



APLICAÇÃO DO MODELAMENTO EXPERIMENTAL (MINTEQA2) AO ESTUDO DA QUÍMICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS SOB INFLUÊNCIA DE DEPÓSITOS DE REJEITOS DE CARVÃO E CINZAS NO MUNICÍPIO DE CHARQUEADAS – RS

L.S. Ortiz; M.F.C.C. Alves; R.B. Binotto; E.C. Teixeira

Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luís Roessler – FEPAM, Rua Carlos Chagas, 55/707, CEP 90030-020, Porto Alegre, RS

Recebido em 10/99, para publicação em 09/2000

ABSTRACT

The groundwater quality in areas under influence of coal mining wastes and ashes deposits was investigated in this study, based on chemical and physical parameters determination. Five piezometers were installed and monitored during one hydrologic year in Charqueadas county, Rio Grande do Sul State. Wells located within the area of coal wastes disposal or in the vicinity, revealed groundwater contamination in different grades, through pH, sulfate, Fe^{2+} and dissolved trace-metals concentration, indicating a small contamination plume. The single well, placed within the ashes disposal area, has not demonstrated relevant variations in the water quality by comparing to the background point of the study region, which suggests the lower risk of this material to the contamination of local water resources. The geochemical speciation modeling (MINTEQA2) was applied to calculate the equilibrium composition of the aqueous phase and the saturation indexes to the possible solids precipitated, in order to understand the influence of speciation processes to geochemical mobility of trace-metals in groundwaters.

RESUMO

A qualidade das águas subterrâneas em áreas que sofrem influência da lixiviação de depósitos de rejeitos de carvão e cinzas, a partir da determinação de parâmetros químicos e físicos, foi investigada neste estudo. Foram instalados e monitorados, por um ano hidrológico, cinco piezômetros, no município de Charqueadas. Os poços, localizados sob a área de deposição dos rejeitos de carvão ou nas suas proximidades, revelaram, em diferentes graus, a contaminação das águas subterrâneas, através dos parâmetros pH, sulfato, Fe^{2+} e elementos traço dissolvidos, caracterizando uma pequena pluma de contaminação. O ponto localizado sob a área de disposição de cinzas não mostrou variações relevantes de qualidade das águas em relação ao ponto controle da região, sugerindo o menor risco associado a este tipo de rejeito para a contaminação dos recursos hídricos locais. O modelo de especiação geoquímica MINTEQA2 foi utilizado para calcular a composição de equilíbrio da fase aquosa e os índices de saturação para os possíveis sólidos precipitados, visando o entendimento de influência da especiação dos elementos traço sobre sua mobilidade geoquímica nas águas subterrâneas.

INTRODUÇÃO

O aumento das concentrações de elementos traço dissolvidos nos mananciais subterrâneos é um dos principais efeitos da contaminação associada aos resíduos das atividades do processamento do carvão, uma vez que seu elevado potencial tóxico compromete os usos da água.

A forma de ocorrência dos elementos traço, sejam associados aos sólidos ou à solução, é determinante para o conhecimento de sua mobilidade e sua toxicidade no meio considerado (Fish, 1993). O transporte destes poluentes pode ser facilitado pela sua associação com partículas coloidais, extremamente móveis no meio, ou pela formação de complexos (orgânicos ou inorgânicos), que podem ser mais ou menos sorvidos pelas fases sólidas em relação às espécies iônicas livres. Já, os mecanismos de retenção incluem processos de adsorção e precipitação, dependentes da composição da água, das condições de Eh e pH, da área superficial e da capacidade de troca de cátions das fases minerais presentes no solo (McLean & Bledsoe, 1992).

A especiação dos elementos traço e maiores, nas águas subterrâneas, dificilmente medida, é governada por uma série de processos interrelacionados, que incluem complexação orgânica e/ou inorgânica, reações de oxidação/redução, precipitação/dissolução e adsorção/dessorção (Drever, 1997). Salienta-se, entretanto, que o conteúdo de matéria orgânica (MO) dos solos, assim como sua importância como agente complexante ou sorvente, decresce com a profundidade, quando os constituintes minerais, como os argilominerais, óxidos e hidróxidos, e car-

bonatos, tornam-se as principais superfícies de adsorção (McLean & Bledsoe, 1992).

Conforme Walter *et al.* (1994), é essencial que se incluam as reações químicas no estudo do transporte de contaminantes nas águas subterrâneas. A maioria dos estudos do comportamento químico dos metais são realizados sob condições de equilíbrio, que podem ser também modeladas através de códigos computacionais. Os dados ou simulações de equilíbrio indicam quais as reações são mais facilmente esperadas sob as condições determinadas, podendo ser aplicados para estimar a especiação dos elementos traço na fase aquosa.

Diversos autores (Gang & Langmuir, 1974; Schubert, 1979; Szczepanska & Twardowska, 1987; Twardowska *et al.*, 1990; Bell *et al.*, 1992) estudaram os efeitos da drenagem ácida proveniente das atividades carboníferas e/ou dos rejeitos produzidos sobre a qualidade das águas superficiais e subterrâneas e observaram, de modo geral, um aumento nas concentrações de sólidos totais dissolvidos, sulfato, cloreto, ferro e outros metais. As concentrações dos elementos traço apresentaram, especialmente, níveis mais elevados nas águas subterrâneas em relação às águas superficiais.

No Rio Grande do Sul e em Santa Catarina, têm sido observados problemas ambientais decorrentes da disposição inadequada de rejeitos de carvão e cinzas, acarretando acidificação e lixiviação de elementos traço para os cursos d'água (IPH 1978; Machado *et al.*, 1984; Martins & Zanella, 1987; Fiedler & Solari, 1988; Teixeira *et al.*, 1996) e alteração da qualidade dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos (Vec-

chio *et al.*, 1996; Andreatza, 1997; Binotto *et al.*, 1997; Binotto *et al.*, 2000).

Na região de Charqueadas (RS), estes resíduos encontram-se dispostos dentro do perímetro urbano e localizados na porção terminal da bacia hidrográfica do rio Jacuí, uma região plana e baixa com nível de água raso (próximo a superfície). Este quadro configura uma situação ambiental bastante complexa, favorecendo a contaminação dos mananciais subterrâneos e superficiais. O problema é intensificado à medida que tais recursos hídricos são largamente utilizados para o abastecimento público.

O objetivo do presente estudo é avaliar a química das águas subterrâneas sob influência de um depósito de rejeitos de carvão e cinzas no município de Charqueadas, com ênfase na concentração e forma de ocorrência dos elementos traço Pb, Zn, Cr, Cu, Cd, Ni, Mn e Al em solução. Os dados de concentração dos elementos maiores e traço, analisados na água subterrânea, foram utilizados para calcular a composição de equilíbrio da fase aquosa, as formas específicas de cada elemento e o índice de saturação para os possíveis sólidos precipitados, através do modelo de especiação geoquímica, MINTEQA2 (Allison *et al.*, 1990).

ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo compreende o município de Charqueadas, localizado na região do Baixo Jacuí, a 70 Km de Porto Alegre, inserida na região geomorfológica da Depressão Central Gaúcha (Fig. 1).

