

# Avaliação da reabilitação de solos de áreas mineradas de xisto por métodos espectroscópicos magnéticos

Antonio Salvio Mangrich  
Jeniffer Vanelle dos Santos  
Etelvino Henrique Novotny  
Betânia Fraga Pereira

## Introdução

A exploração do folhelho pirobotuminoso (xisto) deixa para trás enormes valas a céu aberto, sem cobertura vegetal; além disso produz coprodutos sólidos de difícil acomodação no ambiente, como o xisto retortado, finos de xisto e calxisto. A Petrobras-SIX explora o xisto na região de São Mateus do Sul, PR, e procura solucionar o problema fazendo a restauração do solo, considerando o relevo da área minerada, utilizando os rejeitos sólidos do processo. Os sólidos são acomodados na cava da mina, de baixo para cima, na seguinte ordem: xisto retortado, finos de xisto inapropriado para uso no processo de retortagem e o calxisto, que é o calcário dolomítico existente entre as duas camadas de xisto da mina. Por último, tudo é recoberto com o solo da próxima frente de mineração.

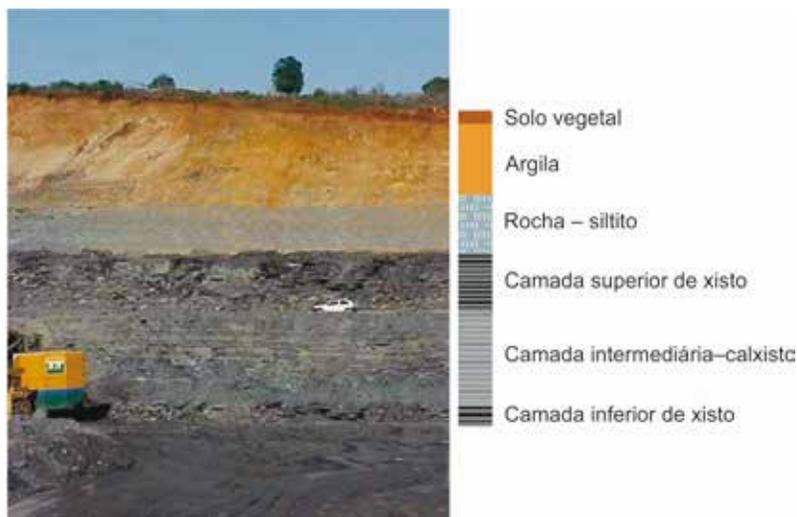
Neste trabalho foram realizadas coletas de amostras de solo de área nativa (SAN) próxima à área de mineração, e de solo de área recuperada (SAR) após a mineração do xisto, no perfil estratigráfico (0 cm a 125 cm). Em geral, as técnicas utilizadas na caracterização mostraram similaridade entre as amostras SAR e SAN menos profundas (0 cm a 75 cm). As duas amostras mais profundas de SAR (75 cm a 125 cm) demonstraram diferentes comportamentos espectroscópicos das demais por serem constituídas basicamente de xisto retortado.

No estudo de correlações entre os resultados das espectroscopias de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$  para as amostras estudadas, foram encontrados dois tipos de radicais livres orgânicos: um em orbitais  $p$  de átomos de carbono ( $g = 2,0029$ ) e outro em átomos de oxigênio ( $g = 2,0042$ ). Essa análise também indicou que os grupos ligantes para os íons  $\text{VO(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$  e  $\text{Fe(III)}$  residuais nas amostras SAN e SAR são bases derivadas de ácidos urônicos e não de ácidos carboxílicos aromáticos, como o ácido salicílico, conforme se considera para a matéria orgânica do ambiente. De forma geral, pode-se dizer que a recuperação da área reflorestada foi efetiva, propiciando reconstituição do local da mina sem impactar profundamente a qualidade do solo da região.

A Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto (UN-SIX) da Petrobras fica em São Mateus do Sul, PR, a 150 km de Curitiba, e está instalada sobre uma das maiores reservas mundiais de folhelho pirobetuminoso, a Formação Irati. Essa formação começa no Estado do Mato Grosso do Sul e vai até a fronteira com o Uruguai, aflorando antes na região de São Mateus do Sul.

A coluna estratigráfica da mina, de interesse econômico (Figura 1), é composta de duas camadas de xisto, separadas por uma camada intermediária constituída de material com razoável teor de calcário dolomítico [ $\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$ ] (calxisto). As camadas de xisto são designadas, do topo para a base da coluna, como primeira camada e segunda camada, apresentando, em média, espessuras de 6,50 m e 3,20 m, com teores de óleo da ordem de 7,5% e 9,1% (em peso), respectivamente. Sob aquecimento em atmosfera redutora de hidrocarbonetos gasosos extraídos do próprio xisto (processo de pirólise ou retortagem), o xisto cru produz óleo, gás e enxofre (PETROBRAS-SIX, 2006; PROJETO XISTO AGRÍCOLA, 2005) (Figura 1).

O xisto retornado é um subproduto sólido natural desse processo, rico em micronutrientes e hidrocarbonetos de cadeia alquílica-aromática condensada (CHAVES; VASCONCELOS, 2006; SANTOS et al., 2013). O calxisto é outro subproduto da exploração do xisto, e constitui-se de fonte de sílica e de



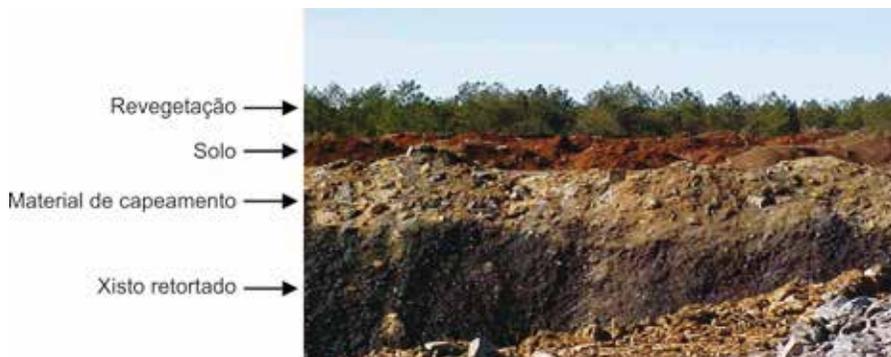
**Figura 1.** Coluna estratigráfica na área de mineração de xisto, São Mateus do Sul, PR.

dolomita (TESSARO, 1998). Os finos de xisto são constituídos de rocha de xisto cru, com granulometria menor que a adequada para o processo de retortagem. O xisto retortado, o calxisto e os finos de xisto são os subprodutos sólidos da industrialização do xisto, utilizados na restauração do solo da área minerada.

As indústrias mineradoras devem possuir um Plano de Controle Ambiental com medidas que compensem o impacto causado pela atividade exploratória. A finalidade da recuperação da área minerada é a de reconstituir a paisagem e, principalmente, devolver a capacidade autossustentável do ecossistema local através da retomada das características do solo e recomposição da biodiversidade local (CECONI et al., 2006).

Em São Mateus do Sul, a mineração do xisto é feita a céu aberto com lavra em cortes paralelos, removendo-se a vegetação, o solo e a camada estéril, permitindo retirada direta do xisto para os veículos de transporte. Os estéreis da mina são os materiais que ocorrem naturalmente na área, próximo ao minério

explorado, não possuindo valor econômico. As escavações chegam a 40 m de profundidade. O material retirado nas escavações (solo, argila e rocha) é imediatamente recolocado nas áreas a serem recuperadas, que já receberam a camada de xisto retornado para a restauração do relevo (Figura 2).



**Figura 2.** Perfil da área de recuperação após a reconstituição topográfica.

A recuperação das áreas mineradas procede de forma sistemática no decorrer da lavra, utilizando-se os rejeitos do processo de mineração (xisto retornado, finos de xisto e calxisto) para restaurar o relevo e, em seguida, recobri-los com argila e solo da próxima frente de mineração (PETROBRAS-SIX, 2006). É feito ainda o plantio de florestas nativas [com a espécie *bracatinga* (*Mimosa scabrella*)] (Figura 2) e reintrodução da fauna, podendo haver desenvolvimento de atividades agrícolas e pecuárias nas áreas mineradas e recuperadas (SKALSKI JUNIOR, 2010). Os experimentos de recuperação dessas áreas mineradas iniciaram em 1977, com o plantio das espécies *Pinus taeda*, *Eucalyptus viminalis* e *Mimosa scabrella*, sendo esta última nativa da região.

A recuperação de áreas degradadas é um processo de restauração do ecossistema, por isso é importante determinar parâmetros, como taxa de formação do solo adequado para seus usos normais, profundidade de horizontes orgânicos, taxa de acumulação de nutrientes e, essencialmente, a qualidade da matéria orgânica do solo (MOS) (PIETRZYKOWSKI; KRZAKLEWSKI, 2007).

Após a recuperação da área minerada, são observadas as camadas de xisto retornado, material de capeamento, solo e vegetação (Figura 2). A camada vegetal (solo e restos de vegetação) é importante para a proliferação dos microorganismos que irão promover a mineralização da matéria orgânica, disponibilizando nutrientes essenciais às plantas (RUIVO et al., 2006).

O solo é um sistema complexo cujos processos e mecanismos de funcionamento são de difícil compreensão. Muitas técnicas analíticas convencionais têm sido utilizadas para tentar estabelecer relações entre as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo e de seus componentes individuais (VISCARRA ROSSEL et al., 2006). Trata-se de um produto residual derivado da ação do intemperismo sobre rochas e minerais, cujo processo é conhecido por pedogênese e resulta do intemperismo das rochas mais a ação dos microorganismos nele existente. O solo é considerado um sistema vivo. Dentre os fatores responsáveis por esse processo, estão o clima, o relevo, o tempo e os microorganismos que agem sobre a rocha matriz original, o solo (JORDÃO et al., 2001).

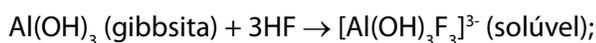
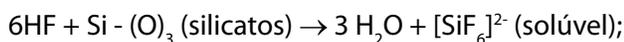
O solo é composto de sólidos, líquidos e gases em diferentes proporções, conforme as condições do local. Os principais elementos encontrados na crosta terrestre e em sedimentos são O, Si, Al, Fe, C, Ca, K, Na e Mg sob diversas estruturas químicas. Os componentes inorgânicos representam em torno de 90% da parte sólida do solo, e incluem os minerais primários, que podem ser alterados por intemperismo, e os secundários, que são os resultados do intemperismo sobre minerais primários. Os minerais secundários desempenham importante papel em várias reações e processos químicos no solo. Entre esses minerais, destacam-se os silicatos, argilominerais, óxido-hidróxidos de Fe e de Al, carbonatos e sulfatos (SPARKS, 2003). Os latossolos são os solos mais intemperizados, sendo considerados, em sua maioria, ácidos ou fortemente ácidos (JORDÃO et al., 2001). Os latossolos são típicos de zonas tropicais e localizam-se em áreas antigas e estáveis. São solos considerados velhos compostos por argilominerais do grupo 1:1 e óxido-hidróxidos de Fe e Al (OLIVEIRA, 2003).

## A matéria orgânica do solo

A maioria das propriedades que determinam a fertilidade do solo, como disponibilidade de nutrientes, capacidade de troca catiônica (CTC) e estrutura do solo, estão principalmente relacionadas à quantidade e à composição química da matéria orgânica do solo (MOS) (GONÇALVES et al., 2003; NARIMOTO, 2006). O que chamamos de MOS é uma mistura de compostos orgânicos provenientes de plantas, animais, mesofauna e microrganismos, parcialmente transformados física e quimicamente heterogêneos, também chamada por alguns autores de húmus. A MOS forma um grande e dinâmico reservatório de C, sendo parte importante no ciclo do C global (NARIMOTO, 2006; RUMPEL et al., 2001; SANTOS, 2006; SEGNINI et al., 2008).

Por outro lado, a incorporação do material pirolisado, como o xisto retornado, à biomassa terrestre pode servir como alternativa para o controle de emissão do  $\text{CO}_2$  para a atmosfera. Foi observado, em trabalhos desenvolvidos por Lehmann et al. (2006), que, após 100 anos, o material orgânico pirolisado permanece em cerca de 40% da sua massa inicial, enquanto a matéria orgânica natural, não pirolisada, é totalmente mineralizada, com retorno do  $\text{CO}_2$  a atmosfera, mais  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2\text{O}$ , em cerca de 10 anos. Esse tipo de condicionador de solo teria alguma semelhança com as terras pretas de índio da Amazônia, altamente ricas em matéria orgânica recalcitrante (NOVOTNY et al., 2007). De modo geral, estudos em solos são realizados em diferentes profundidades devido a mudanças na composição química na coluna estratigráfica do solo (COSTA-NETO et al., 1977; ROVIRA; RAMÓN VALLEJO, 2007). Tradicionalmente estuda-se a MOS promovendo-se a extração e purificação das chamadas substâncias húmicas e sua separação em ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas, que são a MOS humificada insolúvel em meio aquoso a qualquer pH, fortemente associada à fração argila do solo. Na sua composição orgânica, predominam ácidos graxos de cadeia longa (hidrofóbicos) provenientes de ceras, suberina, cutina e cutan.

