



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO DO SOLO E ÁGUA
SUBTERRÂNEA POR ELEMENTOS TÓXICOS ORIGINADOS
DOS REJEITOS DAS MINAS DE CARVÃO DE FIGUEIRA
NO ESTADO DO PARANÁ**

SHUQAIR MAHMUD SAID SHUQAIR

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:
Dr. Paulo Miranda de Figueiredo Filho**

**São Paulo
2002**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO DO SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA POR
ELEMENTOS TÓXICOS ORIGINADOS DOS REJEITOS DAS MINAS DE
CARVÃO DE FIGUEIRA NO ESTADO DO PARANÁ**

SHUQAIR MAHMUD SAID SHUQAIR



**Tese apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do grau de Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear – Materiais**

Orientador:

Dr. Paulo Miranda de Figueiredo Filho

SÃO PAULO

2002

**À minha família
Mahmud, Kawthar, Amara, Nur, Hud Hud, Walid e Shahid**

Said Abdel Qader Shuqair
(in memoriam)

Angela Ming
(*in memoriam*)

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e ao Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de bolsa de doutorado no país, sem a qual a realização deste trabalho não seria possível.

À Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão de um auxílio a pesquisa no país (Processo no 98/15765-0), que permitiu aquisição de material e serviços para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Prof. Dr Paulo Miranda do IPEN que desde o início confiou no meu trabalho orientando-me com grande incentivo, carinho, compreensão, amizade e paciência.

À Prof. Dra Marlene Flues do Departamento Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) pelas sugestões que foram de grande importância para a realização deste trabalho.

À Dra Mara Akemi Iratani do Instituto Geológico pelas sugestões que foram de grande importância para a realização deste trabalho.

Ao Eng. Nilo Sérgio Schneider diretor da Companhia Carbonífera Cambuí pelo total apoio no desenvolvimento da pesquisa.

À MSc Marycel Elena B. Cotrim pelas realização das análises da água de caracterização.

Aos amigos Dra Kátia Regina Ferrari, Dra Valquiria de Campos, MSc Aldo Siervo, MSc Marcos José de Lima Lemes, MSc Jamil Ayoub, MSc Sérgio Petroni, MSc Maria Nogueira, Marta Maekawa, Wagner Terazan, Ricardo Cavaleiro, Sueli Casquel, Maria Aparecida Alves e demais colegas do CQMA pela ajuda e companheirismo durante todo o desenvolvimento do trabalho.

À todos os meus amigos e familiares que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO DO SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA POR ELEMENTOS TÓXICOS ORIGINADOS DOS REJEITOS DA MINA DE CARVÃO DE FIGUEIRA NO ESTADO DO PARANÁ

Shuqair Mahmud Said Shuqair

RESUMO

O estudo foi avaliar o grau de contaminação na água subterrânea em área sob a influencia da deposição inadequada dos rejeitos originados na mina de carvão de Figueira. A contaminação da água subterrânea foi avaliada a partir da instalação de poços de monitoramento para coletar amostras de água, avaliar o nível da água e determinar os parâmetros hidrogeológicos. A caracterização física e química revelou que o rejeito do carvão contamina a água subterrânea e fora evidenciado pelo valor de pH, a condutividade elétrica, sólida total dissolvida, sulfatos e a presença de metais (Al, As, Cd, Fe, Mo, Pb, V e Zn). Estudo do solo foram realizados abaixo do rejeito estéril para compreender o comportamento dos metais utilizando parâmetros como fração granulométrica, pH, conteúdo de matéria orgânica, capacidade de troca catiônica e mineral de argila. Os dados geoquímicos, mineralógicos hidrogeológico permitiram desenvolver estratégias de remediação para evitar a acidez e conseqüente impacto ambiental.

**STUDY OF SOIL AND GROUNDWATER CONTAMINATION BY TOXICS
ELEMENTS FROM FIGUEIRA COAL MINES WASTES IN PARANÁ STATE,
BRAZIL**

Shuqair Mahmud Said Shuqair

ABSTRACT

This study was to assess the degree of contamination of groundwater in areas under influence of inadequate disposal of waste from coal mined in Figueira city. The contamination of groundwater was assessing from installed piezometers to collect sample water, evaluate water table and determine hydrologic parameters. The installation of piezometers was based in the map topographic, data hydrogeological and location of sources of contamination. Physical and chemical characterization revealed the waste coal affected groundwater, evidenced by acidic pH values, as well as high values of conductivity, total dissolved solids (TDS), sulfates and metals (Al, As, Cd, Fe, Mo, Pb, V and Zn). Study in soils was realized under piles sterile to understand behavior metals utilization parameters as particle size distribution pH, organic material content, cation exchange capacity and clay mineral. The geochemical, mineralogical and geohydrological data can help to develop remedial strategies for arresting the acid drainage and consequent environmental impacts.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS EM ESTUDO. ...	6
1.1.1. ALUMÍNIO	6
1.1.2. ARSÊNIO.....	6
1.1.4. CHUMBO.....	9
1.1.5. MOLIBDÊNIO	10
1.1.6. VANÁDIO.....	12
1.1.7. ZINCO.....	13
1.2. COMPORTAMENTO DOS ELEMENTOS EM ESTUDO NA ÁGUA SUBTERRÂNEA	15
1.2.1. ALUMÍNIO	15
1.2.2. FERRO.....	15
1.2.3. CÁLCIO.....	16
1.2.4. POTÁSSIO	17
1.2.5. MAGNÉSIO.....	17
1.2.6. SÓDIO.....	17
1.2.7. CÁDMIO.....	17
1.2.8. CHUMBO.....	19
1.2.9. VANÁDIO.....	19
1.2.10. ZINCO.....	20
1.2.11. MOLIBDÊNIO.....	21
1.3. AÇÃO BIOLÓGICA DOS METAIS	21
1.3.1. ALUMÍNIO	21
1.3.2. CÁDMIO.....	22
1.3.3. CHUMBO.....	23
1.3.4. MOLIBDÊNIO	24
1.3.5. VANÁDIO.....	25
1.3.6. ZINCO.....	26
1.3.7. ARSÊNIO.....	27
1.3.8. FERRO	28
1.3.9. CÁLCIO.....	29
1.3.10. MAGNÉSIO.....	30
1.3.11. POTÁSSIO.....	30
1.3.12. SÓDIO.....	31
2. OBJETIVO.....	32
3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA.....	33
3.1. LOCALIZAÇÃO E ACESSO	33
3.2 ASPECTO SÓCIO ECONÔMICO	33
3.2. CLIMA	34
3.3. PLUVIOMETRIA.....	34
3.4. SOLO	36
3.5. GEOMORFOLOGIA	37

3.6. ASPECTO GEOLÓGICO.....	38
3.6. HIDROGEOLOGIA	41
3.7. AS MINAS DE CARVÃO DE FIGUEIRA	41
<u>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</u>	<u>44</u>
4.1. CARACTERÍSTICA DOS REJEITOS DA MINA DE CARVÃO.....	44
4.2. ESTUDO DA ZONA VADOSA	46
4.2.1. TENSIOMETROS.....	48
4.2.2. LISIMETROS DE SUCCÃO	48
4.2.3. ENSAIO DE CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA	49
4.2.4. ANÁLISE DO SOLO.....	50
4.2.4.1. Coleta e Preparação de Amostra.....	51
4.2.4.2. Determinação do pH.....	51
4.2.4.3. Determinação de Matéria Orgânica	51
4.2.4.4. Capacidade de Troca Catiônica	52
4.2.4.5. Granulometria.....	52
4.2.4.6. Mineralogia.....	53
4.2.4.7. Determinação dos elementos em estudo	53
4.3. ESTUDO DA ZONA SATURADA	54
4.3.1. INSTALAÇÃO DOS POÇOS DE MONITORAMENTO	54
4.3.2. COLETA DE AMOSTRA E MEDIÇÃO DO NÍVEL DA ÁGUA NOS POÇOS DE MONITORAMENTO.....	56
4.3.3. DETERMINAÇÃO DE PH, CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E DO TEOR DE SÓLIDOS TOTAIS DISSOLVIDOS	57
4.3.4. DETERMINAÇÃO DOS CÁTIONS E ANIONS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA.	58
4.3.5. TESTE DE BOMBEAMENTO	59
4.3.5.1. Teste de aquífero.....	59
4.3.5.2. <i>Slug Test</i>	62
<u>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>	<u>62</u>
4.4. RESULTADOS DAS MEDIDAS DOS TENSIOMETROS.....	62
4.2. AVALIAÇÃO DA PERMEABILIDADE DA ZONA VADOSA	65
4.3. ANÁLISE DO SOLO.....	67
4.3.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	67
4.3.2. AVALIAÇÃO DO PH DO SOLO	71
4.3.3. AVALIAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA.....	73
4.3.4. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA	75
4.3.5. AVALIAÇÃO DOS METAIS.....	77
4.4. PARÂMETROS HIDROGEOLÓGICOS, FÍSICOS E QUÍMICOS DA ZONA SATURADA	94
4.4.1. COMPORTAMENTO DO NÍVEL POTENCIOMÉTRICO.....	94
4.4.2. ANÁLISE DOS PARÂMETROS FÍSICO - QUÍMICOS DA ZONA SATURADA.....	99
<u>5. CONCLUSÕES</u>	<u>104</u>
<u>6. RECOMENDAÇÕES</u>	<u>106</u>
<u>REFERÊNCIA.....</u>	<u>107</u>

1. INTRODUÇÃO

Desde os primórdios da revolução industrial a utilização do carvão tem contribuído para o desenvolvimento da humanidade. Estudos realizados no Brasil mostram a produção e consumo crescente do carvão mineral no parque industrial na região sudeste e principalmente no uso como gerador de energia (SALDANHA,1988).

Todavia, o procedimento impróprio no uso do carvão tanto no beneficiamento, transporte, estocagem e em especial quanto à disposição dos rejeitos, ao longo dos anos, acarreta contaminação e/ou poluição, sobretudo no solo e nos recursos hídricos. Estes compartimentos são, por outro lado, as principais vias de transferência de contaminação para o ser vivo (FETTER, 1994).

O consumo das águas subterrâneas seja na agricultura, na indústria ou no abastecimento público, tende a aumentar nos próximos anos, em virtude das vantagens sobre as águas superficiais, pois apresentam um menor custo de exploração e tratamento, além da melhor qualidade natural. Embora, atualmente, a exploração e a proteção das águas subterrâneas sejam caracterizadas pela falta de controle e pelo não cumprimento das leis que as regem, a proteção das águas subterrâneas exige uma atenção diferenciada, pois, devido às suas características típicas, necessita de estudos altamente custosos e extensos (REBOUÇAS et al, 1990).

As variáveis ligadas à ocorrência das águas subterrâneas e a dificuldade de caracterização de seu estado de qualidade, vinculados com a diversificação e intensidade da ação antropogênica potencialmente poluentes, exige a necessidade de tratar a proteção das águas subterrâneas de forma a definir

prioridades de ação, avaliando-se os riscos de contaminação(FORSTNER & WITTMANN,1987).

Das diversas formas de atividades antropogênicas que podem gerar contaminação, as originadas pelas deposições de rejeitos da mineração de carvão merecem um maior destaque por apresentarem uma fonte potencial de metais pesados. A interligação rejeito – solo – lençol freático compromete a qualidade da água subterrânea e do solo, devido à presença significativa de metais pesados impedindo dessa forma o seu consumo (SIMSIMAN & CHESTERS , 1987).

As contaminações dos solos geralmente ocorrem em superfície e subsuperfície atingindo primeiramente a zona não saturada e posteriormente a zona saturada. Neste contexto a zona não saturada, também chamada de zona vadosa, é considerada uma fonte secundária de contaminação, onde a recarga proveniente da precipitação promoveria a lixiviação e transporte de poluentes ao aquífero (ZELMANOWITZ et al,1992). A recarga é um dos fatores responsáveis pela migração de qualquer contaminante e para isso um estudo detalhado dos parâmetros inerentes à recarga é pertinente. Vários métodos de determinação de recarga são utilizados, entre eles têm - se os métodos convencionais como lisímetros, tensiômetros e outros (POLI, 1989).

A pesquisa no que concerne à extração e beneficiamento de carvão na região de Siderópolis (SC) mostrou danos acumulativos decorrente da contaminação de recursos hídricos por elementos tóxicos provenientes dos rejeitos deixados pelas atividades mencionadas (MACHADO et al, 1984).

O ambiente redutor que responde pela formação dessas camadas favorece a manifestação de sulfetos que, além dos elementos maiores, como

enxofre e ferro, estão associados a uma variada gama de elementos de maior ou menor toxicidade (WILSON et al, 1986).

A presença de ácido sulfúrico originado a partir da oxidação de minerais de sulfeto de ferro, como a pirita e a marcassita, bem como da combustão espontânea dos rejeitos e carvão liberando o enxofre, que em contato com a água meteórica libera H^+ , acarreta diminuição dos valores de pH e, conseqüentemente, promovem a mobilidade de elementos tóxicos que podem atingir e contaminar os recursos hídricos (MACHADO et al, 1984).

Outro fato que merece destaque consiste na solubilidade dos sulfetos. Geralmente os sulfetos possuem baixa solubilidade da ordem de 10^{-11} a 10^{-48} , porém mediante a interação entre dois minerais de sulfeto de diferentes potenciais eletroquímicos, em solução aquosa, pode desenvolver-se o processo chamado de interação galvânica, afetando desta maneira, o caráter de solubilidade dos mesmos. Durante este processo, o mineral de maior potencial eletroquímico retira elétrons do de menor potencial. O elemento muda o seu estado de oxidação proporcionando uma maior mobilidade (SUBRAHMANYAM et al.1993).

Estes fatos sugerem que as minas de carvão da região de Figueira, no Estado do Paraná, poderão sofrer as mesmas conseqüências ocorridas na região de Siderópolis ou em outros locais onde pode vir a ser utilizado o carvão como uma alternativa de fonte de energia.

As análises químicas preliminares de vários tipos de amostras indicaram concentrações significativas de alguns metais (CAVA,1997). A Tabela 1 apresenta os teores máximo e mínimo encontrado nos diversos tipos de matrizes.

Tabela 1- Os teores máximos e mínimos em ppm dos metais das amostras da mina e das cinzas da termoelétrica de Figueira

Fonte	Mo	Pb	V	Zn
Siltito	96	60	112	2400
	9	<30	66	<200
Arenito	178	30	68	490
	45	28	11	<200
Carvão	76	640	176	14343
	37	100	98	<200
Rejeito estéril	144	460	152	6500
	9	33	50	200
Rejeito piritoso	196	960	144	6900
	176	860	50	5400
Cinzas	320	270	880	10000
	58	96	120	1000

Fonte: CAVA (1997)

Os mais relevantes correspondem ao zinco, chumbo, cádmio, alumínio, ferro, arsênio, vanádio e molibdênio que serão os objetos de estudo. Os teores anômalos de arsênio e cádmio foram encontrados em amostras de rejeitos e cinzas (Eng Nilo comunicação verbal).

O baixo pH das águas que percolam os rejeitos associados à precipitação pluviométrica provocaria lixiviação dos elementos tóxicos acarretando contaminação dos recursos hídricos e solo.

Os efeitos da toxicidade provocada pelos metais mencionados podem ocorrer tanto na forma direta, através do contato de organismo com água ou solo contaminados, como de forma indireta através da cadeia alimentar quando um organismo se alimenta de outro que está contaminado (JOHNSTON et al,1992).

Na área da termoelétrica as pilhas de carvão e as cinzas também constituem potencial de poluição e/ou contaminação (MACHADO et al,1984).

Para que efetivamente ocorra a contaminação do meio ambiente e de organismos, é necessária a ocorrência simultânea de duas condições (JOHNSTON et al,1992):

1. Existência de uma fonte, natural ou antropogênica, onde se concentrem os metais;
2. Ocorrência da migração dos metais a partir dessa fonte para qualquer dos compartimentos constituintes do meio ambiente.

A ocorrência do rejeito depositado, originado a partir da lavra do carvão da mina de Figueira, contendo consideráveis teores de elementos tóxicos atende à primeira das condições. A possibilidade da existência da segunda condição, ou seja, a ocorrência da migração dos elementos tóxicos a partir dos rejeitos para o meio ambiente em função da mobilidade, será avaliada neste trabalho.

Os danos ambientais que podem vir a ser provocados pela ocorrência dessas duas condições exigem que sejam tomadas providências de uma deposição final criteriosa. Contudo a grande variabilidade da composição química dos rejeitos dificulta o modelo para a sua deposição, e a grande magnitude do volume de rejeito, que implica em altos custos financeiros para seu transporte e manuseio, torna a tarefa de deposição final bastante complexa (COSTA, 1987).

1.1. Comportamento geoquímico dos elementos em estudo.

1.1.1. Alumínio

O alumínio representa o terceiro elemento em abundância, depois do oxigênio e de silício. Os principais minerais consistem de aluminossilicatos, óxidos e hidróxidos. Os feldspatos são minerais formadores de rocha e principais portadores de alumínio na crosta seguidos dos feldspatóides (RIBEIRO FILHO, 1972; SIGOLO, 1988). Em rochas ígneas, o alumínio varia de 2% em rochas ultrabásicas a 8,8 % em sienitos (SIEGEL, 1979). Nas rochas sedimentares o conteúdo de alumínio torna-se mais expressivo em argilitos (8%) e bastante baixo em carbonatos (0,42%).

Em condições climáticas tropicais e subtropicais, com elevadas precipitações pluviais, o alumínio se libera, por meio de intemperismo da rocha, para o solo e água subterrânea na forma de soluções.

Sob condições de pH entre 6 e 9, o alumínio torna-se menos solúvel que sílica e outros elementos alcalinos e alcalinos terrosos resultando em jazidas de bauxitas ou gerando solos com alta concentração de alumínio (DAY, 1963). O teor médio de alumínio presente nos solos consiste de 1 a 6,4 % podendo (BEAR, 1964).

Em solos tropicais as concentrações de alumínio geralmente são maiores que 15%. A solubilidade dos hidróxidos de alumínio é baixa em pH entre 6 e 9, mas a sua mobilidade pode aumentar em solos ácidos com pH menor que 5,5.

1.1.2. Arsênio

O arsênio está presente, como elemento traço, na maioria dos minerais de sulfetos. Os minerais mais importantes são pirita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2),

esfalerita (ZnS), galena (PbS), arsenopirita (FeAsS) enargita (Cu₃AsS) e tenantita (Cu₄Fe)₁₂As₄S₁₃. Os compostos de arsênio principalmente As₂O₃ podem ser obtidos a partir do subproduto da mineração de minérios de cobre, chumbo, zinco, prata e ouro.

Em meio natural, o arsênio encontra-se como As⁺³ e As⁺⁵. O arsênio trivalente é mais solúvel que o arsênio pentavalente, que, por sua vez, apresenta maior grau de oxidação e é menos solúvel que o arsenito. Quando na forma de H₂AsO₄⁻, apresenta comportamento similar ao fosfato, podendo ser adsorvido pelos minerais do solo. A presença de fosfato pode favorecer a competição aniônica entre ambos. Os óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio, a matéria orgânica e os ácidos húmicos contribuem significativamente para a retenção de arsênio. Com relação a granulometria, as frações mais finas mostram teores mais elevados de metais adsorvidos. Esses metais normalmente decrescem com aumento da fração granulométrica.

O arsenato é mais fortemente retido pelos solos quando comparado ao arsenito, diante de processos de adsorção, formando espécies imóveis com minerais contendo Fe, Al, Ca e Mn (MASSCHELEYN *et al*, 1991).

1.1.3. Cádmio

Com concentração da ordem de 0,2 mg/kg na crosta terrestre, ocupa a 64ª posição como elemento mais abundante. O elemento pode ser encontrado amplamente em folhelhos, rochas ígneas, carvão, arenitos, calcários, sedimentos marinhos e lagunares e em solos (WALDRON, 1980).

As concentrações em rochas ígneas e metamórficas variam amplamente, porém raramente ultrapassam a 0,5 mg/kg. Nas rochas sedimentares como carbonatos e arenitos exibem concentrações baixas (0,035 mg/kg), embora

altas concentrações tenham sido encontradas em folhelhos. Os argilitos com alto teor de matéria orgânica contêm valores da ordem de 2,0 mg/kg (ADRIANO, 1986), refletindo um caráter típico de metais que se submetem à complexação pela matéria orgânica. Acumulações podem ser observadas próximas de contaminação detectada em depósitos de carvão e linhito.

O mineral primário mais importante de cádmio é a greenokita (CdS). A geoquímica do cádmio é similar à do zinco e é freqüente a substituição de Zn^{+2} por Cd^{+2} em minerais nos quais o principal cátion é zinco (esfalerita, calamina, smithsonita entre outros). A esfalerita pode conter até 5% de cádmio (0,1 a 5% segundo ADRIANO, 1986; ALLOWAY, 1995).

Com a ação intempérica o cádmio pode ser solubilizado. Na natureza tende a persistir seu estado de valência $2+$, ocorrendo como cloreto, hidróxido e bicarbonato ($CdCl^+$, $CdOH^+$, $CdHCO_3^+$), $CdCl_3^-$ e $Cd(OH)^{2-}_4$ e, como quelatos. Em águas de minas extremamente ácidas e ricas em sulfatos, pode ocorrer sulfato de cádmio ($CdSO_4$). De um modo geral, detecta-se que a mobilidade do Cd^{2+} resulta da variação do pH (POMBO, 1995). Apresenta assim, maior mobilidade em solos ácidos com pH entre 4,5 e 5,5 e torna-se praticamente imóvel em solos alcalinos graças à pouca solubilidade de $CdHCO_3$.

Os níveis de Cd no solo variam de 0,06mg/kg a algumas centenas de mg/kg. Alguns solos ferralíticos na porção central da Jamaica exibem valores de até 400 mg/kg (LALOR et al, 1995). Em solos residuais desenvolvidos sobre folhelhos apresentam concentrações médias de 7,5 mg/kg (LUND et al., 1981).

Nos solos derivados de arenitos e basaltos, a concentração média é de 0,84mg/kg. Solos provenientes de materiais aluvionares de diferentes fontes, podem exibir médias ao redor de 1,5 mg/kg (ADRIANO, 1986). O elemento

cádmio é imóvel, segundo a maioria dos textos que tratam o seu comportamento geoquímico, tendendo a acumular-se na superfície do perfil do solo devido à capacidade de adsorção da camada de húmus.

Em condições pedológicas normais, diferentes plantas retiram Cd do solo em pequenas quantidades, porém apresenta maior fitotoxicidade em concentrações menores do que a de metais como Zn, Pb ou Cu (ADRIANO, 1986).

1.1.4. Chumbo

O chumbo representa um dos metais mais abundantes, com número atômico menor que 60 e pode ocorrer em depósitos de minerais cuja quantidade pode alcançar a milhares de toneladas. Contudo, na crosta não mineralizada torna-se escasso onde o seu teor médio oscila entre 13 a 16 mg/kg (MASON & MOORE, 1982; ALLOWAY, 1995).

As rochas ígneas ácidas possuem valores de chumbo maiores do que 10 mg/kg enquanto que em rochas máficas e ultramáficas a média é em torno de

1 - 5 mg/kg. Em rochas sedimentares, os maiores valores aparecem em folhelhos, com média de 20 mg/kg, enquanto que em rochas carbonáticas os valores médios detectados estão na dos 9 mg/kg (SIEGEL, 1979).

O chumbo metálico foi detectado em muitos minerais que contêm K, Ba, Sr e Ca, visto que pode substituí-los em diferentes estruturas cristalinas de diversos minerais. Esse processo comumente ocorre no grupo do feldspato. O chumbo também pode ser adsorvido por argilas, óxidos e hidróxidos (ADRIANO, 1986; SIEGEL, 1979; KABATA - PENDIAS & PENDIAS, 1984).

Em solos sem mineralizações ou contaminações ocorre a possibilidade de encontrar – se de 2 mg/kg -200 mg/kg de Pb; no entanto a maioria permanece

em torno de 5 mg/kg a 30 mg/kg. Níveis acima de 100 mg/kg refletem os efeitos de poluição ambiental (CETESB,1984).

Os fatores como processos pedogênicos, efeitos climáticos e topográficos e atividade biológica influenciam na distribuição de chumbo nos perfis dos solos. Em regiões temperadas tende a se concentrar nos primeiros centímetros do solo por efeito principalmente de organocomplexação (GANZE *et al*, 1987). Em ambientes tropicais o enriquecimento de chumbo se deve principalmente à presença de óxidos e hidróxidos de ferro dos horizontes lateríticos (URE & BERROW, 1982).

A oxidação e a destruição pelas ações intempéricas dos sulfetos primários de chumbo podem formar diferentes variedades de minerais secundários de chumbo no solo. Uma quantidade importante pode ser adsorvida por minerais de argila, óxidos de manganês, hidróxidos de ferro e alumínio e pela matéria orgânica.

A solubilidade do chumbo em solos não carbonáticos depende do pH, além de haver uma forte implicação como os tipos compostos precipitados tais como hidróxido de chumbo e fosfatos, como piromorfita.

O ambiente químico de chumbo é determinado pelo íon Pb^{2+} ; nessas condições alguns sais podem ser formados permitindo certa mobilidade no meio ambiente.

1.1.5. Molibdênio

O molibdênio situa-se como 53º elementos abundantes na crosta terrestre (KRAUSKOPF, 1995), com concentração média da ordem de 1,5 mg/kg (MASON & MOORE, 1982). Possui cinco estados de oxidação 2^+ , 3^+ , 4^+ , 5^+ e 6^+ , sendo os estados 4^+ e 6^+ , os mais freqüentes e estáveis nas condições da superfície terrestre.

O molibdênio não participa de forma efetiva na formação de minerais essenciais de rocha durante a cristalização magmática, sendo predominantemente a sua forma como molibdenita. Normalmente ocupa posições específicas na composição química do esfero e da titanomagnetita, nesses casos substituindo ferro e titânio.

O metal apresenta sistemático enriquecimento em rochas ígneas ácidas e, sobretudo nas rochas granito-granitóides que comportam concentrações da ordem de 1,5 mg/kg. Em rochas máficas e ultramáficas a concentração média cai para valores sempre inferiores a 1 mg/kg (KABATA PENDIAS & PENDIAS,1984; SIEGEL,1979).

Em rochas sedimentares, as concentrações de molibdênio são controladas pela abundância de materiais argilosos e/ou presença de matéria orgânica. Os folhelhos pretos possuem até 70mg/kg de molibdênio contra sedimentos quartzosos que não chegam a 1mg/kg ou ainda carbonatos, com valores de 0,2 a 2 mg/kg (URE & BERROW,1982; ADRIANO,1986).

O molibdênio é um dos elementos mais enriquecidos nos depósitos marinhos de nódulos ferromagnesíferos (WILLIAMS,1992), o que reflete sua forte tendência à absorção por óxidos hidratados de manganês. O comportamento geoquímico do molibdênio assemelha-se ao do cobre. Estes dois elementos aparecem mutuamente em depósitos do tipo porfirítico e hidrotermal. Em depósitos sedimentares esses elementos demonstram forte relação com a matéria orgânica.

O conteúdo de molibdênio, assim como vários outros elementos, no solo dependem da rocha - mãe, do grau de intemperismo e conteúdo de matéria orgânica. Em geral o molibdênio tende a acumular no horizonte A, em camadas

cultivadas ou a pouco centímetro do topo do perfil do solo. O molibdênio pode ser sorvido pelo óxido de ferro e de alumínio e pelo hidróxido férrico amorfo.

O molibdênio presente na maioria dos solos mundiais é estimado entre 0,1 mg/kg a 40 mg/kg (BERROW & REAVES, 1984). O comportamento geoquímico do Mo é altamente dependente dos valores de pH e, como em outros micronutrientes, esses valores sofrem acréscimos quando encontram – se associados a solos ácidos. O molibdênio possui forte tendência a acumular em solo rico em matéria orgânica e em alguns casos podendo ser adsorvido por argilas, óxidos de alumínio e hidróxidos de ferro (LANDON, 1996).

1.1.6. Vanádio

O vanádio é um dos elementos-traço mais comuns da crosta terrestre (100-150 mg/kg). Existe mais de 50 tipos de minerais associado ao elemento inclusive os combustíveis fosseis. Apresenta-se em seis estados de oxidação (1-,0,2+,3+,4+e 5+) dos quais 3+,4+ e 5+ são mais comum. O íon geralmente é ligado ao oxigênio estando associado a outros minerais. Trata-se de um elemento relativamente abundante em magnetitas titaníferas e outros minerais de ferro. Outros minerais de vanádio carnotita $[K(UO_2)(VO_4)1.5H_2O]$, mica [a roscoelita: $2K_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot (Mg, Fe)O \cdot 3V_2O_5 \cdot 10SiO_2 \cdot 4H_2O$], vanadinita $[3Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2]$, motramita $[Pb, Ca, Cu)_3(VO_4)_2]$, e patronita (VS_4) .

Nas rochas ígneas o vanádio substitui o Fe e o Al de minerais férricos e ferromagnesianos, sendo por isso mais abundante em ígneas máficas (em torno de 200 mg/kg), menos abundante nas ultramáficas e intermediárias (cerca de 50 mg/kg) e raro nas ácidas (25 mg/kg). Em rochas sedimentares como o folhelho o seu teor médio é de 130 mg/kg. Contudo em arenitos e carbonatos não atingem valores maiores de 20 mg/kg (TULKENIA & WEDEPOHL, 1961).

O nível de vanádio presente no solo esta relacionado ao tipo de rocha geradora (VAN ZINDEREN & JAWORSKI, 1980). O teor de vanádio varia de 3 mg/kg - 310 mg/kg em solos podzólicos, e argilosos apresentam-se altas concentrações, 100 mg/kg e 300 mg/kg, respectivamente (BYERRUM, *et al.* 1974).

O intemperismo de rochas e minerais durante a formação do solo pode liberar vanádio na forma de ânion complexo que pode permanecer no solo ou migrar para hidrosfera.

No solo, o vanádio pode substituir o ferro ou pode ser sorvido pelo óxido de ferro explicando a sua presença no solo. Embora o vanádio tenda a ser mais enriquecido no horizonte A, pode ser encontrado mais ou menos uniformemente distribuído ao longo do perfil do solo. Em alguns casos o horizonte B contém grande quantidade de argilas e óxidos de ferro ocasionando maior acúmulo de vanádio (ADRIANO, 1986). Este elemento normalmente acha-se concentrado na fração orgânica. Na presença de ácidos húmicos, o anion metavanadato, que possui mobilidade pode ser convertido ao cátion vanadil (V^{4+}). Nesse estado torna-se imóvel resultando na acumulação de vanádio no local (VAN ZINDEREN & JAWORSKI, 1980).

A relação vanádio - sulfetos é inversamente proporcional, sendo que os mais altos teores de vanádio não correspondem ao enxofre. Este elemento é encontrado em quantidades reduzidas em piritas.

1.1.7. Zinco

O zinco ocorre em vários tipos de minerais sendo o mais importante a esfalerita (ZnS). Também possui uma certa importância na forma de hidrossilicato denominado calamina.

O nível de concentração de zinco em rochas ígneas é sempre menor nas rochas ácidas do que nas básicas. Os granitos apresentam teores no valor de 50 mg/kg e basaltos, com 130 mg/kg (SIEGEL, 1979). Em rochas sedimentares, os valores encontram-se entre 16 mg/kg a 95 mg/kg, os mais baixos em rochas quartzosas e carbonáticas e os mais elevados em rochas argilosas. Alguns folhelhos ricos em matéria orgânica exibem valores maiores que 100mg/kg. Em depósitos bauxíticos a sua concentração varia entre 150-300 mg/kg. A alta concentração se deve ao fato do zinco ser adsorvido por óxidos e hidróxidos de ferro, manganês e alumínio que compõem o depósito. O zinco na natureza é encontrado somente na valência $2+$, o que permite, em função do tamanho do seu raio iônico, substituir ou ser substituído por Fe^{2+} e Mn^{2+} em diferentes minerais formadores de rocha, principalmente no grupo dos silicatos e dos óxidos.

A concentração de zinco no solo é determinada por diferentes fatores como a rocha geradora presença de matéria orgânica, granulometria e pH (ADRIANO, 1986; KABATA – PENDIAS & PENDIAS, 1984). Os minerais primários de zinco como os sulfetos, silicatos e óxidos ao sofrerem ações intempéricas liberam o íon de zinco $2+$. O Zn^{2+} pode ser móvel e detectável tanto em ambientes ácidos, mais comuns, como em ambientes oxidantes (KABATA - PENDIAS & PENDIAS, 1984). Em ambientes oxidantes ocorre a formação de $ZnCO_3$. A presença abundante de argilominerais, hidróxidos de ferro e manganês e de matéria orgânica favorece a adsorção do zinco. O zinco extraído decresce com a profundidade do solo, podendo ser mais bem distribuído pelo perfil ou ser enriquecido na zona de acumulação dos óxidos.

1.2. Comportamento dos elementos em estudo na água subterrânea

1.2.1. Alumínio

A presença de alumínio na água ocorre por meio do intemperismo de rochas e minerais contendo o elemento. O nível de alumínio encontrado na água subterrânea depende da variação do pH, presença de fluoreto, sulfato, matéria orgânica e argila (CAMPBELL *et al.*, 1992).

Na mineração de carvão ocorre a liberação de grande quantidade de ácido sulfúrico. O aumento da acidez contribui para a elevação do nível de alumínio na água subterrânea. Para condições de pH entre 5,5 e 6,0 a solubilidade do alumínio é baixa. O alumínio deve apresentar maiores concentrações em profundidade, onde o pH é menor e pode ocorrer anaerobiose. Se a estratificação, e conseqüente anaerobiose, não forem muito fortes, o teor de alumínio diminui no corpo de água como um todo, à medida que se distancia a estação das chuvas. O aumento da concentração de alumínio está associado com o período de chuvas e, portanto, com a alta turbidez. Em regiões com a presença de chuvas ácidas pode provocar a lixiviação do alumínio do solo e migrar para água subterrânea inviabilizando o seu consumo (SHINZATO, 1997). A presença de alumínio em água subterrânea não pode estar acima de 0,1 ppm.

1.2.2. Ferro

O ferro pode estar com baixos teores (<0,3 mg/L) em todas as águas e ocorre sob diversas formas químicas, geralmente associadas ao manganês.

Ocorre sob a forma Fe^{2+} e Fe^{3+} sendo este último mais freqüente. Quando a água que contém ferro entra em contato com o oxigênio, os íons ferrosos (Fe^{2+}) tornam-se férricos (Fe^{3+}).

O ferro no estado ferroso (Fe^{2+}) forma composto solúvel, principalmente hidróxidos. Em ambientes oxidantes o Fe^{2+} passa a Fe^{3+} dando origem ao hidróxido férrico, que é insolúvel tanto em meio alcalino e ácido. Portanto quando submetido a condições ácidas – redutoras associadas à matéria orgânica, a redução de ferro no estado divalente conduz alta mobilidade.

O alto teor de ferro na água subterrânea pode estar ligado à ocorrência de ferrobactérias ou mesmo a corrosão do revestimento ou filtro do poço. Em mina de carvão, devido à ação antropogênica, tende a aumentar o teor de ferro em virtude da oxidação da pirita associada ao minério (MACHADO, 1984).

