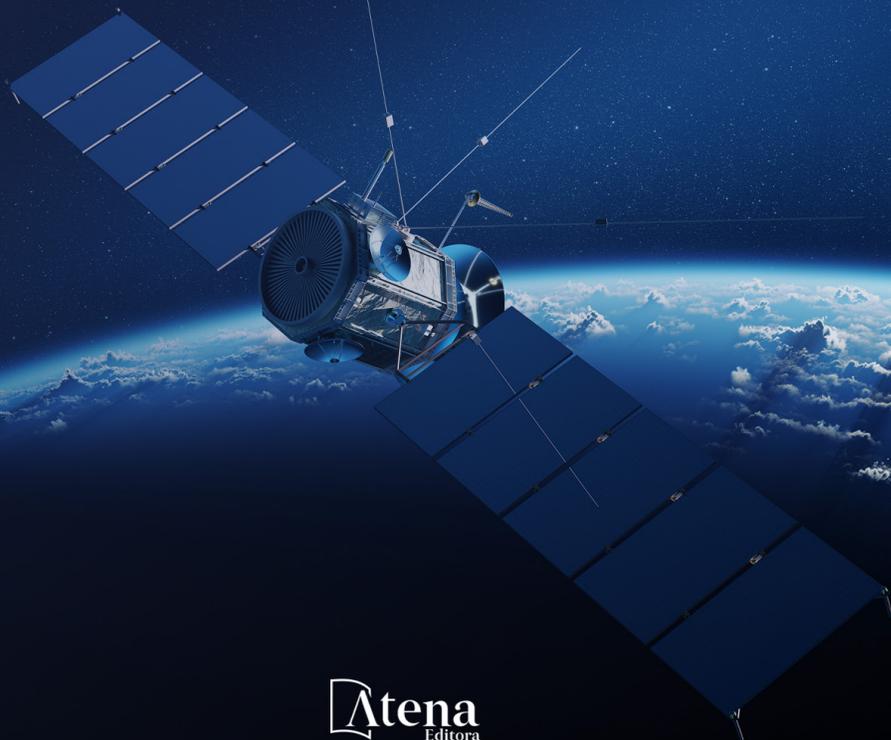


Luis Ricardo Fernandes da Costa
(Organizador)

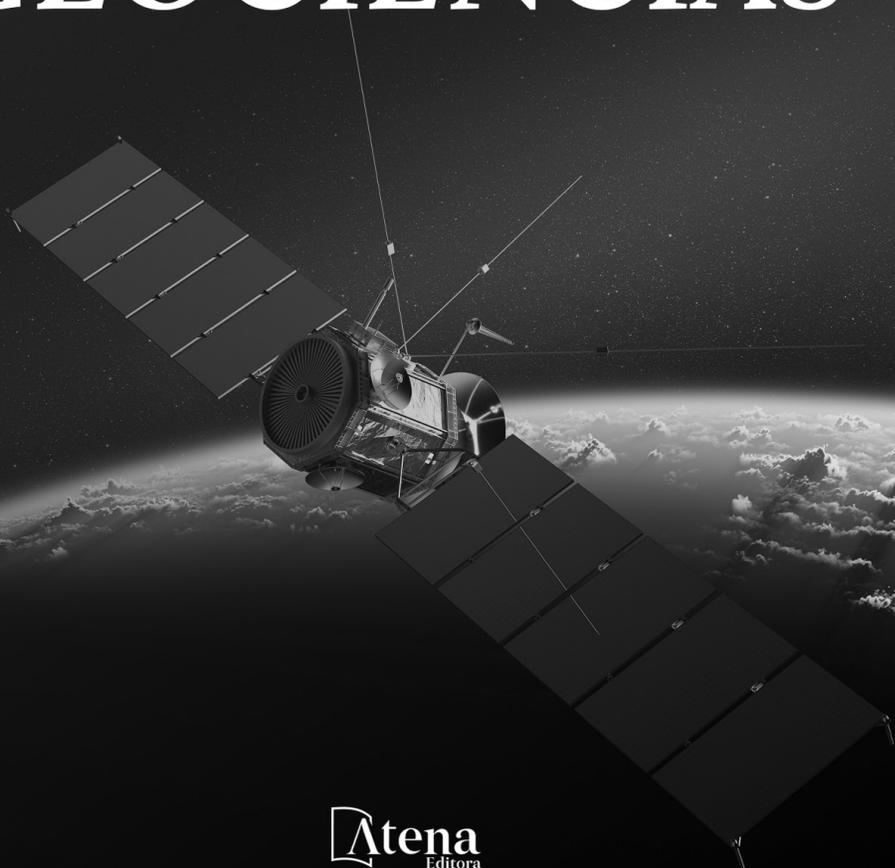
DESCOBERTAS E DESAFIOS NAS GEOCIÊNCIAS



Atena
Editora
Ano 2024

Luis Ricardo Fernandes da Costa
(Organizador)

DESCOBERTAS E DESAFIOS NAS GEOCIÊNCIAS



Atena
Editora
Ano 2024

Editora chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Editora executiva

Natalia Oliveira

Assistente editorial

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto gráfico

Ellen Andressa Kubisty

Luiza Alves Batista

Nataly Evilin Gayde

Thamires Camili Gayde

Imagens da capa

iStock

Edição de arte

Luiza Alves Batista

2024 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2024 Os autores

Copyright da edição © 2024 Atena

Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Open access publication by Atena

Editora



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição-Não-Comercial-NãoDerivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Profª Drª Alana Maria Cerqueira de Oliveira – Instituto Federal do Acre

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Profª Drª Ana Paula Florêncio Aires – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná

Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Colégio Militar Dr. José Aluisio da Silva Luz / Colégio Santa Cruz de Araguaia/TO

Profª Drª Cristina Aledi Felseburgh – Universidade Federal do Oeste do Pará

Prof. Dr. Diogo Peixoto Cordova – Universidade Federal do Pampa, Campus Caçapava do Sul

Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará

Prof. Dr. Fabrício Moraes de Almeida – Universidade Federal de Rondônia

Profª Drª Glécilla Colombelli de Souza Nunes – Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Hauster Maximiler Campos de Paula – Universidade Federal de Viçosa

Profª Drª Iara Margolis Ribeiro – Universidade Federal de Pernambuco

Profª Drª Jéssica Barbosa da Silva do Nascimento – Universidade Estadual de Santa Cruz

Profª Drª Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Prof. Dr. Juliano Bitencourt Campos – Universidade do Extremo Sul Catarinense

Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande

Prof. Dr. Leonardo França da Silva – Universidade Federal de Viçosa

Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Marcos Vinicius Winckler Caldeira – Universidade Federal do Espírito Santo

Profª Drª Maria Iaponeide Fernandes Macêdo – Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Profª Drª Maria José de Holanda Leite – Universidade Federal de Alagoas

Profª Drª Mariana Natale Fiorelli Fabiche – Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Miguel Adriano Inácio – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

Prof. Dr. Milson dos Santos Barbosa – Universidade Tiradentes

Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte

Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba

Prof. Dr. Nilzo Ivo Ladwig – Universidade do Extremo Sul Catarinense

Profª Drª Priscila Natasha Kinas – Universidade do Estado de Santa Catarina

Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. Rafael Pacheco dos Santos – Universidade do Estado de Santa Catarina

Prof. Dr. Ramiro Picoli Nippes – Universidade Estadual de Maringá

Profª Drª Regina Célia da Silva Barros Allil – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí

Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Descobertas e desafios nas geociências

Diagramação: Ellen Andressa Kubisty
Correção: Maiara Ferreira
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Organizador: Luis Ricardo Fernandes da Costa

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

D448 Descobertas e desafios nas geociências / Organizador Luis Ricardo Fernandes da Costa. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2024.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-258-2573-1

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.731240705>

1. Geociências. I. Costa, Luis Ricardo Fernandes da (Organizador). II. Título.

CDD 550

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora

Ponta Grossa – Paraná – Brasil

Telefone: +55 (42) 3323-5493

www.atenaeditora.com.br

contato@atenaeditora.com.br

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.

DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, *desta forma* não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.

É com grande satisfação que divulgamos mais uma organização de livro na temática das geociências, com o título “Descobertas e desafios nas geociências”, que apresenta uma série de quatro artigos com diferentes abordagens e estudos voltados para estudos de análise ambiental em diferentes contextos.

Além da abordagem ambiental em áreas de bacia hidrográfica no estado de Minas Gerais até estudos para análise de modelagem geoquímica aplicada.

Assim, o livro proporciona diferentes olhares para a discussão na temática ambiental, com o objetivo proposto de reunir textos que procuram discutir o equilíbrio do meio físico. A obra ainda procura cumprir papel fundamental na disseminação de pesquisas nas geociências, principalmente para estudantes de Graduação e Pós-graduação.

Dessa forma, convidamos a comunidade para conferir essa nova obra, com possibilidades e propostas para a aplicação e disseminação das pesquisas em diferentes contextos e realidades.

Luis Ricardo Fernandes da Costa

CAPÍTULO 1	1
CARACTERIZAÇÃO FÍSICO AMBIENTAL E SOCIOECONÔMICA DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DAS VELHAS – MINAS GERAIS	
Álvaro Henrique Gomes da Costa Alisson Yuri Ramos de Souza Luis Ricardo Fernandes da Costa	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.7312407051	
CAPÍTULO 2	14
ATIVACÃO DO BIOCÁRVÃO DE EUCALIPTO PARA A REMEDIAÇÃO DE SOLUÇÕES CONTENDO Cd, Cr, Cu e Pb	
Marilza Silva Vanderlei Aline Renee Coscione Ricardo Perobelli Borba	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.7312407052	
CAPÍTULO 3	32
LIMITED HEIGHTS OF VERTICAL CLIFFS AND MOUNTAIN WALLS LINKED TO FRACTURING IN DEEP TUNNELS - Q-SLOPE APPLICATION IF JOINTED SLOPES	
Nick Barton Baotang Shen Neil Bar	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.7312407053	
CAPÍTULO 4	55
MODELAGEM GEOQUÍMICA E ENSAIOS EXPERIMENTAIS PARA A DETERMINAÇÃO DOS POTENCIAIS DE GERAÇÃO E DE NEUTRALIZAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA: ESTUDO DE CASO DA MINA DE URÂNIO OSAMU UTSUMI (CALDAS- MG)	
Augusto Estanislau Ricardo Perobelli Borba	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.7312407054	
SOBRE O ORGANIZADOR	72
ÍNDICE REMISSIVO	73

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO AMBIENTAL E SOCIOECONÔMICA DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DAS VELHAS – MINAS GERAIS

Data de aceite: 02/05/2024

Álvaro Henrique Gomes da Costa

Universidade Estadual de Montes Claros –
UNIMONTES
<http://lattes.cnpq.br/4420166083514952>

Alisson Yuri Ramos de Souza

Universidade Estadual de Montes Claros –
UNIMONTES
<http://lattes.cnpq.br/2298314392013867>

Luis Ricardo Fernandes da Costa

Universidade Estadual de Montes Claros –
UNIMONTES
<http://lattes.cnpq.br/2704188444257518>

RESUMO: A bacia hidrográfica do Rio das Velhas está localizada na região Central de Minas Gerais, com nascente no município de Ouro Preto, na Área de Proteção Ambiental da Cachoeira das Andorinhas. O Rio das Velhas é o maior afluente em extensão da bacia do Rio São Francisco, com 761 Km, da sua nascente até o ponto onde deságua no Rio São Francisco, em Barra do Guaicuí, distrito de Várzea da Palma (MG). Assim, o objetivo deste artigo é caracterizar a bacia hidrográfica do Rio das Velhas por seus principais aspectos físicos, populacionais e econômicos ao longo de todo seu território. Analisando na totalidade as características da bacia hidrográfica do Rio das Velhas, é notável a disparidade da distribuição

da renda ao longo da bacia, retrato da diferença das atividades realizadas em seus diferentes territórios, tal qual a sua distribuição populacional.

PALAVRAS-CHAVE: Análise integrada. Bacia hidrográfica. Minas Gerais

ABSTRACT: The Rio das Velhas hydrographic basin is located in the Central region of Minas Gerais, with its source in the municipality of Ouro Preto, in the Cachoeira das Andorinhas Environmental Protection Area. The Rio das Velhas is the largest tributary in length of the São Francisco River basin, with 761 km, from its source to the point where it flows into the São Francisco River, in Barra do Guaicuí, district of Várzea da Palma (MG). Thus, the objective of this article is to characterize the Rio das Velhas hydrographic basin by its main physical, population and economic aspects throughout its territory. Analyzing the characteristics of the Rio das Velhas hydrographic basin in its entirety, the disparity in the distribution of income throughout the basin is notable, reflecting the difference in activities carried out in its different territories, as well as its population distribution.

KEYWORDS: Integrated analysis. Hydrographic basin. Minas Gerais

INTRODUÇÃO

A bacia hidrográfica do Rio das Velhas está localizada na região Central de Minas Gerais, com nascente no município de Ouro Preto, na Área de Proteção Ambiental da Cachoeira das Andorinhas. O Rio das Velhas é o maior afluente em extensão da bacia do Rio São Francisco, com 761 Km, da sua nascente até o ponto onde deságua no Rio São Francisco, em Barra do Guaicuí, distrito de Várzea da Palma (MG). Com área total de 29.173 Km² (FEAM, 2002) abrange 51 municípios que concentram uma população de 4.8 milhões de habitantes (IBGE, 2019) detentores de 62% do PIB do estado de Minas Gerais. O Rio das Velhas é a principal fonte de abastecimento de água na Região Metropolitana de Belo Horizonte e dos demais municípios que compõem a bacia, sendo essa subdividida em alto, médio e baixo curso (Guimarães, 1953).

O nome “Rio das Velhas” foi dado pelo governador Antônio de Albuquerque Coelho de Carvalho no século XVII. Anteriormente o rio era chamado pelas tribos indígenas que ali habitavam de “Guaichui”, que significa “velhas tribos descendentes”. O fóssil humano mais antigo já encontrado no continente americano, conhecido como “Luzia” foi encontrado as margens do Rio das Velhas na região do município de Lagoa Santa. Segundo Goulart (2015), a bacia do Rio das Velhas se destaca no cenário mundial por abrigar resquícios arqueológicos do período da megafauna, datados de cerca de 12 mil anos atrás.

Para Santos (1997), a consolidação de diferentes territórios é um processo histórico e dinâmico, que resulta na transformação da paisagem e no impacto ambiental. A paisagem, como síntese da produção do espaço geográfico, reflete as ações humanas passadas e presentes. As paisagens atuais são produtos de sua história e de seus processos de produção do espaço, e não são fixas, mas continuamente mutáveis.

A bacia hidrográfica do alto Rio das Velhas, em Minas Gerais, é um exemplo de como o uso e ocupação do solo podem gerar conflitos ambientais. A região é um importante manancial de abastecimento para a Região Metropolitana de Belo Horizonte, mas também é alvo de atividades econômicas como mineração, agricultura e pecuária. Essas atividades, muitas vezes, são realizadas de forma insustentável, causando poluição e degradação ambiental. Os conflitos na bacia do alto Rio das Velhas são resultado da disputa entre diferentes interesses econômicos e sociais. De um lado, estão os setores que dependem da água para a sua atividade, como o abastecimento público e a geração de energia. De outro lado, estão os setores que exploram os recursos naturais da região, muitas vezes sem considerar os impactos ambientais (Lemos, 2019).

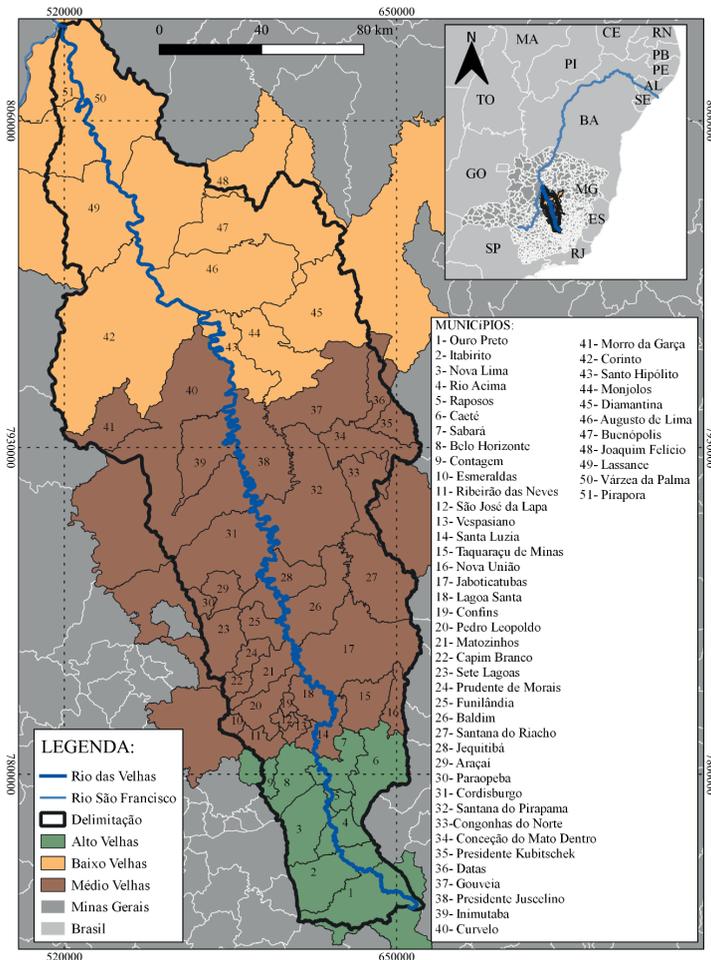
Visto o posto, o objetivo deste artigo é: caracterizar a bacia hidrográfica do Rio das Velhas por seus principais aspectos físicos, populacionais e econômicos ao longo de todo seu território, compreendendo como se dá o uso de seus recursos hídricos através de sua extensão, desde a região de sua nascente no Quadrilátero Ferrífero, passando pela região metropolitana de Belo Horizonte, na região central do estado até atingir sua foz no Rio São Francisco no Norte de Minas.

METODOLOGIA

Para a realização das análises foram levantados dados em alguns dos principais repositórios de dados disponíveis em termos de gestão da bacia e da gestão de meio ambiente do estado de Minas Gerais. O Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio das Velhas mantém um repositório de dados de geoprocessamento de toda a bacia proveniente de anos de estudos desde sua criação, chamado SIGA VELHAS. Deste repositório foram retirados os limites da bacia e as delimitações territoriais utilizadas para gestão da bacia hidrográfica. Outro repositório utilizado foi o IDE SISEMA da Secretaria Estadual de Meio Ambiente de Minas Gerais, onde foram levantados os principais dados referentes a área física da bacia, como clima, geologia, pedologia e vegetação. Os dados populacionais foram retirados do último censo demográfico do IBGE de 2022, porém, os dados socioeconômicos mais recentes utilizados são os do censo demográfico de 2010, pois dados atualizados ainda não foram disponibilizados nos portais de banco de dados do IBGE. Os dados foram processados e convertidos em produtos cartográficos através do software QGIS versão 3.22, a fim de facilitar a leitura dos dados relevantes para a composição do artigo.

ÁREA DE ESTUDO

A bacia se localiza na região central do estado de Minas Gerais e se alonga no sentido norte a sul. Divide-se a bacia hidrográfica em trechos, sendo esses denominados “alto”, “médio” e “baixo”. O Alto Rio das Velhas se inicia no Quadrilátero Ferrífero, no município de Ouro Preto e estende seu limite até os municípios de Belo Horizonte, Contagem e Sabará. Parte do município de Caeté também faz parte da região, tendo seu limite definido pela serra da Piedade. O limite entre o Alto e o Médio Rio das Velhas é traçado pelo curso do Rio Paraúnas, maior afluente do Rio das Velhas, e segue até seu limite a sul, o Córrego Salobinho, limite entre os municípios de Curvelo e Corinto. Por fim, o Baixo Rio das Velhas compreende o município de Corinto, Gouveia, Presidente Kubitschek, Monjolos, Buenópolis, Joaquim Felício, Lassance, Várzea da Palma e Pirapora. É no limite entre esses dois municípios, em Barra do Guaicuí, no distrito de Várzea da Palma, onde o Rio das Velhas deságua no Rio São Francisco.



Mapa 1. Divisão da bacia hidrográfica do Rio das Velhas em trechos.

Fonte: IGAM, 1998

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Clima

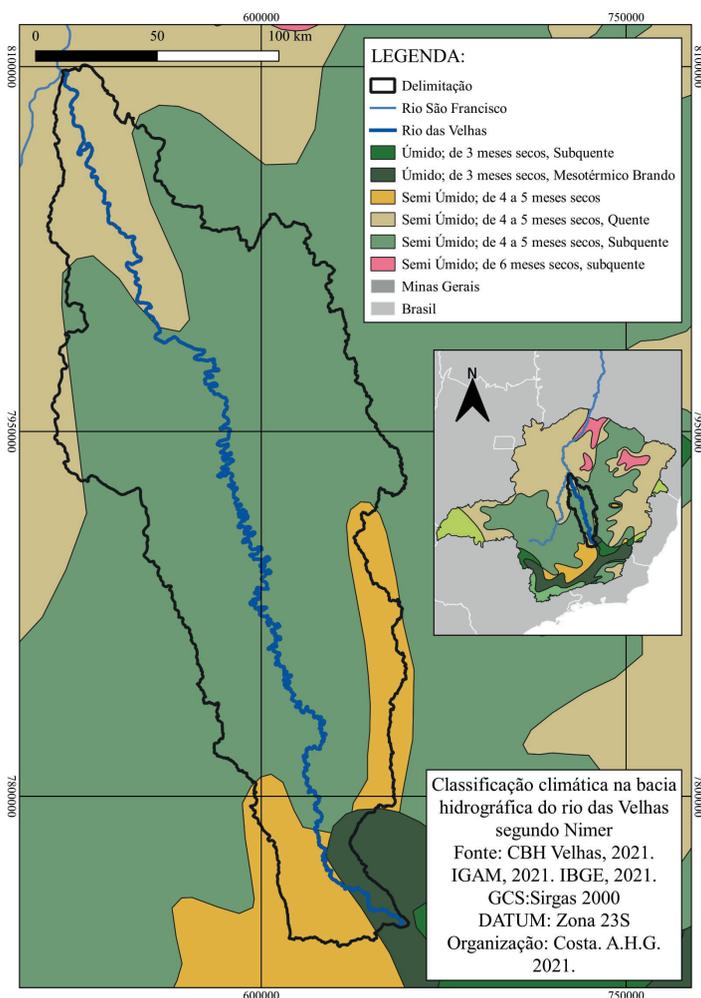
A classificação climática de Nimer (1972) leva em conta parâmetros quantitativos meteorológicos de precipitação de pluviosidade e temperatura para destacar os meses mais secos e mais úmidos de uma determinada região e classifica-la. Para tal, primeiro é considerado a temperatura média do mês mais frio, e posteriormente é considerado de acordo o grau de umidade, destacando a existência das estações mais secas e úmidas.

A precipitação na bacia hidrográfica do Rio das Velhas decresce no percurso Norte a Sul, sendo os maiores valores presentes na região serrana de Ouro Preto, com

pluviosidade anual média registrada em torno dos 1800 milímetros. Ao longo da bacia, em sua porção oeste, nota-se uma depressão chuvosa e na porção oeste, ao longo da serra do Espinhaço, por influência topográfica, é registrado uma média anual na casa dos 1700 milímetros anuais. Na região do Baixo Rio das Velhas, mais especificamente entre as cidades de Pirapora, Buenópolis e Várzea da Palma é registrado uma média pluviométrica em torno dos 1100 milímetros anuais.

A temperatura média varia em torno de 18° no alto da bacia até 23° ao norte. Como exceção é notado a queda na média da temperatura nas proximidades dos municípios de Diamantina, ficando em torno de 19° e 20°.

Portanto, o clima na bacia hidrográfica do Rio das Velhas de acordo com a classificação de Nimer (1972) se desenha da seguinte forma:



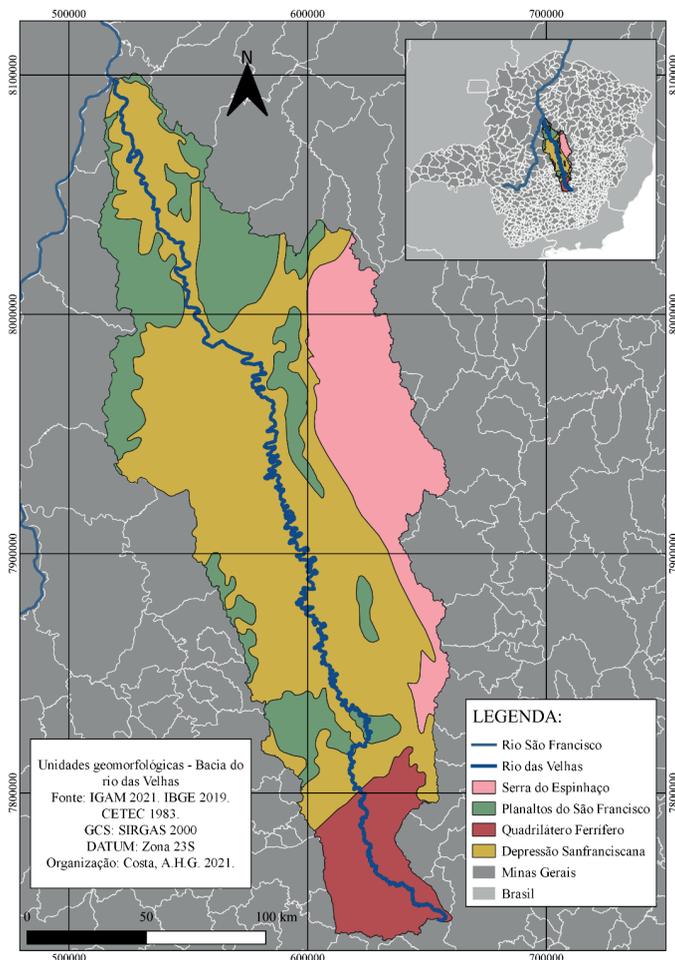
Mapa 2. Classificação climática na bacia do Rio das Velhas segundo Nimer.

