dos ensaios de adsorção envolvendo a variedade *in natura* da turfa.

Apresenta-se, a seguir, dados da caracterização a que foram submetidas as duas variedades da turfa em estudo: *in natura* e *ativada*.

G. Análise Granulométrica:

A tabela 4 exhibe os resultados obtidos para peneiramento a seco das amostras após moagem e classificação abaixo de 0,500mm (malha ASTM 35).

Tabela 4 – Análises granulométricas das turfás *in natura* e *ativada*

Malha ASTM	abertura (mm)	Granulometria Wentworth	Turfa <i>in natura</i>		Turfa Ativada	
			% retida	% retida acumulada	% retida	% retida acumulada
42	0,350	areia média	25,88	25,88	8,88	8,88
60	0,250	areia média	10,45	36,32	9,24	18,12
80	0,177	areia fina	8,45	44,78	8,45	26,57
120	0,125	areia fina	10,70	55,48	16,42	42,99
170	0,090	areia muito fina	9,58	65,06	23,14	66,12
230	0,063	areia muito fina	2,56	67,62	20,56	86,68
< 230	< 0,063	silte / argila	32,38	100,00	13,32	100,00

Estes dados podem ser graficamente visualizados na figura 54.

Figura 54 - Curvas granulométricas para as amostras de turfa

Estes resultados revelam que o processo de moagem agiu de forma diferenciada nas amostras, com a variedade *in natura* apresentando perfil um pouco mais grosseiro que a *ativada* (cerca de 36,32% em peso contra apenas 18,12% na fração areia média), ao passo que, em frações mais finas, como entre 0,125mm e 0,063mm (areia muito fina), tem-se 43,69% em peso da amostra ativada contra 12,14% da variedade *in natura*.

H. massa específica aparente

A tabela 5 traz os resultados obtidos para massa específica aparente (MEA) das amostras em seus estados aqui estudados.

Tabela 5 – Massa específica aparente das amostras de turfa (valores em g/cm³)

Após secagem	Após secagem e moagem	Após secagem, ativação com HCl e moagem
0,80	0,69	0,61

O valor obtido para massa específica aparente da amostra após a secagem, homogeneização e separação de alíquotas foi de 0,80g/cm³.

Após submissão das amostras ao tratamento prévio de moagem (amostra *in natura*) e acidificação seguida de moagem (amostra *ativada*), os valores obtidos foram, respectivamente, de 0,69g/cm³ e 0,61g/cm³. A diminuição dos valores certamente implica que a moagem gerou maior volume de poros nas amostras e, de modo mais pronunciado, na variedade *ativada*. Em vista ao tratamento prévio para desagregação das amostras, os valores obtidos foram bastante elevados quando comparados a outros

estudos: as variedades fibrosas das turfas de *Sphagnum* apresentam massa específica aparente de até $0,085\text{g/cm}^3$ (D'HENNEZEL e COUPAL, 1972). Petroni (2004) obteve valores de $0,352\text{g/cm}^3$ para a variedade comercial FE (fibrosa extra), proveniente da turfeira de Balneário Arroio do Silva.

I. Microscopia Eletrônica de Varredura

Ambas amostras de turfa, tanto *in natura* quanto *ativada*, foram analisadas ao MEV/EDS com o intuito de se averiguar contrastes morfológicos dos seus constituintes bem como a eventual presença de metais pesados nos espectros obtidos.

As fotos 16 e 17 exibem aspectos das amostras com pequenos aumentos, podendo-se notar a heterogeneidade granulométrica dos constituintes, além de baixo grau de esfericidade e arredondamento. Não se reconhecem vestígios da vegetação que originou a turfa.

Foto 16 – Turfa *in natura*; aumento 100x

Foto 17 – Turfa ativada; aumento 100x

Os fragmentos focalizados nas fotos 18 e 19, com aumentos de 500 e 650x respectivamente, denotam os efeitos do ataque ácido na amostra *ativada*, cuja superfície apresenta-se esfoliada, com claros indícios da agressão promovida pelo tratamento e, de modo sugestivo, porosidade superior à da amostra *in natura*, corroborando o menor valor obtido para massa específica aparente para a variedade *ativada* do material em estudo.

As fotos 20 e 21 exibem as amostras em aumentos maiores, da ordem de 1000x, destacando-se a presença de uma espícula de espongiário na amostra *in natura*; o espectro EDS desta espícula acusou Si e O como componentes exclusivos.

As fotos 22 e 23 apresentam as amostras sob grandes aumentos; notam-se contrastes marcantes entre ambos materiais, observando-se que a amostra *ativada* apresenta sua superfície aparentemente mais “limpa”, com menos rugosidades e imperfeições, sugerindo que o pré-tratamento ácido pode agir de modo a lixiviar certos constituintes da amostra.

Foto 18 – Turfa in natura; aumento 500x

Foto 19 – Turfa ativada; aumento 650x

Foto 20 – Turfa in natura; aumento 1200x

Foto 21 – Turfa ativada; aumento 1000x

Foto 22 – Turfa in natura; aumento 4000x

Foto 23 – Turfa ativada; aumento 3000x

As figuras 55 e 56 apresentam, respectivamente, os espectros EDS das amostras de turfa *in natura* e *ativada*. A presença de Si, Al e O é comum para ambos espectros, que se revelam praticamente

idênticos, exceto quanto à ausência do Fe na amostra ativada, fruto da lixiviação imposta pelo tratamento. Nenhum metal pesado foi identificado nos espectros obtidos, corroborando os dados químicos obtidos da análise das cinzas por FRX.

Figura 55 – Espectro EDS para a turfa in natura

Figura 56 – Espectro EDS para a turfa ativada

5.2 MINAS DO VALE DO RIBEIRA

5.2.1 MINA DO ROCHA

Apresentam-se, a seguir, os resultados do estudo promovido no depósito escolhido para avaliação da possibilidade de liberação de elementos tóxicos ao ambiente. Este estudo envolveu análises químicas em lixívia coletadas no pé do depósito, no extrato solubilizado de uma amostra que serve de substrato às lixívia, e caracterização química, mineralógica e granulométrica de 11 amostras de sondagem a trado efetuada numa das pilhas de rejeito existente às margens do Ribeirão do Rocha.

5.2.1.1 Lixívias

As tabelas 6 e 7 apresentam os resultados químicos obtidos, respectivamente para ânions e cátions, para as amostras líquidas MR-L1 e MR-L2 (lixívias coletadas às faldas do depósito de rejeitos) e MR-L3, resultante da solubilização imposta à amostra do sedimento argiloso, substrato das lixívias MR-L1 e MR-L2, erodido do depósito, bem como os limites preconizados em legislação estadual de descarte de efluentes líquidos para o ambiente – Decreto nº 8468, de 08/9/1976 (SÃO PAULO, 2003). Os valores limites deste decreto para os metais aqui considerados são idênticos aos constantes em legislação federal (Artigo 21 da Resolução CONAMA nº 20, de 18/6/86), exceto para o cromo, em que esta última faz distinção para as variedades trivalentes (máx 2,0mg/L Cr³⁺) e hexavalente (máx 0,5mg/L Cr⁶⁺).

Tabela 6 – Resultados químicos para ânions – amostras líquidas provenientes da pilha de rejeitos – Mina do Rocha (valores em mg/L)

Ânion	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
MR-L1	1,35	0,46	0,006	0,11	0,009	106,64
MR-L2	0,78	1,55	0,015	0,07	0,011	71,87
MR-L3	1,87	1,13	0,005	0,11	0,04	350,13

Tabela 7 – Resultados químicos para cátions – amostras líquidas provenientes da pilha de rejeitos – Mina do Rocha (valores em mg/L)

Cátion	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{total}	Mn ²⁺	Al ³⁺	Ba ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
MR-L1	0,2	2,2	44,15	12,65	0,05	0,02	<0,05	0,06	0,22	0,03	0,05
MR-L2	4,2	1,7	61,15	19,80	0,03	0,02	<0,05	0,06	0,10	0,02	0,06
MR-L3	1,5	2,9	109,8	35,30	0,10	0,18	0,13	0,08	0,16	0,05	0,08
D-8468						1,0		5,0	0,5	1,0	5,0

Nota: D-8468: Decreto nº 8468, de 08/9/1976

Em vista à legislação ambiental atualmente em vigor, os teores obtidos enquadram as soluções analisadas como passíveis de lançamento em corpos d'água classe II (caso do rio Ribeira e afluentes), inclusive quanto ao teor de Pb, principal contaminante das drenagens da região. Entretanto, os dados acima indicam que a abertura promovida na amostra MR-L3 denota possibilidade de liberação em grande quantidade, a partir dos rejeitos, da maioria, se não da totalidade, dos cátions e ânions presentes nas soluções consideradas como “lixívia” da pilha, num claro indício de que o sistema tem atividade química frente às chuvas incidentes na região. Os teores obtidos só não foram maiores em função do pH (7,52), ligeiramente alcalino, registrado para a solução obtida desta abertura. Ressalte-se, também, que os teores determinados para as amostras consideradas “lixívia” certamente apresentam-se diluídos em função de contribuição de águas pluviais.

Dentre os ânions presentes, o íon SO₄²⁻ é o que ocorre em quantidade mais significativa, fato indicativo de que os sulfetos primários alteram-se a sulfatos que, por sua vez, são solubilizados pela ação de águas de chuva. Entre os cátions, Ca²⁺ e Mg²⁺ ocupam posição de destaque entre os mais

solúveis, num evidente indício de que os carbonatos encontram-se em processo preferencial de solubilização.

Avalia-se que o prosseguimento deste processo poderá conduzir a alterações nas condições físico-químicas existentes no interior do depósito. Visando investigar a possibilidade de remanejamento e eventual liberação dos metais pesados presentes nos rejeitos, promoveu-se uma caracterização química, mineralógica e granulométrica das amostras da sondagem na expectativa de se entender a evolução pedogeoquímica deste depósito, ou seja, as possíveis transformações e neoformações minerais possíveis num perfil do depósito, bem como a mobilidade geoquímica dos elementos presentes e sua eventual liberação para o ambiente. Este estudo foi conduzido sob a ótica de serem as amostras provenientes de protominério carbonático: portanto, a mobilidade de seus constituintes deve apresentar comportamento condizente com o condicionamento conferido ao meio pela degradação dos carbonatos.

5.2.1.2 O depósito de rejeitos

5.2.1.2.1 DADOS GRANULOMÉTRICOS

A tabela 8 apresenta os resultados granulométricos obtidos das 11 amostras que compõem a sondagem realizada no depósito de rejeitos. Observa-se que o material da pilha é constituído basicamente pela fração silte (média das amostras de $69,22\% \pm 6,53$), e que as frações areia e argila têm participação aproximadamente igual (areia: $15,06\% \pm 3,72$; argila: $15,72\% \pm 4,96$).

Tabela 8 – Distribuição granulométrica das amostras dos rejeitos, Mina do Rocha

Amostra	Profundidade	Areia	Silte	Argila
R-1	0,00-0,60m	22,56	61,22	16,22
R-2	0,60-0,90m	16,53	68,94	14,53
R-3	0,90-1,20m	12,15	84,59	3,26
R-4	1,20-1,50m	8,61	78,92	12,48
R-5	1,50-1,80m	19,75	68,82	11,44
R-6	1,80-2,10m	11,64	68,55	19,81
R-7	2,10-2,40m	14,75	66,11	19,14
R-8	2,40-2,60m	12,74	69,56	17,69
R-9	2,60-2,90m	14,10	65,65	20,25
R-10	2,90-3,10m	16,17	62,57	21,25
R-11	3,10-3,40m	16,66	66,48	16,85
	MÉDIA	15,06	69,22	15,72
	DP	3,72	6,53	4,96

A tabela 9 apresenta a distribuição granulométrica da amostra representativa desta sondagem, composta por um *blend* de todas as amostras do intervalo atravessado; os dados desta amostra média também confirmam a maior participação da fração siltica no perfil granulométrico do material.

Tabela 9 - Distribuição granulométrica da amostra representativa dos rejeitos, Mina do Rocha

malha ASTM	abertura (mm)	Classificação (Wentworth)	% retida simples	% retida acumulada
18	1,000	areia muito grossa	0,00	0,00
25	0,710	areia grossa	0,06	0,06
35	0,500	areia grossa	0,16	0,22
45	0,350	areia média	0,51	0,72
60	0,250	areia média	1,13	1,85
80	0,177	areia fina	3,13	4,98
120	0,125	areia fina	1,60	6,58
170	0,088	areia muito fina	4,53	11,11
230	0,062	areia muito fina	3,95	15,06
	0,031	silte grosso	20,34	35,40
	0,016	silte médio	23,70	59,09
	0,008	silte fino	15,80	74,89
	0,004	silte muito fino	9,38	84,28
	0,001	argila	15,72	100,00

A figura 57 exhibe graficamente os dados da tabela 9.

Figura 57 – Curvas granulométricas do rejeito – Mina do Rocha

As amostras do perfil em análise apresentam comportamento granulométrico diferente em função da profundidade, definindo um nível distinto situado entre as profundidades de 1,0-1,5m: nota-se um pronunciado aumento da fração siltica até este setor e, contrariamente, areia e argila diminuem sua

participação até esta profundidade; a partir daí o comportamento é oscilante até a base da pilha. Nota-se, também, que as frações silte e argila apresentam tendência inversamente proporcional ao longo de todo perfil. Estas observações são melhor visualizadas na forma gráfica, conforme exibido na figura 58.

Figura 58 – Distribuição granulométrica das amostras da sondagem – Mina do Rocha

5.2.1.2.2 DADOS MINERALÓGICOS

Os aspectos mineralógicos foram considerados separadamente para as frações granulométricas areia e argila. A fração silte, embora a mais representativa dos resíduos em estudo, não foi analisada por nenhum dos métodos de identificação utilizados para as outras duas frações, exceto um ataque com HCl para verificação da presença de carbonatos nesta fração. Em vista aos processos de cominuição sofridos na planta de concentração para liberação do minério abaixo da malha 100#, é bastante plausível supor-se que os constituintes presentes nesta fração representem os mesmos da fração imediatamente mais grosseira.

A) Fração Areia

A mineralogia da fração areia, expressa na tabela 10, mostra notável predominância de calcita e dolomita, seguidos de quartzo. Juntos, carbonatos e quartzo perfazem mais de 98% das amostras. Hidróxidos de ferro, sulfetos, feldspatos, torrões de argila, sulfetos oxidados, mica, óxidos e outros materiais representam os demais constituintes.

Tabela 10 – Mineralogia da fração areia – Pilha de rejeitos – Mina do Rocha (valores expressos em % de volume)

Amostra	Carbonatos	Feldspato	Feldspato alterado	hidróx. Ferro	Torrão de argila	Material amarelado/alaranjado	min. oxidado preto não magnético	Quartzo	sulfetos oxidados	Sulfetos
R-1	73,0	0,0	0,0	1,3	0,4	0,2	0,0	25,0	0,0	0,2
R-2	78,8	0,0	0,0	0,9	0,0	0,2	0,0	20,0	0,0	0,1
R-3	79,0	0,2	0,0	0,3	0,0	0,2	0,0	20,0	0,2	0,0
R-4	89,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,1	0,4	0,4
R-5	92,0	0,2	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	7,5	0,0	0,0
R-6	94,5	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	5,0	0,0	0,1
R-7	91,2	0,0	0,1	0,5	0,0	0,5	0,0	7,5	0,2	0,1
R-8	86,0	0,0	0,1	0,2	0,0	1,0	0,0	12,5	0,2	0,1
R-9	96,1	0,0	0,0	0,3	0,0	0,1	0,1	3,0	0,2	0,1
R-10	91,2	0,0	0,0	0,2	0,0	0,5	0,2	7,5	0,0	0,4
R-11	86,3	0,0	0,0	0,3	0,0	0,5	0,0	12,5	0,0	0,3

Fruto do volume que representam, quartzo e carbonatos ocorrem em proporção inversa e notavelmente simétrica, conforme se pode observar na figura 59A, sendo os maiores merecedores de atenção na análise das variações relativas dos constituintes ao longo do perfil em análise. Compreende-se que a lixiviação imposta aos rejeitos afeta os carbonatos principalmente nos dois primeiros metros superficiais do perfil: observa-se um aumento do seu teor relativo com o aumento da profundidade, com a conseqüente concentração de quartzo à superfície.

Figura 59 – Variação, com a profundidade, dos teores de quartzo e carbonatos (A), e sulfetos e hidróxidos de ferro (B) – depósito de rejeitos – Mina do Rocha (fração areia)

Tal qual para o quartzo, os hidróxidos de ferro encontram-se melhor representados no topo do depósito, como possível reflexo da maior resistência que estes compostos conseguem opor aos processos intempéricos normalmente mais intensos nesta região.