Esta região apresenta clima subtropical úmido, com temperaturas médias entre 3 e 18 °C,

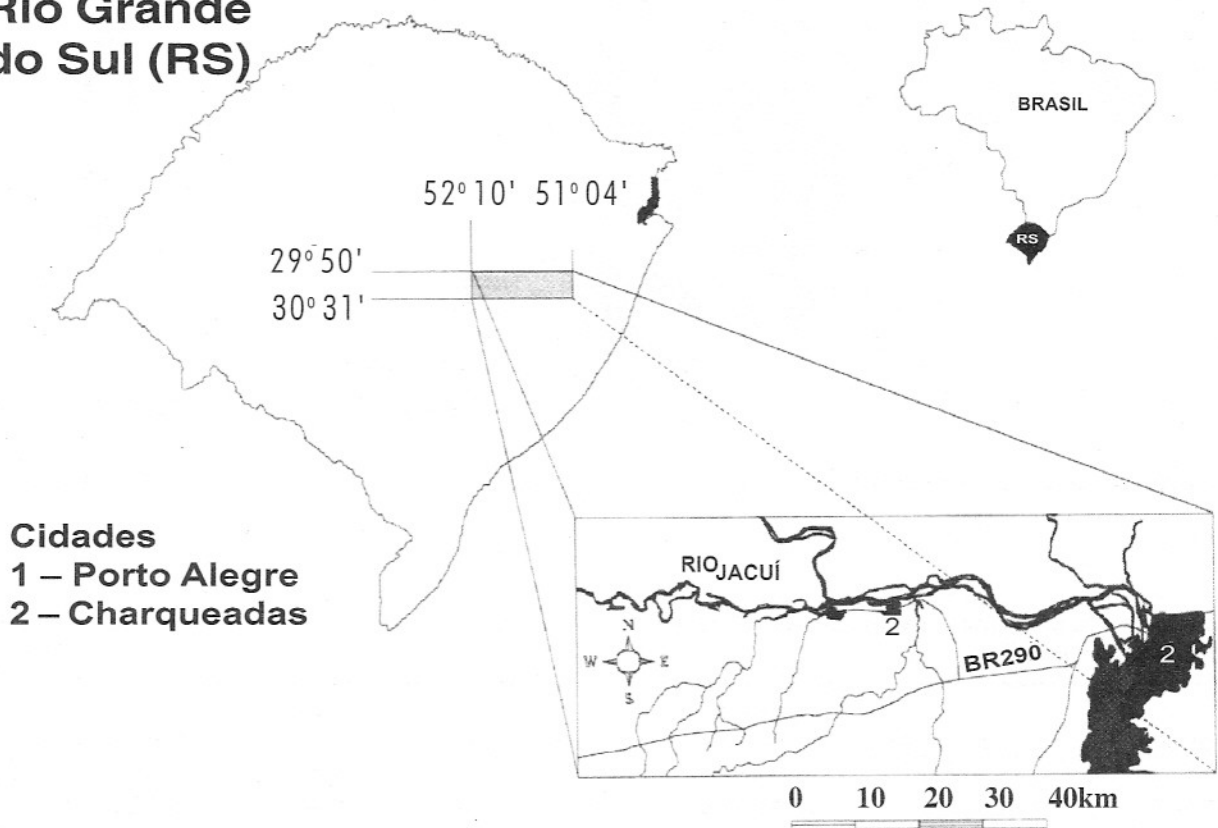
no mês mais frio, e superiores a 22°C, no verão. A precipitação é bem distribuída durante o ano, com totais superiores a 1200 mm, e médias mensais

superiores a 130 mm nos meses de abril a outubro (Andreazza, 1997).

A principal atividade econômica neste município é a mine-

ração de carvão, utilizado principalmente na geração de energia termoelétrica. Esta atividade teve início no final do século XIX, a partir da exploração

Rio Grande do Sul (RS)



Cidades
1 – Porto Alegre
2 – Charqueadas

Figura 1 – Localização da área de estudo – município de Charqueadas – Rio Grande do Sul – Brasil.

do carvão na mina de Arroio dos Ratos, o qual era armazenado e distribuído em Charqueadas, às margens do Rio Jacuí. Na segunda metade do século X, iniciou-se a exploração de carvão em minas subterrâneas e a céu aberto, pela Companhia de Pesquisa e Lavra Mineral (COPELMI) e Companhia de Recursos Minerais (CRM), a construção das Usinas Termoelétricas de Charqueadas (TERMOCHAR) e de São Jerônimo (UTSJ) e da Siderúrgica Aços Finos Piratini (AFP). Atualmente, existem cerca de vinte e quatro depósitos de rejeitos de carvão e cin-

zas, sendo a maioria depositada de forma inadequada nos municípios de Charqueadas e São Jerônimo (Binotto *et al.*, 1999; Teixeira *et al.*, 1999).

As áreas de disposição de rejeitos de carvão e cinzas no município de Charqueadas são apresentadas na Figura 2. O depósito CH-20, cuja área de influência para a contaminação das águas subterrâneas foi foco deste estudo, tem suas principais características apresentadas na Tabela 1.

O depósito CH-20, de propriedade da COPELMI, situa-se na localidade conhecida

como Capão da Roça e constitui a maior área utilizada como depósito de rejeitos no município de Charqueadas (27 ha). O limite N do depósito é ocupado por um lago, mata nativa e capões florestados com eucaliptos associados a arbustos nativos esparsos, cuja área é considerada pela Legislação Municipal uma área de conservação. A porção NE é ocupada por depósitos de cinzas provenientes da TERMOCHAR e o restante, por rejeitos de carvão provenientes do lavador de Charqueadas, de propriedade da COPELMI.

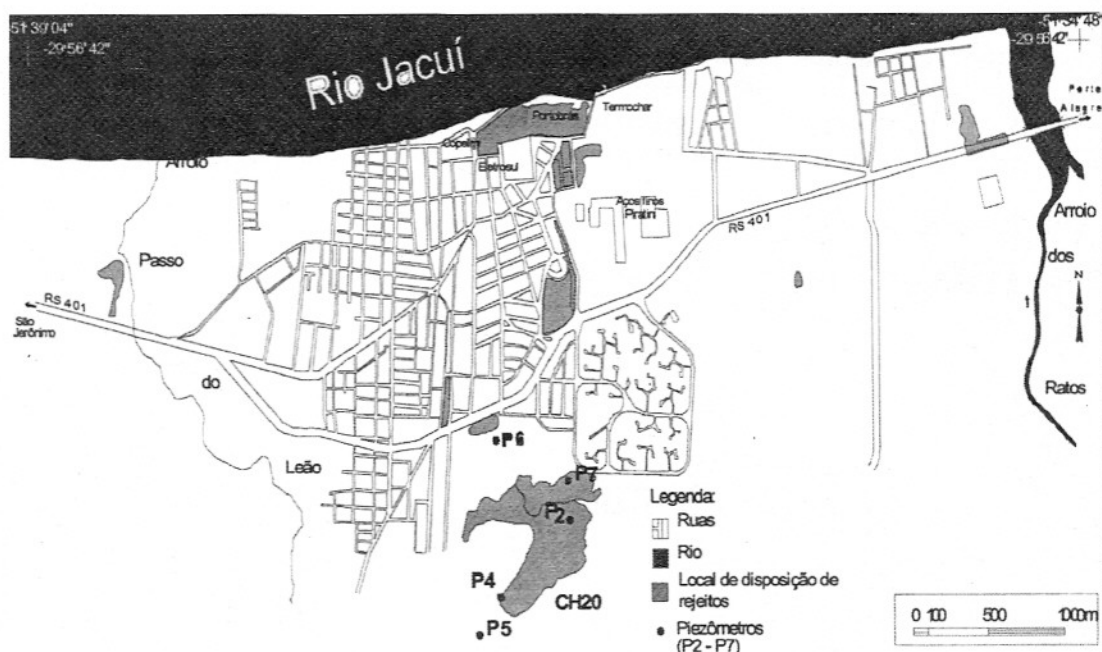


Figura 2 – Localização dos poços instalados no município de Charqueadas – Rio Grande do Sul – Brasil.