Uma solução aquosa de ácido fluorídrico (HF) a 10% tem sido utilizada como pré-tratamento para análises de MOS por meio das técnicas de RPE e RMN de  $^{13}\text{C}$ , como uma alternativa para melhorar a resolução dos espectros. Ao destruir e dissolver as estruturas inorgânicas com HF, a MOS é liberada e concentrada, facilitando as análises. Na reação com HF, ocorrem as quebras das ligações Al-O, Fe-O e Si-O das estruturas do solo, e a formação de complexos dos ácidos duros de Pearson (PEARSON, 1963) Si(IV), Al(III) e Fe(III), com a base dura  $\text{F}^-$ , conforme mostrado nas reações à continuação.



Essa remoção de minerais não é importante somente por concentrar a MOS, a ser analisada, mas a presença de elétrons desemparelhados [ex.: Fe(III), Fe(II) e radicais livres orgânicos] na amostra afeta o comportamento de relaxação dos prótons. Se o tempo de relaxação for mais curto que o tempo necessário para uma transferência de magnetização eficiente, ao se utilizar a polarização cruzada, comum no estudo da MOS, o respectivo sinal de  $^{13}\text{C}$  por espectroscopia de RMN é ocultado. Assim, a interpretação se torna difícil e, algumas vezes, impossível, fazendo-se necessário esse tratamento com ácido fluorídrico a 10% (DICK et al., 2005; GONÇALVES et al., 2003).

## Métodos espectroscópicos magnéticos

Recentemente, no nosso grupo, temos utilizado a espectroscopia de reflexão difusa na região do ultravioleta-visível do espectro das radiações eletromagnéticas (DRUV-Vis) para avaliar a presença de estruturas inorgânicas, principalmente aquelas relacionadas com o íon Fe(III) (FUKAMACHI et al.,

2007). Absorções nas regiões do UV-Vis podem resultar de dois tipos de transições eletrônicas. Uma delas acontece entre orbitais moleculares, com transição de elétrons de um orbital ligante, ou não ligante, para um orbital antiligante ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ;  $n \rightarrow \pi^*$ ; e  $n \rightarrow n^*$ ). Outra transição envolve a transferência de carga do orbital de um grupo ligante para um metal conforme transição de transferência de carga do ligante para o metal (LMCT). Na análise da amostra por refletância difusa (estado sólido), há também contribuição, por exemplo, da policondensação aromática em moléculas isoladas e também a contribuição dessas moléculas “empacotadas” (condensadas) (OLENDZKI, 2006). Os diagramas dos três tipos de transições eletrônicas em íons Fe(III) em estruturas de oxido-hidróxidos de ferro com interação magnética em solos são compostos pela transição de transferência de carga do ligante para o metal, LMCT,  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ , permitidas, pois o elétron é transferido de um orbital  $p$  do íon óxido para um orbital  $d$  do íon Fe(III) – transição ímpar  $\rightarrow$  par, ( $6t_{1u}$ )  $\rightarrow$  ( $2t_{2g}$ ). As chamadas transições,  $d-d$ , são proibidas pelas regras da paridade (Laporte) e da multiplicidade. Essas transições são fracas e pouco percebidas nos espectros das amostras em solução. No estado sólido, porém, as transições  $d-d$  são permitidas porque o sistema de spins é modificado pela interação magnética entre íons, como os de Fe(III) adjacentes. Nesse caso, pode-se ter transição de um único elétron, ou de um par de elétrons ao mesmo tempo.

O mais comum para linearização de espectros de refletância difusa é o uso da transformação em  $\log 1/R$ . A equação original de Kubelka-Munk relaciona a refletância difusa absoluta ( $R$ ) com os coeficientes de absorção molar,  $k$ , e espalhamento,  $s$ .

$$f(KM) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s}$$

Na prática a refletância absoluta foi substituída pela refletância relativa (em relação a um padrão). Essa equação, que define uma relação linear entre a

intensidade espectral relativa (em relação a um padrão) e a concentração, é mais sofisticada que a simples transformação logarítmica,  $\log 1/R$ .

A ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é um ramo da espectroscopia no qual a radiação, na frequência de microondas, é absorvida por moléculas, íons ou átomos possuindo elétrons com spins desemparelhados, que são chamados de centros paramagnéticos (MANGRICH, 1993), quando estes são submetidos a um campo magnético. A técnica de RPE baseia-se na existência de um momento magnético líquido, ou resultante, de spin associado ao elétron (MANGRICH, 1983). Essa técnica concerne à detecção de elétrons desemparelhados e à caracterização de seu ambiente químico. Substâncias diamagnéticas, ou seja, aquelas que não possuem elétrons desemparelhados, não podem ser detectadas por RPE. Essa é uma técnica útil no estudo de sítios metálicos paramagnéticos, como os de VO(II), Mn(II), Fe(III), Cu(II), e de radicais livres orgânicos, como os encontrados na matéria orgânica ambiental.

Por outro lado, sob condições apropriadas, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequência, promovendo excitação do núcleo do estado fundamental para um nível de mais alta energia. O resultado desse fenômeno é um espectro que consiste de uma ou mais linhas de ressonância (NARIMOTO, 2006). Tem-se agora a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). Um espectro de RMN pode fornecer informações detalhadas sobre as estruturas e dinâmicas moleculares, as quais não seriam facilmente obtidas por qualquer outra técnica espectroscópica. Além de indicar a presença das principais funções orgânicas nas substâncias (análise qualitativa), permite estimar o teor dessas funções (análise quantitativa) pelo método das amostras sólidas (GUIMARÃES et al., 2001). Porém, a investigação da composição química da MOS através da técnica de NMR de  $^{13}\text{C}$ , quando contaminada por teores de cinzas relativamente altos, é limitada pelo baixo conteúdo relativo de C (GONÇALVES et al., 2003), assim como pela perda de resolução (alargamento dos sinais) ou mesmo perda seletiva de sinais, o que compromete a quantificação.

As análises quimiométricas são úteis para a correlação de resultados entre técnicas diferentes de análise. Correlacionando dados de RPE e RMN, por exemplo, pode-se obter informações sobre quais os grupos orgânicos que compõem a MOS estão interagindo quimicamente com íons inorgânicos paramagnéticos ou apresentam radical livre orgânico (RLO) (SANTOS et al., 2013).

A análise de componentes principais (ACP, ou PCA, do inglês, *principal components analysis*) é interessante quando se pretende estudar dados multivariados. A ACP permite transformar um conjunto de dados correlacionados em outro, de dados não correlacionados, que são as componentes principais, as quais poderão explicar grande parte da variância total, com um número reduzido de componentes, ou fatores, sem grandes perdas de informação.

A recuperação de áreas mineradas/degradadas nos processos de extração de combustíveis fósseis é prática, altamente recomendada pela sociedade e fiscalizada pelas promotorias do meio ambiente, institutos ambientais dos estados e outros órgãos ambientais de diferentes níveis de governo. Tanto a universidade quanto a empresa demonstram interesse nesse tipo de pesquisa. De um lado, há grande empenho com vistas à formação dos jovens ambientalistas com capacidade técnica e alto nível de consciência ecológica, de outro, a Empresa mostra responsabilidade ambiental ao cuidar da recuperação das áreas utilizadas na sua atividade extrativa e, também, na colaboração do preparo de pessoal com nível técnico adequado as suas necessidades.

No caso aqui apresentado da recuperação da área degradada pela mineração do xisto, são utilizados subprodutos sólidos do processo Petrobras-SIX, compondo parte das camadas do perfil do solo recuperado. Com o presente trabalho, pretendeu-se estudar, comparativamente, solo de área nativa (SAN) vizinha e solo de área recuperada (SAR), em diferentes profundidades, avaliando-se, do ponto de vista químico e espectroscópico, a eficiência na recuperação da área minerada. A caracterização das amostras foi realizada por meio da aplicação de diferentes técnicas de análises qualitativas e quantitativas, de constituintes orgânicos e inorgânicos do solo

para monitoramento de fatores essenciais no processo de recuperação. As amostras de solos SAN e SAR utilizadas no presente trabalho foram coletadas em perfil de solo em diferentes profundidades (Tabela 1). As coletas foram feitas em São Mateus do Sul, PR, na unidade da Petrobras-SIX.

**Tabela 1.** Descrição das amostras estudadas conforme área e profundidade de coleta.

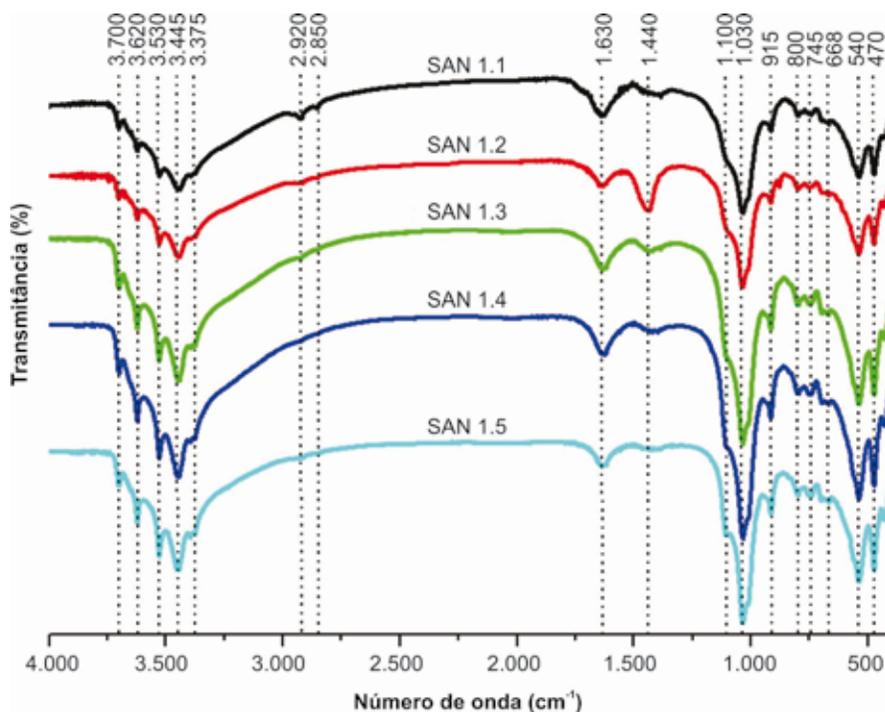
| Área de coleta                           | Profundidade (cm) | Amostra |
|--|-------------------|---------|
| Solo de área nativa (SAN)                | 0–5               | SAN 1.1 |
|  | 5–25              | SAN 1.2 |
|  | 25–50             | SAN 1.3 |
|  | 50–75             | SAN 1.4 |
|  | 75–100            | SAN 1.5 |
| Solo de área minerada e recuperada (SAR) | 0–5               | SAR 1.1 |
|  | 5–25              | SAR 1.2 |
|  | 25–50             | SAR 1.3 |
|  | 50–75             | SAR 1.4 |
|  | 75–100            | SAR 1.5 |
|  | 100–125           | SAR 1.6 |

Para todas as amostras, foram feitas análises de umidade e cinzas e, conseqüentemente, calculados os teores de matéria orgânica (MO) e carbono. Os teores de carbono, calculados, apresentam pequenos erros, pois se considera que toda a MO apresenta-se com estruturas químicas similares, o que pode não ser correto. Os resultados das análises mostram que as amostras de superfície possuem os menores teores de cinzas (Tabela 2). No geral, as amostras SAN apresentam maiores teores de MO que as amostras SAR, exceção feita a amostra SAR 1.6.