Fonte: IGAM, 2021.

GEOMORFOLOGIA

Segundo Moreira (2006), predomina na bacia do Rio das Velhas rochas das eras Arqueana e Proterozoica, divididas em três grandes grupos litológicos, sendo esses o Quadrilátero Ferrífero, o grupo Bambuí e a Serra do Espinhaço/Serra do Cabral. O Quadrilátero Ferrífero compreende o Alto Rio das Velhas na região dos municípios de Ouro Preto, Belo Horizonte e Santa Luzia, sendo delimitada pela Serra do Curral. O Quadrilátero Ferrífero é rico em rochas como o manganês, itabirito, quartzitos, filitos, ouro, e o minério de ferro. No grupo Bambuí, presente em grande parte do curso médio da bacia, estão presentes rochas sedimentares, carbonáticas e metapelíticas. Na porção baixa da bacia encontra-se o grupo Espinhaço/Cabral, composto de quartzitos, quartzitos micácios, filitos e dolomitos. Destacam-se nessa região as Serras do Espinhaço e do Cabral, por sua altimetria elevada em comparação às áreas mais rebaixadas da bacia (Moreira, 2006).

De acordo com CPRM (2004) a bacia está inserida no bloco Brasília, sendo composta em sua maior extensão por gnáissicos granitoides em estado médio de metamorfismo em sua área exposta, visíveis nas regiões centro sul, meio leste e norte nordeste do estado de Minas Gerais, onde é possível visualizar litologias do Terciário e do Quaternário representando o período Cenozoico, sendo dividido segundo o CETEC (1983), em quatro unidades geomorfológicas: Serra do Espinhaço, Planaltos do São Francisco, Quadrilátero Ferrífero e Depressão Sanfranciscana.

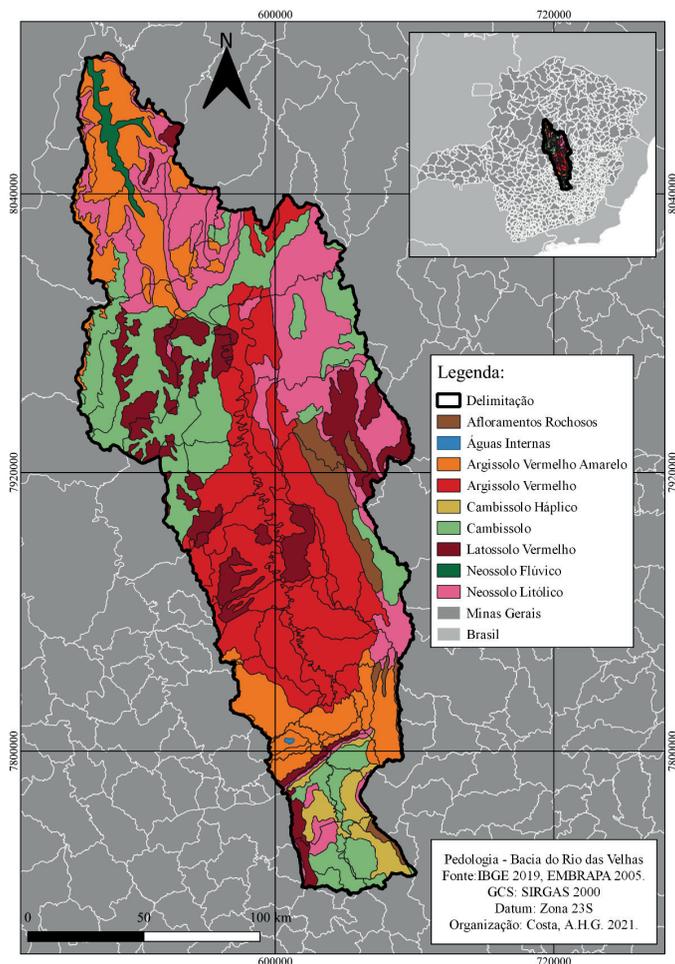


Mapa 3. Unidades geomorfológicas da bacia do Rio das Velhas.

Fonte: CPRM, 2004.

PEDOLOGIA

Os solos da bacia do Rio das Velhas têm formação dada pela combinação de fatores que vão desde clima, embasamento litológico, biota e tempo. O embasamento litológico possui ligação direta com a morfologia do relevo da bacia, caracterizado pelas áreas mais aplainadas em sua porção central e sul onde se encontra o embasamento rochoso de predominância sedimentar, mais suscetíveis a processos intempéricos, enquanto na porção leste e sul estão as rochas mais resistentes ao intemperismo, abrigando assim as maiores elevações da região da bacia (Silva, 2019). De acordo com a classificação de solos da Embrapa (2005), as classes predominantes na bacia são Argissolo Vermelho Amarelo, Argissolo Vermelho, Cambissolo Háplico, Cambissolo, Latossolo Vermelho, Neossolo Flúvico, Neossolo Litólico e a presença de afloramentos rochosos na região do espinhaço, distribuídos da seguinte forma:

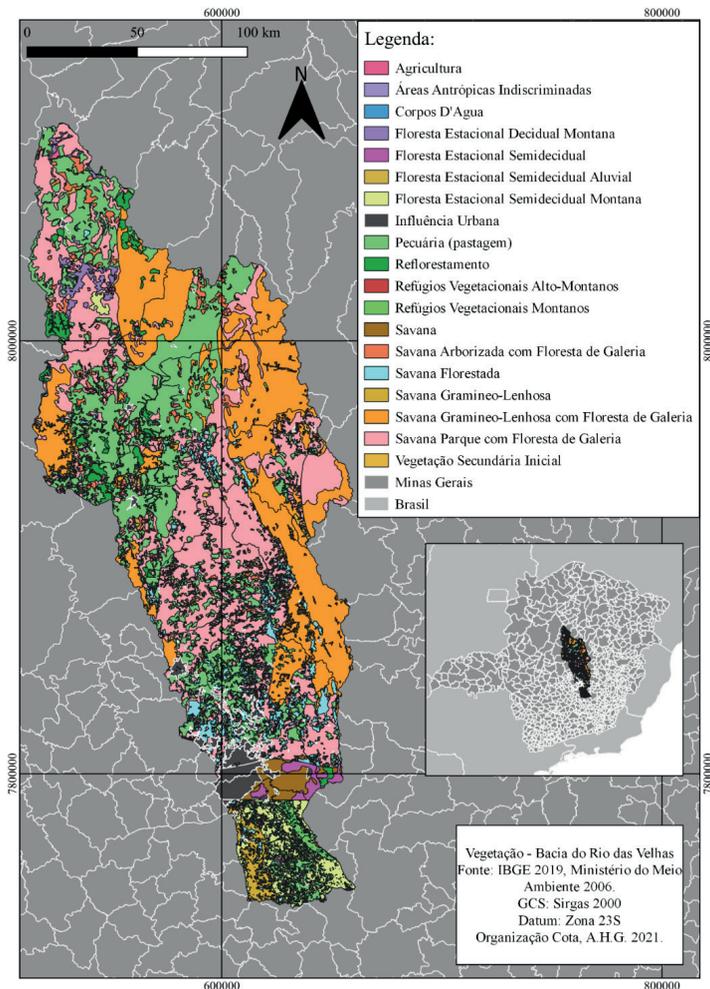


Mapa 5. Representação pedológica da bacia do Rio das Velhas.

Fonte: EMBRAPA, 2005.

VEGETAÇÃO

De acordo com o CBH VELHAS (2004), restam poucas áreas de vegetação nativa ao longo da bacia do Rio das Velhas, principalmente no curso baixo e médio, onde a maior parte da vegetação nativa do cerrado, predominante ao longo da bacia, deu lugar a atividade agropecuária e agroindústria. As matas ciliares foram reduzidas a áreas restritas, o que agrava o assoreamento em pequenas bacias tributárias de importantes afluentes do Rio das Velhas. No geral, a crescente expansão das atividades agrárias suprime a vegetação ao longo da bacia, o que impacta diretamente no assoreamento, a quantidade de material orgânico nos corpos hídricos e na qualidade da água. Segundo o Ministério do Meio Ambiente (2006), a distribuição da vegetação ao longo da bacia hidrográfica pode ser representada através da seguinte composição:



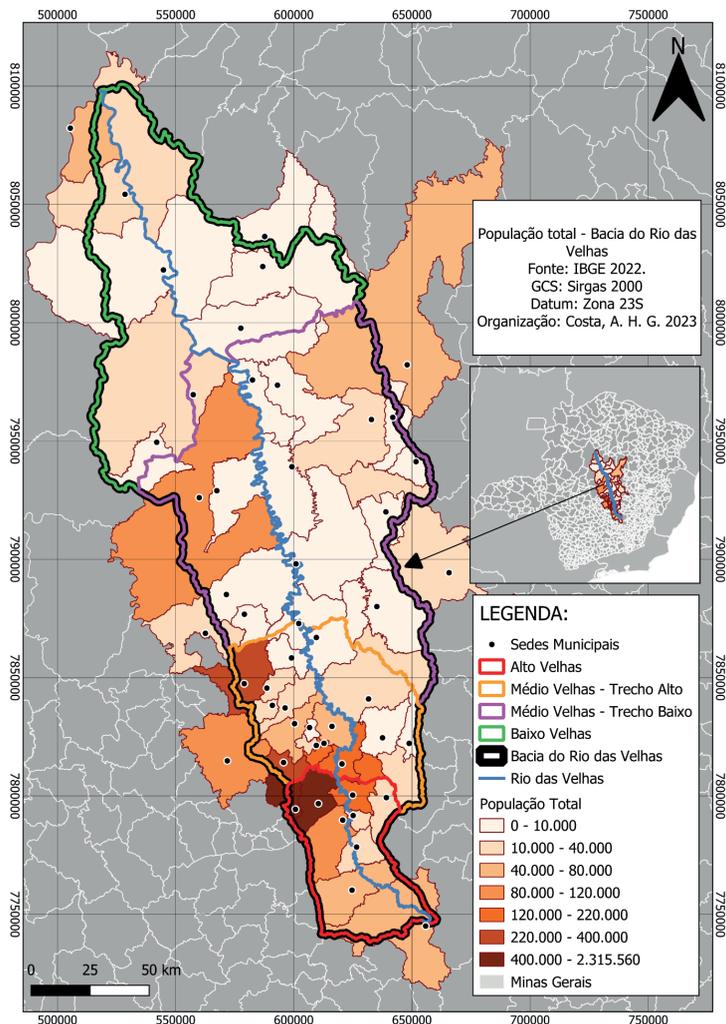
Mapa 6. Representação da vegetação na área da bacia do Rio das Velhas.

Fonte: MMA, 2005.

DINÂMICA SOCIOECONÔMICA

A dinâmica socioeconômica na bacia não se dá de forma homogênea, pela forma distinta na configuração dos municípios da região norte na foz do Rio, para região sul, principalmente na região metropolitana de Belo Horizonte. De acordo com Silva (2019), predomina no alto da bacia, na região metropolitana de Belo Horizonte as altas taxas de urbanização, devido a menor extensão territorial e o porte demográfico das cidades. Nas regiões médio e baixo os municípios possuem menor densidade demográfica e uma maior extensão territorial.

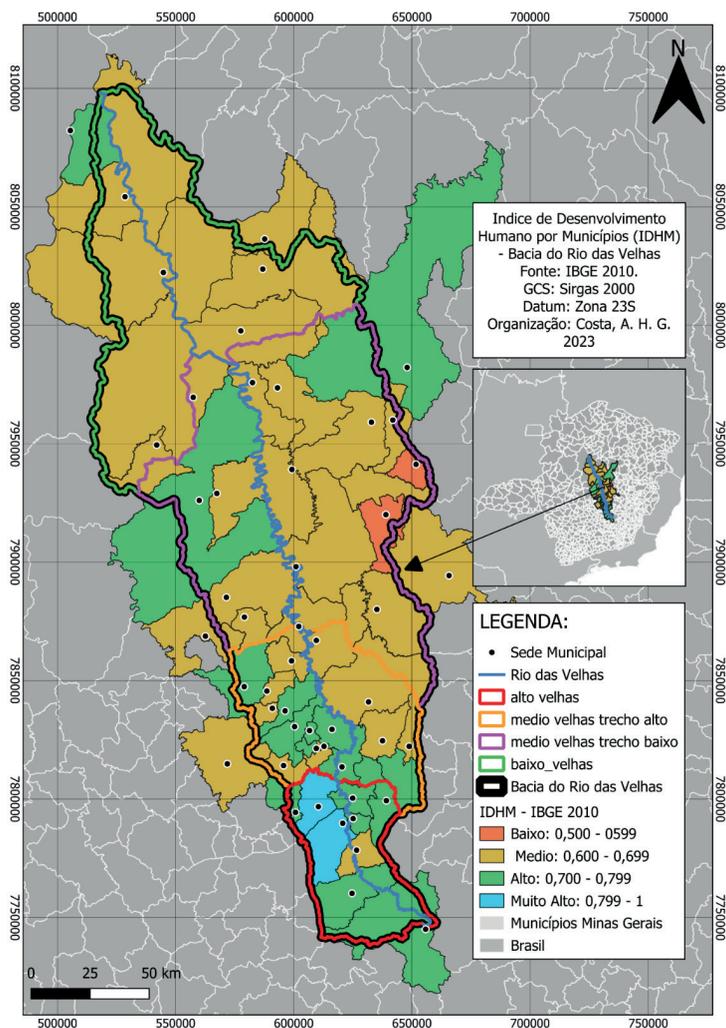
Segundo o CBH VELHAS (2021), a Região do Velhas possui 4.405.860 habitantes estando 4.291.475 em áreas urbanas e apenas 112.385 nas áreas rurais. Aproximadamente 2.978.593 destes residem em Belo Horizonte e região metropolitana. Ao longo da região da bacia os municípios que a compõe são majoritariamente urbanos, sendo que a proporção da população urbana supera a rural na maioria dos casos, porém, nas regiões médio e baixo ainda se percebe uma significativa parcela da população que vive nas áreas rurais, tendo destaque para os municípios de Taquaraçu de Minas, Santana do Pirapama, Jequitibá e Presidente Juscelino. (Silva, 2019).



Mapa 7. Distribuição da população na área da bacia do Rio das Velhas.

Fonte: IBGE, 2022.

Quanto ao desenvolvimento humano, de acordo com o Censo Demográfico de 2010 do IBGE, todos os municípios que compõem a bacia hidrográfica estão minimamente no patamar médio, e alguns estão nos patamares alto e muito alto. Os maiores valores se encontram nos municípios de Belo Horizonte, com o IDHM muito alto (0,810) e Nova Lima (0,813).



Mapa 8. Índice de Desenvolvimento Humano por Municípios (IDHM) na área da bacia do Rio das Velhas.

Fonte: IBGE, 2010.c

A circulação financeira e o arranjo produtivo local se dão por meio do setor de serviços de enfoque tecnológico como a produção de softwares e biotecnologia na região da capital. Fora de Belo Horizonte destacam-se a extração de pedra sabão na região de Ouro Preto e de joias e pedras preciosas na região de Nova Lima. Além disso, nessas

regiões destacam, de forma geral, a importância do setor de mineração como contribuição pra economia local, enquanto nas regiões do médio e baixo Rio das Velhas se destacam a produção agrícola, a pecuária, a indústria siderúrgica e o setor de serviços (AGÊNCIA MINAS, 2017).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Analisando na totalidade as características da bacia hidrográfica do Rio das Velhas, é notável a disparidade da distribuição da renda ao longo da bacia, retrato da diferença das atividades realizadas em seus diferentes territórios, tal qual a sua distribuição populacional. Na região do Alto Velhas, área onde se concentram as atividades de mineração e onde estão os grandes adensamentos urbanos na região da bacia estão também os maiores índices de desenvolvimento humano. Ao longo do médio alto, médio baixo e baixo Rio das Velhas se diminui o adensamento populacional e o índice de desenvolvimento urbano e as atividades econômicas se diversificam para atividades de agricultura e pecuária primordialmente. Nessa região estão os dois municípios de menor IDHM da bacia, Congonhas do Norte e Presidente Kubitschek, municípios na área da serra do Cipó, na cordilheira do Espinhaço, municípios de pequeno porte que tem o turismo como principal atividade econômica.

É possível relacionar as características físicas à exploração dos recursos naturais da bacia desde o princípio da história de ocupação da região. Devido à exploração dos recursos minerais na região do Alto Velhas ali se concentraram os principais adensamentos populacionais ao longo da bacia desde o período colonial, primeiramente com Ouro Preto e anos depois com o surgimento da capital do estado e o desenvolvimento econômico e populacional que o surgimento de Belo Horizonte impulsionou nos seus arredores. Ao longo da bacia, nas regiões médias e baixa, devido ao aplainamento do terreno as principais atividades ali desenvolvidas estão relacionadas a agroindústria e a pecuária, com menores adensamentos urbanos que na porção alta da bacia.

REFERÊNCIAS

CETEC – Centro Tecnológico de Minas Gerais. **Diagnóstico Ambiental do Estado de Minas Gerais**. 1983. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.mg.gov.br/consulta/ver-Documento.php?iCodigo=72020&codUsuario=0> Acesso em 29. Mai de 2021.

CPRM – Serviço Geológico do Brasil. **Relatório anual – 2004** Disponível em: http://cprm.gov.br/publique/media/informacao_publica/geologia_2004.pdf Acesso em 29. Mai de 2021.

CBH VELHAS. Comitê da bacia Hidrográfica do Rio das Velhas. **A bacia hidrográfica do Rio das Velhas**. Belo Horizonte: CBH VELHAS, 2020. Disponível em <https://cbhvelhas.org.br/a-bacia-hidrografica-do-rio-das-velhas/#> Acesso em 22. Out de 2020.

FEAM. Fundação Estadual do Meio Ambiente. **Manual de Saneamento e Proteção Ambiental para os Municípios**. Belo Horizonte: FEAM, 2002. v. 5, 663 p. Coletânea de Legislação Ambiental.

GUIMARÃES, A. P. **Paisagem da bacia do rio das Velhas**. 123 f. Tese (Provimento da cadeira de geografia física) - Faculdade de Filosofia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1953.

GOULART, E. **A história da ocupação humana da bacia do Rio das Velhas**. Revista Manuelzão. Belo Horizonte, v.75, p.4-5, julho de 2015.

IBGE – **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. [Http://ibge.gov.br/sidra](http://ibge.gov.br/sidra). Acesso em 25out. 2023

MINAS GERAIS. **Fundação Estadual do Meio Ambiente**. Manual de Saneamento e Proteção Ambiental para os Municípios. Belo Horizonte: FEAM, 2002. v. 5, 663 p. Coletânea de Legislação Ambiental

MOREIRA, E. **A ocupação da Bacia do Rio das Velhas relacionada aos tipos de solo e processos erosivos**. Dissertação (Mestrado em Geografia). UFMG, Pós-Graduação do Departamento de Geografia, Belo Horizonte, 2006.

NIMER, E. Ensaio de um novo método de classificação climática: contribuição à climatologia intertropical e subtropical, especialmente do Brasil. Boletim de Geografia. Rio de Janeiro, v. 31, n.277, p.141-153, 1972.

ATIVACÃO DO BIOCARVÃO DE EUCALIPTO PARA A REMEDIAÇÃO DE SOLUÇÕES CONTENDO Cd, Cr, Cu e Pb

Data de submissão: 12/03/2024

Data de aceite: 02/05/2024

Marilza Silva Vanderlei

Instituto de Geociências / Unicamp
<http://lattes.cnpq.br/8635212625955894>

Aline Renee Coscione

Instituto Agrônômico - IAC/SP
Campinas-SP
<http://lattes.cnpq.br/1566386847094104>

Ricardo Perobelli Borba

Instituto de Geociências / Unicamp
Campinas-SP
<http://lattes.cnpq.br/1543462300385756>

RESUMO: Os tratamentos das biomassas pré e pós pirolise tem sido usados para melhorar as capacidades de adsorção do biocarvão. Os objetivos deste trabalho foram avaliar as alterações que a ativação do biocarvão de eucalipto por HNO_3 produziram nos componentes minerais, nos atributos físicos e químicos e na capacidade de adsorção dos elementos potencialmente tóxicos (EPT) Cd, Cr, Cu e Pb em soluções aquosas. Os experimentos testando a seletividade de adsorção dos mesmos EPT são raros. A ativação do **BC** com HNO_3 elevou a área superficial específica e a capacidade de troca de cátions e reduziu as

cinzas e a alcalinidade do **BC**_{HNO₃}. Mesmo com maior disponibilidade de grupos funcionais o **BC**_{HNO₃} teve um desempenho inferior ao **BC** na adsorção dos ETP em experimentos com pH não tamponado.

PALAVRAS-CHAVE: biocarvão de eucalipto, ativação com HNO_3 , adsorção, componentes minerais, elementos potencialmente tóxicos

ACTIVATION OF EUCALYPTUS BIOCHAR FOR THE REMEDIATION OF SOLUTIONS CONTAINING Cd, Cr, Cu AND Pb

ABSTRACT: Pre- and post-pyrolysis biomass treatments have been used to improve the adsorption capabilities of biochar. The objectives of this work were to evaluate the changes that the activation of eucalyptus biochar by HNO_3 produced in the mineral components, physical and chemical attributes and in the adsorption capacity of the potentially toxic elements (EPT) Cd, Cr, Cu and Pb in aqueous solutions. Experiments testing the adsorption selectivity of the same EPTs are rare. Activation of BC with HNO_3 increased the specific surface area and cation exchange capacity and reduced ash and alkalinity of **BC**_{HNO₃}. Even with greater

availability of functional groups, BCHNO₃ performed worse than BC in the adsorption of ETP in experiments with unbuffered pH.

KEYWORDS: eucalyptus biochar, activation with HNO₃, adsorption, mineral components, potentially toxic elements

INTRODUÇÃO

O biocarvão possui um grande potencial para a remediação de águas e solos pelo seu baixo custo de produção, eficiência e resistência à degradação. As influências que as propriedades físicas, químicas, tipo de biomassa e tipo de pirólise tem sobre as capacidades de adsorção de metais e ânions pelos biocarvões têm sido intensamente pesquisadas (Tan et al., 2015, Liu et al. 2022; Nguyen et al., 2023). Além dos modos de produção vários tratamentos na biomassa pré e pós pirólise tem sido realizados com o intuito de melhorar sua capacidade de remediação de solos e águas. Os métodos mais comumente utilizados para modificar e aumentar a eficiência do biocarvão na remoção de poluentes do solo e da água são: tratamento ácido ou oxidação (remoção de matéria orgânica não pirolizada e das cinzas dos poros, aumento da área superficial e dos grupos funcionais carboxyl) e básico (remoção de matéria orgânica não pirolizada e das cinzas dos poros, aumento da área superficial e dos grupos funcionais hydroxyl), amination, ativação por vapor (remoção de matéria orgânica não pirolizada dos poros com aumento da área superficial e dos grupos funcionais hydroxyl), produção de biocarvão com cobertura de óxidos (aumento das cargas superficiais positivas), matéria carbonácea, argilas (aumento das capacidades de adsorção de oxyanions e cátions poliatômicos), compostos orgânicos (aumento da capacidade e da energia na adsorção de metais) e biofilmes de grafeno e nanotubos de carbono (aumento da área superficial e dos grupos funcionais contendo oxigênio) (Rajapaksha et al., 2016; Sizmur et al., 2017; Li et al., 2017; Huang et al., 2021, Hamid et al., 2022; Wang et al., 2022; Yu et al., 2022).