Tabela 1 – Características do depósito de rejeitos CH-20, localizado dentro do perímetro urbano do município de Charqueadas, RS.

Depósito	Constituição	Época (anos)	Área aprox. (m ²)	Espes. aprox. (m)	Procedência
CH-20 ¹	rejeito de carvão+ cinzas	1980-1989 ¹	270.332,00	2,00 a 4,00	COPELMI/ TERMOCHAR

¹Rohde, 1995

Este depósito (CH-20) situa-se em uma área topograficamente plana, com lençol freático muito próximo à superfície – área de banhado, assentada sobre sedimentos argilo-conglomeráticos fluviais e solo argiloso de caráter orgânico. O sentido de fluxo das águas subterrâneas é preferencialmente para SW, em direção ao arroio Passo do Leão (COPELMI, 1994).

Sobre a camada depositada e terraplenada de rejeitos de carvão, com espessura máxima de 4 m, não houve recobrimento da superfície exposta, apesar

das tentativas infrutíferas de revegetação na porção SE do depósito. Somente as áreas de disposição de cinzas, localizadas nas porções N e NE do depósito, foram revegetadas com eucalipto e vegetação natural (maricás, gramíneas, arbustos). Nos limites E e W, foram interceptadas valetas de proteção, que captam as águas de escoamento em direção à face sul, onde atingem a drenagem natural da região. Nos limites N e S do depósito, observam-se significativos danos à cobertura vegetal campestre nativa.

PARTE EXPERIMENTAL

A Figura 2 mostra a localização dos cinco poços instalados no município de Charqueadas, descritos na Tabela 2.

A instalação dos piezômetros seguiu uma sistemática de operações, conforme descrito em Binotto *et al.* (2000). O poço P6 foi considerado *background* da área de estudo, por estar localizado na região com nível potenciométrico mais elevado, em direção contrária à do fluxo das águas subterrâneas (para SW) na área do depósito.

Tabela 2 – Características principais dos locais onde foram instalados os piezômetros.

Poços	Coord Lat/Long	Perfil Litológico simplificado	Prof. dos piezômetros (m)	Nível da Água (m)	Nível Potencio- métrico (m)
P2	29°58'19,8" W 51°36'59,4" S	Rejeito de carvão + sedimentos agilo- arenosos	4,20	2,5	14,6
P4	29°58'41,4" W 51°37'21,6" S	Sedimentos argilo siltico-arenosos e arenosos com influência de rejeitos de carvão	3,30	1,5	13,0
P5	29°58'52,2" W 51°37'32,4" S	Sedimentos argilosos e arenosos com influência de rejeitos de carvão	2,95	1,5	12,1
P6	29°58'04,8" W 51°37'19,2" S	Sedimentos argilosos e siltico-argilosos – ponto branco	2,50	1,0	18,1
P7	29°58'09,0" W 51°36'55,8" S	Cinzas + sedimento argiloso e arenoso	3,67	1,9	15,1

As amostragens de águas subterrâneas foram realizadas mensalmente de abril/96 a maio/97, segundo as normas ISO/DP-5667 (ISO, 1990) e NBR-9898 (ABNT, 1987). Os parâmetros temperatura, pH, Eh, condutividade, alcalinidade, concentração de sulfato, sulfeto, nitrato, nitrito, cloreto e Fe²⁺ foram determinados conforme os procedimentos indicados no Standard Methods (APHA, 1992).

As amostras de água subterrânea para a determinação da concentração de metais foram submetidas à filtração em membrana de acetato de celulose 0,45µm e preservadas com HNO₃ suprapuro. Este procedimento, apesar de amplamente utilizado e operacionalmente vantajoso, tende a superestimar a concentração de íons dissolvidos, uma vez que parte dos

colóides, que variam de 0,01 a 1µm, não são retidos nas membranas de filtração, mesmo quando são considerados diâmetros de poro inferiores, como por exemplo, 0,2µm (Stum & Morgan, 1996).

Os elementos metálicos maiores (K, Ca, Na e Mg) e traço (Pb, Zn, Cu, Cr, Ni, Cd, Al e Mn) foram determinados por ICP-38S-EAS, acoplado um nebulizador ultra-sônico para análise de amostras com concentrações baixas. Os limites de detecção foram calculados para cada uma das campanhas analíticas e as concentrações abaixo do limite de detecção foram consideradas iguais aos valores limite dos métodos de análise.

Os dados correspondentes aos meses de agosto de 1996 e janeiro de 1997 foram utilizados para a modelagem geoquímica, que correspondem a uma

situação de alta taxa pluviométrica e uma situação de seca, respectivamente. O Programa MINTEQA2 (Allison *et al.*, 1990) foi aplicado com o objetivo de realizar, a partir dos parâmetros determinados, uma série de operações, a fim de:

- corrigir constantes de equilíbrio à temperatura das amostras;
- calcular a especiação (distribuição de espécies dissolvidas para cada elemento), resolvendo uma matriz de equações, com base na constante de estabilidade para cada complexo e em equações de conservação de massa para cada elemento;
- calcular o estado de saturação da solução em relação a todos os sólidos (elemento), fornecido pelo banco de dados das análises de água.

A difratometria de raios X foi utilizada como uma ferra-

menta complementar no reconhecimento dos principais minerais constituintes dos resíduos (4 amostras) e solos (2 amostras) estudados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 mostra a distribuição dos valores médios, mínimos e máximos dos parâmetros determinados em água subterrânea dos poços estudados para o período de abril/96 a maio/97. A Figura 3 apresenta variação temporal de alguns parâmetros estudados.

De forma genérica, o pH das águas subterrâneas foi ácido, na maior parte do período, para a maioria dos pontos estudados. Observa-se que os menores valores de pH correspondem aos poços localizados em áreas que sofreram influência mais significativa de rejeitos de carvão – P2 e P4.

Quanto aos valores de Eh, observou-se, de modo geral, o caráter redutor ou levemente oxidante dos poços amostrados, com baixas concentrações de íon ferroso. No ponto 2, apesar do Eh ter acusado condições oxidantes (entre 112 e 317 mV), foram observadas concentrações elevadas de íon ferroso, o que pode sugerir que a acidez extrema deste local (pH<4,0) estaria inibindo a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} . O ponto P4 apresentou, também, concentração elevada de Fe^{2+} , neste caso em concordância com o caráter mais redutor observado.