1.2.3. Cálcio

O teor de cálcio nas águas subterrâneas varia, de uma forma geral, de 10 mg/L a 100 mg/L. O cálcio ocorre principalmente nos minerais calcita, dolomita e aragonita, em rochas calcárias, sendo o plagioclásio e a apatita as maiores fontes de cálcio nas rochas ígneas para a água subterrânea (FEITOSA, 1997)

O carbonato de cálcio é muito pouco solúvel em água pura. O cálcio ocorre nas águas na forma de bicarbonato e sua solubilidade está em função da quantidade de gás carbônico dissolvido. A água reage com o gás carbônico tornando a água ácida (pH em torno de 5,7) liberando o cálcio para o meio aquoso. A quantidade de CO_2 dissolvida depende da temperatura e da pressão, que são, portanto, fatores que vão determinar a solubilidade do bicarbonato de cálcio. Toda variação de temperatura e de pressão que levam à modificação do CO_2 dissolvido na água refletirá sobre seu conteúdo em Ca. No caso das águas subterrâneas estas variações ora levam à solubilização do carbonato de cálcio, ora levam à sua precipitação.

1.2.4. Potássio

O potássio é sexto elemento na escala de abundâncias dos metais nas rochas ígneas. Ocorre em pequena quantidade nas águas subterrâneas, pois é facilmente fixado pelos minerais de argilas e intensivamente consumido pelos vegetais. Os principais minerais que compõem o potássio são do feldspato potássicos, leucita e mica (moscovita e biotita) presente em rochas ígnea e metamórfica. Esses minerais são pouco resistentes aos intemperismo físico e químico liberando os elementos nas águas subterrâneas seu teor médio é inferior a 10 mg/L, sendo mais freqüente valores entre 1 mg/L e 5 mg/L.

1.2.5. Magnésio

O magnésio é um elemento cujo comportamento geoquímico é muito parecido com o do cálcio, porém, forma sais mais solúveis e difíceis de precipitar. Os minerais mais comuns fornecedores de magnésio para as águas subterrâneas são: magnesita, biotita, granada, olivina, anfibólios e piroxênios. Estes minerais são mais estáveis diante do intemperismo químico, do que os minerais fornecedores de cálcio, por isso seu teor nas águas subterrâneas é significativamente menor do que aquele. Em região de rochas carbonáticas, o mineral dolomita é um importante fornecedor de Mg. Nas águas subterrâneas ocorre com teores entre 1 mg/L. e 40 mg/L. O magnésio, depois do cálcio, é o principal responsável pela dureza das águas.

1.2.6. Sódio

O sódio é um elemento químico quase sempre presente nas águas subterrâneas. Os fatores que contribuem para a sua abundância esta relacionada à distribuição ampla dos minerais fontes, baixa estabilidade química dos minerais em que esta presente e por último a solubilidade elevada e difícil precipitação da maioria dos seus compostos químicos em solução.

Na água subterrânea ocorre sob forma de cloreto e seus principais minerais fontes em rochas ígneas são essencialmente os feldspatos plagioclásios, nefelina, leucita, anfibólios e piroxênios que são pouco resistentes aos processos intempéricos, principalmente os químicos.

Nas águas subterrâneas o teor de sódio varia entre 0,1 mg/L e 100 mg/L, sendo que há um enriquecimento gradativo deste metal a partir das zonas de recarga do aquífero em direção as suas porções mais confinadas ou dos exutórios. A quantidade de sódio presente na água é um elemento limitante de seu uso na agricultura por reduzir a permeabilidade do solo.

1.2.7.Cádmio

Está presente em águas doces em concentrações traço, geralmente inferior a 0,001 mg/L (ELINDER, 1992).

O cádmio pode ser conduzido à solubilização graças à ação do intemperismo. Na água subterrânea está presente na forma Cd^{2+} e $Cd(H_2O)_6^{2+}$ (MCCOMISH & ONG, 1988).

O nível de cádmio na água esta inversamente relacionado ao pH e a concentração de matéria orgânica (CALLAHAN *et al.*, 1979).

Por causa da existência somente no estado de oxidação 2^+ , o potencial de oxi-redução tem pouca influencia sobre o cádmio. Contudo em condições redutoras ocorre a formação de sulfeto de cádmio o qual é fracamente solúvel e tende a precipitar (MCCOMISH AND ONG,1981).

Pode ocorrer na forma de cloreto, hidróxido e bicarbonato e em alguns casos, como quelato. Em águas de minas ácidas e ricas em sulfatos, pode ocorrer sulfato de cádmio que são altamente solúveis em água, entretanto, o

carbonato e o hidróxido são insolúveis, havendo precipitação em altos valores de pH (CALLAHAN et al., 1979).

1.2.8. Chumbo

Em geral, o chumbo encontra-se na água sob a forma solúvel, suspenso e em baixas concentrações, aparece na natureza principalmente como sulfato de chumbo, carbonato de chumbo, sulfeto de chumbo e clorofosfato de chumbo, tendo sua mobilidade afetada pelo pH, matéria orgânica, dureza, oxigênio dissolvido e presença de outros metais. O chumbo na água subterrânea ocorre sob a forma de Pb^{2+} e vários hidróxidos.

Em condições de pH 6 a 8, o chumbo pode precipitar – se na forma de carbonato ($PbCO_3$) e fosfato ($PbPO_4$) e formando composto de baixa solubilidade. Em $pH < 5,4$ forma o sulfato de chumbo ($PbSO_4$), espécie mais solúvel quando comparado a carbonato e fosfato. O chumbo pode formar complexo estável com compostos inorgânicos (Cl , CO_3^{2-}) e orgânicos (ácidos húmicos e fúlvicos) em ambiente aquático. Em pH de 4 a 6, complexos orgânicos contendo chumbos podem ser lixiviados (SMITH ET, 1995).

A solubilidade varia de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ em águas moles e apenas $0,003 \text{ mg L}^{-1}$ em águas duras. Para abastecimento público são recomendáveis concentrações máximas de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$.

1.2.9. Vanádio

A presença de vanádio na maioria das águas não ultrapassa a $0,003 \text{ mg/L}$.

O vanádio ao entrar na água subterrânea é geralmente convertido do estado de oxidação trivalente, menos solúvel, para o estado de oxidação mais solúvel o pentavalente (BYERRUM et al., 1974).

Na solução, pode estar na forma de íon vanadil (V^{4+}) sob condições redutoras, ou como íon vanadato (V^{5+}) sob condições oxidantes e ainda como parte integrante ou adsorvido no material particulado.

As formas químicas da espécie vanadil comumente encontrada são VO^{2+} e $VO(OH)^+$, e para o vanadato são $H_2VO_4^-$ e HVO_4^{2-} . A mobilidade do vanádio é influenciada pelo pH, potencial oxi-redução, presença de matéria orgânica e hidróxido de ferro (WEHRLI & STUMM, 1989).

O hidróxido de ferro reage com vanádio formando vanadato ferroso insolúvel, controlando dessa forma a mobilidade do vanádio (FETTER, 1994).

1.2.10. Zinco

O zinco na água subterrânea ocorre sob a forma de valência 2^+ e exibe propriedade anfótero. Em meio ácido forma o cátion hidratado de zinco $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ e em bases forte ocorre a formação de $[Zn(OH)_4]^{2-}$ (CALLAHAN et al., 1979). Uma pequena parte do zinco permanece na água durante a formação de compostos solúveis de cloreto e sulfato de zinco. Esses compostos hidrolisados em solução formam precipitado de hidróxido ou óxido hidratado de zinco resultando na diminuição no pH. A diminuição do pH pode aumentar a solubilidade do hidróxido de zinco e aumento da concentração de zinco na água.

Por outro lado, a ação tampão das águas naturais controla alguma mudança significativa do pH devido à reação de hidrólise. Como resultado, na fase aquosa, as solubilidades de seus carbonatos e hidróxidos são prováveis controladores da disponibilidade de zinco. A precipitação de hidróxidos, $Zn(OH)_2$, é mais rápida do que a dos carbonatos, $ZnCO_3$ (PATTERSON et al., 1977).

O zinco não é afetado diretamente pela mudança de Eh, mas as valências e a reatividade dos ligantes que combinam com o zinco são afetadas pela oxidação. O zinco é um agente redutor de vários íons como o (Fe^{+3}) e o permanganato (MnO_4^{-2}) (STOKINGER, 1981). A reação de redução precipita os óxido de manganês e sais férricos e esse processo acaba aprisionando o zinco no precipitado possibilitando a redução da concentração de zinco nas águas subterrâneas.

1.2.11. Molibdênio

O nível de molibdênio na água subterrânea não ultrapassa a 0,01mg/L.

O molibdênio aparece na forma de mineral como molibdenita, MoS_2 , moderadamente solúvel em ambiente aquoso. Os estados de oxidações mais comuns são +4 e +6, sendo este último o mais dominante. Com pH abaixo de 1.8 encontramos H_2MoO_4 (aquoso). Entre pH 1.8 e pH 5.3 temos HMoO_4^- , contudo o pH acima 5.3 e na ausência de um agente redutor o íon de molibdato, MoO_4^{2-} , é estável. Na presença de ferro ferroso e pH entre 5,3 e 8,5 ocorre a formação de molibdato ferroso tornando um possível controlador de solubilidade. O molibdênio pode estar adsorvido em hidróxido férrico amorfo (KABACK & RUNNELS, 1980).

1.3. Ação biológica dos metais

1.3.1. Alumínio

O nível médio de alumínio no tecido humano é de aproximadamente 0,4 $\mu\text{g/g}$. Os órgãos que apresentam concentração de alumínio são o pulmão, cérebro e o osso.

A alta concentração de alumínio pode inibir a absorção de cálcio, fosfato e flúor. A ausência desses elementos pode provocar a desmineralização do esqueleto provocando uma doença denominada osteomalacia (NELSON,1997).

Em pacientes com disfunção renal realizando diálise, o excesso de alumínio no organismo pode acarretar problemas neurológicos como o distúrbio da fala, demência, convulsão e espasmo muscular. Essa síndrome é denominada de demência da diálise (CANDY et al.,1992).

O excesso de alumínio no organismo esta associado a outras doenças neurológicas como a Demência – Parkinsonismo, Esclerose Lateral Amiotrófica causado pelo baixo nível de cálcio e magnésio.

O mal de Alzheimer, doença neurológica, também pode estar relacionada ao nível de alumínio. O defeito no funcionamento das várias barreiras biológicas, que normalmente servem para excluir o alumínio do sistema nervoso central, ocasiona o acúmulo de alumínio no cérebro (WISNIEWSKI,1993).

1.3.2. Cádmio

O cádmio é classificado como elemento altamente tóxico. Na dieta humana a sua concentração não pode ultrapassar a $150 \mu\text{g d}^{-1}$. O metal parece acumular com o tempo, especialmente nos rins e considerado suspeito de causar câncer de próstata e doenças cardiovasculares A intoxicação pelo cádmio causa vômitos, náuseas, diarreia, quando em pequenas quantidades. Geralmente os dentes ficam amarelos e há tendência à perda do olfato (TOHYAMA,1981).

Em caso de contaminação crônica pelo metal ele provoca a doença conhecida como Itai-Itai (Ai-Ai) que causa desmineralização, dor e múltiplas

fraturas nos ossos. Pode afetar a função tubular renal que consiste na degeneração da célula tubular no estágio inicial, progredindo para processos inflamatórios e de fibrose. A disfunção favorece a formação de cálculos, hipertensão, perda de proteínas, cálcio e anemia(KASUYA,2000).

As crianças com excesso de cádmio têm dificuldade de aprendizagem. Existem certas indicações de que o cádmio também pode causar câncer no pulmão e próstata além de provocar efeito teratogênico (KASUYA,2000).

1.3.3. Chumbo

Historicamente, o chumbo é reconhecidamente o mais antigo metal tóxico e também o que causa mais dano ao homem. A intoxicação por intermédio do chumbo é conhecida como "saturnismo". A revolução industrial contribuiu para a demanda do uso do chumbo, quando este metal começou a ser utilizado em baterias, lente óticas, pigmentos para tintas, alimentos enlatados, tubos de pasta de dentes, cigarros, encanamentos de água, pesticidas agrotóxicos e combustíveis de automóveis. A mineração de metais associados ao chumbo e a própria atividade minerária do carvão ajudaram muito no desequilíbrio do meio ambiente.

Nós manipulamos cerca de 1 a 2 mg de chumbo diariamente. No sangue e em tecidos moles (fígado e rim), o tempo para retenção é de cerca de um mês. Os compostos de chumbo são eliminados pela urina ou viram componentes das unhas e do cabelo. A maior parte do chumbo é incorporada ao tecido ósseo, devido à semelhança entre as propriedades dos compostos de chumbo e cálcio. Por deslocar o cálcio dos ossos, processos degenerativos como a osteoporose, podem ser observados, após uma exposição prolongada.

A toxicidade dos organometálicos resulta da alta permeabilidade das membranas das células para espécies lipofílicas. A intoxicação causa, primeiramente, sintomas gastrintestinais, como cólicas, e hematológicos, como anemia. Mesmo baixas concentrações de chumbo são capazes de inibir enzimas responsáveis pela catalisação de uma etapa essencial na síntese da hemoglobina (enzima zinco dependente, 5-aminolevulínica desidratase). Sintomas neurotóxicos, especialmente retardo mental e distúrbios do aprendizado em crianças, como também, esterilidade e aborto em mulheres, podem ser observados nas intoxicações por chumbo. Os sintomas agudos incluem dor abdominal, constipação, diarreia, linha escura na gengiva, fraqueza muscular, anemia, perda do apetite, mielopatia, náusea e distúrbios de aprendizagem (FLEGAL & SMITH).

1.3.4. Molibdênio

Constituinte de uma enzima essencial xantino - oxidase e de flavoproteínas, o molibdênio está presente em quantidade muito pequena no homem aproximadamente igual ao manganês. O metal parece ser facilmente absorvido pelo trato gastrintestinal e excretado pelos rins. A concentração do metal nos tecidos como os ossos, fígado e rins pode variar de acordo com a ingestão do elemento e com a atividade da enzima xantino – oxidase (NIELSEN,1999).

A concentração alta de molibdênio interfere no metabolismo do cobre no homem e animal causando a sua mobilidade e eliminação do organismo originando a hipocupremia (KIRSCHMANN,1996).

O excesso do metal pode provocar o aumento da atividade da enzima xantino – oxidase, aumentando a síntese de ácido úrico provocando a síndrome da gota.

A gota é uma inflamação aguda e intensa devido ao depósito de cristais do ácido úrico nas articulações e tendões, havendo então a possibilidade de deformação das articulações. O excesso de ácido úrico pode ocasionar problemas renais. Isto se deve ao fato que o órgão é uma das vias, junto com o intestino, de eliminação do ácido úrico. Os problemas renais decorrem da maior possibilidade de formação de cálculos nos rins prejudicando o seu funcionamento evoluindo para um quadro de insuficiência renal. Pode ocorrer a formação de cálculos no trato urogenital (VYSKOCIL,1999).

Outro dano provocado pelo excesso de molibdênio consiste de diarreia, vômito, diminuição na taxa de crescimento e distúrbios neurológicos (HENDLER,2001).

Em animais ruminantes pode acarretar desidratação, perda de peso, crescimento deprimido, diarreia, irregularidade cardíaca e perda da função renal (KIRSCHMANN,1996).

1.3.5. Vanádio

O vanádio é encontrado em níveis muito baixo no organismo do animal e do homem. A sua concentração no corpo humano é de aproximadamente 100µg com presença significativa nos tecidos mamários O vanádio é liberado para atmosfera pela queima de óleo combustível e carvão.

Os efeitos agudos na exposição podem ocorrer mesmo com exposição breve, e os sintomas iniciais são lacrimejamento intenso, sensação de queimação na conjuntiva dos olhos, rinite com secreção mucosa ou

hemorrágica, irritação na garganta, tosse, bronquite, expectoração, língua verde e dor torácica.

A exposição severa pode resultar em pneumonia, com efeito, fatal. A exposição prolongada pode provocar asma, bronquite crônica e enfisema.

A ingestão de água, com alto teor de vanádio pode provocar, no homem, língua verde, transtorno gastrintestinal, anormalidade da função renal e hepática e seqüela no sistema nervoso, além de interferir no desenvolvimento dos ossos e dentes (UTHUS,1995).

Em animais pode causar desidratação, perda de peso, crescimento deprimido, diarreia, apatia, irregularidades cardíacas e perda de função renal (KAPLAN et.al.,1990).

1.3.6. Zinco

O conteúdo total de zinco em um indivíduo adulto é de 2 a 3 gramas apresentado em grande quantidade contida no fígado, osso e sangue, principalmente nos eritrócitos. O zinco faz parte de numerosas enzimas como a anidrase carbônica, fosfatase alcalina, carboxipeptidases, desidrogenases alcoólicas, as polimerases DNA e RNA (COUSINS, et. al., 1996).

O zinco contribui na formação da amilóide beta. O excesso de zinco pode provocar um agregamento dessa proteína resultando na formação de placas que se acumulam no cérebro. Este processo de neurotoxicidade é responsável pelo desenvolvimento do mal de Alzheimer (HORNING,2000).

A alta ingestão de zinco induz, no intestino, a síntese a de uma proteína que liga o cobre chamado de metaloproteína. Essa proteína aprisiona o cobre nas células intestinais impedindo a sua absorção causando a hipocupremia. A deficiência de cobre pode provocar a síndrome de neutropenia, anemia e

desmineralização dos ossos. Outros problemas que pode advir do excesso do elemento constituem de irritação gastrintestinal, dor abdominal, vômito e diarréia (KING & KEEN,1999).

1.3.7. Arsênio

O arsênio trivalente é absorvido mais facilmente do que o arsênio na forma pentavalente devido a sua alta solubilidade. A absorção ocorre primeiramente através do trato gastrintestinal; também podendo ocorrer por meio da pele. Uma vez dentro do organismo, o arsênio liga - se à hemoglobina, proteína, plasma, e leucócitos e se distribui para fígado, rins, pulmão, baço e intestinos. Após várias semanas, o arsênio poderá depositar-se na pele, cabelos, unhas, ossos e músculos, e ainda em tecidos nervosos.

O arsênio provoca danos às células por meio de vários mecanismos. O arsênio liga as enzimas do grupo sulfidril formando um anel estável, que desativa a enzima. Esse processo de desativação da enzima acarreta espalhamento de células endoteliais danificadas, vasodilatação, permeabilidade dos vasos. A massiva transudação de fluido para a cavidade do estômago, formação de vesícula mucosal e tecidos mortos pode resultar em uma grande perda de fluidos do trato gastrintestinal.

O arsênio ainda liga ao ácido dihidrolipóico, um cofator piruvato desidrogenase, bloqueando a conversão do piruvato a acetil coenzima A, inibindo gluconeogenesis.

O arsênio compete com o fosfato no ciclo do ATP, formando a adenosina difosfato monoarsina, causando dano à ligação de alta energia.

Em alguma forma, o arsênio é corrosivo, exercendo um efeito tóxico direto aos vasos sanguíneos e vários órgãos. Longo período de exposição resulta danos aos nervos e pode induzir ao câncer de pulmão, pele e fígado.

A exposição crônica de arsênio pode ter efeitos devastadores. O organismo atingido pode desenvolver encefalopatia, parestesias dolorosas, miocardites, pericardites, doenças vasculares periféricas, câncer de pulmão, problemas renais, anemia, náusea, vômitos, dor abdominal, diarreia aquosa com presença de sangue e hiperpigmentação nas pálpebras, pescoço, axilas e virilhas (GRAZIANO & HAMILTON,2000).

1.3.8. Ferro

A média de ferro em um adulto humano é cerca de 4 a 5 g. Dessa quantidade, cerca de 60-70% esta presente na hemoglobina, célula sanguínea responsável pelo transporte de oxigênio, 3 – 5% está presente na mioglobina, proteína responsável pelo transporte do oxigênio para os músculos, 15 % na ferritina, proteína celular que armazena o ferro, 0,2% ocorre como componente de enzimas respiratórias, e 0,004% esta ligada a proteína de transporte, transferrina(FAIRBANKS,1999).

O excesso de ferro no organismo associado a problemas genéticos (hemocromatose), pode provocar grandes danos a esse grupo de individuo. Essa doença se caracteriza pela deposição excessiva de ferro nos tecidos, como resultado de um pequeno aumento de absorção de ferro pelo intestino ao longo do tempo. O ferro é acumulado, em especial no fígado e no pâncreas causando cirrose e diabete, respectivamente. O ferro também pode acumular no coração, articulações e nos ossos ocasionando danos a esses órgãos (FEDER,1996).

As altas concentrações de ferro no corpo humano podem provocar câncer no colo-retal. O ferro provoca a oxidação das células do cólon por meio das reações catalisadoras do ferro, especialmente na presença de gordura (KATO et. al,1999).

As doenças neurodegenerativas como Mal de Alzheimer e Mal de Parkinson são causados pelo acúmulo de ferro no organismo. Acredita-se que altos níveis de ferro resultam em stress de oxidação, tomando as células cerebrais suscetíveis a esse processo (PINERO et al,2000).

1.3.9. Cálcio

A quantidade de cálcio presente no ser humano consiste de 1,25 kg de Ca, dos quais 99% estão depositados como fosfato, na forma mineral de hidróxiapatita (40% de cálcio e 60% de fosfato), nos ossos e dentes. O restante do cálcio está no sangue e tecidos moles (HEANEY,2000).

O teor elevado de cálcio pode causar a hipercalcemia. Os seus sintomas são caracterizados por perda de apetite, náusea, vômito, dor abdominal, boca seca, sede e frequência urinária. Em casos extremos de hipercalcemia pode causar confusão mental, delírio, coma ou mesmo morte (WEAVER & HEANEY,1999).

Os estudos mostram que a alta ingestão pode provocar uma diminuição de absorção de zinco e ferro no organismo (WEAVER & HEANEY,1999).

Os estudos mais recentes têm indicado uma relação entre alta concentração de cálcio e incidência de câncer de próstata. O alto nível de cálcio pode induzir à diminuição de calcitrol, um metabolito produzido a partir da vitamina D, que inibe o crescimento de células cancerosas na próstata (CHAN & GIOVANNUCCI,2001).

1.3.10. Magnésio

O magnésio representa um papel importante na estrutura e função do corpo humano. No corpo humano adulto contem cerca de 25 g de magnésio. Cerca de 60% de todo o magnésio do corpo é encontrado no esqueleto, 27 % nos músculos, enquanto de 6 a 7 % se localiza em outras células e menos do que 1% fora das células (SHILS,1997).

O excesso de magnésio pode gerar a hipermagnémia. Os sintomas variam de acordo com nível de magnésio no organismo. A manifestação inicial consiste de diarréia e náusea. À medida que o nível de magnésio aumenta pode ocasionar sedação, hipoventilação, diminuição dos reflexos tendinosos profundos, fraqueza muscular, hipotensão, bradicardia, vasodilatação difusa paralisia respiratória e parada cardíaca (INSTITUTE OF MEDICINE, FOOD AND NUTRITION BOARD,1997).

1.3.11. Potássio

No adulto humano o conteúdo de potássio é de aproximadamente 145g. O potássio associado ao ATP (adenosina trifosfato) é responsável pela transmissão de impulsos nervosos, contração muscular e função cardíaca. O potássio participa na atividade do piruvato quinase, uma importante enzima no metabolismo do carboidrato (SHENG, 2000).

A alta concentração de potássio no organismo pode levar a hipercalemia. O sintoma da hipercalemia inclui formigamento das mãos e pés, fraqueza muscular e paralisia temporária. A complicação mais danosa ao organismo originado da hipercalemia é o desenvolvimento de aritmia cardíaca que pode induzir a parada cardíaca. Pode ocorrer também efeito gastrointestinal como dor abdominal (cólicas intestinais intermitentes), diarréia e náusea (MANDAL,1997).

1.3.12. Sódio

O sódio é um cátion predominantemente extracelular em homens e animais. Em adulto humano contém cerca 83 g de Na, onde cerca de 24 % esta localizado nos ossos e 65% na água extracelular (HENDLER & RORVIK, 2001).

O sódio, assim como o potássio, associado ao ATP é responsável pela transmissão de impulsos nervosos, contração muscular e função cardíaca (HARPER,2001).

A alta ingestão de sódio pode provocar hipertensão. A hipertensão pode resultar em risco de doenças no coração, rins e apoplexia (derrame vascular cerebral). Estudos clínicos têm correlacionado a ingestão de sódio com a hipertrofia do ventrículo esquerdo, um anormal espessamento do coração (CHRYSANT,2000).

O consumo de alimentos salgados, defumados e conservas aumenta o risco de câncer no estômago. Alta concentração de sódio pode prejudicar as células que revestem o estômago gerando câncer gástrico (PALLI,2000).

O aumento de ingestão de sódio resulta em aumento de perda de cálcio na urina, possivelmente devido à competição entre os íons na reabsorção feita pelos rins ou pela influência do sódio na secreção do hormônio paratireóide. Esses fatores são preponderantes no surgimento da osteoporose (CALVO,2000).

2. OBJETIVO

Com a crise energética já prevista na década passada, as usinas termoelétricas constituem um das opções para atender à demanda. Para isso será necessária a exploração de novas minas de carvão existente na região de Figueira para a qual deve-se tomar medidas preventivas para impedir a criação de focos de contaminação.

Neste contexto, este trabalho pretende definir parâmetros que permitam a caracterização de áreas de maior risco de contaminação pela disposição dos rejeitos. Os parâmetros serão estabelecidos a partir de estudo detalhado dos impactos gerados pelo rejeito no solo e águas subterrâneas próximo a área do rejeito da mina de carvão de Figueira.

Do ponto de vista de contribuição científica o trabalho poderá contribuir para compreensão do comportamento e transporte de elementos tóxicos presentes nos rejeitos e juntamente com dados hidrogeológicos, geoquímicos e mineralógico permitirá desenvolver medidas de remediação para a contenção da mobilidade dos elementos tóxicos em virtude da acidez.

Realizar o monitoramento da área da mina de carvão, localizada na região de Figueira no Estado do Paraná, com implicações ambientais decorrentes do manuseio inadequado do rejeito da lavra e do beneficiamento carvão.

Estudar a mobilidade dos metais químicos como zinco, chumbo, cádmio, molibdênio, vanádio e arsênio na zona vadosa e na zona saturada originada a partir das pilhas de rejeito das minas de carvão.

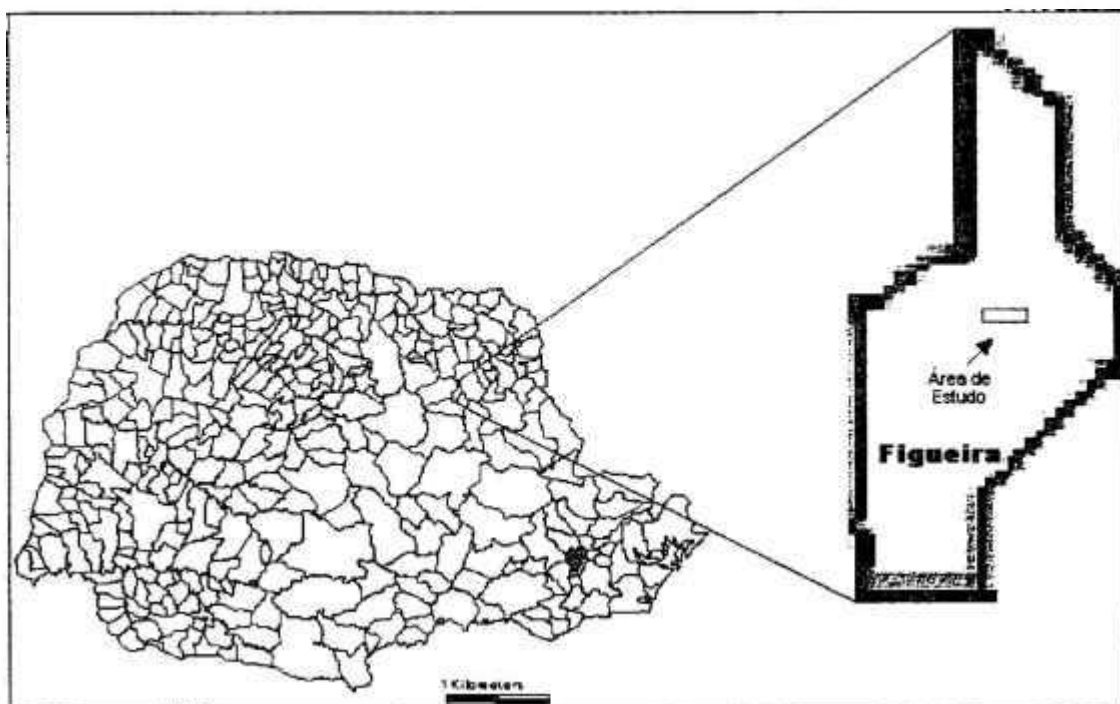
Caracterizar os parâmetros físicos e químicos nas amostras de solo e água que favorecem a migração desses elementos químicos.

Definir o grau de contaminação do local utilizando-se os parâmetros hidrogeológicos, mineralógicos e geoquímicos determinados neste cenário e ajudar nas diretrizes de remediação na área de estudo.

3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

3.1. Localização e Acesso

A área em estudo situa-se a nordeste do Estado do Paraná, no Município de Figueira, nos campos de lavra da Companhia Carbonífera do Cambuí situado nas coordenadas UTM 7.365.900 - 7.365.200 N e 556.700 - 556.400 E (Figura 1).



Fonte: CIEG

Figura 1: Localização do Município de Figueira

O acesso a partir de São Paulo pode ser feito, inicialmente, através da Rodovia Castello Branco, via SP 255 até Avaré, em seguida pela estrada que atinge a Rodovia BR-175 até a cidade de Ibaiti e finalmente, pela estrada Ibaiti - Figueira, num percurso total de 520 Km.

3.2 Aspecto Sócio Econômico

O município de Figueira possui uma área de 115 km² com uma população de 9035 habitantes sendo que 85% vivem na área urbana.

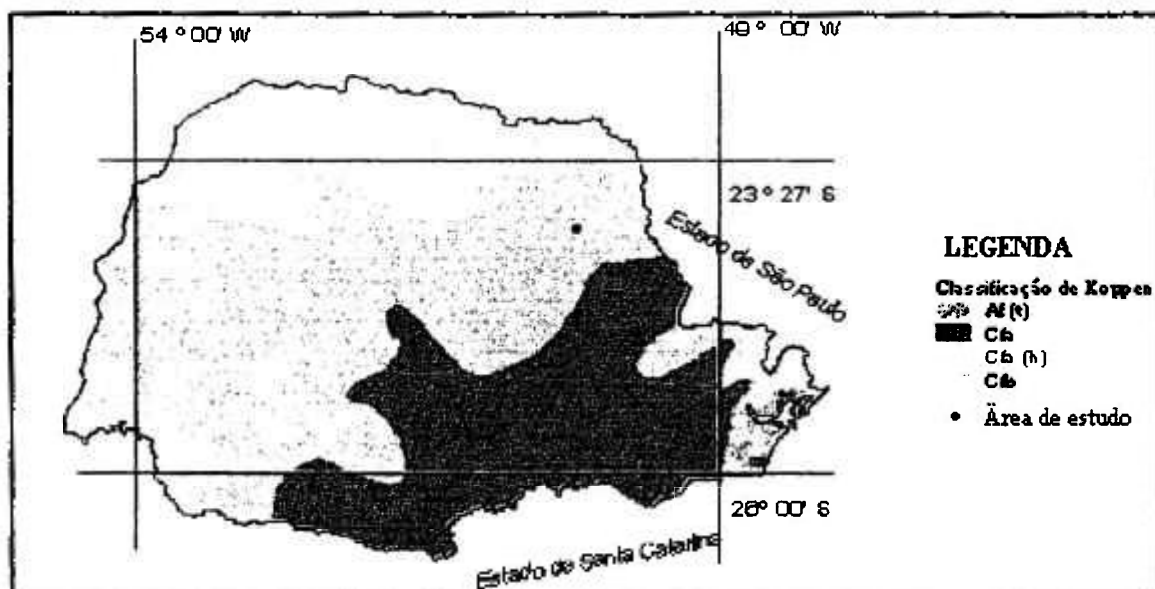
A economia da cidade baseia-se na indústria de produtos alimentares, extração de eucalipto e principalmente na extração do carvão mineral que foi o fator importante no desenvolvimento do município.

A atividade agropecuária possui um papel importante na região especialmente na criação de bovino, para corte e leite, café, cana de açúcar e bicho da seda.

O setor de serviços possui grande importância em termos de contribuição do PIB municipal. A sua participação alcança em 70 % do valor total arrecadado pelo município(.

3.2. Clima

Segundo a classificação de climática de Kopen, o Estado do Paraná abrange três tipos climáticos distintos, todos correspondentes a clima úmidos. (Figura 2).



Fonte: CIEG

Figura 2: Clima do Estado do Paraná segundo a classificação de Köppen

As áreas serranas e superfície dos planaltos, com verão ameno e chuvoso durante o ano todo, têm clima classificado como C_{fb} , subtropical úmido, mesotérmico e com verões frescos sem estação seca (MAACK, 1981). No contexto climático C_{fb} se enquadra a localidade de Figueira.

3.3. Pluviometria

No mapa de isoietas do Estado Paraná a área estudada se posiciona entre as curvas de 1300 e 1400 mm de precipitação média anual (IAPA,1978). O posto pluviométrico localizado na Usina Termelétrica de Figueira apresenta média pluviométrica anual de 1397 mm.

A Figura 3 mostra a distribuição média mensal da pluviosidade nos últimos 37 anos.

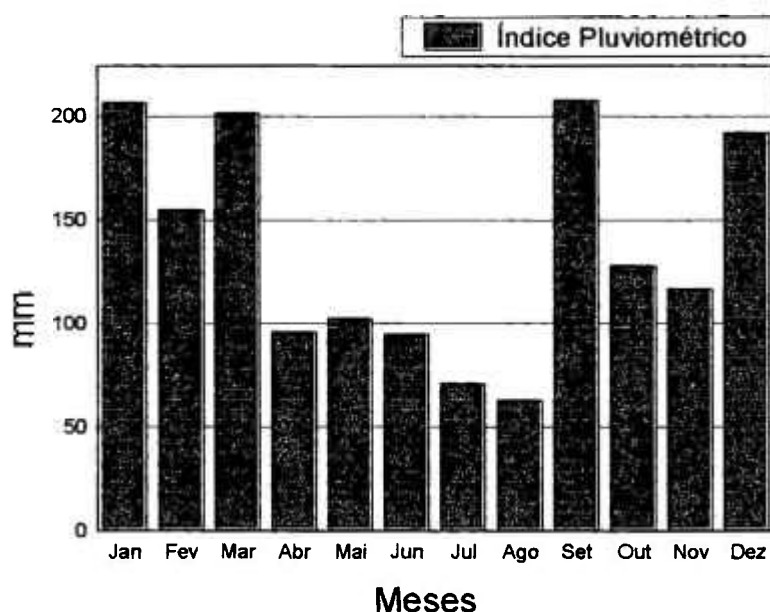


Figura 3: Índice pluviométrico mensal médio dentro do período de 37 anos

Na Figura 3a temos a pluviosidade do período onde foram feitas as coletas de amostras de água. A precipitação anual ocorrida no intervalo, que consiste de março de 2000 a abril de 2001, esta dentro das isoietas da área que faz parte a região de Figueira. Para a somatória da pluviosidade anual foi considerado o período de 12 meses que perfaz de março de 2000 a fevereiro de 2001 para poder classificar de acordo com as isoietas da região. O valor obtido dentro do período mencionado consiste de 1370 mm. O valor pode indicar que provavelmente não houve o período atípico tendo em vista que o valor encontrado esta dentro da curva das isoietas.