Os hidróxidos de ferro resultam da degradação mineral dos sulfetos (pirita, calcopirita) que, ao menos para a porção superficial do perfil, ocorre concomitantemente à lixiviação dos carbonatos. Sob esta ótica, à máxima concentração de sulfetos, observada a 1,35m de profundidade, corresponde ausência total de hidróxidos de ferro (figura 59B). Após caírem a zero a 1,65m, nota-se tendência de aumento dos sulfetos até a base do depósito numa possível indicação de condições menos propícias à sua degradação nesta região.

Tentou-se, sem êxito, caracterizar os minerais amarelado/alaranjado secundários desta fração, presentes em quantidade significativa a 2,5m de profundidade, através de separação e concentração manuais, por catação, para posterior submissão à Difractometria de Raios X (DRX): o difratograma revelou apenas material amorfo, resultado que possivelmente reflete concentração insuficiente para a detecção do aparelho ou, então, a ausência de cristalinidade deste material.

Os demais constituintes apresentam comportamento oscilante ao longo de todo o perfil.

B) Fração Argila

A fração argila, analisada por DRX, acusou tão somente a presença de carbonatos. Promoveu-se, em consequência, a eliminação destes compostos por ataque brando com HCl a frio, por 16 horas e posterior lavagem com água deionizada e centrifugação. O material centrifugado foi submetido à DRX novamente, utilizando-se dos procedimentos habituais para determinação de argilominerais, ou seja, amostras orientada, glicolada e calcinada.

Identificaram-se argilominerais do grupo da esmectita, caulinita e illita, nas proporções apresentadas na tabela 11, determinadas pela área do pico medida no difratograma com o auxílio de planímetro.

Tabela 11 – Proporção relativa entre argilominerais da fração argila – amostras de sondagem, pilha de resíduos, Mina do Rocha.

Amostra	esmectita (%)	illita (%)	caulinita (%)
R-1	75	5-10	15-20
R-2	75-80	5-10	15
R-3	80	5-10	10-15
R-4	80-85	5	10-15
R-5	70-75	10	15-20
R-6	75	5-10	15-20
R-7	80-85	5	15-20
R-8	75-80	5-10	15
R-9	80	5-10	15-20
R-10	75-80	5-10	15
R-11	70	10-15	15-20

Deve-se ressaltar a possibilidade de algum desvio na frequência relativa observada entre as espécies identificadas em função de possível destruição, pelo ataque ácido, do reticulado cristalino dos argilominerais, especialmente aqueles do grupo da esmectita (SANTOS, 1975). Entretanto, os picos identificadores destes argilominerais nos difratogramas apresentam-se bastante nítidos e anormalmente agudizados, morfologia fortemente indicativa de alto grau de cristalinidade. Esmectitas presentes em rochas sedimentares normalmente apresentam baixo grau de cristalinidade pois seu retículo é pouco resistente a transporte. A forte cristalinidade observada nas esmectitas presentes na fração argila da pilha de rejeitos é, pois, um evidente indício de *neoformação*.

Nota-se predomínio de esmectitas entre os argilominerais detectados, apresentando concentrações maiores em dois segmentos da pilha: entre 1,0-1,3m e entre 2,0-2,5m. As esmectitas resultam da degradação mineral por intemperismo químico associado à incompetência do meio em transportar sílica e álcalis, principalmente Ca e Mg. Illita e caulinita apresentam distribuição notavelmente semelhante ao longo de toda a coluna amostrada além de inversa e simetricamente proporcional à distribuição da esmectita, conforme se pode visualizar na figura 60.

Figura 60 – Proporção relativa entre os argilominerais da fração argila – pilha de resíduos, Mina do Rocha

5.2.1.2.3 DADOS QUÍMICOS

A tabela 12 reproduz os resultados químicos por FRX obtidos para as amostras; a média foi obtida ponderando-se os valores individuais com a espessura de cada amostra.

Tabela 12 - Análises químicas totais (FRX), amostras de sondagem – Mina do Rocha

Amostra	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10	R-11	Média
MgO	17,00	15,80	15,20	15,80	17,20	16,90	15,80	16,90	17,40	17,30	17,50	16,62
SiO₂	18,60	16,40	17,90	15,40	13,50	13,30	19,60	15,90	13,90	14,90	13,90	16,03
CaO	25,20	25,60	23,70	25,00	27,10	26,50	24,10	25,90	26,90	26,20	27,50	25,72
Al₂O₃	2,02	2,34	2,03	2,19	2,32	2,04	2,41	2,35	2,39	2,28	2,11	2,20
K₂O	0,77	0,92	0,84	0,93	0,81	0,86	0,83	0,83	0,80	0,84	0,79	0,83
Fe₂O₃	1,92	2,29	1,92	2,21	1,78	1,71	1,77	1,96	1,80	1,65	1,61	1,88
PbO	1,19	1,77	1,56	1,95	0,61	0,53	1,07	0,99	0,74	0,41	0,34	1,05
P₂O₅	0,07	0,06	0,06	0,06	0,08	0,06	0,07	0,07	0,06	0,08	0,11	0,07
SO₃	0,28	0,52	1,18	0,72	0,24	0,23	0,27	0,24	0,22	0,17	0,28	0,40
TiO₂	0,09	0,10	0,09	0,10	0,12	0,10	0,09	0,08	0,09	0,11	0,12	0,10
Cr₂O₃	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
MnO	0,14	0,12	0,12	0,13	0,16	0,16	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,14
CuO	0,06	0,10	0,07	0,11	0,03	0,02	0,06	0,05	0,04	0,02	0,02	0,05
ZnO	0,06	0,08	0,06	0,07	0,04	0,04	0,06	0,05	0,04	0,05	0,04	0,05
BaO	0,05	0,07	0,07	0,08	0,07	0,05	0,05	0,06	0,03	0,06	0,11	0,06
PF	32,40	33,70	35,10	35,10	35,80	37,30	33,60	34,40	35,30	35,70	35,40	34,66

Os dados revelam a presença de teores significativos para o metal chumbo (média de 1,05% de PbO). Os elevados teores em CaO (25,72%) e MgO (16,62%), reflexos da litologia regional, acabam por fixar as condições de pH no campo alcalino, conforme dados obtidos das amostras MR-L1, L2 e L3,

podendo, em grande parte, serem os responsáveis pelo comportamento geoquímico apresentado pelos demais elementos.

Estas condições de pH são razoavelmente propícias à solubilização da sílica. Alie-se a grande quantidade de Ca e Mg também na forma solúvel e reconhecidamente móvel (degradação dos minerais carbonáticos) e têm-se condições propícias à formação preferencial de esmectita, relativamente a illita e caulinita, o que explica a presença maciça daquele argilomineral relativamente aos demais. Ressalte-se que estes minerais são pouco comuns neste sistema e inexistentes no protominério.

Pb, Cr, Fe, Zn, Cu, K e Si tendem a concentrar-se no topo da coluna investigada, denotando pequena mobilidade química destes elementos neste segmento da coluna ou, então, maior mobilidade na porção inferior, onde suas concentrações são menores.

Mn, Ti, Mg, Zr, P e Ca tendem a concentrar-se na base, pressupondo a existência de processos migratórios para estes elementos no interior da pilha, o que significaria aumento absoluto em suas concentrações neste setor da coluna.

A figura 61 apresenta graficamente a variação do comportamento de alguns elementos com a profundidade.

**Figura 61 – Variação do comportamento dos elementos químicos com a profundidade.
Pilha de resíduos, Mina do Rocha**

As concentrações de Pb, Cu e Zn, principais contaminantes dos sedimentos fluviais, bem como Fe e S, apresentam comportamentos bastante similares e diretamente proporcionais na coluna amostrada, ou seja, o aumento de um deles corresponde aumento dos demais para uma mesma profundidade na coluna (figuras 61A e 61B); todos tendem ao decréscimo com o aumento da profundidade. É notável,

também, que os maiores teores observados encontram-se à profundidade de 1,35m; é a partir desta profundidade que os teores apresentam tendência mais acentuada de queda rumo à base do depósito.

Os teores de Ca e Mg apresentam comportamento semelhante entre si, com ligeira tendência de aumento com a profundidade, o que está de acordo com os achados mineralógicos de degradação dos carbonatos na porção superior do perfil. Esta tendência é um tanto mais pronunciada até 1,65m, pouco abaixo do limite de 1,35m, identificado como ponto de maior concentração de alguns elementos químicos (S, Pb, Cu, Fe, Cr).

Nota-se, pois, que os elementos metálicos apresentam tendência em diminuir seus teores na porção inferior da coluna; caso este achado signifique sua liberação ao ambiente, pode-se pressupor condições particulares de pH e Eh para a porção inferior da pilha, provavelmente mais ácidas e, talvez, oxidantes (há sulfetos oxidados neste setor), relativamente à porção superior. A degradação dos sulfetos primários pode não ter significado a saída maciça de enxofre para o ambiente (figura 61A); recombinações com os cátions disponíveis no meio podem ter gerado sulfatos em ambiente oxidante (o ânion SO_4^{2-} ocorre em quantidades significativas na abertura promovida na amostra MR-L3), uma vez que, em intervalos isentos de sulfetos, o elemento S está presente; neste sentido, é altamente sugestivo o fato de ter-se o maior teor de enxofre exatamente a 1m de profundidade, local em que a mineralogia não detectou a presença de sulfetos e onde se identificou leadhilita, um sulfocarbonato de chumbo hidratado $[\text{Pb}_4\text{SO}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ nos difratogramas da fração argila.

Em síntese, os dados obtidos revelam que o depósito apresenta dois segmentos distintos, separados nas imediações da profundidade 1,35m. Neste ponto do perfil ocorrem predomínio da fração silte, de alguns minerais (sulfetos, esmectitas), e dos elementos Pb, Cu, Fe, S, Cr e Zn, ali observados em seus teores máximos.

Hidróxidos de ferro estão totalmente ausentes neste marco divisório; o fato do Fe encontrar-se ali num dos mais elevados teores de sua curva de distribuição ao longo da coluna, indica que ele deve associar-se aos sulfetos ou, eventualmente, sulfatos, uma vez que o enxofre também se encontra, ali, num de seus teores mais expressivos.

A presença mais expressiva de carbonatos em profundidade pode significar concentração relativa, indício de sua degradação mais intensa à superfície. Embora não impeçam, retardam a acidulação do meio, o que certamente promoveria liberação mais intensa dos metais pesados para o ambiente. O prosseguimento deste processo provavelmente conduzirá alterações das condições físico-químicas existentes no interior do depósito e a conseqüente liberação dos metais pesados ali presentes, fato cujos efeitos poder-se-ia, simbolicamente, atribuir aos de uma “bomba relógio”.

A tendência oscilatória presente na metade inferior da pilha pode denotar pouca abrangência de alguns processos de degradação mineral a esta profundidade, ou história deposicional distinta dos resíduos acumulados ao longo do tempo, podendo pressupor-se algum hiato na produção que expusesse os resíduos por mais tempo até a retomada por novas disposições, mudanças nos processos de concentração mineral que pudessem apresentar eficiências distintas entre si ou, ainda, minérios oriundos de diferentes setores da mina.

Este estudo, assim conduzido, revelou-se valioso método auxiliar na investigação do risco potencial representado pelas disposições de resíduos da atividade humana. Tem-se como achados importantes a efetiva mobilidade geoquímica de certos elementos quando expostos a condições ambientais diferentes daquelas que ocupavam em sua situação original, com tendência de concentração em determinado nível, bem como de saída do perfil e liberação para o ambiente. Diagnosticaram-se, também, transformações e neoformações minerais em faixas granulométricas específicas.

Depósitos tecnogênicos, no sentido de Oliveira (1994), construídos a partir de resíduos de atividades econômicas, constituem tema que tem alcançado grande relevância em simpósios e congressos das áreas de geologia ambiental e da engenharia, colocando em discussão questões de suma importância na caracterização e resolução de problemas ambientais.

5.2.1.2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA

A amostra composta da sondagem executada foi submetida à microscopia eletrônica de varredura acoplada a equipamento de detecção de Raios X por EDS – Energy Dispersive Spectrometer (MEV/EDS). A imagem da foto 24, aumentada 60 vezes e gerada em detector de elétrons secundários, denota textura de grãos submilimétricos, confirmando a granulometria fina diagnosticada nas análises granulométricas. A foto 25, aumentada 200 vezes e gerada em detector de elétrons retro-espalhados, revelou, através de análises pontuais por EDS (figura 62), a presença dos metais Pb, Cu e Fe em meio à matriz carbonática.

Foto 24 – Imagem MEV gerada em detector de elétrons secundários dos rejeitos da Mina do Rocha

Foto 25 – Imagem MEV gerada em detector de elétrons retro-espalhados dos rejeitos da Mina do Rocha

Figura 62 – Espectros EDS obtidos para os pontos 1, 3 e 4 da foto 25

5.2.2 MINA DE PANELAS

5.2.2.1 O depósito de rejeitos

A textura dos rejeitos da atividade concentração mineral do complexo de Panelas (foto 26, ampliada 60 vezes), assemelha-se bastante à observada para os rejeitos da Mina do Rocha, constituída por fragmentos pertencentes predominantemente às frações granulométricas silte e argila. Os pontos identificados na foto 27, com ampliação de 150 vezes, foram quimicamente analisados pelo EDS; os respectivos espectros obtidos encontram-se na figura 63.

Foto 26 - Imagem MEV gerada em detector de elétrons secundários - rejeitos da Mina de Panelas

Foto 27 – Imagem MEV gerada em detector de elétrons retro-espalhados - rejeitos da Mina de Panelas

A figura 63(A) retrata análise química geral da área da foto 27, ressaltando os elementos Ca e Mg, constituintes da matriz carbonática típica dos minérios processados na planta de concentração, Fe e S dos sulfetos e sulfatos, e, diferentemente do observado para os rejeitos da Mina do Rocha, a expressiva presença de Ba. Conforme anteriormente salientado, a unidade de Painelas processou minérios de diversas fontes, incluindo as mineralizações do tipo Perau, portadoras de barita (cristal identificado com o número 3 na foto 27). Os demais espectros representam análises pontuais e revelam a presença adicional de Ti, Pb, Cu, e Zn

Figura 63 A - Análise química geral da área da foto 27

Figura 63 B - Análise química do ponto 1

Figura 63 C - Análise química do ponto 2 (grão maior)

Figura 63 D - Análise química do ponto 2 (grão menor)

Figura 63 E - Análise química do ponto 3

Figura 63 F - Análise química do ponto 5

Figura 63 – Espectros EDS dos 4 pontos da foto 27

5.2.2.2 O depósito de escórias

O depósito das escórias geradas do processo metalúrgico do complexo de Painhas é constituído por fragmentos de granulometria diversificada, variando de seixo a silte, conforme pode ser observado nos dados da tabela 13 e no gráfico da figura 64.

Tabela 13 – Análise granulométrica das escórias de Panelas

malha ASTM	abertura (mm)	Classificação (Wentworth)	% retida simples	% retida acumulada
5	4	seixo	3,24	3,24
10	2	grânulo	18,13	21,37
18	1	areia muito grossa	36,09	57,46
35	0,5	areia grossa	29,78	87,23
60	0,25	areia media	7,88	95,11
120	0,125	areia fina	2,73	97,84
230	0,062	areia muito fina	1,16	98,99
< 230	< 0,062	silte / argila	1,01	100,00

Figura 64 – Curvas granulométricas para as escórias de Panelas

Diferentemente dos demais resíduos, ocorre amplo predomínio das frações grosseiras (mais de 57% da amostra com grãos maiores que 1mm).

A foto 28 ilustra o tamanho milimétrico dos fragmentos deste resíduo.

A foto 29 reproduz a foto 28 gerada em detector de elétrons retro-espalhados, podendo-se observar alguns pontos escolhidos para análise química expedita ao EDS. Os respectivos espectros encontram-se na figura 65.

Foto 28 - Imagem MEV gerada em detector de elétrons secundários - escórias da Mina de Panelas

Foto 29 - Imagem MEV gerada em detector de elétrons retro-espalhados - escórias da Mina de Panelas

Figura 65 A - Análise química do ponto 2

Figura 65 B - Análise química do ponto 3

Figura 65 C - Análise química do ponto 4

Figura 65 D - Análise química do ponto 5

Figura 65 – Espectros EDS obtidos nos pontos demarcados na foto 29

Os espectros revelam a presença dos metais Zn, Cu, Fe e Pb, além de Sb (figura 65D), provavelmente proveniente dos sulfossais diagnosticados nos minérios do tipo Panelas.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS SEGUNDO A ABNT

5.3.1 AMOSTRAS BRUTAS

A tabela 14 apresenta os resultados químicos, obtidos por FRX, das amostras “brutas” (termo adotado pelas normas da ABNT) representativas dos resíduos das minas estudadas.