A Figura 3 mostra, através do gráfico de variação mensal do nível potenciométrico, que a sazonalidade não é bem definida na área de estudo, apresentando pouca variabilidade, com suave aumento do nível d'água, entre os meses de julho a de-

zembro de 1996, onde foram observadas as maiores taxas pluviométricas no período estudado.

Para os valores de condutividade, de concentrações de sulfato e de Fe^{2+} , foram observados que não ocorriam variações significativas entre os meses estudados e que estes parâmetros mostraram comportamento semelhante para o mesmo local, obedecendo uma tendência geral, quando comparados com o *background* da área – P6, de altas concentrações nos poços P2 e P4 e baixas nos poços P5 e P7, revelando, nitidamente, a influência das áreas contendo rejeitos de carvão sobre a contaminação destas águas. Os parâmetros condutividade e sulfato apresentaram boa correlação entre si (Fig. 3) e observou-se, no ponto 2, um leve incremento entre os meses mais chuvosos (agosto a dezembro de 1996), quando a eficiência de lixiviação dos rejeitos contendo sulfetos é mais significativo.

O sulfeto mostrou, de modo geral, baixas concentrações, cujos valores variaram de não detectados até máximo de 1,0 mg/L. Estes resultados sugerem que o enxofre, presente nas águas, esteja, predominantemente, sob forma de sulfatos. Da mesma forma, os parâmetros cloreto, nitrato e nitrito apresentaram concentrações baixas, evidenciando a pouca influência destes compostos na contaminação das águas subterrâneas por rejeitos de carvão e cinzas.

Os elementos maiores Ca, Mg, K e Na, assim como os elementos-traço, em especial Zn, Mn, Cr e Ni, apresentaram tendência à ocorrência das concentrações mais elevadas para os poços 2 e 4. Os elementos Cd, Cu e Pb, apesar das concentra-

ções mais elevadas no P2, não apresentaram variações relevantes entre os demais pontos estudados. A concentração destes elementos não apresentou qualquer tendência visível de comportamento sazonal, como exemplificam os gráficos de concentração de Ni e Zn, na Figura 3.

Em relação aos valores admissíveis de potabilidade de águas, estabelecidos pela OMS (CETESB, 1990), o P2 apresentou valores superiores para a maioria dos parâmetros estudados (sulfato, STD, Cd, Pb, Mn e Cr). O Fe e o Al encontraram-se acima dos limites aceitos em todos os poços monitorados, enquanto o Mn ultrapassou os padrões de potabilidade somente para o ponto P4, e o Pb para o P5. Tais resultados apontam a inadequação destas águas para o consumo humano, em resposta ao comprometimento dos recursos hídricos locais pelas fontes de contaminação, associadas à disposição inadequada dos rejeitos de carvão.

No ponto P2, concentrações elevadas de elementos-traço observadas podem ser explicadas pelo pH ácido, o que facilita a lixiviação dos metais das fases minerais, concentrando os dissolvidos na fase aquosa. Juntamente com estes elementos, a presença significativa de Fe^{2+} e de sulfato sugere a liberação dos contaminantes, através da ação do intemperismo sobre a pirita presente nos rejeitos.

Estes parâmetros indicaram a contaminação do P4, quando comparados aos valores obtidos no local considerado *background* (ponto P6), em resposta à proximidade do local de deposição dos rejeitos e de sua posição em relação à direção do fluxo da água subterrânea.

Tabela 3 – Valores médios, mínimos e máximos obtidos para os parâmetros analisados nas águas subterrâneas

Poços		P2	P4	P5	P6	P7
T	média	23,48	21,17	21,49	22,82	21,59
(°C)	(mín-máx)	(21,2 – 25,9)	(15,8 – 26,7)	(16,5 – 25,6)	(16,9 – 27,1)	(17,3 – 26,5)
Eh	média	+195	+81,1	-11	+194	+163
(mV)	(mín-máx)	(+112 – +295)	(-99 – +186)	(-223 – +226)	(-89 – +393)	(-18 – +261)
pH	média	4,0	5,0	6,0	5,3	5,7
	(mín-máx)	(3,8 – 5,5)	(3,8 – 6,9)	(5,6 – 7,2)	(4,6 – 7,2)	(4,3 – 7,3)
alcalinidade	média	0,00	22,01	23,15	5,57	21,65
(mg/L CaCO ₃)	(mín-máx)	(0,00 – 0,00)	(0,00 – 151)	(13,77 – 55,38)	(1,44 – 15,91)	(20,18 – 21,62)
condutividade	média	6103	1831	62,57	61,02	58,42
(μS/cm)	(mín-máx)	(4140 – 8480)	(822 – 2670)	(37,3 – 144)	(31,4 – 141)	(52,5 – 71,3)
mg/L						
S ²⁻	média	0,06	0,03	0,6	0,17	0,05
	(mín-máx)	(0,02 – 0,15)	(0,02 – 0,08)	(0,26 – 1,00)	(0,06 – 0,49)	(0,02 – 0,13)
Fe ²⁻	média	2216	93,2	5,0	1,2	0,5
	(mín-máx)	(1273 – 3096)	(32,1 – 383)	(2,3 – 9,3)	(0,5 – 3,2)	(0,1 – 1,2)
Fe ³⁻	média	0,25	4,65	0,80	0,41	0,06
	(mín-máx)	(0,00 – 1,00)	(0,67 – 17,70)	(0,00 – 4,74)	(0,00 – 2,42)	(0,00 – 2,42)
SO ₄ ²⁻	média	4508	1126	8,1	16	6,7
	(mín-máx)	(1520 – 6700)	(340 – 2020)	(4,9 – 28,0)	(4,9 – 34,0)	(4,9 – 17,7)
NO ₃ ⁻	média	0,47	0,46	1,11	1,02	0,64
	(mín-máx)	(0,40 – 0,50)	(0,40 – 0,49)	(0,70 – 1,50)	(0,60 – 1,80)	(0,40 – 1,10)
NO ₂ ⁻	média	0,40	0,37	0,66	0,39	0,23
	(mín-máx)	(0,16 – 0,69)	(0,10 – 0,66)	(0,24 – 1,15)	(0,22 – 0,55)	(0,03 – 0,34)
Cl ⁻	média	7,6	5,6	4,2	5,4	5,37
	(mín-máx)	(3,7 – 13,0)	(1,4 – 8,4)	(1,6 – 6,0)	(2,5 – 10,0)	(2,7 – 9,4)
Ca	média	361,9	258	3,1	3,3	1,4
	(mín-máx)	(250 – 461)	(104 – 438)	(1,2 – 10,1)	(0,95 – 7,3)	(0,8 – 5,6)

Tabela 3 – (conclusão)