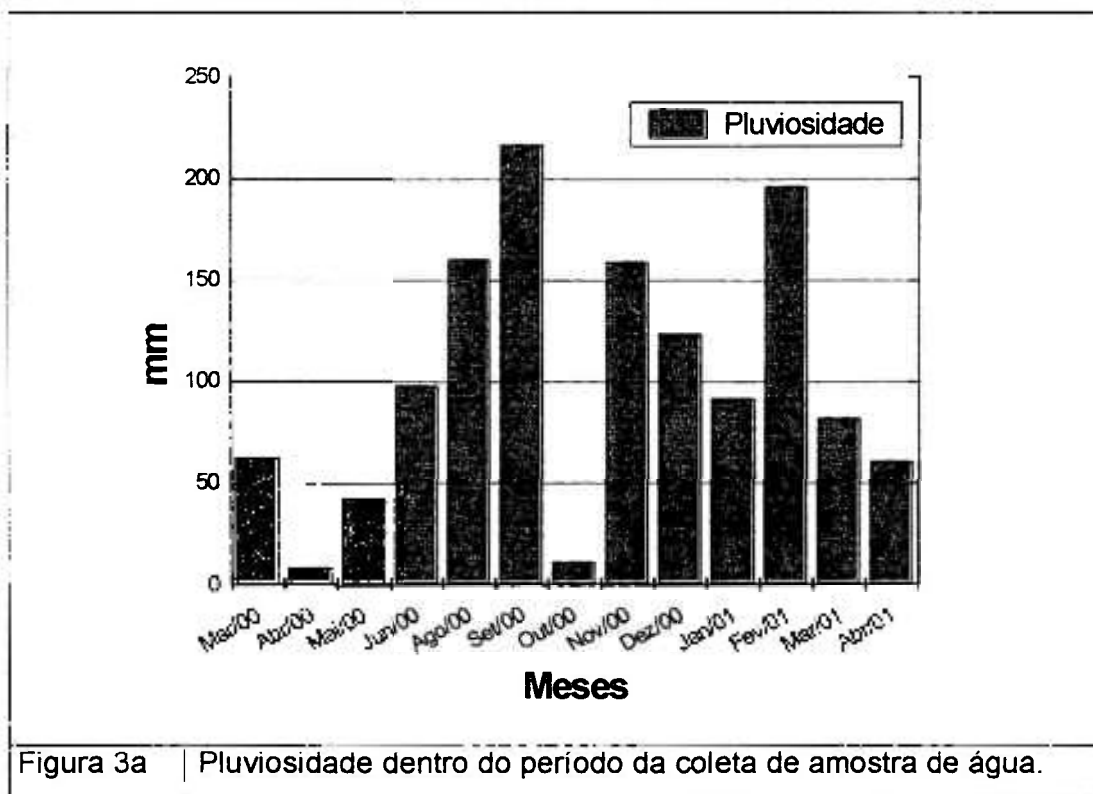


Figura 3a | Pluviosidade dentro do periodo da coleta de amostra de água.

3.4. Solo

Os solos da localidade de Figueira se enquadram no tipo representado pela associação PV. 10 segundo as classificações internacionais mais usadas como a Soil Classification System, desenvolvida pelos Estados Unidos da América do Norte e pela Food and Agriculture Organization of the United Nations (F.A.O.) (RANZANI,1968).

A associação PV.10 significa associação podzólico vermelho – amarelo – álico – abruptico. Esses tipos de solos são rasos, vermelhos, argilosos, imperfeitamente drenados, de permeabilidade rápida no horizonte A e lenta no B, sendo abrupta a transição entre os dois horizontes. Caracterizam-se ainda por serem ácidos, de baixa saturação de bases, alta saturação de alumínio trocável e por apresentarem argila de atividade alta. Esses solos ocorrem em relevo suave e ondulado, ocupando normalmente bacias de cotas mais baixas, em relação aos solos bem drenados das unidades geograficamente associadas. Os sedimentos argilosos que ocorrem na depressão paleozóica

são os responsáveis pela formação destes solos (MORRONE & DAEMON, 1985).

3.5. Geomorfologia

O relevo da Bacia Sedimentar do Paraná caracteriza-se pela diversidade de quadros morfológicos resultantes da tectônica do arqueamento, falhamento e fraturamento, que afetaram o escudo brasileiro a partir do Mesozóico, e por processos morfogenéticos surgidos a partir do Quaternário, ligados a sucessões ou alternâncias de períodos úmidos e secos. Nesses modelos, a permanência de condições úmidas favoreceu os processos da meteorização, responsáveis pela elaboração de espessos mantos de regolitos, pelo desenvolvimento de solos vermelhos e amarelos, latossólicos e podzolizados, sobre os quais se instalou a floresta (MAACK, 1981).

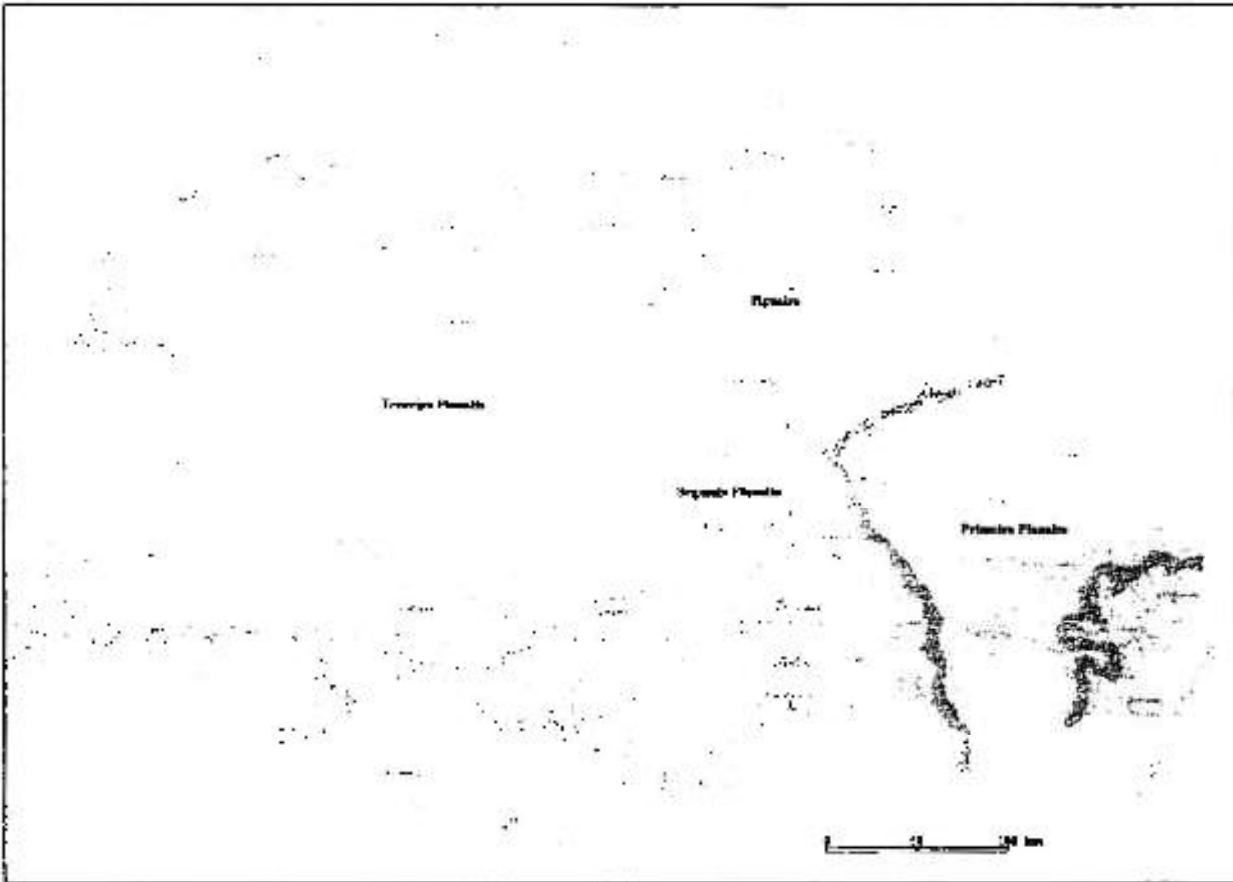
O soerguimento da crosta terrestre na borda leste da Bacia do Paraná foi ativo principalmente no Mesozóico (130 milhões de anos), quando os continentes sul-americano e africano estavam em separação. O soerguimento influenciou no escalonamento do relevo nos três planaltos em escadaria, denominados respectivamente de Primeiro, Segundo e Terceiro Planalto Paranaense, e na concavidade do limite da Bacia do Paraná, que apresenta uma expressiva reentrância coincidente com o eixo mais elevado do Arco Ponta Grossa (MAACK, 1981).

O conjunto de relevos planálticos que se elevam em altitudes até mais de 1.000 metros (Pico do Paraná – 1965 metros) acima do nível do mar, decresce em altitudes para o oeste, onde corre o rio Paraná nas altitudes de 800 metros. Este conjunto de relevos planálticos denomina-se Planalto Meridional do Brasil e desdobra-se em planaltos que se sucedem de leste para oeste, bordejado por escarpas voltadas para o leste, no Paraná, onde o talude inflete para oeste - sudoeste, fragmentado em altitudes reduzidas, à medida que atinge o centro-sul do Estado (MAACK, 1981).

A área de Figueira se localiza no compartimento denominado Segundo Planalto ou Planalto Ponta Grossa (Figura 3). A escarpa do Segundo Planalto é formada pelos arenitos da Formação Furnas. O degrau consiste de cuesta

originada por erosão que removeu as rochas mais soerguidas e expôs as rochas mais antigas do substrato.

Na área de estudo podemos destacar que o relevo apresenta-se um declive de 5 % com a cota variando entre 520 e 600 m entre a entrada principal da mina de carvão e o Rio das Pedras. De acordo com o valor de declive o relevo pode ser classificado como suave ondulado (SEIFFERT, 1996).



Fonte: CIEG

Figura 3 - Compartimento geomorfológico do Estado do Paraná

3.6. Aspecto Geológico

A região de Figueira está situada na porção oriental da Bacia do Paraná, ao nordeste do Arco de Ponta Grossa. Devido a essa localização a região foi influenciada por uma série de eventos geológicos que afetaram a bacia através da sua história.

As unidades estratigráficas aflorantes são de idade permiana e pertencem ao Subgrupo Itararé (Formação Rio do Sul), Subgrupo Guatá (Formações Rio

Bonito e Palermo) do Grupo Tubarão e Grupo Passa Dois (Formações Iratí, Serra Alta e Teresina).

A ação do tectonismo provocou fraturas e falhas normais onde na maioria dos casos são preenchidos por diques de diabásio pertencentes à Formação Serra Geral. As características dessas falhas e intrusões foram adquiridas no Mesozóico, posterior à sedimentação das camadas portadoras de carvão.

A Figura 4 apresenta o mapa geológico, onde aparecem as principais unidades litológicas, a estruturação geral e a localização da área de estudo.

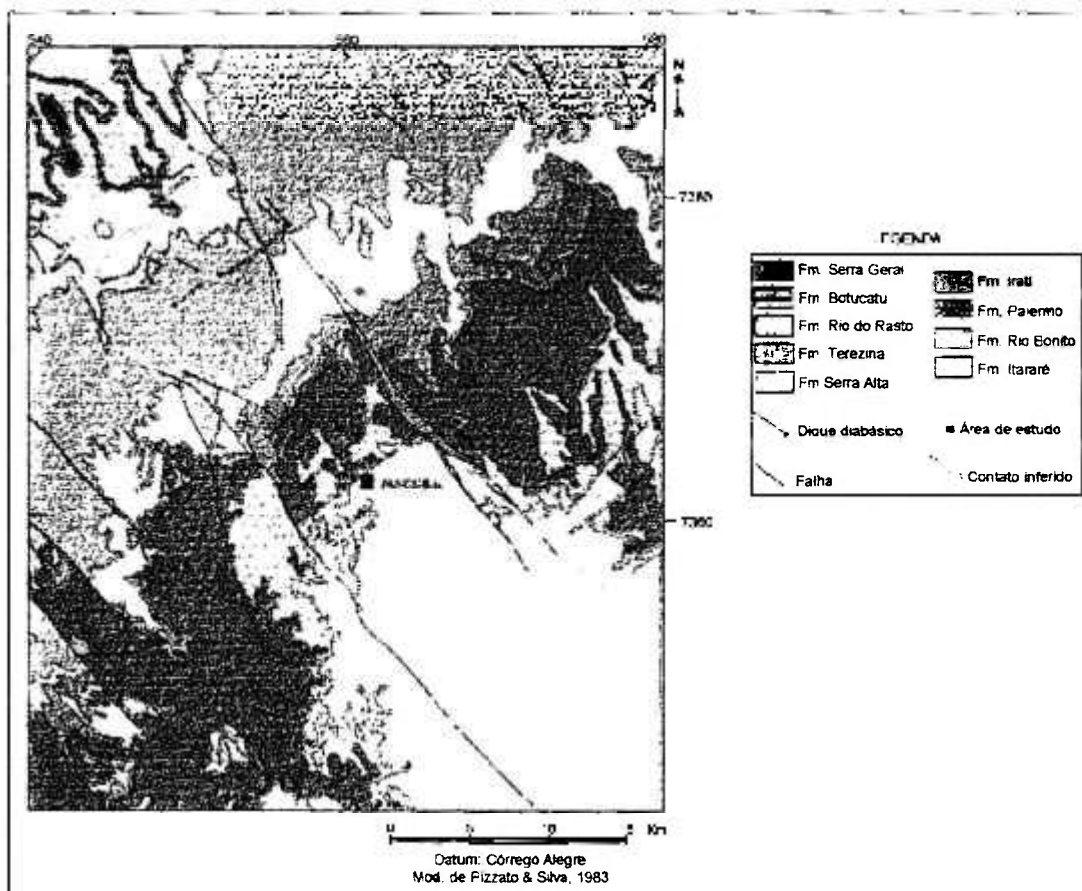


Figura 4 - Mapa geológico da área de Figueira

Os sedimentos da Formação Rio Bonito, na área em estudo, sobrepõem-se discordantemente acima do diamictito da seqüência do Grupo Itararé, e são recobertos concordantemente pela Formação Palermo. A seqüência litoestratigráfica pode ser resumida na coluna apresentada na Figura 5.

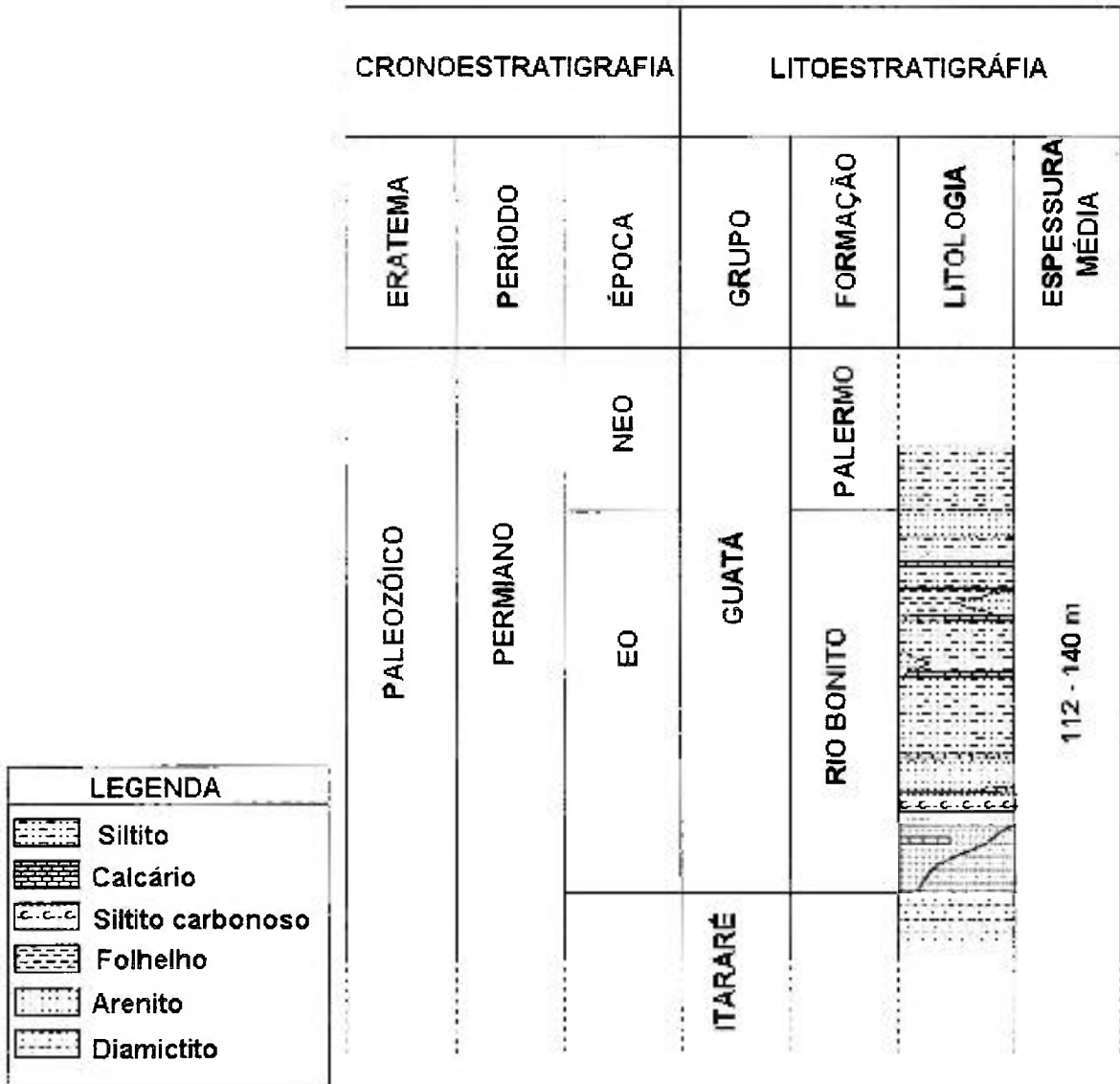


Figura 5 - Coluna estratigráfica da região de Figueira

O Membro Triunfo da Formação Rio Bonito, unidade de interesse do carvão, está em contato discordante com diamictitos do topo do Subgrupo Itararé e constitui-se, na porção basal principalmente por arenitos médios a grossos. Esse intervalo é seguido por arenitos muito finos a médios, com intercalação de siltitos, camadas e leitos de carvão, bem como argilitos, folhelhos e alguns leitos de calcários (SOARES & CAVA, 1982; ABORRAGE & YAMAMOTO; MORRONE & DAEMON 1985).

O Membro Paraguaçu, sobreposto ao Membro Triunfo, é composto por siltitos argilosos e arenosos, argilitos, folhelhos e arenitos finos, com

intercalações de camadas de calcário cinza claro. Em geral os siltitos apresentam coloração cinza esverdeada e marrom. Os arenitos, geralmente apresentam cor verde, de granulação fina a muito fina (SOARES & CAVA, 1982; ABORRAGE & YAMAMOTO 1982; PIZATO & SILVA, 1983).

A Formação Palermo repousa acima da Formação Rio Bonito. Os sedimentos da Formação Palermo são caracterizados por depósitos marinhos com predominância de siltitos e siltitos arenosos cor amarelo-esverdeada ou cinza e, freqüentes concreções, nódulos e leitos de silex (ABORRAGE & YAMAMOTO, 1982; BRANCO, 1997).

O solo sobre o qual repousa os rejeitos aqui estudados são desenvolvidos a partir das rochas das Formação Palermo.

3.6. Hidrogeologia

Na região de Figueira são considerados dois tipos de aquíferos. O Aquífero Serra Geral representado pela Formação Serra Geral caracterizadas por juntas e fraturas e o Aquífero Paleozóico representado pelos materiais inconsolidados das Formações Rio do Rastro, Teresina, Serra alta, Iratí, Palermo e Rio Bonito. Para fins de estudo será caracterizado o aquífero paleozóico e em especial a Formação Palermo sobre a qual os rejeitos foram depositados.

O aquífero do Palermo é alimentado através da infiltração direta das águas de chuvas e também pela contribuição do aquífero inferior através da filtração vertical. A área de afloramentos formação ocorre contornando a Formação Rio Bonito e apresenta uma litologia onde se alternam siltitos e arenitos finos que atuam como camada confinante do aquífero Rio Bonito em profundidade (MACHADO,1984).

A descarga natural, além da evapotranspiração e fontes, se faz também por meio do rio das Pedras. O rio não atua na realimentação do aquífero, pois tem caráter efluente, isto é, recebe contribuição do aquífero.

3.7. As Minas de Carvão de Figueira

As minas de carvão de Amando Simões, Plano Inclinado 115 e 07 pertencentes à Companhia Carbonífera Cambuí, situa-se no município de

Figueira, porção nordeste do Estado do Paraná. Atualmente apenas a mina 07 esta em operação com uma produção de 43000t/ano.

A seqüência portadora da camada de carvão compreende uma coluna sedimentar entre 15 a 30 m de espessura na área de Figueira, disposto numa calha de extensão limitada com direção NW/SE, posicionada na porção média e inferior do Membro Triunfo. Na porção extremo norte da área constitui-se predominantemente de margas, calcários, e sedimentos pelíticos e na parte sul por arenitos conglomerados, denotando uma maior influencia de depósitos de distributários deltaicos. Em função destes contextos, na parte centro sul do depósito são encontrados duas camadas de carvão (inferior e superior) separadas por clásticos finos e grosseiros que, em direção norte tendem a unificarem acompanhada de um gradual desaparecimento da camada de estéril intercalada (MORRONE E DAEMON 1985).

A camada inferior, com espessura variável entre 0,2 a 0,4 m e valores máximos de 0,7 m, está intercalada num pacote de sedimentos carbonosos com espessura média de 2,7 metros e posicionada desde 0 a 22 metros acima do contato com o Grupo Itararé. A camada superior situada entre 6,5 a 35 metros do Grupo Itararé, possui espessura média e máxima de 0,5 e 1 m, respectivamente, e esta incluída num pacote de sedimentos carbonosos com até 6,5 metros de espessura (ABORRAGE E YAMAMOTO 1985; DELLA FAVERA et al., 1993).

A presença de camada única na porção norte possui uma espessura máxima de 1,7 metro e média de 0,5 metro e intercala -se num pacote de 6,5 metros de sedimentos carbonosos. A composição macropetrográfica desta camada é dada por carvão listrado com lâminas de vitrênio e durênio, piritoso e raras intercalações de estéreis. A capa é constituída por folhelho e siltitos cinza em gradação para arenitos finos compactos, e a lapa por siltitos e folhelhos acinzentados (SOARES & CAVA, 1982; ABORRAGE & YAMAMOTO, 1982; McCABE, 1984).

As análises efetuadas para caracterizar a camada de carvão indicam uma umidade de 6%, matéria volátil de 28,8%, carbono fixo de 32,5%, teor de cinzas de 38,7%, teor de enxofre entre 4 a 12% e poder calorífico de 4300kcal/kg (base seca). Essas características classificam a camada de carvão das minas da região de Figueira como carvão betuminoso alto volátil A

[SOARES & CAVA, 1982; ABORRAGE & YAMAMOTO, 1982; McCABE, 1984; LENZ & RAMOS, 1985)

A lavra do carvão ocorre de forma subterrânea utilizando galerias.

A usina de beneficiamento, composta de unidade de britagem e de concentração, tem capacidade para 80 t de minério bruto para uma recuperação de 63,2%.

O beneficiamento gera dois tipos de produto: carvão grosso apresentando a granulometria de 5 a 38 mm com 20% de cinzas e o carvão fino que possui granulometria entre 0,5 e 5 mm com 20 % de cinzas.

O produto final de beneficiamento apresenta as seguintes especificações: o carvão grosso apresenta 24,5% de cinzas, 8% de umidade, 29,3% de matéria volátil, 46,2% de carbono fixo, 5,6% de enxofre, e 5800kcal/Kg de poder calorífico superior e para o carvão fino apresenta 23,1% de cinzas, 16,2% de umidade, 35% de matéria volátil, 41,8% de carbono fixo, 2,1% de enxofre, e 5905 kcal/Kg de poder calorífico superior [CAVA et al., 1985].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Característica dos Rejeitos da Mina de Carvão

Os rejeitos das minas de carvão de Figueira estão dispostos em duas pilhas principais: a do rejeito estéril e a do rejeito piritoso. O rejeito estéril acumula material produzido há mais de 50 anos, com altura média aproximadamente de 20 metros. Consiste de material estéril retirado por ocasião da lavra do carvão contendo litologias com material carbonoso inclusive com sulfetos. Esse material carbonoso possui baixa qualidade, sendo por isso, desprezado como produto para beneficiamento devido ao seu baixo rendimento.

Todo o material é depositado nas pilhas de rejeito estéril localizada nas proximidades da mina. A principal característica desta pilha é a heterogeneidade do tamanho das partículas, variando desde frações argilosas até blocos de vários metros de diâmetros. Esta heterogeneidade resulta em alta permeabilidade na pilha de estéril do topo até a base (Foto 1).



Foto 1- Vista lateral da pilha de rejeito antigo

O segundo tipo consiste de rejeito do beneficiamento do carvão, denominado de rejeito piritoso. Essa pilha de rejeito é mais recente e possui uma altura de, aproximadamente, 10 metros. O rejeito piritoso é resultante do

tratamento do minério por meio de lavagem para aumentar a concentração da matéria carbonosa retirando os minerais, especialmente a pirita. Este tipo de material é britado e moído antes do tratamento, resultando em grãos relativamente pequenos, do tamanho de silte. Para neutralizar a acidez desse rejeito, são intercaladas rochas calcárias, à medida que são depositados os rejeitos piritosos. Essa pilha é contida por barreira de engenharia constituída de silte argiloso, sobre a qual uma vegetação incipiente começa a se desenvolver (Foto 2).



Foto 2 Vista da pilha de rejeito piritoso

O rejeito geral e piritoso provenientes da lavra e do beneficiamento das minas de carvão de Figueira cobrem uma área de 0.4 km². As pilhas de rejeito foram depositadas sobre a área do afloramento da Formação Palermo, do Grupo Tubarão de idade permiana. A Formação Palermo constitui-se predominantemente por siltitos e siltitos argilosos de coloração cinza, cinza claro e cinza esverdeado, com intercalações de camadas arenosas (KREBS; ALEXANDRE, 1998). Pela sua constituição geológica, com alta predominância de siltitos - argilosos, ela pode apresentar uma baixa permeabilidade, porém como a porção basal é composta por uma camada arenosa, constitui-se num reservatório razoável em termos de aquífero (KREBS; ALEXANDRE, 1998). Por meio de informações da população local, constatou-se que a quantidade de

água fornecida por esse aquífero é suficiente para suprir as necessidades da população rural no uso diário. A alimentação do aquífero ocorre pela infiltração direta das águas da chuva.

A lixiviação nas pilhas de rejeitos contribui para a acidificação do solo e dos recursos hídricos, que adquirem um pH extremamente baixo, elevando as concentrações de elementos tóxicos, como foi mencionado anteriormente.

A presença de pirita, juntamente com outros sulfetos presentes nos rejeitos, sofre oxidação, reagindo prontamente em contato com o ar e na presença de *Thiobacillus Ferroxidans* originando como produto desta reação o ácido sulfúrico. O baixo pH das águas que percolam os rejeitos, associadas à precipitação pluviométrica, provoca a lixiviação dos elementos tóxicos, contaminando solo e recursos hídricos (SHINOBE; SRACEK, 1998).

O carvão é triturado e lavado para a retirada de impurezas como a pirita. Em seguida essa água de lavagem contendo as partículas finas do carvão, e conduzida por gravidade cai por uma caneleta depositando – se, finalmente, na bacia de sedimentação.

Logo após o beneficiamento do carvão, o material é disposto sobre o solo a espera de ser transportado para a usina termoelétrica localizada na própria cidade.

A deposição do carvão e a bacia de sedimentação também contribuem para acidez, incrementando os problemas ambientais a eles associados.

Após os trabalhos preliminares de reconhecimento de campo e análise da documentação geológica disponível, que permitiram o planejamento das ações, passou-se à fase de instalação de poços de monitoramento, lisímetros e tensiômetros. A instalação dos poços de monitoramento teve prioridade para permitir a coleta das amostras para estudos.

4.2. Estudo da Zona Vadosa

O estudo desse compartimento tem como objetivo avaliar comportamento dos metais na fase líquida e sólida. Para isso foram instalados lisímetros de sucção, tensiômetros, coletar amostra de solo abaixo do rejeito estéril e a realização do teste para determinar a permeabilidade do solo. A localização dos lisímetros de sucção, coleta de amostra de solo e os teste de permeabilidade se encontram na Figura 6.

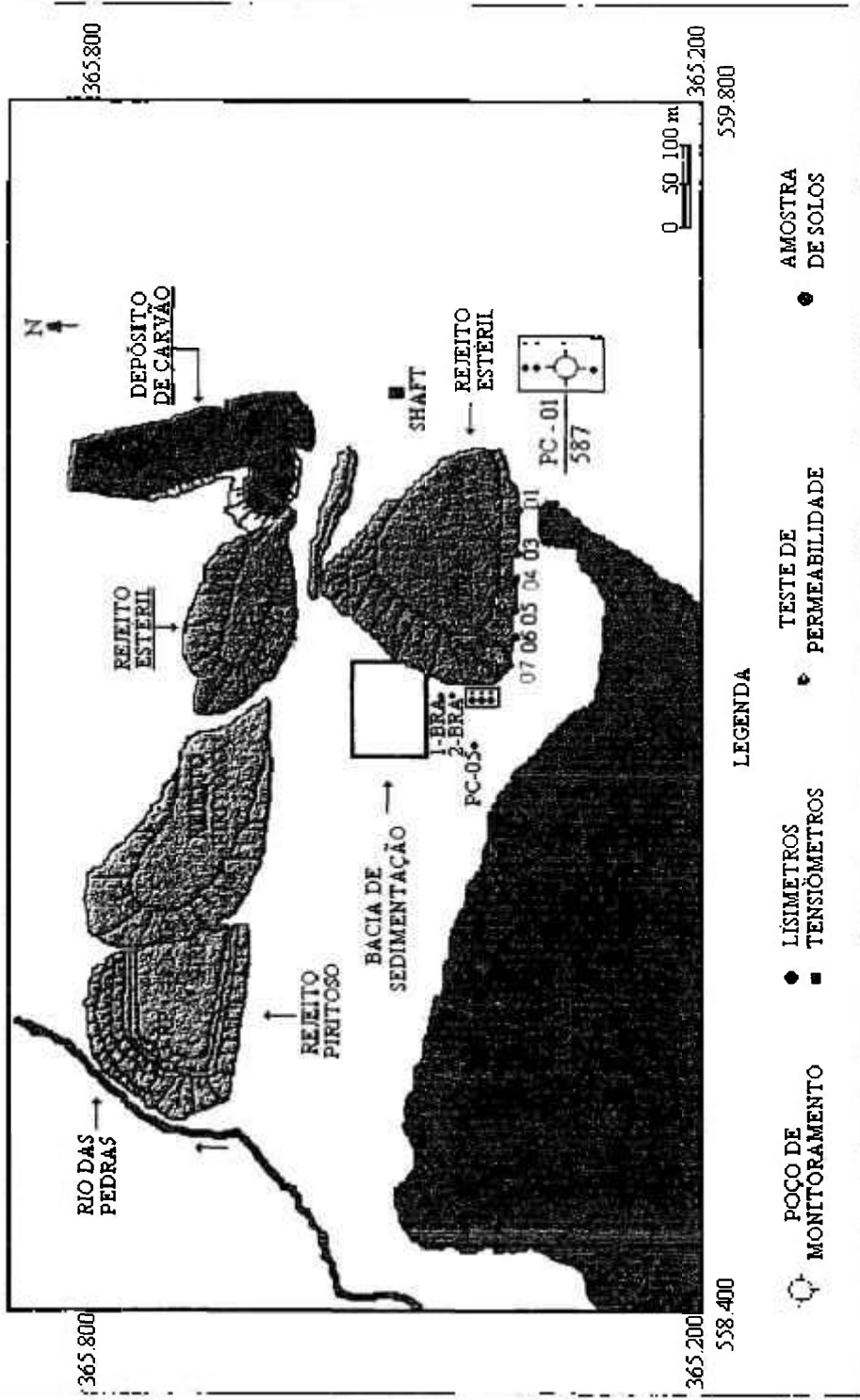


Figura 6 - Localização dos lisímetros de sucção, tensiômetros, os pontos de amostragem de solo e teste de permeabilidade.

4.2.1. Tensiômetros

O solo possui uma força de sucção. Esse mecanismo de retenção de água se deve aos efeitos combinados da adsorção e capilaridade sendo medida por meio da colocação de tensiômetros no local que se deseja medir (SZIKSZAY et al., 1986).

Para se medir a sucção ou potencial da água na zona vadosa, são utilizados os tensiômetros. Esses aparelhos permitem deduzir a direção do movimento da água nessa zona, se ascendente ou descendente.

Um tensiômetro consiste de um tubo, com uma cápsula porosa na extremidade que fica em contato com o solo, onde se pretende medir os valores da carga de sucção. Esse tubo, permanentemente mantido preenchido com água, é ligado a um manômetro. Se o solo estiver parcialmente seco, a água se desloca para fora da cápsula, o que significa que o potencial da água no interior do tubo é maior que o potencial da água no ponto em que a cápsula está localizada. Dessa forma, a pressão da água no ponto onde está a cápsula é negativa, ou seja, representa um meio com deficiência de água. À medida que o solo torna-se úmido a pressão tende a zero indicando alta quantidade de água no solo.

Para correlacionar os resultados das análises químicas com a dinâmica da água na zona não saturada, durante o período de estudos, foram implantadas duas estações experimentais de três tensiômetros posicionados nos mesmos locais que os lisímetros. As profundidades atingidas com esses aparelhos foram, respectivamente, 0,5 m, 1,0 m e 1,5 m.

Esses tubos foram introduzidos em perfurações com diâmetro de 1 1/8", executadas com trado manual, sendo que as cápsulas ficaram envolvidas com uma mistura do próprio solo e água.

As coletas dos dados foram efetuadas diariamente de março de 2001 a fevereiro de 2002.

4.2.2. Lisímetros de sucção

Para análise do comportamento dos elementos químicos em estudo na zona vadosa efetuou-se a instalação de lisímetros de sucção. Os lisímetros têm

a função de retirar a água que percola na zona não saturada (SZIKSZAY et al., 1986). Os lisímetros foram instalados em perfurações produzidas por trado manual no fundo das quais se dispôs uma mistura de pó de sílica e água para impedir que os poros da cápsula, localizada na extremidade inferior do tubo de PVC com 2" de diâmetros, fossem obstruídos por argila.