Biocarvões ativados com ácidos tem sido utilizados com sucesso na adsorção de íons em soluções. O biocarvão de fibras de cactos *O. ficus indica*, ativado com HNO₃ removeu Cu em soluções com pH ~ 6, por meio da adsorção pela formação de complexos de esfera externa (Hadjittofi et al., 2014). Esse mesmo biocarvão removeu com grande eficiência o U(VI) tanto em soluções ácidas (pH 3) como neutras (pH 6.5) por meio tanto da formação de complexos de esfera interna como de esfera externa (Hadjittofi & Pashalidis, 2015). O biocarvão de palha de milho, ativado por diferentes ácidos (HNO₃, H₂SO₄ e H₃PO₄), teve uma elevação na capacidade de remoção de Cr (VI) quando comparado com o biocarvão in natura. A ativação ácida aumentou os grupos funcionais fenol e hydroxyl, o que favoreceu a redução do Cr(VI) em Cr (III) uma vez que estes grupos funcionais que se comportaram como doadores de elétrons. O biocarvão ativado por HNO₃ apresentou a melhor capacidade de remoção entre os pH's 3-9. O processo de redução do Cr foi mais

eficiente em baixos pH's (Xu et al. 2020). Zhang et al. (2020) observaram um aumento no sequestro de Pb em biocarvões de lodo de esgoto tratados com HCl e HF em comparação com o biocarvão in natura.

Apesar dos casos de sucesso citados, a remoção das cinzas pelos tratamentos de ativação ácida pode provocar efeitos antagônicos na capacidade de remoção de íons em solução pelos biocarvões. A fração mineral do biocarvão, presente em suas cinzas, como os metais alcalinos e alcalinos terrosos em carbonatos, fosfatos ou óxidos solúveis em água, tem influência na capacidade de adsorção dos biocarvões e seu uso (Xu et al., 2017; Wang et al., 2015; Meng et al., 2022; Ye et al., 2022), podendo ser responsável por até 99% da adsorção de Pb (Xu et al., 2017) e favorecer a remoção de Zn (Qian et al., 2016). A remoção de Cu de soluções por biocarvão de casca de amendoim com elevados teores de cinzas, que continham PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , OH^- e SO_4^{2-} , foi mais eficiente do que o biocarvão que teve as cinzas removidas, tendo havido provavelmente a precipitação de sais de Cu com estes ânions, em especial o PO_4^{3-} (Zhou et al., 2016). A adsorção e a precipitação de possíveis sais com metais pesados, a partir da solubilização das cinzas dos biocarvões, pode ser investigada por meio da modelagem geoquímica, onde é possível identificar os principais sítios ou grupos funcionais no processo de adsorção (Kypridou et al., 2022) e a saturação e precipitação de sais (Parkhurst & Appelo, 2013).

Uma vez que a ativação química ácida e a remoção das cinzas podem produzir resultados antagônicos nas propriedades e capacidades de retenção de metais dos biocarvões, neste trabalho foram avaliadas as alterações que a ativação do biocarvão de eucalipto por HNO_3 produziram: (i) na alcalinidade e nos componentes minerais do biocarvão, (ii) nos atributos físicos e químicos e (iii) na capacidade de adsorção dos elementos potencialmente tóxicos Cd, Cr, Cu e Pb em soluções aquosas.

MATERIAIS E MÉTODOS

O biocarvão de eucalipto (**BC**) foi produzido com cascas de eucalipto, com tamanho entre 0.1–0.5 mm, por pirólise rápida (3s) em temperaturas entre 450-500°C, em condição aeróbica. O biocarvão de eucalipto ativado com HNO_3 (**BC_{HNO3}**) foi obtido a partir do tratamento químico do **BC**: 50g do **BC** foi colocado num béquer com 1L de solução 1 molar de HNO_3 (HNO_3 65% P.A.). A mistura foi mantida em agitação a 80 °C por 2 horas em agitador magnético. Posteriormente o **BC_{HNO3}** foi filtrado a vácuo para a retirada da solução remanescente e lavado com água desionizada (Millipore®) até não ser mais possível identificar o NO_3^- nitrato na água de lavagem (determinação de N por destilação em Destilador Kjeldahl e titulação). Por fim foram secas em estufa a 60°C até peso constante por ± 2 dias.

No **BC** e no **BC_{HNO3}** foram determinados o pH em água (1:10); a umidade a 65°C; os teores de cinzas (800°C – ASTM), o C fixo e os voláteis. Os teores totais de C, N e H

foram determinados num analisador elementar CHN Perkin Elmer 2000, e o O foi obtido por diferença ($O=100-C-H-N$). Foi realizada solubilização parcial das cinzas segundo o método EPA3051a (USEPA, 1998) com leitura em ICP-OES para a determinação dos teores semi-totais de macro e micronutrientes metálicos e elementos potencialmente tóxicos. A capacidade de troca de cátions (CTC) e o ponto de carga zero (PCZ) foram obtidos segundo descrito em Lee et al.(2010) e UCHIMIYA *et al.* 2011, respectivamente. O **BC** e no **BC_{HNO3}** foram analisados por: (i) difração de raios X (DRX) no equipamento Bruker-D2 Phaser ; (ii) por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no microscópio eletrônico LEO 430i-Oxford e (iii) por espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) num Agilent Cary 630 FTIR spectrometer. As áreas superficiais foram determinadas pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET – N₂).

Os experimentos de adsorção foram realizados adicionando-se em tubos de centrífuga de 50 mL 0,25 g de adsorvente (**BC** ou **BC_{HNO3}**) e 40 mL de soluções monometálicas (Cd, Cr, Cu ou Pb) em condições de pH 4 e pH 5, contendo os cátions nas concentrações de 0,1 a 1,8 mM. O intervalo de pH dos experimentos foi escolhido com base na capacidade de solubilização dos metais e por ser encontrado em águas subterrâneas afetadas por chuvas ácidas (Kjoller et al., 2004) e rios poluídos (Oberholster et al., 2017). As soluções foram preparadas a partir de diluições soluções monometálicas 10 mM dos reagentes (PA) Cd (NO₃)₂.2H₂O; CuCl₂. 2H₂O; CrCl₃. 6H₂O e Pb (NO₃)₂. 6H₂O, usando-se água desionizada. Os experimentos foram executados com amostras em duplicata. As amostras foram agitadas em agitador na vertical, à 210 oscilações por minuto por 24 horas a 24°C. Ao término da agitação as amostras foram centrifugadas e filtradas com filtro de acetato de celulose de 0,45 µm. Os extratos foram preservados com ácido nítrico e analisados num ICP-OES MPX Varian para a determinação dos íons em solução. Foram utilizados brancos, duplicatas e padrões internos do laboratório como controle de qualidade analítico. A descrição dos experimentos de adsorção pelos modelos de Langmuir e Freundlich utilizaram as equações apresentadas em Limousin et al. (2007).

O software PHREEQC (Parkhurst e Appelo, 2013) foi utilizado para realizar modelagem geoquímica de soluções, para cálculos de força iônica, determinação das especiações de seus íons e cálculo de **índices** de saturação.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A pirólise rápida das cascas de eucalipto produziu um biocarvão (**BC**) com teores CHNO de 60%, 3,8%, 1% e 35% respectivamente, com 12,5% de cinzas e rendimento em torno de 20% em relação a biomassa inicial (TABELA. 1). A ativação do **BC** após sua produção com o HNO₃, provocou a redução do H (3,4%), aumentou o teor de N (2,5%), manteve inalterado o teor de C (60%) e O (35%) do **BC_{HNO3}**.

Biocarvão	BC	BC- HNO₃
C % m/m	60 ± 1	60 ± 1
H % m/m	3,87 ± 0,09	3,4 ± 0,1
N % m/m	1,04 ± 0,04	2,54 ± 0,05
O % m/m	35,09	34,06
H/C	0,774	0,68
O/C	0,44	0,43
N/C	0,015	0,04
Fórmula Empírica	C₅H_{3,87}O_{2,17}N_{0,07}	C_{5,17}H_{3,40}O₂N_{0,18}
ASE m²/g	2,759	7,583
CTC (mmolc/kg)	445	604
pH	7,9	3,2
pH equil. c/ Sol pH 4	7,2	3,6
pH equil. c/ Sol pH 5	7,2	3,8
PZC	2,04	2,03
Umidade % m/m	6,6±0,1	7,6±0,1
Cinzas % m/m	12,4±0,5	6,3±0,1
Material volátil % m/m	42,7±0,1	52,4±0,1
Carbono fixo % m/m	45,8±0,8	41,3±0,2
Extração Parcial – Método EPA 3051		
mg/kg	BC	BC_{HNO3}
Al	367,5±6,27	406,5±31,1
As	4,3±0,75	0,1±0,1
Ba	64,6±2,61	37,6±0,6
B	16,9±0,40	0,00,0
Ca	6400±0,20	1000,0±0,1
Pb	7,4±0,05	2,5±0,4
Cu	10,3±0,05	3,7±0,3
Cr	27,4±0,09	10,2±1,2
S	800±0,00	200±0,0
Fe	20,8±1,30	977,8±22,8
P	2700±0,03	300±0,1
Mg	3000±0,04	400±0,0
Mn	121,0±0,13	64,7±4,1
Ni	8,5±0,35	1,1±0,5
Se	7,0±3,25	2,5±0,9
Zn	58,6±3,61	21,5±3,5
K	41187,8±614,06	328,2±0,2
Na	288,3±0,06	15,8±0,2

Tabela 1. Atributos do físicos, físico-químicos e químicos **BC** e **BC_{HNO3}**

As áreas superficiais do **BC** e **BC_{HNO3}** apresentaram valores de 2.7 m²/g e 7.6 m²/g, respectivamente. As diferenças das ASE se manifestaram na CTC: o **BC** apresentou CTC de 445 mmolc kg⁻¹ enquanto no **BC_{HNO3}** a CTC aumentou para 604 mmolc kg⁻¹. Como o tratamento do **BC** com o HNO₃ diminuiu os teores de cinzas de 12% para 6% houve também a diminuição do pH, de cerca de pH 8 no **BC** para pH 3 no **BC_{HNO3}**.

O tratamento do **BC** com HNO₃ teve como objetivo de promover a oxidação do **BC** e aumentar a polaridade e a disponibilidade dos grupos funcionais na superfície do **BC**, por meio da saturação das ligações do C e inserção de heteroátomos (H,O,N) nestes grupos funcionais. As razões O/C (Tabela 1) indicam que no **BC_{HNO3}** não houve o aumento esperado da polaridade decorrente da ligação de O aos C's. Apesar do pequeno aumento da polaridade no **BC_{HNO3}**, houve o aumento da CTC provavelmente devido a elevação da ASE. O teor dos voláteis aumentou no **BC_{HNO3}** provavelmente em função destruição cadeias de C pelo ataque ácido, coerente com a relação molar H/C que diminuiu de 0,76 para 0,68, o que geralmente está associado a um maior caráter aromático do **BC_{HNO3}**.

EXTRAÇÃO PARCIAL DAS CINZAS– MÉTODO EPA 3051A

Na extração parcial das cinzas do **BC** obtida pelo método EPA3051a, os íons com maiores concentrações foram K, Ca, Mg, P e em menores teores S, Al, As, Pb, Cu, Cr e Ni (TABELA 1). No **BC_{HNO3}** a sua ativação ácida com HNO₃ promoveu a dissolução parcial e a redução dos teores de cinzas (TABELA 1). Em virtude deste menor teor de cinzas, houve a diminuição dos teores de K, Ca, Mg, Na, P e S obtidos na extração parcial com o método EPA 3051a, uma vez que estes elementos ocorrem no conteúdo mineral das cinzas. Na ativação houve a troca dos cátions presentes nos complexos de adsorção do **BC_{HNO3}** pelo H⁺, o que deve ter contribuído para diminuição do seu pH (TABELA. 1). Houve também a diminuição das concentrações de outros íons extraídos como As, Pb, Cu, Cr, e Ni, possivelmente associados tanto às cinzas quanto aos sítios de troca.

Segundo Fidel et al. (2017) a alcalinidade total dos biocarvões se correlaciona fortemente com as concentrações de cátions básicos. Entretanto a alcalinidade total é uma função dos grupos funcionais (estrutural), dos carbonatos, dos álcalis orgânicos solúveis e de outros álcalis inorgânicos, e varia também segundo a matéria prima e modo de produção. A ativação do **BC** com HNO₃ reduziu tanto o teor de cinzas como o teor dos cátions básicos (TABELA 1), o que resultou na redução de sua alcalinidade total, que se manifestou no pH do **BC_{HNO3}**: de pH 7,9 (**BC**) para pH 3,2 (**BC_{HNO3}**).

CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCARVÕES POR DRX, MEV E FTIR

No **BC** foram identificados por DRX sólidos cristalinos com a estrutura semelhante à do quartzo e da silvita no **BC** (Fig 1). No **BC_{HNO3}** foi encontrado apenas o cristal com estrutura do SiO_2 (Fig 1). O KCl identificado no **BC** deve fazer parte das cinzas pois não foi encontrado no **BC_{HNO3}**, que teve seu teor de cinzas diminuído, provavelmente tendo sido eliminado pelo tratamento com os ácidos. No **BC** são observadas estruturas celulares de tecidos vegetais preservadas (Fig 2) enquanto que nos **BC_{HNO3}** as partículas são menores e as estruturas menos visíveis, em virtude do ataque ácido sofrido no tratamento.

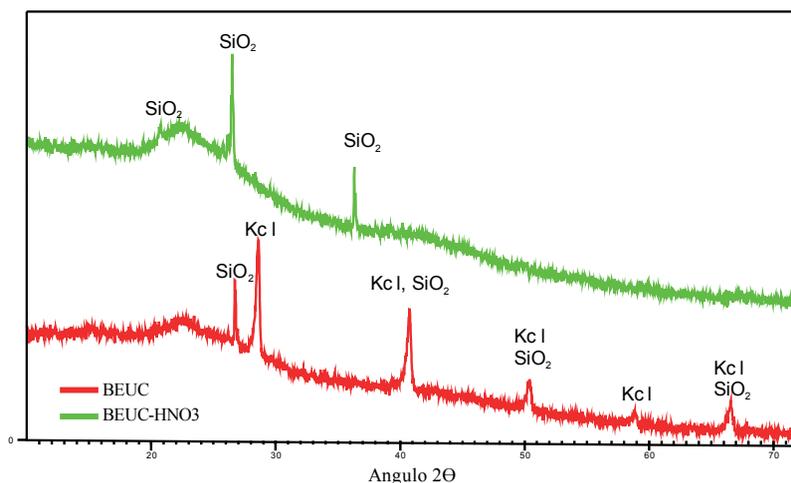


Figura. 1 Difração de raios X do **BC** e do **BC_{HNO3}**.

No exame por FTIR o interferograma do **BC** (Fig. 3) apresentou uma assinatura compatível com a da lignina (Guo et al., 2008), presente nas cascas de eucalipto in natura. No **BC** (Fig S3 e TABELA. S1) foram identificados picos relacionados com estiramentos de ligações O-H (grupos hidroxila associado a compostos fenólicos relacionados com a lignina), C-H (alifático), C=O (grupo carboxila), C=C (aromático, indicativo de lignina), C-O-C (celulose), C-O (fenólico). No **BC_{HNO3}** há a ausência da banda de absorção C=C em 1426 e o aparecimento das bandas de absorção C=O em 1710 e C-O em 1261. A eliminação dos picos de C=C no **BC_{HNO3}**, sugerem a oxidação do C e a diminuição dos anéis aromáticos, ou pelo menos das ligações saturadas do C. Além disto, a intensidade do pico C=C em ~1600 diminuiu no **BC_{HNO3}**, possivelmente devido à saturação de parte destas ligações.

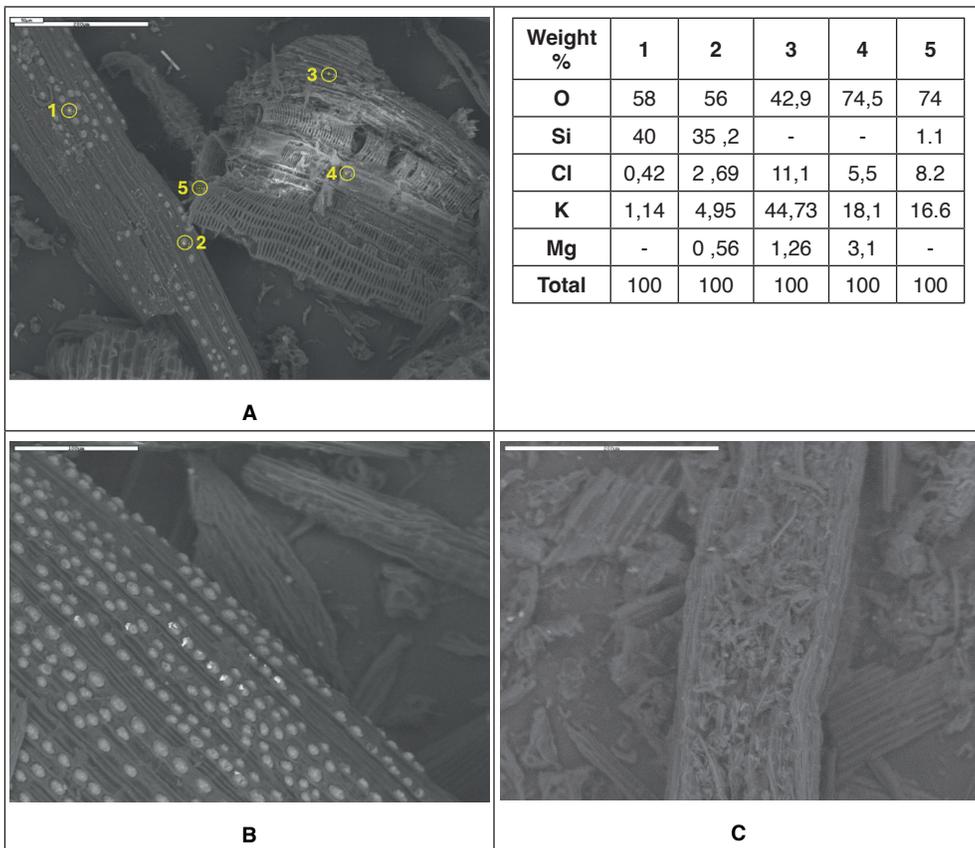


Figura. 2: A – BC Imagens de MEV mostrando estruturas celulares preservadas de tecidos de plantas, ornamentos de SiO₂ e pontos de análise. B and C – Imagens de MEV do BC_{HNO₃} mostrando ornamentos de SiO₂ e pequenas partículas e estruturas parcialmente destruídas devido ao ataque ácido sofrido no tratamento de ativação.

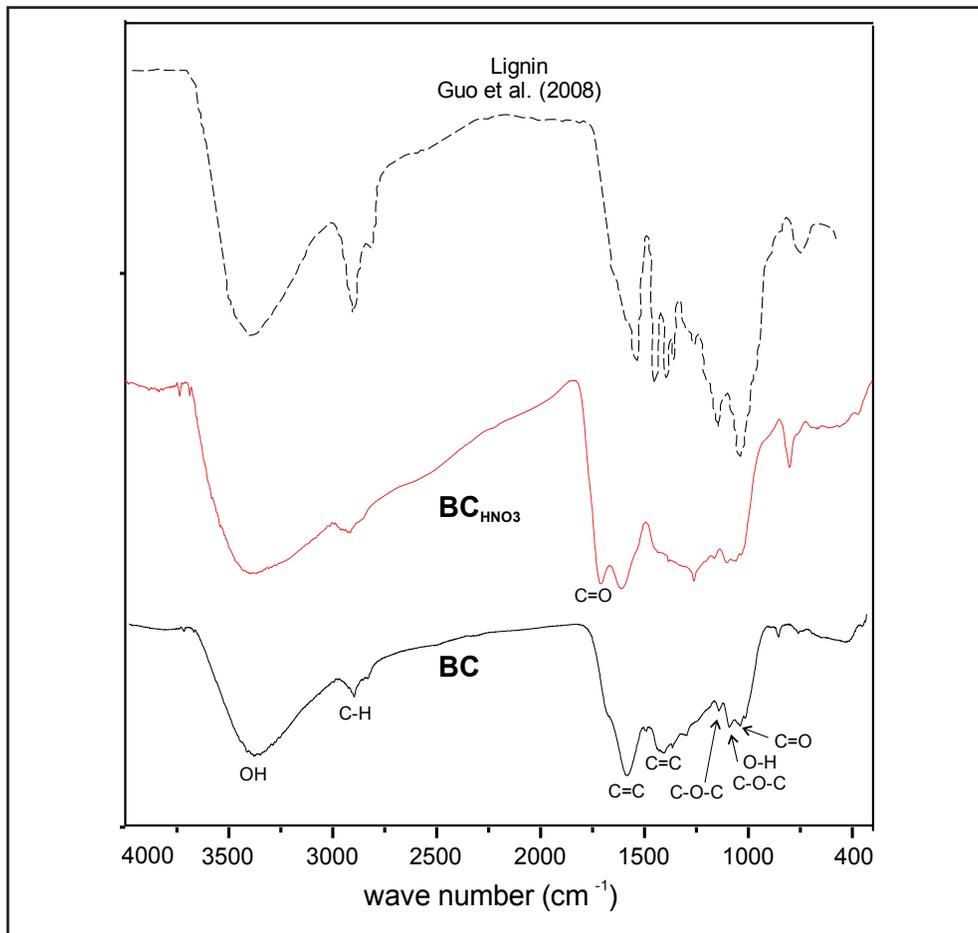


Figura 3 – Interferogramas do **BC** e do **BC_{HNO3}** (este trabalho) e da lignina de Guo et al. (2008).

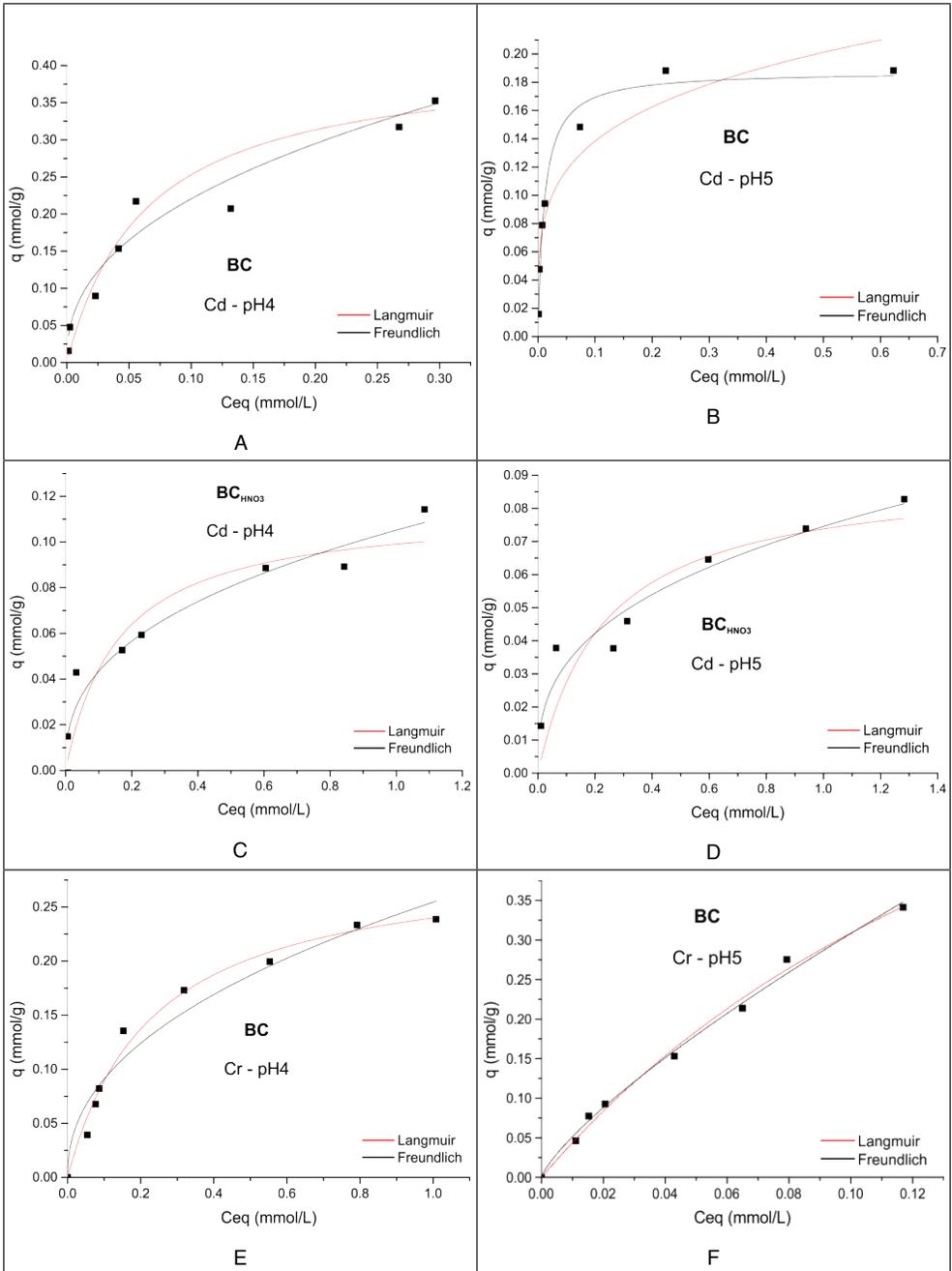
ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os resultados dos experimentais foram bem descritos pelos modelos de Langmuir e Freundlich (r_L^2 e $r_F^2 > 0,80$) na maioria dos experimentos (TABELA 2 e Fig. 4). As capacidades máximas de adsorção obtidas pelo modelo de Langmuir do Cd, Cu e Pb no **BC** em pH4 variaram entre 0,30-0,40 mmol g⁻¹, enquanto a do Cr foi de 0,29 mmol g⁻¹ (TABELA 2 e Fig. 1). A ordem decrescente de capacidade máxima de adsorção encontrada foi: Cd>Cu>Pb>Cr. Na solução de metais com pH 5 houve o aumento de **q_{max}** do Cr (0,77 mmol g⁻¹) e do Pb (0,47 mmol g⁻¹) enquanto o Cd e o Cu apresentaram diminuições em seus valores de **q_{max}**, 0,23 e 0,36 mmol g⁻¹ respectivamente. Desta forma, em pH 5 a ordem de **q_{max}** é Cr>Pb>Cu>Cd. Em virtude da provável participação das cinzas na retenção dos íons via precipitação, não é possível atribuir significado para **q_{max}** e **n**.