Tabela 14– Análises químicas (% óxidos) dos resíduos de mineração – Vale do Ribeira

Amostra	Rocha - rejeito	Panelas - rejeito	Panelas - escória
SiO ₂	16,03	25,81	20,60
Al ₂ O ₃	2,20	5,62	3,66
CaO	25,72	7,92	20,90
K ₂ O	0,83	1,68	0,03
MgO	16,62	4,08	3,91
Fe ₂ O ₃	1,88	9,57	27,90
P ₂ O ₅	0,07	0,08	0,25
SO ₃	0,40	13,05	1,08
TiO ₂	0,10	0,43	0,35
MnO	0,14	0,33	0,29
CuO	0,05	<<	0,24
ZnO	0,05	0,99	15,80
PbO	1,05	0,70	3,32
BaO	0,06	23,37	0,24
Cr ₂ O ₃	0,02	<<	0,05
Sb ₂ O ₃			0,41
SnO ₂			0,10
As ₂ O ₃			0,27
PF	34,66	6,14	0,00
pH	8,57	7,12	7,51

Notas: Campo em branco = elemento não detectado
 << = traços (menor que 0,01%)
 PF = perda ao fogo a 1050°C
 pH = método potenciométrico (BRASIL, 1997), em água

O rejeito da mina do Rocha, a julgar pelos teores de CaO, MgO e PF, realçados na tabela, denota a filiação eminentemente carbonática do minério que alimentou a planta de concentração. Para os

rejeitos do depósito de Panelas, entretanto, o teor em carbonatos é certamente menor se utilizados os mesmos critérios. O menor valor de pH obtido para o rejeito de Panelas corrobora esta assertiva. Disso decorre uma maior fragilidade deste último depósito no tocante à possibilidade de liberação dos metais nele contidos e maior periculosidade para o ambiente, tendo em vista o volume dos rejeitos ali dispostos.

O rejeito de Panelas é notavelmente rico em barita, importante constituinte dos minérios do tipo “Perau”, conforme anteriormente referido, fato confirmado pelos elevados teores em BaO e SO₃ da amostra representativa deste depósito. Destaca-se, também, o teor em Fe₂O₃, provavelmente originário de formações ferríferas que acompanham as mineralizações do tipo “Perau”.

Com a finalidade de confronto aos valores constantes das normas ABNT de classificação de resíduos, reproduz-se, na tabela 15, os dados da tabela 14 recalculados para cada elemento individualmente. São indicados, também, os limites estabelecidos pela norma NBR 10.004 que, se ultrapassados, classificam o resíduo como “Classe I - perigoso”.

Tabela 15 – Resíduos da mineração – amostras brutas (valores em mg/Kg)

Elemento	Rocha - rejeito	Panelas - rejeito	Panelas - escória	NBR 10.004
Si	74.931	120.653	96.293	
Al	11.644	29.756	19.371	
Ca	183.821	56.617	149.372	
K	6.890	13.947	249	
Mg	100.236	24.624	23.581	
Fe	13.149	66.962	195.142	
P	305	369	1.091	
S	1.602	52.250	4.325	
Ti	600	2.588	2.098	
Mn	1.084	2.544	2.246	
Cu	285		1.367	
Zn	402	7.917	126.933	
Pb	9.747	6.535	30.820	1.000
Ba	537	209.326	2.150	
Cr _{total}	137		342	100*
Sb			3.425	
Sn			788	
As			2.045	1.000

* = variedade hexavalente

NBR 10.004 = valores limites da norma

Os dados da tabela acima indicam que todas as amostras brutas ultrapassam os teores limites para Pb, o que as classifica como resíduos “Classe I”; a escória apresenta, também, arsênio em teor 2 vezes superior ao limite fixado.

Os valores detectados para o cromo nas amostras “Rocha-Rejeito” e “Panelas-Escória” referem-se a cromo total, não se podendo afirmar que o limite estipulado pela norma seja ultrapassado se a variedade hexavalente estiver presente, fato que constituiria agravante extra à periculosidade destes resíduos.

Destaca-se, ainda em Painéis, a presença maciça de bário nos rejeitos e de zinco nas escórias; no entanto, conforme será visto adiante, as normas ABNT contemplam a periculosidade para o bário apenas no extrato lixiviado; limites para zinco são impostos apenas pela legislação paulista.

5.3.2 OBTENÇÃO DAS LIXÍVIAS

A tabela 16 apresenta os valores obtidos nos extratos lixiviados para as 3 amostras brutas. Incorpora, adicionalmente, os valores limites relativos tanto à norma NBR 10.005 quanto aqueles definidos para o lançamento de efluentes em coleções de água no Estado de São Paulo (Decreto nº 8468, de 08/9/1976). Os valores limites deste decreto para os metais aqui considerados são idênticos aos constantes em legislação federal (Artigo 21 da Resolução CONAMA nº 20, de 18/6/86), exceto para o cromo, onde esta última faz distinção para as variedades trivalente (máx 2,0mg/L Cr³⁺) e hexavalente (máx 0,5mg/L Cr⁶⁺).

Tabela 16 – Valores (mg/L) obtidos dos extratos lixiviados para os resíduos

Elemento	Rocha-Rejeito	Painéis-Rejeito	Painéis-Escória	NBR-10.005	D-8468
Na ⁺	8,9	10,22	12,85		
K ⁺	13,08	40	13,77		
Ca ²⁺	95	209	289		
Mg ²⁺	117	69	35		
Fe total	0,48	< 0,15	3,13		
Mn ²⁺	2,98	31	4,98		1,0
Al ³⁺	< 1,0	< 1,0	< 1,0		
Ba ²⁺	< 1,0	< 1,0	< 1,0	100,0	5,0
Pb ²⁺	164	208	0,46	5,0	0,5
Cu ²⁺	7,54	0,1	0,09		1,0
Zn ²⁺	3,77	154	161		5,0
Cd ²⁺	< 0,02	0,27	0,09	0,5	0,2
Cr total	< 0,10	< 0,10	< 0,10	5,0	5,0
Ni ²⁺	< 0,15	< 0,15	< 0,15		2,0
As ³⁺	< 0,02	< 0,02	< 0,02	5,0	5,0

Os valores destacados na tabela 16 ultrapassam os limites ditados pela legislação ambiental para descarte.

Pode-se inferir, a partir destes dados, que:

- relativamente aos limites fixados pela NBR 10005, os teores de Pb de ambos rejeitos – Rocha e Painelas – conduzem estes resíduos à classificação de “perigosos”, atribuída às amostras brutas, por ultrapassarem o limite estipulado em 32 e 41 vezes, respectivamente. Estes coeficientes são 10 vezes maiores quando confrontados aos limites impostos pela legislação estadual;
- os teores diagnosticados para manganês, cobre, zinco e cádmio excedem os limites da legislação estadual para uma ou mais das amostras em estudo;
- o cádmio, embora presente em todas as lixívia obtidas, não foi diagnosticado nas amostras brutas pelo método da Fluorescência de Raios X. A razão mais provável pode residir no limite de detecção do método, que exige teores superiores a 40-50mg/kg para acusar o elemento. Pressupõe-se, pois, que o Cd deva ocorrer nas amostras brutas em teores baixos, inferiores a 50mg/kg. Entretanto, ele se faz presente em todas as lixívias, demonstrando forte solubilização dos compostos (prováveis sulfetos) a que se associa;
- situação inversa ocorre para o arsênio e cromo, diagnosticados em teores elevados para alguns dos resíduos em estudo: sua solubilidade frente à lixiviação é muito baixa. Do mesmo modo, o bário, maciçamente presente nos rejeitos de Painelas, mostrou-se insolúvel ao ataque ácido, provável indício de proveniência exclusiva a partir do mineral barita, sabidamente estável nestas condições;
- fruto dos menores teores em carbonatos, os rejeitos de Painelas muito provavelmente se afastam do comportamento geoquímico obtido para os rejeitos da Mina do Rocha e ditado por aqueles elementos. Desta forma, é plausível supor-se que a lixiviação imposta pelo clima exerça ação mais pronunciada e preocupante, em termos ambientais, nos rejeitos em Painelas. O valor mais baixo de pH (tabela 14), relativamente à amostra Rocha, é indicador de condições mais propícias à lixiviação. Não por acaso, Mn, Pb, Zn e Cd são acentuadamente mais solúveis na amostra Painelas que na amostra Rocha;
- as escórias constituem os resíduos que apresentaram comportamento mais resistente ao ataque ácido: mesmo apresentando teores mais elevados de Fe, Cu, Zn, Pb, Cr, Sb, Sn e As, foi nos rejeitos que a lixiviação liberou estes metais em quantidades maiores.

Tendo em vista os dados constantes das tabelas anteriores e inferências acima elencadas, é lícito supor que Pb, Cu, Zn, Mn e Cd, pelos procedimentos constantes das normas da ABNT, inquestionavelmente aportam às drenagens que lhes são vizinhas em concentrações potencialmente perigosas à saúde pública e vida aquática, ultrapassando os limites preconizados em legislação estadual e federal. A solubilização destes elementos, a partir dos depósitos acumulados nas vizinhanças das minas, pode não desempenhar papel secundário no seu transporte rumo às drenagens, contrariamente à opinião de diversos pesquisadores com trabalhos na região, que afirmam ser a contaminação das drenagens predominantemente causada por transporte mecânico dos resíduos da atividade mineral.

5.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

5.4.1 pH IDEAL DO PROCESSO

Apresentam-se, no quadro 3, os resultados dos ensaios de adsorção realizados com amostras de turfa “*in natura*” sob valores de pH variáveis entre 2 e 6,5.

Quadro 3 – pH ideal de adsorção – amostra de turfa “*in natura*”

	pH _i	pH _e	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	R (%)	Q _e (mg/g)
Pb	2,04	2,14	14,72	13,44	8,70	0,32
	2,95	3,24		8,12	44,84	1,65
	3,94	4,03		0,50	96,60	3,56
	4,95	4,20		0,31	97,89	3,60
	5,98	4,62		0,25	98,30	3,62
	6,58	4,86		0,17	98,85	3,64
Cd	2,04	2,07	11,21	10,75	4,10	0,12
	3,00	3,24		9,86	12,04	0,34
	4,00	4,18		5,00	55,40	1,55
	4,95	4,36		3,75	66,55	1,87
	5,96	4,35		3,53	68,51	1,92
	6,48	4,52		3,13	72,08	2,02
Cu	2,03	2,06	12,27	7,14	41,81	1,28
	2,98	3,10		5,95	51,51	1,58
	4,01	3,82		3,98	67,56	2,07
	4,91	4,02		4,63	62,27	1,91
	6,00	3,94		4,67	61,94	1,90
	6,51	4,34		2,44	80,11	2,46
Zn	2,02	2,03	10,25	10,07	1,76	0,04
	2,95	3,06		9,92	3,22	0,08
	4,04	4,09		6,97	32,00	0,82
	5,02	4,23		5,17	49,56	1,27
	6,04	4,25		4,89	52,29	1,34
	6,51	4,37		4,26	58,44	1,50
Mn	2,04	2,16	11,39	8,11	28,80	0,82
	3,05	3,38		7,68	32,57	0,93
	4,00	4,18		5,63	50,57	1,44
	5,06	4,33		4,71	58,65	1,67
	6,01	4,21		5,00	56,10	1,60
	6,56	4,42		3,87	66,02	1,88

Notas: pH_i = pH ajustado previamente à adição de turfa
 pH_e = pH de equilíbrio, medido após 8 horas de agitação e filtração
 C_i = concentração inicial do metal na solução preparada (mg/L)
 C_e = concentração de equilíbrio do metal na solução (mg/L)
 R = Retenção do metal pela turfa (%)
 Q_e = Concentração do metal na turfa (mg do metal / g de turfa)

Podem ser feitas as seguintes deduções a partir dos dados constantes neste quadro:

- Soluções que tiveram pH ajustados para valores inferiores a 4 apresentaram $pH_e > pH_i$, exceto o Cu. Há pesquisadores que acreditam na possibilidade da turfa liberar ânions OH^- de seus grupos funcionais oxigenados à medida que íons metálicos são adsorvidos da solução nestas condições (SHARMA & FORSTER, 1993). Outra possibilidade reside no fato da turfa eventualmente retirar íons H^+ da solução, juntamente com o metal em estudo. Ambas possibilidades conduzem a um aumento do pH de equilíbrio na solução;
- Soluções que tiveram pH ajustados para valores superiores a 4 apresentaram $pH_e < pH_i$, ou seja, a adsorção, nesta faixa de pH, promove uma reação de troca iônica entre o metal e íons H^+ da turfa que, transferidos à solução, promovem diminuição de seu pH_e ;
- É a partir de pH_i com valores superiores a 4 que a adsorção é mais pronunciada, com valores normalmente superiores (exceto para o Zn) a 50% de retenção;
- O melhor valor de pH obtido para adsorção foi 6,5, para todos os metais em estudo;
- A turfa adsorve de forma muito eficiente o Pb a partir de pH_i 4,0, sempre com valores de retenção superiores a 95%. O Zn constitui o elemento de menor afinidade ao adsorvente em questão. Pode-se inferir a seguinte ordem de afinidade dos metais em estudo pela turfa *"in natura"*: $Pb >> Cu$, $Cd > Mn > Zn$.

A figura 66 apresenta de forma gráfica os dados obtidos para a variedade *In natura* da turfa.

Figura 66 – Adsorção dos metais em estudo, pela turfa *in natura*, em função do pH

Apresentam-se, no quadro 4, os resultados de retenção dos metais pela amostra de turfa *ativada*.

Quadro 4 – pH ideal de adsorção – amostra de turfa *ativada*

	pH _i	pH _e	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	R (%)	Q _e (mg/g)
Pb	2,06	2,23	15,00	11,52	23,20	0,87
	2,97	2,97		3,95	73,67	2,76
	4,04	3,54		0,69	95,40	3,58
	5,00	3,72		0,31	97,93	3,67
	5,99	4,08		0,25	98,33	3,69
	6,46	4,41		0,26	98,27	3,69
Cd	2,04	1,99	22,04	20,41	7,40	0,41
	3,08	3,04		16,70	24,23	1,34
	3,96	3,51		10,76	51,18	2,82
	4,99	3,61		9,80	55,54	3,06
	6,06	3,67		9,33	57,67	3,18
	6,56	3,66		9,12	58,62	3,23
Cu	2,02	1,99	24,34	16,27	33,16	2,02
	3,04	2,90		9,12	62,53	3,81
	3,95	3,13		6,16	74,69	4,55
	5,03	3,22		6,05	75,14	4,57
	5,94	3,25		5,18	78,72	4,79
	6,49	3,45		4,23	82,62	5,03
Zn	2,02	2,04	21,67	21,14	2,45	0,13
	3,06	3,03		19,56	9,74	0,53
	4,04	3,45		15,13	30,18	1,64
	4,93	3,53		14,55	32,86	1,78
	6,01	3,55		14,39	33,59	1,82
	6,55	3,62		13,51	37,66	2,04
Mn	1,98	2,00	21,80	14,89	31,70	1,73
	3,08	3,07		15,48	28,99	1,58
	4,07	3,52		12,60	42,20	2,30
	5,01	3,61		11,98	45,05	2,46
	5,95	3,61		9,58	56,06	3,06
	6,58	3,65		11,60	46,79	2,55

São possíveis as seguintes deduções a partir da análise deste quadro:

- A redução dos valores de pH das soluções, após decorrido o tempo de contato com a turfa *ativada*, é observada para praticamente todos os ensaios (exceto alguns realizados com pH_i 2,0), fato indicativo de que o tratamento ácido remove cátions eventualmente adsorvidos na turfa ou mesmo nos argilominerais constituintes das cinzas (caso possivelmente do Fe, conforme averiguado nos espectros obtidos em MEV), saturando a turfa com íons H⁺ que preenchem, assim, todos os sítios de adsorção;
- É também a partir de pH_i com valores superiores a 4 que a adsorção é mais pronunciada, com valores normalmente superiores a 50% de retenção, exceto para Zn e Mn;
- A turfa *ativada* já apresenta adsorção significativa de Cu e Mn em pH_i 2,0 embora seja menos eficiente que sua congênera “*in natura*” para os metais Zn e Cd;

- Níveis eficientes de adsorção foram obtidos com pH_i superior a 4,0 para todos os metais em estudo. Novamente, constata-se ser o valor 6,5 o melhor para o processo;
- A ordem de afinidade não se altera relativamente à variedade "*in natura*"; pode-se inferir, no entanto, contraste menor entre os valores obtidos para Pb e Cu, de modo a compor a seqüência do seguinte modo: $Pb > Cu > Cd > Mn > Zn$.