Para amostrar a água dessa zona em várias profundidades, foram instaladas duas estações experimentais. A primeira estação foi instalada próximo ao PC – 01, a montante do rejeito estéril, constituindo de três lisímetros com profundidades de 0,5m, 1,0m e 1,5m. A segunda estação foi instalada à jusante do rejeito com o mesmo número de lisímetros e as mesmas profundidades.

4.2.3. Ensaio de Condutividade Hidráulica

Esse ensaio permite avaliar a permeabilidade do solo, que expressa a velocidade de percolação da água no terreno e, portanto implica em um maior ou menor tempo de contato das soluções.

Foram realizados testes em campo para avaliação da condutividade hidráulica em 8 localidades distintas.

Dois pontos foram localizados sobre a pilha de rejeito antigo com profundidade de 1,0 m na porção do rejeito com menor espessura e 1,5 m na região de maior espessura. Outros dois pontos de ensaio localizam-se na base do rejeito antigo, isto é, sobre o local onde foi depositado o rejeito antigo. A profundidade de ensaio foi de 0,5 m e 1,0 m e os furos foram separados entre si a uma distância de 3 metros. Em relação ao rejeito a distância foi de aproximadamente 5 metros.

Foram realizados mais dois ensaios na parte do rejeito piritoso. Um ensaio foi feito a 15 cm de profundidade através da camada de argila que cobre o rejeito piritoso e outro ensaio foi realizado a 70 cm de profundidade no próprio rejeito piritoso. Finalmente os dois últimos pontos foram efetuados no depósito do carvão lavado. Um ponto escolhido foi sobre a pilha do carvão lavado onde foi realizado o ensaio a uma profundidade de 30 cm. Outro ponto foi realizado a 1,0 m de profundidade no solo onde o carvão é depositado.

O ensaio consiste em descarregar água nos poços de sondagem. Após o preenchimento do poço com água foram efetuadas as medidas do

abaixamento do nível da água com decorrer do tempo. Os valores obtidos foram tratados segundo método de cálculo de condutividade hidráulica (ABGE,1990).

Os ensaios realizados são de nível variável e, de acordo com o procedimento metodológico adotado, descarrega - se água nas sondagens até a estabilização do nível d'água na boca dos furos por um período de cerca de 10 minutos (considerado suficiente para saturação do terreno). Após o preenchimento do poço com água foram efetuadas as medidas do abaixamento do nível das águas por um tempo de cerca de 30 minutos em cada um dos casos. O equipamento utilizado constou de quatro galões com capacidade de 25 litros cada um deles, um cronômetro e um medidor de nível d' água elétrico.

A avaliação da permeabilidade foi feita pela equação:

$$K = [(\Delta h/\Delta t) (r/R)^2] \quad (1)$$

onde:

K = permeabilidade (m/s),

Δt = variação do tempo a partir do instante t_0 (s),

Δh = variação de carga (m),

h = carga hidráulica (m),

r = raio da sondagem (m), sendo $R^2 + r - h = 0$

A Figura 2 ilustra os componentes desta equação.

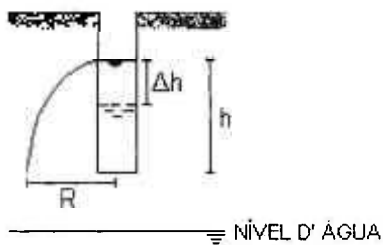


Figura 7 Ensaio de permeabilidade em sondagens acima do nível d'água.

4.2.4. Análise do solo

Para a determinação do comportamento dos elementos no solo foi realizado um estudo sobre suas características físicas e químicas. O estudo sobre essas características permite avaliar a mobilidade dos elementos sob a ação do rejeito. Para isso foi escolhido o solo abaixo do rejeito antigo por ser mais extenso, em termo de volume, e mais antigo.

7.2.4.1. Coleta e Preparação de Amostra

Foram realizados 7 furos abaixo do rejeito antigo na direção leste – oeste. Cada furo procurou atravessar a camada até atingir o aquífero. Esses furos atingiram a profundidade entre 7,0 m a 3,5 m.

As amostras foram coletadas a cada 0,50 m com auxílio de trado. Em cada profundidade foram retiradas amostras com volume aproximado de 1kg, e em seguida foram acondicionadas em sacos de polietileno e etiquetadas.

Na preparação, as amostras foram secas em bandejas de vidro a temperatura ambiente por uma semana na capela. Após a secagem foram peneiradas em peneira de abertura 2 mm. A amostra que não passou pela peneira com essa abertura foi triturada com um pistilo de cerâmica cuja extremidade era envolta por borracha para evitar alteração da estrutura da amostra.

Logo em seguida ao peneiramento as amostras foram homogeneizadas e quarteadas, pelo método de pilha cônica, para se obter uma ótima representatividade da amostra para as análises físicas e químicas.

7.2.4.2. Determinação do pH

Os valores de pH foram determinados em solução molar de cloreto de potássio (EMBRAPA, 1997).

Em béquero de polietileno, com volume de 10 mL, foram colocadas 10 g de amostras e adicionou-se 25 mL de solução de KCl 1 mol L^{-1} . A mistura foi agitada por 15 minutos e, após este período, permaneceu em repouso por 30 minutos. A temperatura foi mantida a 25°C e posteriormente a decantação efetuou-se a leitura do pH na solução sobrenadante.

7.2.4.3. Determinação de Matéria Orgânica

A matéria orgânica (M.O.) corresponde à mistura complexa de compostos de origem biológica em diferentes níveis de oxidação e degradação. Desses compostos, os mais degradados, oxidados e mais estáveis são as substâncias húmicas. Estas substâncias são constituídas, essencialmente da mistura heterogênea de moléculas altamente polimerizadas. A capacidade de ácidos húmicos de fixar íons metálicos é maior que a de muitos argilominerais,

formando complexos organometálicos. Para a análise da matéria orgânica (M.O.) foi utilizado o Método de WALKLEY & BLACK (1963).

O método consiste na transferência de 1 g de solo quarterado para um erlenmeyer de 500 mL. Adicionou-se 10 mL de dicromato de potássio $0,167 \text{ mol L}^{-1}$ e 20 mL de ácido sulfúrico concentrado, agitando-se levemente por um minuto. Em seguida a solução permaneceu em repouso por 30 minutos. Após esse período adicionou-se 200 mL de água deionizada e 10 mL de ácido ortofosfórico concentrado. Como solução titulante utilizou-se sulfato ferroso amoniacal $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e como indicador difenilamina 1%.

7.2.4.4. Capacidade de Troca Catiônica

A capacidade de troca catiônica (CTC) permite avaliar a facilidade do solo reter e trocar íons. A troca catiônica corresponde ao processo reversível onde os cátions ficam retidos na superfície de uma fase sólida, podendo ser substituídos por cátions pertencentes a uma fase líquida ou até mesmo, uma outra fase sólida. Os íons envolvidos na troca ligam-se à estrutura do mineral eletrostaticamente. A quantidade de íons adsorvidos é proporcional à área das partículas tendendo, desta forma, a aumentar as substâncias com elevada superfície específica, como os minerais na fração argila. A capacidade de troca catiônica (CTC) foi realizada pelo Método de GILLMAN (1979).

Para a determinação da CTC, procedeu-se a extração de cálcio, magnésio, potássio e fósforo através da resina trocadora de íons e posterior determinação de fósforo por método colorimétrico, cálcio e magnésio por espectrofotometria de absorção atômica e potássio por fotometria de emissão.

7.2.4.5. Granulometria

A granulometria é uma característica de grande importância para a determinação do comportamento dos metais.

As amostras coletadas abaixo do rejeito antigo foram secadas à temperatura ambiente, ficando expostas durante um período médio de uma semana em bandejas de vidro dentro da capela. Em seguida foram homogeneizadas e quarteradas empregando-se a técnica da pilha cônica. As alíquotas da análise granulométrica passaram por um peneiramento prévio na

malha 2,0mm. A fração passante foi para análise granulométrica. A análise granulométrica foi executada com a utilização de peneiramento (fração areia total) e densímetros (fração silte e argila).

A Capacidade de Troca Catiônica, Matéria Orgânica e Granulometria foram realizados no Laboratório de Ciência do Solo da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”.

7.2.4.6. Mineralogia

As amostras de solo foram submetidas às análises por difração de raios X, no Difratorômetro D 5000 SIEMENS, utilizando o software DIFRAC – AT, 1991 da SIEMENS para a interpretação dos minerais presentes. As análises foram realizados nos Laboratórios de o Departamento de Petrologia e da metalogenia do Instituto de Geociências da Universidade Paulista Julio de Mesquita Neto no campus de Rio Claro.

7.2.4.7. Determinação dos elementos em estudo

Para avaliação dos cátions foram selecionados 3 furos (FC-01, FC-04 e FC-07). Esses furos representam a posição inicial, intermediária e final da pilha do rejeito antigo. Os cátions analisados foram As, Al, Cd, Pb, Mo, V, e Zn.

A preparação da amostra de solo para a determinação dos metais seguiu-se o mesmo procedimento para análise granulométrica. As amostras selecionadas foram secadas á temperatura ambiente, peneiradas (malha de 2 mm), homogeneizadas e quarteadas, empregando-se a técnica da pilha cônica, até atingir a massa de 2g.

Essa massa foi transferida para um tubo de centrifuga de 50mL onde foi adicionado 40 ml de EDTA-NH₄⁺ a 0,05 mol L⁻¹, ajustado até pH 7,0. Em seguida a mistura é agitada mecanicamente por uma hora a temperatura ambiente em agitador orbital com rotação de 10 rpm. Logo após a amostra foi centrifugada por 15 minutos com rotação de 3000 rpm. Após a centrifugação, amostra foi filtrada a vácuo em sistema Millipore, usando membrana filtrante tipo HA em éster de celulose 0,45 um de poro, 47 mm de diâmetro. O filtrado é acidificado com 100 µL de HNO₃ Merck P. A. (CAMARGO et al., 2001)

Apos a acidificação seguiu-se a análise dos metais Cd, Zn, Mo, V, Pb por espectrofotometria de absorção atômica de chamas (FAAS), utilizando-se o

espectrofotômetro da marca VARIAN, modelo AA220FS. O arsênio foi analisado utilizando espectrofotometria de visível do complexo formado com dietilcarbamato de prata segundo APHA (1990).

As análises foram realizadas pela QUIMLAB Química & Metrologia localizada na Universidade do Vale do Paraíba em São José dos Campos - SP.

4.3. Estudo da zona saturada

A zona saturada indica espaços porosos geológicos que estão preenchidos por água. Quando mencionamos o termo água subterrânea, geralmente, fazemos referência a zona saturada. Nessa região foram instalados poços de bombeamento, visando ao suprimento de água ou, no caso de contaminação, poços de monitoramento para poder observar o comportamento dos contaminantes.

Uma outra finalidade é medir a altura da água nos poços de monitoramento para a construção do mapa potenciométrico. Este mapa auxiliará na determinação de direção e velocidade da água subterrânea.

4.3.1. Instalação dos Poços de Monitoramento

O estudo envolve a implantação de dez poços de monitoramento com a finalidade de medir o nível da água, os parâmetros físicos e químicos e para a coleta de amostra de água para estudo do comportamento dos metais. A Figura 8 apresenta um croqui da área em estudo localizando as pilhas e os poços de monitoramento.

A perfuração de poços freáticos associados à realização de levantamentos topográficos na área de estudo, permitiu conhecer o comportamento da superfície freática a partir da cota em que se encontra cada poço e dos níveis dos freáticos medidos. O mapa topográfico utilizado, com escala 1:2000, foi fornecido pela Cia Carbonífera Cambuí.

Devido às variações do relevo, os poços foram instalados em pontos topográficos diferentes com profundidades variando entre 2,20 a 9,34 m. As construções dos poços de monitoramento foram efetuadas em épocas diferentes, dependendo das campanhas de campo.

Os poços foram perfurados com trado manual para a colocação do filtro de PVC com diâmetro de 2" com os últimos metros do filtro furados. Logo em seguida esses tubos furados foram envolvidos por uma tela de nylon.

A distribuição dos poços de monitoramento (Figura 8), obedeceu aos seguintes critérios: PC - 01 e PC - 09, a montante das pilhas de rejeitos, fora da área de influência da contaminação. Os poços PC - 02, PC - 06, PC - 07 e PC - 08 foram instalados a jusante do rejeito estéril. O poço PC - 04 foi instalado a jusante do rejeito piritoso. O poço PC - 03 foi localizado em ponto afastado lateralmente a partir da pilha de rejeito estéril a fim de verificar a extensão da influência dos contaminantes. Também foram instalados dois poços distante da ação dos contaminantes que seriam os poços PC - 10 e PC - 11.

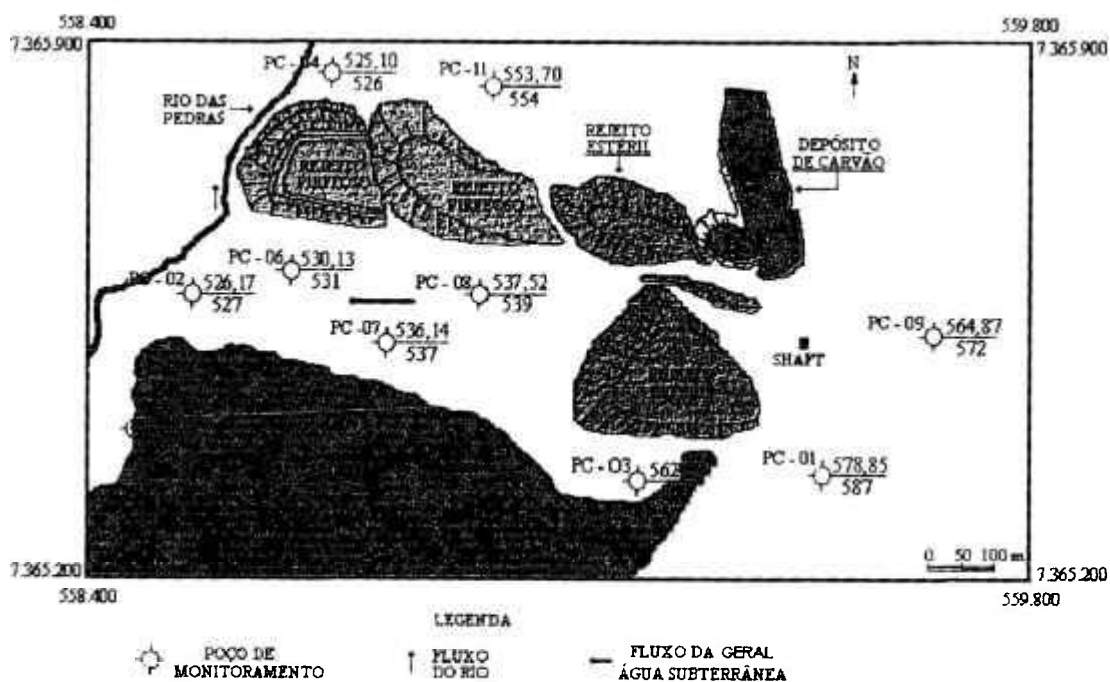


Figura 8: Mapa esquemático da área de estudo mostrando a distribuição dos poços.

4.3.2. Coleta de amostra e medição do nível da água nos poços de monitoramento

Mensalmente foi efetuada a coleta e a medição do nível da água dos poços de monitoramento assim como os parâmetros físicos e químicos.

O procedimento para a coleta de amostra de água foi estabelecido de acordo com as metodologias recomendadas pelo APHA (1990) e CETESB (1987). Para a coleta da água foi utilizado um coletor de aço inoxidável com uma válvula de retenção (Foto 3). Durante a coleta, o poço foi esgotado para que a água da formação substitua a água estagnada.



Foto 3 – Coleta de amostra de água

No campo, o material utilizado para as coletas de água foi lavado com a água dos mesmos. As amostras de água foram guardadas em frasco de polietileno. Para a conservação das amostras elas foram inicialmente aciduladas com HNO_3 concentrado isento de impureza, para manter o pH em torno de 2,0 impedindo o desenvolvimento de microorganismos e a adsorção dos elementos a serem analisados nas paredes do recipiente. Em seguida os

frascos foram mantidos em recipientes térmicos com gelo, desde a coleta até o laboratório onde foram mantidos sob refrigeração para as análises específicas (APHA;1990 e CETESB;1987).

As medidas diretas dos níveis das águas foram realizadas mensalmente, antes do esgotamento, com uso de medidor elétrico sonoro e luminoso produzido pela HIDROSUPRIMENTOS (foto 4).

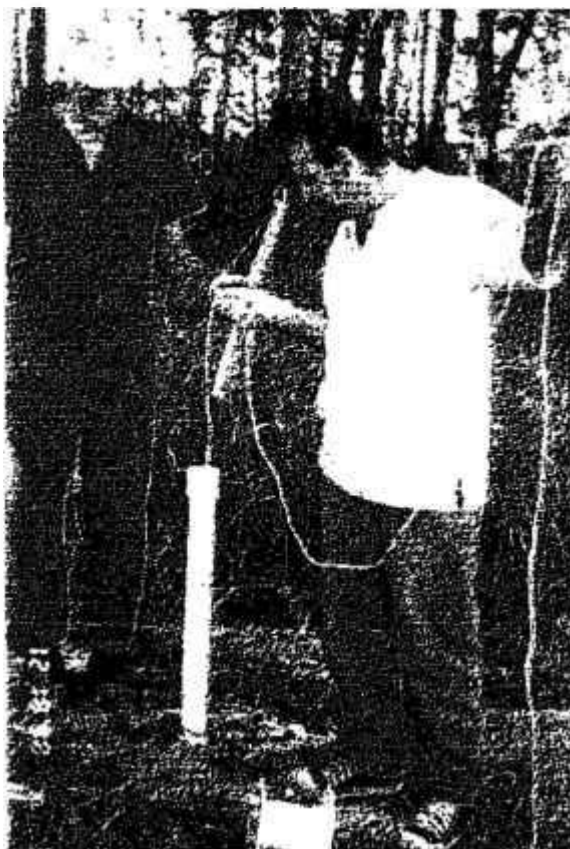


Foto 4 – Medição do nível da água por medidor elétrico

4.3.3. Determinação de pH, condutividade Elétrica e do teor de sólidos totais dissolvidos

As medidas de pH foram realizadas no campo, no momento da coleta, utilizando um medidor de pH portátil marca Digimed modelo M 20, previamente calibrado com duas soluções tampão de referência, o primeiro de pH $7,00 \pm 0,02$ e o segundo de pH $4,00 \pm 0,02$ a temperatura de 25°C .

A condutividade elétrica das amostras de água obtidas do poço de monitoramento foi determinada nos locais da amostragem com o auxílio de um condutivímetro portátil marca HANNA Instruments, modelo Dist 3, que opera no intervalo de 10 a 1.990 $\mu\text{S}/\text{cm}$, com compensação automática de temperatura. O condutivímetro foi calibrado antes de qualquer leitura com uma solução de referência de condutividade 1.430 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Com a obtenção dos dados de condutividade elétrica da amostras de água, calculou-se o teor de sólidos totais dissolvidos utilizando-se a seguinte equação (SANTOS, 1997):

$$\text{STD} = A \times \text{CE} \quad (2)$$

onde:

STD = teor de sólidos totais dissolvidos (mg/L)

A = fator de conversão que varia entre 0,55 e 0,75, conforme a composição da solução

CE = condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

4.3.4. Determinação dos cátions e ânions nas amostras de água.

A determinação das concentrações dos seguintes cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe_{total} , Mo , Pb^{2+} , V e Zn^{2+} nas amostras de água coletadas a partir dos poços de monitoramento foram realizadas no Laboratório de Diagnóstico Ambiental, do Centro de Química e Meio Ambiente localizado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo.

As águas das amostras foram submetidas à filtração a vácuo em sistema Millipore, utilizando filtro de membrana HÁ em éster de celulose 0,45 μm de poro, 47 mm de diâmetro.

As análises dos elementos foram efetuadas utilizando – se o equipamento Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma (ICP-AES) modelo SPECTROFLAME M120 - Spectro e Absorção Atômica.

As análise de As , Cd^{2+} , Pb^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , CO_3^{2-} e HCO_3^- , foram realizadas pela QUIMLAB Química & Metrologia localizada na Universidade do Vale do Paraíba em São Jose dos Campos - SP.

O nitrato e cloreto foram analisados pelo método de potenciometria com eletrodo íon seletivo, o carbonato e bicarbonato por alcalimetria e o sulfato por gravimetria como sulfato de bário.

4.3.5. Teste de bombeamento

As avaliações dos parâmetros hidrodinâmicos do meio poroso são importantes para estudar o comportamento dos elementos químicos e conseqüentemente determinar o grau de contaminação da área em estudo.

Os parâmetros hidrodinâmicos do meio poroso consistem de transmissividade (**T**), coeficiente de armazenamento (**S**) e condutividade hidráulica (**K**). A obtenção desses parâmetros pode ser realizada por meio de teste de aquíferos e *slug test*.

Para a obtenção da transmissividade (**T**) e coeficiente de armazenamento (**S**) realizou-se o teste de aquífero, e para determinar condutividade hidráulica(**K**) utilizou-se o *slug test*.

7.3.5.1. Teste de aquífero

O teste de aquífero pode ser definido como sendo um bombeamento que tem por finalidade a determinação dos parâmetros hidrodinâmicos do meio poroso. A sua execução incide no bombeamento de um poço com uma vazão constante ($Q \rightarrow L^3T^{-1}$) e no acompanhamento da evolução do rebaixamento produzido em um poço de observação ou piezômetro situado a uma distância ($r \rightarrow L$) qualquer do poço bombeado. O local para a realização do teste de bombeamento foi no poço PC-07 e PC-04. O tempo de duração do teste para o Para o PC-07 foi 24 horas, com uma vazão de 0,007 L/s, observando-se a evolução de rebaixamento com o tempo em um poço de observação perfurado a 3 m de distância do poço bombeado.

Para o poço de monitoramento o tempo de duração do teste foi de 48 horas, com uma vazão de 0,007 L/s, observando-se o rebaixamento com o tempo em um poço de observação perfurado a 1,5 m de distância do poço bombeado.

Para obtenção da transmissividade ($T \rightarrow L^2/T^{-1}$) e coeficiente de armazenamento ($S \rightarrow \text{adimensional}$) foi utilizado o Método de Cooper – Jacob aplicando as seguintes equações (FEITOSA,1997),:

$$T = 2,303 Q / 4\pi \Delta s \quad (3)$$

$$S = 2,246 T t_0 / r^2 \quad (4)$$

onde,

Δs = variação do rebaixamento tomado num ciclo logarítmico [L]

t_1 = tempo correspondente ao rebaixamento s_1 [T]

t_2 = tempo correspondente ao rebaixamento s_2 [T]

t_0 = tempo para rebaixamento nulo [T]

Para obtenção de t_0 e Δs para determinar os parâmetros hidrodinâmicos **T** e **S** foram efetuados os seguintes passos:

1. Construção da curva de campo **s x log t**, e ajuste de uma reta aos pontos plotados.
2. Com a elaboração da curva, calcula – se o Δs , tomando-se quando possível 1 (um) ciclo logarítmico, possibilitando a avaliação da transmissividade (**T**) por meio da equação (2).
3. Em seguida, na mesma curva avalia – se o t_0 , prolongando-se a reta até a mesma interceptar o eixo das abscissas onde $s = 0$. Obtido o valor de t_0 , calcular coeficiente de armazenamento (**S**) por meio da equação (3).

7.3.5.2. *Slug Test*

O método é simples, rápido e barato em relação ao teste de bombeamento porque não há necessidade de poço de observação e bomba para o teste de aquífero. Os *slug tests* envolvem súbita descida ou subida do nível da água num poço e a medida da taxa com a qual o poço recupera nível estático original de equilíbrio. Essa taxa de recuperação é diretamente proporcional a condutividade hidráulica do aquífero nas vizinhanças do filtro do poço. Outra vantagem consiste de fornecer informação pontual para a condutividade hidráulica. Esse teste foi realizado em quase todos os piezômetros instalados na área de estudo para determinar a condutividade

hidráulica (K), com a exceção do PC-09 e PC-01 pelo fato da capacidade de recuperação do nível da água nos poços de monitoramento ser extremamente rápido, não havendo dessa forma equipamento eficaz para a medição da recobrimento do nível da água.

Os piezômetros foram instalados com a finalidade de monitorar a carga hidráulica e amostragem da qualidade de água, eles não penetram totalmente no aquífero. Utilizando para essa característica de poço de monitoramento, O procedimento foi conveniente para a finalidade de determinar a condutividade hidráulica no qual o filtro é instalado, consiste no método de Hvorslev (FETTER, 1994).

O método consiste em introduzir dentro do piezômetro um cilindro de metal de volume conhecido, chamado de *slug*, submerso abaixo do nível estático da água. O volume de água deslocado acima do nível da água, dentro do piezômetro é igual ao volume do *slug*, o nível estático da água é medido inicialmente antes de baixar o *slug*. Imediatamente após o *slug* ser submerso, mede - se novamente o nível da água. Os níveis da água são medidos em intervalos de tempo até atingir o nível estático da água. A altura do nível da água que sobe acima do nível estático imediatamente após submergir o sólido é h_0 . e o deslocamento descendente após o *slug* ser abaixado , em função do tempo t , é chamado de h . Os dados são plotados em uma curva da razão h/h_0 X tempo(t), em papel monolog e em seguida ajusta- se uma reta aos pontos plotados.

Como todos os piezômetros instalados na área de estudo apresentaram o comprimento do filtro do piezômetro maior do que 8 vezes do raio do furo ($L_e/R > 8$) aplicam - se a seguinte expressão (FETTER, 1994):

$$K = r^2 \ln(L_e/R) / 2L_e t_{37} \quad (5)$$

Onde

K = condutividade hidráulica (L / T)

r = raio do piezômetro (L)

R = raio entre a parede do furo e o centro do piezômetro (L)

L_e = comprimento da zona do filtro onde a água entra (L)

t_{37} = tempo considerado para o nível da água descer a 37% da mudança inicial.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Avaliação das medidas dos tensiômetros

Os valores médios obtidos a partir das leituras do manômetro dos tensiômetros T1 a T6, das duas estações experimentais, compõem a Tabela 2.

TABELA 2 - Valores da média mensal do potencial nas estações experimentais da área de estudo.

MÊS	T1 (cm)	T2 (cm)	T3 (cm)	T4 (cm)	T5 (cm)	T6 (cm)
MARÇO/01	-49	-214	-321	-43	-183	-284
ABRIL	-60	-220	-403	-76	-199	-296
MAIO	-40	-200	-343	-57	-204	-302
JUNHO	-40	-192	-316	-42	-190	-283
JULHO	-39	-218	-324	-54	-192	-269
AGOSTO	-38	-225	-343	-59	-194	-288
SETEMBRO	-43	-208	-354	-49	-203	-291
OUTUBRO	-43	-203	-329	-42	-199	-285
NOVEMBRO	-37	-281	-380	-73	-203	-291
DEZEMBRO	-35	-204	-452	-54	-190	-298
JANEIRO	-45	-200	-326	-67	-214	-330
FEVEREIRO/02	-47	-219	-329	-62	-229	-334

Com os valores obtidos, foram elaborados gráficos, um para cada mês, com os valores do potencial de sucção nas respectivas profundidades dos tensiômetros, para se analisar o movimento da água na zona não saturada.

A dedução da direção desse movimento é dada pelos gráficos da Figura 9 e 10 que relacionam os valores de potencial de sucção com a profundidade de instalação dos tensiômetros nas duas estações experimentais.

Os gráficos que representam as duas estações experimentais indicam a predominância do movimento da água da zona não saturada no sentido do aquífero. Como fluxo ocorre no sentido do decréscimo de energia, isto é, do maior estado de energia para o menor então a água se desloca em direção do aquífero.

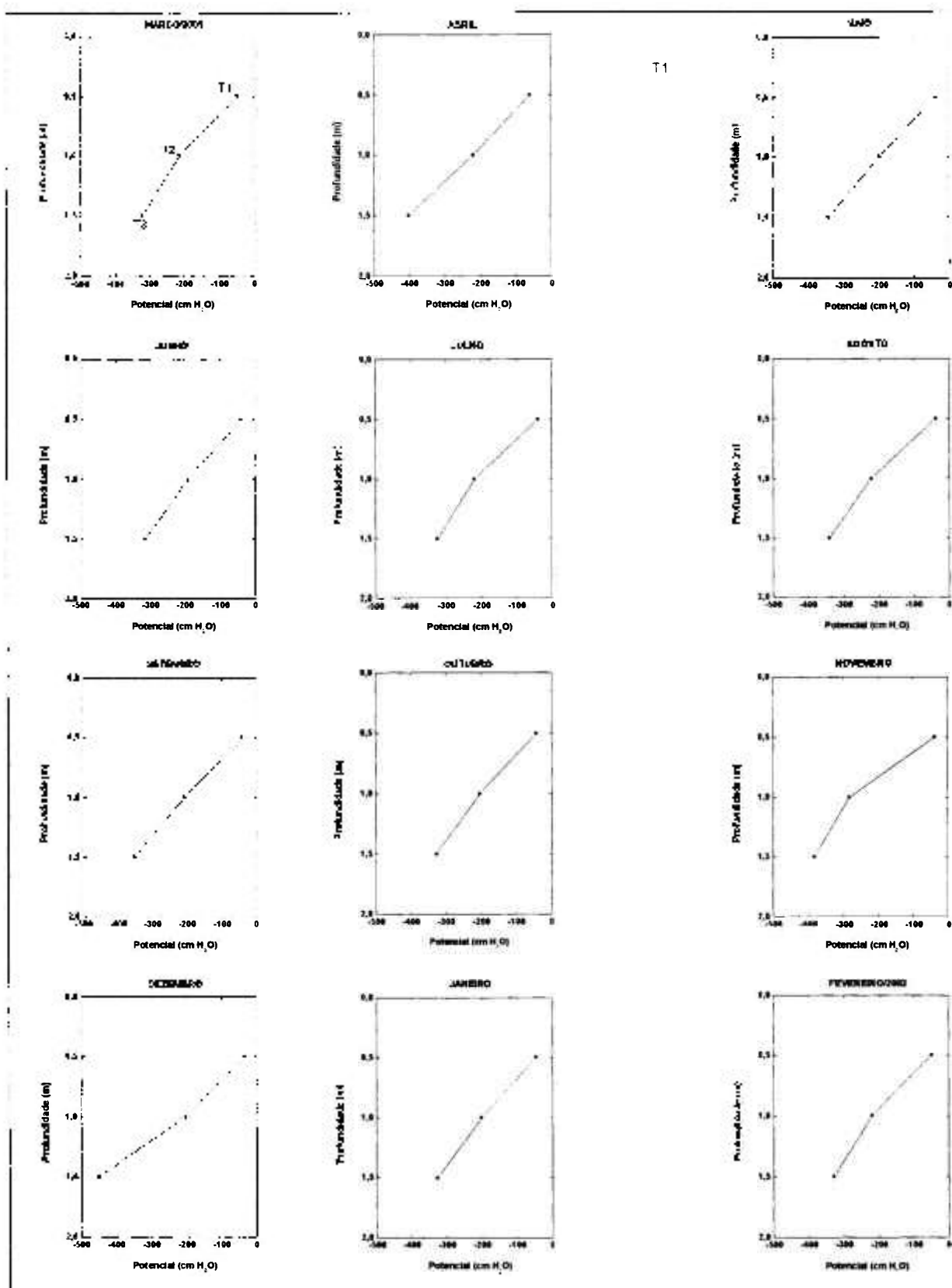


Figura 9 – Variações dos potenciais de sucção na zona não saturada nos tensiômetros T2 e T3.

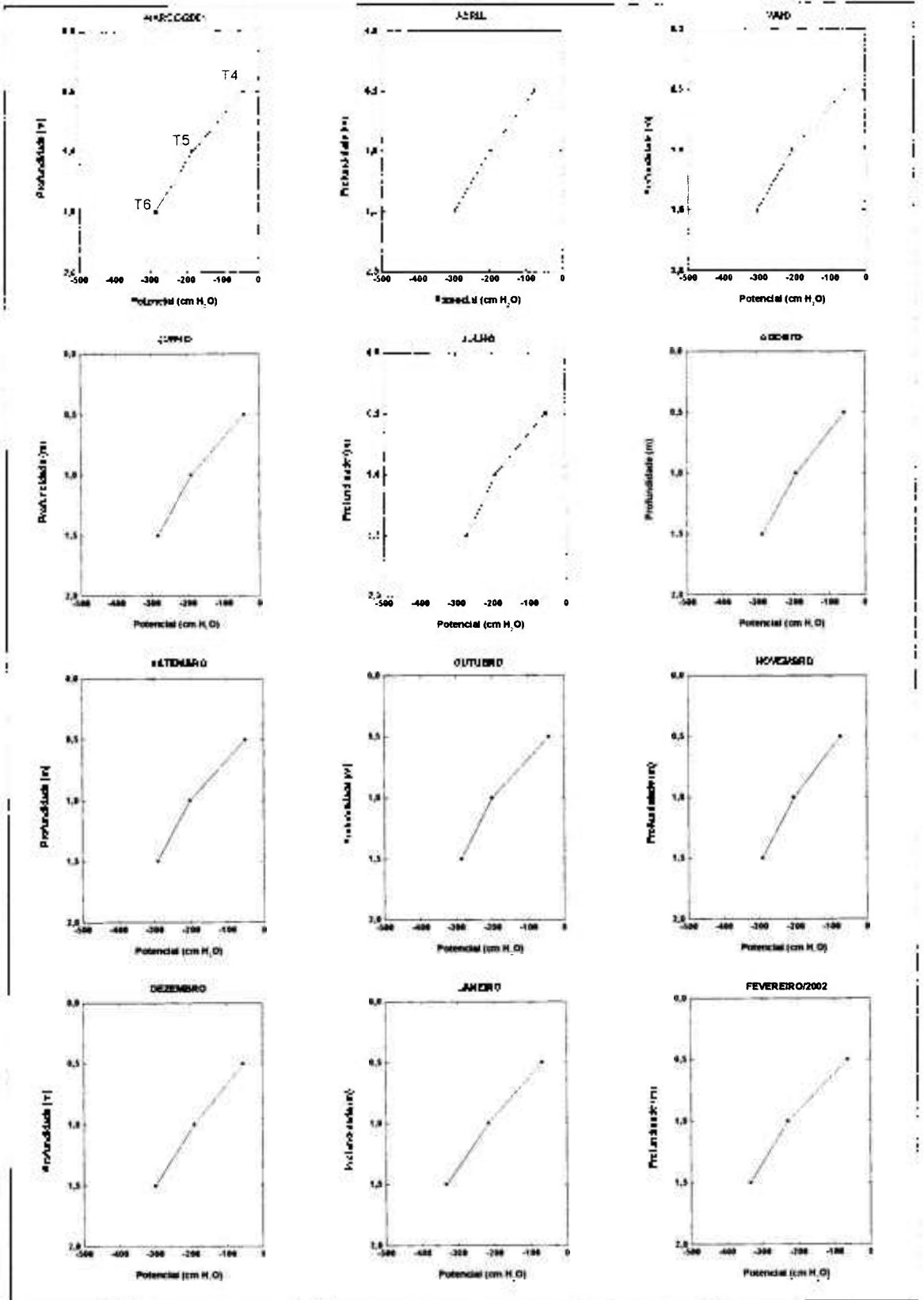


Figura 10 – Variações dos potenciais de sucção na zona não saturada nos tensiômetros T4, T5 e T6.