Poços		P2	P4	P5	P6	P7
Mg	média	49,3	44,0	1,1	2,2	0,3
	(mín-máx)	(17,0 – 94,0)	(25,4 – 128)	(0,4 – 5,0)	(0,4 – 5,9)	(0,1 – 0,5)
Na	média	26,9	36,0	6,6	3,4	8,2
	(mín-máx)	(21,5 – 35,5)	(23,0 – 53,0)	(5,8 – 10,5)	(2,4 – 4,5)	(7,2 – 10,0)
K	média	9,9	15,1	2,2	0,8	3,7
	(mín-máx)	(8,5 – 11,9)	(9,7 – 26,5)	(1,0 – 5,6)	(0,3 – 1,7)	(3,2 – 4,3)
µg/L						
Al	média	261	8,9	0,45	1,23	0,05
	(mín-máx)	(120 – 357)	(2,6 – 22,3)	(0,13 – 1,26)	(0,11 – 7,45)	(0,01 – 0,13)
Cd	média	11,9	1,42	0,67	1,33	0,57
	(mín-máx)	(7,39 – 29,45)	(0,12 – 3,80)	(0,06 – 2,40)	(0,16 – 5,28)	(0,01 – 2,40)
Cu	média	13,16	2,04	7,11	3,36	1,74
	(mín-máx)	(1,33 – 31,6)	(0,22 – 3,72)	(0,19 – 24,95)	(0,19 – 24,7)	(0,19 – 5,06)
Pb	média	148,6	34,6	38,7	14,7	10,3
	(mín-máx)	(100 – 212)	(22,7 – 46,4)	(15,9 – 151)	(4,7 – 21,1)	(1,8 – 27,6)
Ni	média	306	91,5	2,8	4,2	0,9
	(mín-máx)	(172 -690)	(21,5 – 250)	(0,5 – 7,3)	(0,9 – 10,3)	(0,02 – 2,4)
Mn	média	4366	3430	294	102	20,1
	(mín-máx)	(2659 – 8382)	(1361 – 9467)	(26,9 – 1099)	(21,8 – 293)	(2,2 – 44,2)
Cr	média	39,84	5,08	0,55	0,79	0,39
	(mín-máx)	(20,75 – 81,7)	(1,15 – 21,25)	(0,04 – 1,30)	(0,15 – 3,16)	(0,10 – 1,11)
Zn	média	1362	1315	95,0	64,4	22,9
	mín-máx)	(618 – 2321)	(290 – 2290)	(22,9 – 255)	(23,3 – 168)	(3,6 – 66,8)

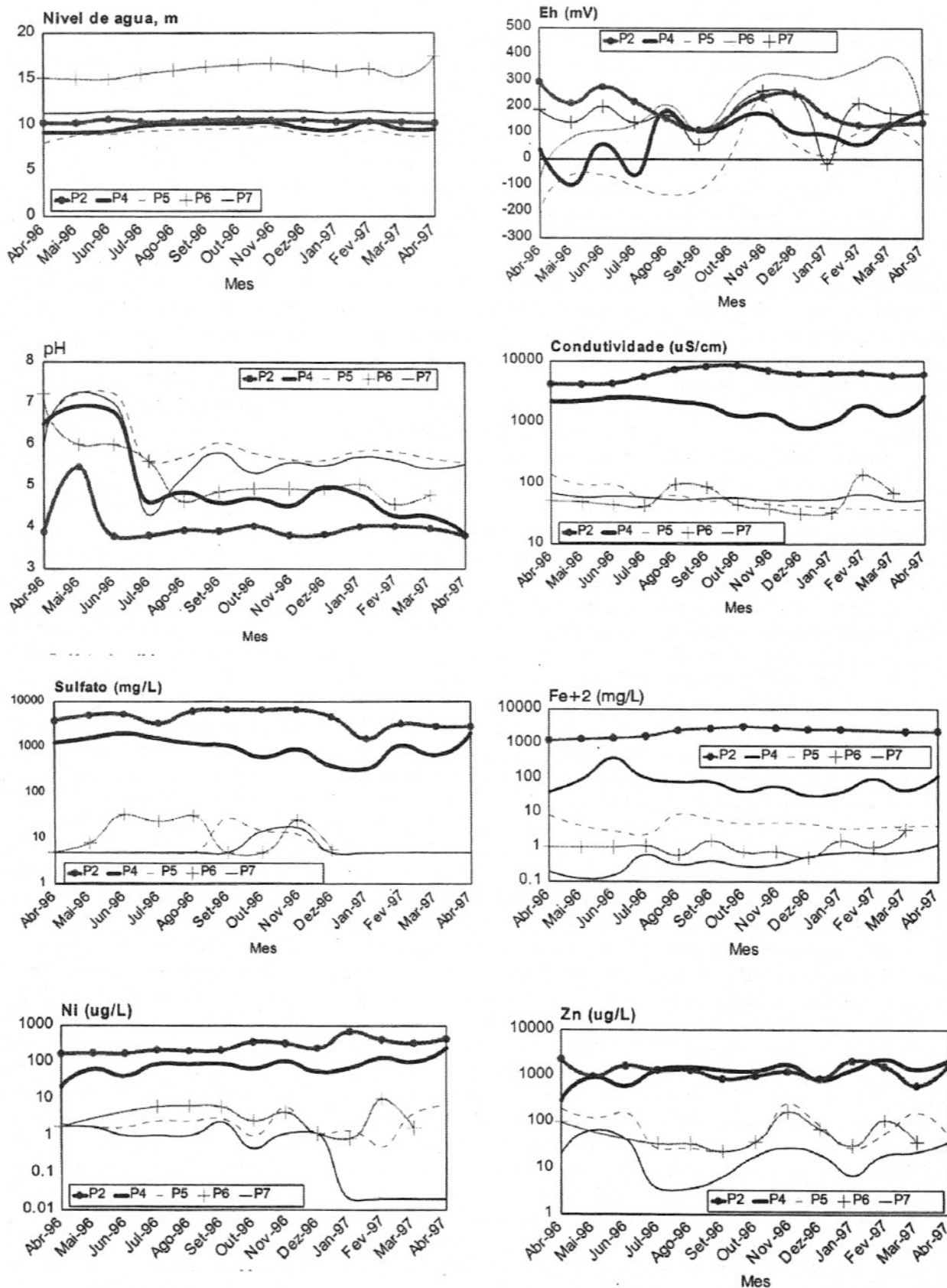


Figura 3 – Variação sazonal do nível d'água (NA) e dos parâmetros Eh, pH, condutividade e concentração de sulfato, ferro ferroso, Ni e Zn.

O P5, mais distante da área de rejeitos estudada, mas sob sua influência indireta, por localizar-se na direção do fluxo da água subterrânea, apresentou melhoria na qualidade das águas em relação aos pontos mais impactados (P2 e P4), aproximando-se das condições *background* observadas no ponto P6, caracterizando, assim, uma pequena pluma de contaminação. Este ponto apresentou valores aproximados, em relação ao *background*, para os parâmetros condutividade, pH, sulfato e concentração de metais, exceto Fe^{2+} , Mn e Zn.

Em estudo semelhante, Schubert (1979) observou, do mesmo modo, acidez e concentrações elevadas da maioria dos metais somente nas proximidades de uma pilha de rejeitos de carvão (distante até 60 m), enquanto os parâmetros medidos aproximaram-se aos níveis de referência da região com o aumento da distância da fonte de contaminação (menores que 200 m). Estes resultados sugerem a diluição potencial dos contaminantes ou sua baixa mobilidade no meio subterrâneo, possivelmente em decorrência dos processos de precipitação e adsorção e das reações ácido/base entre as águas ácidas, provenientes das áreas afetadas por depósitos de rejeitos, e as fases minerais presentes, atingindo progressivamente as condições naturais de pH e reduzindo a mobilidade destes elementos nas águas subterrâneas.