Langmuir							
		q _{max} (mmol/g)		K _L (L/g)		r _L ²	
		pH4	pH5	pH4	pH5	pH4	pH5
BC	Cd	0.42	0.18	15.8	91.6	0.96	0.97
	Cr	0.29	0.94	4.3	4.8	0.98	0.99
	Cu	0.40	0.26	11.2	39.4	0.88	0.82
	Pb	0.30	0.45	579	3.6	0.47	0.82
BC_{HNO3}	Cd	0.11	0.09	6.2	4.3	0.88	0.83
	Cr	0.01	0.52	105	3.7	0.86	0.97
	Cu	0.13	0.16	7.5	4.2	0.94	0.91
	Pb	0.11	0.12	90.8	106	0.93	0.81
r _L ² = coeficiente de correlação; q _{max} = capacidade máxima de adsorção; K _L = entalpia relacionada com a constante de adsorção.							
Freundlich							
		n		K _F (L/g)		r _F ²	
		pH4	pH5	pH4	pH5	pH4	pH5
BC	Cd	0.41	0.23	0.58	0.24	0.95	0.88
	Cr	0.44	0.77	0.25	1.85	0.95	0.99
	Cu	0.44	0.36	0.55	0.44	0.96	0.93
	Pb	0.12	0.47	0.43	0.43	0.54	0.81
BC_{HNO3}	Cd	0.38	0.35	0.10	0.07	0.93	0.93
	Cr	0.16	0.59	0.01	0.55	0.51	0.98
	Cu	0.37	0.40	0.11	0.12	0.92	0.94
	Pb	0.19	0.24	0.13	0.15	0.84	0.95
r _F ² = coeficiente de correlação; n = diversidade de sítios de adsorção; K _F = constante de capacidade de sorção							

Tabela 2. Parâmetros ajustados de experimentos de adsorção de Cd, Cr, Cu, Pb em soluções monometálicas com pH 4 e 5 pelos **BC** e **BC_{HNO3}** pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

A alteração da intensidade da adsorção do Cr entre os pH's 4 e 5 foi a maior alteração observada na ordem de adsorção. A diversidade dos sítios de adsorção, representada pelos grupos funcionais identificados no FTIR (Fig. 3), também se manifestou por meio do parâmetro **n** modelo de Freundlich (TABELA 2) que apresentou valores inferiores a 0,50.



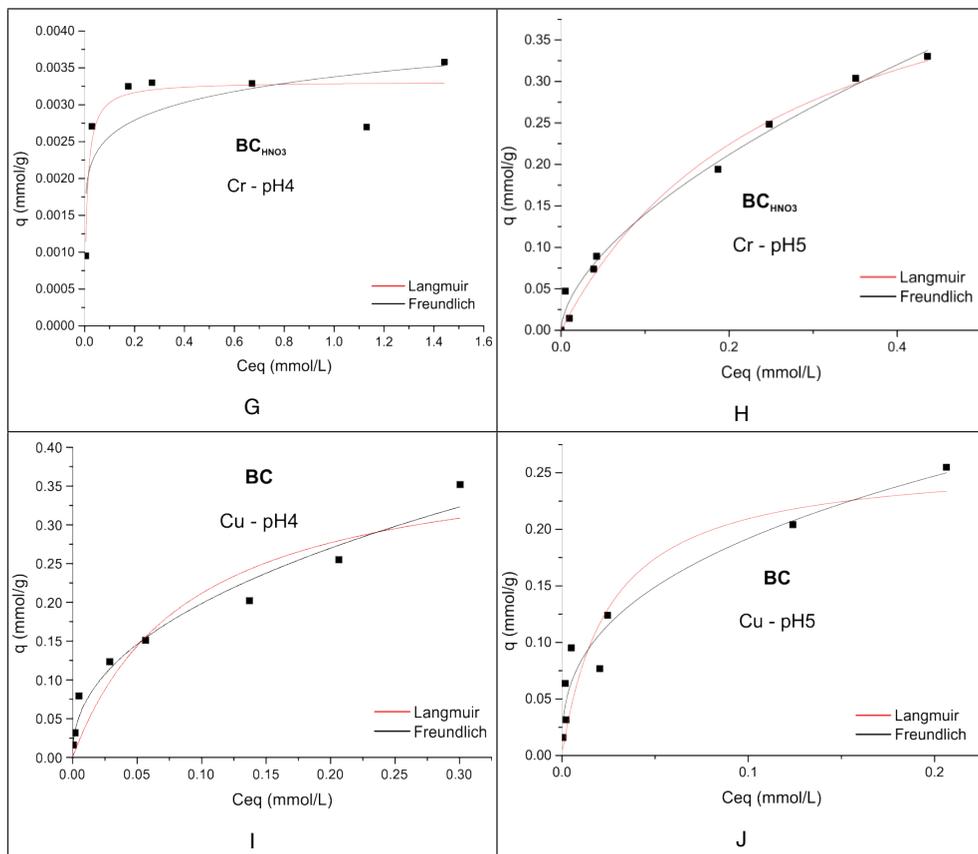


Figura 4. Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para os experimentos de adsorção de soluções monometálicas dos EPT's pelos BC e BC_{HNO_3} . Os pH's das soluções monometálicas previamente aos experimentos de adsorção eram 4 e 5.

As capacidades de adsorções máximas dos EPT pelo BC e pelo BC_{HNO_3} estão dentro do intervalo encontrado para os biocarvões provenientes de diversos tipos de biomassas produzidos em diversas temperaturas (TABELA 3): Cd de 0,3 a 51 mg L⁻¹, Cr de 3 a 123 mg L⁻¹, Cu de 4,6 a 54 mg L⁻¹ e Pb de 2 a 147 mg L⁻¹. A ordem de adsorção se altera quando se usa a massa no lugar da molaridade (TABELA 2 e TABELA 3): BC -pH4 – Pb>Cd>Cu>Cr, BC_{HNO_3} -pH4 – Pb>Cd>Cr>Cu, BC -pH5 – Pb>Cr>Cd>Cu e BC_{HNO_3} -pH5 – Cr>Pb>Cd=Cu.

	T(°C)	Capacidade de adsorção (mg/g)				
		Cr	Cd	Pb	Cu	
Lignina – material sem queima	-	-	29,7	89,4	22,6	Guo et al., 2008
BC – pH4	450-500	15,1	47	62,1	25,2	<i>Este trabalho</i>
BC_{HNO3} -pH4	450-500	0,52	12,3	22,7	8,2	<i>Este trabalho</i>
BC – pH5	450-500	49	20,2	93,2	16,3	<i>Este trabalho</i>
BC_{HNO3} – pH5	450-500	24	10,1	24,9	10,1	<i>Este trabalho</i>
Lascas de madeira	200	25,5	39	147	52	El-Shafey et al., 2002
Palha de gergelim	700	65	86	102	55	Park et. al., 2016

Tabela 3: Capacidade máxima de adsorção dos EPT's no **BC**, no **BC_{HNO3}** e em outros biocarvões

Nos raros experimentos testando a seletividade de adsorção dos mesmos EPT deste trabalho, a partir de soluções aquosas para um mesmo biocarvão, foram encontradas as seguintes sequencias de adsorção (TABELA 3): Pb>Cu>Cd>Cr (**El-Shafey et al., 2002**) e Pb>Cd>Cr>Cu (**Park et. al., 2016**). Para a lignina, polímero precursor das paredes das células das plantas terrestres e presente na casca de eucalipto (**Andrade et al., 2010**) com assinatura semelhante à e **BC** no interferograma do (Fig. 3), **Guo et al. (2008)** encontraram a seguinte sequencia de adsorção: Pb>Cd>Cu, que foi semelhante a todos os experimentos aqui realizados com exceção do **BC_{HNO3}**-pH5. Os valores máximos de adsorção da lignina são muito próximos aos encontrados para o **BC**-pH5 (TABELA. 3) e superiores ao **BC_{HNO3}**.

MECANISMOS DE ADSORÇÃO

A modelagem hidrogeoquímica indicou que nas soluções de adsorção, nos pH's 4 e 5, as espécies de Cd, Cu e Pb ocorrem na forma de íons positivos bivalentes hidratados. Nos pH's de equilíbrio destas soluções com os biocarvões a especiação destes íons continuou a mesma (TABELA. 4). O Cr por sua vez ocorreu como o íon Cr⁶⁺, que devido a sua elevada eletronegatividade provoca a hidrólise das moléculas de água formando oxianions, nas condições deste trabalho o íon predominante foi o HCrO₄⁻.

	Cd	Cr	Cu	Pb
Solução monometálica - pH 4	Cd^{+2}	$HCrO_4^-$ $\gg Cr_2O_7^{2-}$ CrO_4^{2-}	$Cu^{+2} \gg CuCl^+ > CuOH^+$	$Pb^{+2} \gg PbNO_3^+ \gg PbOH^+$
Solução monometálica - pH 5	Cd^{+2}	$HCrO_4^-$ $\gg Cr_2O_7^{2-} =$ CrO_4^{2-}	$Cu^{+2} \gg CuOH^+ = CuCl^+$	$Pb^{+2} \gg PbNO_3^+ > PbOH^+$
Solução em equilíbrio com BC_{HNO3} - pH~3,5	Cd^{+2}	$HCrO_4^-$ $\gg Cr_2O_7^{2-}$	$Cu^{+2} \gg CuCl^+$	$Pb^{+2} \gg PbNO_3^+$
Solução em equilíbrio com BC - pH~6.5	Cd^{+2}	$HCrO_4^-$ $= CrO_4^{2-}$ $Cr_2O_7^{2-}$	$Cu^{+2} \gg CuOH^+ > CuCO_3$	$Pb^{+2} > PbNO_3^+ > PbOH^+$
Sólidos com índices de saturação > 1 nas soluções em equilíbrio com os biocarvões				
Solução em equilíbrio com BC_{HNO3} - pH~3,5	Todos insaturados			
Solução em equilíbrio com BC - pH~6.5	$Cd_3(PO_4)_2$	nenhum	$Cu_4Cl_2(OH)_6$, $Cu_3(PO_4)_2$, $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, $Cu_2CO_3(OH)_2$, CuO	$Pb_3(PO_4)_2Cl$, $Pb_5(OH)(PO_4)_3$, $Pb_3(PO_4)_2$, $PbHPO_4$, $PbCO_3$, PbO_2 , $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$, $Pb_4Cl_2(OH)_6$

Tabela 4. Espécies iônicas nas soluções de adsorção antes e após os experimentos de adsorção com o **BC** e o **BC_{HNO3}**; e índices de saturação (**IS**) de sólidos nas soluções de adsorção em equilíbrio com o **BC** e o **BC_{HNO3}**.

Em virtude da similaridade dos íons bivalentes em solução, os mecanismos de adsorção pelos biocarvões seriam compartilhados entre eles (Li et al., 2017; Sizmur et al., 2017): a troca iônica estequiométrica, a atração eletrostática, a complexação e a precipitação na superfície. A troca iônica e a complexação são dependentes do pH do meio e ocorrem nos grupos funcionais, como o fenólico, carboxílico e hidroxílico, encontrados no **BC** e **BC_{HNO3}** (TABELA 2, Fig.3). A adsorção por atração eletrostática se dá entre íons com cargas positivas e nuvens eletrônicas deslocadas associadas a grupos aromáticos criando interações cátion- π com as ligações aromáticas C=C (Li et al., 2017). A precipitação dos íons na superfície do biocarvão ocorre em virtude da formação de sais com baixa solubilidade formados a partir dos ânions liberados pelas cinzas do biocarvão, como PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SiO_4^{2-} e os EPT's.

Dentre os EPT aqui estudados o Cr apresenta um mecanismo de adsorção diferenciado. Os modelos de adsorção do Cr^{6+} em espécies negativamente carregadas, como $HCrO_4^-$, indicam (i) a atração eletrostática entre estas espécies e as superfícies carregadas positivamente dos biocarvões e (ii) a redução do Cr^{6+} para o Cr^{3+} principalmente nos grupos funcionais que contém oxigênio, como o carboxílico e o fenólico, e posterior complexação do Cr^{3+} pelos grupos funcionais (Li et al., 2017).

A solubilização das cinzas do **BC** elevou os pH's de equilíbrio das soluções de adsorção em contato com o **BC** para valores em torno de pH 7,2. Nestas condições há

o favorecimento da desprotonação dos grupos funcionais, aumentando a quantidade de cargas negativas do **BC** e aumentando a capacidade de adsorção de cátions. Além disto, os íons liberados pela dissolução das cinzas (K, Ca, Mg, Cl, P) também podem ter favorecido a precipitação de sais insolúveis. Na modelagem hidrogeoquímica vários compostos de Cd, Cu e Pb com os possíveis íons liberados pela dissolução das cinzas apresentaram índices de saturação maiores do que 1 (Tabela 4) para a solução com pH~7, o que indica a possibilidade de ter havido a precipitação destes compostos.

Por outro lado, no **BC_{HNO3}** o tratamento recebido com o HNO₃ para a sua ativação promoveu a solubilização parcial das cinzas e a remoção dos seus íons dissolvidos. Como consequência o pH de equilíbrio do **BC_{HNO3}** com as soluções contendo os metais dos experimentos de adsorção ficou entre 3,6-3,8. Como o PCZ do **BC_{HNO3}** é pH 2,03, na sua superfície já há existência de cargas negativas, possibilitando a adsorção de íons positivos. Porém, os principais sítios presentes para a adsorção dos EPT na lignina e encontrados no **BC** e **BC_{HNO3}**, o fenólico e o carboxílico, possuem capacidades adsorptivas que são favorecidas pelo aumento do pH. Este comportamento foi observado por Guo et al. (2008) em seus experimentos, onde a diferença na capacidade de adsorção entre os pH's 3,5-5,5 foi superior a 2 vezes para Cu e Pb e 8 vezes para o Cd. Em virtude do baixo pH de equilíbrio do **BC_{HNO3}** com as soluções dos experimentos, a quantidade de cargas negativas formadas na superfície do **BC_{HNO3}** deve ter sido pequena e limitou sua capacidade de adsorção. Além disto, como não há a disponibilidade dos íons liberados pela dissolução das cinzas, a precipitação de sais insolúveis dos EPT no **BC_{HNO3}** não é esperada. Estes dois fatores fizeram com que o **BC_{HNO3}** apresentasse uma capacidade de adsorção menor que o **BC**, mesmo possuindo uma CTC maior.

CONCLUSÕES

A ativação do **BC** com HNO₃ elevou a ASE e a CTC e reduziu as cinzas e a alcalinidade do **BC_{HNO3}**. Mesmo com maior disponibilidade de grupos funcionais o **BC_{HNO3}** teve um desempenho inferior ao **BC** na adsorção dos ETP em experimentos com pH não tamponado. O teor de cinzas e os outros fatores que influenciam na alcalinidade total do **BC** devem ter tido uma maior importância na adsorção dos ETP, em virtude do maior pH de equilíbrio das soluções, favorecendo a formação de cargas superficiais negativas em seus grupos funcionais e a precipitação de sais insolúveis dos ETP. Desta forma, a queda o desempenho do BC em sistemas de remediação de soluções aquosas contendo metais, em virtude principalmente do consumo de sua reserva alcalina, deve ser levada em consideração na concepção de sistemas de remediação.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado pela FAPESP (Proc. 12/02918-5).

REFERÊNCIAS

- Andrade MCN, Minhoni MTA, Sansígolo CA, Zied DC (2010) **Análise química da madeira e casca de diferentes tipos de eucalipto antes e durante o cultivo de shiitake em toras**. Rev Árvore 34:165–175
- Cao, J., Xiao, G., Xu, X., Shen, D., & Jin, B. (2013). **Study on carbonization of lignin by TG-FTIR and high-temperature carbonization reactor**. Fuel processing technology, 106, 41-47.
- Chia, C.H, Gon,g B., Joseph S., Marjo, C. E., Munroe, P. & Rich, A.M. (2012). **Imaging of mineral-enriched biochar by FTIR Raman and SEM–EDX**. Vib Spectrosc, 62: 248-257.
- El Khaldi-Hansen B., Schulze M., Kamm B. (2016) **Qualitative and Quantitative Analysis of Lignins from Different Sources and Isolation Methods for an Application as a Biobased Chemical Resource and Polymeric Material**. pp 15-44. In: Vaz Jr. S. (eds) Analytical Techniques and Methods for Biomass. Springer, ChamQualitative and Quantitative Analysis of Lignins from Different Sources and Isolation Methods for an Application as a Biobased Chemical Resource and Polymeric Material
- El Marouani, M., El Jastimi, J., El Hajji, A., Rghioui, L., Sebbahi, S., El Hajjaji, S., Ifani-Sahban, F. (2017). **Lignin and derivative charcoals: Functional groups involved in the adsorption phenomenon**. Journal Of Materials, 8(12), 4313-4322.
- El-Shafey, E. I., Cox, M., Pichugin, A. A., and Appleton, Q. (2002). **Application of a carbon sorbent for the removal of cadmium and other heavy metal ions from aqueous solution**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 77, 429–436.
- Fidel, R. B., Laird, D. A., Thompson, M. L., & Lawrinenko, M. (2017). **Characterization and quantification of biochar alkalinity**. Chemosphere, 167, 367-373.
- Guo, X. Y., Zhang, S. Z., and Shan, X. Q. (2008). **Adsorption of metal ions on lignin**, Journal of Hazardous Materials 151(1), 134-142.
- Hadjittofi, L., & Pashalidis, I. (2015). **Uranium sorption from aqueous solutions by activated biochar fibres investigated by FTIR spectroscopy and batch experiments**. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 304, 897-904.
- Hadjittofi, L., Prodromou, M., & Pashalidis, I. (2014). **Activated biochar derived from cactus fibres–preparation, characterization and application on Cu (II) removal from aqueous solutions**. Bioresource technology, 159, 460-464.
- Hamid, Y., Liu, L., Usman, M., Naidu, R., Haris, M., Lin, Q., ... & Yang, X. (2022). **Functionalized biochars: Synthesis, characterization, and applications for removing trace elements from water**. Journal of Hazardous Materials, 437, 129337.
- Huang, W. H., Lee, D. J., & Huang, C. (2021). **Modification on biochars for applications: A research update**. Bioresource technology, 319, 124100.

Keiluweit, M., Nico, P.S., Johnson, M.G., Kleber, M., (2010). **Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)**. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1247–1253.

Kjøller, C., Postma, D., & Larsen, F. (2004). **Groundwater acidification and the mobilization of trace metals in a sandy aquifer**. *Environmental science & technology*, 38(10), 2829-2835.

Kyritidou, Z., El-Bassi, L., Jellali, S., Kinigopoulou, V., Tziritis, E., Akrou, H., ... & Doulgeris, C. (2022). **Lead removal from aqueous solutions by olive mill wastes derived biochar: Batch experiments and geochemical modelling**. *Journal of Environmental Management*, 318, 115562.

Lee, J.W.; Kidder, M.; Evans, B.R.; Paik, S.; Buchanan III, A.C.; Garten, C.T.; Brown, R.C. 2010. **Characterization of biochar produced from corn cobs for soil amendment**. *Environ. Sci. Technol.* (44), 7970-7972.

Li, H., Dong, X., Da Silva, E.B., de Oliveira, L.M., Chen, Y., Ma, L.Q., (2017). **Mechanisms of metal sorption by biochars: biochar characteristics and modifications**. *Chemosphere* 178, 466–478.

Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., & Krimissa, M. (2007). **Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement**. *Applied Geochemistry*, 22(2), 249-275.

Liu, M., Almatrafi, E., Zhang, Y., Xu, P., Song, B., Zhou, C., ... & Zhu, Y. (2022). **A critical review of biochar-based materials for the remediation of heavy metal contaminated environment: Applications and practical evaluations**. *Science of the Total Environment*, 806, 150531.

Meng, Z., Huang, S., Lin, Z., & Wu, J. (2022). **First “unsaturated soils” view towards quantitative adsorption and immobilization mechanisms of Cd by biochar in soils during aging**. *Science of The Total Environment*, 846, 157393.

Nguyen, T. B., Sherpa, K., Bui, X. T., Nguyen, V. T., Chen, C. W., & Dong, C. D. (2023). **Biochar for soil remediation: A comprehensive review of current research on pollutant removal**. *Environmental Pollution*, 122571.

Oberholster, P. J., Botha, A. M., Hill, L., & Strydom, W. F. (2017). **River catchment responses to anthropogenic acidification in relationship with sewage effluent: an ecotoxicology screening application**. *Chemosphere*, 189, 407-417.

Park, J.H., Ok, Y.S., Kim, S.H., Cho, J.S., Heo, J.S., Delaune, R.D., Seo, D.C., (2016). **Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions**. *Chemosphere* 142, 77e83.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., (2013). **Description of input and examples for PHREEQC version 3—a computer program for speciation batch-reaction one-dimensional transport and inverse geochemical calculations**. *US Geological Survey Techniques and Methods*, book 6, chap A43, p 497.

Qian, T., Wang, Y., Fan, T., Fang, G., & Zhou, D. (2016). **A new insight into the immobilization mechanism of Zn on biochar: the role of anions dissolved from ash**. *Scientific reports*, 6(1), 33630.

Rajapaksha, A. U., Chen, S. S., Tsang, D. C., Zhang, M., Vithanage, M., Mandal, S., & Ok, Y. S. (2016). **Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: potential and implication of biochar modification**. *Chemosphere*, 148, 276-291.

Ramola S, Mishra T, Rana G, Srivastava RK (2014) **Characterization and pollutant removal efficiency of biochar derived from bagasse, bamboo, and tyre**. *Environ Monit Assess* 186:9023–9039

Sizmur, T., Fresno, T., Akgül, G., Frost, H., Moreno-Jimenez, E., 2017. **Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water** *Bioresour. Technol.*, 246 , pp. 34-47

Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., & Yang, Z. (2015). **Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions**. *Chemosphere*, 125, 70-85.

U.S. Environmental Protection Agency (1998) **Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils - method - 3051**.

Uchimiya, M., Chang, S., and Klasson, K. T. (2011). **Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups**. *Journal of Hazardous Materials* 190, 432–441

Wang, Y., Zheng, K., Jiao, Z., Zhan, W., Ge, S., Ning, S., ... & Ruan, X. (2022). **Simultaneous removal of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ by modified wheat straw biochar from aqueous solution: preparation, characterization and adsorption mechanism**. *Toxics*, 10(6), 316.

Wang, Z., Liu, G., Zheng, H., Li, F., Ngo, H. H., Guo, W., ... & Xing, B. (2015). **Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution**. *Bioresource technology*, 177, 308-317.

Xu, X., Zhao, Y., Sima, J., Zhao, L., Mašek, O., & Cao, X. (2017). **Indispensable role of biochar-inherent mineral constituents in its environmental applications: A review**. *Bioresource technology*, 241, 887-899.

Xu, Y., Bai, T., Yan, Y., Zhao, Y., Yuan, L., Pan, P., & Jiang, Z. (2020). **Enhanced removal of hexavalent chromium by different acid-modified biochar derived from corn straw: behavior and mechanism**. *Water Science and Technology*, 81(10), 2270-2280.

Ye, Q., Li, Q., & Li, X. (2022). **Removal of heavy metals from wastewater using biochars: adsorption and mechanisms**. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 34(1), 385-394.

Yu, F., Pan, J., Zhang, X., Bai, X., & Ma, J. (2022). **Adsorption of contaminants from aqueous solutions by modified biochar: a review**. *Environmental Chemistry*.

Zhang, J., Shao, J., Jin, Q., Zhang, X., Yang, H., Chen, Y., ... & Chen, H. (2020). **Effect of deashing on activation process and lead adsorption capacities of sludge-based biochar**. *Science of the Total Environment*, 716, 137016.

Zhou, D., Ghosh, S., Zhang, D., Liang, N., Dong, X., Wu, M., & Pan, B. (2016). **Role of ash content in biochar for copper immobilization**. *Environmental Engineering Science*, 33(12), 962-969.