**Tabela 2.** Resultados analíticos de umidade e cinzas nas amostras de solos SAN e SAR.

| Área de coleta                               | Amostra | Umidade | MO   | C    | Cinzas |
|--|---------|---------|------|------|--------|
|  |         | (%)     |      |      |        |
| Solo de área nativa (SAN)                    | SAN 1.1 | 5,1     | 23,0 | 12,8 | 71,9   |
|  | SAN 1.2 | 4,8     | 20,7 | 11,5 | 74,5   |
|  | SAN 1.3 | 3,7     | 18,4 | 10,2 | 77,9   |
|  | SAN 1.4 | 3,7     | 17,2 | 9,5  | 79,1   |
|  | SAN 1.5 | 3,2     | 5,4  | 8,5  | 81,3   |
| Solo de área recuperada após mineração (SAR) | SAR 1.1 | 4,8     | 17,5 | 9,7  | 77,7   |
|  | SAR 1.2 | 3,4     | 13,8 | 7,7  | 82,8   |
|  | SAR 1.3 | 2,9     | 14,1 | 7,8  | 82,9   |
|  | SAR 1.4 | 3,5     | 14,2 | 7,9  | 82,4   |
|  | SAR 1.5 | 2,5     | 6,2  | 3,5  | 91,3   |
|  | SAR 1.6 | 2,3     | 17,4 | 9,6  | 80,3   |

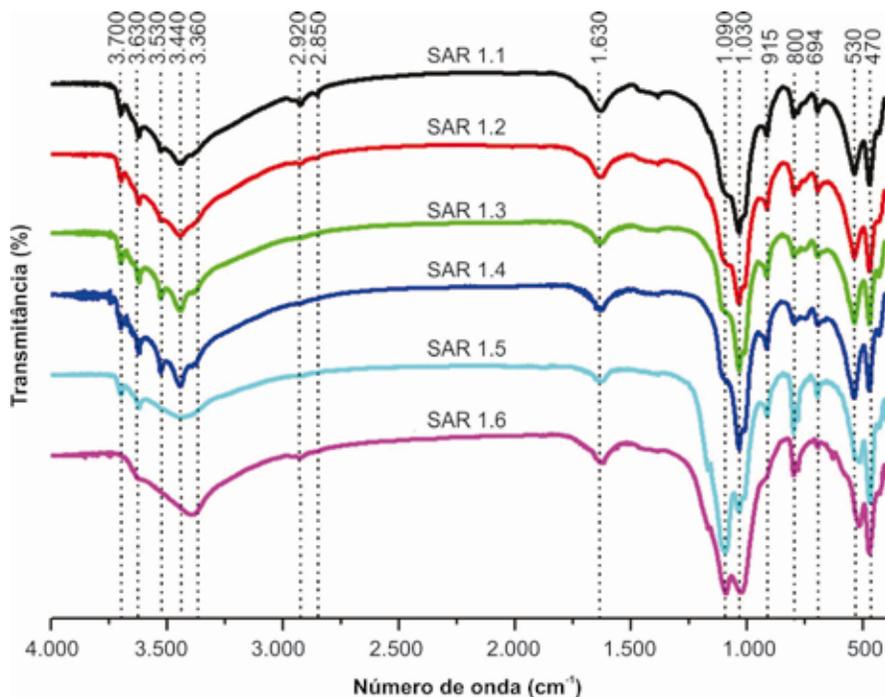
As Figuras 3 e 4 mostram os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, a sigla corresponde à língua inglesa) das amostras de solos SAN e SAR, em diferentes profundidades. No geral, observa-se que todas as amostras, com exceção de SAR 1.5 e SAR 1.6, apresentaram bandas finas e bem definidas, referentes a estiramento de grupos O-H internos de argilo-minerais, na região de  $3.700\text{ cm}^{-1}$  a  $3.830\text{ cm}^{-1}$ , superpostas a bandas largas centradas na região de  $3.445\text{ cm}^{-1}$  a  $3.400\text{ cm}^{-1}$ , devido à vibração axial de grupos O-H com ligações de hidrogênio em diferentes níveis de energia. Sugere-se que bandas na região de  $3.390\text{ cm}^{-1}$  a  $3.400\text{ cm}^{-1}$  podem estar relacionadas também à vibração de grupos AlO-H e FeO-H de argilominerais e óxido-hidróxidos, OH de fenol e de  $\text{H}_2\text{O}$  e NH de aminas e iminas (RUSSELL; FRASER, 1994). Mais detalhadamente, sugere-se que as bandas em  $3.700\text{ cm}^{-1}$ ,  $3.620\text{ cm}^{-1}$ ,  $3.530\text{ cm}^{-1}$ ,  $915\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$ ,  $750\text{ cm}^{-1}$ ,  $694\text{ cm}^{-1}$ ,



**Figura 3.** Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras de solo de área nativa (SAN) em diferentes profundidades.

535  $\text{cm}^{-1}$  e 470  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas à presença do mineral caulinita e que as bandas em 3.620  $\text{cm}^{-1}$ , 3.530  $\text{cm}^{-1}$ , 3.445  $\text{cm}^{-1}$ , 3.392  $\text{cm}^{-1}$ , 3.375  $\text{cm}^{-1}$  e 1.013  $\text{cm}^{-1}$  à presença de gibbsita (RUSSELL; FRASER, 1994). Foram observadas, em todas as amostras estudadas, bandas na região de 2.920  $\text{cm}^{-1}$  e 2.850  $\text{cm}^{-1}$ , características de deformação axial de ligação C-H e, também, na região de 1.630  $\text{cm}^{-1}$ , característica de deformação angular da água, e ainda, deformação axial de ligação C=C de constituintes aromáticos, ou de ligação C=O de grupos carboxilatos (MANGRICH, 1983).

A banda em 1.440  $\text{cm}^{-1}$ , característica do grupo carbonato (calcita), apresenta-se mais evidente nas amostras SAN, mais intensa em SAN 1.2, quando



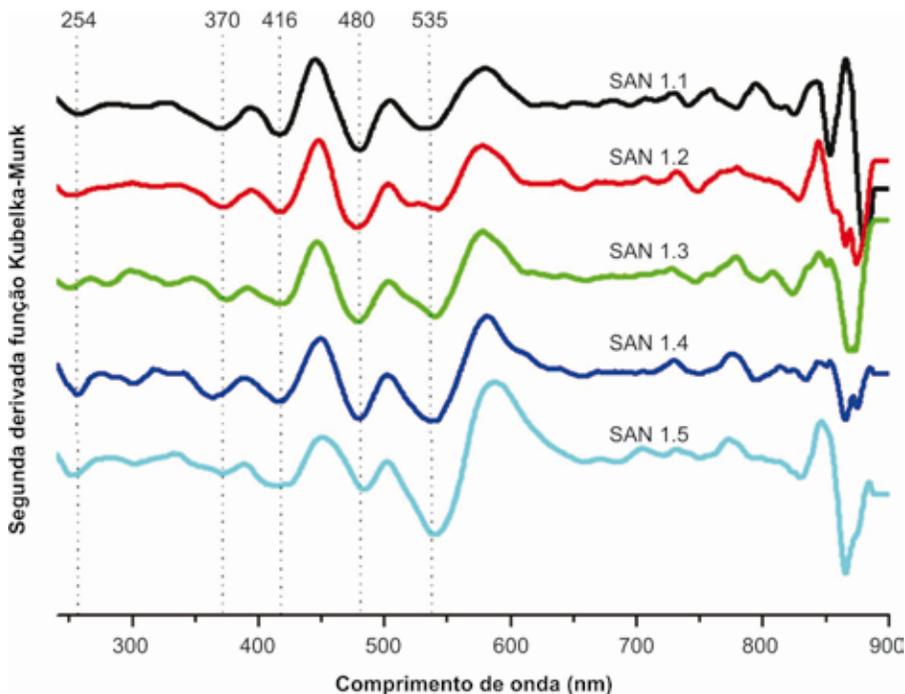
**Figura 4.** Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras de solo de área recuperada (SAR) em diferentes profundidades.

comparada às demais amostras. Bandas na região de  $1.510\text{ cm}^{-1}$  e  $1.450\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a deformações angulares de grupos R-C-H e R-N-H de amida secundária ou, ainda, a vibração de ligação C-O (HABERHAUER; GERZABEK, 1999). As amostras de solos SAR apresentam banda em  $1.170\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à ligação C-OH de polissacarídeos, ou ao grupo Si-O (NAYAK; SINGH, 2007; RUSSELL; FRASER, 1994). Observaram-se bandas em  $1.100\text{ cm}^{-1}$ , características de ligações Si-O de quartzo ou de argilominerais, e  $1.030\text{ cm}^{-1}$ , devido a ligações C-O em carboidratos, em todas as amostras estudadas com diferentes graus de intensidade. Observa-se banda em  $915\text{ cm}^{-1}$ , indicando presença da ligação Al-OH (RUSSELL; FRASER, 1994). A banda em  $915\text{ cm}^{-1}$  apresentou-se com menor intensidade no solo

SAR 1.6. Bandas em  $915\text{ cm}^{-1}$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas também à presença de goetita, enquanto bandas em  $915\text{ cm}^{-1}$  e  $840\text{ cm}^{-1}$  (Mg-OH) podem confirmar a presença de montmorilonita. Nos espectros de FTIR dos solos SAR 1.5 e SAR 1.6, foram observadas bandas na região entre  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $700\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas à presença de albita. As bandas em  $800\text{ cm}^{-1}$ ,  $775\text{ cm}^{-1}$ ,  $694\text{ cm}^{-1}$ ,  $530\text{ cm}^{-1}$  e  $470\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a ligações Si-O em quartzo e em argilominerais de grupos, Si-O-Al e Si-O-Fe (NAYAK; SINGH, 2007; RUSSELL; FRASER, 1994). Observou-se banda em  $694\text{ cm}^{-1}$ , característica de deformação de grupos M-O-H de aluminossilicatos ou vibração dos íons octaédricos  $M(\text{H}_2\text{O})_6^{n+}$  ( $M = \text{Al(III)}, \text{Mg(II)}$  ou  $\text{Li(I)}$ ), presente em todas as amostras de solos SAN e SAR (FARMER, 1974). Todas as amostras apresentaram banda em  $530\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à deformação das ligações Si-O-Al. Já as bandas em  $915\text{ cm}^{-1}$ ,  $668\text{ cm}^{-1}$ ,  $530\text{ cm}^{-1}$  e  $470\text{ cm}^{-1}$  sugerem a presença da hematita (NAYAK; SINGH, 2007; RUSSELL; FRASER, 1994). De maneira geral, os solos até cerca de 75 cm de profundidade apresentam-se semelhantes quanto às absorções por espectroscopia de FTIR.

As Figuras 5 e 6 mostram os espectros de DRUV-Vis das amostras de solos no modo de segunda derivada da função Kubelka-Munk. Por meio da técnica de DRUV-Vis, observa-se a presença de bandas de transição de campo ligante de íons Fe(III), de  $477\text{ nm}$  e  $538\text{ nm}$  [ $2^6\text{A}_1 \rightarrow 4\text{T}_1$  ( $4\text{G}$ )] ( $d-d$ ), relativas a excitação de pares Fe(III)-Fe(III) de goetita ( $\text{FeOOH}$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), respectivamente (FUKAMACHI et al., 2007; SHERMAN; WAITE, 1985), presentes em todas as amostras. Por meio das análises por RPE, foram observadas linhas largas que confirmam a presença de íons Fe(III) em domínios concentrados facilitando as interações magnéticas entre esses íons. Em comprimento de onda em torno de  $260\text{ nm}$ , observa-se, em todas as amostras aqui estudadas, transições de transferência de carga do ligante para o metal (LMCT),  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  (FUKAMACHI et al., 2007; SHERMAN; WAITE, 1985).

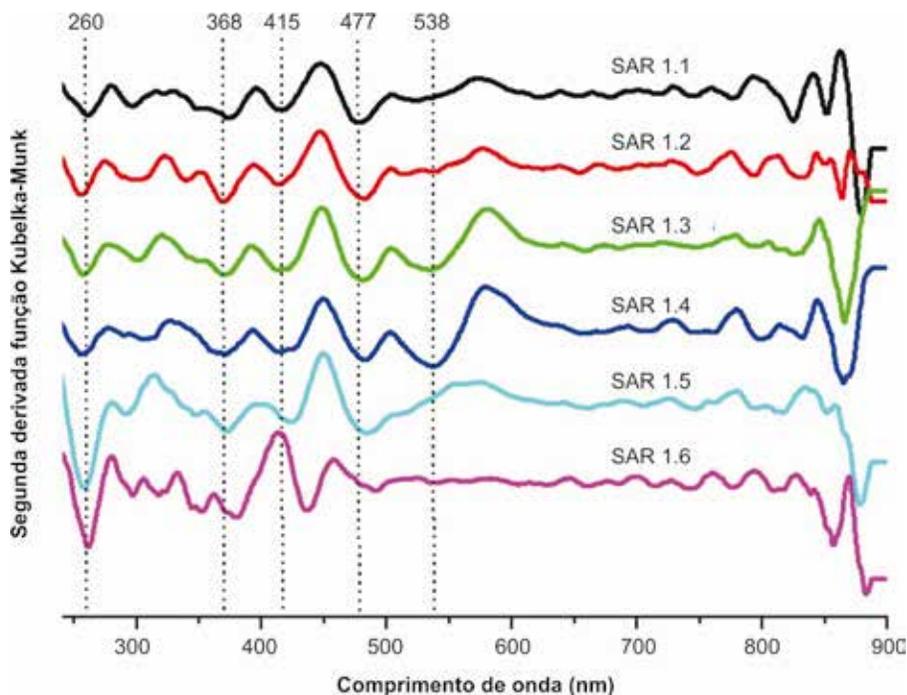
As amostras SAR 1.5 e, principalmente, SAR 1.6 mostram bandas diferentes das demais, possivelmente devido a sua maior contribuição do xisto retornado, onde a MO está em maiores teores e o ferro está, provavelmente,



**Figura 5.** Espectros difusos na região do ultravioleta visível (DRUV-Vis) em segunda derivada da função Kubelka-Munk das amostras de solos de área nativa (SAN), em diferentes profundidades.

como Fe(II) devido à atmosfera redutora do processo de pirólise Petrosix. As principais transições eletrônicas observadas estão descritas na Tabela 3. Todas essas transições, com exceção da LMCT, seriam proibidas não fossem as fortes interações magnéticas entre os íons Fe(III)–Fe(III).