4.2. Avaliação da permeabilidade da zona vadosa

Os resultados obtidos de tempo e rebaixamento foram avaliados a partir da equação (1) que determina a condutividade hidráulica do terreno. Na tabela 3 têm - se os valores obtidos de ensaios de condutividade hidráulica com carga variável realizados na área de estudo (Figura 6).

Tabela 3- Resultados dos ensaios de condutividade hidráulica na área de estudo pelo método de rebaixamento acima do nível d' água.

Sondagem	Local	Nível testado (cm)	dh (cm)	dt (s)	r (cm)	h (cm)	K (cm/s)
TI01-BRA	Base do rejeito antigo	0 - 50	5,5	600	4,5	50	$7,75 \times 10^{-3}$
TI02-BRA	Base do rejeito antigo	0 - 100	6,5	600	4,5	100	$4,85 \times 10^{-3}$
TI01-TRA	Topo do rejeito antigo	0 - 100	6,5	600	4,5	100	$4,0 \times 10^{-3}$
TI02-TRA	Topo do rejeito antigo	0 - 150	150	960	4,5	150	$2,1 \times 10^{-2}$
TI01-RP	Topo do rejeito piritoso	0 - 15	0,7	600	4,5	15	$4,7 \times 10^{-3}$
TI02- RP	Topo do rejeito piritoso	0 - 70	4,7	600	4,5	70	$4,62 \times 10^{-3}$
TI03- RP	Topo do rejeito piritoso	0 - 100	3,3	600	4,5	100	$1,48 \times 10^{-3}$
TI01-DCL	Depósito do carvão lavado	0 - 30	30	660	4,5	30	$3,6 \times 10^{-2}$
TI02- DCL	Depósito do carvão lavado	0 - 100	7,00	600	4,5	100	$7,3 \times 10^{-4}$

Os valores de condutividade variaram de $7,3 \times 10^{-4}$ a $2,1 \times 10^{-2}$ nos ensaios realizados

Os pontos TI02-TRA e TI01-DCL apresentaram os valores maiores de condutividade hidráulica pelo fato do material por possuir textura mais arenosa.

O ponto TI01-TRA apresenta condutividade hidráulica menor em relação ao TI02-TRA por possuir frações mais siltosa.

O ponto TI02- DCL apresentou o menor valor de condutividade hidráulica indicando um material argiloso. Foi observado que o local é transito de caminhões para o depósito do carvão lavado. A compactação provocada pela movimentação do veículo pode produzir uma compactação do material.

O restante dos pontos indica uma condutividade moderada caracterizada por uma textura siltosa.

Os pontos TI01-BRA e TI02-BRA apresentam uma textura siltosa sendo que os primeiros 50 cm do material são mais arenosos.

Os pontos TI01-RP e TI02-RP possuem uma textura mais siltosa e o TI03-RP uma textura mais arenosa.

Os valores elevados de condutividade hidráulica na base e topo do rejeito antigo, topo do rejeito piritoso e no carvão lavado permite que água de chuva entre em contato com esses materiais ocasionando a lixiviação dos metais contido nessas matrizes e conseqüente a migração dos elementos pela zona vadosa atingindo aquífero freático.

4.3. Análise do solo

A determinação das propriedades física e química do solo, associadas aos outros fatores, é de suma importância no que tange à tomada de futuras ações de remediação para evitar a contaminação.

Os diversos parâmetros da composição do solo principalmente pH, mineralogia, granulometria, a capacidade de troca e matéria orgânica possuem grande controle na mobilidade de metais proporcionando desta forma avaliar o comportamento dos metais no solo.

Os valores obtidos da caracterização física e química do solo realizado abaixo do rejeito estéril e de alguns poços de monitoramento se encontram nas Tabelas 4 a 13 no Apêndice 1.

4.3.1. Análise granulométrica

Com a finalidade de classificação dos materiais, a composição granulométrica de cada amostra dos furos abaixo do rejeito e dos poços de monitoramento, foi lançada em diagrama triangular de classificação textural de solos segundo modelo adotado no Instituto Agrônomo de Campinas (OLIVEIRA, *et al.* 1992), envolvendo os teores obtidos para areia, silte e argila apresentados nas Tabelas 4 a 13.

As Figuras 11 e 12 mostram a variação granulométrica com a profundidade para os furos do rejeito estéril e poços de monitoramento e as Figuras 13 e 14 indicam a característica textural do material dos furos abaixo do rejeito estéril e poços de monitoramento.

O perfil do solo do FC-01 possui uma característica predominante de franco argilo silteoso. O teor de areia e argila diminui com a profundidade ocorrendo de forma contrária com o teor de silte que aumenta à medida que atinge a profundidade.

A textura do solo encontrado no furo FC-03 varia de material argiloso, franco silteoso e franco argilo silteoso, sendo esta última textura de maior predominância. Neste perfil pode – se notar que o teor de areia tende a aumentar à medida que alcança o aquífero. Contudo o teor de silte e argila diminui com a profundidade.

A textura classificada para o furo FC-04 consiste entre franco e argilosa. Deve-se salientar que à medida que aumenta profundidade ocorre acréscimo de areia e diminuição de teor de argila, apresentando teor constante para a fração silte.

A característica do furo FC-05 se assemelha à textura de FC-04, nota-se apenas a ausência de material argiloso no perfil FC-05 e aumento de teor de areia à medida que alcança o aquífero.

A textura do perfil FC-06 consiste entre franco argiloso a franco argilo siltoso. O teor de areia aumenta com a profundidade, mas possui uma pequena diminuição nas proximidades do aquífero. O teor de silte diminui com a profundidade e o de argila aumenta na entrada do aquífero.

O furo FC-07 apresenta textura de franco argilo arenoso a argila siltosa. O teor de areia aumenta com a profundidade. A porcentagem de argila e silte diminui com a proximidade do aquífero.

O perfil granulométrico do poço de monitoramento PC-01 apresenta de forma geral uma textura franco argilo siltoso. O teor de areia e argila diminui a medida que aumenta a profundidade. O mesmo não ocorre para o silte onde o teor de silte aumenta com a profundidade.

O poço de monitoramento PC-05 possui uma textura entre franco a franco argilo siltoso. Os teores de areia, silte e argila tendem a diminuir com a profundidade, sendo que ocorre o predomínio de areia.

A textura para o poço de monitoramento PC-06 varia de franco arenosa a argila siltosa. A porcentagem de silte diminui com a profundidade e a porcentagem de areia e argila varia com a profundidade, mas com predomínio de areia.

A textura predominante para o poço de monitoramento PC-07 consiste de argila siltosa. O teor de areia e argila apresenta-se menor com a profundidade e o teor de silte aumenta com a profundidade.

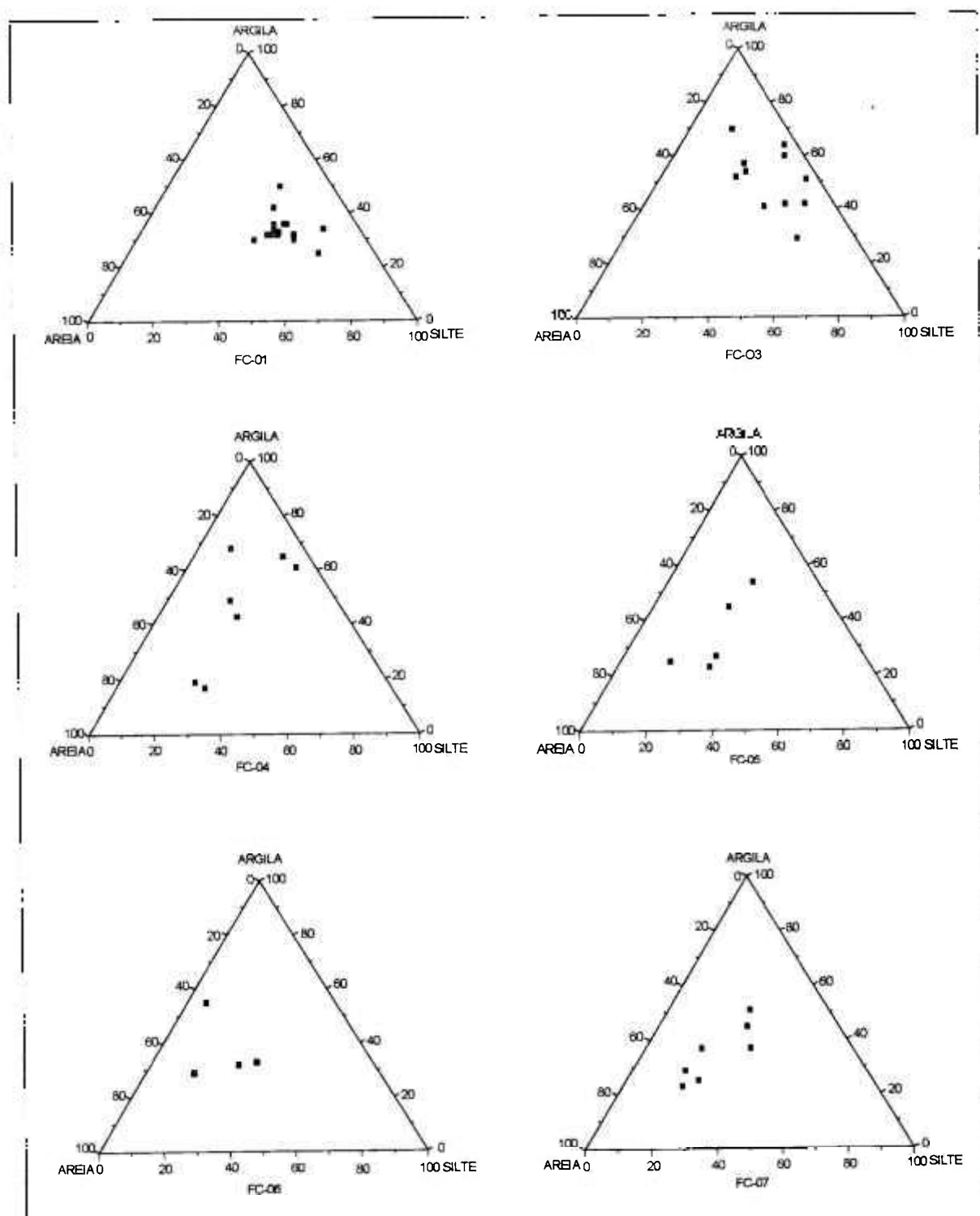


Figura 11 - Classificação granulométrica do solo nos furos abaixo do rejeito estéril a partir do diagrama textural.

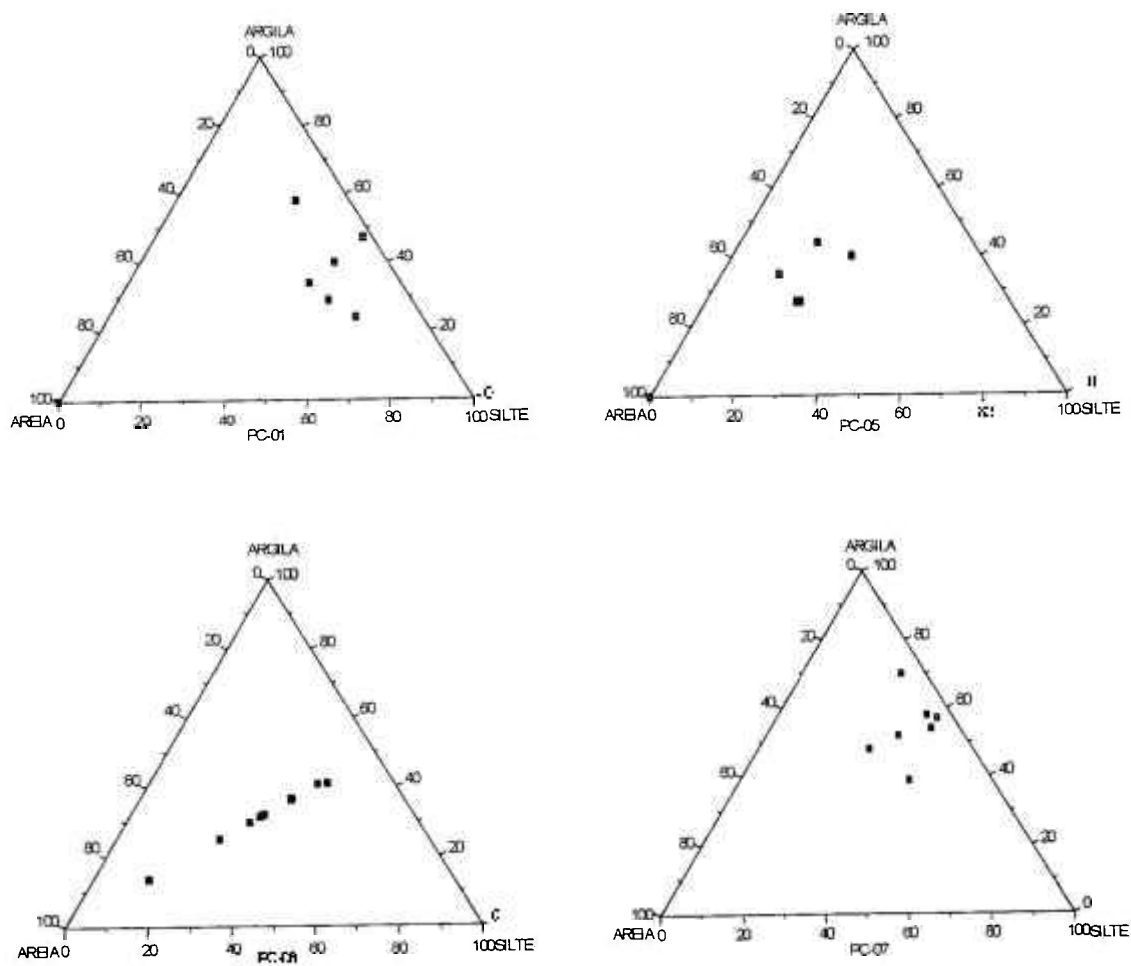


Figura 11 - Classificação granulométrica do solo nos poços de monitoramento a partir do diagrama textural.

4.3.2. AVALIAÇÃO DO pH DO SOLO

Para uma melhor compreensão da ação do pH no solo abaixo do rejeito estéril elaborou-se gráfico de pH em função da profundidade dos furos amostrados.

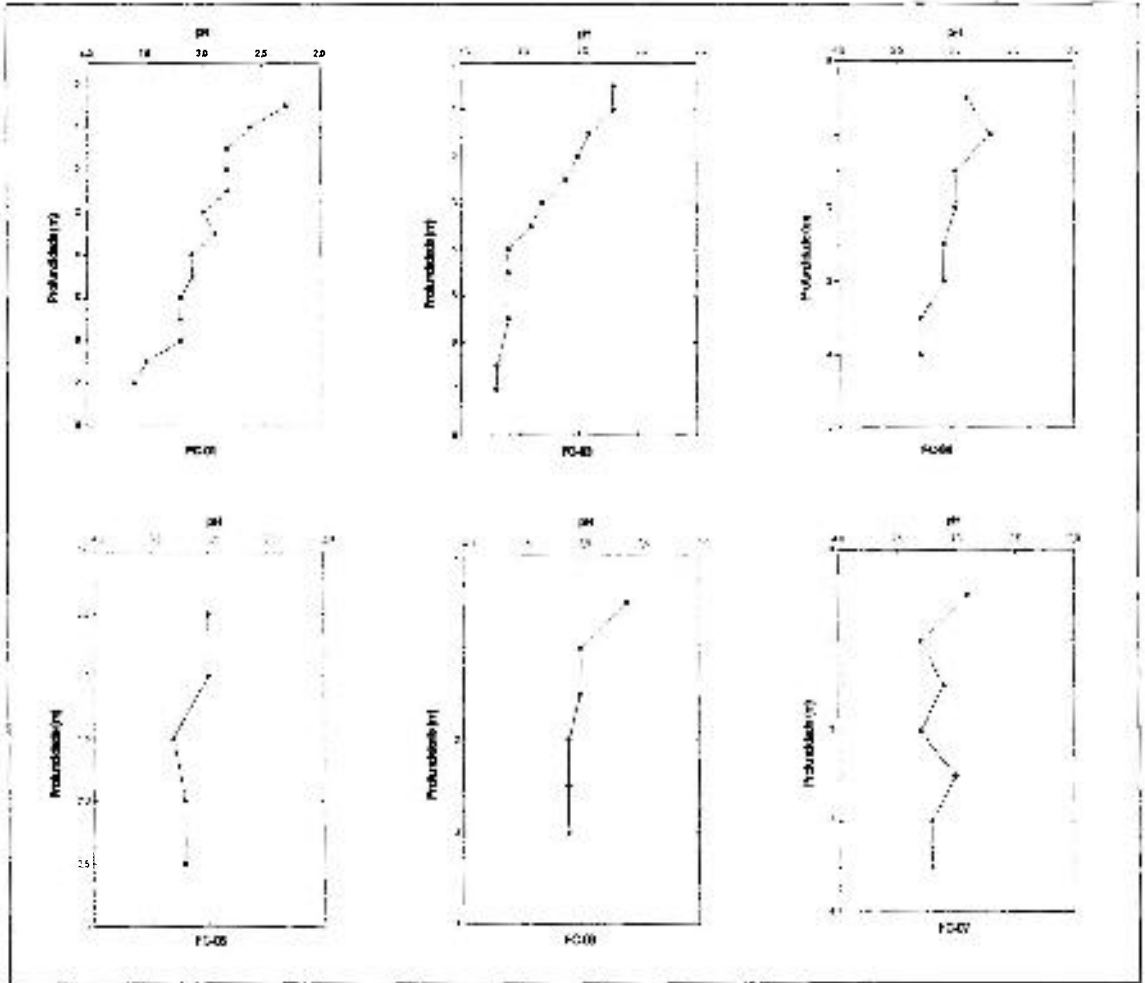


Figura 12 - Variação do pH do solo abaixo do rejeito estéril com a profundidade.

Na Figura 12 verifica-se que existe uma tendência à diminuição do pH em direção a superfície, que esta relacionada à acidez originada a partir do rejeito estéril.

Com a exceção do furo FC-05, os restantes dos perfis apresentam valor de pH menor que 3,0 nos primeiros 50 centímetros. O furo FC-01 apresentou valor baixo de pH chegando a 2,3. O valor mais elevado de pH alcançou 3,7 nos últimos metros próximos ao aquífero, nos furos FC-01 e FC-03.

O solo onde se depositou o rejeito estéril pode ser considerado como extremamente ácido por apresentar valores abaixo de 4,5 (BRADY, 1989). A

extrema acidez pode acarretar na mobilização dos metais para o solo e conseqüentemente para o aquífero.

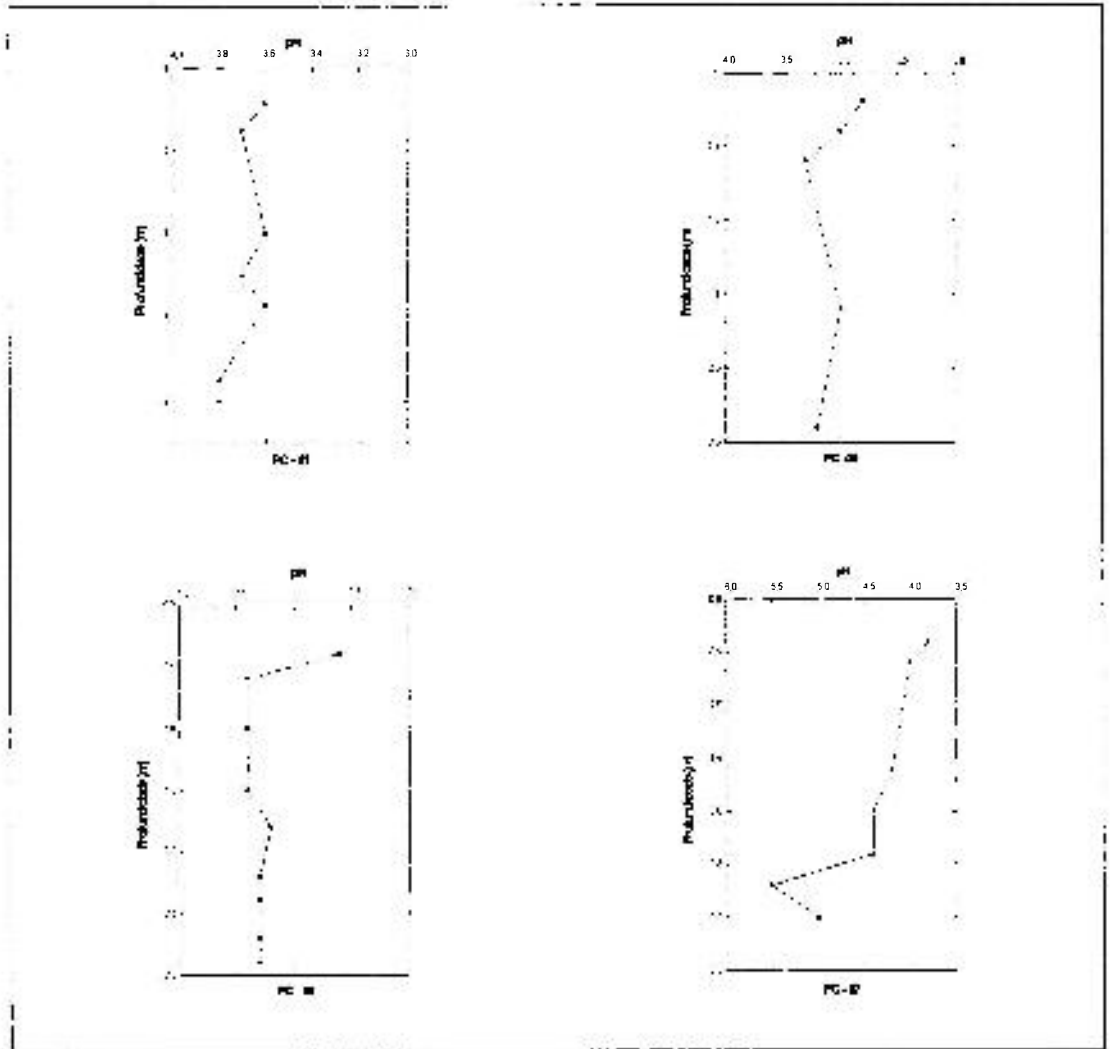


Figura 13 - Variação do pH do solo dos poços de monitoramento com a profundidade.

A Figura 13 mostra que o perfil do solo dos poços de monitoramento PC-05 e PC-06 apresentam uma acidez elevada em relação aos poços de monitoramento PC-01 e PC-07. O fato se deve a que os poços de monitoramento PC-05 e PC-06 estão mais próximos ao rejeito. O poço de monitoramento PC-01 foi instalado longe da área de influência da contaminação pelo rejeito, assim mesmo o valor de pH do perfil variou entre 3,6 e 3,8 ao longo da profundidade. A possível causa pode ser devido à chuva ácida provocada pela liberação de enxofre para atmosfera a partir da combustão espontânea dos rejeitos.

O perfil do poço de monitoramento de PC-07 apresentou valores altos em relação ao restante dos poços de monitoramento. O valor de pH variou entre 3,8 a 5,5. O provável fator que provocou a diminuição da acidez ao local, foi que nas proximidades do poço de monitoramento foram depositadas cinzas da usina termoeleétrica. As cinzas originadas a partir da queima do carvão apresentam alto teor alcalino com as chuvas as soluções alcalinas percolam o solo atingindo o aquífero possibilitando a diminuição do pH.

4.3.3. AVALIAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

O conteúdo de matéria orgânica presente nos furos indica que os perfis apresentam-se empobrecidos desse material. A Figura 14 mostra que todos os perfis apresentam um forte declínio de matéria orgânica à medida que aumenta a profundidade.

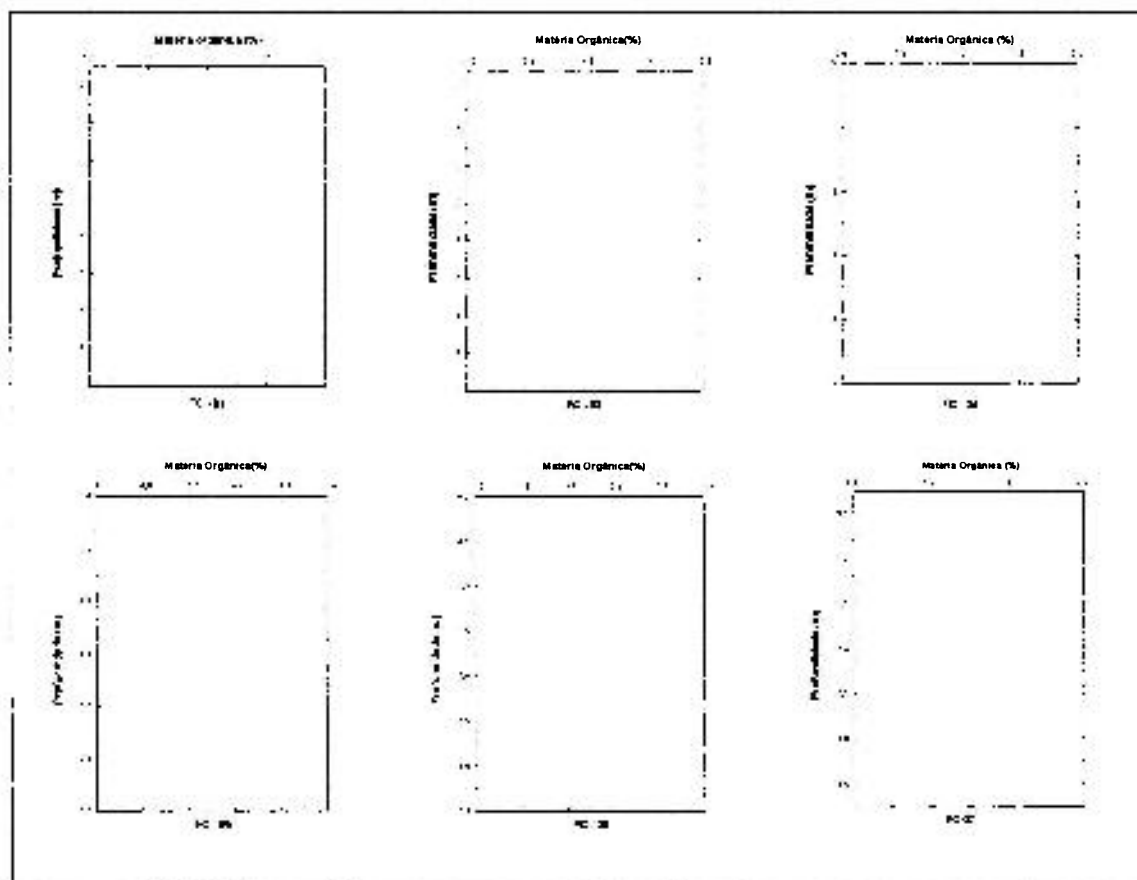


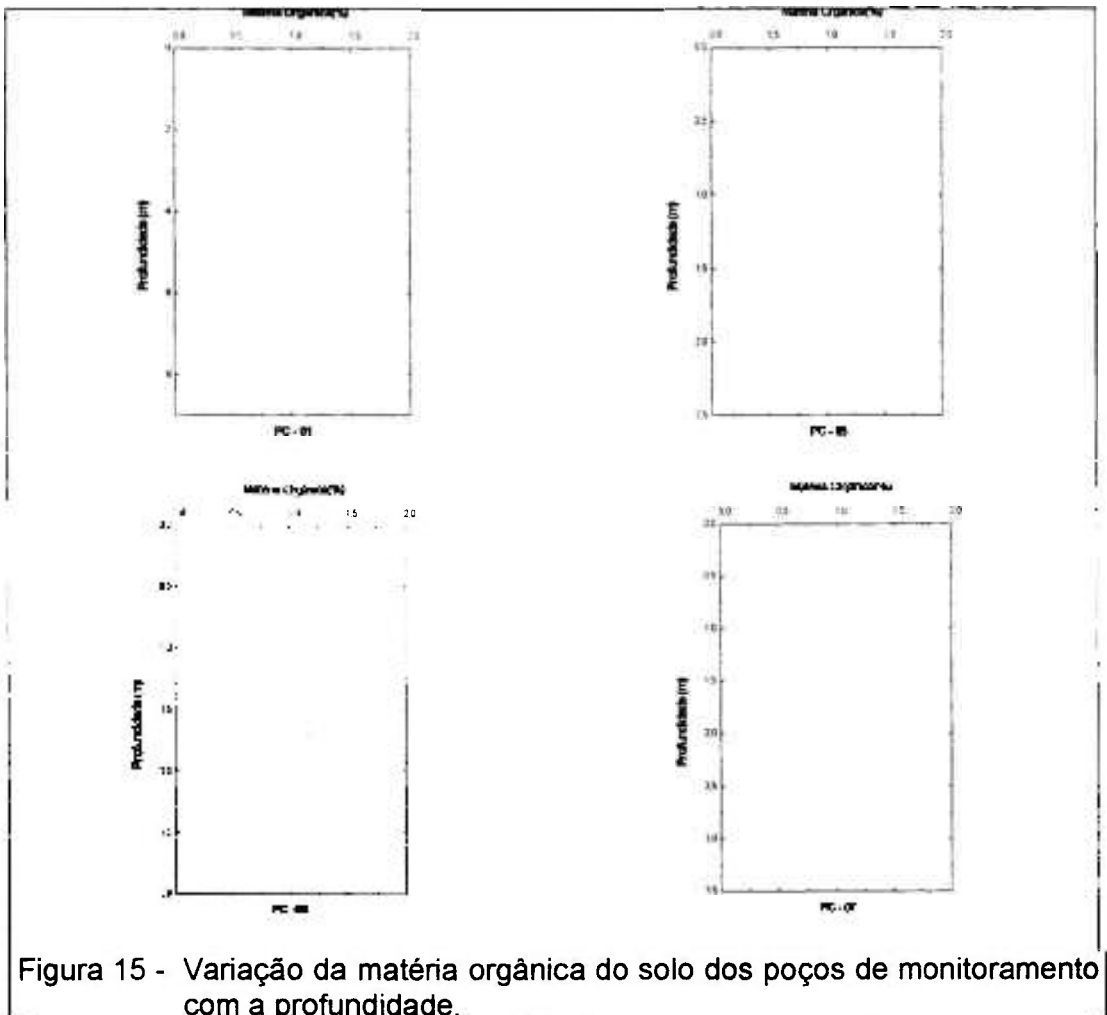
Figura 14 - Variação da matéria orgânica do solo abaixo do rejeito estéril com a profundidade.

O teor de matéria orgânica no perfil FC-01 apresenta-se alto e constante com valor de 1,6% até a profundidade de 1,0 m. Entre a profundidade de 1,0 e 1,5 m a porcentagem cai para 1,1% e permanecendo em torno de 0,7% nos últimos trechos avaliados.

A matéria orgânica apresenta-se com teor elevado nos primeiros 0,5 m, variando entre 1,3% e 1,1% para os furos FC-03, FC-04 e FC-07 e diminuem em proporções semelhantes entre si ao longo da espessura.

O furos FC-05 e FC-06 tem um comportamento quanto a variação de teor de matéria orgânica, com valores decrescendo do topo a base.

A decrescente variação vertical do conteúdo de matéria orgânica nos perfis pode estar associada à espessura. Quanto maior a espessura maior será o espaço percorrido pelas soluções contendo os produtos originados da atividade biológica, acarretando uma maior degradação da matéria orgânica em função da profundidade.



A Figura 15 mostra que o comportamento do teor de matéria orgânica nos poços de monitoramento PC- 01, PC – 05, PC - 06 e PC – 07, localizados ao longo de uma linha central da área estudada. Verifica-se que semelhantemente aos peris dos furos abaixo da pilha de rejeito. O teor de matéria orgânica diminui com a profundidade de uma forma geral, com valores máximo de 2,0 % no poço PC - 05 e valor mínimo de 0,4 % no poço PC-06.

A quantidade de teor de matéria orgânica encontrada nos furos abaixo do rejeito estéril e no perfil de solo dos poços de monitoramento, na área de estudo pode ser classificada como solo mineral (BRADY, 1989).

4.3.4. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA

A Figura 16 dispõe os resultados da análise de CTC nos furos do solo abaixo da pilha de rejeito. Observa-se que os perfis possuem a tendência à diminuição da capacidade de troca catiônica em função da profundidade.

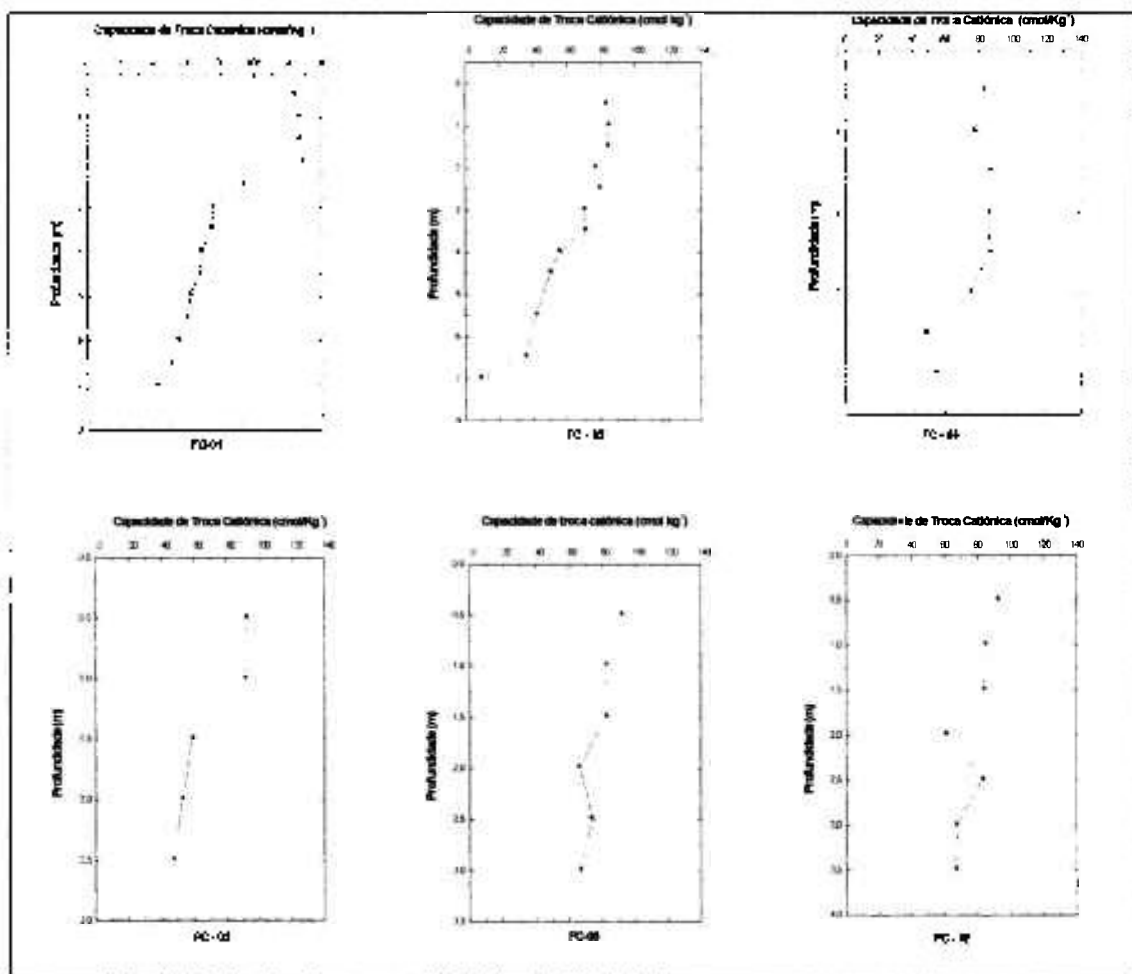


Figura 16 - Variação da capacidade de troca catiônica do solo abaixo do rejeito estéril com a profundidade.