LIMITED HEIGHTS OF VERTICAL CLIFFS AND MOUNTAIN WALLS LINKED TO FRACTURING IN DEEP TUNNELS - Q-SLOPE APPLICATION IF JOINTED SLOPES

Data de aceite: 02/05/2024

Nick Barton

Nick Barton & Associates, Oslo, Norway

Baotang Shen

CSIRO Energy, Brisbane, Australia

Neil Bar

Gecko Geotechnics Pty, Mt. Sheridan, QLD, Australia

ABSTRACT: Intact brittle rock can fail in tension even when all principal stresses are compressive. This is due to lateral expansion and extension strain when near to a free surface, caused by Poisson's ratio. Exceeding tensile strength due to stress anisotropy and Poisson's ratio are the fracture-initiating conditions around deep tunnels, not the increasing mobilization of compressive strength, commonly beyond $0.4 \times UCS$. In a related discovery, the limiting height of vertical cliffs and near-vertical mountain walls can also be explained using extension strain theory. The range of limiting heights of approximately 20m for cliffs in porous tuff to record 1,300m high mountain walls in granite are thereby explained. Tensile strength is the weakest link behind cliffs and ultra-steep mountain walls. Sheeting joints

can also be explained by extension strain theory. Maximum shear strength is the weakest link when stress levels are ultra-high, or when there is jointing and maximum slope angles is the issue. Here one can use Q-slope. The world's highest mountains are limited to 8 to 9km. This is due to non-linear critical state rock mechanics. It is not due to UCS.

KEYWORDS: Deep tunnels, Cliffs, Mountains; Extension strain; Tensile strength; Shear strength

INTRODUCTION

The lessons from fracturing in deep tunnels is the starting point for the ultra-simple cliff-height and mountain wall-height equation which is introduced in this article. The observed and recently modelled fracturing behavior of deep tunnels in massive rock indicates that fracturing may be initiated by extensional strain over-coming the tensile limit, even when all stresses are compressive. This is possible due to the lateral expansion caused by Poisson's ratio. A small-scale example of this is the acoustic emission

that occurs due to micro-fracture initiation when testing intact rock cylinders in traditional uniaxial compression, where Poisson's ratio is also at work. The commonly used parameter obtained from such tests is σ_c , the unconfined compression strength (commonly written as UCS). This might be 150MPa for granite but only 1.5MPa for weak porous tuff, the medium once used by Christian cliff-dwellers in Cappadocia, Turkey. The tuffs are so weak that there have been many historic cliff failures, which expose old dwellings and Christian churches at irregular intervals. The most basic strength parameter σ_c has traditionally been compared with the estimated maximum tangential ('arching') stress, to investigate if a deep tunnel will suffer fracturing or rock-burst and need more support like sprayed concrete and rock bolts. A newly excavated tunnel results in a big contrast between the maximum tangential ('arching') stress (σ_θ) and the almost unloaded radial stress (σ_r). For elastic isotropic materials and a circular tunnel, the theoretical maximum tangential stress is three times the major principal stress (σ_1) minus the minimum principal stress (σ_2) acting in the same plane, at right angles to the tunnel. At 1,000m depth we might have $\sigma_\theta = 3 \times 30 - 15 = 75\text{MPa}$, due to assumed *in situ* stresses σ_v (vertical) and σ_h (horizontal) of 30 and 15 MPa. If we now compare the magnitude of σ_θ with the available uniaxial strength σ_c , say 150MPa for granite, then the ratio $\sigma_\theta/\sigma_c = 75/150 = 0.5$, will suggest from Figure 1 (and from Table 1) that fracturing and break-out may occur: i.e. more support is needed due to much increased SRF i.e. lower Q.

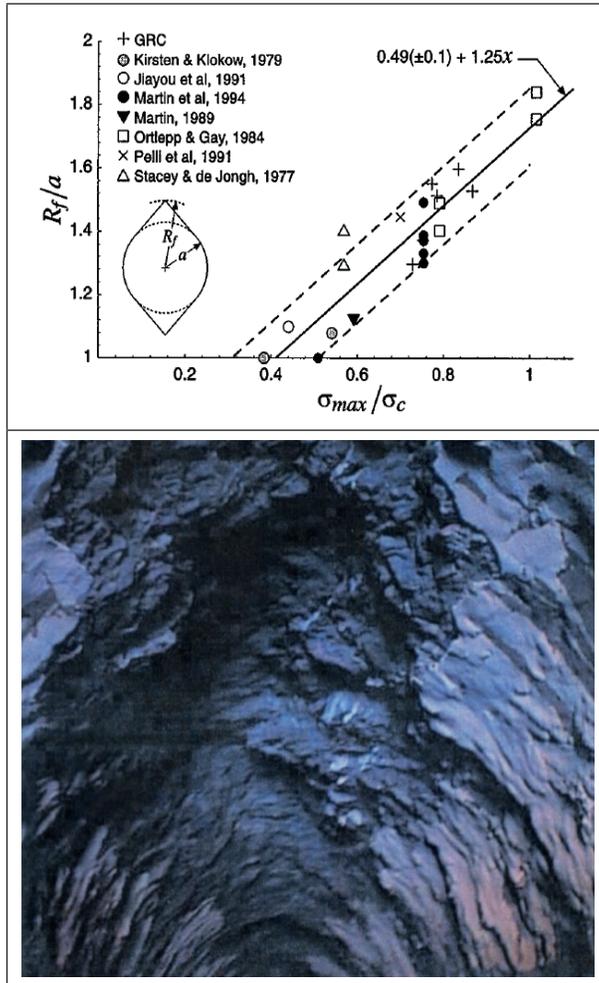


Figure 1. The traditional assumption is that fracturing in a deep tunnel is limited if compressive strength is sufficient. Martin et al. 1998, and Grimstad and Barton, 1993 have independently confirmed that when the stress/strength ratio $\sigma_{\theta}/\sigma_c \geq 0.4 \pm 0.1$, fracturing and break-out is likely, as illustrated here, to a depth of 2 to 3m. This occurred in several large diversion tunnels in Brazil (Ita HEP, Barton and Infanti, 2004).

In the Q-system ratings for the stress reduction factor SRF, the rating is accelerated when passing a ratio σ_{θ}/σ_c of 0.4, as shown in Table 1. The numerous case records collected by Grimstad for the case of deep road tunnels in Norway, giving stress/strength ratios in the case of tunnels of up to 1.4km depth, are given in our illustrated Q-manual (Barton and Grimstad, 2014). Accelerated (i.e. increased) SRF values in the case of high stress give lower Q-values, and therefore the necessary heavier support (closer B c/c, thicker Sfr).

b) Competent rock, rock stress problems		σ_c / σ_1	σ_θ / σ_c	SRF
H	Low stress, near surface, open joints.	> 200	< 0.01	2.5
J	Medium stress, favourable stress condition.	200-10	0.01-0.3	1
K	High stress, very tight structure. Usually favourable to stability, may be unfavourable for wall stability.	10-5	0.3-0.4	0.5-2
L	Moderate slabbing after > 1 hour in massive rock.	5-3	0.5-0.65	5-50
M	Slabbing and rock burst after a few minutes in massive rock.	3-2	0.65-1	50-200
N	Heavy rock burst (strain-burst) and immediate dynamic deformations in massive rock.	< 2	> 1	200-400

Table 1. The 'accelerated' SRF value used in the Q-system S(fr) update of Grimstad and Barton, 1993 when the estimated ratio of σ_θ / σ_c reaches and exceeds 0.4.

The common (but independently suggested) assumption by Grimstad and Barton, 1993 and by Martin et al. 1998 that $\sigma_\theta / \sigma_c \geq 0.4$ will result in 'stress-induced' fracturing, and the need for heavier tunnel support has recently been revisited. Research by co-author Shen using the fracture mechanics code FRACOD (Shen et al. 2013) shows that the assumed 'high stress' fracturing is actually *initiated* by extensional strain, causing the *weakest link* (tensile strength σ_t) to be exceeded first. Propagation by shearing may follow immediately if stress levels (or depth) are sufficient. Shearing may dominate at high stress or when a tunnel (or mine opening) is very deep, and even cause rock bursts, as propagation of fracturing in shear is unstable. (Shen and Barton, 2018). Figure 2 illustrates modes of fracturing seen or modelled in simulations of deep tunnels. Numerical modelling with the displacement discontinuity (DDM) based FRACOD code is also shown. This was a study specifically to see the effect of jointing on reducing the risk of rock-burst, due to dissipation of shear and tensile stresses with the help of the jointing. In deep rock tunnels, the presence of significant jointing appears to reduce the risk of fracturing and rock bursts, while in shallow tunnels, the presence of jointing, and of course faulting, increases the risk of collapse, if insufficient tunnel support is applied. The FRACOD models shown in Figure 2 show 1,000m deep simulations with $\sigma_{1 \text{ (horizontal)}} = 2 \sigma_{2 \text{ (vertical)}}$. The effect of jointing is to partly dissipate the fracturing of intact rock. (See numerous examples in Shen and Barton, 2018). Red fractures are tensile, green are shear, with respectively mode I and mode II fracture toughness. In the top of Figure 2 we see a physical model of intersecting log-spiral shear fracturing caused by boring into a highly-stressed poly-axial (3D) flat-jack loaded cell of 50 x 50x 50cm size, in a direction deviated to one principal stress. (Addis et al., 1990). The three-dimensional nature of the fracturing, with fracturing also ahead of the face, has been experienced in some deep TBM tunnels. In the middle of Figure 2 (left) the world's first significant TBM tunnel is shown. This 2.2m diameter and nearly 1 km long tunnel was driven by a Beaumont TBM in 1880, using steam-power. The chalk marl of the adjacent Channel Tunnels, driven between the UK and France some 110 years later, has a uniaxial compressive strength σ_c of only 4 to 9MPa. The failure of the haunches in this pioneer pilot tunnel occurred where it passed under a 70m high cliff with a consequent approximate 2MPa increase of vertical stress. We can assume that the ratio of σ_θ / σ_c ratio would have exceeded 0.4 by a significant margin.

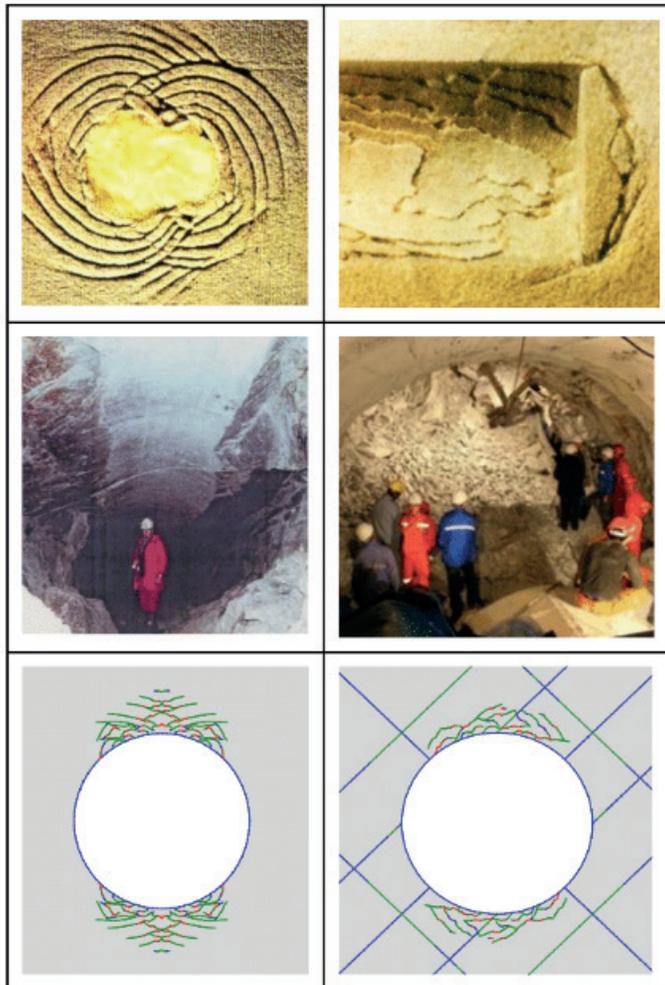


Figure 2. Examples of 'stress-induced', or more correctly extension-strain induced fracturing, followed by propagation-in-shear. (Top) sandstone tunnel models, (middle) two real TBM tunnels from 1880 and 2009 (chalk marl and marble). The two FRACOD models simulate deep TBM excavations: intact or jointed granite.

The TBM photograph showing complete tunnel collapse is the result of a tragic rock-burst accident in a very deep TBM pilot tunnel of 5m diameter in China. This was bored in insufficiently strong, originally massive marble with σ_c of 70-120MPa. The tunnel depth was typically 1 to 2.5 km. All tunnels in this big hydropower project (Jinping II) finally saw the TBM-driven headrace tunnels replaced by slightly less hazardous drill-and-blasting. In the latter, the highest tangential stresses are displaced a bit deeper into the surrounding rock due to the fracturing caused by the blasting.

FAILURE IN EXTENSION

Based on the extension-strain theory, which was promoted by Stacey, 1981, if the strain in a given direction becomes tensile and reaches a critical value, tensile fracturing will occur. A two-dimensional equation for expressing extension strain (in the lateral direction) is as follows:

$$\varepsilon_3 = [\sigma_3 - \nu\sigma_1] / E' \quad (1)$$

where ν is the Poisson's ratio of the intact rock and E' is the generalised term for Young's modulus (E). (While $E' = E$ for the plane stress condition; $E' = E/(1-\nu^2)$ for plane strain, i.e. when no expansion in third dimension.

According to Equation (1), tensile strain may occur in a stress field where both principal stresses are compressive due to Poisson's effect. This explains why tensile fracturing can occur in the roof/wall of an underground opening, *and also behind a cliff or mountain wall*, where no tensile stress is expected. The only requirement will be that $\nu\sigma_1 > \sigma_3$, i.e. the disparity between the major principal stress (σ_1) and the minor principal stress (σ_3) needs to be high enough. This condition is met near to a tunnel wall, because the radial (= minor principal) stress becomes much lower than the tangential (= major principal) stress. Since Poisson's ratio is frequently about 0.25, a location where the stress ratio $\sigma_1/\sigma_3 > 4$ is required as an absolute minimum, but in fact sufficiently diverging principal stresses are required to generate significant lateral strain to cause tensile fracturing. The critical tensile strain for tensile fracturing to occur can be determined using the tensile strength of the rock. We can simply express this as:

$$\varepsilon_c = \sigma_t / E' \quad (2)$$

Using the critical tensile strain in Equation 2 to replace ε_3 in Equation 1 we obtain (by elimination of E' from both sides of the new equation), the critical compressive (i.e. tangential) stress for tensile fracturing (or spalling) to occur:

Since $\sigma_t / E' = [\sigma_3 - \nu\sigma_1] / E'$ therefore:

$$\sigma_1(\text{spalling}) = (\sigma_t + \sigma_3) / \nu \quad (3)$$

Considering that the confining stress σ_3 is zero at the wall of an underground opening (*and next to a cliff or mountain wall*) then for rocks with, typically $UCS \approx 10\sigma_t$ and Poisson's ratio ≈ 0.25 , it means that tensile fracturing will start when the tangential stress reaches $\approx 0.4\sigma_c$. This in fact is the simple arithmetic source of the 'magic ratio' (0.4 ± 0.1) that we saw

in Figure 1 following Martin et al. 1998, and confirming earlier observations of spalling and rock bursts in deep (or anisotropically stressed) Norwegian tunnels, as utilized by Grimstad and Barton, 1993 for quantifying SRF, the stress reduction factor, which is used to increase tunnel support via the rock mass classification Q-system.

NEW FORMULAE FOR VERTICAL CLIFFS

We will now leave the discussion of failure in deep tunnels, and concentrate on *cliffs and mountain walls*. We will also view evidence of extension strain fracturing in the form of planar sheet jointing from the world of rock climbing. Curved mountain slopes like the back of Yosemite's Half Dome in California are not the only reason for sheeting joint development. Figure 3 shows some compelling evidence for the range of 'cliff' heights apparently caused by the wide range of compression strength of rock. The world's highest almost vertical mountain walls top out on either side of 1,300m. The probable record is 1,340m for Great Trango Tower in the Karakoram, Pakistan. We may expect (laboratory-scale) compressive strengths of 100-150MPa for the granites in the highest walls, while in the case of Cappadocia's ancient cliff dwellings in porous tuff in Turkey, the strength may be only 1MPa, limiting cliff heights to the frequently observed 15-20m. The key to the huge range of heights illustrated in Figure 3 is that the *tensile strengths* of rocks may range from no more than 5-10MPa for exposed granite, down to 0.05-0.1MPa for exposed tuff. Numerous examples of the latter are given by Aydan and Ulusay, 2003. All tensile strengths tend to get downgraded by weathering during millennia of thermal cycles, which may exceed a 70-80°C annual range, and vary strongly even during one day. The big range of what are in fact 'limited' cliff and mountain-wall heights, can be roughly explained by comparing the assumed maximum vertical stress (the critical spalling stress in this case) with *extensional strength* σ_t/v . To do this involves comparing cliff height and rock density, with the ratio of tensile strength and Poisson's ratio.

$$H_{\text{critical}} = 100 \cdot \sigma_t / \gamma v \quad (4)$$

(where σ_t is tensile strength in MPa, γ is density in tons/m³, and v is Poisson's ratio).





Figure 3. The left-side photographs are examples of extreme mountain walls in hard or very hard rock. a) Great Trango Tower, Karakoram, Pakistan: approx. 1,350m, b) Mirror Wall, Baffin Island, Canada: approx. 1,200m, c) El Capitan granites, Yosemite: 950-1,000m. d) West Temple sandstones, Zion, Utah: 650-700m, e) Beachy Head bedded chalk, England: 75-100m, f) Cappadocia tuff, Turkey: 15 to 20m.

Note that the multiplier of 100 in equation 4 is purely a function of convenience when using typical rock mechanics strength units, expressed in MPa. With strength in kN/m² and density in kN/m³ the '100' can be dispensed with. With equation 4 in mind, one should refer to the worked examples in Table 2, where realistic values are employed, for a wide spectrum of possible rock conditions, ranging from uniaxial compression strengths of 150MPa typical for hard granite, down to just 1.0MPa which might be typical for a weakened porous tuff, as found in the cliffs of Cappadocia, depicted at the bottom of Figure 3.

$\sigma_c = 150\text{MPa}$ Very hard rock	$\sigma_c = 50\text{MPa}$ Medium hard rock	$\sigma_c = 15\text{MPa}$ Low strength rock	$\sigma_c = 1.0\text{MPa}$ Very low strength rock
$\sigma_t \approx 9\text{MPa}$	$\sigma_t \approx 3\text{MPa}$	$\sigma_t \approx 1\text{MPa}$	$\sigma_t \approx 0.05\text{MPa}$
$\nu = 0.25$	$\nu = 0.20$	$\nu = 0.15$	$\nu = 0.15$
$\sigma_t / \nu = 36\text{MPa}$	$\sigma_t / \nu = 15\text{MPa}$	$\sigma_t / \nu = 6.7\text{MPa}$	$\sigma_t / \nu = 0.33\text{MPa}$
$\gamma = 2.8 \text{ ton/m}^3$ $H_{\text{crit}} = 1,290\text{m}$	$\gamma = 2.5 \text{ ton/m}^3$ $H_{\text{crit}} = 600\text{m}$	$\gamma = 2.25\text{ton/m}^3$ $H_{\text{crit}} = 296\text{m}$	$\gamma = 2.0 \text{ ton/m}^3$ $H_{\text{crit}} = 16\text{m}$

Table 2. Examples of vertical height limits for near-vertical mountain walls and cliffs, over two orders of magnitude of rock strength, based on the application of equation 4.

In general, the ratio of compressive and tensile strengths for rock are in the range of $5 < \sigma_c / \sigma_t < 20$. However, in Table 2, since (compared to tunnels), cliffs and mountains are exposed to weathering forever, we made relatively conservative estimates of tensile strength σ_t . The proposed $\sigma_t / \gamma \nu$ mechanism of extension failure has the effect of steepening and degrading mountain faces. The sketches and photographs presented in Figure 4 show several aspects of the extensional mechanism. Because tensile strength is slowly reduced nearest to an exposed cliff or mountain face by constant cycling of temperature and moisture, it becomes easier for slabbing to occur. With assumed microcracking and grain-scale ice pressures, one may surmise an effective increase in Poisson's ratio, together with reduced near-surface tensile strength. If broadly correct, extension failure due to the σ_t / ν 'mechanism' would become easier with time. This is probably the true cause of the relative frequency of slabbing due to the 'constant' propagation of sheet jointing. We will return to this subject later.

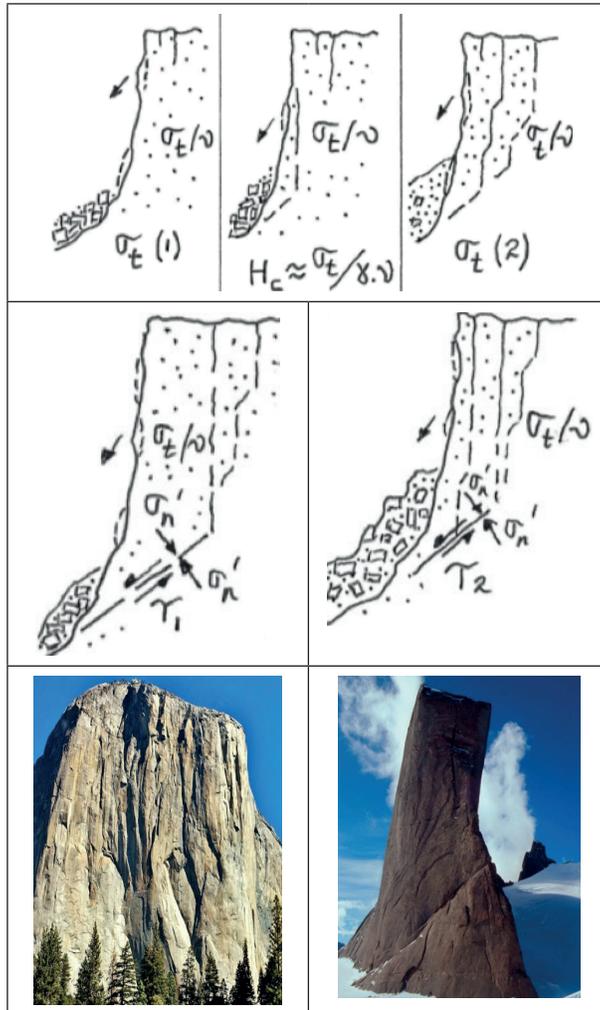


Figure 4. Top: Sketches illustrating the extensional strain failure mechanism involving the overcoming of the extensional strength σ_e/v . Also shown is the possibility of rock avalanche-scale basal shear failures, due to adverse tectonic structures. This is slightly developed at El Capitan in Yosemite, 1,000m in height (bottom-left), but apparently well developed at Holtanna, a 750m high monolith, in Dronning Maud's Land, Antarctica (bottom-right). (Here there may be an unintended but probable camera rotation of 5° - the Holtanna 'potential failure plane' should probably be approximately 5° steeper.)

The estimation of basal shear strength could be based on a combination of the strength components shown in Figure 5, since a final 'cascading' of failure may be involved (i.e. not linear Mohr-Coulomb or non-linear Hoek-Brown ' $c + \sigma_n \tan \phi$ ', but more correctly ' c then $\sigma_n \tan \phi$ ', as increasingly emphasized in some recent literature). Most likely: failure of remaining intact 'bridges', then shearing (or not) on these new, fresh, rough surfaces, then mobilization (or not) along the already established shear plane (or prior tectonic structure), and finally the limited strength of any clay-filled discontinuities or faults, displaying the lowest shear stiffness. (Barton, 2013).

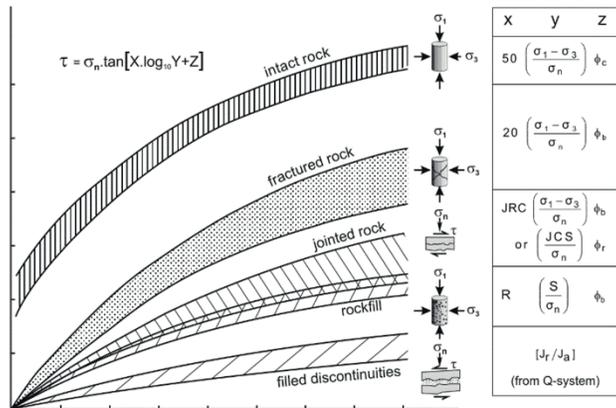


Figure 5. Representation of shear strength components in the form of laboratory tests, from Barton, 1999. Several components of strength may be involved when a large-scale body of rock is approaching failure. These linear approximations are often misleading when a significant range of stress is involved, as emphasized by Barton, 2013, 2016.

Although rock-surface curvature obviously helps for generating tensile stress as suggested by Martel, 2017, it is not a necessary condition for generating sheeting joints. The classic curved sheeting joints on ‘the back’ of Yosemite’s Half Dome have alternative means of development than the curvature, and indeed are remarkably planar up the 750m vertical face. The planarity needs an explanation because sheeting joints are often completely planar over long distances, both horizontally and vertically, as can be vouched for by rock climbers, and as can be seen in thousands of rock-climbing photographs. Interesting sources here are the following: Davis, 2013, Honnold and Roberts, 2016 and Florine and Moye, 2016. For the case of the Cappadocia tuffs, careful studies by Aydan and Ulusay, 2003 and many others, have shown that temperature (freeze-thaw) cycling and moisture-content cycling have a degrading effect on compression and tensile strength. There is an effective annual temperature range of 70 to 80° C even in the shade, and this may even be increased for cliffs in direct sunlight. In the Alps, specifically the Matterhorn, the gradual degradation of the highest rock which is in almost permafrost conditions, has been nicely described by Weber et al., 2016.