A figura 67 realça graficamente os resultados obtidos para a turfa ativada.

Figura 67 – Adsorção dos metais em estudo, pela turfa ativada, em função do pH

Comparando-se os resultados obtidos para as duas variedades de turfa estudadas pode-se concluir que:

- no intervalo inferior, entre 2 e 3, de pH analisado, a variedade *ativada* da turfa tem melhor capacidade adsortiva para todos os metais exceto o Mn (onde os valores obtidos são muito próximos para os dois litotipos), com maior destaque para o elemento Pb;
- A variedade *in natura* foi a que obteve melhor desempenho para o intervalo de pH entre 4 e 6,5, para os metais Cd, Zn e Mn. Os valores obtidos para Pb foram semelhantes entre as duas variedades de adsorvente testados, sendo a adsorção do Cu pronunciadamente melhor pela turfa *ativada* em todos os intervalos de pH.

Promoveram-se, adicionalmente, ensaios de adsorção para os metais Pb, Cd e Cu em valores de pH 7 e 8, tendo em vista que os melhores valores obtidos nos testes anteriores situaram-se na faixa superior do intervalo testado. O quadro 5 apresenta os resultados obtidos para as duas variedades da turfa em estudo.

Quadro 5 – Adsorção de Pb, Cu e Cd pela turfa em pH 7 e 8

	pH _i	pH _e	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	R (%)	Q _e (mg/g)	
Pb	6,96	4,09	76,39	35,38	53,69	10,25	Turfa <i>in natura</i>
	8,03	4,55		11,78	84,58	16,15	
Cd	6,95	4,32	23,00	15,31	33,43	1,92	
	7,98	4,41		13,01	43,43	2,50	
Cu	6,99	4,67	34,87	4,58	86,87	7,57	
	8,20	5,23		2,09	94,01	8,20	
Pb	7,08	3,65	76,39	11,78	84,58	16,15	Turfa <i>ativada</i>
	8,07	3,92		5,06	93,38	17,83	
Cd	6,95	3,72	23,00	12,59	45,26	2,60	
	8,03	3,74		11,34	50,70	2,92	
Cu	6,96	4,13	34,87	3,62	89,62	7,81	
	8,02	4,78		0,85	97,56	8,51	

Embora partindo de C_i maiores, estes ensaios revelaram que a turfa continua adsorvendo de forma eficiente os metais Pb, Cu e Cd nesta faixa de pH, com melhor desempenho observado para a turfa *ativada*. Melhorias acentuadas foram obtidas para a adsorção do cobre.

No entanto, os metais podem não estar solúveis nesta faixa de pH, fato que, nestas condições, pode exigir estudos à parte para que se possa compreender o fenômeno da adsorção destas formas (hidrolisada ou complexada) sobre a superfície da turfa. Julgou-se, assim, que pH_i = 6,5 representa o melhor valor para o processo de adsorção dos metais em estudo pelas duas formas de turfa aqui consideradas. Este valor foi, portanto, o pH_i adotado para os ensaios de equilíbrio subseqüentes que definiram as isotermas de adsorção, a avaliação de interferentes no processo, e o número de ciclos necessários à adequação dos efluentes, estudos de caso, à legislação ambiental vigente para o seu descarte ao ambiente.

5.4.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As tabelas e gráficos, a seguir, apresentam os resultados obtidos dos ensaios de equilíbrio para os 5 metais em estudo frente à adsorção pelas duas variedades de turfa aqui consideradas.

Adotou-se as seguintes convenções para os parâmetros constantes das tabelas:

pH_i = pH ajustado previamente à adição de turfa

pH_e = pH de equilíbrio, medido após 8 horas de agitação

C_i = concentração inicial do metal na solução preparada (mg/L)

C_e = concentração de equilíbrio do metal na solução (mg/L)

R = Retenção do metal pela turfa (%)

Q_e (exp) = Concentração do metal na turfa (mg do metal / g de turfa) obtida experimentalmente

Q_e (Langmuir) = Concentração do metal na turfa obtida da equação de Langmuir

C_e / Q_e = quociente utilizado na obtenção da isoterma de Langmuir em sua forma linearizada

A correlação dos dados experimentais segundo a equação de Langmuir pode ser verificada pelos valores de R^2 constantes nos gráficos das isotermas linearizadas. Nos gráficos das isotermas das figuras 68, 70, 72, 74 e 76 pode-se observar o ajuste entre os dados experimentais e aqueles calculados pela equação de Langmuir utilizando-se dos parâmetros a_L e K_L .

Tabela 17 – Resultados dos estudos de equilíbrio de adsorção do Pb pela turfa

	pH _i	pH _e	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	Q _e (exp) (mg/g)	R (%)	C _e /Q _e (g/L)	Q _e (Langmuir) (mg/g)
Turfa in natura	6,44	4,86	10,00	0,10	2,48	99,00	0,04	3,44
	6,46	4,86	20,00	0,10	4,98	99,50	0,02	3,44
	6,26	4,35	30,00	0,10	7,48	99,67	0,01	3,44
	6,31	4,20	40,00	0,10	9,98	99,75	0,01	3,44
	6,43	4,42	50,00	0,10	12,48	99,80	0,01	3,44
	6,33	4,19	60,00	0,17	14,96	99,72	0,01	5,42
	6,30	4,27	80,00	0,79	19,80	99,01	0,04	15,41
	6,33	4,05	100,00	1,44	24,64	98,56	0,06	19,97
	6,44	3,89	120,00	5,34	28,67	95,55	0,19	27,06
	6,28	3,90	150,00	27,00	30,75	82,00	0,88	30,25
	6,39	3,96	190,00	84,00	26,50	55,79	3,17	30,86
	6,51	4,28	250,00	114,00	34,00	54,40	3,35	30,93
Turfa ativada	6,42	3,99	10,00	0,10	2,48	99,00	0,04	0,48
	6,40	3,95	20,00	0,10	4,98	99,50	0,02	0,48
	6,45	3,78	30,00	0,65	7,34	97,83	0,09	2,87
	6,29	3,55	40,00	1,80	9,55	95,50	0,19	6,87
	6,37	3,51	50,00	2,95	11,76	94,10	0,25	9,91
	6,31	3,49	60,00	5,70	13,58	90,50	0,42	14,89
	6,32	3,56	80,00	10,96	17,26	86,30	0,63	20,08
	6,28	3,44	100,00	14,96	21,26	85,04	0,70	22,33
	6,37	3,44	120,00	24,00	24,00	80,00	1,00	25,26
	6,26	3,31	150,00	51,00	24,75	66,00	2,06	28,54
	6,37	3,28	200,00	97,00	25,75	51,50	3,77	30,19
	6,43	3,23	300,00	165,00	33,75	45,00	4,89	31,01

Notas: Temperatura de realização dos ensaios com a turfa *in natura* = 24°C
Temperatura de realização dos ensaios com a turfa *ativada* = 26°C

Figura 68 – Isotermas de adsorção - chumbo

Figura 69 – Isotermas de adsorção linearizadas - chumbo

Tabela 18 – Resultados dos estudos de equilíbrio de adsorção do Cobre pela turfa

	pH _i	pH _e	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	Q _e (exp) (mg/g)	R (%)	C _e /Q _e (g/L)	Q _e (Langmuir) (mg/g)
Turfa in natura	6,42	4,47	10,00	0,51	2,37	94,90	0,21	1,58
	6,25	4,02	20,00	4,55	3,86	77,25	1,18	7,55
	6,25	3,96	30,00	5,28	6,18	82,40	0,85	8,08
	6,25	3,96	40,00	9,58	7,61	76,05	1,26	10,05
	6,26	3,96	50,00	10,51	9,87	78,98	1,06	10,33
	6,27	3,96	60,00	13,00	11,75	78,33	1,11	10,91
	6,28	4,84	80,00	24,00	14,00	70,00	1,71	12,27
	6,27	5,73	100,00	45,00	13,75	55,00	3,27	13,16
	6,31	6,05	120,00	62,00	14,50	48,33	4,28	13,47
	6,33	6,25	150,00	91,00	14,75	39,33	6,17	13,75
	6,32	6,24	190,00	132,00	14,50	30,53	9,10	13,93
	6,28	6,27	250,00	196,00	13,50	21,60	14,52	14,07
Turfa ativada	6,34	3,93	10,00	0,03	2,49	99,70	0,01	0,02
	6,38	3,46	20,00	5,06	3,74	74,70	1,35	2,68
	6,45	3,39	30,00	7,70	5,58	74,33	1,38	3,88
	6,23	3,35	40,00	16,67	5,83	58,33	2,86	7,24
	6,28	3,37	50,00	21,00	7,25	58,00	2,90	8,56
	6,30	3,35	60,00	29,00	7,75	51,67	3,74	10,59
	6,31	3,36	80,00	38,00	10,50	52,50	3,62	12,43
	6,29	3,37	100,00	55,00	11,25	45,00	4,89	15,03
	6,27	3,71	150,00	85,00	16,25	43,33	5,23	18,01
	6,27	4,64	200,00	110,00	22,50	45,00	4,89	19,62
	6,35	4,71	250,00	149,00	25,25	40,40	5,90	21,33
	6,28	5,00	300,00	211,00	22,25	29,67	9,48	22,98

Notas: Temperatura de realização dos ensaios com a turfa *in natura* = 26°C
 Temperatura de realização dos ensaios com a turfa *ativada* = 25°C

Figura 70 – Isotermas de adsorção - cobre

Figura 71 – Isotermas de adsorção linearizadas - cobre

Tabela 19 – Resultados dos estudos de equilíbrio de adsorção do Manganês pela turfa

	pH _i	pH _e	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	Q _e (exp) (mg/g)	R (%)	C _e /Q _e (g/L)	Q _e (Langmuir) (mg/g)
Turfa in natura	6,53	4,66	10,00	3,30	1,68	67,00	1,97	0,43
	6,31	4,53	20,00	11,66	2,09	41,70	5,59	1,31
	6,29	4,46	30,00	23,00	1,75	23,33	13,14	2,18
	6,25	4,41	40,00	31,00	2,25	22,50	13,78	2,64
	6,41	4,41	50,00	39,00	2,75	22,00	14,18	3,02
	6,27	4,34	60,00	48,00	3,00	20,00	16,00	3,38
	6,21	4,31	70,00	57,00	3,25	18,57	17,54	3,67
	6,28	4,31	80,00	65,00	3,75	18,75	17,33	3,89
	6,22	4,26	110,00	92,00	4,50	16,36	20,44	4,45
	6,45	4,24	150,00	130,00	5,00	13,33	26,00	4,95
	6,25	4,19	190,00	170,00	5,00	10,53	34,00	5,29
	6,49	4,23	250,00	226,00	6,00	9,60	37,67	5,60
Turfa ativada	6,46	3,81	10,00	4,22	1,45	57,80	2,92	0,90
	6,48	3,71	20,00	10,53	2,37	47,35	4,45	2,12
	6,35	3,66	30,00	16,93	3,27	43,57	5,18	3,24
	6,50	3,62	40,00	22,00	4,50	45,00	4,89	4,05
	6,46	3,59	50,00	27,00	5,75	46,00	4,70	4,79
	6,48	3,58	60,00	38,00	5,50	36,67	6,91	6,25
	6,46	3,54	80,00	56,00	6,00	30,00	9,33	8,21
	6,46	3,51	110,00	76,00	8,50	30,91	8,94	9,96
	6,40	3,47	150,00	105,00	11,25	30,00	9,33	11,92
	6,43	3,43	200,00	143,00	14,25	28,50	10,04	13,81
	6,38	3,43	250,00	188,00	15,50	24,80	12,13	15,42
	6,44	3,39	300,00	229,00	17,75	23,67	12,90	16,52

Notas: Temperatura de realização dos ensaios com a turfa *in natura* = 27°C

Temperatura de realização dos ensaios com a turfa *ativada* = 24°C

Figura 72 – Isotermas de adsorção - manganês

Figura 73 – Isotermas de adsorção linearizadas - manganês

Tabela 20 – Resultados dos estudos de equilíbrio de adsorção do Cádmio pela turfa

	pH _i	pH _e	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	Q _e (exp) (mg/g)	R (%)	C _e /Q _e (g/L)	Q _e (Langmuir) (mg/g)
Turfa in natura	6,28	4,74	10,00	1,10	2,23	89,00	0,49	0,65
	6,35	4,52	20,00	7,90	3,03	60,50	2,61	2,91
	6,38	4,42	30,00	13,77	4,06	54,10	3,39	3,83
	6,49	4,38	40,00	23,00	4,25	42,50	5,41	4,62
	6,28	4,31	50,00	32,00	4,50	36,00	7,11	5,06
	6,25	4,22	60,00	41,00	4,75	31,67	8,63	5,34
	6,39	4,27	70,00	49,00	5,25	30,00	9,33	5,52
	6,29	4,25	80,00	58,00	5,50	27,50	10,55	5,68
	6,46	4,22	110,00	87,00	5,75	20,91	15,13	5,97
	6,34	4,15	150,00	121,00	7,25	19,33	16,69	6,16
	6,29	4,09	190,00	165,00	6,25	13,16	26,40	6,29
	6,33	4,09	250,00	225,00	6,25	10,00	36,00	6,39
Turfa ativada	6,42	3,92	10,00	2,29	1,93	77,10	1,19	0,70
	6,40	3,83	20,00	6,93	3,27	65,35	2,12	1,95
	6,38	3,80	30,00	12,14	4,47	59,53	2,72	3,14
	6,39	3,72	40,00	19,00	5,25	52,50	3,62	4,44
	6,34	3,70	50,00	27,00	5,75	46,00	4,70	5,68
	6,37	3,66	60,00	36,00	6,00	40,00	6,00	6,81
	6,31	3,62	80,00	55,00	6,25	31,25	8,80	8,57
	6,28	3,35	100,00	72,00	7,00	28,00	10,29	9,69
	6,56	3,53	150,00	110,00	10,00	26,67	11,00	11,36
	6,30	3,49	200,00	154,00	11,50	23,00	13,39	12,52
	6,39	3,46	250,00	191,00	14,75	23,60	12,95	13,18
	6,51	3,43	300,00	240,00	15,00	20,00	16,00	13,79

Notas: Temperatura de realização dos ensaios com a turfa *in natura* = 22°C

Temperatura de realização dos ensaios com a turfa *ativada* = 26°C

Figura 74 – Isotermas de adsorção - cádmio

Figura 75 – Isotermas de adsorção linearizadas - cádmio

Tabela 21 – Resultados dos estudos de equilíbrio de adsorção do Zinco pela turfa

	pH _i	pH _e	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	Q _e (exp) (mg/g)	R (%)	C _e /Q _e (g/L)	Q _e (Langmuir) (mg/g)
Turfa in natura	6,30	5,43	10,00	0,52	2,37	94,80	0,22	0,13
	6,29	4,58	20,00	8,54	2,87	57,30	2,98	1,61
	6,40	4,64	30,00	16,22	3,45	45,93	4,71	2,51
	6,27	4,42	40,00	25,00	3,75	37,50	6,67	3,22
	6,29	4,37	50,00	33,00	4,25	34,00	7,76	3,69
	6,33	4,32	60,00	45,00	3,75	25,00	12,00	4,19
	6,22	4,27	80,00	66,00	3,50	17,50	18,86	4,76
	6,15	4,20	100,00	84,00	4,00	16,00	21,00	5,08
	6,31	4,26	120,00	102,00	4,50	15,00	22,67	5,31
	6,39	4,16	150,00	129,00	5,25	14,00	24,57	5,55
	6,42	4,12	190,00	167,00	5,75	12,11	29,04	5,78
	6,32	4,13	250,00	222,00	7,00	11,20	31,71	5,99
Turfa ativada	6,41	3,74	10,00	3,54	1,62	64,60	2,19	0,61
	6,46	3,69	20,00	10,97	2,26	45,15	4,86	1,75
	6,31	3,63	30,00	16,70	3,33	44,33	5,02	2,53
	6,28	3,60	40,00	24,00	4,00	40,00	6,00	3,40
	6,53	3,59	50,00	33,00	4,25	34,00	7,76	4,33
	6,38	3,56	60,00	44,00	4,00	26,67	11,00	5,30
	6,43	3,55	80,00	61,00	4,75	23,75	12,84	6,52
	6,45	3,53	100,00	76,00	6,00	24,00	12,67	7,39
	6,26	3,47	150,00	117,00	8,25	22,00	14,18	9,13
	6,38	3,43	200,00	161,00	9,75	19,50	16,51	10,36
	6,35	3,40	250,00	200,00	12,50	20,00	16,00	11,14
	6,51	3,41	300,00	249,00	12,75	17,00	19,53	11,86

Notas: Temperatura de realização dos ensaios com a turfa *in natura* = 24°C

Temperatura de realização dos ensaios com a turfa *ativada* = 26°C

Figura 76 – Isotermas de adsorção – zinco

Figura 77 – Isotermas de adsorção linearizadas - zinco

A tabela 22 traz os parâmetros do modelo de Langmuir obtidos das isotermas linearizadas, construídas através do ajuste dos dados experimentais segundo as equações apresentadas no item 2.4.