Os perfis dos furos FC-06 e FC-07 apresentam um aumento da capacidade de troca catiônica na profundidade de entre 2,0 e 2,5 m voltando a diminuir com o aumento da profundidade. Provavelmente a presença de mineral de argila do tipo montmorilonita possa aumentar a capacidade troca catiônica nessa profundidade. A descrição da mineralogia, em especial, os minerais de argila será discutido no item a seguir.

A Figura 17 indica que as capacidades de troca catiônicas do solo nos perfis dos poços de monitoramentos apresentam um comportamento variado ao longo da profundidade. Os valores variam entre 53,72 cmol kg^{-1} no poço PC - 05 a valor baixo de 9,0 cmol kg^{-1} no poço PC - 07.

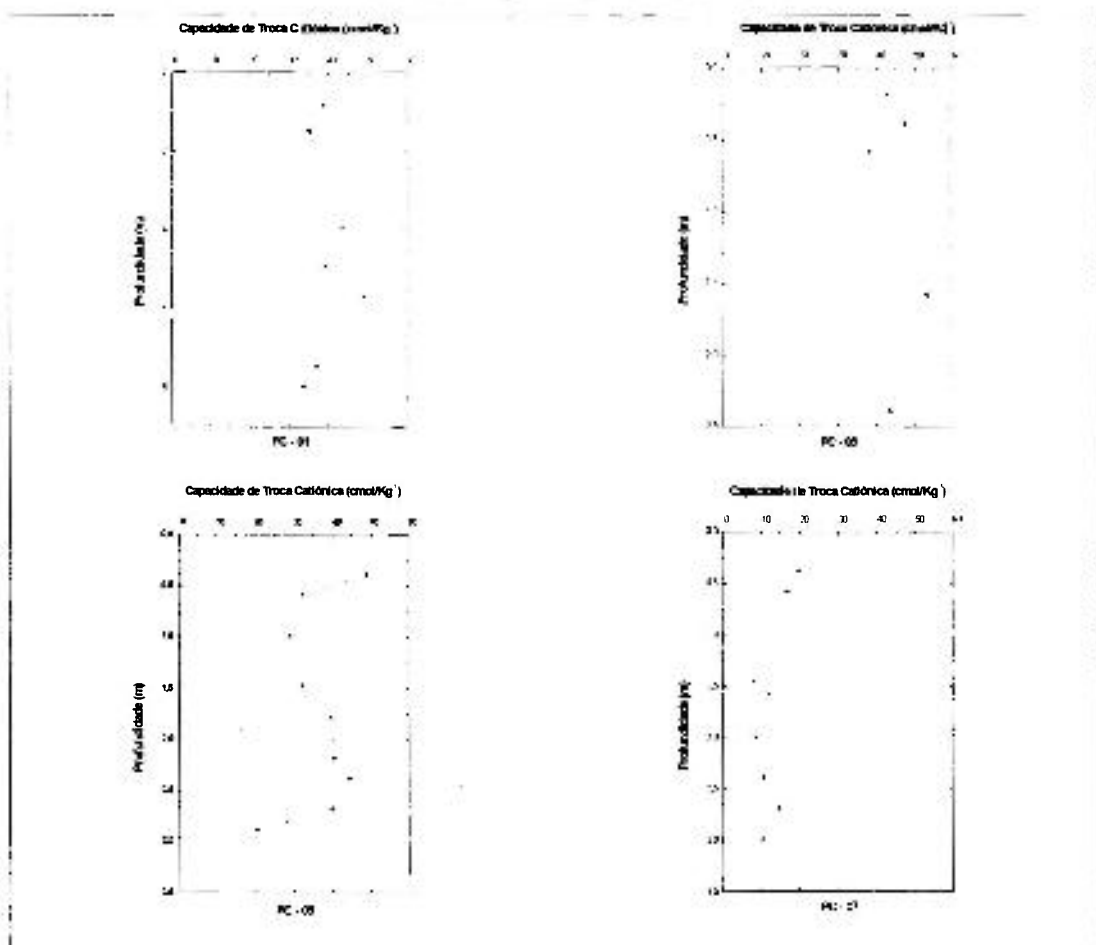


Figura 17 - Variação da capacidade de troca catiônica do solo dos poços de monitoramento com a profundidade.

A totalidade do perfil do solo, ao longo da profundidade, para os furos abaixo do rejeito do solo e os poços de monitoramento apresentaram valores de capacidade de troca catiônica de media a alta atividade (www.agselabs.com).

4.3.5. AVALIAÇÃO DOS METAIS

As amostras de solo dos furos FC - 01, FC - 04 e FC - 07 provenientes dos furos feitos abaixo do rejeito estéril foram analisadas para metais de acordo com a metodologia descrita na parte de Materiais e Métodos e os resultados encontram-se na Tabela 14 a 16.

Tabela 14 - Teor em mg kg^{-1} dos metais ao longo do perfil do furo FC - 01 abaixo do rejeito estéril

Profundidade (m)	Al (mg kg^{-1})	As (mg kg^{-1})	Cd (mg kg^{-1})	Mo (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})	V (mg kg^{-1})	Zn (mg kg^{-1})
0-0,50	5122	1,31	2,44	4,53	11,68	<1	127
0,50-1,00	6035	1,18	3,69	5,32	15,96	<1	272
1,00-1,50	5209	0,90	3,61	6,55	18,3	<1	377
1,50-2,00	3445	0,85	1,25	9,57	27	<1	369
2,00-2,50	4040	< 0,5	0,6	12,44	42	<1	276
2,50-3,00	2467	< 0,5	0,5	11,47	32	<1	178
3,00-3,50	2649	< 0,5	0,53	12,16	33	<1	152
3,50-4,00	2385	< 0,5	0,41	9,48	25	<1	109
4,00-4,50	2052	< 0,5	0,48	12,47	42	<1	42
4,50-5,00	1769	< 0,5	0,49	12,78	49	<1	94
5,00-5,50	1590	< 0,5	0,38	12,14	48	<1	36
5,50-6,00	1011	< 0,5	0,35	11,2	57	<1	24
6,00-6,50	861	< 0,5	0,31	12,68	63	<1	28
6,50-7,00	449	< 0,5	0,22	9,9	57	<1	16,51

Tabela 15 - Teor em mg kg^{-1} dos metais ao longo do perfil do furo FC - 01 abaixo do rejeito estéril

Profundidade (m)	Al (mg kg^{-1})	As (mg kg^{-1})	Cd (mg kg^{-1})	Mo (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})	V (mg kg^{-1})	Zn (mg kg^{-1})
0-0,50	1153	0,64	0,52	11,23	49	<1	65
0,50-1,00	1407	0,69	0,49	10,63	55	<1	146
1,00-1,50	1906	< 0,5	0,48	10,77	51	<1	188
1,50-2,00	2034	< 0,5	0,47	9,09	47	<1	129
2,00-2,50	2090	< 0,5	0,51	9,84	52	<1	190
2,50-3,00	1863	< 0,5	0,4	9,87	68	<1	109
3,00-3,50	799	< 0,5	0,16	9,72	61	<1	31
3,50-4,00	1004	< 0,5	0,2	9,99	57	<1	27

Tabela 16 - Teor em mg kg^{-1} dos metais ao longo do perfil do furo FC - 07 abaixo do rejeito estéril

Profundidade (m)	Al (mg kg^{-1})	As (mg kg^{-1})	Cd (mg kg^{-1})	Mo (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})	V (mg kg^{-1})	Zn (mg kg^{-1})
0-0,50	3127	0,70	1,16	9,98	66	<1	272
0,50-1,00	2350	0,65	1,08	7,31	51	<1	256
1,00-1,50	1923	< 0,5	0,8	7,1	41	<1	175
1,50-2,00	1440	< 0,5	0,53	7,75	53	<1	128
2,00-2,50	1904	< 0,5	0,66	6,25	43	<1	137
2,50-3,00	1413	< 0,5	0,62	9,58	71	<1	132
3,00-3,50	1453	< 0,5	0,62	8,55	53	<1	136

Para uma melhor visualização do comportamento dos metais no solo abaixo do rejeito estéril elaborou-se gráficos das concentrações dos metais dos metais e as propriedades físicas e químicas em função da profundidade dos furos amostrados. O eixo da abscissa corresponde à profundidade dos furos. O eixo da coordenada a esquerda do gráfico, corresponde às concentrações dos metais representados pela curva e o eixo da coordenada a direita do gráfico corresponde às propriedades físicas e químicas como a capacidade de troca catiônica, pH, conteúdo de matéria orgânica e argila que estão representadas pela barras.

A Figura 18 mostra o comportamento dos metais em função da capacidade de troca catiônica (CTC) no furo FC-01. Os elementos como Al, As, Cd, e Zn são diretamente proporcionais a CTC, isto é, à medida que a CTC diminui a concentração desses metais ao longo do perfil também diminui. A CTC nesse caso é fortemente influenciada pelo pH, agindo na mobilidade do alumínio, arsênio, cádmio e zinco (Figura 19). A CTC sofre influencia da matéria orgânica. O processo pode ser observado no comportamento do Al, As e Cd, exceto para o Zn (Figura 20).

Para Pb e Mo o comportamento é inverso, com a diminuição do CTC ocorre o aumento da concentração ao longo do perfil. A CTC apresenta forte influência do pH agindo sobre a mobilidade desses metais (Figura 19). O conteúdo de matéria orgânica (Figura 20) e a argila (Figura 21) contribuem para reter o Pb e o Mo no perfil. As combinações como a presença de sulfato e podem contribuir na mobilidade desses metais.

O teor Al, Cd e Zn mostram uma queda acentuada entre o intervalo 0,5 m e 2,0 m. A concentração volta a aumentar entre a profundidade 2,0 m e 2,5 m, possivelmente devido aos teores de argilominerais. Em seguida volta a ocorrer o declínio das respectivas concentrações. O As apresentou a sua concentração descreste abaixo de 0,5 metro.

Pode-se observar que o comportamento dos metais no furo FC-01 apresentam acréscimo de concentração nas profundidades entre 0 e 1,0 m para Al, Cd, Pb, Mo e entre 0 e 1,5 m para o Zn. Este fato pode estar associado à presença de óxidos e hidróxidos de ferro. Após esses intervalos os teores de Al, Cd e Zn diminuem com a profundidade salvo para as concentrações de Pb e Mo que continuam a aumentar com a profundidade. O arsênio foi o único que apresentou continua redução da concentração com o declínio da profundidade.

A Figura 22 indica que a capacidade de troca catiônica é diretamente proporcional às concentrações de Al, Cd, e Zn são inversamente proporcional para a concentração de Mo no furo FC-04.

A concentração de Al, Cd e Zn apresentam o mesmo comportamento entre a profundidade 2,5 e 3,5 m, isto é, o teor diminui neste intervalo. As mobilidades do Cd e Zn são influenciadas pelo pH (Figura 23) e argila (Figura 25). Para o Al o fator predominante na mobilidade esta associada à argila (Figura 25).

A migração do arsênio está condicionada a CTC (Figura 22), a pH (Figura 23), a matéria orgânica (Figura 24) e a presença de argila (Figura 25).

A mobilidade do Pb e do Mo esta associada à combinação dos valores de CTC (Figura 22), pH (Figura 23), matéria orgânica (Figura 24) e argila (Figura 25).

O furo FC-07 apresenta os elementos Al, As, Cd e Zn sendo influenciados pela capacidade de troca catiônica (Figura 26). A diminuição do conteúdo de matéria orgânica (Figura 28) e argila (Figura 29) propiciam a mobilidade dos metais à medida que alcança o aquífero.

O Pb e Mo adquirem comportamento similar entre o topo e a base do perfil. As concentrações possuem a tendência de reduzir ao atingir o aquífero. As suas mobilidades são condicionadas pela combinação do CTC (Figura 26), pH (Figura 27), conteúdo de matéria orgânica (Figura 28) e argila (Figura 29).

A avaliação do vanádio nos três furos selecionados não foi possível devido ao limite de detecção do equipamento.

Para melhor compreensão do comportamento dos metais foi utilizado a correlação. Os valores entre parênteses correspondem ao coeficiente de Pearson. O valor quanto mais próximo de 1 ou -1 indica uma boa correlação.

O teor de alumínio varia de 1 a 6% no solo (BEAR, 1964). O teor de alumínio apresentado no solo variou entre 0,6035 % a 0,0449 %.

A mobilidade do alumínio esta fortemente relacionado à alta capacidade de troca catiônica (0,9, 0,8 e 0,9) possuindo relação também com o conteúdo de matéria orgânica (0,8 e 1,0), a fração argila (0,7 e 1,0) e a variação do pH (-0,9) conforme CAMPBELL et al.,(1992). Os valores elevados desses fatores condicionam a retenção do metal.

De forma geral o arsênio presente no solo abaixo do rejeito estéril da área de estudo apresentou valor máximo de 1,31 ppm no furo FC - 01 e o mínimo foi de 0,64 ppm no furo. Esses valores estão abaixo dos valores mencionados na literatura onde os teores no solo são de 11,3 ppm (SALOMONS & FORSTNER,1984).

A sua retenção esta associada principalmente a presença matéria orgânica apresentando boa correlação (1,0 e 0,9), seguido pela capacidade de troca catiônica (0,8 e 0,7), pH (-0,8 e -0,8) e argila (0,9). Essas observações coincidem com a literatura (CAMPOS, 2000).

O valor médio do cádmio no solo varia de 0,06mg kg⁻¹ a centenas de ppm. O teor de cádmio foi elevado próximo a superfície. O valor máximo foi de 3,69 ppm. A sua retenção esta condicionada a presença de matéria orgânica conforme pode ser observada pelo coeficiente de correlação (0,9 e 0,9).

O pH também contribui para a sua mobilidade apresentando uma relação inversa (-0,9 e -0,8). Segundo POMBO,(1995) solos com valor de pH entre 4,5 e 5,5 tem mobilidade alta e os dados obtidos no trabalho mostram que valores de pH entre 3,0 e 3,5 provocam a sua mobilidade.

A capacidade de troca elevada por sua vez contribui para a sua retenção que pode ser observada pela correlação (0,8, 1,0 e 0,8) e o mesmo ocorre para o conteúdo de argila (0,9 e 0,9). Segundo a literatura a retenção esta condicionada pela presença da matéria orgânica, mas os dados obtidos

mostram que a presença de argilo minerais também contribui muito para a sua retenção.

A concentração média em solos é de 60 ppm (SALOMONS & FORSTNER, 1984). O zinco apresentou teores entre 377 ppm a 27 ppm no solo abaixo da pilha de rejeito. O solo estudado mostra que a sua mobilidade esta condicionada a capacidade de troca catiônica (0,9, 0,8 e 0,8), ao conteúdo de argila (0,9 e 0,9), à matéria orgânica (0,9).

O chumbo e o molibdênio apresentaram comportamento muito similar. As suas concentrações diminuem com pH entre 2,3 a 2,9 voltando a aumentar nos níveis seguintes á medida que o pH eleva. O estudo mostra que capacidade de troca catiônica não consegue impedir a sua mobilidade como mostra as figuras referentes à capacidade de troca catiônica.

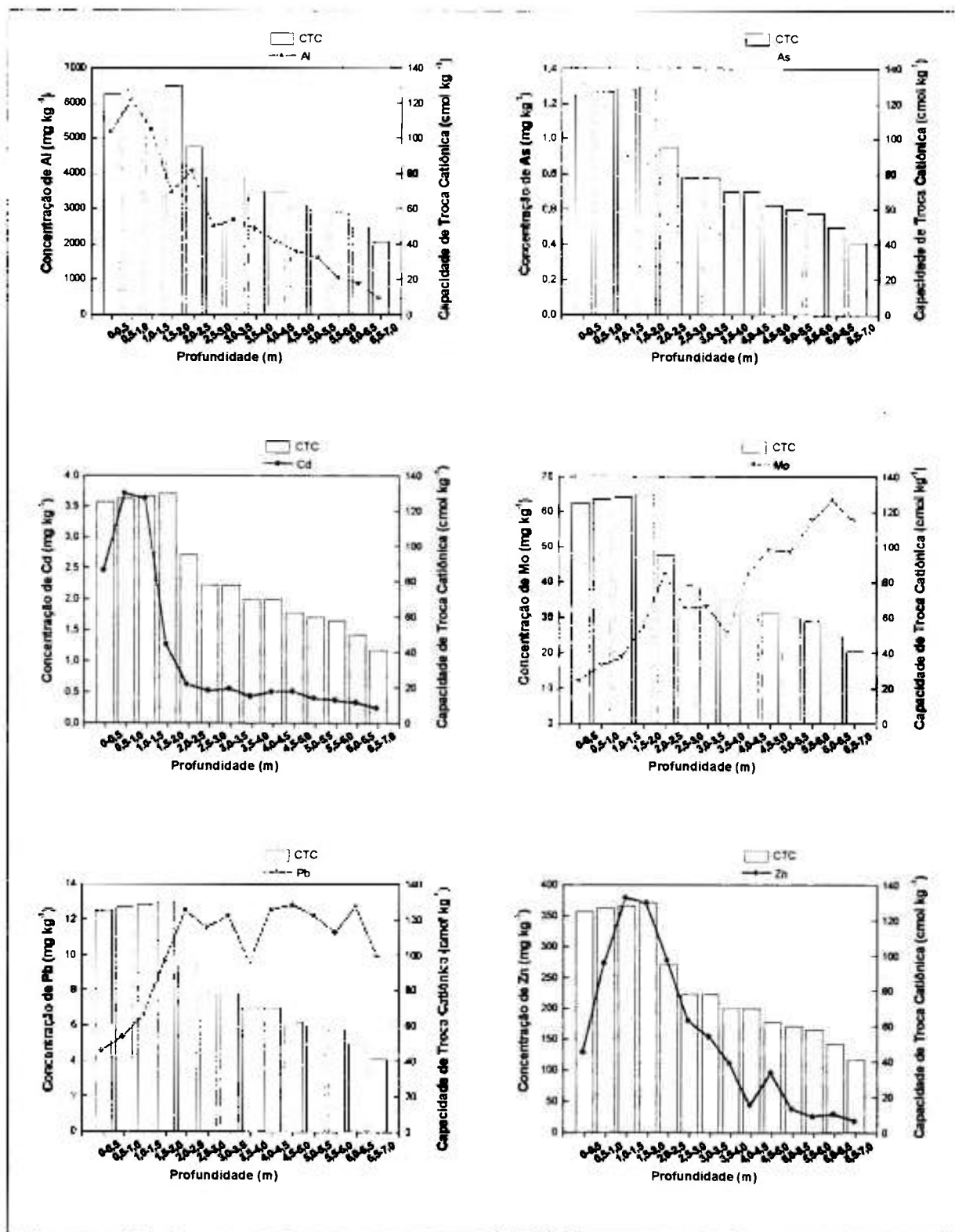


Figura 18 - Comportamento dos elementos no solo em relação à capacidade de troca catiônica no furo FC-01

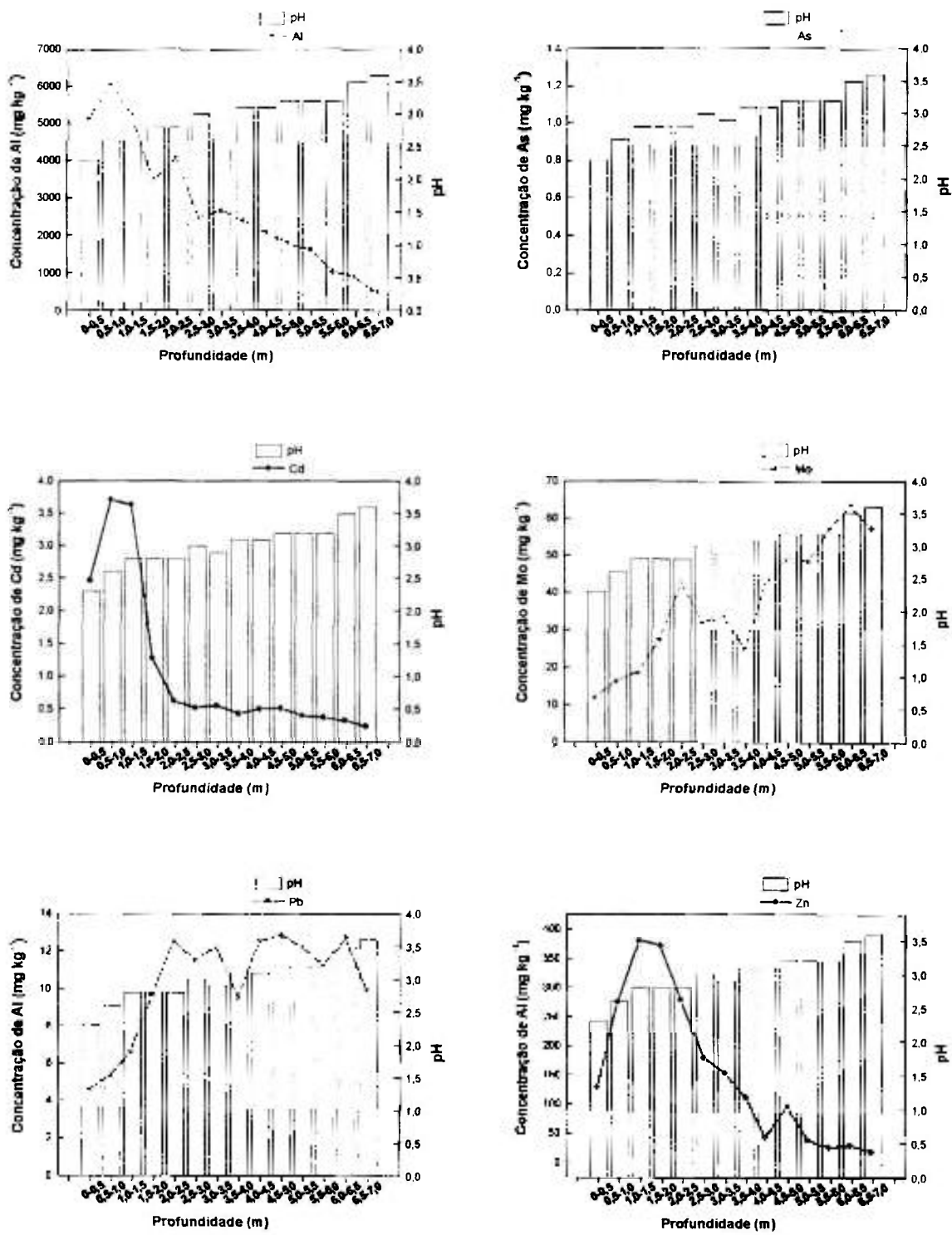


Figura 19 - Comportamento dos elementos no solo em relação ao pH no furo FC-01

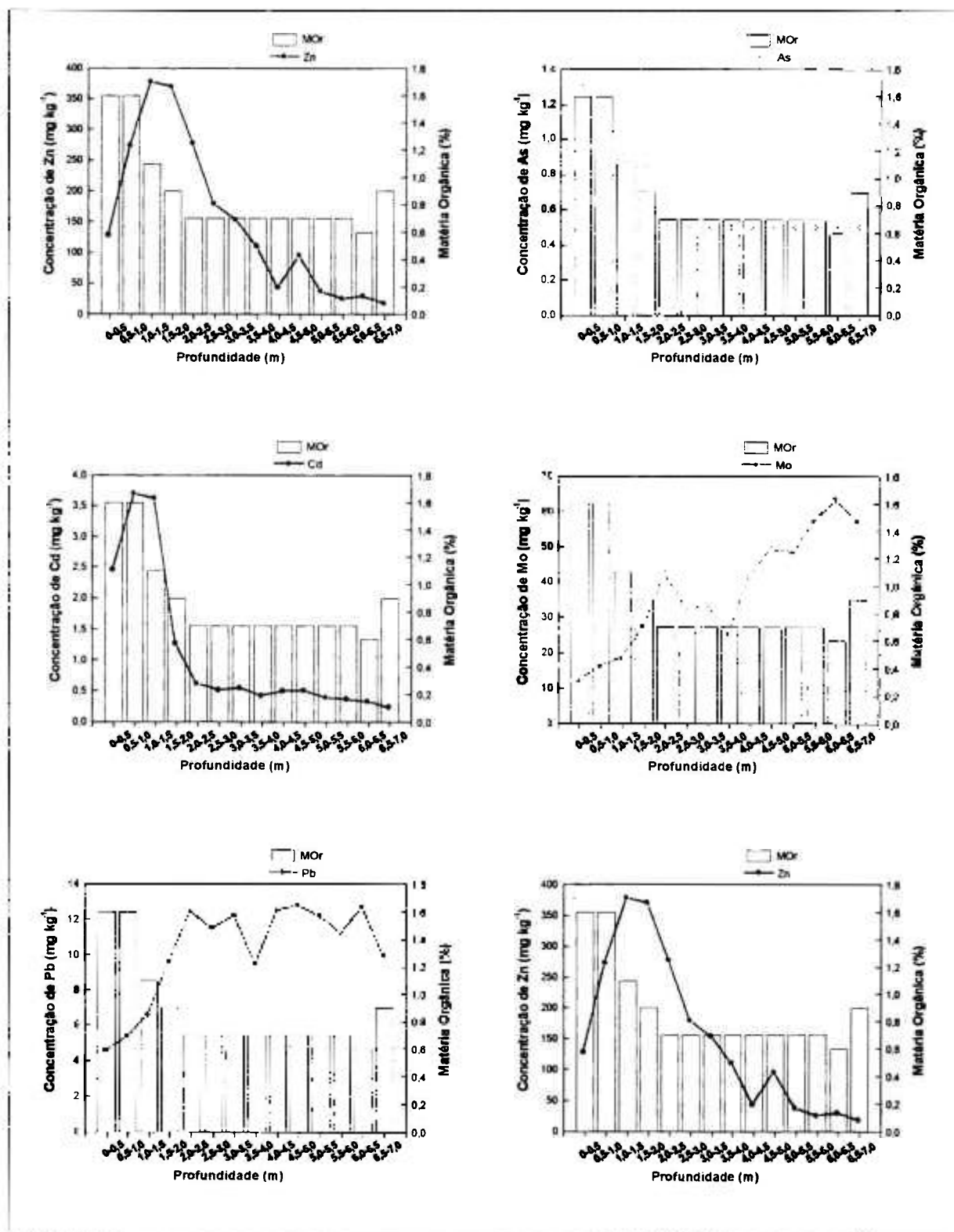


Figura 20 - Comportamento dos elementos no solo em relação ao conteúdo de matéria orgânica no furo FC-01

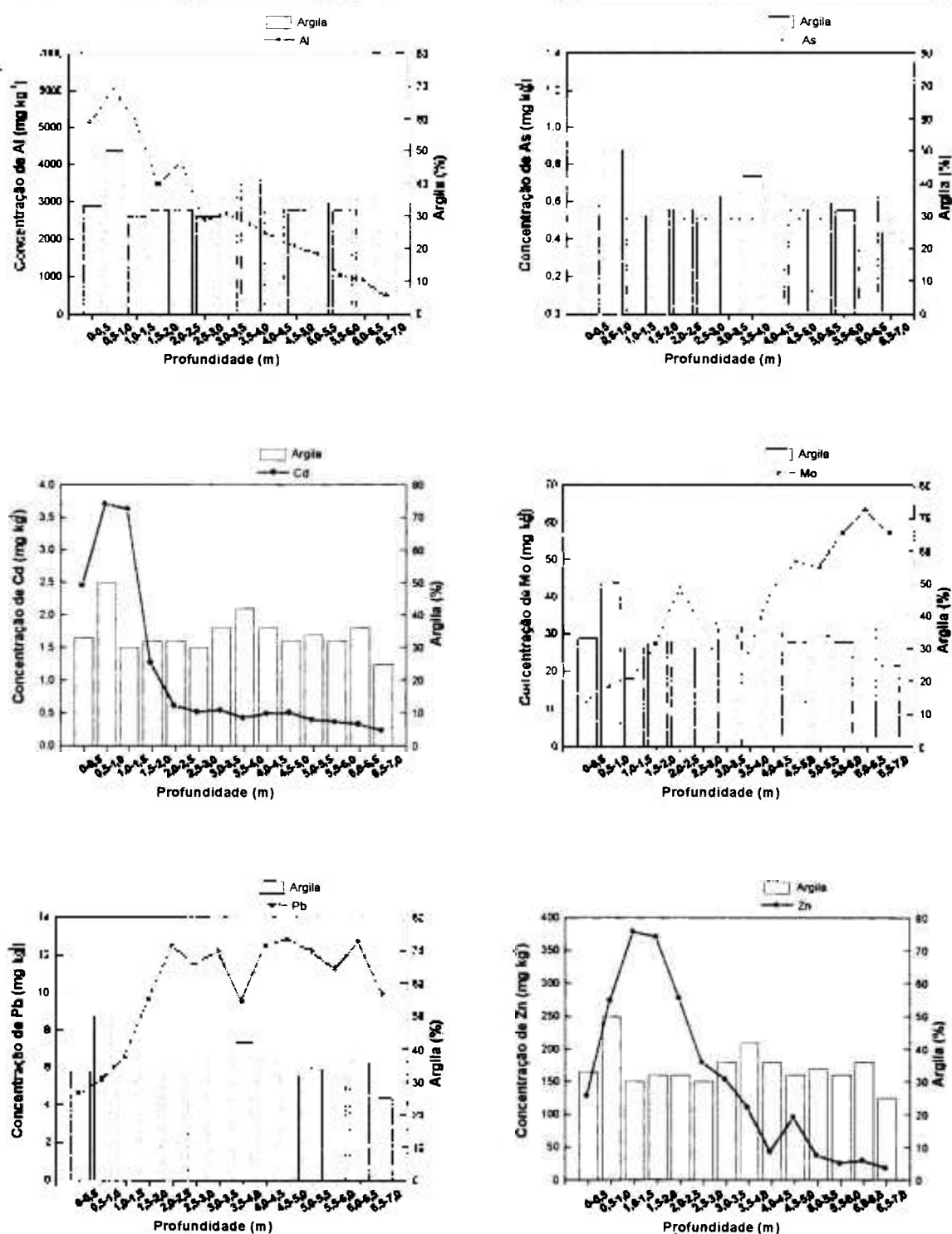


Figura 21 - Comportamento dos elementos no solo em relação à fração granulométrica da argila no furo FC-01

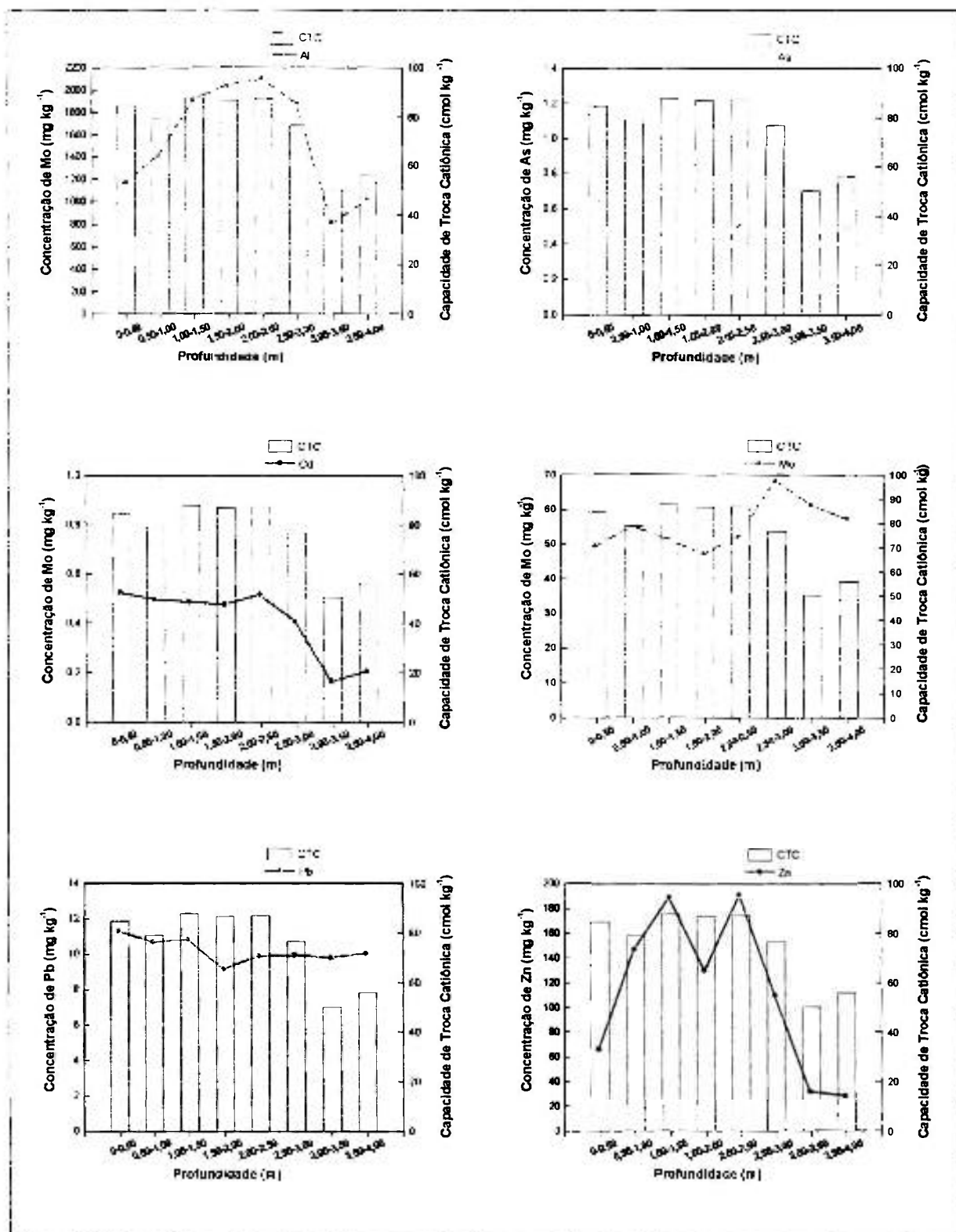


Figura 22 - Comportamento dos elementos no solo em relação à capacidade de troca catiônica no furo FC-04