Espectros de RPE foram obtidos das amostras de solos SAN e SAR em diferentes profundidades (Figuras 7 e 8). Observam-se, em todas as amostras, linhas largas em  $g \sim 2,0$  (3.500 G), características das interações de íons Fe(III) em domínios concentrados. Nessa mesma região, observam-se linhas estreitas, de menores intensidades, referentes à presença de radical livre orgânico (RLO). As menores intensidades dessas linhas devem-se ao menor número de RLO nessas amostras e/ou ao maior teor de íons Fe(III).

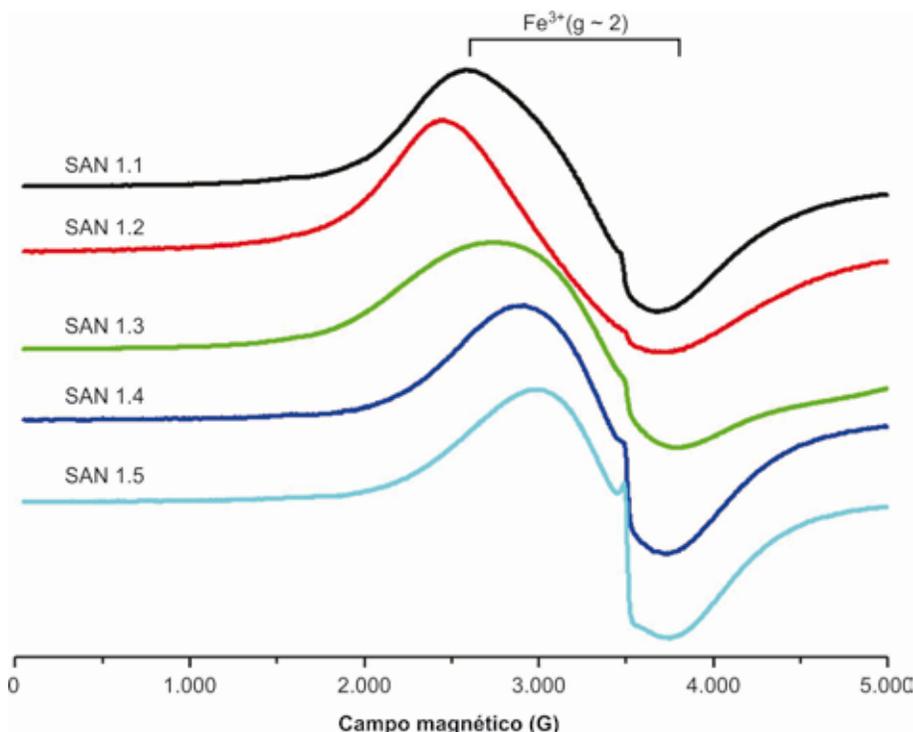


**Figura 6.** Espectros difusos na região do ultravioleta visível (DRUV-Vis) em segunda derivada da função Kubelka-Munk das amostras de solos de área recuperada (SAR), em diferentes profundidades.

**Tabela 3.** Atribuições das bandas DRUV-Vis nas amostras de solos estudadas.

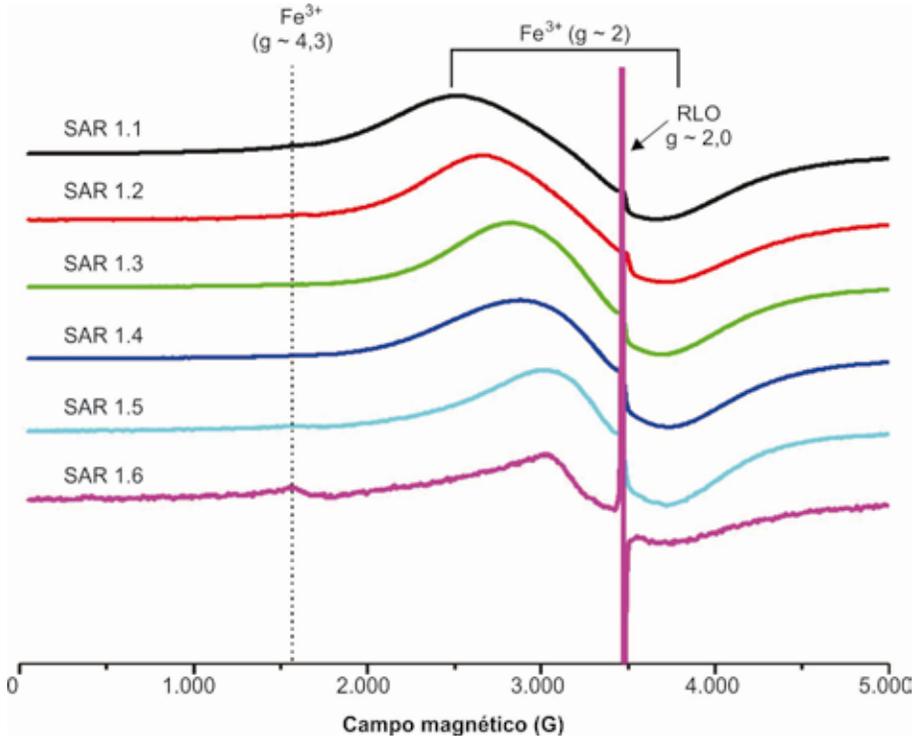
| $\lambda$ (nm) | Transição  |
|----------------|--|
| 260            | LMCT, $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$                     |
| 290–310        | ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ (Goetita)         |
| 360–380        | ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E({}^4D)$ (Goetita)           |
| 415            | ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E, {}^4A_1({}^4G)$ (Hematita) |
| 440–480        | $2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1({}^4G))$ (Goetita)   |
| 480–550        | $2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1({}^4G))$ (Hematita)  |
| 480–550        | ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E, {}^4A_1({}^4G)$ (Hematita) |
| 640            | ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$                   |
| 900            | ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$                   |

Fonte: Sherman e Waite (1985).



**Figura 7.** Espectros de ressonância paramagnético-eletrônica (RPE) à temperatura ambiente em faixa de campo magnético de 5.000 G, com campo central de 2.500 G, correspondente às amostras de solos de área nativa (SAN) em diferentes profundidades.

Na amostra SAR 1.6, a linha de RLO se destaca por ser uma amostra com maior conteúdo de C orgânico e baixos teores de íons Fe(III), pois vê-se a linha de domínios concentrados muito menos intensa que nas demais amostras e a linha em  $g \sim 4,3$  (1.500 G) referente à presença de íons Fe(III), sem interações, também chamada de domínios diluídos, mais intensa (LOMBARDI et al., 2006; SEGNINI et al., 2008). Observa-se que, de maneira geral, os valores de largura de linha diminuem conforme se desce na coluna estratigráfica (Tabela 4), sugerindo o aumento do caráter redutor coluna abaixo. Apenas a amostra SAN 1.2 apresentou largura de linha maior que o observado em SAN 1.1.



**Figura 8.** Espectros de ressonância paramagnético-eletrônica (RPE) à temperatura ambiente em faixa de campo magnético de 5.000 G, com campo central de 2.500 G, correspondente às amostras de solos de área recuperada (SAR) em diferentes profundidades. RLO = radical livre orgânico.

Por meio dos difratogramas de raios X (Figuras 9 e 10), pode-se observar que as amostras são, em geral, bastante semelhantes, com exceção da SAR 1.6 (xisto retornado). Na amostra SAR 1.6, além dos minerais citados, são observados a albita, o ortoclásio e a gipsita (DENAIX et al., 1999; FIGUEIREDO et al., 2006; MANHÃES et al., 2002; NAYAK; SINGH, 2007). A Tabela 5 traz a composição química dos minerais encontrados nos solos estudados.

Foram observadas, principalmente, as estruturas de quartzo, caulinita, montmorilonita, goetita, hematita, gibbsita. Hematita e goetita foram também observadas por FTIR e DRUV-Vis. As amostras SAN apresentaram picos

**Tabela 4.** Valores do Fator G corrigidos, da linha larga de domínio de concentrados dos íons Fe(III) para os solos SAN e SAR.

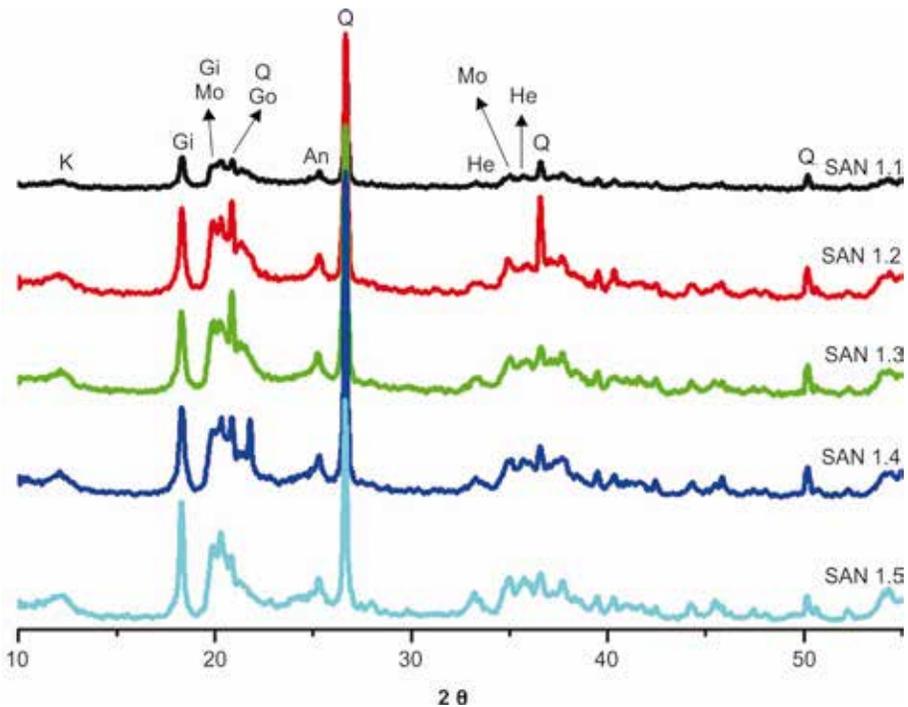
| Solo   | Amostra | Largura de linha (G) |
|--|---------|----------------------|
| Solo de área nativa (SAN)                    | SAN 1.1 | 1.099                |
|  | SAN 1.2 | 1.271                |
|  | SAN 1.3 | 1.047                |
|  | SAN 1.4 | 833                  |
|  | SAN 1.5 | 760                  |
| Solo de área recuperada após mineração (SAR) | SAR 1.1 | 1.151                |
|  | SAR 1.2 | 1.057                |
|  | SAR 1.3 | 870                  |
|  | SAR 1.4 | 849                  |
|  | SAR 1.5 | 703                  |
|  | SAR 1.6 | 678                  |

tanto da hematita como da goetita. Já nas amostras SAR foram observados somente picos da goetita, mineral talvez formado na superfície da pilha de armazenamento por oxidação da pirita conforme vemos na reação química a seguir:



Para as análises seguintes, as amostras de solo, após secagem ao ar e passadas por peneiras de 2 mm de malha, foram submetidas a tratamento com solução aquosa de HF 10%, por oito vezes cada uma, em sequência, segundo a metodologia de Dick et al. (2005, 2006) (Figura 11).