Tabela 22 – Constantes de Langmuir obtidas para os metais em estudo

Variedade da turfa	Metal	K_L (L/g)	a_L (L/mg)	Q_e (mg/g)	Q_e (mmol/kg)	r
in natura	Pb	38,61004	1,239382	31,153	150,358	0,9908
ativada		4,852014	0,150412	32,258	155,693	0,9879
in natura	Cu	3,49284	0,243102	14,368	226,087	0,9966
ativada		0,584385	0,020687	28,249	444,509	0,9331
in natura	Mn	0,139597	0,020521	6,803	123,821	0,9682
ativada		0,220352	0,008968	24,570	447,216	0,9348
in natura	Cd	0,653766	0,097934	6,676	59,386	0,9944
ativada		0,31743	0,018855	16,835	149,764	0,9439
in natura	Zn	0,247372	0,036809	6,720	102,775	0,9538
ativada		0,17934	0,011101	16,155	247,057	0,9169

Notas: r = coeficiente de correlação linear
 Q_e = capacidade teórica de saturação da turfa

São possíveis as seguintes inferências para os dados das tabelas e gráficos apresentados neste item:

Como pressuposto do modelo adsorptivo, utilizando-se a mesma quantidade de adsorvente deve-se obter, para concentrações iniciais crescentes dos metais em solução, valores sucessivamente menores de retenção (R) e sucessivamente maiores da capacidade adsorptiva (Q_e), até que se atinja o limite de saturação do adsorvente. De um modo geral, este pressuposto foi obtido satisfatoriamente na série de ensaios realizados, sendo algo mais pronunciado para a variedade *in natura* da turfa, conforme se pode observar nas figuras 68, 70, 72, 74 e 76, que logrou atingir a saturação para os metais em foco nos patamares aproximados de 31mg/g para o Pb, 14mg/g para o Cu, e um valor entre 5 e 6mg/g para o Mn, Cd e Zn.

Embora não se tenha atingido a saturação da turfa *ativada*, esta variedade apresentou capacidade adsorptiva muito superior à sua congênere *in natura*, exceção feita à adsorção do elemento Pb, onde os resultados obtidos foram bastante próximos. A variedade *ativada* apresentou, pelo modelo de Langmuir, capacidade teórica de adsorver cerca de 32mg/g para o Pb, 28mg/g para o Cu, 24mg/g para o Mn, e 17mg/g para o Cd e 16mg/g para o Zn (tabela 22).

Baseado nos valores máximos obtidos para Q_e (em mg/g) das tabelas 17 a 21, pode-se definir a seguinte *ordem de afinidade* dos metais:

- Para a turfa *in natura*: $Pb >> Cu > Cd \approx Zn \approx Mn$;
- Para a turfa *ativada*: $Pb > Cu > Mn > Cd > Zn$.

A adsorção dos metais pelas turfas apresentou boa aderência ao modelo teórico de Langmuir, fato refletido pelos altos valores obtidos para o coeficiente de correlação linear r entre os dados experimentais e os do modelo; destaca-se, neste aspecto, a variedade *in natura*, onde se obtiveram coeficientes maiores que aqueles obtidos pela turfa *ativada* (tabela 22).

Analizados individualmente, os metais comportaram-se de modo distinto frente aos adsorventes considerados, à exceção do chumbo, que foi adsorvido de modo semelhante e com a mesma intensidade pelas turfas, com alguma vantagem para a variedade *in natura* até concentrações iniciais de 150mg/L em solução.

O cobre foi melhor adsorvido pela turfa *in natura* até concentrações iniciais de 100mg de Cu por litro de solução, quando se observa a saturação próxima a valores de 14mg/g; a partir deste valor de C_i a variedade *ativada* da turfa obteve melhor desempenho, continuando a adsorver este metal até níveis próximos de 25mg/g.

O manganês apresentou comportamento semelhante frente aos adsorventes apenas até 20mg/L de concentração inicial; a partir deste valor a variedade da turfa *ativada* foi cerca de 2 a 3 vezes mais eficiente na adsorção que a variedade *in natura*.

As duas turfas adsorveram o cádmio de modo aproximadamente igual até C_i próximas de 80mg/L; a partir daí a capacidade adsortiva logo se estabilizou para a turfa *in natura*, mas continuou a progredir para a *ativada* até cerca de 2 vezes os níveis obtidos pela primeira.

O mesmo comportamento é observado para o zinco até C_i próximas de 60mg/L

Quanto aos valores de pH registrados dos ensaios, constatou-se que os pH's de equilíbrio (pH_e) foram sempre inferiores aos pH's iniciais (pH_i), conforme já se observara para a maioria dos ensaios efetuados para a determinação do pH ideal do processo. Embora não constitua objetivo do presente trabalho aprofundar-se nos mecanismos de adsorção envolvidos, estes dados representam um forte indício que a adsorção promovida envolveu processos de *troca iônica*, com fornecimento de íons H^+ pelas turfas às soluções. É notável, ainda, que os valores de pH_e para a variedade *ativada* foram sistematicamente menores que aqueles obtidos para a variedade *in natura*, evidenciando que a ativação com HCl, além de preencher os sítios de troca do adsorvente com íons H^+ , com a eventual expulsão dos cátions lá existentes, efetivamente aumentou a quantidade de íons H^+ disponíveis à troca iônica bem como a capacidade adsortiva da turfa.

Finalmente, conforme já referido, para íons de igual carga elétrica, o raio iônico pode determinar a ordem de preferência na adsorção sendo, aí, privilegiados aqueles de menor raio (WEBER e DiGIANO, 1996), ou seja, maior quantidade de íons pode ser adsorvida por unidade de área do adsorvente. McKay e Porter (1997) acrescentam que quanto mais eletronegativos os metais, mais fortemente eles são

atraídos pela superfície da turfa. A tabela 23 traz os valores de eletronegatividade e raios iônicos dos 5 elementos em estudo.

Tabela 23 – Valores de eletronegatividade e raio iônico (pm) dos metais em estudo

íon	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺
Eletronegatividade	2,1	1,95	1,69	1,65	1,55
Raio Iônico	106	96	114	88	75

Fonte: Tabela Periódica Interativa Merck (http://www.merck.com.br/tpie/tab_fr.htm)

Considerando-se os valores de eletronegatividade para Cd, Zn e Mn como muito próximos, tem-se que Pb e Cu, nesta ordem os elementos mais eletronegativos, efetivamente correspondem àqueles mais eficientemente adsorvidos pelas duas variedades de turfa.

Assim, a ordem de afinidade obtida dos dados experimentais para a variedade *in natura* encontra-se em concordância com o apregoado por McKay e Porter (1997); no entanto, naquela obtida para a turfa *ativada*, o manganês, o de menor eletronegatividade dentre os elementos em análise, ocupou o terceiro posto da lista, tendo apresentado maior afinidade ao adsorvente em questão que os elementos Cd e Zn.

Quanto ao raio iônico, a seqüência experimental obtida não está em conformidade com o enunciado de Weber e DiGiano (1996) segundo o qual, Pb e Cu, elementos que demonstraram maior afinidade às turfas, seriam suplantados pelo Mn e Zn, por exemplo.

Este fato demonstra que parâmetros outros que não o raio iônico, como a eletronegatividade ou a saturação da monocamada do adsorvente, conforme pressuposto do modelo cinético de Langmuir, são os definidores da ordem de adsorção destes metais pelas duas turfas em estudo.

Na seqüência deste estudo, os ensaios com os elementos interferentes e as lixívias dos resíduos, objetivando avaliar a possibilidade de utilização da turfa de Eugênio de Melo em descontaminação de efluentes líquidos, foram conduzidos apenas com a variedade *ativada*, tendo em vista os resultados mais satisfatórios obtidos. Esta escolha foi feita por julgar-se que o atendimento dos objetivos do presente trabalho prescinde da análise conjunta das duas variedades, não implicando limitar ou reduzir a importância do litotipo *in natura* em programas de remediação ambiental, principalmente levando-se em consideração que o comportamento de ambos foi bastante similar para soluções de concentrações baixas. Neste aspecto, ressalta-se ser esta situação relativamente freqüente em indústrias cujo tratamento primário de efluentes se faz por alcalinização do meio: apesar da forte redução dos elevados teores iniciais não se atingem, no entanto, os níveis tolerados pela legislação ambiental que dispõe sobre o descarte de efluentes líquidos ao ambiente.

5.4.3 INTERFERENTES

Os resultados obtidos nos ensaios envolvendo os elementos Ca^{2+} e Mg^{2+} , considerados como potenciais interferentes no processo de adsorção dos metais pesados pela turfa, são apresentados na tabela 24 e nos gráficos das figuras 78 e 79, construídos a partir dos dados da tabela 24.

Tabela 24 – Retenção de Pb e Zn pela turfa na presença de interferentes

Íon interferente	Concentração do íon interferente (mg/L)	C _e (mg/L)		Retenção pela turfa (%)	
		Pb	Zn	Pb	Zn
Ca²⁺	40	23	43	77 (13)	57 (7)
	100	32	62	68 (23)	38 (38)
	200	46	69	54 (39)	31 (49)
	400	48	96	52 (41)	4 (93)
Mg²⁺	10	21	40	79 (10)	60 (2)
	20	22	40	78 (11)	60 (2)
	50	31	46	69 (22)	54 (11)
	100	36	99	64 (27)	1 (98)
Branco	0			88	61

Notas: Temperatura de realização dos ensaios = 14°C
 Concentração inicial de Pb na solução = 100 mg/L
 Concentração inicial de Zn na solução = 100 mg/L
 “Branco” = ensaio sem a presença de interferentes
 Valores entre parêntesis = percentual de eficiência adsortiva perdida pela turfa, relativamente ao “Branco”, em função do interferente

Figura 78 – Retenção de Pb e Zn pela turfa na presença de Ca

Figura 79 – Retenção de Pb e Zn pela turfa na presença de Mg

Pode-se afirmar, a partir destes dados, que a presença dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} efetivamente provocou alterações na adsorção do chumbo e, de modo mais pronunciado, do zinco pela turfa; estas alterações foram variáveis em função da concentração de cada interferente.

A adsorção do zinco foi mais afetada que a do chumbo na presença do íon Ca^{2+} , de um modo geral, conforme evidenciado na figura 78 e nos valores entre parêntesis na tabela 24, que indicam o

quanto, em termos percentuais, a adsorção do metal, tomado isoladamente, foi prejudicada pela adição do interferente.

O mesmo pode ser dito relativamente à influência do íon Mg^{2+} na adsorção dos dois metais aqui considerados. No entanto, para concentrações de Mg até 50mg/L a adsorção do zinco foi muito pouco afetada e, contrariamente à observação do parágrafo acima, na presença de até 50mg/L de Mg, a turfa mostrou afinidade maior pelo zinco do que pelo chumbo.

Estes dados, como um todo, corroboram a maior afinidade da turfa pelo chumbo relativamente ao zinco quando em situação de competição mútua pelos sítios de adsorção, conforme anteriormente observado. Entretanto, deve-se ressaltar que a presença de Mg até 50mg/L foi mais prejudicial à adsorção do Pb que à do Zn pela turfa *ativada*.

Outra constatação importante originada deste experimento, com possível influência na adsorção competitiva, reside nos resultados das amostras denominadas “Branco”, ou seja, aquelas ensaiadas na ausência dos interferentes. Obtiveram-se valores mais elevados de retenção do Pb e, principalmente, do Zn, relativamente àqueles obtidos quando da etapa de construção das isotermas, nas mesmas concentrações iniciais (valores destacados nas tabelas 17, 21 e 24). A única alteração havida nas condições operacionais dos ensaios foi a temperatura com que foram realizados: 26°C naquela etapa e 14°C nesta última. A tabela 25 sintetiza estes dados.

Tabela 25 – Comparativo entre resultados de adsorção de Pb e Zn em função da temperatura

	Resultados da adsorção pela turfa ativada (%)		Aumento (%)
	Construção das isotermas	Ensaio com interferentes	
Temperatura (°C)	26	14	
Pb	85,04	88	3,48
Zn	24	61	154,17

Saliente-se que todos os ensaios, inclusive os que conduziram à elaboração da isoterma para cada metal, foram realizados sob temperatura ambiente, mantida constante durante o tempo de agitação em função da isolação térmica da caixa acondicionadora dos frascos (foto 12). Entretanto, esta temperatura não foi a mesma para todos os ciclos de ensaios que definiram as demais isotermas (realizados entre 22 e 27°C, durante o verão); esta situação seria possível apenas com a utilização de equipamento específico para este fim (*shaker* termostaticado), não existente nos laboratórios onde se desenvolveu a pesquisa. Assim, diagnosticou-se na temperatura de realização dos ensaios um fator de importância relevante na adsorção, que, conforme afirmado por Weber (1972), é um processo exotérmico cuja eficiência aumenta com o decréscimo da temperatura.

5.4.4 CICLOS DE ADSORÇÃO

Embora os teores de manganês e zinco presentes nas lixívia das escórias de Pannels encontrem-se além dos limites estipulados pela legislação estadual para descarte de efluentes em corpos d'água, optou-se pela exclusão da lixívia das escórias desta etapa do trabalho em função do seu teor em chumbo – principal elemento contaminante das drenagens da região da bacia do Ribeira de Iguape – encontrar-se em conformidade com a referida legislação. Ademais, a composição das outras lixívias encerram teores em Mn e Zn com aproximadamente a mesma ordem de grandeza daquela diagnosticada para as escórias, o que, eventualmente, pode significar comportamento similar desta lixívia frente ao adsorvente.

Desta forma, apenas as soluções preparadas de modo a simular as lixívias dos *rejeitos* das minas de Pannels e do Rocha foram contempladas nos 5 ciclos sucessivos de contato com a turfa *ativada*, visando avaliar o comportamento dos metais pesados em estudo sob condições de adsorção competitiva. Os resultados encontram-se expressos na tabela 26 e gráficos das figuras 80 e 81 dela derivados.

Tabela 26 – Teores (mg/L) obtidos para as lixívias dos rejeitos de Pannels e Rocha após ciclos sucessivos de contato com a turfa ativada

	Ciclo	Pb	Zn	Cu	Mn	Cd	Ca	Mg
Rocha	0	145	4,82	7,7	3,87	-	101	105
	1	66	4,33	4,52	3,58	-		
	2	46	4,33	1,75	3,35	-		
	3	11,65	3,89	0,33	3,24	-		
	4	2,77	2,68	0,07	2,67	-		
	5	0,26	2,18	0,06	2,44	-		
Pannels	0	192	139	-	30	0,39	204	66
	1	117	134	-	29	0,37		
	2	46	135	-	28	0,34		
	3	35	127	-	27	0,34		
	4	10,97	126	-	27	0,31		
	5	3,55	126	-	26	0,01		
D-8468		0,5	5,0	1,0	1,0	0,2		

Notas: Ciclo 0 = solução preparada

D-8468 = limites máximos permitidos pelo Decreto Estadual nº 8.468, de 8 de Setembro de 1976

(A)

(B)

Figura 80 – Concentração de Zn, Cu e Mn (A), e Pb (B) nos ciclos de adsorção – Mina do Rocha

Figura 81 – Concentração de Zn, Cd, Mn e Pb nos ciclos de adsorção – Mina de Panelas

A análise destes dados revela que a adsorção ocorreu, sem exceção, para todos os metais em estudo, e de forma mais pronunciada para o elemento Pb (em ambos efluentes) e Cu (na amostra Rocha). No entanto, rigorosamente, o tratamento das lixívias geradas a partir dos rejeitos estudados, feito unicamente através de 5 ciclos de adsorção por turfa em esquema de batelada, não conseguiu atingir os padrões exigidos pela legislação estadual: os teores obtidos para Mn, no caso da mina do Rocha, e Pb, Zn e Mn para o caso da mina de Panelas, foram superiores aos valores permitidos em lei.

Com o intuito de se evitar um enfoque dicotômico quanto à adequação ou não do adsorvente como alternativa no tratamento de efluentes líquidos, os resultados obtidos dos ciclos de contato das lixívias com o adsorvente podem ser tentativamente interpretados em termos de percentuais de retenção dos metais após cada ciclo, quando os teores devem se apresentar sucessivamente menores, bem como em termos da quantidade adsorvida pela turfa (mg/g). Faz-se esta análise separadamente para cada uma das lixívias.