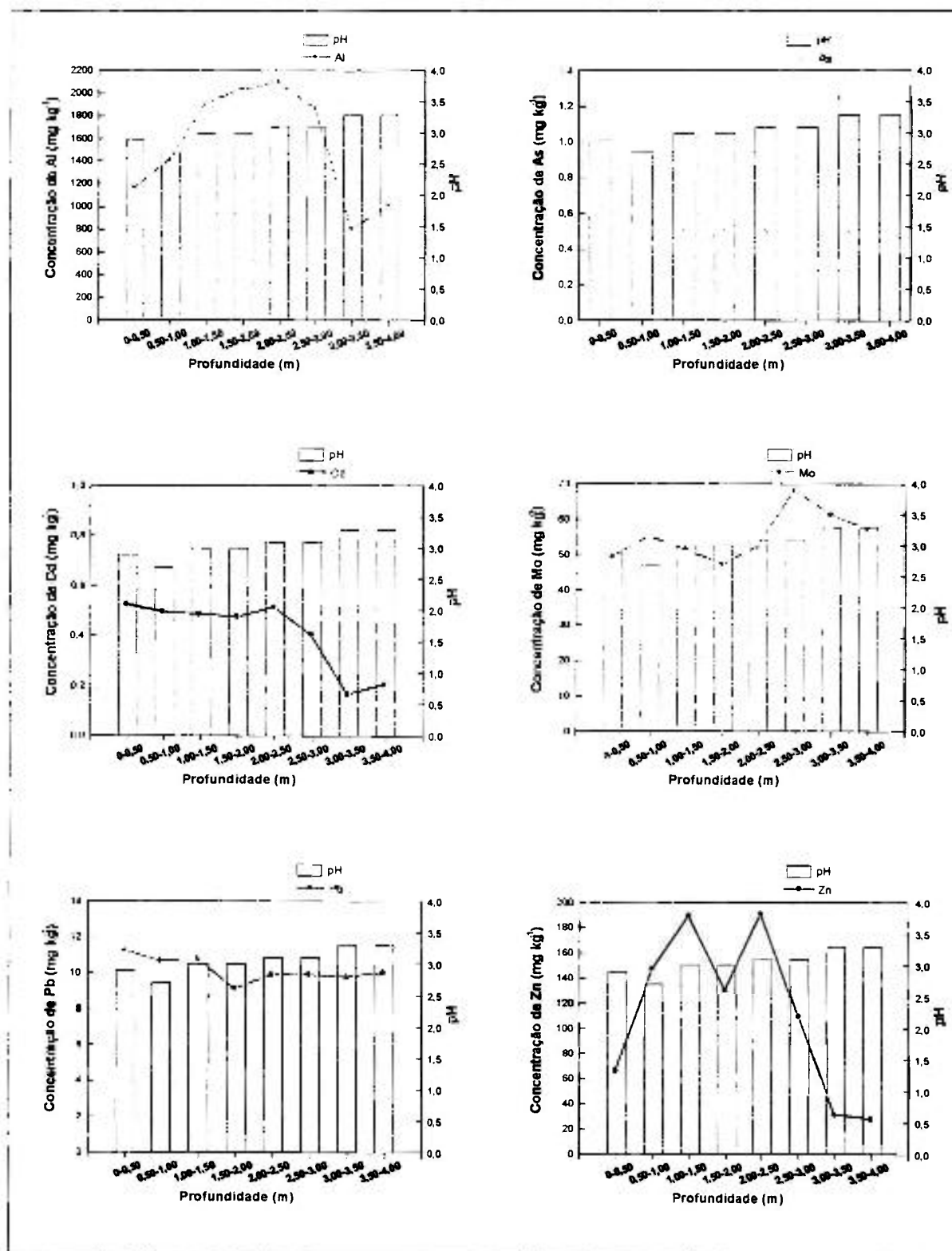


Figura 23 - Comportamento dos elementos no solo em relação ao pH no furo FC-04

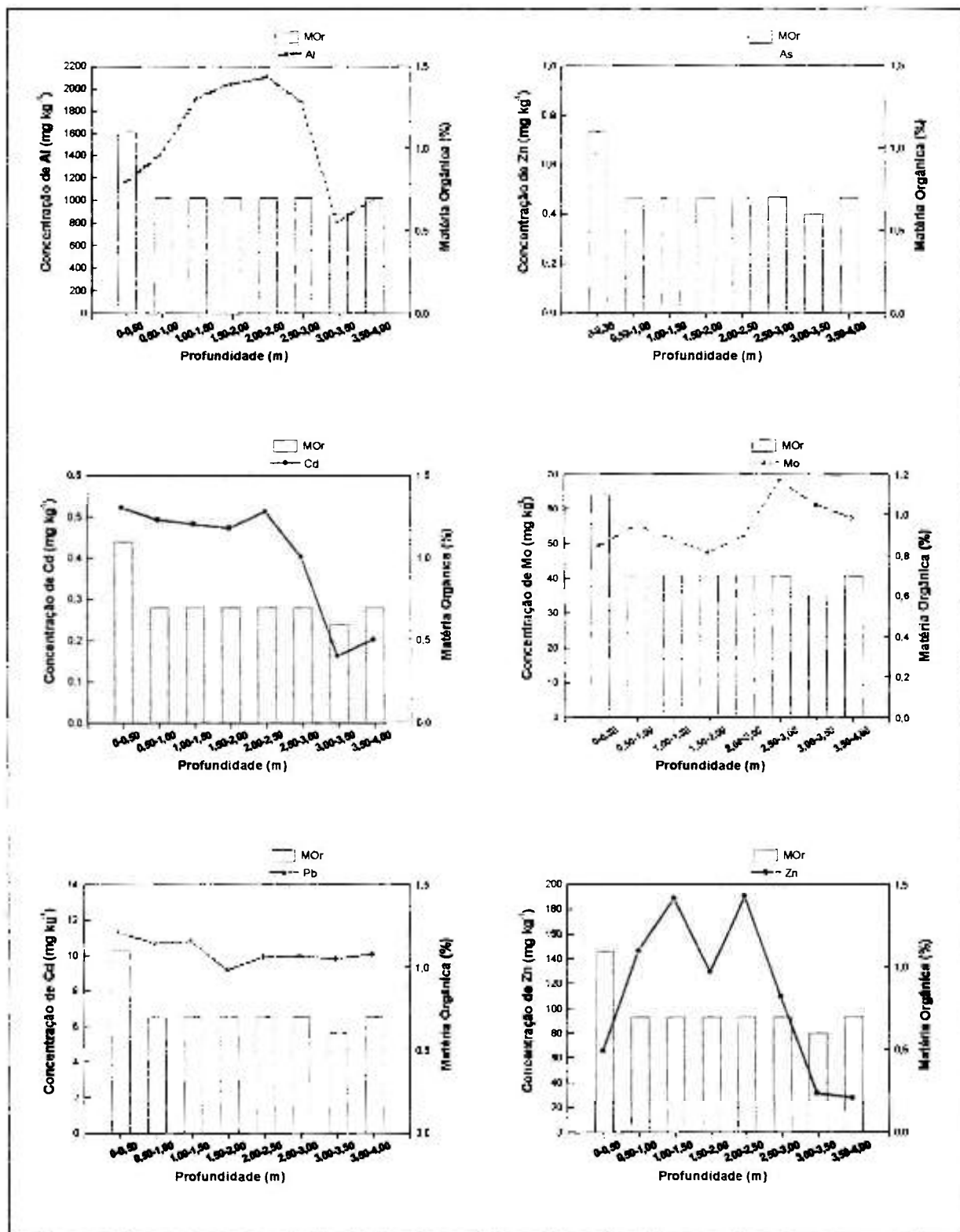


Figura 24 - Comportamento dos elementos no solo em relação à matéria orgânica no furo FC-04

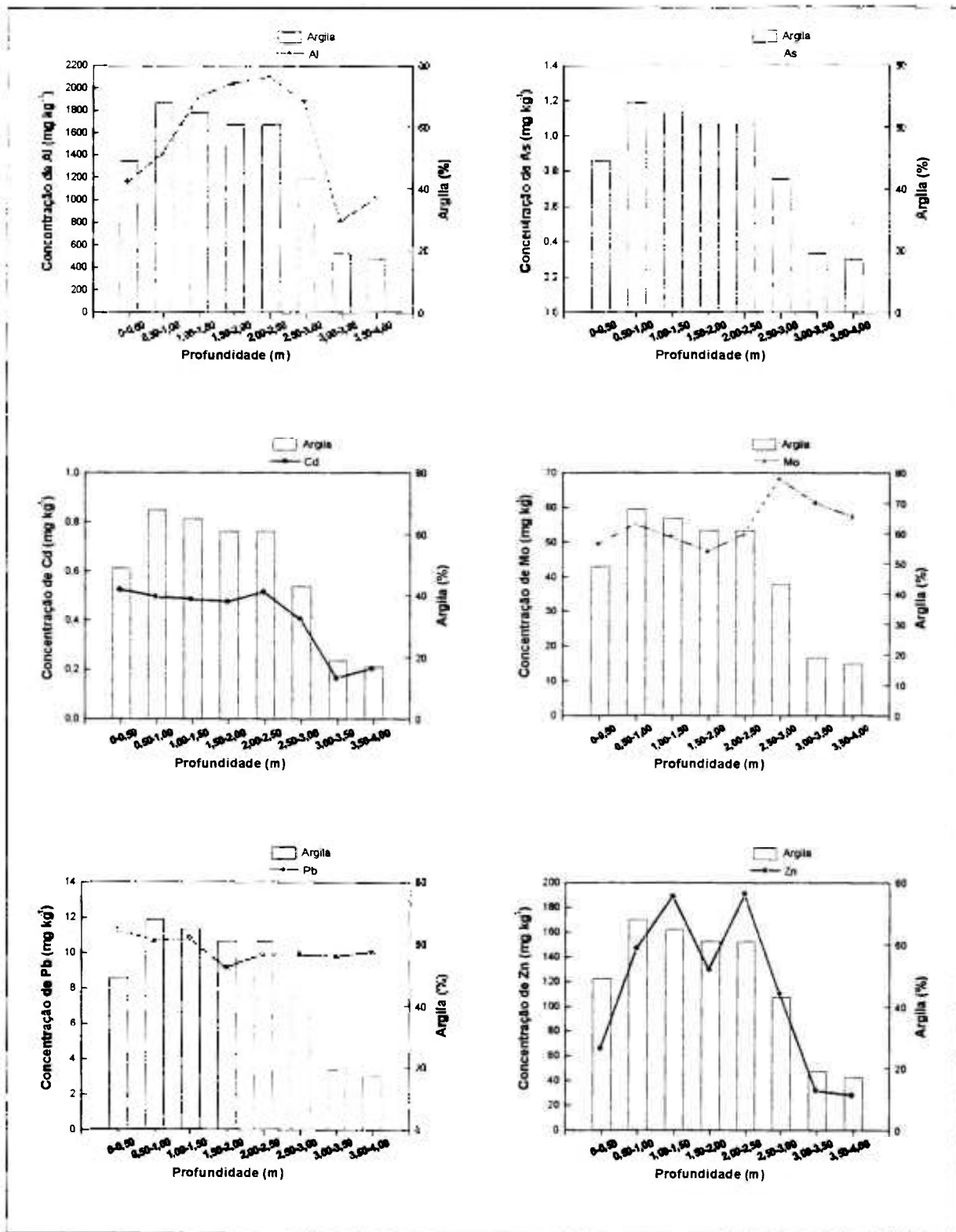


Figura 25 - Comportamento dos elementos no solo em relação à fração granulométrica argilosa no furo FC - 04

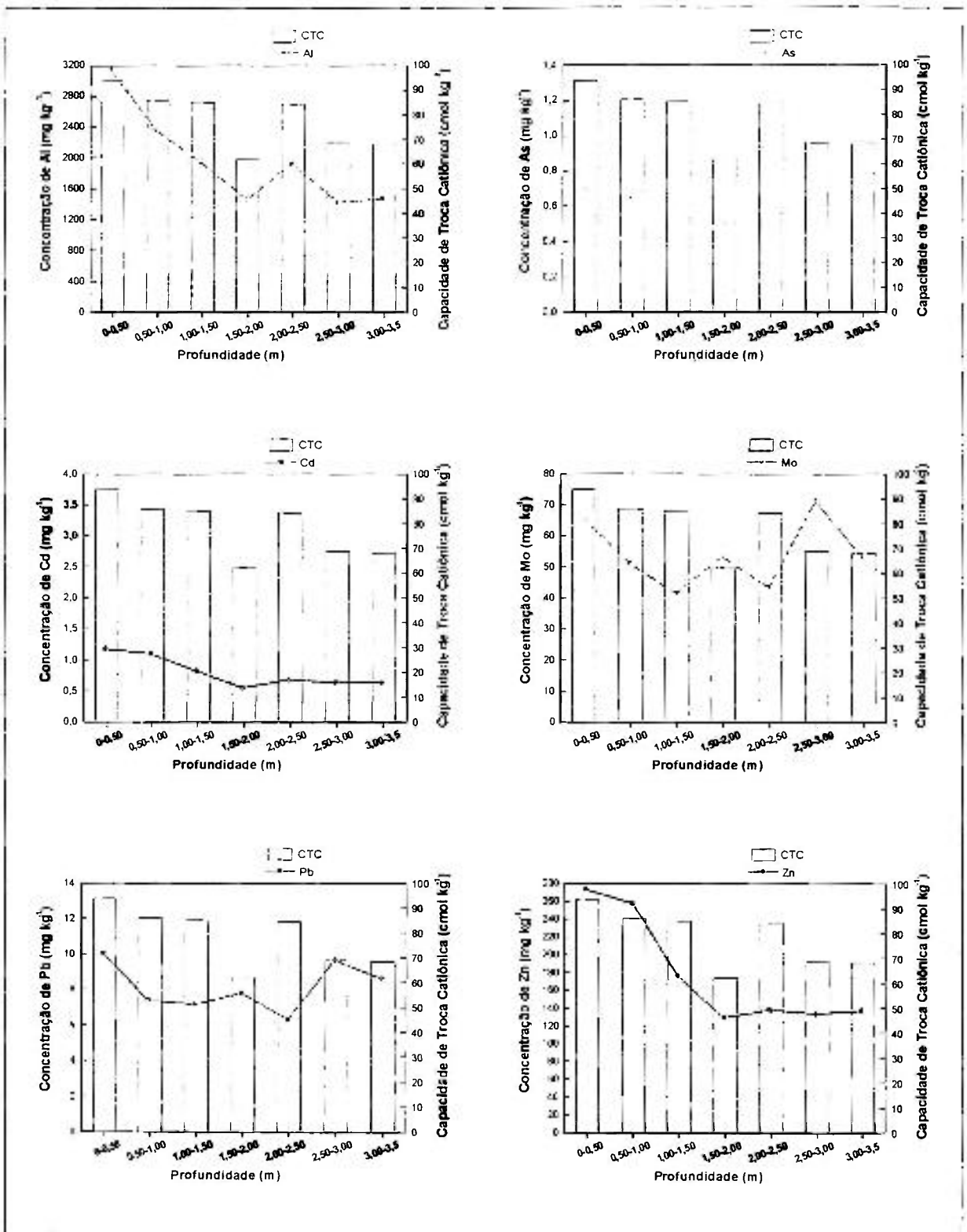


Figura 26 - Comportamento dos elementos no solo em relação à capacidade de troca catiônica no furo FC-07

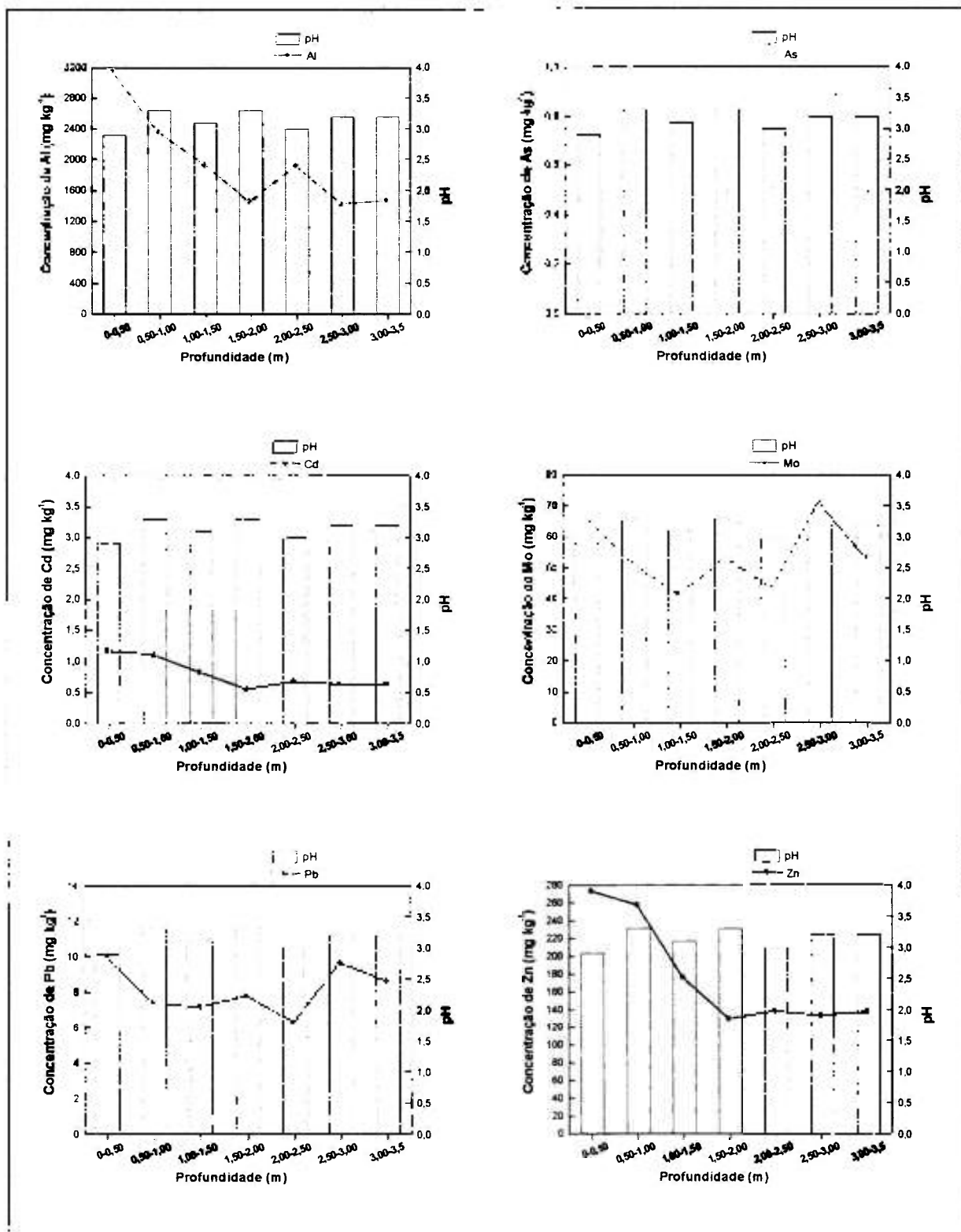


Figura 27 - Comportamento dos elementos no solo em relação ao pH no furo FC-07

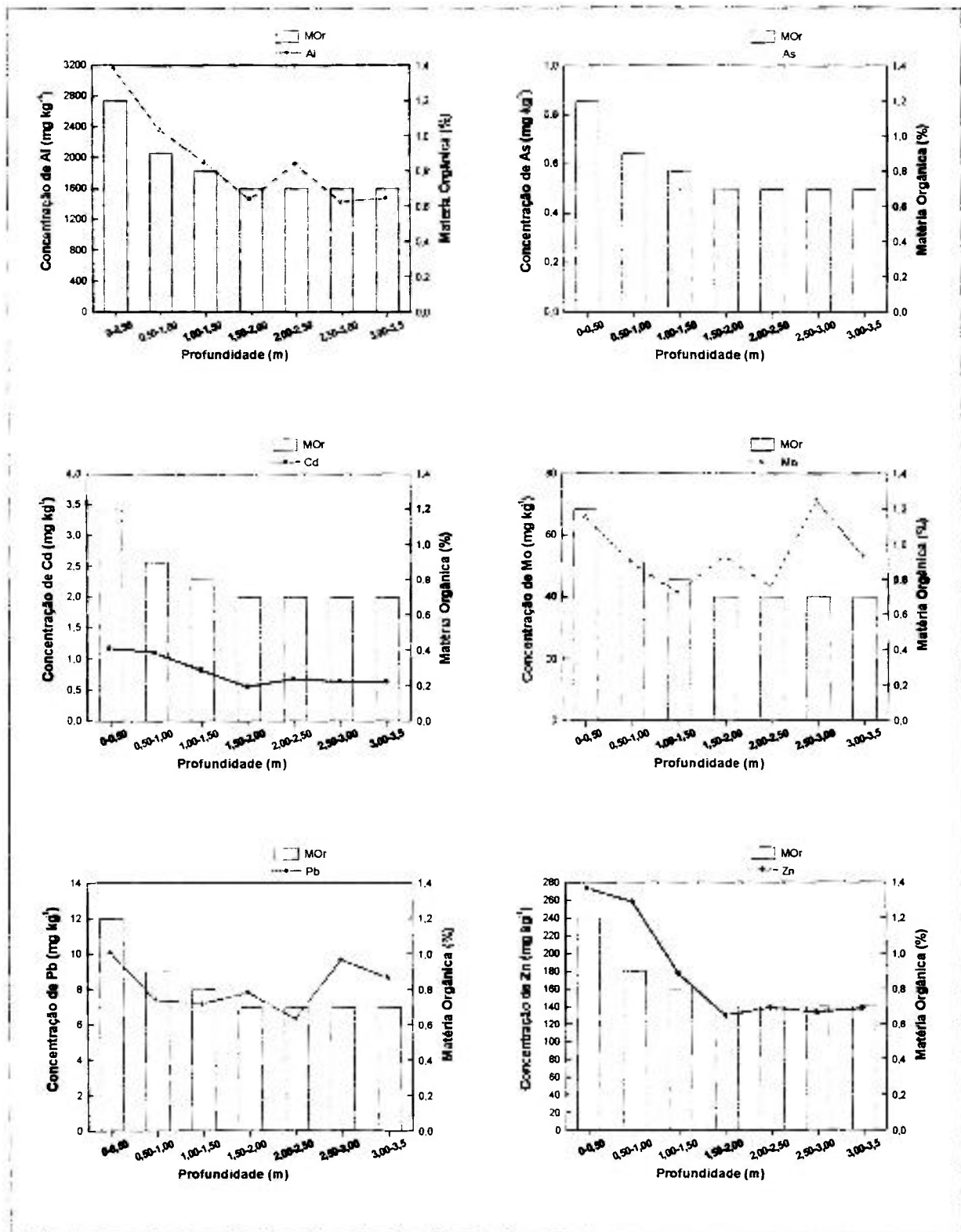


Figura 28 - Comportamento dos elementos no solo em relação ao conteúdo de matéria orgânica no furo FC-07

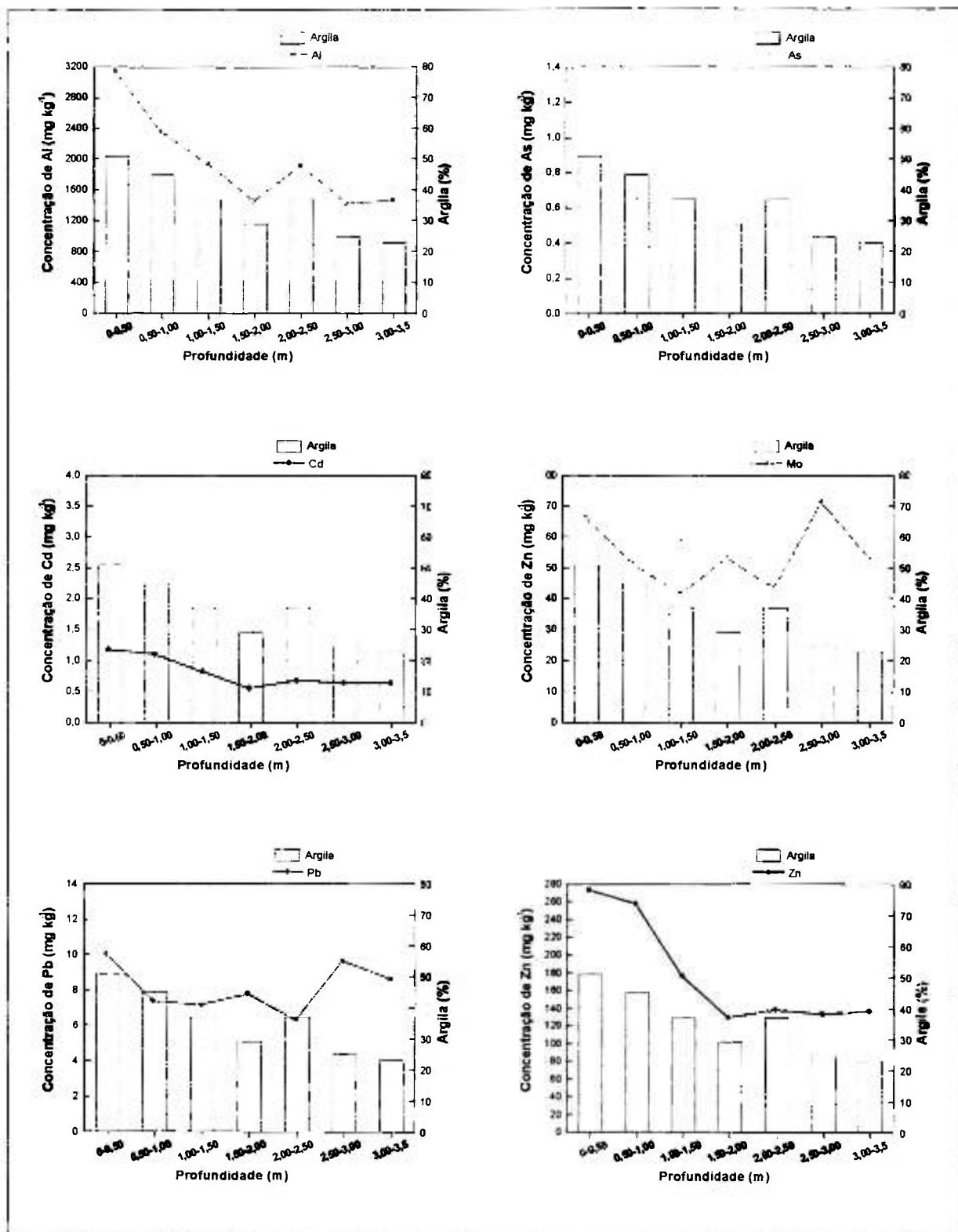


Figura 29 - Comportamento dos elementos no solo em relação à fração granulométrica da argila no furo FC-07

4.4. Parâmetros hidrogeológicos, físicos e químicos da zona saturada

4.4.1. Comportamento do nível potenciométrico

De acordo com os resultados do monitoramento dos níveis potenciométrico, no período de março de 2000 a abril de 2001, das variações dos níveis da água com a ocorrência da chuva se processam de forma relativamente rápida dando indicativo de aquífero livre. A Figura 30 mostra correlação entre os níveis água e o índice pluviométrico no período estudado. Para Alguns poços de monitoramento não apresentaram uma reposta imediata devido a interferências externas ou mesmo a características do local.

O poço de monitoramento PC-01 não apresenta uma relação imediata a pluviosidade. Apesar de ser o furo mais profundo (9,5 m) passou a maior parte do período anual seco, dificultando dessa forma uma interpretação mais clara. Em novembro de 2000, o PC – 01 apresentou o maior nível da água atingido a cota de 578,34 m. No entanto, no período de abril a agosto de 2000 o poço permaneceu seco, retornando a secar de dezembro do mesmo ano a janeiro do ano 2001. O nível da água subiu em fevereiro de 2001, porém voltou a secar em abril de 2001.

O poço de monitoramento PC-07 também apresentou comportamento anômalo Isto se deve ao bombeamento efetuado pela empresa nas proximidades desse poço. Quando o bombeamento cessa o nível da água volta a subir.

O poço de monitoramento PC-08 apresentou comportamento atípico em relação à resposta da pluviosidade. A sua proximidade com o a bacia de sedimentação pode estar influenciando no comportamento do nível da água. A presença de infiltração oriunda da bacia de sedimentação pode estar interferindo no comportamento do aquífero.

O poço PC-02 comportou-se de forma diferente. A presença de pequena lagoa artificial temporária próximo ao poço pode estar interferindo no nível do freático.

O poço de monitoramento PC -11 permaneceu seco no período entre maio a agosto de 2000, onde o nível da água voltou a subir no mês seguinte.

Os restantes dos poços de monitoramento permaneceram com água dentro do período de medição para obter o valor da carga hidráulica.

A realização do levantamento topográfico dos poços, em conjunto com o conhecimento do nível potenciométrico ou carga hidráulica dos mesmos, possibilitou estabelecer a superfície freática da área de estudo. A partir da superfície freática tem-se a idéia predominante do fluxo da água subterrânea e, conseqüentemente, a migração da pluma de contaminação.

A partir da média dos valores do nível da água elaborou – se a superfície potenciométrica com auxílio do programa Surfer 6.04. O movimento da água subterrânea conforme pode ser observado na Figura 31 indicando que o fluxo da água subterrânea move no sentido N E convergindo em direção ao Ribeirão das Pedras com gradiente hidráulico médio de 0,05.

A tabela 15 apresenta resumidamente os valores das médias aritméticas, máximo e mínimo da altura do nível da água nos poços de monitoramento em relação à cota, ou seja, a superfície do solo.

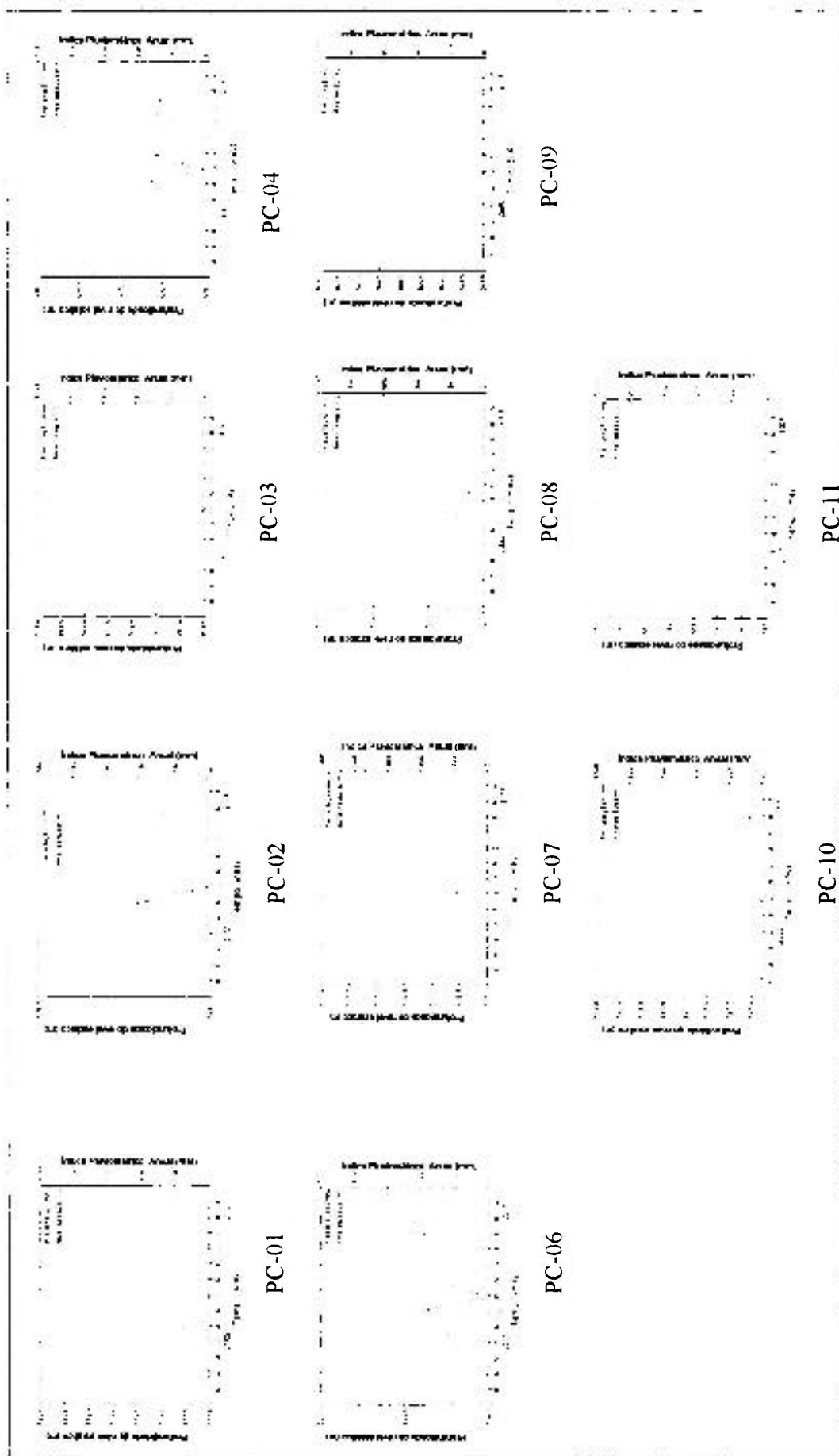


Figura 30 - Variação sazonal do nível da água dos poços de monitoramento na área de estudo

Tabela 15 – Altitudes dos poços de monitoramento e dos níveis da água, em metros, coletados mensalmente de abril de 2000 a abril de 2001.