A seguir estão os espectros em segunda derivada da função Kubelka-Munk das amostras tratadas com HF (Figuras 12 e 13). Nesses espectros, conforme esperado, são observadas somente bandas relativas a estruturas orgânicas. Observando os espectros das quatro primeiras profundidades de cada

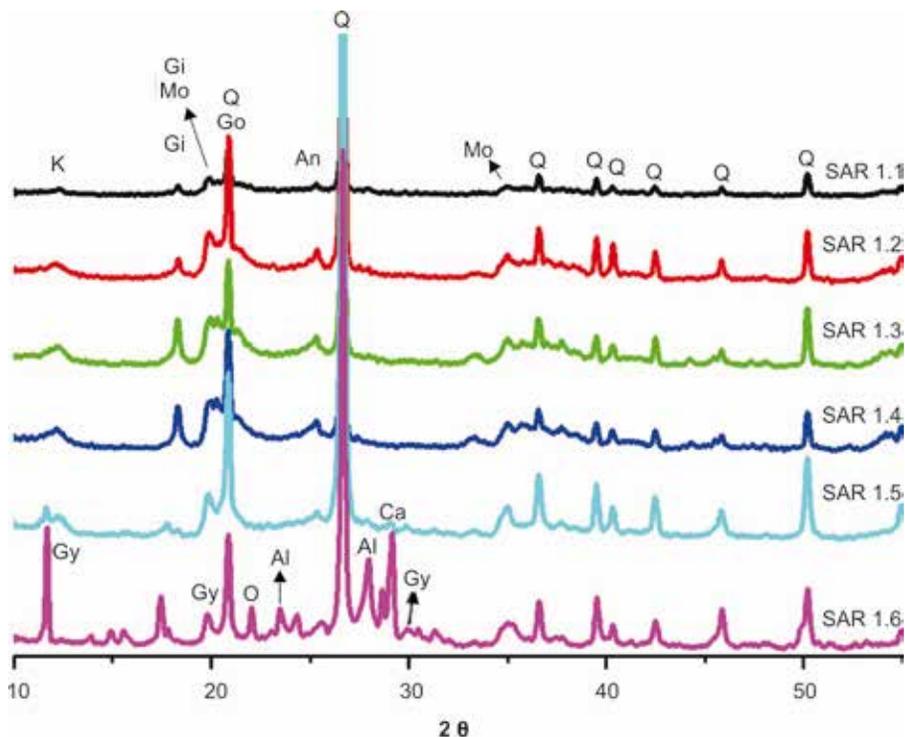


**Figura 9.** Difratomogramas de raios X das amostras de solos de área nativa (SAN) em diferentes profundidades.

An = anatásio; Gi = gibbsita; Go = goetita; He = hematita; K = caulinita; Mo = montmorilonita; Q = quartzo.

área, nota-se que as bandas são semelhantes, com algumas diferenças de intensidades, com bandas de transição de estruturas orgânicas aromáticas (SILVERSTEIN et al., 2005).

Em sequência são apresentados os espectros de RPE das amostras de solos SAN e SAR em diferentes profundidades, após tratamento com HF a 10% (Figuras 14 e 15). Nos espectros de RPE das amostras de solos SAN e SAR, em diferentes profundidades, tratadas com HF a 10%, as linhas intensas de  $\text{Fe}^{3+}$  em domínios concentrados ( $g \sim 2$ ) e em domínios diluídos ( $g \sim 4,3$ ) se apresentam com intensidades bem baixas (LOMBARDI et al., 2006). Isso mostra a eficiência do tratamento dessas amostras com a solução aquosa



**Figura 10.** Difratogramas de raios X das amostras de solos de área recuperada (SAR) em diferentes profundidades.

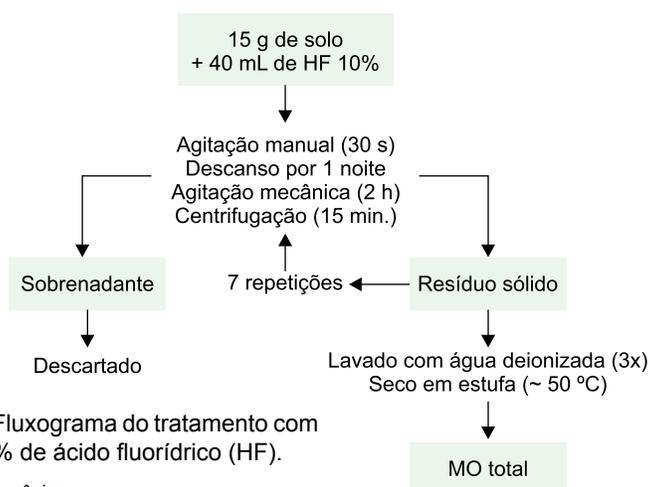
Al = albita; An = anatásio; Ca = calcita; Gi = gibbsita; Go = goetita; Gy = gipsita; K = caulinita; Mo = montmorilonita; O = ortoclásio; Q = quartzo.

de HF a 10% e que os íons metálicos paramagnéticos aparecem agora somente de forma residual.

Com a retirada significativa dos íons paramagnéticos, e a conseqüente concentração da MOS, os sinais de RLO se intensificaram (NOVOTNY; MARTINETO, 2002). Na região de  $g \sim 2,0$ , podem ser observados, ainda, sexteto de linhas, atribuído a presença de íons  $Mn(II)$  (MANGRICH, 1993; NOVOTNY et al., 2007), ausente na amostra SAR 1.6. A partir dos espectros de RPE em 50 G (não mostrados), foram calculados os valores de spin/g e fator g para os RLO dessas amostras (Tabela 6).

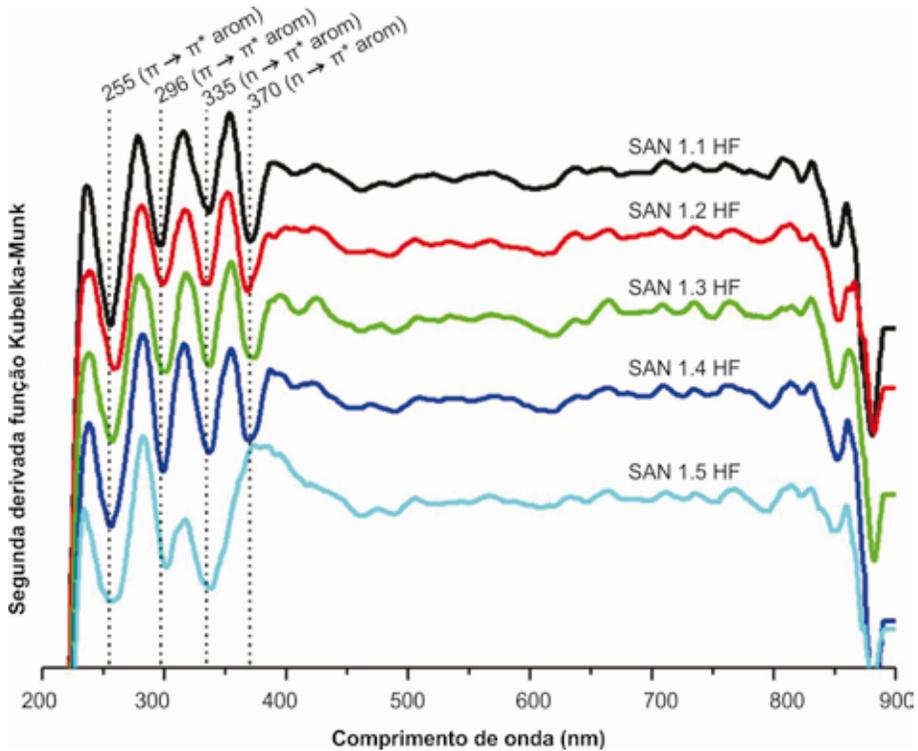
**Tabela 5.** Fórmula química dos minerais encontrados nos solos estudados.

| Mineral             | Fórmula química  |
|---------------------|--|
| Albita (Al)         | $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$  |
| Anatásio (An)       | $\text{TiO}_2$   |
| Caulinita (K)       | $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  |
| Calcita (Ca)        | $\text{CaCO}_3$  |
| Criolita (Cr)       | $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  |
| Gibbsita (Gi)       | $\text{Al}(\text{OH})_3$   |
| Gipsita (Gy)        | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  |
| Goetita (Go)        | $\alpha\text{-FeOOH}$  |
| Hematita (He)       | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$   |
| Maladrita (Ma)      | $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  |
| Biotita (Mi)        | $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{OH,F})_2(\text{Al,Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}$                  |
| Montmorilonita (Mo) | $\text{Na}_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ |
| Ortoclásio (O)      | $\text{K}(\text{Al,Fe})\text{Si}_2\text{O}_8$  |
| Quartzo (Q)         | $\text{SiO}_2$   |



**Figura 11.** Fluxograma do tratamento com solução 10% de ácido fluorídrico (HF).

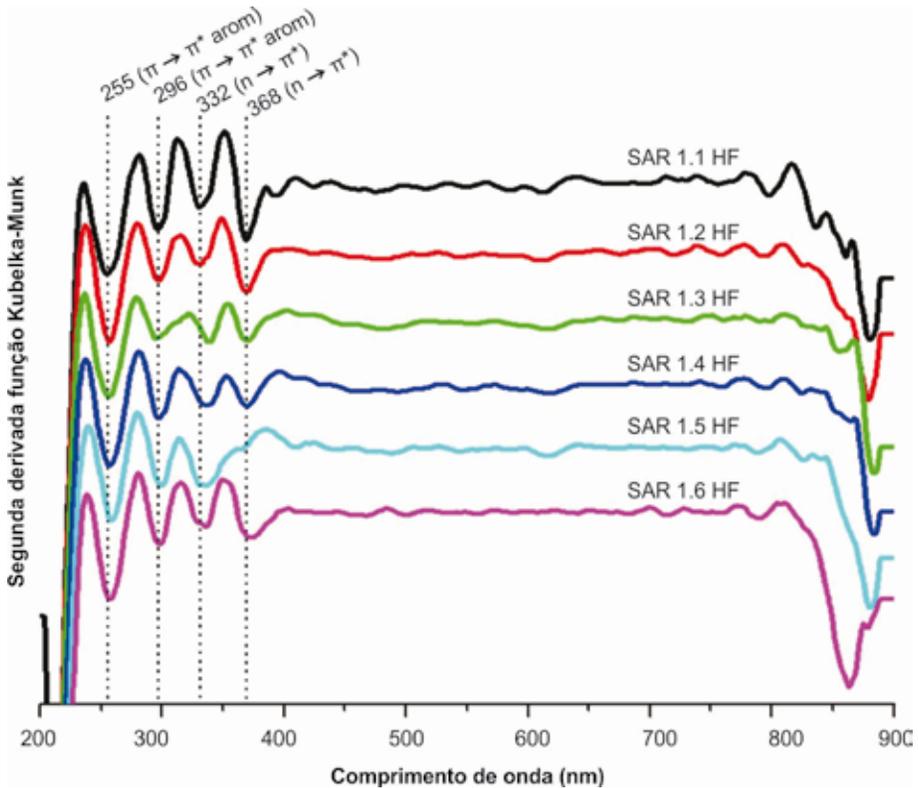
MO = matéria orgânica.



**Figura 12.** Espectros difusos na região do ultravioleta visível (DRUV-Vis) em segunda derivada para a função Kubelka-Munk das amostras de solos de área nativa, em diferentes profundidades, tratadas com solução 10% de ácido fluorídrico (HF).

Os valores do fator  $g$  de RPE encontrados para essas amostras são detectados nas SH e são atribuídos a RLO próximo a átomos de carbono (SENESI, 1990), e similares para todas as amostras estudadas, com tendência a valores maiores para as amostras SAN. No geral, as amostras SAR apresentam maiores teores de spins desemparelhados por grama da amostra, sugerindo que a MOS dessas amostras apresenta alto grau de maturação e recalcitrância como é comum em sedimentos antigos.