Em relação aos pontos P6 e P7, a maioria dos parâmetros de qualidade da água subterrânea avaliados apresentaram valores aproximados. Os valores de concentração dos elementos maiores e traço do P7 foram ligeiramente inferiores àqueles observados no P6, provavelmente em função dos maiores

valores de pH e alcalinidade, os quais indicam condições mais favoráveis à sorção destes elementos às fases sólidas e sua retirada da fase aquosa. Estes resultados indicam o menor potencial de contaminação das águas subterrâneas, em resposta à disposição inadequada de cinzas do processamento de carvão, em comparação aos depósitos de rejeitos da mineração e beneficiamento de carvão, confirmando a classificação deste resíduo realizada por Binotto *et al.* (1999).

Conforme McLean & Bledsoe (1992), a presença de espécies complexadas pode afetar significativamente a mobilidade dos elementos traço no ambiente, em relação aos íons livres, que comumente constituem, também, as formas mais biodisponíveis e tóxicas para os organismos.

Nas águas subterrâneas, os elementos traço formam complexos solúveis com ligantes inorgânicos, tais como SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- , NO_3^- e CO_3^{2-} , mais comumente em relação à formação de complexos inorgânicos, já que a MO é suprimida com a profundidade e à medida que a água se movimenta nos aquíferos (McLean & Bledsoe, 1992; Drever, 1997). Através da complexação, as espécies metálicas resultantes são afetadas em suas cargas, que, geralmente, são reduzidas, e mais dificilmente adsorvidas, na superfície dos sólidos, o que pode interferir na sua mobilidade.

Através da utilização do programa MINTEQA2, foram modeladas as principais formas de ocorrência dos elementos metálicos (Fe, Al, Cd, Cu, Pb, Ni, Mn, Zn e Cr) na fração dissolvida das águas subterrâneas na área de estudo, com base nos parâmetros analisados em dois meses amostrais, agosto/96 e

janeiro/97, característicos de situação de chuva e seca, respectivamente (Tabela 4), de modo a prever sua mobilidade e toxicidade potencial no aquífero considerado.

Conforme pode ser observado na Tabela 4, o modelamento da composição de equilíbrio da fase aquosa nos poços monitorados demonstrou que o Fe^{2+} tende a ocorrer, preferencialmente, na forma iônica. O Fe^{2+} forma complexos com SO_4^{2-} somente nos pontos P2 e P4, mais impactados, em resposta à disposição dos rejeitos de carvão, onde as concentrações deste ânion são, de fato, elevadas, especialmente em períodos de mais intensa precipitação pluviométrica (agosto/96).

O Fe^{3+} tende a ocorrer em associação com o íon hidroxila, porém, nos pontos P2 e P4, pode ocorrer também na forma iônica ou formar complexos com SO_4^{2-} .

O potencial hidrogeniônico (pH) e o potencial de oxidação-redução (Eh) exercem influência significativa nos processos de mobilidade dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} e são parâmetros determinantes do destino e do transporte destes íons, juntamente com outros contaminantes em sistemas de águas subterrâneas (Fish, 1993; Chapelle *et al.*, 1996).

A oxidação do ferro dá-se de forma mais completa em solução alcalina, levando à precipitação de hidróxidos e à retirada de elementos traço da solução, enquanto as maiores concentrações de ferro dissolvido encontram-se, com frequência, nas águas ligeiramente ácidas. Observa-se que as águas subterrâneas apresentam, geralmente, somente Fe^{2+} dissolvido e, mais raramente, FeOH^+ , como é também indicado através dos resultados da especiação do Fe^{2+} (Tabela 4).

Tabela 4 – Resultados obtidos através do Programa MINTEQA2 para a especiação química dos complexos solúveis nos pontos de amostragem de águas subterrâneas em Charqueadas, RS.

Elementos	Espécies em solução	Porcentagem (%) das espécies do metal em solução									
		P2		P4		P5		P6		P7	
		Ago/96	Jan/97	Ago/96	Jan/97	Ago/96	Jan/97	Ago/96	Jan/97	Ago/96	Jan/97
Fe ²⁺	Fe ²⁺	72,3	91,8	87,3	92,3	99,8	99,7	97,4	99,7	99,8	99,7
	FeSO ₄ aq	27,7	8,2	12,7	7,7	–	–	2,6	–	–	–
Fe ³⁺	Fe(OH) ₂ ⁺	37,6	50,7	93,8	89,9	99,0	98,7	96,4	96,3	98,3	98,7
	FeOH ⁺	30,0	41,4	5,8	9,9	–	–	3,5	3,6	1,5	–
	Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	2,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	FeSO ₄ ⁺	19,4	4,0	–	–	–	–	–	–	–	–
	Fe ³⁺	3,8	3,5	5,8	–	–	–	–	–	–	–
	Fe(SO ₄) ₂ ⁻	6,3	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Al	Al ³⁺	44,9	83,8	66,8	67,8	4,9	1,8	60,9	38,0	29,4	4,0
	AlSO ₄ ⁺	30,1	12,3	19,5	13,0	–	–	7,1	–	–	–
	Al(SO ₄) ₂ ⁻	24,5	2,2	4,8	1,2	–	–	–	–	–	–
	AlOH ²⁺	–	1,6	6,2	14,7	9,6	10,1	18,2	36,2	23,5	16,5
	Al(OH) ₂ ⁺	–	–	2,5	3,1	53,8	45,5	12,6	22,3	39,0	48,2
	Al(OH) ₃ aq	–	–	–	–	31,4	39,1	1,0	2,9	7,8	29,0
Cd	Al(OH) ₄ ⁻	–	–	–	–	–	3,5	–	–	–	2,3
	Cd ²⁺	50,1	86,0	76,7	87,8	95,8	95,8	93,9	98,2	95,6	94,7
	CdSO ₄ aq	32,6	12,4	20,1	11,6	–	–	4,4	–	–	–
	Cd(SO ₄) ₂ ²⁻	17,1	1,4	2,5	–	–	–	–	–	–	–
	CdCl ⁺	–	–	–	–	–	–	1,1	–	–	–
	CdHCO ₃ ⁺	–	–	–	–	3,1	3,1	–	–	3,4	3,8
Cu	Cu ²⁺	68,5	90,7	83,6	91,4	85,4	83,9	94,4	96,8	86,4	82,4
	CuSO ₄ aq	-31,5	9,3	15,4	8,6	–	–	3,1	–	–	–
	CuHCO ₃ ⁺	–	–	–	–	11,0	10,7	2,3	2,6	12,2	13,2
	CuCO ₃ aq	–	–	–	–	2,7	3,9	–	–	1,0	3,4

Tabela 4 – (conclusão)