5.4.4.1 Lixívia dos rejeitos da Mina do Rocha

A tabela 27 e as figuras 82 a 86, dela derivadas, exibem, para as amostras dos rejeitos “Rocha”, os dados obtidos para cada metal na forma de retenção simples, retenção acumulada, e a retenção observada entre os ciclos sucessivos de adsorção.

Tabela 27 – Dados de retenção dos metais nos ciclos de adsorção – lixívia “Rocha”

Metal	Ciclo	Teor (mg/L)	retenção (%)	retenção acumulada (%)	Retenção entre ciclos (%)
Pb	0	145			
	1	66	54,48	54,48	54,48
	2	46	13,79	68,28	30,30
	3	11,65	23,69	91,97	74,67
	4	2,77	6,12	98,09	76,22
	5	0,26	1,73	99,82	90,61
Zn	0	4,82			
	1	4,33	10,17	10,17	10,17
	2	4,33	0,00	10,17	0,00
	3	3,89	9,13	19,29	10,16
	4	2,68	25,10	44,40	31,11
	5	2,18	10,37	54,77	18,66
Cu	0	7,7			
	1	4,52	41,30	41,30	41,30
	2	1,75	35,97	77,27	61,28
	3	0,33	18,44	95,71	81,14
	4	0,07	3,38	99,09	78,79
	5	0,06	0,13	99,22	14,29
Mn	0	3,87			
	1	3,58	7,49	7,49	7,49
	2	3,35	5,94	13,44	6,42
	3	3,24	2,84	16,28	3,28
	4	2,67	14,73	31,01	17,59
	5	2,44	5,94	36,95	8,61

Figura 82 – Retenção acumulada dos metais na lixívia do Rocha após os ciclos de contato com a turfa

Figura 83 – Retenção do chumbo – lixívia do Rocha

Figura 84 – Retenção do zinco – lixívia do Rocha

Figura 85 – Retenção do cobre – lixívia do Rocha

Figura 86 – Retenção do manganês – lixívia do Rocha

Os dados da figura 82 revelam que adsorção superior a 90% ocorreu para Pb e Cu já no 3º ciclo, quase atingindo eficiência total no último; corroboram, igualmente, constatação anterior de que, efetivamente, estes elementos apresentam maior afinidade pelo adsorvente. Já a adsorção do Zn e Mn situou-se em patamares inferiores, insuficientes para enquadrarem este efluente às exigências da legislação; não se observou concordância à ordem de afinidade estabelecida para a turfa *ativada* com os metais tomados individualmente, que apresentou maior capacidade adsortiva para o manganês relativamente ao zinco.

As figuras 83 a 86 revelam aumento na tendência de adsorção dos metais após decorrido cada ciclo de adsorção (“retenção entre ciclos”). O elemento cobre, cuja reta de tendência não se apresenta ascendente no gráfico da figura 85, também não foge a esta regra, uma vez que adsorção quase total já havia sido verificada antes do último ciclo. Este aspecto encontra-se em conformidade com os níveis de retenção observados nos ensaios que levaram às isotermas, onde se observaram valores de retenção (R%) maiores para valores de concentração inicial das soluções mais baixos (tabelas 17 a 21). Esta constatação vem corroborar que a aplicação do adsorvente em estudo se faz de modo mais adequado para soluções aquosas contendo baixos teores de contaminantes, ou seja, a turfa encontraria suas melhores possibilidades de utilização em etapas posteriores ao tratamento primário de efluentes.

A tabela 28 apresenta os valores de Q_e (mg do metal adsorvido por g de turfa) após cada ciclo de contato, com indicação do valor total da adsorção pela turfa dos 4 metais envolvidos nos ciclos.

Tabela 28 – Valores de Q_e (mg/g) – Mina do Rocha

Ciclo	Pb	Zn	Cu	Mn	Total	% Pb
1	19,75 (24)	0,12	0,80	0,07	20,74	95,23
2	5,00 (14)	0,00	0,69	0,06	5,75	86,96
3	8,59 (11)	0,11	0,36	0,03	9,08	94,58
4	2,22 (2,5)	0,30	0,07	0,14	2,73	81,32
5	0,63	0,13	0,00	0,06	0,81	77,23

Os dados da tabela acima indicam que a adsorção foi mais pronunciada no 1º ciclo para todos os elementos envolvidos, com destaque para o Pb como o elemento a ocupar maior quantidade de sítios de adsorção na turfa, embora ele também participe, dentre os 4 metais, em proporção maior na lixívia. Disso decorre que, mesmo considerando-se a competição dada pelos demais metais e pelos interferentes Ca e Mg, a turfa continua apresentando forte afinidade pelo chumbo. A última coluna da tabela indica a participação do elemento Pb no total da adsorção, representada pela penúltima coluna.

Os números entre parêntesis na coluna do elemento Pb da tabela acima representam, aproximadamente, os valores obtidos quando dos ensaios que definiram as isotermas (tabela 17). Ressalvadas as diferentes condições de temperatura em que se processaram ambas etapas de análises, nota-se que, à exceção do 2º ciclo, os valores são muito próximos entre si, ou seja, mesmo sob adsorção competitiva, a forte preferência da turfa pelo chumbo é revelada pela diminuição pouco expressiva dos seus níveis de saturação: tendo em vista o parâmetro Q_e , o desempenho na adsorção do Pb alcançou aqui, relativamente ao desempenho obtido para as isotermas, 82%, 35%, 78% e 89%, respectivamente, para os ciclos 1 a 4. O teor remanescente em Pb na lixívia submetida ao quinto ciclo foi de apenas 2,77mg/L, valor de C_i sem correspondente na série de ensaios realizada para definição das isotermas.

Por motivos semelhantes, este comparativo não é possível para os demais metais uma vez que eles ocorrem na lixívia em teores abaixo daqueles testados na etapa de confecção das isotermas.

5.4.4.2 Lixívia dos rejeitos da Mina de Panelas

A tabela 29 e figuras 87 a 91 retratam o aspecto de retenção dos metais presentes na lixívia de Panelas pela turfa.

Tabela 29 – Dados de retenção dos metais nos ciclos de adsorção – lixívia “Painéis”

Metal	Ciclo	Teor (mg/L)	retenção (%)	retenção acumulada (%)	Retenção entre ciclos (%)
Pb	0	192		0,00	
	1	117	39,06	39,06	39,06
	2	46	36,98	76,04	60,68
	3	35	5,73	81,77	23,91
	4	10,97	12,52	94,29	68,66
	5	3,55	3,86	98,15	67,64
Zn	0	139		0,00	
	1	135	2,88	2,88	2,88
	2	134	0,72	3,60	0,74
	3	127	5,04	8,63	5,22
	4	126	0,72	9,35	0,79
	5	126	0,00	9,35	0,00
Cd	0	0,39		0,00	
	1	0,37	5,13	5,13	5,13
	2	0,34	7,69	12,82	8,11
	3	0,34	0,00	12,82	0,00
	4	0,31	7,69	20,51	8,82
	5	0,01	76,92	97,44	96,77
Mn	0	30		0,00	
	1	29	3,33	3,33	3,33
	2	28	3,33	6,67	3,45
	3	27	3,33	10,00	3,57
	4	27	0,00	10,00	0,00
	5	26	3,33	13,33	3,70

Figura 87 – Retenção acumulada dos metais na lixívia de Painelas após os ciclos de contato com a turfa

Figura 88 – Retenção do chumbo – lixívia de Painelas

Figura 89 – Retenção do zinco – lixívia de Panelas

Figura 90 – Retenção do cádmio – lixívia de Panelas

Figura 91 – Retenção do manganês – lixívia de Panelas

Os dados mais uma vez revelam a forte afinidade do chumbo pela turfa em análise, embora a retenção total de 98,15% verificada após o 5º ciclo para este elemento não tenha sido suficiente para atender a legislação vigente.

O cádmio foi adsorvido de forma muito discreta nos 4 primeiros ciclos, que foram insuficientes para enquadrar o efluente à legislação; no entanto, o último ciclo foi eficaz para reduzir o teor a níveis praticamente nulos (adsorção de 97,44%).

O desempenho da turfa na adsorção do zinco e manganês presentes em Panelas atingiu apenas 13,33% para o Mn e 9,35% para o Zn, muito aquém daquele observado para a lixívia do Rocha, em termos percentuais. Uma possível explicação, além de estes elementos ocuparem os últimos postos na ordem de afinidade, pode residir na maior concentração com que se apresentam em Panelas, relativamente à Mina do Rocha.

Quanto ao aspecto do aumento da retenção percentual entre os ciclos, a tendência foi observada apenas para os metais Pb e Cd.

Finalmente, no tocante a saturação do adsorvente, a tabela 30 apresenta os valores de Q_e após cada ciclo de contato, com indicação do valor total da adsorção pela turfa dos 4 metais envolvidos nos ciclos.

Tabela 30 – Valores de Q_e (mg/g) – Mina de Panelas

Ciclo	Pb	Zn	Cd	Mn	Total	% Pb
1	18,75 (25)	1,00	0,01	0,25	20,01	93,73
2	17,75 (24)	0,25	0,01	0,25	18,26	97,22
3	2,75 (10,5)	1,75	0,00	0,25	4,75	57,89
4	6,01 (8,5)	0,25	0,01	0,00	6,27	95,89
5	1,86 (2,5)	0,00	0,08	0,25	2,18	85,09

Os dados da tabela acima indicam que a adsorção foi mais pronunciada nos dois primeiros ciclos, novamente com destaque para o Pb como o elemento a ocupar maior quantidade de sítios de adsorção na turfa. Fica mais uma vez evidenciada a maior afinidade do adsorvente pelo elemento Pb, uma vez que, para esta lixívia, o Zn participa em teores iniciais tão elevados quanto o Pb.

A adsorção dos metais envolvidos passa a ser muito baixa a partir do 3º ciclo, inclusive para os elementos Zn e Mn, para os quais poder-se-ia esperar retenção mais elevada tendo em vista a diminuição da concentração do Pb a partir deste ciclo. Novamente, os interferentes, apesar de não terem seus teores analisados, devem estar ocupando preferencialmente os sítios de adsorção da turfa, relativamente ao Zn e Mn.

Os números entre parêntesis na coluna do elemento Pb na tabela 30 representam, aproximadamente, os valores obtidos quando dos ensaios que definiram as isotermas (tabela 17) e, de modo análogo à análise efetuada para a lixívia do Rocha, também se situam relativamente próximos aos obtidos nesta etapa (ressalvadas as condições de temperatura distintas entre ambas etapas analíticas que geraram estes dados): o desempenho da turfa para o Pb alcançou 75%, 74%, 26%, 71% e 74%, respectivamente, para os ciclos 1 a 5. Apenas o 3º ciclo não logrou desempenho próximo ao obtido durante a construção das isotermas. Mais uma vez pode-se afirmar a forte afinidade da turfa pelo Pb, em que pese a presença dos demais metais e dos interferentes na mesma solução.

Este mesmo comparativo poderia ser feito para o Zn e Mn que, diferentemente da lixívia do Rocha, ocorrem aqui em teores significativamente maiores. A concentração do zinco variou entre 139 e 126mg/L entre os ciclos de adsorção, obtendo-se valores de Q_e entre 0 e 1,75mg/g. Para concentrações iniciais (C_i) entre 100 e 150mg/L durante a etapa de confecção das isotermas, foram obtidos valores substancialmente maiores, compreendidos entre 6,00 e 8,25mg/g (tabela 21). A concentração do manganês oscilou entre 30 e 26mg/L entre os ciclos de adsorção, propiciando valores de Q_e situados entre 0 e 0,25mg/g. Para concentrações iniciais (C_i) entre 20 e 30mg/L durante a etapa de confecção das isotermas, foram obtidos valores mais elevados de Q_e , compreendidos entre 2,37 e 3,27mg/g (tabela 19). Estes dados são reveladores da baixa afinidade da turfa por estes elementos relativamente aos interferentes e aos demais metais em estudo, notadamente o Pb.

Com os dados obtidos nesta experimentação, permite-se concluir que a turfa em análise comportou-se como um bom adsorvedor de Pb em sistema de componente único, tendo seu desempenho muito pouco prejudicado em sistemas de componentes múltiplos. Tendo em vista esta última circunstância, sua utilização será mais efetiva em etapa complementar, ou de polimento, ao

tratamento habitualmente destinado a efluentes líquidos, quando as concentrações dos constituintes tóxicos se encontrarem em patamares mais baixos que aqueles aqui considerados, não ultrapassando a casa de 10mg/L. O comportamento dos íons Zn e Mn presentes nas lixívia ilustra bem este fato: por se apresentarem em teores menores na lixívia do Rocha (4,82 e 3,87mg/L, respectivamente), atingiram-se níveis mais elevados de adsorção ao término do 5º ciclo (54,77% e 36,95%, respectivamente) quando comparados aos resultados obtidos para a lixívia de Panelas, onde as concentrações originais foram da ordem de 139mg/L para o Zn e 30mg/L para o Mn, com retenções de 9,35% e 13,33%, respectivamente, desempenho substancialmente inferior ao obtido para o caso em que se encontraram em teores originalmente menores.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivos principais a caracterização de uma mina de turfa localizada no Estado de São Paulo, região do Vale do Rio Paraíba do Sul, e testar uma amostra representativa do seu minério, gerada através de blendagens de sub-amostras coletadas em sondagens, como adsorvente de metais pesados visando sua aplicação em processos de tratamento de efluentes líquidos.

O trabalho apresenta as principais classificações existentes para as turfas e seus depósitos – as turfeiras –, ilustradas com diversos exemplos nacionais e internacionais; propõe o agrupamento das turfeiras segundo dois critérios principais: um ecológico e outro geológico. Apresenta, adicionalmente, a tipologia dos principais depósitos brasileiros bem como um quadro atualizado de suas reservas, estimadas em $1,1 \cdot 10^9 \text{ m}^3$, 20% das quais na categoria Medida.

A amostra representativa de turfa utilizada na experimentação é proveniente dos 2,5m mais superficiais da porção norte-ocidental do depósito de Eugênio de Melo, Estado de São Paulo. Apresentou-se como um material ácido (pH em $\text{CaCl}_2 = 3,82$), e teor de cinzas de 18%, aqui considerado como relativamente elevado. Reflexo deste indicador da contribuição dos constituintes inorgânicos presentes no minério, parâmetros como teor de carbono orgânico (17,6%) e CTC ($34,89 \text{ cmol}_c/\text{kg}$), importantes para a aplicação tecnológica em foco, encontraram-se em valores abaixo daqueles diagnosticados em estudos semelhantes. Também como fruto do valor obtido para o teor de cinzas, a massa específica aparente resultou bastante elevada ($0,80 \text{ g/cm}^3$).

Elegeram-se como efluentes estudo de caso lixívias geradas em laboratório a partir de resíduos da mineração de sulfetos de chumbo e metais associados existentes no alto curso do Rio Ribeira de Iguape, região fronteira entre os estados de São Paulo e Paraná, acumulados sob a forma de extensos depósitos às margens de importantes drenagens. Estes materiais foram classificados como resíduos Classe I (perigosos), segundo metodologia preconizada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas. Foram investigados depósitos de rejeitos da Mina do Rocha (município de Cerro Azul – PR) e de rejeitos e escórias metalúrgicas existentes na Mina de Panelas (município de Adrianópolis – PR). A possível mobilidade dos elementos químicos presentes nestes depósitos e sua eventual liberação para o ambiente foram avaliadas através de estudos granulométricos, mineralógicos e químicos em amostras provenientes de uma sondagem executada no corpo de rejeitos da Mina do Rocha. Estes estudos revelaram para o interior da coluna investigada, transformações minerais como degradação de sulfetos a sulfatos, além de neoformações, principalmente de argilominerais; degradação dos carbonatos na porção mais superior do perfil constitui indício de que a acidulação do meio encontra-se em andamento, fato que poderá gradativamente aumentar a liberação dos constituintes tóxicos para o ambiente. Esta situação é mais preocupante, em termos ambientais, no depósito de rejeitos de Panelas, cuja amostra representativa revelou pH 7,12, ao passo que o valor obtido para a amostra representativa da coluna investigada no depósito da Mina do Rocha foi de 8,57.

Análises químicas das lixívias obtidas revelaram que elas não são passíveis de descarte direto em corpos d'água: foram diagnosticados teores em Pb, Cu, Zn, Cd e Mn que suplantam os limites impostos pela legislação estadual e federal que regem a matéria.

Sendo o fenômeno adsorativo fortemente dependente do pH, o valor ideal deste parâmetro na adsorção dos metais em estudo pelas duas variedades de turfa (*in natura* e *ativada*) foi determinado como sendo 6,5.