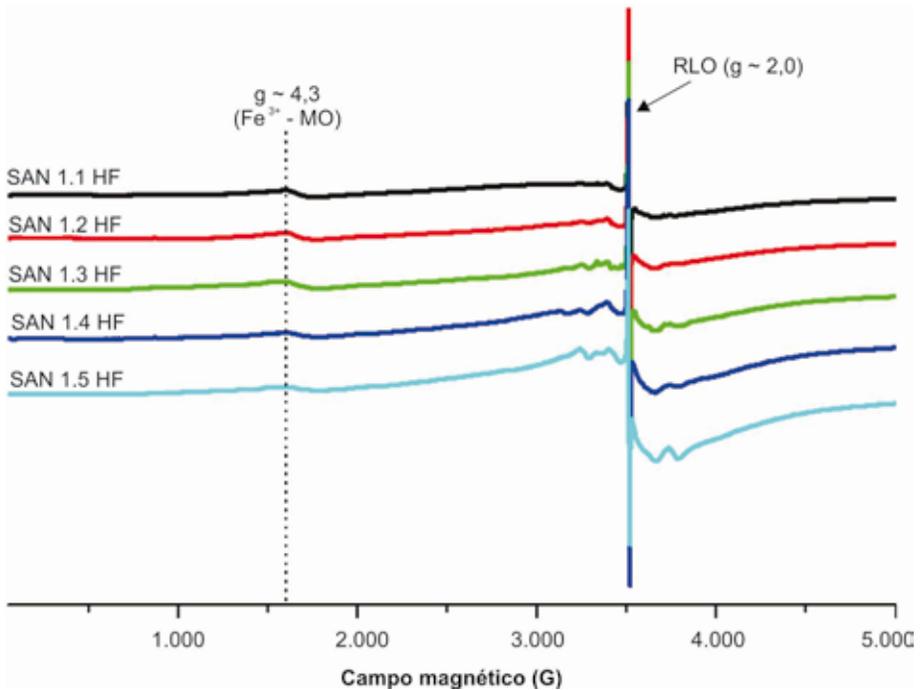
Os espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN das amostras de solos SAN (Figura 16) mostram a tendência de aumento dos teores de estruturas aromáticas (110 ppm



**Figura 13.** Espectros difusos na região do ultravioleta visível (DRUV-Vis) em segunda derivada para a função Kubelka-Munk das amostras de solos de área recuperada, em diferentes profundidades, tratadas com solução 10% de ácido fluorídrico (HF).

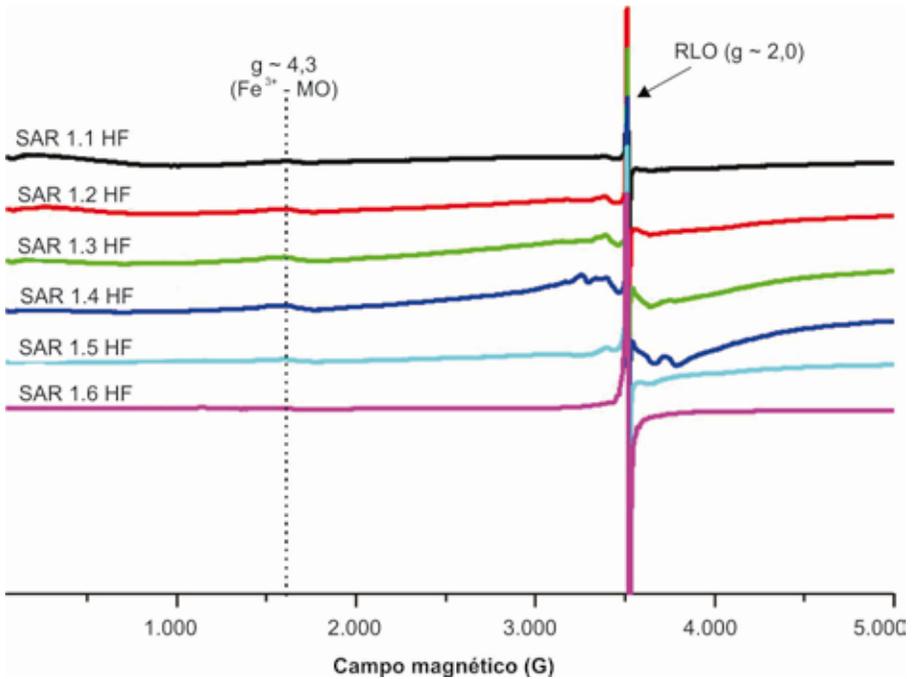
– 150 ppm) e diminuição de estruturas alifáticas (0 ppm – 48 ppm) com a profundidade, o que indica maior maturação e estabilidade das estruturas orgânicas mais profundas.

Nas amostras SAR (Figura 17), observa-se aumento nos dois tipos de estruturas, alifáticas e aromáticas, na coluna estratigráfica abaixo. A amostra SAR 1.5 é francamente mais alifática do que aromática, e a amostra SAR 1.6, constituída praticamente só de xisto retornado, apresenta-se praticamente só aromática, indicando que o processo de pirólise do xisto extrai muito



**Figura 14.** Espectros de ressonância paramagnético-eletrônica (RPE) à temperatura ambiente de 5.000 G, correspondentes às amostras de solos de área nativa (SAN) em diferentes profundidades, após tratamento com solução 10% de ácido fluorídrico (HF). RLO = radical livre orgânico; MO = matéria orgânica.

mais estruturas alifáticas, como se esperaria. As amostras SAR apresentam menores teores de grupos associados à lignina (O-aromático, ~ 150 ppm e metoxila, 75 ppm), carboidratos (O-alquila e di-O-alquila, 72 ppm e 104 ppm, respectivamente) e carboxílicas (160 ppm – 180 ppm) (DICK et al., 2006; NOVOTNY et al., 2006), indicando maior contribuição de matéria orgânica fóssil na área recuperada. Para as amostras coletadas, na maior profundidade na área recuperada (SAR 1.5HF e SAR 1.6HF), os espectros são dominados pelos sinais de grupos alquílicos (SAR 1.5HF) e aromáticos (SAR 1.6HF) em detrimento aos sinais de grupos lábeis de origem vegetal (tais como celulose, lignina e ácidos orgânicos), indicando a forte contribuição



**Figura 15.** Espectros de ressonância paramagnético-eletrônica (RPE) a temperatura ambiente de 5.000 G, correspondentes às amostras de solos de área recuperada (SAR) em diferentes profundidades, após tratamento com solução 10% de ácido fluorídrico (HF). RLO = radical livre orgânico; MO = matéria orgânica.

da matéria orgânica fóssil presente no xisto retornado utilizado na recomposição do perfil do solo nessas alturas da coluna estratigráfica.

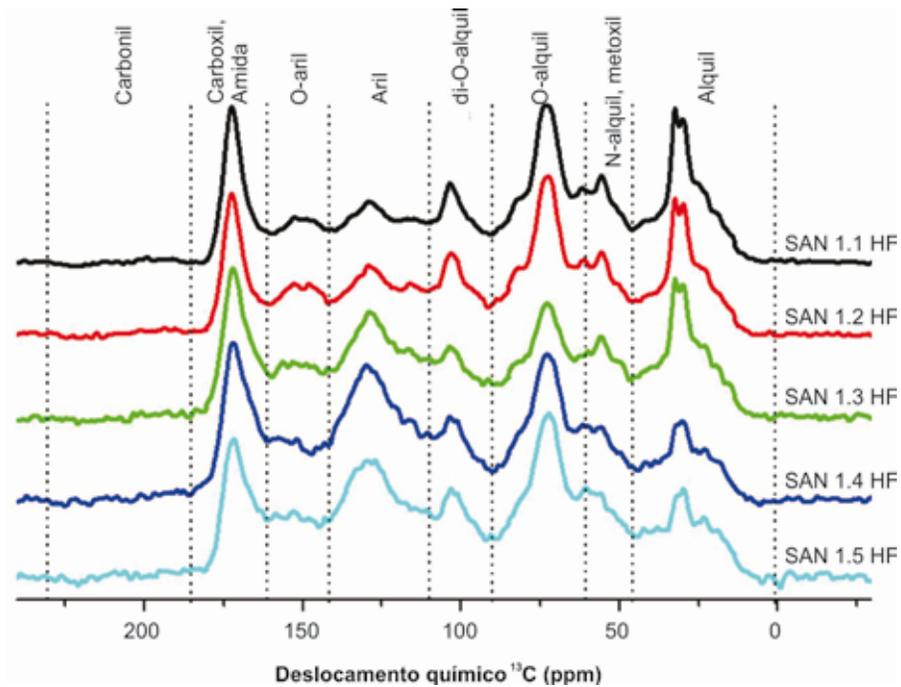
Efetua-se análise de componentes principais (PCA) (gráfico não mostrado) com os espectros de RMN das amostras de solos SAN e SAR tratadas com solução 10% de HF. Pela PC1, com 62% da variância total, as amostras SAR 1.5 e 1.6 se diferenciaram das demais. Por outro lado, a PC2, no geral, separou as amostras de área nativa das amostras de área recuperada. Essa separação foi mais evidente para as amostras mais superficiais. Sendo que, analisando-se os carregamentos da PC2 (Figura 18), conclui-se que, nas amostras da área recuperada, observa-se um maior conteúdo de estruturas

**Tabela 6.** Valores de Spin/g e Fator g de RPE correspondente às amostras de solos SAN e SAR em diferentes profundidades, tratadas com solução 10% de HF.

| Área de coleta                               | Amostras  | Spin g <sup>-1</sup> (x 10 <sup>16</sup> ) | Fator g |
|--|-----------|--|---------|
| Solo de área nativa (SAN)                    | SAN 1.1HF | 10,04                                      | 2,0033  |
|  | SAN 1.2HF | 9,31                                       | 2,0032  |
|  | SAN 1.3HF | 10,00                                      | 2,0031  |
|  | SAN 1.4HF | 12,83                                      | 2,0031  |
|  | SAN 1.5HF | 11,48                                      | 2,0032  |
| Solo de área recuperada após mineração (SAR) | SAR 1.1HF | 22,52                                      | 2,0031  |
|  | SAR 1.2HF | 25,51                                      | 2,0030  |
|  | SAR 1.3HF | 19,62                                      | 2,0031  |
|  | SAR 1.4HF | 18,53                                      | 2,0032  |
|  | SAR 1.5HF | 64,54                                      | 2,0030  |
|  | SAR 1.6HF | 80,48                                      | 2,0030  |

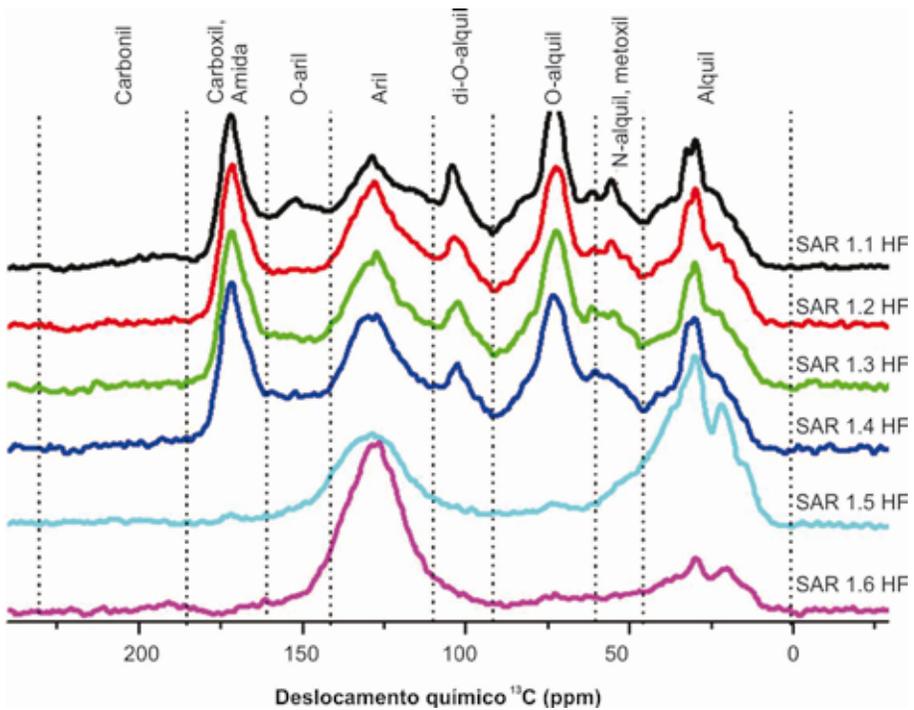
aromáticas parcialmente oxidadas (O-arila – 160 ppm, e carboxilas ligadas diretamente às estruturas aromáticas – 166 ppm), enquanto, na área nativa, observam-se maiores conteúdos de estruturas associáveis a resíduos vegetais (celulose/celulose oxidada, lignina e alquila de cadeia longa, tanto cristalina como amorfa). A PC2 separou, ainda, SAR 1.5 de SAR 1.6 devido a diferenças quantitativas de estruturas alquila e arila nas duas amostras (Figura 17). Apesar de pertencerem ao mesmo grupo de amostras, SAN 1.1HF e SAN 1.2HF permanecem separadas das demais, provavelmente por apresentarem um maior conteúdo de estruturas derivadas de resíduos vegetais (carregamentos negativos para sinais típicos de celulose e lignina) e ácidos graxos (carregamentos negativos para grupos alquilas e carboxilas alifáticos).

Utilizando-se os dados das análises de RMN de <sup>13</sup>C e RPE, foi feita uma análise heteroespectral, correlacionando os dados das duas técnicas (2D) (Figura 19).