SOIL MECHANICS FORMULATIONS ARE NOT APPROPRIATE FOR FAILURE OF INTACT BRITTLE ROCK

Concerning the question of limiting cliff and mountain wall heights it is appropriate to present and then check classic soil mechanics based solutions which at their simplest, involve a linear shear strength envelope defined by cohesion and friction (c and ϕ). The Coulomb shear strength assumption, with allowance for Terzaghi’s law of effective stress, assuming water pressure (u) along the failure plane, is as follows:

$$\tau = c + (\sigma_n - u) \tan \phi \quad (5)$$

Assuming a planar shear failure surface, dipping from the ground surface down to the toe of an imaginary vertical cliff, *lowerbound* and *upperbound* solutions can be obtained, based on limit equilibrium or limit theory analysis. Soils mechanics texts such as Verruijt, 2001 indicate the following range of solutions for critical heights of vertical cuts in soils i.e. Fig. 6.

$$2c/\gamma \tan(45^\circ + \phi/2) \leq H_c \leq 4c/\gamma \tan(45^\circ + \phi/2) \quad (6)$$

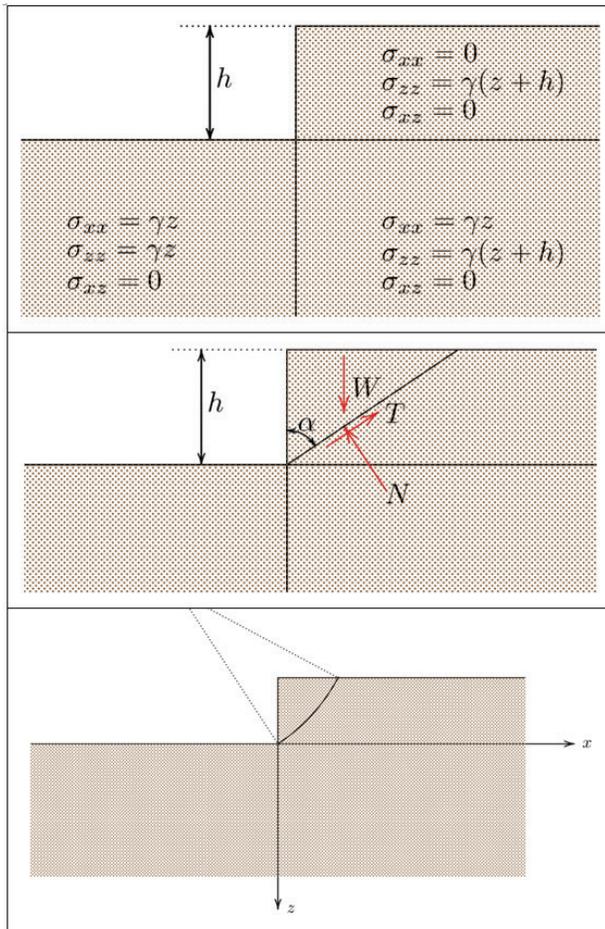


Figure 6. Several approaches to the stability of a vertical cut appear in soil mechanics literature. The top example (a) shows the assumed equilibrium of three zones and gives a *lowerbound* solution. The bottom example (b) illustrates an *upperbound* solution involving a specific shear surface. After Verruijt (2001). The circular failure surface assumption was used by Fellenius, 1927.

Equation 6 gives a surprisingly large (2:1) range. Furthermore, because soil fails differently to intact rock, we find that the estimates of H_c if (erroneously) used for rock cliffs or mountain walls are, remarkably, from 3 to 6 times in error, as indicated in the worked examples below. Note that a circular failure surface gives 3.85 for the multiplier. An exact solution is elusive according to Verruijt, 2001, and matters do not get easier if non-linear shear strength is considered. The lower bound of equation 6 is usually attributed to Drucker and Prager, 1952 and is referred to as the static solution, in contrast to the 'dynamic' solution with multiplier '4'.

Concerning the trial evaluation of 'soil mechanics' formulations summarized in equation 6, we need to make appropriate estimates of cohesion. A lowerbound estimate of cohesion (c) for rock would be obtained most simply by assuming a straight-line, rather than a curved tangent between the uniaxial tension (σ_t) and uniaxial compression (σ_c) Mohr circles. The simple equation for the lowerbound cohesion intercept (c), derived from Mohr circle geometry, was given in Barton, 1976:

$$c = \frac{1}{2} (\sigma_c \cdot \sigma_t)^{1/2} \quad (7)$$

We can examine the foregoing formulations with examples of a moderately strong valley-wall sandstone (UCS = 75 MPa) and a massive-scale mountain-wall in granite (with UCS = 150MPa). We will assume that $\sigma_c/\sigma_t \approx 15$. (The expected laboratory-test range of σ_c/σ_t could range from 5 to 20: but 8 to 16 is more likely). The following strength assumptions are used:

1. Sandstone $\sigma_c = 75\text{MPa}$, $\sigma_t = 5\text{MPa}$ $c = \frac{1}{2}(75 \times 5)^{1/2} = 9.7\text{MPa}$
2. Granite $\sigma_c = 150\text{MPa}$, $\sigma_t = 10\text{MPa}$ $c = \frac{1}{2}(150 \times 10)^{1/2} = 19.4\text{MPa}$

The gradient (ϕ = internal friction angle) of the presently assumed straight line between the tensile and compressive strength Mohr circles, giving a *lowerbound* value of c is as follows:

$$\sigma_c/\sigma_t = \tan^2(45^\circ + \phi/2) \quad (8)$$

A friction angle ϕ of approximately 61° is indicated if $\sigma_c/\sigma_t = 15$, as assumed. Using just the *lowerbound* soil mechanics solution given by equation 6, serious errors of mountain wall heights are evident. Note the following density assumptions: 25kN/m^3 for sandstone, 27.5kN/m^3 for granite.

$$\text{Sandstone 'valley wall'} H_c = 2c/\gamma \tan(45^\circ + \phi/2) H_c = 2 \times 9.7 \times 1000 / 25 \tan(45^\circ + 30.5^\circ) = 3,001\text{m}$$

$$\text{Granite 'mountain-wall'} H_c = 2 \times 19.4 \times 1000 / 27.5 \tan(45^\circ + 30.5^\circ) = 5,456\text{m}$$

By comparison equation 4 (specifically applying to brittle rock) suggests H_c limits of:

$$\text{Sandstone: } 100.\sigma_t/\gamma_v = 100.5/2.5 \times 0.25 = 800\text{m}$$

$$\text{Granite: } 100.\sigma_t/\gamma_v = 100.10/2.75 \times 0.25 = 1,456\text{m}$$

We may note from these solutions for rock, using the new formulation involving *extensional theory* (equation 4) that the real cases depicted in Figure 3 are informing us that it is not realistic to reckon with ‘laboratory scale’ (i.e. unweathered, optimal samples) tensile strengths. These two mountain-wall estimates of 800 and 1,456m are perhaps 20-30% too high, but much better than 300 or 600% too high if erroneously trying to apply soil mechanics methods (equation 6). Note again the more sensible *range* of height limits given in Table 2.

PLANAR SHEETING JOINTS FROM EXTENSION STRAIN MECHANISMS

To conclude this section about a new method of estimating cliff and mountain-wall heights, we can tentatively apply the σ_t/γ_v method to explain the origin of sheet jointing. Our seemingly almost fearless free-solo rock climbers, who are constantly climbing these planes, and finger-wedging up the related sub-vertical crack systems. Statistics from well-documented climbing routes in the Yosemite Valley given by Stock et al. 2012 indicate that ‘slabbing’ or the fall of loosened sheeting joints is quite frequent. Indeed, there are frequent reports of changed climbing routes due to their occurrence, perhaps as frequently as every decade.

Figure 7 is a good demonstration of the extreme *planarity and smoothness* that can be a common characteristic of sheet-jointing or exfoliation, in this case in Zion sandstone and the vertical (front) wall of Yosemite’s (Half Dome) granite. A curved surface, facilitating the tensile component, is not in fact a necessary condition for the development of sheet jointing, as argued in a comprehensive (two centuries) review by Martel, 2017. Note that the long sub-vertical cracks loved and indeed needed by rock climbers, are probably a large-scale expression of *extensional fracturing* in the perpendicular direction. An excellent example is shown in Figure 8, with Alex Honnold again free-soloing.

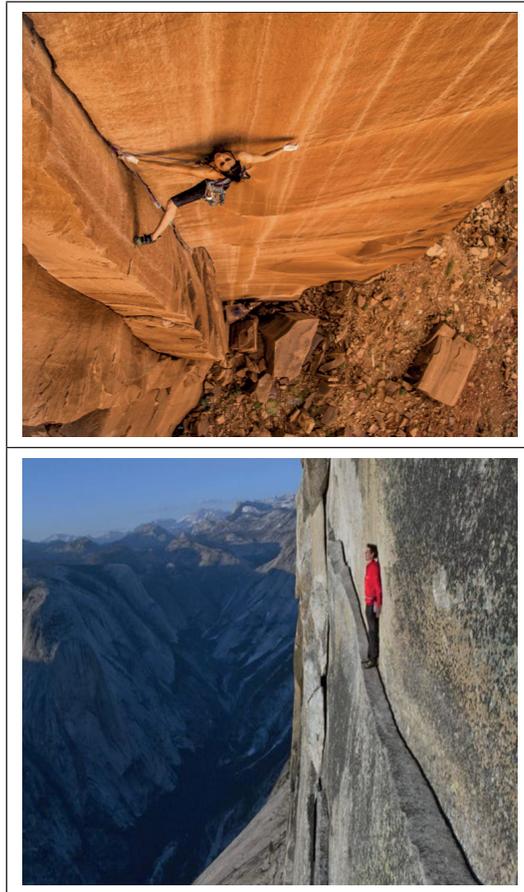


Figure 7. Two famous free-solo rock climbers: Steph Davis and Alex Honnold on sheeting joints in Zion national park and in Yosemite national park ('Thank God Ledge, Half-Dome) where Honnold made the first ever free-solo ascent. Refer to Davis, 2013, and Honnold and Roberts, 2016 for some remarkable examples of planar sheeting joints. Rock and mountain climbing, as shown in countless internet sites, is a particularly rich source of examples of rock exposures at all scales, for those interested in rock fracture mechanics principles.

MAXIMUM SLOPE ANGLES WHEN ROCK MASSES ARE JOINTED

This paper has so far treated rock masses as if they were intact or sparsely jointed, both in the case of the fracturing in deep tunnels, and in the case of the limiting heights of cliffs in weaker rock, and mountain walls in strong rock. If instead, *jointing is present*, it has been assumed not to significantly alter the extension strain fracturing mechanism. However, is doubtful that this assumption is generally valid, but it may be acceptable in the case of cliff failures in (horizontally) bedded rock, since the tensile failure planes would be at right-angles to such beds. See for instance the cliff-front failures in chalk, Figure 3e.

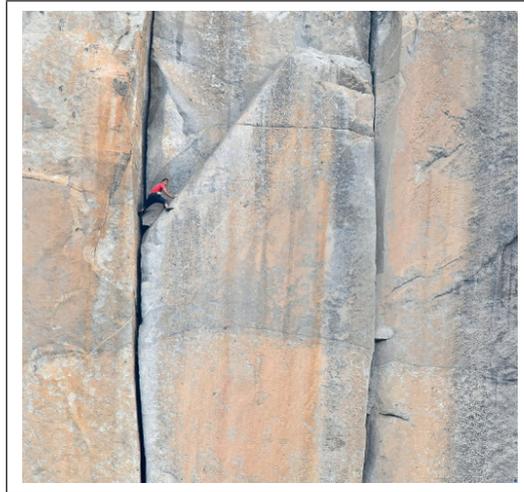


Figure 8. Free-solo climber Alex Honnold on El Capitan. Extension fractures in the third dimension are the assumed origin. Such features may be hundreds of meters in extent and seem to be formed by mountain-induced stress (and strain) rather than being a part of a pre-existing major joint pattern.

Methods have recently been developed for selecting safe and maintenance-free rock slope angles in *more general jointed conditions*. The method is called Q_{slope} , with general similarity to the Q-system for tunnels. In fact the first four parameters are unchanged, except for the use of oriented J_r/J_a ratios to allow for wedges formed with two joint sets having different J_r/J_a magnitudes, and therefore potentially different influences on instability. The method was introduced by Barton and Bar, 2015 and more recently described by Bar and Barton, 2017 after the collection of more than 400 case records, mostly by co-author Neil Bar.

$$Q_{slope} = \frac{RQD}{J_n} \times \left(\frac{J_r}{J_a} \right)_0 \times \frac{J_{wice}}{SRF_{slope}} \quad (9)$$

As with the Q-system, the rock mass quality in Q-slope can be considered a function of three parameters, which are crude measures of:

1. Block size: (RQD/J_n) .
2. Shear strength: (J_r/J_a) or average shear strength in the case of wedges $(J_r/J_a)_1 \times (J_r/J_a)_2$.
3. External factors and stress: (J_{wice}/SRF_{slope}) .

Barton and Bar, 2015 derived a simple formula for the steepest slope angle (β) not requiring reinforcement or support for slope heights less than 30m. This formula has now been extended to much larger slope heights:

$$\beta = 20 \log_{10} Q_{slope} + 65^\circ \quad (10)$$

Equation 9 matches the central data for stable slope angles greater than 35° and less than 85°. From the Q-slope data, the following correlations are simple and easy to remember:

- Q-slope = 10 - slope angle 85°
- Q-slope = 1 - slope angle 65°
- Q-slope = 0.1 - slope angle 45°
- Q-slope = 0.01 - slope angle 25°

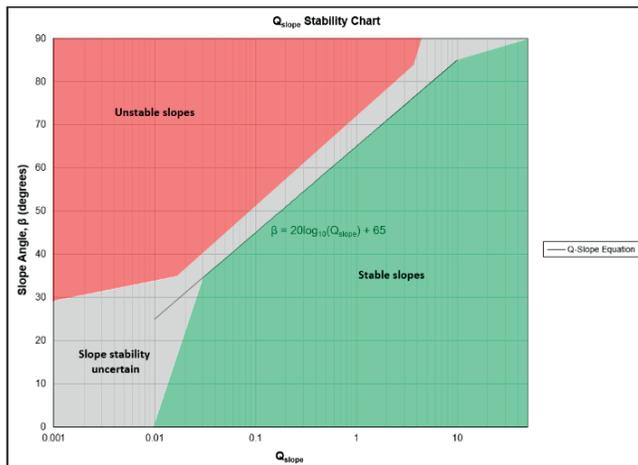
Numerous case records are illustrated in Figure 9. The following example from Bar and Barton, 2017 gives some insight into this simple method, and Figure 10 illustrates the concept for the case of open pit bench angles, obviously in jointed, as opposed to sparsely jointed rock.

A 30m high slope was excavated at an angle of 65° and failed shortly after. The wedge failure occurred in weak, moderately weathered sandstone ($\sigma_c = 35\text{MPa}$). The following Q-slope ratings were assigned during the back-analysis:

RQD = 40-50%

$J_n = 9$

Set A: $J_r = 1$, $J_a = 4$, O-factor = 0.5



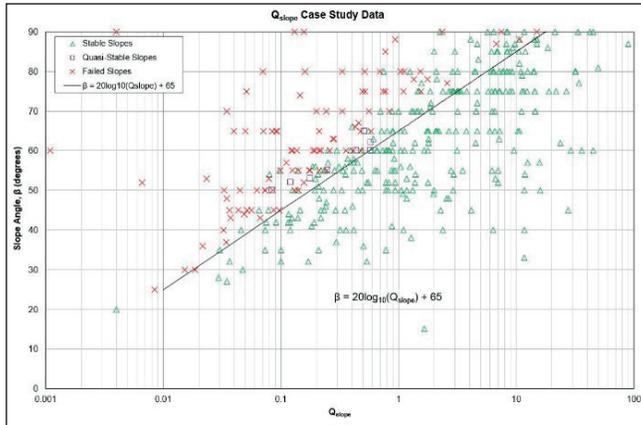


Figure 9. The coloured areas indicate stable (green) and unstable (red). The case records show fairly consistent separation, with a transition zone (grey). Bar and Barton, 2017.

Set B: $J_r = 3$, $J_a = 4$, O-factor = 0.9

Set C: Release plane or tension crack that did not contribute to the overall shear strength of the wedge.

$J_{wice} = 1$ (desert environment, competent rock and generally stable structure where Set B has limited continuity).

$SRF_a = 2.5$ (slight loosening due to surface location), $SRF_b = 2.5$, $SRF_c = N/A$.

Based on the assigned ratings, Q_{slope} and β were estimated as follows:

$$Q_{slope} = \frac{55}{9} \times \left[\left(\frac{1}{4} \times 0.5 \right) \left(\frac{3}{4} \times 0.9 \right) \right] \times \frac{1}{2.5} = 0.206$$

$$\beta = 20 \log_{10}(0.206) + 65^\circ = 51^\circ$$



Figure 10. An open-cast slope in Laos, showing increasing values of Q_{slope} and slope angles, as greater depth and sounder rock is reached. Bar and Barton, 2017.

Q_{slope} suggested an angle of 51° would have resulted in a stable slope (i.e. approximately 15° shallower than excavated and consistent with kinematic analysis).

MOUNTAIN HEIGHTS LIMIT OF 8 TO 9KM

Increasing the scale dramatically, one can tentatively suggest that the highest mountains of 8,000 and 9,000m are not due to the 'limited' uniaxial compression strength as sometimes proposed, but are due to critical state, non-linear rock mechanics. The limiting strength is more likely to be given by the top (horizontal) part of a rock's strongly curved shear strength envelope, or perhaps by the slightly lower brittle-ductile transition. Figure 11 in fact demonstrates similar magnitude for the critical confining pressure and the magnitude of uniaxial compressive strength, such as 200 MPa, as shown by Singh et al. 2011.

Note that the overall curvature of the suggested shear strength envelope (Figure 11) is somewhat greater than that of Hoek-Brown, which is presently one of the most used non-linear strength envelopes for intact rock.

The world's highest mountains (14 peaks of 8,000 to almost 9,000m height, with Everest at 8,848m: Figure 12) cannot be limited by the uniaxial compression strength of rock. This is because the rock strength would need to be the *confined compression strength* (σ_1 in Figure 11), since great depth is obviously involved where stress and strength are (almost) in equilibrium. The possible range of perhaps 600 to 900MPa for the confined compressive strength of strong igneous or metamorphic rocks at 10km depth would support mountains of 20 to 30 km height.

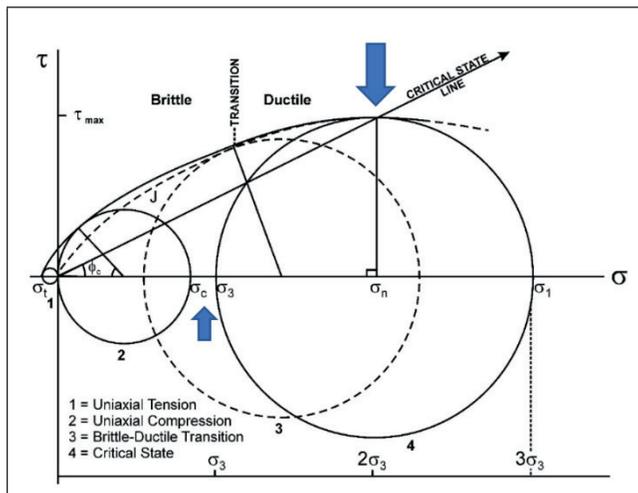


Figure 11. The curved failure envelope for intact rock up to the critical state proposed by *Barton*, 1976.

The critical state marks the location of the maximum possible shear strength for a given rock type.

The uniaxial tensile (1) and uniaxial compression (2) Mohr circles are shown on the left, and provide the lower-bound estimate of cohesion c , that was utilized earlier. Singh et al. 2011, in a major review, have shown that the critical confining pressure is equal or close to, the uniaxial compression strength (see small blue arrow). Both the deviation from linear Mohr-Coulomb, and the equation of the curved envelope are developed (by Singh et al. 2011, and by Shen et al. 2018).

The empirical evidence of millions of years is therefore violated if trying to use the (confined) compression strength of the rock, and rock mechanics principles are actually violated by those suggesting use of the 200-300 MPa if referring to the use of *uniaxial strength*. The fourteen mountains in the exclusive 8 to 9 km height class provide empirical evidence of total vertical stresses that might be as high as $9,000 \times 3/100\text{MPa} = 270\text{MPa}$, assuming a composite density as high as 3.0. If there could be a pore/joint water pressure as high as 50MPa (with some upper drainage into valleys assumed here), then tentative application of the law of effective stress brings us to a principal effective vertical stress of 220MPa. This would apply in the lower part of a potential shear failure surface. However, we need to consider the shear stress generated by this effective vertical stress of 220MPa. On a nominal plane inclined at 45° this could be as low as 150MPa, considering round figures. In case of an elevated horizontal stress (i.e. $k_0 > 1$), equilibrium would be improved, and a higher mountain could be supported before reaching a shear strength limit.



Figure 12. Mount Everest at 8,848m (extract from Wikipedia photo). It is proposed that its maximum height is shear-strength limited, following a critical state rock mechanics limit, as shown in Figure 8.

CONCLUSIONS

Tensile strength and Poisson's ratio explain the limited maximum heights of cliffs and steep mountain walls, and the origin of planar sheeting joints. A range of maximum heights from 20m in tuff, 100m in chalk, 650m in sandstone, to 1,300m in granite can be sensibly quantified by considering failure caused by extensional strain and fracturing in tension in each case. There are parallels in the world of deep tunnels in hard rock. The widely quoted critical tangential stress of $0.4 \times \text{UCS}$ that may be reached by deep hard-rock tunneling should be replaced by the ratio σ_t/ν , i.e. initial tensile failure which is mobilized by extensional strain. These two ratios are numerically equivalent. Shear strength and tensile strength, ably assisted by Poisson's ratio, are inevitably the weakest links in 'high-stress' structural geology and in the more typically 'low-stress' processes in geomorphology, respectively. When rock masses are jointed the extension strain-induced failure mechanism may no longer apply, and stability has to be assessed by characterizing the properties of

the jointing. The Q_{slope} method is proving to be useful here. The highest mountains of 8,000-9,000m are limited by maximum shear strength, not by compressive strength. The confined strength of competent mountain-forming rock is several times too high.

REFERENCES

Addis, M.A., Barton, N., Bandis, S.C. & Henry, J.P. (1990). Laboratory studies on the stability of vertical and deviated boreholes. 65th Annual Tech. Conf. and Exhib. of Soc. of Petroleum Engineers, New Orleans.

Aydan, Ö. And R. Ulusay, (2003). Geotechnical and geoenvironmental characteristics of man-made underground structures in Cappadocia, Turkey. *Engineering Geology*, 69, 245-272.

Bar, N. and N. Barton, 2017. The Q-slope method for rock slope engineering. *Rock Mechanics and Rock Engineering*. Springer.

Barton, N. (1976). The shear strength of rock and rock joints. *Int. Jour. Rock Mech. Min. Sci. and Geomech. Abstr.*, Vol. 13, No. 9: 255-279.

Barton, N. 1999. General report concerning some 20th Century lessons and 21st Century challenges in applied rock mechanics, safety and control of the environment. Proc. of 9th ISRM Congress, Paris, 3: 1659-1679, Balkema, Netherlands.

Barton, N. & Infanti, N. (2004). Unexpected stress problems in shallow basalts at the Ita hydroelectric power project in S.E. Brazil. Proc. ARMS 2004 : 3rd Asian Rock Mechanics Symposium, Kyoto.

Barton, N. (2013). Shear strength criteria for rock, rock joints, rockfill and rock masses: problems and some solutions. *J. of Rock Mech. & Geotech. Engr.*, Elsevier 5(2013) 249-261.

Barton, N. and Grimstad, E. (2014). Q-system - an illustrated guide following forty years in tunnelling. 43 p. Web site www.nickbarton.com.

Barton, N. and N. Bar, 2015. Introducing the Q-slope method and its intended use within civil and mining engineering projects. EUROCK 2015 & 64th Geo-mechanics, Salzburg.

Barton, N.R. (2016). Non-linear shear strength descriptions are still needed in petroleum geomechanics, despite 50 years of linearity. 50th US Rock Mech. Symp. ARMA 16, 252, 12 p.

Barton, N. and Shen, B. (2017). Risk of shear failure and extensional failure around over-stressed excavations in brittle rock. *J. of Rock Mech. & Geotech. Eng.*, Vol.9, No.2, 210-225. Elsevier.

Davis, S. (2013). *Learning to Fly: An Uncommon Memoir of Human Flight, Unexpected Love, and One Amazing Dog*. A Touchstone Book, Simon & Schuster, New York, 292p.

Drucker, D. C. and Prager, W. (1952). Soil mechanics and plastic analysis or limit design, *Quarterly of Applied Mathematics*, 10, 157-165.