Os dados experimentais obtidos dos ensaios de equilíbrio revelaram, através de coeficientes de correlação linear r superiores a 0,90, ajustes favoráveis ao modelo cinético de Langmuir; a variedade *in natura* da turfa ensaiada obteve valores de r superiores à sua congênere *ativada*.

A turfa *in natura* adsorveu, em sistemas de componente único, valores máximos de 34,00mg/g, 14,75mg/g, 7,25mg/g, 7,00mg/g e 6,00mg/g, respectivamente para Pb, Cu, Cd, Zn e Mn, definindo esta ordem de afinidade pelos metais em questão. Para a turfa *ativada*, os valores máximos obtidos, exceto para o Pb, situaram-se em patamares bem mais elevados: 33,75mg/g, 25,25mg/g, 17,75mg/g, 15,00mg/g e 12,75mg/g respectivamente para Pb, Cu, Mn, Cd e Zn, alterando a ordem de afinidade da variedade *ativada* da turfa para os 3 últimos metais da seqüência.

Em vista dos melhores valores de capacidade adsorativa obtidos, a turfa *ativada* foi escolhida para a realização de 5 ciclos sucessivos de contato com as lixívias.

A concentração dos contaminantes aliada à natureza do efluente, temperatura e pH foram diagnosticados como fatores de vital importância no processo de adsorção envolvendo múltiplos componentes.

Cálcio e magnésio, por se apresentarem em quantidades significativas nas lixívias, foram ensaiados em conjunto com dois dos metais em estudo - Pb e Zn - visando avaliar possível interferência no processo de adsorção destes últimos. Diagnosticou-se que a adsorção de Pb e Zn foi afetada em proporções variáveis entre 2 e 98%, conforme a quantidade de interferentes adicionada. Diagnosticou-se, também, que a temperatura de realização destes ensaios, cerca de 12°C mais baixa que aquela em que se realizaram os ensaios de equilíbrio, propiciou um incremento na adsorção do Pb e do Zn, pela turfa *ativada*, de, respectivamente, 3,48% e 154,17%.

Quanto às etapas de submissão das lixívias ao contato com o adsorvente, mais de 90% do Pb e Cu presentes na lixívia do Rocha foram retidos no terceiro ciclo de contato, embora, para o Pb, o teor tolerável para descarte só tenha sido atingido no 5º ciclo. Para o caso de Pannels, embora se tenha atingido 98,15% de retenção para o Pb no 5º ciclo, o teor remanescente ficou além do permitido pela legislação de descarte. O tratamento das lixívias pela turfa *ativada* não conseguiu atingir os padrões exigidos pela legislação, mesmo após sua submissão a 5 ciclos de contato: os teores para Mn, no caso da mina do Rocha, e Pb, Zn e Mn para o caso da mina de Pannels, foram superiores aos valores permitidos em lei.

A turfa em análise comportou-se como um bom adsorvedor de Pb em sistema de componente único, tendo seu desempenho muito pouco prejudicado em sistemas de componentes múltiplos. Este fato foi evidenciado quando da comparação entre os níveis de saturação da turfa atingidos nos dois sistemas: para o caso da lixívia do Rocha, a saturação obtida para os 4 primeiros ciclos de contato turfa-

lixívia alcançou 82%, 35%, 78% e 89% dos índices obtidos quando da construção das isotermas; para o caso da lixívia de Panelas, a saturação obtida nos ciclos de contato foi algo mais modesta, alcançando índices, respectivamente para os ciclos 1 a 5, de 75%, 74%, 26%, 71% e 74% daqueles obtidos para as isotermas. Exceto para o 2º e 3º ciclos, respectivamente para as lixívias do Rocha e de Panelas, houve uma diminuição pouco expressiva dos índices de saturação do adsorvente para o elemento Pb quando em condições de adsorção competitiva. A mesma situação não se verificou, entretanto, para o Zn e Mn, que ocorrem de modo significativo na lixívia de Panelas.

O pior desempenho adsorativo em sistemas de componente único foi obtido para Zn e Mn. Nos sistemas multicomponentes a adsorção destes elementos, apesar de fortemente inibida, foi mais favorável quando eles se encontraram em concentrações menores em solução: os teores de 4,82mg/L para Zn e 3,87mg/L para Mn, presentes na lixívia do Rocha propiciaram níveis mais elevados de adsorção ao término do 5º ciclo (54,77% e 36,95%, respectivamente) quando comparados aos resultados obtidos para a lixívia de Panelas, onde as concentrações originais foram da ordem de 139mg/L para o Zn e 30mg/L para o Mn, com retenções de 9,35% e 13,33%, respectivamente.

Disso decorre que as possibilidades de utilização desta turfa como auxiliar na descontaminação de efluentes líquidos de componentes múltiplos deverá ser mais efetiva como etapa complementar, ou de polimento, ao tratamento de precipitação química habitualmente adotado na maioria dos processos, quando as concentrações dos constituintes tóxicos se encontrarem em patamares mais baixos que aqueles aqui considerados, preferivelmente sem ultrapassar a casa de 10mg/L.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AABY, B.; TAUBER, H. Rates of peat formation in relation to degree of humification and local environment, as shown by studies of a raised bog in Denmark. *Boreas*, v. 4, p. 1-17, 1974.
- ABOARRAGE, A. M. & OLIVEIRA, C. A.. *Projeto Caçapava: relatório de prospecção preliminar; semidetalhe*. São Paulo: CPRM, 1981.
- ABREU, S. F. *Recursos Minerais do Brasil*. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1973. 2v.
- ALGARTE, J. P., OLIVEIRA, C. A., ABOARRAGE, A. M. Prospecção de turfa na Bacia de Taubaté. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32., 1982, Salvador. *Anais...* Salvador: SBG, 1982. v. 5, p. 2261-2272.
- ALMEIDA, F. F. M. *Origem e evolução da plataforma brasileira*. Rio de Janeiro: DNPM / DGM, 1967. 35p. (Boletim 236)
- ALMEIDA, F. F. M. The system of continental rifts bordering the Santos Basin, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, Rio de Janeiro, v. 48, supl., p. 15-26, 1976.
- ALMEIDA, F. F. M. Vale do Paraíba. In: LAMEGO, A. R. *Relatório Anual do Diretor - ano de 1957*. Rio de Janeiro: DNPM/DGM, 1958. v. 139, p. 90-91
- ANDREJKO, M. J.; FIENE, F.; COHEN, A. D. Comparison of ashing techniques for determination of the inorganic content of peats. In: JARRETT, P. M. ed. *Testing of Peats and Organic Soils*. Philadelphia: ASTM, 1983. p. 5-20. (ASTM Special Technical Publication, 820)
- ARAÚJO, C. C. & VERÍSSIMO, L. S. *Projeto Prospecção de turfa e linhito no Nordeste Setentrional. Relatório final das etapas I e II*. Fortaleza: CPRM, 1984. 2v. (Relatório 1681)
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10004 – *Resíduos Sólidos*. Rio de Janeiro: ABNT, 1987a. 48p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10005 – *Lixiviação de Resíduos - Procedimento*. Rio de Janeiro: ABNT, 1987b. 7p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10006 – *Solubilização de Resíduos* – Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 1987c. 2p.
- BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, v. 33, n. 11, p. 2469-2479, 1999.
- BENCHEIKH-LEHOCINE, M. Zinc removal using peat adsorption. *Environmental Technology Letters*, v. 10, n. 1, p. 101-108, 1989.
- BRADBURY, I. K. & GRACE, J. Primary production in wetlands. In: GORE, A. J. P. ed. *Mires: swamp, bog, fen and moor*. Amsterdam: Elsevier, 1983. p. 285-310. (Ecosystems of the world, 4A)

- BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Manual de métodos de análise de solo*. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997. 212p.
- BROWN, P. A.; GILL, S. A.; ALLEN, S. J. Review paper - Metal removal from wastewater using peat. *Water Research*, v. 34, n. 16, p. 3907-3916, 2000.
- BUNTING, M. J.; WARNER, B. G. Late Quaternary vegetation dynamics and hydroseral development in a shrub swamp in southern Ontario, Canada. *Canadian Journal of Earth Science*, v. 36, n. 10, p. 1603-1616, 1999.
- BUNTING, M. J.; WARNER, B. G.; ARAVENA, R. Late Quaternary vegetation dynamics and hydroseral development in a *Thuja occidentalis* swamp in southern Ontario. *Canadian Journal of Earth Science*, v. 33, n. 10, p. 1439-1456, 1996.
- CABRAL Jr., M., MOTTA, J. F. M., MELLO, I. S. C., TANNO, L. C., SINTONI, A., SALVADOR, E. D., CHIEREGATTI, L. A. Recursos minerais do Fanerozóico do Estado de São Paulo. *Geociências*, v. 20, p. 105-159, 2001.
- CAMERON, C. C.; ESTERLE, J. S.; PALMER, C. A. The geology, botany and chemistry of selected peat-forming environments from temperate and tropical latitudes. In: LYONS, P. C. e ALPERN, B. (ed.) Peat and coal: origin, facies and depositional models. *International Journal of Coal Geology*, v. 12, p. 105-156, 1989.
- CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. *Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life*. Disponível em: <http://www.ccme.ca/publications/can_guidelines.html>. Acesso em: 02 Jul. 2003.
- CAPITANI, E. M.; FIGUEIREDO, B. R. *Resultados parciais da avaliação de contaminação ambiental por chumbo e efeitos na saúde humana na região do Alto Vale do Ribeira (PR, SP)*. Campinas: UNICAMP, 2001. 5p. (inédito)
- CARNEIRO, C. D. R.; HASUI, Y. GIANCURSI, F. D. Estrutura da Bacia de Taubaté na região de São José dos Campos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 29., 1976, Belo Horizonte. *Anais...* Ouro Preto: SBG, 1976. v. 4, p. 247-256.
- CASSHYAP, S. M.; TEWARI, R. C. Fluvial models of the Lower Permian coal measures of Son-Damodar Valley basins, India. Blackwell Scient. Public., Oxford. In: RAHMANI, R. A.; FLORES, R. M. (ed.) Sedimentology of coal and coal-bearing sequences. *Spec. Publ. Int. Assoc. Sediment.*, v. 7, p. 121-147, 1984.
- CAYE, B. R., AMARAL, J. A. F., MACHADO, J. L. F., SANTOS, R. G., WILDNER, W. *Projeto Torres-Gravataí. Bloco Banhado dos Touros*. Porto Alegre: CPRM, 1983. 4v. (Relatório 1335)
- CHANEY, R. L.; HUNDEMANN, P. T. Use of peat moss columns to remove cadmium from wastewaters. *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 51, n. 1, p. 17-21, 1979.

- CHEN, X. H.; GOSSET, T.; THÉVENOT, D. R. Batch copper ion binding and exchange properties of peat. *Water Research*, v. 24, n. 12, p. 1463-1471, 1990.
- CLYMO, R. S. Peat. In: GORE, A. J. P. ed. *Mires: swamp, bog, fen and moor*. Amsterdam: Elsevier, 1983. p. 159-224. (Ecosystems of the world, 4A)
- COHEN, A. D. The Okefenokee Swamp: a low sulphur end-member of a shoreline-related depositional model for coastal plain coals. Blackwell Scient. Public., Oxford. In: RAHMANI, R. A.; FLORES, R. M. (ed.) *Sedimentology of coal and coal-bearing sequences. Spec. Publ. Int. Assoc. Sediment.*, v. 7, p. 231-240. 1984.
- COSTA, I. V. G., GONÇALVES, J. C. V., GUIMARÃES, J. T., LIMA, R. C. C. *Projeto Salvador – Área de Conde*. Salvador: CPRM, 1984. 52p. + anexo. (Relatório 1497)
- COUILLARD, D. The use of peat in wastewater treatment: a review. *Water Research*, v. 28, n. 6, p. 1261-1274, 1994.
- COUPAL, B.; LALANCETTE, J. M. The treatment of wastewaters with peat moss. *Water Research*, v. 10, n. 12, p. 1071-1076, 1976.
- CRIST, R. H.; MARTIN, J. R.; CHONKO, J; CRIST, D. R. Uptake of metals on peat moss: an ion-exchange process. *Environmental Science & Technology*, v. 30, n. 8, p. 2456-2461, 1996.
- DAITX, E. C. *Origem e evolução dos depósitos sulfetados tipo Perau (Pb-Zn-Ag) com base nas jazidas Canoas e Perau (Vale do Ribeira, PR)*. 1996. 453 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.
- D'HENNEZEL, F. & COUPAL, B. Peat moss: a natural absorbent for oil spills. *Canadian Mining and Metallurgical Bulletin*, v. 65, p. 51-53, 1972.
- D'ÁVILA, J. S.; MATOS, C. M.; CAVALCANTI, M. R. Heavy metals removal from wastewater by using activated peat. *Water Science & Technology*, v. 26, n. 9-11, p. 2309-2312, 1992.
- DISSANAYAKE, C. B.; WEERASOORIYA, S. V. R. Peat as a metal-trapping material in the purification of industrial effluents. *International Journal of Environmental Studies*, v. 17, n. 3-4, p. 233-238, 1981.
- EYSINK, G. G. J.; PÁDUA, H. B.; PIVA-BERTOLETTI, S. A. E.; MARTINS, M. C.; PEREIRA, D. N.; ROBERTO, S. Metais pesados no vale do Ribeira e em Iguape-Cananéia. *Ambiente*, v.2, n.1, p. 6-13, 1988.
- FERREIRA, N. L. S. *Aspectos da geoquímica ambiental da Mina do Rocha – PR*. 1994. 94 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- FIGUEIREDO, B. R. *Minérios e Ambiente*. Campinas: UNICAMP, 2000. 401p.
- FLEISCHER, R. A pesquisa de chumbo na Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 29., 1976, Ouro Preto. *Anais*. São Paulo: SBG, 1976. v. 1, p. 19-32.

- FRANCHI, J. G., SÍGOLO, J. B., LIMA, J. R. B. Turfa utilizada na recuperação ambiental de áreas mineradas – metodologia para avaliação laboratorial. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 33, p. 255-262, 2003.
- FRANCHI, J. G.; SÍGOLO, J. B.; MACEDO, A. B.; GUIMARÃES, V.; VIEIRA, M. S. Redistribuição de elementos maiores e metais associados em perfil de rejeito de mineração de chumbo – Vale do Ribeira - SP/PR. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 41., 2002, João Pessoa. *Anais...* João Pessoa: SBG, 2002. p. 237.
- FRANCHI, J.G., MOTTA, J. F. M., UOSUKAINEN, H., SÍGOLO, J. B. Peat in Brazil: geology, reserves, production and use. In: INTERNATIONAL PEAT CONGRESS, 12., 2004, Tampere. *Proceedings...* Saarijärvi, IPS, 2004. p. 627-632.
- FREITAS, R. O. Considerações sobre a tectônica e a geologia do Vale do Paraíba. *Engenharia, Mineração e Metalurgia*, v. 24, n. 143, p. 276-283, 1956.
- FUCHSMAN, C. H. *Peat - industrial chemistry and technology*. New York, Academic Press, 1980. 279p.
- GARCIA, M. J. *Palinologia de turfeiras quaternárias do médio vale do Rio Paraíba do Sul, Estado de São Paulo*. 1994. 3v. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- GARDEA-TORRESDEY, J. L.; TANG, L.; SALVADOR, J. M. Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of sphagnum peat moss and its different humic substances. *Journal of Hazardous Materials*, v. 48, n. 1-3, p. 191-206, 1996.
- GOMES, A. J. P. *Carvão do Brasil/Turfa Agrícola – geologia, meio ambiente e participação estratégica na produção de eletricidade no sul do Brasil*. Porto Alegre: EST, 2002. 164p.
- GORE, A. J. P. Introduction. In: GORE, A. J. P. ed. *Mires: swamp, bog, fen and moor*. Amsterdam: Elsevier, 1983. p. 1-34. (Ecosystems of the world, 4A)
- GOSSET, T.; TRANCART, J. L.; THÉVENOT, D. R. Batch metal removal by peat - kinetics and thermodynamics. *Water Research*, v. 20, n. 1, p. 21-26, 1986.
- HASUI, Y.; PONÇANO, W. L. Organização estrutural e evolução da Bacia de Taubaté. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 30., 1978, Recife. *Anais...* Recife: SBG, 1978. v. 1, p. 368-381.
- HASUI, Y; GIMENEZ, A. F.; MELO, M. S. Sobre as bacias tafrogênicas continentais do sudeste brasileiro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 30., 1978, Recife. *Anais...* Recife: SBG, 1978. v. 1, p. 382-92.
- HO, Y. S.; McKAY, G. Batch lead (II) removal from aqueous solution by peat: equilibrium and kinetics. *Transactions of Institution of Chemical Engineers*, v. 77, Part B, p. 165-173, 1999a.
- HO, Y. S.; McKAY, G. The sorption of lead(II) ions on peat. *Water Research*, v. 33, n. 2, p. 578-584, 1999b.