**Figura 16.** Espectros de ressonância magnético-nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$  das amostras de solos de área nativa (SAN), em diferentes profundidades, tratadas com solução 10% de ácido fluorídrico (HF).

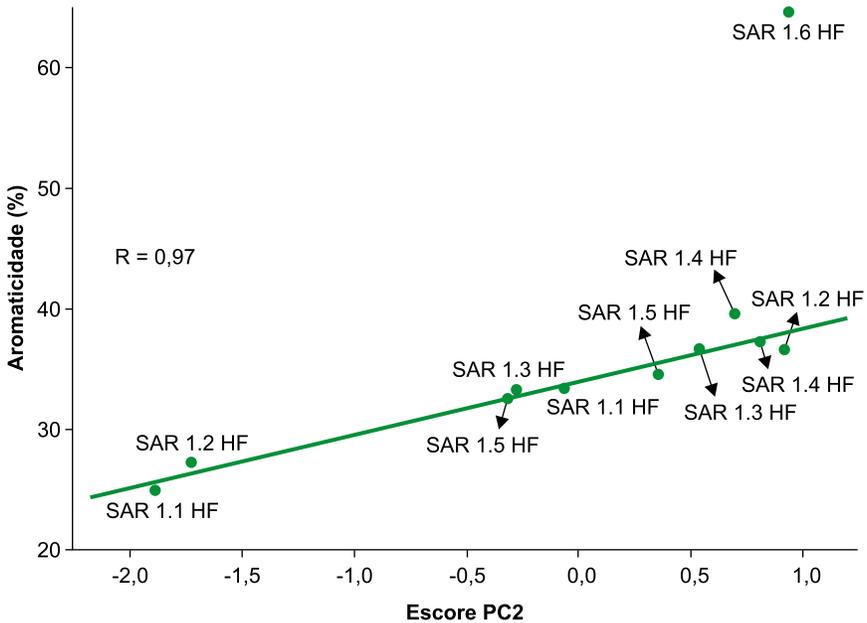
As manchas escuras indicam grandes correlações dos grupos carboxílatos (172 ppm) e O-alkilas (70 ppm) de RMN com os sinais de RPE de Mn(II) (350 mT), e de Fe(III) em domínios concentrados ( $g \sim 2$ ) (275 mT) e, também, de Fe(III) em domínios diluídos ( $g = 4.3$ ) (170 mT). Diferentemente do que se dizia até então, esses íons metálicos, principalmente Fe(III), estão ligados a MOS através de ácidos alifáticos, similares ao ácidos urônicos (170 ppm, 100 ppm e 70 ppm), e não a ácidos aromáticos (170 ppm e 125 ppm) do tipo salicílico, conforme se dizia até então (SANTOS et al., 2013). Esse foi o primeiro achado importante do uso dessa metodologia espectral com dados das duas espectroscopias magnéticas, RMN de  $^{13}\text{C}$  e RPE.



**Figura 17.** Espectros de ressonância magnético-nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$  das amostras de solos de área recuperada (SAR), em diferentes profundidades, tratadas com solução 10% de ácido fluorídrico (HF).

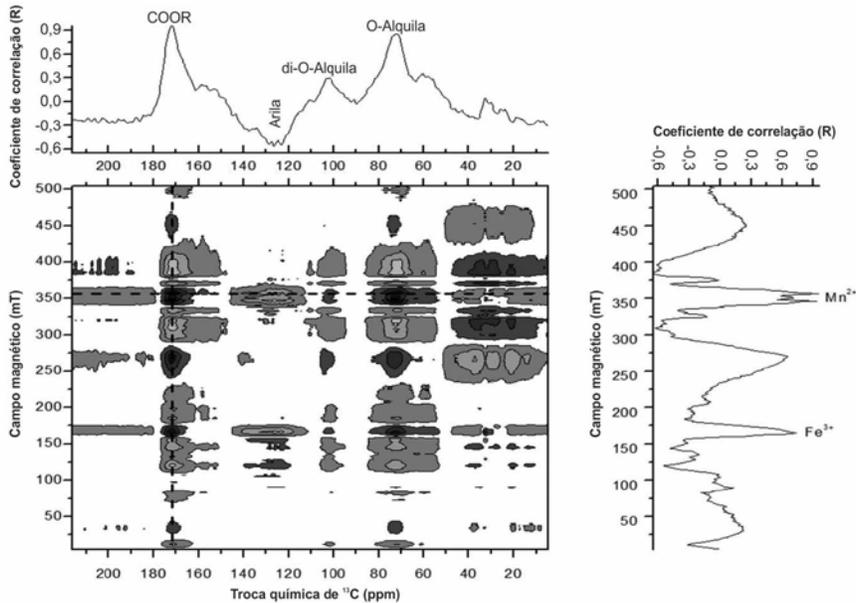
Os mesmos estudos foram feitos para as interações do íon vanadila ( $\text{VO}(\text{II})$ ), existente de forma residual nas amostras SAN e SAR estudadas, com a matéria orgânica dessas amostras (Figura 20). Do mesmo modo que para os íons  $\text{Mn}(\text{II})$  e  $\text{Fe}(\text{III})$ , as correlações ocorrem (manchas escuras) entre a região de ácidos carboxílicos de carboidratos em RMN (172 ppm, 100 ppm e 70 ppm) e as oito linhas do espectro perpendicular de RPE, em segunda derivada do espectro, dos íons vanadila,  $\text{VO}(\text{II})$ , ( $l = 7/2$ ), respectivamente.

Também foi feito o mesmo tipo de estudo para as amostras SAN e SAR, aqui comparadas, agora da correlação existente entre os sinais de radicais livres orgânicos (RLO) e as estruturas químicas das amostras (Figura 21).



**Figura 18.** Dispersão entre os escores da PC2 e a variável aromaticidade. PC = componentes principais; SAR = solos de área recuperada; HF = ácido fluorídrico.

Nos estudos por análises visuais dos espectros de RPE, um a um, verificou-se (Tabela 6) tendência para valores maiores do fator  $g$  para as amostras SAN, o que significava que, nessas amostras, o RLO estaria mais próximo de átomos de oxigênio das estruturas químicas do que no caso das amostras SAR. Nessas os valores do fator  $g$  tendiam a ser menores, e sugeriam que os RLO estariam mais próximos de átomos de carbono. Os estudos de correlação 2D entre as espectroscopias de RMN e RPE (Figura 21) agora esclarecem mais o que ocorre. Conforme dito para o caso dos íons metálicos (Figuras 19 e 20), as manchas escuras mostram correlações entre os RLO (RPE) e grupos das estruturas químicas ( $^{13}\text{C}$  RMN). Agora fica clara a existência de dois tipos de RLO. O fator  $g = 2,0022$ , ( $g < g_e$ ), de RPE, em que  $g_e = 2,0023$ , é o fator  $g$  do elétron livre, indica que o RLO encontra-se próximo a átomos de carbono. As amostras SAR apresentaram maior concentração de RLO e fatores  $g$  com tendência para valores menores.

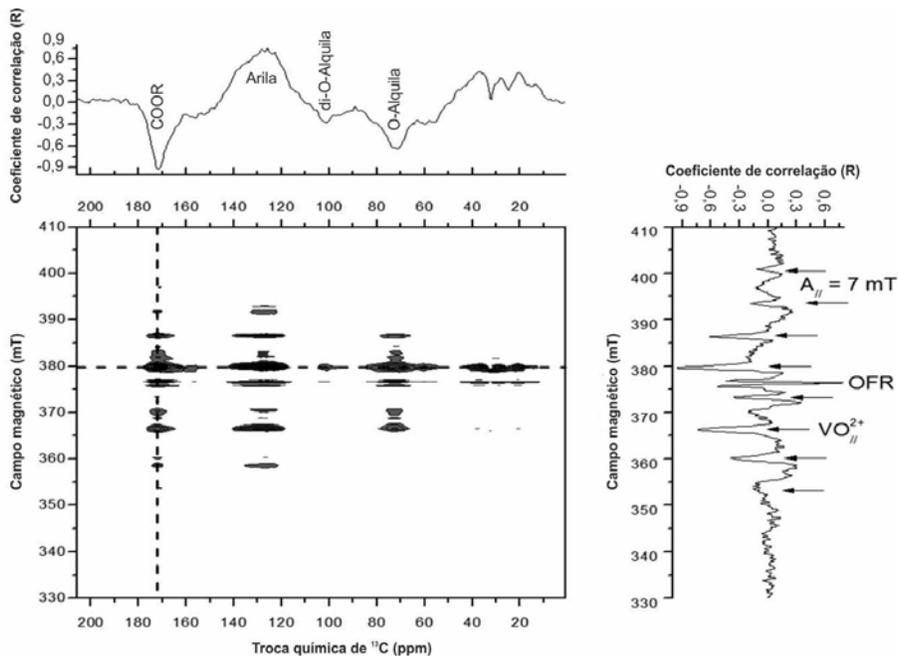


**Figura 19.** Resultado da análise heteroespectral 2D para  $^{13}\text{C}$  RMN (0 a 215 ppm) e RPE (0 a 500 mT), conforme o modo de segunda derivada, das amostras estudadas. RMN = ressonância magnético-nuclear; RPE = ressonância paramagnético-nuclear.

Isso sugere que essas amostras são mais estáveis e resistentes à degradação física, química ou biológica. O outro tipo de RLO, com fator  $g = 2,0042$  ( $g > g_e$ ), sugerindo que os spins eletrônicos estão próximos a átomos de oxigênio de estruturas alifáticas. Esse material, representado pelas amostras SAN, é mais lábil e sujeito a degradações no meio ambiente.

## Considerações finais

Em função dos resultados das técnicas aplicadas neste estudo, observa-se que os solos SAN e SAR, considerando-se as amostras até 75 cm de profundidade, são semelhantes, mas, não iguais. Considerando-se as técnicas de caracterização aplicadas neste trabalho, as amostras SAR 1.5 e, principalmente, SAR 1.6 demonstraram comportamento diferente em relação às

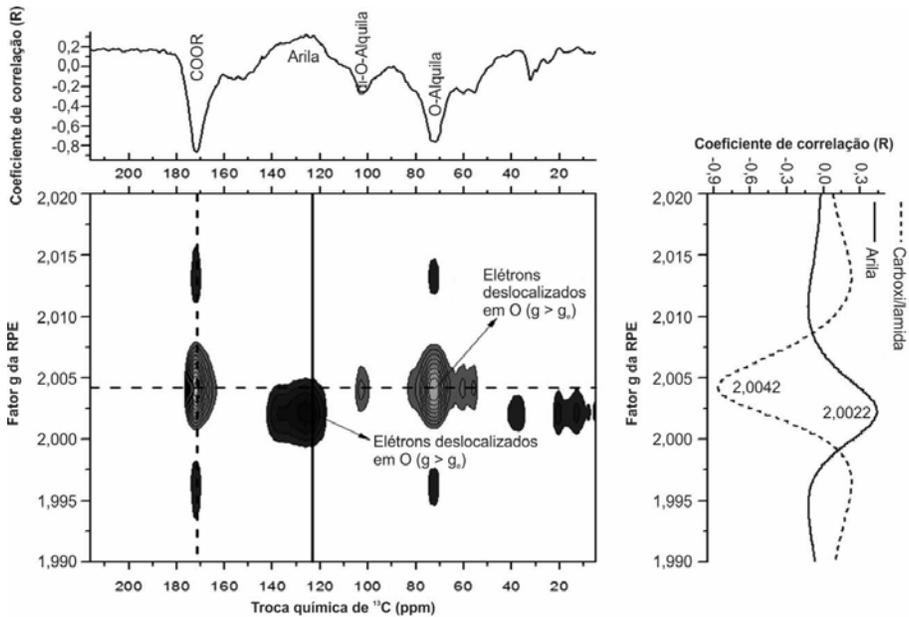


**Figura 20.** Resultado da análise heteroespectral 2D para  $^{13}\text{C}$  RMN (0 a 205 ppm) e RPE (330 mT a 410 mT),  $\Delta B = 80 \text{ mT}$ ,  $g \sim 2$ , conforme o modo de segunda derivada, das amostras estudadas. RMN = ressonância magnético-nuclear; RPE = ressonância paramagnético-eletrônica.

demais amostras de solos, tanto de área nativa como de área recuperada após mineração nas demais profundidades.

A amostra SAR 1.6, a qual é composta principalmente pelo xisto retornado, que é utilizado na recomposição do perfil do solo mais profundo, é a amostra na qual são observadas as maiores diferenças comparativamente às demais, tanto de área nativa como recuperada.