Florine, H. and J. Moye, (2016). *On the Nose – A lifelong obsession with Yosemite's most iconic climb*. Rowman & Littlefield/ Falcon & National Book Network. 203p.

Grimstad, E. & Barton, N. (1993). Updating of the Q-System for NMT. Proc. of Int. Symp. on Sprayed Concrete – Modern Use of Wet Mix Sprayed Concrete for Underground Support, Fagernes, 1993, Eds Kompen, Opsahl and Berg. Norwegian Concrete Association, Oslo, 46-66.

Honnold, A. and D. Roberts, (2016). *Alone on the Wall*. W.W. Norton & Company, New York. 248p.

Martel, S.J. (2017). Progress in understanding sheeting joints over the past two centuries. Jour. of Structural Geology, Elsevier, 94, 68-86.

Martin, C.D., Kaiser, P.K. & McCreath, D.R. (1998). Hoek–Brown parameters for predicting the depth of brittle failure around tunnels. Can. Geotech. J. 36, 136-151.

Shen, B., Stephansson, O. & Rinne, M., (2013). *Modelling Rock Fracturing Processes: A Fracture Mechanics Approach Using FRACOD*. Springer, 173p.

Shen, B. and N. Barton (2018). Rock fracturing mechanisms around underground openings. Geotechnical Engineering Journal, Korea (in press).

Shen, B., Shi, J. & N. Barton, (2018). An Approximate Non-Linear Modified Mohr-Coulomb Shear Strength Criterion with Critical State for Intact Rocks. Journal of Rock Mech. and Geotech. Eng. (in press).

Singh, M., Raj, A. and B. Singh. (2011). Modified Mohr-Coulomb criterion for non-linear triaxial and polyaxial strength of intact rocks. Int. J. Rock Mech. Min. Sci., 48(4), 546-555.

Stock, G.M., N. Luco, B.D. Collins, E.L. Harp, P. Reichenbach, and K.L. Frankel, (2012). Quantitative rock-fall hazard and risk assessment for Yosemite Valley, Yosemite National Park, California. USGS.

Stacey, T.R. (1981). A simple Extension Strain Criterion for Fracture of Brittle Rock. Int. J. Rock Mech. Min. Sci. & Geomech. Abstr. 18, 469-474.

Terzaghi, K. (1962). Stability of steep slopes on hard unweathered rock. Geotechnique 12:251-263.
Verruijt, A. (2001). Soil Mechanics. Delft University of Technology, The Netherlands.

Weber, S., J. Beutel, J. Faillettaz, A. Hasler, M. Krautblatter and A. Vieli. (2016). Quantifying irreversible movement in steep fractured bedrock permafrost at Matterhorn (CH). The Cryosphere Discussions Journal.

CAPÍTULO 4

MODELAGEM GEOQUÍMICA E ENSAIOS EXPERIMENTAIS PARA A DETERMINAÇÃO DOS POTENCIAIS DE GERAÇÃO E DE NEUTRALIZAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA: ESTUDO DE CASO DA MINA DE URÂNIO OSAMU UTSUMI (CALDAS-MG)

Data de submissão: 01/04/2024

Data de aceite: 02/05/2024

Augusto Estanislau

Instituto de Geociências / Unicamp
Campinas-SP
<http://lattes.cnpq.br/8144325426564899>

Ricardo Perobelli Borba

Instituto de Geociências / Unicamp
Campinas-SP
<http://lattes.cnpq.br/1543462300385756>

RESUMO: A geração da drenagem ácida de mina (DAM) ocorre a partir da oxidação de sulfetos em rochas mineralizadas, sendo a piritita o sulfeto mais comum nestas rochas. A DAM pode ter pH's variando de 1 a 6 e em virtude disto possui um elevado potencial de dissolução de minerais e de solubilização e transporte de elementos tóxicos (As, Cd, Cu, Ni, Pb, Cr, Hg, Zn) presentes rochas mineralizadas, contaminando solos, rios e aquíferos. No Brasil, as principais ocorrências de DAM descritas são a mina de urânio em Caldas, de cobre em Carajás e nas minas de carvão na região sul. A predição de geração e neutralização da DAM é feita por experimentos com os rejeitos de minérios e rochas estereis associadas por meio de experimentos cinéticos e estáticos. A modelagem geoquímica é uma ferramenta

com potencial de utilização para a avaliação teórica da capacidade de geração e neutralização da DAM antes mesmo da realização de experimentos. Como estudo de caso foram realizados ensaios laboratoriais de geração e neutralização da DAM em estereis da mina de urânio Osamu Utsumi: (i) potencial máximo de acidez, (ii) teste geração de acidez líquido de adição única e (iii) avaliação da neutralização da acidez - BC Research. Foi realizada a modelagem geoquímica com o software PHREEQC de todos os experimentos. Por meio da modelagem geoquímica foi possível reproduzir os ensaios laboratoriais e prever as capacidades de geração e neutralização da acidez. Além disto, por meio da modelagem geoquímica foi possível estimar a quantidade solubilizada de minerais, responsável pela baixa capacidade de neutralização das rochas. Desta forma, a modelagem geoquímica se mostrou eficaz na predição da geração e neutralização da DAM, podendo ser utilizada como ferramenta exploratória das condições ambientais antes mesmo da realização dos experimentos, a partir do conhecimento detalhado da mineralogia das rochas.

PALAVRAS-CHAVE: Drenagem ácida de mina, geração, neutralização, modelagem geoquímica, PHREEQC.

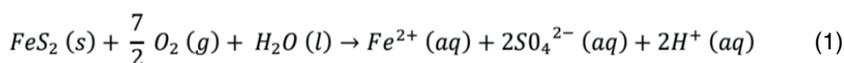
GEOCHEMICAL MODELING AND EXPERIMENTAL TESTS TO DETERMINE THE GENERATION AND NEUTRALIZATION POTENTIALS OF ACID MINE DRAINAGE: CASE STUDY OF THE OSAMU UTSUMI URANIUM MINE (CALDAS-MG)

ABSTRACT: The generation of acid mine drainage (AMD) occurs from the oxidation of sulfides in mineralized rocks, with pyrite being the most common sulfide in these rocks. AMD can have pH's ranging from 1 to 6 and as a result it has a high potential for dissolving minerals and solubilization and transport of toxic elements (As, Cd, Cu, Ni, Pb, Cr, Hg, Zn) present in mineralized rocks, contaminated soils, rivers and aquifers. In Brazil, the main occurrences of AMD described are the uranium mine in Caldas, the copper mine in Carajás and the coal mines in the southern region. The prediction of generation and neutralization of AMD is made by experiments with ore tailings and associated waste rocks through kinetic and static experiments. Geochemical modeling is a tool with potential use for the theoretical evaluation of the generation and neutralization capacity of AMD even before carrying out experiments. As a case study, laboratory tests were carried out on the generation and neutralization of AMD in waste from the Osamu Utsumi uranium mine: (i) maximum acidity potential, (ii) single-addition liquid acidity generation test and (iii) evaluation of the neutralization of acidity - BC Research. Geochemical modeling was carried out with the PHREEQC software for all experiments. Through geochemical modeling, it was possible to reproduce the laboratory tests and predict the acidity generation and neutralization capabilities. Furthermore, through geochemical modeling it was possible to estimate the solubilized quantity of minerals, responsible for the low neutralization capacity of the rocks. In this way, geochemical modeling proved to be effective in predicting the generation and neutralization of AMD, and can be used as an exploratory tool for environmental conditions even before carrying out the experiments, based on detailed knowledge of the mineralogy of the rocks.

KEYWORDS: Acid mine drainage, generation, neutralization, geochemical modeling, PHREEQC.

INTRODUÇÃO

A predição de drenagem ácida de mina (DAM) é um importante método para prevenir ou mitigar possíveis impactos ambientais causados pela oxidação de minerais sulfetados. A DAM ocorre a partir da oxidação dos sulfetos presentes na pilha de rejeitos, gerando ácido sulfúrico, reduzindo o pH da solução para valores entre 1 e 6 (INAP, 2009). Com a diminuição do pH do meio, elementos tóxicos como As, Cd, Cu, Ni, Pb, Cr, Hg, Zn, são dissolvidos e tem sua mobilidade magnificada, contaminando corpos hídricos, solos e podem ser incorporados na cadeia alimentar de plantas e animais, incluindo o homem (Figueiredo, 2000, Blowes et al., 2014). Lottermoser (2007) descreve a reação (1) de formação da DAM a partir da pirita (FeS_2).



O processo de oxidação de materiais sulfetados e a formação de DAM envolvem processos químicos e biológicos e podem variar a depender das condições climáticas, geológicas e ambientais (INAP, 2009, Nordstrom & Alpers, 1999). A influência de bactérias do gênero *Thiobacillus* aumenta a taxa da reação significativamente em relação a taxa de reação sem a presença de microrganismo (Robertson & Broughton, 1992).

No Brasil, as principais ocorrências de drenagem ácida estão na mineração de urânio em Caldas – MG, cobre em Carajás – PA e nas minas de carvão na região sul do país (Borma, 2006). Em minas de urânio além da própria drenagem ácida há o agravante da presença dos elementos radioativos, em virtude disto, países como Austrália, Canadá, Estados Unidos e França têm desenvolvido exaustivos estudos de impactos da drenagem ácida de minas de urânio em operação e desativadas (Cipriani, 2002).

Métodos para avaliação de drenagem ácida de mina

Os métodos de avaliação e predição da drenagem ácida de mina são constituídos por experimentos de rejeitos de minérios e rochas estéreis associadas com o intuito de se avaliar o potencial de gerar ácido, o potencial de neutralização destas rochas. Estes métodos são denominados cinéticos e estáticos. Os métodos cinéticos predizem o potencial de geração de drenagem ácida em longo prazo, podendo ser analisado pH, Eh, acidez, alcalinidade, condutividade elétrica, metais dissolvidos, taxa de oxidação e produção de sulfato (U.S.EPA 1994). Esses métodos se aproximam das condições climáticas e dos processos encontrados na localização da mina, com uma taxa acelerada. (Farfan, 2004). Os métodos estáticos se baseiam em avaliar o equilíbrio entre a geração de ácido e a capacidade de neutralização da acidez, característico como equilíbrio ácido base, do inglês “*Acid Base Accounting*” (ABA).

A realização de diferentes ensaios para a avaliação de DAM permite uma comparação dos resultados alcançados, oferecendo uma maior confiabilidade dos dados obtidos, e a comparação dos resultados, custos e dificuldades de execução dos testes, ajuda na escolha de métodos mais objetivos para a predição, mitigação e remediação da DAM.

Além dos métodos experimentais a modelagem geoquímica tem sido utilizada com sucesso na predição e remediação da geração de DAM, na simulação de migração de plumas contaminantes e na avaliação da atenuação natural. A modelagem geoquímica pode prover *insights* em condições futuras; determinar quais variáveis são as mais importantes na determinação das condições futuras; avaliar os efeitos das abordagens alternativas para o gerenciamento da DAM; avaliar efeitos potenciais de parâmetros incertos; estabelecer objetivos e condições de teste para estudos de campo e laboratório e integrar as informações disponíveis (Martin et al., 2005; Blowes et al., 2014; Nordstrom & Campbell, 2014; Nordstrom & Nicholson 2017; Verburg et al., 2009).

O objetivo deste trabalho é comparar os ensaios experimentais de laboratório acerca da capacidade de geração e de neutralização da DAM e a predição destes experimentos pela modelagem geoquímica, tendo como estudo de caso os rejeitos do Bota Fora 4 da mina de urânio Osamu Utsumi.

A mina de Osamu Utsumi

A mina de Osamu Utsumi se situa sobre as rochas ígneas da região de Poços de Caldas. A caldeira de Poços de Caldas tem forma quase circular, com diâmetro de aproximadamente 30 km. Associadas a estas rochas ocorrem mineralizações de urânio, molibdênio, tório e terras raras (Holmes et al. 1992 e Fraenkel et al. 1985). Situado numa região de transição entre a Bacia Sedimentar do Paraná e a Serra da Mantiqueira, o Complexo Alcalino de Poços de Caldas é constituído por rochas sedimentares referida bacia, embasadas por rochas magmáticas e metamórficas do Complexo Pinhal (Wernick & Penalva 1980). O Complexo Alcalino de Poços de Caldas resulta de uma atividade ígnea policíclica, que inclui processos metassomáticos intensos e um forte intemperismo. Estes processos originaram vários litotipos e mineralizações de interesse econômico, como de minério urano-molibdenífero, zircão uranífero, zirconífero e as bauxitas (Fraenkel et al. 1985). As rochas ígneas alcalinas do Complexo Alcalino de Poços de Caldas pertencem ao grupo nefelina-sienitos e seus correspondentes afaníticos (tinguaítos e fonólitos). As rochas alcalinas hidrotermalizadas, encaixantes da mineralização uranífera, evidenciam empobrecimento em sílica e alumínio e um forte enriquecimento em potássio, sódio e cálcio. Destacam-se neste complexo alcalino rochas com altos teores de titânio, com minerais de molibdênio, zirconita, pirita e fluorita (Fraenkel et al. 1985). Na Jazida do Cercado, local onde foi lavrada a mina Osamu Utsumi, o urânio é encontrado sob forma de uraninita [UO_2] e coffinita [$U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$]. A uraninita se encontra normalmente em brechas que contêm zirconita ($ZrSiO_4$), baddeleíta (ZrO_2), jordisita (MoS_2), pirita (FeS_2), esfalerita (ZnS), galena (PbS) e fluorita (CaF_2), sendo que argilas também podem estar associadas a uraninita maciça em fraturas (Oliveira 1974, in Tedeschi 2005).

Passivo ambiental

A mina se manteve em atividade entre os anos 1982 e 1995 para extração de urânio. Após o término das atividades de extração, dentre os inúmeros passivos ambientais de responsabilidade das Indústrias Nucleares do Brasil (INB), a geração da DAM a partir de pilhas de estéril tem sido o de maior impacto. Este passivo é o que tem demandado maiores preocupações e tratamentos em virtude da possibilidade de contaminação de drenagens e águas subterrâneas que extrapolem a área da empresa, alcançando a população circundante (Alberti, 2017). O material estéril retirado da cava da mina foi depositado em pilhas a céu aberto denominadas bota-fora (BF) localizados no seu entorno (BF1, BF3,

BF4, BF7 e BF8) e no seu interior (BF cava). O material estéril com característica terrosa, removido das camadas superiores da área lavrada foi depositado dos bota-fora BF1, BF2, BF3 e BF7. Os materiais com característica rochosa, extraídos nas camadas inferiores, foram depositados nos bota-fora BF4, BF8 e BF cava. O BF 4 (Fig. 1) possui uma área de 56.4 ha e contém 12.4 mil m³ de estéril, e o BF8 tem uma área de 64.4 ha e 15.0 milhões m³ de estéril (Cipriane, 2002; Alberti, 2017). Os estéreis do BF4 e BF8 são constituídos por rochas tinguaiticas/ fenolíticas, onde minerais dominantes são o feldspato potássico e a sericita, e subordinadamente minerais associados ao hidrotermalismo como pirita, fluorita, minerais de urânio, molibdênio e zircônio (Cipriani 2002). A DAM gerada a partir da oxidação da pirita, é tratada por meio da adição de cal hidratada. Em virtude do tratamento há a precipitação de particulados em bacias de decantação. Esse material particulado é depositado na cava da mina e os efluentes são liberados no córrego do Cercado (Cipriani, 2002).

A DAM gerada no BF4 (Souza et al., 2016) possui pH 3.77 e Eh 457.9 mV, condições que elevam a concentração de metais na forma solúvel como o Al (122.3 mg L⁻¹), U (4.56 mg L⁻¹), Th (0.099 mg L⁻¹), além do metaloide As, na forma de H₃AsO₃ (0.90 mg L⁻¹). As águas oriundas da pilha de BF4 seguem para a Bacia Nestor Figueiredo, e então bombardeadas para a área de tratamento AA 440. (Freitas e Chapadeiro, 2012). A DAM gerada no BF8 apresenta pH 3.80 e C.E. 900 μ S/cm, concentrações elevadas de Al (52.60 mg/L), Mn (39.8 mg/L), Pb (0.09 mg/L), Zn (4.33 mg/L), Fe (1.73 mg/L) F (24.1 mg/L) e U (1.05 mg/L). A bacia Ivan Antunes recebe as águas infiltradas do BF8, então segue para o tratamento na área AA 440. (Freitas e Chapadeiro, 2012).



Figura 1: Foto do BF4. A - Vista de cima do talude. B - Vista de baixo do talude.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem

Para a realização dos ensaios de geração e neutralização de acidez foram coletadas amostras de rochas e materiais sólidos em pelo menos 10 pontos do BF4, de modo a se ter uma representatividade e variabilidade espacial. Estas amostras foram caracterizadas mineralógicamente. Foram coletados cerca de 37 kg de blocos de rocha soltos no talude do BF4. As amostras, foram lacradas e identificadas em sacos plásticos e levadas para o laboratório.

No laboratório as amostras foram separadas e classificadas perante suas características macroscópicas, e com base no NAGRA (Waber, 1990; Schorsch, 1991) da mina. As rochas foram classificadas em dois grupos (Fig. 2): o grupo brechoide, composto por rochas de granulação fina com coloração cinza clara, correspondendo a 34.1 kg de amostra. O outro é grupo é denominado de Ferruginoso, com 3.1 kg, e composto por uma rocha fina com uma carapaça de rígida de óxido de ferro.



Figura 2: a - Amostra do grupo “Ferruginoso”. a - Amostra do grupo “Brechoide”.

Os grupos de rochas foram britados separadamente por um britador de mandíbulas e peneirados em diferentes tamanhos de malha. Foram obtidas as classes entre os intervalos do tamanho da malha, conforme a Tabela 1, em ABNT e milímetros. A classe “Total” é a junção das demais classes com composição proporcional a porcentagem obtida, conforme a Tabela 2.

ABNT	> 4	4 - 10	10 - 16	16 - 35	35 - 60	< 60	Total
mm	> 4,76	4.76 - 2.00	2.00 1.19	1.19- 0.50	0.50- 0.25	< 0,25	Total

Tabela 1: classes a partir do tamanho da malha da peneira.

CLASSES	BRECHOIDE (KG)	FERRUGINOSA (KG)	BRECHOIDE (%)	FERRUGINOSA (%)
> 4	7.2	0.6	21.2	18.4
4 – 10	10.5	1.0	30.7	31.5
10 – 16	3.3	0.3	9.7	10.3
16 – 35	5.5	0.5	16.0	15.2
35 – 60	2.8	0.2	8.1	7.7
< 60	4.9	0.5	14.3	16.9
TOTAL	34.1	3.1	100	100

Tabela 2: Massa e porcentagem das classes dos dois grupos de amostras

A escolha do tamanho da malha das peneiras foi devida a preparação das amostras descrita em *Method 1627: Kinetic Test Method for the Prediction of Mine Drainage Quality*.

Por último foi realizada a moagem das amostras classificadas no peneiramento em um moinho de disco de ágata no laboratório de preparação de amostras do IG/UNICAMP. Aproximadamente 150 g do material de cada classe dos dois grupos foi homogeneizado, quarteado e por fim moído.

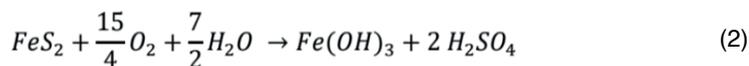
Caracterização mineralógica

As rochas dos dois grupos foram moídas em moinho de ágata até a granulometria inferior a 0.063 mm. Posteriormente as amostras foram analisadas por difração de raios X no Laboratório de Difração de Raios-X do IG/UNICAMP. Além da determinação dos minerais foi realizado sua quantificação por meio da modelagem Rietveld.

Avaliação da geração de drenagem ácida

POTENCIAL MÁXIMO DE ACIDEZ (AMIRA, 2002)

O potencial máximo de acidez (PMA) é definido pela quantidade de enxofre (S) na amostra. O cálculo assume que o enxofre quantificado ocorre como pirita (FeS_2), onde reage em condições oxidantes gerando ácido, conforme a reação 2.



De acordo com a reação 2, 1% de S como pirita é equivalente a 30.6 kg de H_2SO_4 por tonelada de material. O PMA pode ser calculado utilizando a equação (1) abaixo:

TESTE GERAÇÃO DE ACIDEZ LIQUIDO DE ADIÇÃO ÚNICA (AMIRA, 2002)

O teste NAG (do inglês “*Net Acid Generation*”) é realizado com a finalidade de se contabilizar o potencial líquido de geração ácida. Envolve a reação de uma amostra com peróxido de hidrogênio para oxidar rapidamente quaisquer minerais sulfetados contidos em uma amostra. As reações de geração de ácido e de neutralização de ácido podem ocorrer simultaneamente. Portanto, o resultado representa uma medida direta da quantidade líquida de ácido gerada pela amostra.

São oxidados 2.5 g de amostra pulverizada ($< 74 \mu\text{m}$) com uma solução de 15% peróxido de hidrogênio H_2O_2 (30% de H_2O_2 diluído 1:1 com água destilada). Deixa-se então, a reação ocorrer por aproximadamente 12 horas. A reação é então aquecida em uma placa quente até a efervescência parar ou num mínimo de duas horas. Após o resfriamento à temperatura ambiente é medido o pH da solução, nomeado de NAGpH, então as suspensões são tituladas até pH 4.5 com solução de NaOH 0.1 mol/L padronizada. O potencial de geração ácida é dado pela equação 2 abaixo.

$$NAG = \frac{(49 \times V \times M)}{m} \quad (2)$$

NAG = potencial de geração ácida (kg H_2SO_4 /tonelada)

V = volume de NaOH usado na titulação (ml)

M = concentração de NaOH usado na titulação (moles/litro)

m = massa da amostra reagida (g)

O resultado do NAG é interpretado a partir da Tabela 3 abaixo.

NAGpH	NAG (kg H_2SO_4 /t)	Potencial ácido da amostra
= 4.5	0	Não formação ácida
< 4.5	= 5	Potencial de formação ácida baixa capacidade
< 4.5	> 5	Potencial de formação ácida

Tabela 3: Interpretação dos resultados do teste NAG.

Avaliação da neutralização da acidez

B.C RESEARCH (DUNCAN & WALDEN 1975)

Esse método tem como objetivo mensurar a quantidade de bases presentes na amostra titulando uma suspensão da amostra com ácido sulfúrico a pH 3.5. Para isto, aproximadamente 10 g de amostra pulverizada são suspensas em 100 ml de água deionizada. As suspensões, então, são agitadas por 15 minutos. Posteriormente as suspensões são tituladas com solução padrão de H_2SO_4 0.0103 mol/L até pH 3.5, tomando-se o cuidado para que este valor não se altere ao longo de 4 horas. O potencial de neutralização é dado pela equação 3.

$$PN = \frac{C \times V \times M}{m} \quad (3)$$

PN = potencial de neutralização (kg H_2SO_4 /tonelada)

C = concentração de H_2SO_4 (mol/L)

V = volume de H_2SO_4 (ml)

M = massa molecular do H_2SO_4

m = massa da amostra reagida (g)

Modelagem geoquímica

A modelagem geoquímica foi realizada utilizando-se o software PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2013) com o banco de dados lnl.dat. Os minerais utilizados foram K-feldspar (como microclínio), illite (como fengita) e a pirita. Foram simulados todos os procedimentos experimentais de determinação de geração e neutralização de DAM.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização mineralógica

Os principais minerais identificados nas amostras por meio da difração de raios x foram microclínio, pirita e fengita. Para os experimentos e modelagem geoquímica, em virtude da homogeneidade mineralógica foi utilizada a classe Total do grupo Brechoide, por ser representativa de todo rejeito. Os teores dos minerais presentes na rocha, obtidos por modelagem Rietveld são apresentados na Tabela 4.

	% em massa	Mol	Mols em 1 kg de rocha
microclínio	82.4	278	2.9
fengita	14.1	389	0.3
pirita	3,4	120	0,3

Tabela 4: Composição mineralógica da rocha em % em massa obtida pela modelagem Rietveld.

Potencial de geração ácida

POTENCIAL MÁXIMO DE ACIDEZ

O PMA é calculado a partir da quantidade de enxofre presente na amostra utilizando a equação (1). A quantidade de enxofre (%S), em porcentagem, é calculada a partir da proporção entre a porcentagem de pirita (3,4%), encontrada a partir da modelagem Rietveld no tópico acima, e a massa molecular da pirita (MMp) e 2 vezes a massa molecular do enxofre (MMS), a pirita (FeS_2) contém 2 átomos de enxofre (S). A equação (4) representa o cálculo feito para calcular a porcentagem de enxofre na amostra.

$$\%S = \frac{3,4 \% \times MMS}{MMp} \quad (4)$$

MMS = 64,120 (g/mol)

MMp = 119,975 (g/mol)

A porcentagem de enxofre na amostra encontrada é de 1.814%. Portanto para a equação (1) é calculado um PMA de 55.51 kg de H_2SO_4 / tonelada de amostra.