Elementos	Espécies em solução	Porcentagem (%) das espécies do metal em solução									
		P2		P4		P5		P6		P7	
		Ago/96	Jan/97	Ago/96	Jan/97	Ago/96	Jan/97	Ago/96	Jan/97	Ago/96	Jan/97
Pb	Pb ²⁻	38,2	77,1	62,8	79,3	75,4	72,7	87,4	94,2	78,4	71,0
	PbSO ₄ aq	49,6	21,7	33,9	20,3	–	–	8,4	–	–	–
	PbHCO ₃ ⁺	–	–	1,2	–	15,4	14,7	3,4	4,0	17,5	18,1
	PbCO ₃ aq	–	–	–	–	7,8	11,0	–	–	3,0	9,5
	Pb(SO ₄) ₂ ²⁻	12,2	1,1	1,9	–	–	–	–	–	–	–
Ni	Ni ²⁻	69,6	91,1	84,9	91,7	92,2	90,5	96,1	98,7	94,3	90,3
	NiSO ₄ aq	30,3	8,9	14,7	8,2	–	–	3,0	–	–	–
	NiHCO ₃ ⁺	–	–	–	–	3,5	3,4	–	–	3,9	4,3
	NiHCO ₃ aq	–	–	–	–	4,1	5,8	–	–	1,6	5,1
Mn	Mn ²⁻	71,4	91,6	86,4	92,2	99,2	99,2	97,1	99,6	99,2	99,1
	MnSO ₄ aq	28,6	8,4	13,6	7,8	–	–	2,8	–	–	–
Zn	Zn ²⁻	57,8	88,7	81,1	90,0	96,4	96,3	95,7	98,9	96,2	95,6
	ZnSO ₄ aq	30,4	10,4	17,1	9,7	–	–	3,6	–	–	–
	ZnHCO ₃ ⁺	–	–	–	–	3,1	3,1	–	–	3,4	3,9
	Zn(SO ₄) ₂ ²⁻	11,9	–	1,6	–	–	–	–	–	–	–
Cr	Cr ³⁻	82,1	81,2	52,0	25,4	3,8	–	28,1	7,3	11,4	1,1
	Cr(OH) ₂ ⁺	8,2	15,0	2,2	4,2	46,2	56,9	7,9	16,6	21,9	48,4
	Cr(OH) ₂ ²⁻	–	–	31,7	58,3	48,1	39,2	59,3	75,4	66,0	48,4
	Cr(OH) ₃ aq	–	–	–	–	1,6	2,9	–	–	–	1,7
	CrSO ₄ ⁺	1,0	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	Cr(OH)SO ₄ aq	8,6	3,4	–	12,0	–	–	4,6	–	–	–

O Al^{3+} como íon livre, representando cerca de 67 a 81% das concentrações totais dissolvidas nos pontos P2 e P4, no mês de janeiro/97, ocorre em resposta ao pH ácido das águas subterrâneas nestes locais ($pH \leq 5$). Os demais elementos traço apresentaram tendência a um comportamento similar, com predominância das espécies iônicas livres, sujeitas aos processos de adsorção às fases sólidas presentes.

A ocorrência das espécies iônicas do Al e demais elementos-traço constituem formas mais tóxicas, podendo acarretar problemas para a potabilidade das águas. Por outro lado, a complexação de certos elementos com sulfatos, que ocorreram em maior concentração no mês de agosto/96, tende a fazer com que estes permaneçam em solução, sendo transportados a maiores distâncias.

Os índices de saturação, calculados em respeito à composição da solução, indicaram a possibilidade de precipitação de óxidos de Fe e Al (como ferri-drita, hematita, magnetita, alunita, gibbsita) em todos os pontos estudados. Mesmo no ponto P2, onde os valores de pH observados foram inferiores a 4,0, os cálculos realizados para as condições de equilíbrio da solução acusaram a formação de óxidos de Fe, sugerindo que o baixo valor do pH não estaria inibindo totalmente a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} , conforme cogitado anteriormente. Pode-se ainda sugerir que as altas concentrações de Fe observadas nas águas podem, em parte, refletir a presença de precipitados de Fe na forma coloidal, como partículas de diâmetro inferior a $0,45\mu m$.

Os resultados apontaram, também, a possibilidade de formação de sulfatos de Fe e Pb

(jarosita e anglesita), nos pontos P2 e P4, onde a concentração de sulfatos foi bastante elevada.

A mineralogia observada nos rejeitos indicou a ocorrência de quartzo, ilita, caolinita, óxidos de Fe, jarosita e, mais raramente, gipso. Nas camadas de solo subjacentes, foram observados somente quartzo e caolinita.

A ausência de sulfetos e a presença de óxidos de ferro e jarosita nos rejeitos de carvão sugere a ação do intemperismo sobre a pirita, cuja degradação é responsável pela liberação de elementos-traço para o meio hídrico. A ocorrência de caolinita e ilita como argilominerais dominantes indica de moderada a baixa capacidade de sorção destes contaminantes dissolvidos nas águas subterrâneas.

Conforme Almeida (1999), a precipitação de jarosita como mineral neoformado nos rejeitos da mineração de carvão pode ser responsável pela fixação de Pb e Co, diminuindo os níveis tóxicos destes elementos em solução. Por outro lado, a alta solubilidade da jarosita faz com este mineral seja também uma fonte secundária de liberação de elementos-traço e de contaminação dos recursos hídricos a médio prazo.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho permitiram concluir que os rejeitos de carvão, inadequadamente dispostos no município de Charqueadas, RS, contribuem para a contaminação das águas subterrâneas locais, conforme evidencia o pH ácido e as concentrações elevadas de Fe^{2+} , sulfato e elementos traço, observados nos pontos sob influência marcante destes depósitos (pontos P2 e P4). Nestes pontos mais contaminados, foi notada

a influência de situações de maior precipitação pluviométrica, com aumento da condutividade e das concentrações de sulfato, em resposta ao intemperismo e lixiviação dos sulfetos contidos nos rejeitos de carvão.

O P5, ponto mais distante da área de deposição de rejeitos estudada, mas sob sua influência indireta, por localizar-se na direção do fluxo da água subterrânea, apresentou melhoria na qualidade das águas em relação aos pontos mais impactados, aproximando-se das condições de *background* observadas no ponto P6, caracterizando uma pequena pluma de contaminação.

O ponto P7, sob influência direta das áreas de deposição de cinzas, oriundas da queima de carvão em usinas termoelétricas da região de estudo, não apresentou alterações significativas na qualidade das águas subterrâneas, sugerindo que este tipo de resíduo não apresenta maiores riscos de contaminação dos recursos hídricos locais.

A especiação dos elementos-traço em solução, calculada através da modelagem geoquímica, realizada com o programa MINTEQA2, revelou a dependência da presença dos íons livres, potencialmente mais disponíveis e tóxicos, aos parâmetros pH e concentração de sulfatos, por sua vez, relacionados à oxidação e lixiviação das pilhas de rejeitos de carvão. O modelamento revelou, ainda, que o Fe presente na água deve ocorrer, em parte, na forma coloidal, e não dissolvida.