Por meio da análise das amostras de solos SAR 1.5 e SAR 1.6, tratadas com solução aquosa de HF a 10%, por DRUV-Vis, RPE e RMN, ficou evidente a influência da presença do xisto retornado nessas amostras. Através dos espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN dessas amostras, após o tratamento com HF, observa-se



**Figura 21.** Resultado da análise heteroespectral 2D para  $^{13}\text{C}$  RMN e RPE na região NLO,  $\Delta B = 5$  mT,  $g \sim 2$ , das amostras estudadas. RMN = ressonância magnético-nuclear; RPE = ressonância paramagnético-eletrônica.

predominância dos sinais de grupos aromáticos e alquílicos, indicando forte contribuição da matéria orgânica fóssil, presente no xisto retortado.

A recomposição do relevo com a utilização do xisto retortado e calxisto se mostrou eficiente como forma de utilização dos subprodutos da industrialização do xisto.

Os estudos de correlação heteroespectral 2D entre as espectroscopias de  $^{13}\text{C}$  RMN e RPE revelaram que os íons metálicos VO(II), Mn(II) e Fe(III) residuais estão ligados a grupos oxigenados de estruturas de carboidratos, tipo ácidos urônicos, e não de ácidos aromáticos, conforme se dizia até então. Por meio desses estudos, mostrou-se claramente a existência de dois tipos de RLO, uns mais estáveis (amostras SAR) próximos a átomos de carbono de

estruturas aromáticas, e outros menos estáveis (amostras SAN) próximos a átomos de oxigênio de estruturas alifáticas.

## Referências

- CECONI, D. E.; LOVATO, T.; ELTZ, F. L. F.; POLETO, I. Da degradação à recuperação do solo: mineração de carvão na depressão central do RS. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE MANEJO E CONSERVAÇÃO DO SOLO E DA ÁGUA, 16., 2006, Aracaju. **Novos desafios do carbono no manejo conservacionista**: resumos e palestras. Aracaju: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006. 1 CD-ROM.
- CHAVES, L. H. G.; VASCONCELOS, A. C. F. Alterações de atributos químicos do solo e do crescimento de plantas de milho pela aplicação de xisto. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 1, p. 84-88, 2006.
- COSTA-NETO, C.; NAKAYAMA, H. T.; SCOFIELD, A. L.; ALENCASTRO, R. B. Perfil de distribuição de elementos químicos e de minerais ao longo de uma coluna estratigráfica da Formação Irati. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 49, n. 1, p. 127-138, 1977.
- DENAIX, L.; OORT, F. van; PERNES, M.; JONGMANS, A. G. Transmission X-Ray diffraction of undisturbed soil microfabrics obtained by microdrilling in thin sections. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, n. 5, p. 637-646, 1999.
- DICK, D. P.; GONÇALVES, C. N.; DALMOLIN, R. S. D.; KNICKER, H.; KLAMT, E.; KÖGEL-KNABNER, I.; SIMÕES, M. L.; MARTIN-NETO, L. Characteristics of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. **Geoderma**, v. 124, n. 3-4, p. 319-333, Feb. 2005. DOI: 10.1016/j.geoderma.2004.05.008.
- DICK, D. P.; KNICKER, H.; ÁVILA, L. G.; INDA JUNIOR, A. V.; GIASSON, E.; BISSANI, C. A. Organic matter in constructed soils from a coal mining area in southern Brazil. **Organic Geochemistry**, v. 37, n. 11, p. 1537-1545, Nov. 2006. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2006.06.017.
- FARMER, V. C. **The infrared spectra of minerals**. London: Mineralogical Society, 1974.
- FIGUEIREDO, M. do A.; FABRIS, J. D.; VARAJÃO, A. F. D. C.; COUCEIRO, P. R. da C.; LOUTFI, I. S.; AZEVEDO, I. de S.; GARG, V. K. Óxidos de ferro de solos formados sobre gnaiss do Complexo Bação, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 41, n. 2, p. 313-321, fev. 2006. DOI: 10.1590/S0100-204X2006000200017.
- FUKAMACHI, C. R. B.; WYPYCH, F.; MANGRICH, A. S. Use of Fe<sup>3+</sup> ion probe to study the stability of urea-intercalated kaolinite by electron paramagnetic resonance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 313, n. 2, p. 537-541, Sept. 2007. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.04.078.
- GONÇALVES, C. N.; DALMOLIN, R. S. D.; DICK, D. P.; KNICKER, H.; KLAMT, E.; KÖGEL-KNABER, I. The effect of 10% HF treatment on the resolution of CPMAS <sup>13</sup>C NMR spectra and on the

quality of organic matter in Ferralsols. **Geoderma**, v. 116, n. 3-4, p. 373-392, Oct. 2003. DOI: 10.1016/S0016-7061(03)00119-8.

GUIMARÃES, E.; MANGRICH, A. S.; MACHADO, V. G.; TRAGHETTA, D. G.; LOBO, M. A. Criterious preparation and characterization of earthworm-composts in view of animal waste recycling. Part II. A synergistic utilization of EPR and <sup>1</sup>H NMR spectroscopies on the characterization of humic acids from vermicomposts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 12, n. 6, p. 734-741, Nov./Dec. 2001. DOI: 10.1590/S0103-50532001000600008.

HABERHAUER, G.; GERZABEK, M. H. Drift and transmission FT-IR spectroscopy of forest soils: an approach to determine decomposition processes of forest litter. **Vibrational Spectroscopy**, v. 19, n. 2, p. 413-417, Apr. 1999. DOI: 10.1016/S0924-2031(98)00046-0.

JORDÃO, C. P.; ALVES, N. M.; PEREIRA, J. L.; BELLATO, C. R.; ALVAREZ V., A. H. Adsorção de íons Cu<sup>2+</sup> em latossolo vermelho-amarelo húmico. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 5-11, jan./fev. 2001. DOI: 10.1590/S0100-40422000000100002.

LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems – a review. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, v. 11, n. 1, p. 403-427, 2006. DOI: 10.1007/s11027-005-9006-5.

LOMBARDI, K. C.; MANGRICH, A. S.; WYPYCH, F.; RODRIGUES-FILHO, U. P.; GUIMARÃES, J. L.; SCHREINER, W. H. Sequestered carbon on clay mineral probed by electron paramagnetic resonance and X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 295, n. 1, p. 135-140, Sept. 2006. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.08.015.

MANGRICH, A. S. **Caracterização de complexos de substâncias húmicas com VO<sub>2</sub><sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>**. 1983. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MANGRICH, A. S. **Ressonância paramagnética eletrônica no estudo da interação de íons metálicos com ligantes macromoleculares do ambiente**. 1993. Tese apresentada para concurso de Professor Titular, Curitiba.

MANHÃES, R. S. T.; AULER, L. T.; STHEL, M. S.; ALEXANDRE, J.; MASSUNAGA, M. S. O.; CARRIÓ, J. G.; SANTOS, D. R. dos; SILVA, E. C. da; GARCIA-QUIROZ, A.; VARGAS, H. Soil characterisation using X-ray diffraction, photoacoustic spectroscopy and electron paramagnetic resonance. **Applied Clay Science**, v. 21, n. 5-6, p. 303-311, Aug. 2002. DOI: 10.1016/S0169-1317(02)00092-3.

NARIMOTO, K. M. **Técnicas espectroscópicas aplicadas à análise da matéria orgânica do solo em pomares de citros sob adição de lodo de esgoto**. 2006. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

NAYAK, P. S.; SINGH, B. K. Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR. **Bulletin of Materials Science**, v. 30, n. 3, p. 235-238, June 2007. DOI: 10.1007/s12034-007-0042-5.

NOVOTNY, E. H.; AZEVEDO, E. de; BONAGAMBA, T. J.; CUNHA, T. J. F.; MADARI, B. E.; BENITES, V. de M.; HAYES, M. H. B. Studies of the compositions of humic acids from amazonian dark earth soils. **Environmental, Science and Technology**, v. 41, n. 2, p. 400-405, 2007. DOI: 10.1021/es060941x.

NOVOTNY, E. H.; KNICKER, H.; COLNAGO, L. A.; MARTIN-NETO, L. Effect of residual vanadyl on the spectroscopic analysis of humic acids. **Organic Geochemistry**, v. 37, n. 11, p. 1562-1572, Nov. 2006.

NOVOTNY, E. H.; MARTIN-NETO, L. Effects of humidity and metal ions on the free radicals analysis of peat humus. **Geoderma**, v. 106, n. 3-4, p. 305-317, Apr. 2002. DOI: 10.1016/S0016-7061(01)00130-6.

OLENDZKI, R. N. **Caracterização das interações de substâncias húmicas com a matéria orgânica em solos de cultivo de arroz irrigado**: contribuição à aquisição de dados essenciais para a avaliação global do seqüestro de carbono no solo. 2006. 134 f. Tese (Doutorado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

OLIVEIRA, L. A. de. Caracterização dos Latossolos da Chapada de Araguari: minerais argilosos, granulometria e evolução. **Caminhos da Geografia – Revista On Line**, v. 3, n. 7, p. 20-37, fev. 2003.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 5, n. 22, p. 3533, 1963.

PETROBRAS-SIX. **Relatório Interno**. [Rio de Janeiro], 2006.

PIETRZYKOWSKI, M.; KRZAKLEWSKI, W. An assessment of energy efficiency in reclamation to forest. **Ecological Engineering**, v. 30, n. 4, p. 341-348, Aug. 2007. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2007.04.003.

PROJETO XISTO AGRÍCOLA. **Relatório interno**. [Pelotas: Embrapa clima Temperado: Petrobrás], 2005.

ROVIRA, P.; RAMÓN VALLEJO, V. Labile, recalcitrant, and inert organic matter in Mediterranean forest soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 39, n. 1, p. 202-215, Jan. 2007. DOI: 10.1016/j.soilbio.2006.07.021.

RUIVO, M. de L. P.; DE BARROS, N. F.; SCHAEFER, C. E. G. R. Relações da biomassa microbiana do solo com características químicas de frações orgânicas e minerais do solo após exploração mineral na Amazônia Oriental. **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi – Ciências Naturais**, v. 1, n. 2, p. 121-131, ago. 2006.

RUMPEL, C.; JANIK, L. J.; SKJEMSTAD, J. O.; KÖGEL-KNABNER, I. Quantification of carbon derived from lignite in soils using mid-infrared spectroscopy and partial least squares. **Organic Geochemistry**, v. 32, n. 6, p. 831-839, June 2001. DOI: 10.1016/S0146-6380(01)00029-8.

- RUSSELL, J. D.; FRASER, A. R. Infrared methods. In: WILSON, M. J. (Ed.). **Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods**. London: Chapman & Hall, 1994. p. 18-61. DOI: 10.1007/978-94-011-0727-3.
- SANTOS, J. V. dos; MANGRICH, A. S.; PEREIRA, B. F.; PILLON, C. N.; NOVOTNY, E. H.; BONAGAMBA, T. J.; ABBT-BRAUN, G.; FRIMMEL, F. H. <sup>13</sup>C NMR and EPR spectroscopic evaluation of oil shale mined soil recuperation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 2, p. 320-326, 2013. DOI: 10.5935/0103-5053.20130041.
- SANTOS, L. M. dos. **Dinâmica da matéria orgânica e destino de metais pesados em dois solos submetidos à adição de lodo de esgoto**. 2006. 129 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- SEGNINI, A.; SANTOS, L. M. dos; SILVA, W. T. L. da; MARTIN-NETO, L.; BORATO, C. E.; MELO, W. J. de; BOLONHEZI, D. Estudo comparativo de métodos para a determinação da concentração de carbono em solos com altos teores de Fe (Latossolos). **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 94-97, 2008. DOI: 10.1590/S0100-40422008000100020.
- SENESI, N. Application of Electron Spin Resonance (ESR) spectroscopy in soil chemistry. **Advances in Soil Science**, v. 14, p. 77-130, 1990.
- SHERMAN, D. M.; WAITE, T. D. Electronic spectra of Fe<sup>3+</sup> oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. **American Mineralogist**, v. 70, p. 1262-1269, 1985.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7th ed. Hoboken: J. Wiley, 2005.
- SKALSKI JUNIOR, J. O processo da Petrobras na recuperação das áreas mineradas para exploração do xisto em São Mateus do Sul, PR. In: ALBA, J.M.F. (Ed.). **Recuperação de áreas mineradas**. 2. ed. rev. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2010. p. 257-280.
- SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2003.
- TESSARO, L. C. **Preparação de fertilizante potássico de liberação lenta a partir de rejeitos de xisto**. 1998. 78 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- VISCARRA ROSSEL, R. A.; WALVOORT, D. J. J.; MCBRATNEY, A. B.; JANIK, L. J.; SKJEMSTAD, J. O. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma**, v. 131, n. 1-2, p. 59-75, Mar. 2006. DOI: 10.1016/j.geoderma.2005.03.007.