A modelagem geoquímica do Potencial Máximo de Acidez foi realizada levando em consideração a proporção dos minerais presentes em 1 kg de rocha em equilíbrio com água pura, num sistema aberto à atmosfera e sem permitir a precipitação de nenhum mineral. No equilíbrio químico houve a solubilização total da pirita e parcial da ilita, a concentração do microclínio não foi afetada. O pH final da solução foi de 2.8 e a produção de H_2SO_4 , calculada a partir do S(6) presente na solução, foi de 58.8 kg/ton de rocha.

Na Fig. 3 são apresentados o script do modelo de entrada (Fig. 3a) e parte do arquivo de saída da simulação (Fig. 3b) onde destacam-se a composição da solução final (*Solution composition e Description of solution*) e as solubilizações dos minerais do modelo (*Phase assemblage*). Na Tabela 5 é apresentada a distribuição das espécies do S(6).

<pre> TITLE POTENCIAL MÁXIMO DE ACIDEZ SOLUTION 1 temp 25 pH 7 pe 4 redox pe units mmol/kgw density 1 -water 1 # kg EQUILIBRIUM_PHASES 1 CO2(g) -3.5 10 Illite 0 0.3 K-Feldspar 0 2.9 O2(g) -0.7 10 Pyrite 0 0.3 SELECTED_OUTPUT 1 -file teste agosto.xls -reset true -totals O(0) -equilibrium_phases K-Feldspar Illite Pyrite kaolinite Fe(OH)3 Gibbsite O2(g) Jarosite Montmor-K Quartz O2(g) -gases END </pre> <p style="text-align: center;">a</p>	<pre> Reaction step 1. Using solution 1. Using pure phase assemblage 1. -----Phase assemblage----- Phase SI log IAP log K(T, P) Initial Final Delta CO2(g) -3.50 -11.33 -7.83 1.000e+01 1.000e+01 -7.112e-06 Illite 0.00 8.88 8.88 3.000e-01 1.830e-01 -1.170e-01 K-Feldspar -0.00 -0.38 -0.38 2.900e+00 2.970e+00 7.023e-02 O2(g) -0.70 -3.59 -2.89 1.000e+01 8.875e+00 -1.125e+00 Pyrite -221.81 -246.51 -24.70 3.000e-01 0 -3.000e-01 -----Solution composition----- Elements Molality Moles Al 1.992e+01 1.990e-01 C 7.121e+06 7.112e-06 Fe 3.000e+01 3.000e-01 K 3.776e+07 3.771e-07 Mg 2.930e+02 2.926e-02 S 6.007e+01 6.000e-01 Si 1.992e+01 1.990e-01 -----Description of solution----- pH = 2.852 Charge balance pe = 17.751 Adjusted to redox equilibrium Activity of water = 0.986 Ionic strength (mol/kgw) = 1.826e+00 Mass of water (kg) = 9.985e-01 Total alkalinity (eq/kg) = -2.449e-01 Total CO2 (mol/kg) = 7.121e-06 Temperature (°C) = 25.000 Electrical balance (eq) = 3.079e-09 Percent error, 100*(Cat- An)/(Cat+ An) = 0.00 Iterations = 39 Total H = 1.112847e+02 Total O = 5.861839e+01 </pre> <p style="text-align: center;">b</p>
--	---

Figura 3: Script de entrada da simulação (a) e da saída (b).

Concentração Total S(6)= 6.007e-01 mol			
Distribuição das Espécies	Molalidade	Atividade	Log γ
SO_4^{2-}	2.61e-01	3.09e-02	-0.926
$\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$	1.29e-01	8.65e-02	-0.172
AlSO_4^+	5.36e-02	3.61e-02	-0.172
MgSO_4	2.08e-02	2.08e-02	0
HSO_4^-	6.52e-03	4.39e-03	-0.172
FeSO_4^+	1.02e-03	6.86e-04	-0.172
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	5.33e-04	3.58e-04	-0.172
KSO_4^-	6.89e-08	4.63e-08	-0.172
FeSO_4	2.08e-08	2.08e-08	0
H_2SO_4	5.82e-09	5.82e-09	0
KHSO_4	5.74e-11	5.74e-11	0

Tabela 5: Distribuição das espécies na solução após ter sido alcançado o equilíbrio com a rocha na modelagem geoquímica.

TESTE NAG DE ADIÇÃO ÚNICA

O potencial de geração ácida da amostra do rejeito do BF₄ foi calculado a partir do Teste NAG, proposto por Amira (2002). Resumidamente o teste tem como função a obtenção da estimativa da quantidade de ácido sulfúrico gerada em uma tonelada de amostra, a partir da reação de 2.5 g de amostra com peróxido de hidrogênio (15%) e sua titulação, até o pH 4.5, com uma solução de NaOH. Na Tabela 6 são apresentados os resultados obtidos.

Amostra	NAGpH	Volume de NaOH (ml)	mols de NaOH	NAG (kg H ₂ SO ₄ /t)
A1	2.59	7.10	0.00071	13.92
A2	2.59	7.95	0.00080	15.58
A3	2.61	7.10	0.00071	13.92

Tabela 6: Resultados obtidos do ensaio Teste NAG.

As amostras de rejeito do BF4 possuem um NAGpH menor que 4.5 e NAG maior que 5. Assim, conforme a Tabela 3, os rejeitos são classificados como “Potencial de Formação de Ácido”.

Os mesmos resultados foram alcançados por meio da modelagem geoquímica. Utilizando os 2.5 g de rocha inicialmente em contato com uma solução aquosa na qual foi adicionado 0.05 mol de O₂, o que levou à solubilização completa da pirita e gerou uma solução com pH 3.89. Nessa solução foram adicionados 0.0007 mols de NaOH para que o pH alcançasse o valor de 4.53 (Figs. 4 e 5). Na modelagem vários minerais apresentaram índice de saturação superior a 1, indicando tendência à sua precipitação. Porém, nos experimentos não foi observada a precipitação de nenhuma fase sólida. Por essa razão na modelagem também não foi permitida a precipitação de minerais.

<pre> TITLE TESTE NAG DE ADIÇÃO ÚNICA fase 1 SOLUTION 2 temp 25 pH 7 pe 4 redox pe units mmol/kgw density 1 -water 1 # kg EQUILIBRIUM PHASES 1 CO2 (g) -3.5 10 Illite 0 0.00073 K-Feldspar 0 0.0073 O2 (g) -0.7 0 Pyrite 0 0.00073 REACTION 2 O2 (g) 1 0.05 moles in 1 steps SAVE solution 3 END TITLE TESTE NAG DE ADIÇÃO ÚNICA - fase 2 USE solution 3 REACTION 3 NaOH 1 0.01 moles in 100 steps END </pre> <p style="text-align: center;">a</p>	<pre> Reaction 2. 5.000e-02 moles of the following reaction have been added: Reactant Relative moles O2 (g) 1.000000 Element Relative moles O 2.000000 -----Phase assemblage----- Phase SI log IAP log K(T, P) Initial Final Delta CO2 (g) -3.50 -11.33 -7.83 1.000e+01 1.000e+01 -1.091e-05 Illite 0.00 8.88 8.88 7.300e-04 6.874e-04 -4.259e-05 K-Feldspar 0.00 -0.38 -0.38 7.300e-03 6.932e-03 -3.677e-04 O2 (g) -0.70 -3.59 -2.89 0.000e+00 4.701e-02 4.701e-02 Pyrite -227.74 -252.43 -24.70 7.300e-04 0 -7.300e-04 -----Solution composition----- Elements Molality Moles Al 4.656e-04 4.656e-04 C 1.091e-05 1.091e-05 Fe 7.300e-04 7.300e-04 K 3.932e-04 3.932e-04 Mg 1.065e-05 1.065e-05 S 1.860e-03 1.860e-03 Si 1.252e-03 1.252e-03 -----Description of solution----- pH = 3.89 Charge balance pe = 16.703 Adjusted to redox equilibrium Activity of water = 1.000 Ionic strength (mol/kgw) = 4.957e-03 Mass of water (kg) = 1.000e+00 Total Alkalinity (eq/kg) = -2.786e-04 Total CO2 (mol/kg) = 1.051e-05 Temperature (°C) = 25.00 Electrical balance (eq) = 2.654e-09 Percent error, 100*(Cat-[Ani])/(Cat+[Ani]) = 0.00 Iterations = 32 Total H = 1.110507e+02 Total O = 5.553479e+01 </pre> <p style="text-align: center;">b</p>
--	---

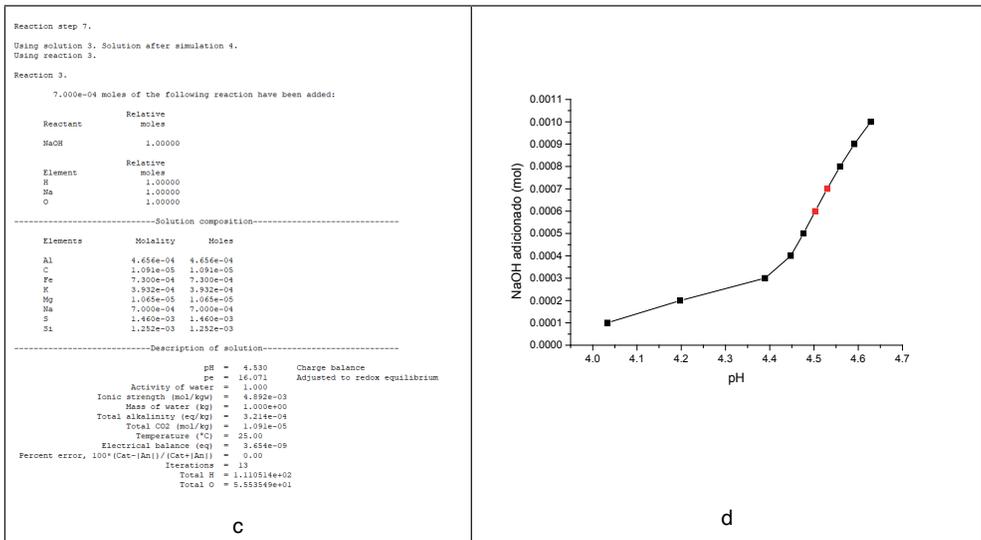


Figura 4: Scripts de entrada de dados para a modelagem geoquímica fases 1 e 2 (a) e seus respectivos arquivos de saída (b) e (c) . Em (d) é apresentada a variação do pH em função da adição do NaOH, obtida pela modelagem geoquímica.

Neutralização ácida

B. C. RESEARCH

O potencial de neutralização ácida da amostra do rejeito do BF₄ foi calculado a partir do teste B. C. Research (Duncan & Walden 1975). O teste consiste em uma titulação direta de 10 g de amostra diluída com 100 ml de água deionizada por titulação de uma solução padrão de H₂SO₄ até que seja alcançado o pH 3.5. Na Tabela 7 são apresentados os resultados experimentais.

AMOSTRA	VOLUME DE H ₂ SO ₄ (ML)	MOLS DE H ₂ SO ₄ ADICIONADOS	PN (KG H ₂ SO ₄ /TON)
A1	3.14	0.000409268	0.4
A2	2.42	0.000315423	0.3
A3	3.08	0.000401447	0.4
MÉDIA	2.88	0.000375379	0.4
MODELAGEM GEOQUÍMICA		0.000361	0.4

Tabela 7: Resultado obtidos no ensaio B.C. Research e na modelagem geoquímica

O PN apresenta uma baixa quantidade de ácido sulfúrico que pode ser neutralizada por tonelada da amostra de rejeito. Esse valor deve ocorrer em virtude da ausência de minerais capazes de neutralizar o ácido da formação na DAM, como carbonatos e hidróxidos, que neutralizam.

A baixa capacidade de neutralização é fruto do pequeno consumo de prótons, consequência da baixa reatividade das rochas. Em 10 g de amostra há $3 \cdot 10^{-2}$ mol de microclínio, $3 \cdot 10^{-3}$ mol de illita e de pirita. Na modelagem geoquímica da neutralização ácida até o pH 3.5 por meio da adição do H_2SO_4 (Fig. 5), replicando os experimentos, houve a solubilização de $1,5 \cdot 10^{-5}$ mol de illita e pirita e de $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol de microclínio (Fig. 5). Vale destacar que essas rochas já produzem DAM na mina Osamu Utsumi, e em virtude disso, sua reatividade com soluções ácidas é baixa por causa dos minerais já consumidos pela lixiviação prévia.

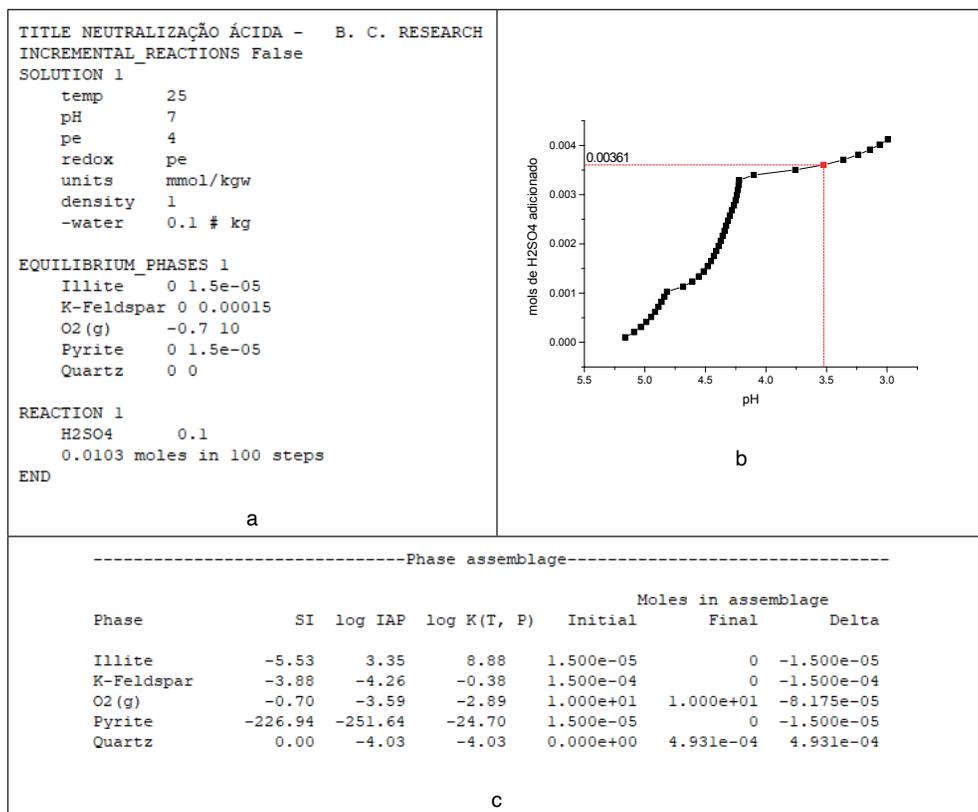


Figura 5: Script de entrada do modelo geoquímico (a) e a solubilização dos minerais para alcançar o pH 3.5 (c). Em (b) é apresentada a alteração do pH da solução em função da adição do H_2SO_4 0,0103 M.

CONCLUSÕES

Os métodos de avaliação de geração e neutralização ácida permitem uma simples avaliação sobre a drenagem ácida de mina. O potencial máximo de acidez (PMA) obteve um valor 55.51 kg de H_2SO_4 /ton de amostra e se mostrou eficiente na quantificação do total de ácido gerado na DAM. O teste NAG quantificou 14.47 kg de H_2SO_4 /ton de amostra. Esse valor é menor que o PMA devido ao tempo de ensaio não ser suficiente para toda amostra reagir.

A falta de minerais capazes de consumirem prótons em suas solubilizações, conforme resultados dos testes do método B.C. Research, comprova o baixo potencial de neutralização destas rochas do BF4 da mina de Osamu Utsumi.

Por meio da modelagem geoquímica foi possível reproduzir os ensaios laboratoriais e prever as capacidades de geração e neutralização da acidez. Além disso, por meio da modelagem foi possível estimar a quantidade solubilizada de minerais, responsável pela baixa capacidade de neutralização das rochas.

Desta forma, a partir da determinação mineralógica com quantificação por modelagem Rietveld, é possível se estimar as capacidades de geração e de neutralização de DAM antes mesmo de se realizar os experimentos utilizando-se a modelagem geoquímica.

AGRADECIMENTOS

A INB (Indústrias Nucleares do Brasil) pelo acesso à mina, pela cessão de amostras e da DAM.

REFERÊNCIAS

Alberti, H.L.C. 2017. **Estudo Hidroquímico E Isotópico Das Águas Subterrâneas Impactadas Pela Drenagem Ácida Da Mina De Urânio - Osamu Utsumi, Planalto De Poços De Caldas (Mg)**. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 194 p.

AMIRA Internationa. 2002. ARD Test Handbook. Project P387 **A Prediction & Kinetic Control of Acid Mine Drainage**, Ian W ark Research Institute and Environmental Geochemistry International Pty Ltd.

Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L., Weisener, C.G., Paktunc, D., Gould, W.D., Johnson, D.B. 2014. **The geochemistry of acid mine drainage**. In: Lollar, B.S., Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry, vol. 9, second ed. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp 132-190.

Borma, L.S. 2006. **A drenagem ácida de minas e o uso de barreiras capilares na interface depósito de resíduos-atmosfera**. Disponível em: <http://www.abms.com.br/links/bibliotecavirtual/llgeojvm2006/2006-simone borma.pdf> >. Acesso em: 01 nov. 2016.

Cipriani, M. 2002. **Mitigação dos impactos sociais e ambientais decorrentes do fechamento definitivo de minas de urânio**. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 334 p.

Duncan, D.W., Walden, C.C. 1975. **Prediction of Acid Generation Potential: Report to Water Pollution Control Directorate, Environmental Protection Service**, Environment Canada.

Farfan, J. R. J. Z.; Barbosa Filho, O.; Souza, V. P. De. 2004. **Avaliação do potencial de drenagem ácida de rejeitos da indústria mineral**. Rio de Janeiro: CETEM: MCT, 2004. 58 p. il. (Série tecnologia ambiental, 29).

Figueiredo, B.F. 2000. **Minérios e Ambiente**. Campinas, São Paulo. Editora da Unicamp.

Fraenkel M. O., Santos R.C., Loureiro F.E.V.L., Muniz W.S. 1985. **Jazida de Urânio do Planalto Poços de Caldas – Minas Gerais**. In: Departamento Nacional de Produção Mineral. Principais Depósitos Minerais do Brasil: Recursos Minerais Energéticos. Brasília: DNPM. v.1, cap.5, p.89-103.

Freitas, A. H., Chapadeiro E. 2012. **Plano de Recuperação de Áreas Degradadas** - INB UTM Caldas. Golder Associates Brasil Consultoria e Projetos LTDA.

Holmes D.C., Pitty A.E., Noy D.J. 1992. **Geomorphological and hydrogeological features of the Poços de Caldas caldera analogue study sites**. Journal of Geochemical Exploration, v.45, p.215-247.

International Network for Acid Prevention (INAP). 2009. **The Global Acid Rock Drainage Guide**. <http://www.gardguide.com>

Lottermoser, B. G. 2007. **Mine Wastes: Characterization, Treatment, Environmental Impacts**. 2ª Ed. Springer: New York.

Martin, J., Wiatzka, G., Scharer, J., and B. Halbert, 2005. **Case Studies that Illustrate the Benefits, Limitations and Information Requirements of ecochemical Modelling**. In: Proceeding<; of the 12th Annual British Cohnnbia- MEND ARD/MI. Workshop, November 30 and December 1, Vancouver, BC.

Nordstrom, D. K., & Nicholson, A. (Eds.). 2017. **Geochemical modeling for mine site characterization and remediation** (Vol. 4). Society for Mining, Metallurgy & Exploration.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. 2013. **Description of input and examples for PHREEQC version 3—a computer program for speciation batch-reaction one-dimensional transport and inverse geochemical calculations**. US Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap A43, p 497.

Robertson, A. M., and L. M. Broughton, 1992. **Realibility of Acid Rock Dranaige Testing. Workshop on U.S. EPA Specifications for Test to Predict Acid Generation from Non-Coal Mining Wastes**, July 30-31, Las Vegas, NV.

Schorscher H.D., Shea M. E. 1991. **The regional geology, mineralogy and geochemistry of the Poços de Caldas alkaline caldera complex, Minas Gerais, Brazil. Poços de Caldas Report No. 1**. NAGRA NTB 90-19, SKB TR 90-10, UK DOE WR 90-041. Series, No. 3 NAGRA NTB 90-21, SKB TR 90-12, UK DOE WR 90-043

Souza, C.C.; Coscione, A.R.; Borba, R.P. 2016. **Avaliação dos biocarvões de casca de eucalipto e bagaço de cana na remediação da drenagem ácida de mina**. In: XIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Fortaleza, 2016.

Tedeschi L.R. 2005. **Hidrogeoquímica e Hidrologia do Reservatório na Cava da Mina Osamu Utsumi do Complexo Minerio-Industrial do Planalto de Poços de Caldas, Caldas/MG**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Área de Concentração em Recursos Hídricos. Universidade Federal de Ouro Preto, 193p.

U. S. EPA. 2009. **“Method 1627: Kinetic Method for the Prediction of Mine Drainage Quality”**. Technical Document, EPA 821-R09-002, p. 1-40

U.S. EPA. 1994. **Acid Mine Drainage Prediction**, EPA 530-R-94-036.

Verburg, R., Bezuidenhout, N., Chatwin, T., & Ferguson, K. 2009. **The global acid rock drainage guide (GARD Guide)**. *Mine Water and the Environment*, 28, 305-310.

Waber, N., 1990. **Mineralogy, petrology and geochemistry of the Polos de Caldas analogue study sites, Minas Gerais, Brazil. Part II: Morro do Ferro. Poços de Caldas Technical Reports**

Wernick E., Penalva F. 1980. **Contribuição à Geologia do Grupo Pinhal (SP e MG)**. Revista Brasileira de Geociências, v.10, no 1, p.43-62.

LUIS RICARDO FERNANDES DA COSTA: Professor do Departamento de Geociências e do Programa de Pós-Graduação em Geografia da Universidade Estadual de Montes Claros - UNIMONTES. Atualmente é Chefe do Departamento de Geociências (gestão 2023/2024). Foi Coordenador Didático do Curso de Licenciatura em Geografia (gestão 2021/2022). Doutor em Geografia (2017) pelo Programa de Pós-Graduação em Geografia da Universidade Federal do Ceará, com período sanduíche na Universidade de Cabo Verde - Uni-CV. É Licenciado (2012) e Mestre (2014) em Geografia pela Universidade Federal do Ceará (UFC). É pesquisador do Laboratório de Geomorfologia da UNIMONTES, com atuação na área da geografia física com ênfase em geomorfologia, mapeamento geomorfológico e análise ambiental em áreas degradadas/desertificadas.

A

Adsorção 14, 15, 16, 17, 19, 22, 23, 25, 26, 27, 28

Análise integrada 1

Ativação ácida 15, 16

Ativação com HNO₃ 14

Atividades agrárias 8

B

Bacia hidrográfica 1, 2, 3, 4, 5, 8, 11, 12

Barra do Guaicuí 1, 2, 3

Biocarvão de eucalipto 14, 16

Bloco Brasília 6

C

Cenozoico 6

Cliffs 32, 38, 41, 43, 45, 47, 52

Complexo alcalino 58

Componentes minerais 14, 16

Condições climáticas 57

Contaminação de drenagens 58

D

Deep tunnels 32, 35, 38, 47, 52

Drenagem ácida de mina 55, 56, 57, 68, 70

E

Efeitos potenciais 57

Elementos potencialmente tóxicos 14, 16, 17

Extension strain 32, 37, 38, 46, 47, 52, 54

F

Fração mineral 16

G

Geração 2, 55, 57, 58, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 68, 69

Grupo Bambuí 6

I

IBGE 2, 3, 10, 11, 13

M

Metais dissolvidos 57

Métodos cinéticos 57

Mina de urânio 55, 58, 69

Minas Gerais 1, 2, 3, 6, 12, 13, 70, 71

Minerais de molibdênio 58

Modelagem geoquímica 16, 17, 55, 57, 58, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69

Mountains 32, 41, 51, 52, 53

N

Neutralização 55, 57, 58, 60, 62, 63, 67, 68, 69

O

Oxidação 15, 19, 20, 55, 56, 57, 59

P

Plantas 21, 26, 56

Pluviosidade 4, 5

Propriedades físicas 15

Proteção ambiental 1, 2, 12, 13

Q

Quadrilátero ferrífero 2, 3, 6

R

Região metropolitana de Belo Horizonte 2

Rio Paraúnas 3

Rochas sedimentares 6, 58

S

Shear strength 32, 42, 43, 45, 48, 50, 51, 52, 53, 54

Solos 7, 15, 55, 56

T

Tensile strength 32, 35, 37, 38, 41, 43, 52

DESCOBERTAS E DESAFIOS NAS GEOCIÊNCIAS

 www.atenaeditora.com.br

 contato@atenaeditora.com.br

 [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)

 www.facebook.com/atenaeditora.com.br



DESCOBERTAS E DESAFIOS NAS GEOCIÊNCIAS

 www.atenaeditora.com.br

 contato@atenaeditora.com.br

 [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)

 www.facebook.com/atenaeditora.com.br