AGRADECIMENTOS

Ao PADCT/GTM e ao CNPq pelo suporte financeiro e a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, na realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT (1987) Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores: NBR 9898. Rio de Janeiro, 34p.
- ALLISON Jr., ; BROWN, D.S.; NOVO-GRADAC, K.J. (1990) MINTEQA2 / PRODEFA – A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia.
- ALMEIDA, P.S.G. (1999) Acidificação experimental em materiais estéreis de área de mineração de carvão. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 118p.
- ANDREAZZA, A.M.P. (1997) Contribuição à gestão ambiental da bacia hidrográfica do arroio do Conde/RS, com ênfase na qualidade das águas superficiais. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-graduação em Ecologia, Instituto de Biologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 184p.
- APHA (1992) Standard methods for the examination of the water and waste water. A.E. GREENBERG; L.S. CLESEERI; A.D. EATON (Eds.) APHA; AWWA; WEF. Washington, D.C. 18th edition.
- BELL, A.V.; BAAECHLER, F.E.; PARKER, R. (1992) Management of coal coarse waste: a state-of-art review. In: SINGHAL *et al.* (Eds.) Environ. Issues and Waste Manag. Energy and Mineral Production. Balkema, Rotterdam. Proceedings, p.367-378.
- BINOTTO, R.; JABLONSKI, A.; TEIXEIRA, E.C. (1997) Evaluation of groundwater quality in a coal waste and ash disposal site, RS, Brazil. In: A. ZIEGLER; K.H. VAN HEEK; J. KLEIN; W. WANZL (Eds.) ICCS' 97 International Conference on Coal Science, 9, Essen, Germany. Proceedings, 3:1771-1774
- BINOTTO, R.B.; TEIXEIRA, E.C.; SANCHEZ, J.C.D.; NANNI, A.S.; FERNANDES, I.D.; MIGLIAVACCA, D.M. (1999) Avaliação ambiental da região do Baixo Jacuí, RS, Brasil: Localização, descrição e caracterização dos resíduos provenientes das atividades de processamento de carvão. Porto Alegre, RS: FEPAM-CIENTEC, 38p.
- BINOTTO, R.B.; TEIXEIRA, E.C.; SANCHEZ, J.C.D.; MIGLIAVACCA, D.M.; NANNI, A.S. (2000) Environmental assessment: Contamination of phreatic aquifer in areas impacted by waste from coal processing activities. *FUEL* 79:1457-1560.
- CETESB (1990) Compilação de padrões ambientais (folheto)
- CHAPELLE, F.H.; HAACK, S.K.; ADRIAENS, P.; HENRY, M.A.; BRADLEY, P.M. (1996) Comparison of Eh and H₂ measurements for delineating redox processes in a contaminated aquifer. *Environ. Sci. Technol.* 30:3565-3569
- COPELMI MINERAÇÃO LTDA (1994) Estudo ambiental da mina de Charqueadas – EIA – RIMA- Porto Alegre, Volumes I e II.
- DREVER, J.I. (1997) The Geochemistry of Natural Waters. Surface and Groundwater Environments. London, Prentice-Hall, 3rd edition. 436p.
- FIEDLER, H. & SOLARI, J. (1988) Caracterização do impacto ambiental da Mina de Candiota sobre as águas superficiais da região. In: Enc. Nacional Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, São Paulo. Anais, 13:483-498
- FISH, W. (1993) Sub-surface redox chemistry: A comparison of equilibrium and reaction-based approaches. In: H.E. ALLEN; A.M. PERDUE; D.S. BROWN (Eds.) Metals in groundwater. London, UK, Lewis Publishers.
- GANG, M.W. & LANGMUIR, D. (1974) Controls on heavy metals surface and groundwaters affected by coal mine drainage: Clarion River-Pennsylvania. In: Symp. On Coal Mine Drainage Research, 5, Louisville. Proceedings, p.39-69
- IPH (1978) Estudo da mineração do carvão sobre os recursos hídricos da bacia carbonífera de Santa Catarina. Projeto prevenção e controle da poluição no sul do Estado de SC. Acordo 04/77 Governo do estado SC/SUDESUL/ FATMA / SEM. 170p.
- ISO (1990) Water Quality – Sampling – Part 11: Guidance on the Sampling of Groundwaters: ISO/ DP 5667-11 (document ISO/TC 147/SC 6 N 153). Londres, 12p.

- MACHADO, J.L.F.; PERUFFO, N.; LUNA, J.E.S. (1984) Projeto Estudo da vulnerabilidade à contaminação dos mananciais subterrâneos decorrente da extração de carvão mineral. Porto Alegre, CPRM. Relatório Final, 1:301p.
- MARTINS, A.F. & ZANELLA, R. (1987) Análise de águas de superfície e profundidade da região de Candiota, RS: determinação da concentração de elementos traço de relevância ambiental, elementos menores e macroelementos. *In*: Cong. Bras. Geoquím, Porto Alegre. Anais, 1(2):217-223.
- McLEAN, J.E & BLEDSOE, B.E. (1992) Behavior of metals in soils. EPA Ground Water Issue. USEPA, Washington, D.C., p.1-25
- ROHDE, G.M. (1995) Epistemologia das ciências ambientais: as cinzas de carvão no Baixo Jacuí, RS. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-graduação em Ecologia, Universidade Federal do Rio Grande de Sul, 255p.
- SCHUBERT, J.P. (1979) Groundwater Contamination Problems resulting from Coal Refuse Disposal. *In*: International Mine Drainage Symposium, 1, San Francisco, EUA. Proceedings, p.757-780.
- STUM, W. & MORGAN, J.J. (1996) Aquatic Chemistry; Chemical equilibrium and rates in natural waters. NY: John Wiley & Sons, Inc., 1022p.
- SZCZEPANSKA, J. & TWARDOWSKA, I. (1987) Coalmine spoil tips as a large area source of water contamination. *In*: RAINBOW (Ed.) Reclamation, Treatment and Utilisation of Coal Mining Wastes, Balkema, Rotterdam. Proceedings, p.267-280
- TWARDOWSKA, I.; SZCZEPANSKA, J.; TEJSZERSKI, J. (1990) Prognosis of contaminants leaching from colliery spoils and its effect on the aquatic environment. *In*: RAINBOW (Ed.) Reclamation, Treatment and Utilisation of Coal Mining Wastes, Balkema, Rotterdam. Proceedings, p.153-163
- TEIXEIRA, E.C.; BINOTTO, R.B.; SANCHEZ, J.C.D.; FERNANDES, I.D.; JABLONSKI, A.; SIMCH DA SILVA, J.C.; ROSSI, G. (1996) Mapping and characterisation of coal processing waste disposal sites from Baixo Jacui coalfield, Rio Grande do Sul State-Brazil. *In*: R. CICCUCI (Ed.) International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production, 4, Cagliari. Proceedings, 1:231-238.
- TEIXEIRA, E.C.; BINOTTO, R.B.; SANCHEZ, J.D.; MIGLIAVACCA, D.; FACHEL, J. (1999) Environmental assessment and characterisation of residues from coal processing and steel industry activities. *Fuel*, 78:1161-1169.
- VECCHIO, G.R.; HAASE, J.; PANKOWSKI, A.; TEIXEIRA, E.C.; SANCHEZ, J.C.D.; MIGLIAVACCA, D. (1996) Estudo de um índice de qualidade da água na região do Baixo Jacuí-RS. *In*: Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 3, Gramado. ANDIS/ABES, Proceedings, p.01-13
- WALTER, A.L.; FRIND, E.O.; BLOWES, D.W.; PTACEK, C.J.; MOLSON, J.W. (1994) Modelling of multicomponent reactive transport in groundwater 1. Model development and evaluation. *Water Resources Research*, 30(11):3137-3148