- HO, Y. S.; McKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, v. 34, n. 3, p. 735-742, 2000.
- HO, Y. S.; NG, J. C. Y.; McKAY, G. Removal of lead (II) from effluents by sorption of peat using second-order kinetics. *Separation Science and Technology*, v. 36, n. 2, p. 241-261, 2001.
- HO, Y. S.; PORTER, J. F.; McKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 141, p. 1-33, 2002.
- HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Water Research*, v. 29, n. 5, p. 1327-1332, 1995.
- HORACECK, J.; SOUKUPOVA, L.; PUNCOCHAI, M.; SLEZAK, J.; DRAHOS, J.; YOSHIDA, K.; TSUTSUMI, A. Purification of waste waters containing low concentrations of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, v. 37, n. 1, p. 69-76, 1994.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT. *Pesquisa de turfa e linhão no Vale do Paraíba*. São Paulo: IPT, 1978. (Relatório 11.572)
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT. *Estudo das possibilidades de aproveitamento de turfa no Estado de São Paulo*. São Paulo: IPT, 1979. (Relatório 12.761)
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT. *Prospecção Regional de turfa no Estado de São Paulo*. São Paulo: IPT, 1981. (Relatório 15.318)
- INTERNATIONAL PEAT SOCIETY - IPS. *On peat and peatlands: a short introduction*. 1997. Disponível em: <http://www.peatociety.fi> Acesso em: 05 fev. 2000.
- JASINSKI, J. P. P.; WARNER, B.G.; ANDREEV, A. A.; ARAVENA, R.; GILBERT, S. E.; ZEEB, B. A.; SMOL, J. P.; VELICHKO, A. A. Holocene environmental history of a peatland in the Lena River valley, Siberia. *Canadian Journal of Earth Science*, v. 35, n. 6, p. 637-648, 1998.
- LEAL, P. R. M. *Degradação mineral e granulométrica de uma pilha de rejeitos de mineração de chumbo do Vale do Ribeira – PR*. 2002. 24 f. Monografia de Trabalho de Formatura – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- LEAL, P. R. M.; OLIVEIRA, M. C. B.; SÍGOLO, J. B. Decomposição mineral em perfil de rejeito de mineração de chumbo. In: SEMINÁRIO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL E A RECICLAGEM NA CONSTRUÇÃO CIVIL, 5., 2002. São Paulo. *Atas...* São Paulo: IBRACON, 2002. p. 315-326.
- LEMONS, V. B.; SIEDLECKI, K. N.; OLIVEIRA, J. M. P.; LAMB, L.; BAPTISTA, M. L. Considerações preliminares quanto à prospecção de áreas turfosas. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 3., 1981. Curitiba. *Atas...* Curitiba: SBG, 1981. v. 2, p. 243-258.
- LENZ, G. R. Turfa - métodos de lavra e opções para uso no Nordeste brasileiro. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 14, n. 2, p. 111-119, 1984.

- LIMA, R. C. C., ROCHA, A. J. D., COSTA, I. V. G., SILVA, J. F. *Projeto turfa na faixa costeira Bahia-Sergipe*. Salvador, CPRM, 1982. 2v. (Relatório 1146)
- LORSCHETTER, M. L.; LEMOS, V. B. Estudo palinológico preliminar em turfeiras do Estado do Paraná. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 2., 1985. Florianópolis. *Atas...* Florianópolis: SBG, 1985. p. 461-473.
- LÜTTIG, G. Plants to peat: the process of humification. In: FUCHSMAN, C. H. (Ed.) *Peat and water: aspects of water retention and dewatering in peat*. London: Elsevier, 1986. p. 9-19.
- MACEDO, A. B. Poluição por mineração na bacia do Ribeirão Grande, Vale do Ribeira, PR. In: SIMPÓSIO SUL BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 5., 1993. Curitiba. *Boletim dos Resumos...* Curitiba: SBG, 1993. p. 70-71.
- MACEDO, A. B. *Prospecção litogeoquímica na mina do Perau, Paraná*. 1986. 162 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- MALOUF, R. F.; TAVARES, W. P. *Projeto Turfa no Espírito Santo – Turfeira Córrego Grande do Meio. Relatório final sobre a preparação da lavra experimental*. Belo Horizonte: CPRM, 1986. 20p. + anexos. (Relatório 1869)
- MANCINI, F. *Estratigrafia e aspectos da tectônica deformadora da Formação Pindamonhangaba, Bacia de Taubaté, SP*. 1995. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo
- MARTIN, L., BITTENCOURT, A. C. S. P., VILAS BOAS, G. S., FLEXOR, J. M. 1980. *Mapa Geológico do Quaternário costeiro do Estado da Bahia – 1:250.000 – Texto explicativo*. Salvador: Secretaria das Minas e Energia/Coordenação da Produção Mineral, 60p. Texto em português e francês.
- MARTINO, F. S.; KURTH, G. M. Turfa - um combustível à espera de utilização. *Energia - Fontes Alternativas*, v. 20, n. 4, p. 64-71, 1982.
- MATHAVAN, G. N.; VIRARAGHAVAN, T. Coalescence/filtration of an oil-in-water emulsion in a peat bed. *Water Research*, v. 26, n. 1, p. 91-98, 1992.
- MCCABE, P. J. Depositional environments of coal and coal-bearing strata. In: RAHMANI, R. A.; FLORES, R. M. (ed.) *Sedimentology of coal and coal-bearing sequences*. Blackwell Scient. Public., Oxford. *Spec. Publ. Int. Assoc. Sediment.*, v. 7, p. 13-42, 1984.
- McKAY, G.; PORTER, J. F. Equilibrium parameters for the sorption of copper, cadmium and zinc ions onto peat. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 69, n. 3, p. 309-320, 1997.
- McLELLAN, J. K.; ROCK, C. A. Pretreating landfill leachate with peat to remove metals. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 37, n. 1-2, p. 203-215, 1988.
- MELO, M. S.; CAETANO, S. L. V.; COIMBRA, A. M.. Tectônica e sedimentação na área das Bacias de São Paulo e Taubaté. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 34., 1986. Goiânia. *Anais...* Goiânia: SBG, 1986. v. 1, p. 321-335.

- MELO, M. S.; RICCOMINI, C.; HASUI, Y.; ALMEIDA, F. F. M.; COIMBRA, A. M. Geologia e evolução do sistema de bacias tafrogênicas continentais do sudeste do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 15, n. 3, p. 193-201, 1985.
- MOORE, P. D. The ecology of peat-forming processes: a review. *International Journal of Coal Geology*, v. 12, n. 1-4, p. 89-103, 1989.
- MORAES, J. A. P. Avaliação preliminar dos recursos e potencial da turfa no Triângulo Mineiro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32., 1982. Salvador. *Anais...* Salvador: SBG, 1982. v. 5, p. 2198-2209.
- MORAES, J. F. S. & CALDASSO, A. L. S. Síntese dos conhecimentos atuais sobre turfa na região nordeste oriental. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32., 1982. Salvador. *Anais...* Salvador: SBG, 1982. v. 5, p. 2252-2260.
- MORAES, J. F. S. *Turfa nos estados de Alagoas, Paraíba e Rio Grande do Norte*. Recife: CPRM, 2001. 16p. (Informe de Recursos Minerais, Série Oportunidades Minerais – Exame Atualizado de Projeto nº 14)
- MORAES, J. F. S. Dados preliminares sobre a geologia econômica da maior turfeira do Nordeste. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO NORDESTE, 10., 1981. Recife. *Atas...* Recife: SBG, 1981. p. 194-203.
- MORAES, R. P. *Transporte de chumbo e metais associados no Rio Ribeira de Iguape, São Paulo, Brasil*. 1997. 94 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- NARASIAH, K. S.; HAINS, L. Tertiary treatment of aerated lagoon effluents by sphagnum peat moss laboratory studies. *Environmental Technology Letters*, v. 9, n. 11, p. 1213-1222, 1988.
- OLIVEIRA, A. M. S. *Depósitos tecnogênicos e assoreamento de reservatórios: exemplo do Reservatório de Capivara, Rio Paranapanema*. 1994. 287 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- PAIONE, J. A. *Projeto Rio Tinto – Setor Rio Tinto II*. Recife: CPRM, 1983a. 73p. + anexos (Relatório 1378)
- PAIONE, J. A. *Projeto Rio Tinto – Setor Rio Tinto*. Recife: CPRM, 1983b. 51p. + anexos (Relatório 1310)
- PAIONE, J. A. *Projeto Rio Tinto – Setor Rio Maxaranguape*. Recife: CPRM, 1984. 62p. + anexos (Relatório 1453)
- PAULA COUTO, C.; MEZZALIRA, S. Nova conceituação geocronológica de Tremembé, Estado de São Paulo, Brasil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, Rio de Janeiro, v. 43, suplemento, p. 473-488, 1971.

- PEREIRA, L. H. M.; TESCH, N. A. Avaliação dos depósitos de turfa no município de Conde - BA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32., 1982. Salvador. *Anais...* Salvador: SBG, 1982. v. 5, p. 2224-2237.
- PETRONI, S. L. G. *Estudos de adsorção de zinco e cádmio em turfa – potencialidade de utilização de um bioadsorvedor natural em sistemas de tratamento de efluentes*. 1999. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- PETRONI, S. L. G. *Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa*. 2004. 121 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- PETRONI, S. L. G., PIRES, M. A. F., MUNITA, C. S. Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 477-481, 2000.
- POOTS, V. J. P.; McKAY, G.; HEALY, J. J. The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents - I (peat). *Water Research*, v. 10, n. 12, p. 1061-1066, 1976.
- RAHMANI, R. A.; FLORES, R. M. Sedimentology of coal and coal-bearing sequences of North America: a historical review. In: RAHMANI, R. A.; FLORES, R. M. (ed.) *Sedimentology of coal and coal-bearing sequences*. Blackwell Scient. Public., Oxford. *Spec. Publ. Int. Assoc. Sediment.*, v. 7, p. 3-10, 1984.
- RAMOS, B. V.; LIMA Fº, C. A. Turfa: solução energética para o Nordeste? In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32., 1982. Salvador. *Anais...* Salvador: SBG, 1982. v. 5, p. 2178-2184.
- RICCOMINI, C. *O Rift Continental do Sudeste do Brasil*. 1989. 256 f. Tese (Doutoramento), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- RICCOMINI, C., TURCQ, B., MARTIN, L., MOREIRA, M. Z., LORSCHETTER, M. L. The Colônia Astrobleme, Brasil. *Journal of the Geological Institute*, v. 12, p. 87-94. 1991.
- RICCOMINI, C.; ASSUMPÇÃO, M. Quaternary tectonics in Brazil. *Episodes*, v. 22, n. 3, p. 221-225, 1999.
- ROCHA, A. J. D. *Perfil analítico do Chumbo*. Rio de Janeiro: DNPM, 1973. 76p.
- ROCHA, A. J. D., GUIMARÃES, J. T., AZEVEDO, R. R. *Projeto COPENER/SME. Turfeira de Barra dos Carvalhos - Ilha de Tinharé*. Salvador: CPRM, 1983. 3v. (Relatório 1391)
- RUST, B. R.; GIBLING, M. R.; LEGUN, A. S. Coal deposition in an anastomosing-fluvial system: the Pennsylvanian Cumberland Group south of Joggins, Nova Scotia, Canada. In: RAHMANI, R. A.; FLORES, R. M. (ed.) *Sedimentology of coal and coal-bearing sequences*. Blackwell Scient. Public., Oxford. *Spec. Publ. Int. Assoc. Sediment.*, v. 7, p. 105-120, 1984.
- RYER, T. A.; LANGER, A. W. Thickness change involved in the peat-to-coal transformation for a bituminous coal of Cretaceous age in central Utah. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 50, p. 987-992, 1980.

- SANTOS, M. D. C. *Estudo dos mecanismos de adsorção em meio ácido dos metais chumbo e zinco em uma turfa de Jacaré – RJ*. 1998. 130 f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Departamento de Engenharia de Minas, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- SANTOS, P. S. *Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras*. São Paulo: Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1975. 2v.
- SÃO PAULO (Estado). *Legislação estadual: controle de poluição ambiental – Estado de São Paulo (atualizada até fevereiro de 2003)*. São Paulo: CETESB, 2003. 421p.
- SHARMA, D. C.; FORSTER, C. F. Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat. *Water Research*, v. 27, n. 7, p. 1201-1208, 1993.
- SHIMADA, H., MOTTA, J. F. M., CABRAL Jr., M., NAKANO, S. Prospecção de turfa no Estado de São Paulo. In: SIMPÓSIO REGIONAL de GEOLOGIA, 3., 1981. Curitiba. Atas... Curitiba: SBG, 1981. p. 259-273.
- SHOTYK, W. Review of the inorganic geochemistry of peats and peatland waters. *Earth-Science Reviews*, v. 25, p. 95-176, 1988.
- SÍGOLO, J. B.; GUIMARÃES, V.; FRANCHI, J. G.; CEREGATTI, A. R. O. Metais pesados em sedimentos ativos de corrente do Rio Ribeira de Iguape: implicações ambientais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 9., 2003, Belém. *Resumos Expandidos...* Belém: SBGq, 2003. p. 548-550.
- SILVA, C. M. *Palinologia das turfeiras de São José dos Campos*. 1995. 143f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- SILVA, J. F. *Turfeira Santo Amaro de Brotas. Relatório Final de Pesquisa – processos DNPM 870.055/84 e 870.155/84*. Salvador: CPRM, 1985. 1v.
- SMITH, E. F.; MCCARTHY, P.; YU, T. C.; MARK, H. B. Sulfuric acid treatment of peat for cation exchange. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 49, n. 4, p. 633-638, 1977.
- STAUB, J. R.; COHEN, A. D. The Snuggedy Swamp of South Carolina: a back-barrier estuarine coal-forming environment. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 49, n. 1, p. 133-143, 1979.
- STEVENSON, F. J. *Humus chemistry - genesis, composition, reactions*. 2. ed. New York, John Wiley & Sons, 1994. 496p.
- SUFFERT, T. *Turfa da região de Itapua, Estado do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: CPRM, 1998a. Informe de Recursos Minerais, 14p. (Série Oportunidades Minerais, Exame Atualizado de Projeto, nº 12)
- SUFFERT, T. *Turfa de Águas Claras, Estado do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: CPRM, 1998b. Informe de Recursos Minerais, 14p. (Série Oportunidades Minerais, Exame Atualizado de Projeto, nº 13)

- SUGUIO, K. *Contribuição à geologia da Bacia de Taubaté*. São Paulo: Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, 1969. 106p. (Boletim Especial)
- SUMMA, V.; TATEO, F. Geochemistry of two peats suitable for medical uses and their behaviour during leaching. *Applied Clay Science*, v. 15, p. 477–489, 1999.
- TAKIYA, H.; YBERT, J. P. Evidência palinológica de uma fase climática seca durante o Holoceno na Bacia de São Paulo. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO SUDESTE, 2., 1991, São Paulo. *Atas...* São Paulo: SBG, 1991. p. 29-30.
- TAN, K. H. *Principles of soil chemistry*. 2.ed. New York: Marcel Dekker, 1993. 362p.
- TURCQ, B.; SUGUIO, K.; MARTIN, L.; FLEXOR, J. M. Late quaternary organic deposition in southeaster Brazil. In: LACERDA, L. D.; TURCQ, B.; KNOPPERS, B.; KJERFVE, B. (eds.) *Paleoclimatic changes and the carbon cycle*. Rio de Janeiro: SBGq, 1992. p. 41-46. (Geoquímica Ambiental, 1)
- VESPUCCI, J. B. O. *Sistemas Depositionais e evolução tectono-sedimentar da Bacia de Taubaté, SP*. 1984. 98f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- VILLWOCK, J. A., DEHNHARDT, E. A., LOSS, E. L., HOFMEISTER, T. Turfas da província costeira do Rio Grande do Sul: geologia do depósito de Águas Claras. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31., 1980. Camboriú. *Anais...* Camboriú: SBG, 1980. p. 500-512.
- VIRARAGHAVAN, T.; AYYASWAMI, A. Use of peat in water pollution control: a review. *Canadian Journal of Civil Engineering*, v. 14, p. 230-233, 1986.
- WEBER, W. J. Jr. *Physicochemical process for water quality control*. New York: John Wiley, 1972. 640p.
- WEBER, W. J. Jr.; DIGIANO, F. A. *Process dynamics in environmental systems*. New York: John Wiley, 1996. 943 p.
- ZIMMERMANN, D. G. *Solos construídos em áreas mineradas como fundamento para recuperar o ambiente*. 2001. 88f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.