DATA	PC-01	PC-03	PC-02	PC-04	PC-06	PC-07	PC-08	PC-09	PC-10	PC-11
	(m)	(m)	(m)	(m)	(m)	(m)	(m)	(m)	(m)	(m)
Mínimo	580,05	563,37	526,48	525,5	530,78	536,95	538,45	567,39	527,94	550,7
Máximo	578,34	560,85	526,15	524,49	530,19	535,23	537,83	564,62	525,65	547,28
Média	579,01	561,85	526,27	525,01	530,50	536,56	538,26	565,55	526,82	548,80
Desvio padrão	0,66	0,78	0,10	0,29	0,16	0,52	0,16	0,88	0,69	1,36
Profundidade do Poço	9,35	7,50	2,90	2,22	2,90	3,05	2,80	8,0	3,90	5,00
Cota do Poço	587	567	527	526	531	537	539	572	529	551
Numero de amostra	6	13	13	13	13	13	13	12	12	9

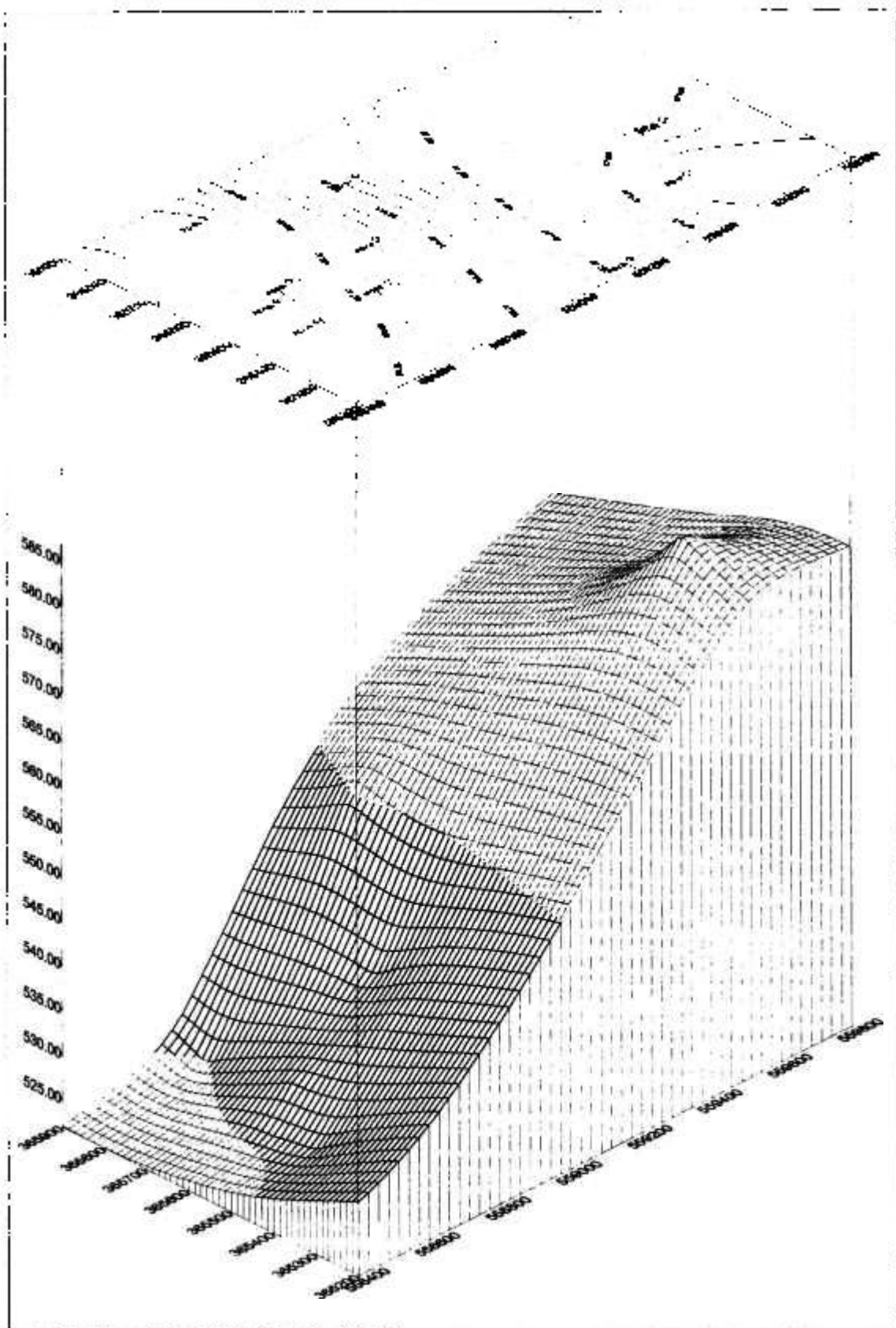


Figura 31 - Mapa de contorno e de superfície da média das cargas hidráulicas do período de março de 2000 a abril de 2001.

4.4.2 Análise dos parâmetros físico - químicos da zona saturada.

A Tabela 19 mostra resumidamente as médias aritméticas dos parâmetros físico-químico como pH, condutividade elétrica e sólidos totais dissolvidos foram medidos durante o período de 13 meses nos poços de monitoramento.

As análises físicos - químicas nas amostras de água coletadas a partir dos poços de monitoramento são apresentadas em forma de curvas de isovalores para cada parâmetro analisado. Para a obtenção dessas curvas de isovalores, o método de interpolação utilizado foi Krigagem, uma vez que a área em estudo apresenta um número considerável de amostragem.

Tabela 19 - Os valores da média dos parâmetros físicos e químicos dos poços de monitoramento a partir de março de 2000 a abril de 2001

POÇO	pH	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)
PC-01	5,9	300	195
PC-02	3,8	5400	3510
PC-03	5,4	500	325
PC-04	3,6	4800	3120
PC-06	3,5	4500	2925
PC-07	4,7	2200	1430
PC-08	3,7	3600	2340
PC-09	4,5	1200	780
PC-10	4,3	1800	1170
PC-11	4,0	1600	1040
Fonte	3,7	4000	2600
Bacia de sedimentação	3,4	2100	1365
Rio	7,1	100	65

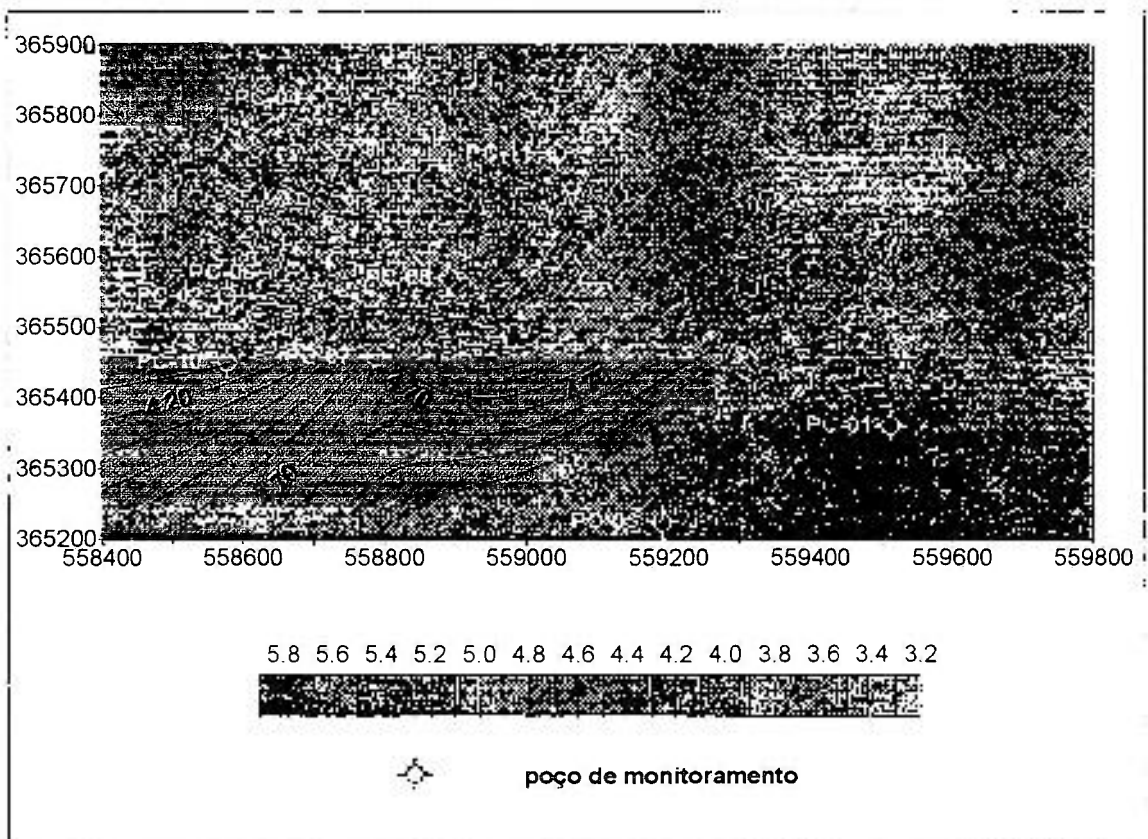


Figura 32 - Curva da media dos isovalores do pH os poços de monitoramento

No mapa de isovalores podemos notar que a pluma acida indica a sua migração em direção ao Rio das Pedras como pode ser observado na Figura 30. Entretanto o rio não se apresenta acido tendo seu pH médio em torno de 7,1.

Os poços de monitoramento PC – 01 e PC – 03 localizados a montante das pilhas de rejeito apresentam os valores de pH mais elevados. Não apresentando nenhum tipo de contaminação.

Os poços de monitoramento PC- 02, PC- 04 PC- 06 PC- 08 possuem o valor de pH médio entre 3,5 e 3,8 e se localizam a jusante das pilhas de rejeito. A acidez do poço PC-04 tem forte influencia do rejeito piritoso. Os poços PC-06 e PC-08 podem estar sendo contaminados pela pilha de rejeito estéril e a bacia de sedimentação. O valor médio de pH encontrado na bacia de sedimentação é de 3,4. O ensaio de permeabilidade realizado próximo a base do rejeito estéril (BRA – 01 E BRA – 02) mostra uma condutividade relativamente alta. O ensaio de permeabilidade (Figura 7) executado próximo à

bacia de sedimentação indicam que esta se constitui um potencial fonte de contaminação para o aquífero.

Os poços de monitoramento, PC-07, PC-09, PC-10 e PC-11 apresentaram valor de pH médio acima de 4,0 sendo que poço de monitoramento PC-07 apresenta-se menos ácido, com valor médio de 4,7, em relação a esse grupo. A presença de cinzas perto desse poço de monitoramento pode estar contribuindo localmente para a elevação do pH tendo em vista que o perfil do solo desse poço de monitoramento apresenta-se menos ácido.

O poço de monitoramento PC-09 apresenta-se ácido como pode ser observado no mapa. O depósito do carvão pode estar contribuindo para contaminação desse poço de monitoramento assim como o poço de monitoramento PC-11.

A condutividade elétrica permitiu avaliar a presença de íons provenientes das pilhas de rejeito. O valor de controle na região (background) está próximo de 0,3 mS/cm que pode ser observado no piezômetro PC- 01. Ao avaliar os dados pode-se notar a presença de dois grupos. Os poços PC-02, PC-04, PC-06, PC-07 e PC-08 apresentaram alto valor de condutividade elétrica quando comparado ao segundo grupo composto pelos poços PC-9, PC-10 e PC-11. Mesmo apresentando valor de condutividade elétrica menor que o primeiro grupo esse poços foram afetados pela fonte contaminação. A presença excessiva de sais, principalmente sulfato originado a partir da oxidação da pirita contribui para a elevação da condutividade elétrica. A abordagem descrita pode ser observada na Figura 33.

O comportamento também pode ser avaliado, com relação à presença de sais, por meio da concentração de sólidos totais dissolvidos (STD). Os poços PC-01, PC-03, PC-09 e as águas do Rio das Pedras apresentaram baixa concentração de STD. Para os poços de monitoramento, PC-02, PC-04, PC-06, PC-08 e PC-10, sobre a ação das pilhas de rejeito indicando uma concentração com valores médios acima de 1000 mg/L. Esses poços indicam contaminação elevada quando comparado aos poços PC-01 e PC-03 considerados fora da influencia de qualquer tipo de contaminação.

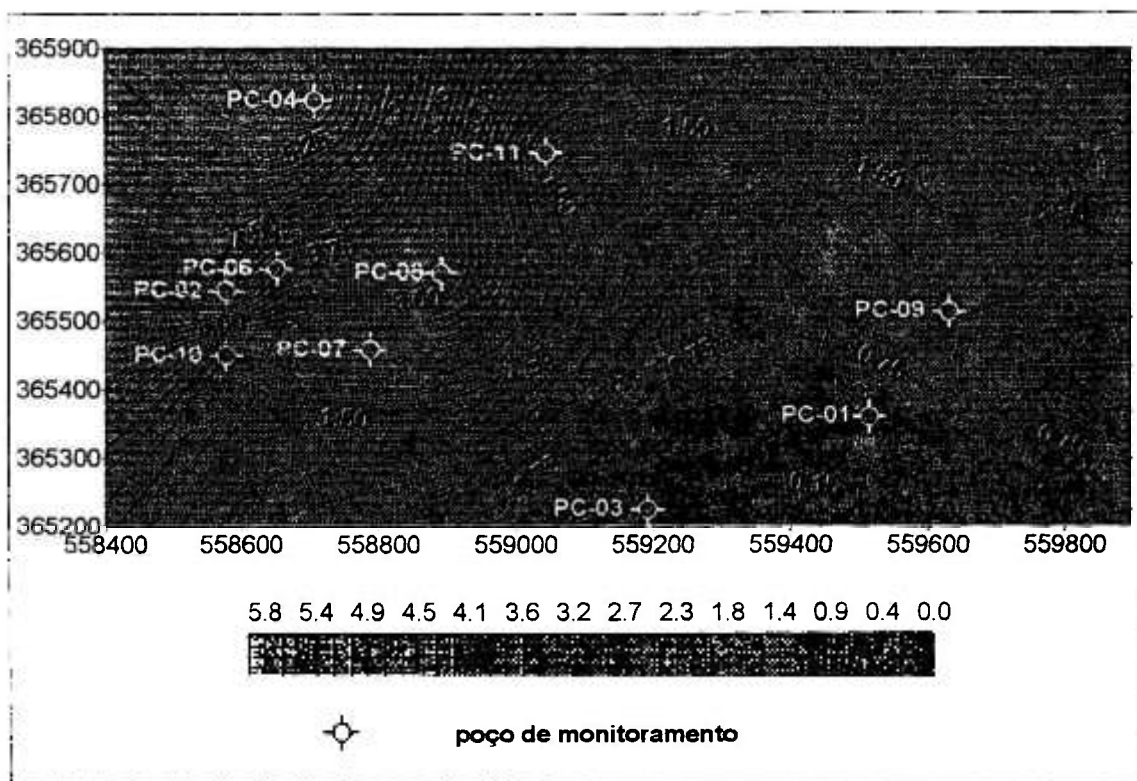


Figura 33 - Curva da media dos isovalores da condutividade elétrica em mS/cm

A Tabela 20 apresenta de forma resumida os valores médios dos metais analisados durante o período de 13 meses. Para alguns poços de monitoramento houve ausência de dados por estar seco. A Tabela 21 a 34 estão localizados no Anexo apresentando os valores dos parâmetros físicos - químicos e as concentrações dos metais medidos mensalmente.

Tabela 20 - Média dos teores dos elementos químicos em ppm nos poços de monitoramento, bacia de sedimentação, fonte e água superficial no período entre março de 2000 a abril de 2001

	PC-01	PC-02	PC-03	PC-04	PC-06	PC-07	PC-08	PC-09	PC-10	PC-11	Bacia	Fonte	Rio	OMS
Na (ppm)	16,58	267,87	4,16	92,95	305,65	28,16	250,53	22,60	44,25	7,81	536,38	473,73	2,37	200
Mg (ppm)	15,60	350,04	2,92	173,64	255,95	78,81	79,69	118,64	119,44	46,18	82,73	225,25	2,03	125
Al (ppm)	1,44	257,22	0,69	321,09	238,48	2,93	201,56	4,64	10,20	118,33	33,36	144,08	0,88	0,1
K(ppm)	4,82	13,01	3,10	17,92	12,84	4,24	13,19	12,42	4,50	7,92	14,28	20,22	1,30	
Ca (ppm)	23,32	377,75	5,05	219,42	327,83	490,63	267,14	209,45	384,39	73,54	266,01	503,08	9,28	200
V (ppm)	0,006	0,142	0,002	0,183	0,107	0,002	0,033	0,002	0,003	0,029	0,002	0,104	0,002	0,01
Fe (ppm)	5,56	1311,83	6,02	1859,14	454,27	21,56	401,21	11,53	58,62	166,14	109,88	1120,60	3,32	0,3
Zn (ppm)	0,17	77,31	0,23	111,30	62,01	2,88	46,71	4,24	5,19	23,70	18,19	50,67	0,29	5,0
Mo (ppm)	0,004	0,044	0,002	0,067	0,027	0,003	0,038	0,003	0,003	0,003	0,003	0,043	0,002	0,07
Cd (ppm)	6, 5E-5	0,007	0,0001	0,018	0,020	0,011	0,071	0,007	0,003	0,07	0,64			0,001
Pb (ppm)	0,02	0,02	0,01	0,01	0,09	0,06	0,37	0,04	0,02	0,05	7,56			0,05

5. CONCLUSÕES

A combinação dos métodos utilizados permitiu avaliar os parâmetros que controlam a migração dos metais tóxicos na água subterrânea e no solo sobre os quais foram depositados os rejeitos da mineração e do processamento do carvão. Estes estudos demonstraram a presença significativa de elementos tóxicos em ambas as matrizes.

A variação do nível d'água no freático ocorre em função da pluviosidade, indicando tratar-se de um aquífero livre, e o movimento da água subterrânea é na direção SE-NW, indicada tanto pelo mapa potenciométrico como pelos valores de condutividade elétrica.

As concentrações de metais encontradas na água do Rio das Pedras, a jusante da área de contribuição do aquífero apresentou valores abaixo dos limites permitidos pela legislação, indicando ter havido diluição.

Os estudos realizados mostram a presença significativa de elementos tóxicos na água subterrânea.

A água do poço de monitoramento PC – 01, possui uma qualidade boa para o consumo. Os parâmetros físicos e químicos estão dentro do limite recomendável. Isto se deve ao fato do poço de monitoramento estar a montante da pilha de rejeito indicando que não há contaminação.

O mesmo pode ser observado para o poço de monitoramento PC – 03. Os resultados mostram nenhuma contaminação de elementos tóxicos em estudo. A localização do poço de monitoramento PC – 03 e os respectivos valores encontrados também indicam que a pluma de contaminação no aquífero se restringe à área sob as pilhas de rejeito.

A concentração do cádmio indica que o material geológico sob os rejeitos possui baixa capacidade de reter o elemento. O cádmio apresenta alta mobilidade com valor de pH igual a 3,0. O baixo conteúdo de matéria orgânica e a baixa capacidade de troca catiônica possibilitam a mobilidade do cádmio para aquífero. A concentração de cádmio consiste no elemento tóxico que mais persistiu em todos os poços de monitoramentos inclusive no poço de monitoramento PC-09 onde não eram esperadas concentrações elevadas. A presença de cádmio nesse

poço de monitoramento indica que pode haver a contribuição do depósito do carvão lavado na contaminação do aquífero freático. Para o restante dos poços de monitoramento, a indicação de contaminação torna-se evidente em virtude da posição das pilhas de rejeito em relação aos poços de monitoramentos que estão a jusante. A bacia de sedimentação também contribui para a contaminação do aquífero.

No solo o molibdênio apresentou altas concentrações em profundidades com pH igual a 3,0. Abaixo desse valor mostrou alta mobilidade. O molibdênio também mostrou pouca mobilidade apesar de apresentarem pH baixo em algum poço de monitoramentos. Isto mostra que molibdênio migra em ambientes extremamente ácidos.

O chumbo apresentou comportamento similar ao do molibdênio. Agentes sorventes como matéria orgânica, óxido de ferro e manganês e argilas contribuem para a baixa mobilidade do chumbo. A concentração de chumbo no poço de monitoramento PC-08 permaneceu acima do limite durante todo o período. A sua localização próxima à bacia de sedimentação consiste no fator principal da presença de chumbo nesse poço de monitoramento sendo fornecedor constante do elemento. O poço de monitoramento PC-06 e o PC-07 apresentaram concentração alta de chumbo. Por outro lado às concentrações de chumbo em outros poços de monitoramentos estão abaixo do limite ou oscilavam entre níveis alto e baixo durante todo o período.

Como não foi possível a detecção de concentração do vanádio no solo devido ao limite de detecção do equipamento a presença de vanádio na água subterrânea indica que o solo não possui capacidade de retenção do metal.

Os comportamentos do alumínio e zinco são similares. As concentrações de alumínio e zinco mostraram-se sensíveis a baixos valores pH. A diminuição de matéria orgânica e a capacidade de troca catiônica no solo possibilitam a migração desses metais para o aquífero. Nos poços de monitoramento onde o pH se apresentou ácido a concentração de alumínio e zinco permaneceu acima do limite permitido para o consumo da água subterrânea.

O ferro apresentou altas concentrações quando comparada ao background aos níveis permitidos pela legislação da OMS. Os poços de monitoramento próximos ao rejeito estéril quanto ao rejeito piritoso apresentou-se alto teor de ferro.

As pilhas de rejeitos se encontram em área de recarga como foi observado nos tensiômetros. Isto contribui muito na contaminação do aquífero na área de estudo.

Outro fator determinante na contaminação da área de estudo consiste que as fontes de contaminação como as pilhas de rejeito, a bacia de sedimentação, lavador e o depósito do carvão lavado estão localizados em terrenos onde condutividade hidráulica é moderada a alta como foi observado nos ensaio de permeabilidade.

Recomendações

Tendo em vista a fácil migração dos metais tóxicos na zona vadosa e na água subterrânea, recomenda-se que o terreno que será destinado a receber os rejeitos da mineração deva ser impermeabilizado, antes de receberem esses rejeitos. Os ácidos formados a partir da decomposição dos rejeitos são a causa principal da lixiviação dos metais, conseqüentemente, devem ser elaborados projetos de drenagem das águas pluviais de modo a diminuir, ao máximo, o trânsito das águas que percolam o rejeito.

A diminuição da difusão de oxigênio um dos fatores responsáveis da oxidação da pirita. A melhor maneira de evitar a difusão seria colocar camadas de matéria orgânica com objetivo de consumir o oxigênio e evitar a oxidação da pirita e conseqüentemente a liberação de metais pesados.

A da injeção de água com carbonatos dissolvidos se tornaria inviável dada as condições existentes. O alto de ferro existente na pluma de contaminação interagiria com a água alcalina precipitando o hidróxido de ferro e provocaria o entupimento dos poços de infiltração.

REFERÊNCIA

CAVA, L.T. Análise da distribuição de metais raros nos depósitos e rejeitos do carvão da área de Figueira, PR., in: DNPM/DIREX - PADCT/GTM, Caracterização de minérios e rejeitos de depósitos minerais brasileiros – Estudos texturais, química mineral, varredura química. Resumos Expandidos, pp 69-79.- Ed.: MARINI, O.J., Brasília, D.F., 1997

COSTA,H.R. ; Estudos para disposição de metais pesados no solo. Simpósio Sobre Barragens de rejeitos e Disposição de Resíduos Industriais e de Mineração, Rio de Janeiro, RJ, pp 293 – 319,1987.

FETTER, C.W.; Contaminant Hydrogeology. Macmillan Publishing Company, N.Y., USA, 1994.

FORSTNER, U; WITTMANN, G.T.; Metal pollution in the aquatic environment, U. FORSTNER and G.T.W. WITTMANN Eds. Springer – Verlag, Berlin – Heidelberg – New York, 1987.

JOHNSTON, H.M.; VORSAUER, A.;CHAN,H.T. Groundwater impact studies at three Ontario Hydrocoal ash landfills. Air and Waste Management Association, 301p., p67, 1992

MACHADO,F.L.J.,PERUFFO,N. E LIMA,S.E.J., - Projeto estudo da vulnerabilidade à contaminação dos mananciais subterrâneos decorrente da extração do carvão mineral. – Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais – CPRM, Vol. 1,Relatório Interno – Porto Alegre, 1984

POLI, D.C.R. Aplicação e avaliação da técnica de marcação da umidade do solo com trítio artificial em pesquisas hidrogeológicas no Brasil São Paulo, 1989. (Tese de doutoramento, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).

REBOUÇAS, A.C.; MENEZES,M. Groundwater: a vital resource in Brazil. In: INTERNATIONAL GEOLOGICAL SURVEY CONGRESS, 28. Proceed... Washington,DC Congress Simp .E12- Geological Environment and Human Health, 1990.

SALDANHA, A J. Estudos para estabelecimento de política de longo prazo para a produção e uso do carvão mineral nacional in: Secretária de Energia, Minas e Comunicação do Estado do Rio Grande do Sul, 1988).

SIMSIMAN, G.V.; CHESTERS,G.(. W.; Effect of ash disposal ponds on groundwater quality at a coal fired power plant. *Water Research*, v.21, n.4, p417(10),1987)

SUBRAHMANIAM, T.V,;FORSSBERG, K.S.E. Mineral solution interface chemistry in minerals engineering. *Minerals Engineering*. V. 6 n.5, 1993.).

TULKENIA ,K.K ; WEDEPOHL,K.H (1961). Distribution of the elements in Some Major units of the earth's crust. *Bull. Geological Society Am*; N.Y.,72; p. 175-192

ZELMANOWITZ,S.; BOYLE, W.C.; AMSTRONG, D.E.; PARK, J.K.; The ability of subsoils to attenuate metals in coal pile leachate. Final Report. In groundwater in soils. Funding Organization: Eletric Power Research Inst. Sep.1992, 215p FPRITR10108615, 21)

SHINZATO, M.C. Comportamento geoquímico de íons metálicos associados a solos/sedimentos e águas subterrâneas em industrias de reciclagem. Exame de qualificação, Instituto de geociências da USP, São Paulo – SP, 58 p.,1997.

COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO. Relatório de qualidade das águas : Interiores do Estado de São Paulo, São Paulo, CETESB. 391p.,1999.

RIBEIRO FILHO, E. Geologia e petrologia dos maciços de Itatiaia e Passa Quatro. *Bol.Fac.Fil.Ciênc. Letr. Universidade de São Paulo*, no 302, *Geologia* 22, pg.1-93,1972.

Sigolo, J. B. As formações bauxíticas lateríticas do maciço alcalino de Passa

Quatro-MG. Sua evolução micromorfológica, geoquímica e as implicações de relevo. Tese de Doutorado. Instituto de Geociência da USP, São Paulo - SP, 1988.

SIEGEL, F.R. Review of research on modern problems in geochemistry. Earth Sciences, United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, N.Y., vol. 16, 1979).

DAY, F.H. The chemical elements in nature. George G.Harrap and Co Ltd. London, 1963).

BEAR, F.E. Chemistry of the soil. 2th Edition. Reinhold Publishing Corporation, N.Y., 1964.

ADRIANO, D.C. Trace Elements in the terrestrial environment. New York, Springer Verlag, 532, 1986

ALLOWAY, B.J. Heavy Metals in Soils. London, Blackie Academic & professional, 368 p, 1995.

POMBO, L.C.A. Sorção de cádmio em solos do Estado do Rio Grande do Sul. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 19(1): 19-24, 1995.

LALOR, G; JOHSON, A.; DAVIS, M.; VUTCHKOV, M. A geochemical atlas of Jamaica. Canoe Press University of West Indies, Kingston, Jamaica, 82 p, 1995.

LUND, C.J.; BETTY, E.E; PAGE, A.C.; ELLIOT, R.A. Occurrence of naturally high cadmium levels in soils its accumulaton by vegetation. J. Environmental Qual., 1981.

MASON, B.; MOORE, C.B. Principles of Geochemistry. Fourth Edition, John Wiley and Sons, N.Y., 1982.

KABATA – PENDIAS, A.; PENDIAS, H. trace Elements in Soil and Plants. Boca Raton, CRC Press Inc., 315 p, 1984.

GANZE, C.W; WASHLSTROM, J.S.; TURNER, D.R. Fate of heavy metals in

sludge disposal landsread operation – a case history. Water Sciences Technology, v.19. pg. 19, 1987.

URE, A. M.; BERROW, M. L. The elemental constituents of soils. Bowen H. J. M. (Ed.), Environment Chemistry, v.2, pg 94. London, Royal Society of Chemistry, Special Report Series, 1982.

KRAUSKOPF, K.B. Introduction to Geochemistry. McGraw Hill, 640 p., 1995.
Williams, T. M. Diagenetic metal profiles in the recent sediments of Scottish freshwater loch. Environmental Geology and waters Sciences, v.20, pg 1-17, 1992.

BERROW, M.L.; REAVES, G.A. background levels on trace elements in soils. In: Proc. Of The Int. Conference Environm. Contamination. CEP Consultants Ltd., Edinburgh, 333 p, 1984.

LANDON, J.R. Booker tropical soil manual . Longman Scientific and technical, Booker Tate Ltd. United Kingdon,1996.

KABACK, D.S , AND RUNNELS, D.D. Geochemistry of molybdenum in some stream sediments and waters. Geochimica Et Cosmochimica Acta v.44, pg. 447-456, 1980.

VAN ZINDEREN, B.; JAWORSKI, J. F. Effects of vanadium in the Canadian environment. Ottawa, Canada: National Research Council Canada, Associate Committee Scientific Criteria for Environmental Quality. I-94. 1980.

BYERRUM, R.U.; ECKARDT, R.E.; HOPKINS, L. L. Vanadium. Washington, D. C.: National Academy of Sciences, 117 p,1974.

HIS, E.; BEIRAS, R.; SEAMAN, M.N. Sublethal and lethal toxicity of aluminum industry effluents to early developmental stages of the crassostrae gigas oyster. Arch Environ Contam Toxicol. v. 30, pg. 335-339, 1996.

CAMPBELL, P.G.C.; HANSEN, H.J.; DUBREUIL, B. Geochemistry of Quebec north shore salmon rivers during snowmelt: organic acid pulse and aluminum

mobilization. *Can J Fish Aquat. Sci.* v.49, pg.1938-1952, 1992.

ELINDER, C. G. Cadmium as an environmental hazard. *IARC Sci Publ* v. 118, pg.123-132, 1992.

MCCOMISH, M. F.; ONG, J. H. Trace metals. In: *Environmental inorganic chemistry: Properties, processes, and estimation methods*. New York: Pergamon Press, p.1-12, 1988.

CALLAHAN, M.A.; SLIMAK, M.W.; GABLE, N.W. Water-related fate of 129 priority pollutants. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water Planning and Standards. EPA-440/4-79-029a. 1979.

SMITH ET, S. R. effect of soil pH on availability to crops of metals in sewage sludge-treated soils. Nickel, copper and zinc uptake and toxicity to ryegrass. *Environmental Pollution*, v.85, no3, p.321-327, 1995.

WEHRLI, B.; STUMM, W. Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation. *Geochim Cosmochim Acta*, v.53, pg.69-77, 1989.

FETTER, C. W. *Contaminant hydrogeology*. McMillian, New York, 1993.

PATTERSON, J.W.; ALLEN, H.E.; SCALA, J. J. Carbonate precipitation for heavy metals pollutants. *J. Water Pollut. Control. Fed.* pg. 2397-2410, 1977.

STOKINGER, H. E. The metals: Zinc, Zn. In: Clayton, G.D, Clayton FE, eds. *Patty's industrial hygiene and toxicology*. Vol. 2A: Toxicology. 3rd ed. New York, NY: John Wiley and Sons. 2033-2049, 1981.

NELSON, A. E. Oncogenic osteomalacia: is there a new phosphate regulating hormone? *Clin Endocrinol(Oxf)*, v.47, n.6 p.635-642, 1997.

CANDY, J. M.; MCARTHUR, F. K.; OACKLEY, A. E.; TAYLOR, G. A. Aluminum Accumulation in Relation to Senile Plaque and Neurofibrillary Tangle Formation in the Brains of Patients with renal Failure. *Journal of Neurological Sciences*,

v.107, p.210-218, 1992.

WISNIEWSKI, H., WEN, G. Aluminum and Alzheimer's Disease. *CIBA-Found-Symposium*, v.169, p. 142-64, 1992.

TOHYAMA,C.; SHAIKH,Z.A. Cadmium toxicity. *Fundamental Appl.Toxicol.*, v.1, p.1-7,1981.

KASUYA, M. Recent epidemiological studies on itai-itai disease as a chronic cadmium poisoning in Japan. *Water Science & Technology*, v. 42, no 7-8, p. 147-154, 2000.

FLEGAL A.R., SMITH D.R. Measurements of environmental lead contamination and human exposure. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 143,p. 1-45, 1995.

NIELSEN, F.H. Ultratrace minerals. In Shils, M. et al. Eds. *Nutrition in Health and Disease*, 9th Edition. Baltimore: Williams & Wilkins, pages 283-303, 1999.

KIRSCHMANN, G.J. *Nutrition Almanac*, 4th ed. New York: McGraw Hill, 1996.

VYSKOCIL, A.; VIAU, C. Assessment of molybdenum toxicity in humans. *Journal of Applied Toxicology*, v.19, p. 185-192,1999.

HENDLER, S.S.; RORVIK, D.R. *Nutritional Supplements Eds.* 1st Edition. Montvale: Medical Economics Company, Inc.,: p. 308-311, 2001.

UTHUS, E.O. Vanadium toxicity. In: *Handbook of Metal-Ligand Interactions in Bioinorganic Medicine*, Edited by Guy Berthon, Marcel Dekker, Inc., pp. 730-734, 1995.

KAPLAN, D.I., SAJWAN, K.S.; ADRIANO, D.C.; GETTIER, D S. Phytoavailability and toxicity of beryllium and vanadium. *Water Air and Soil Pollution*, 53:203-212, 1990.

INSTITUTE OF MEDICINE, FOOD AND NUTRITION BOARD. Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, boron, chromium, copper, iodine,

iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc. Washington, D.C.: National Academy Press.: pages 12-1-47, 2001.

COUSINS, R.J. Zinc. In ZIEGLER, E.E.; FILER, L.J. Eds. Present Knowledge in Nutrition. Washington D.C.: ILSI Press,: p. 293-306, 1996.

HORNING, M.S.; BLAKEMORE, L.J.; TROMBLEY, P.Q. Endogenous mechanisms of neuroprotection: role of zinc, copper, and carnosine. *Brain Res.*, 852(1):56-61, 2000.

KING, J.C.; KEEN, C.L. Zinc. In SHILS, M. et al. Eds. Nutrition in Health and Disease, 9th Edition. Baltimore: Williams & Wilkins,: pages 223-239,1999.

GRAZIANO, C.; HAMILTON, R.J. **Toxicity, arsenic.** e *Medicine Journal*, v.2, n.6, p10, 2000.

FAIRBANKS, V.F. Iron in Medicine and Nutrition. In Shils, M. et al. Eds. Nutrition in Health and Disease, 9th Edition. Baltimore: Williams & Wilkins, pages 223-239,1999.

FEDER, J.N. A novel MHC class I-like gene is mutated in patients with hereditary hemochromatosis. *Nature Genetics*, v. 13, p. 399-408,1996.

KATO, I.; DNISTRAN, A.M.; SCHWARTZ, M.; TONIOLO, P.; KOENIG, K.; SHORE, R.E.; ZELENIUCH-JACQUOTTE, A.; AKHMEDKHANOV, A.; RIBOLI, E. Iron intake, body iron stores and colorectal cancer risk in women: a nested case-control study. *International Journal of Cancer*, v. 80, p. 693-698, 1999.

PINERO, D.J.; HU, J.; CONNO, R J.R.. Alterations in the interaction between iron regulatory proteins and their iron responsive element in normal and Alzheimer's diseased brains. *Cellular and Molecular Biology*, v. 46, p. 761-776, 2000.

HEANEY, R.P. Calcium, dairy products, and osteoporosis. *Journal of the American College of Clinical Nutrition*, v. 19, p. 83S-99S, 2000.

WEAVER, C.M.; HEANEY, R.P. Calcium. In SHILS, M. et al. Eds. Nutrition in

Health and Disease, 9th Edition. Baltimore: Williams & Wilkins, 1999: pages 141-155.

CHAN, J.M.; GIOVANNUCCI, E.L. Dairy products, calcium and vitamin D and risk of prostate cancer. *Epidemiologic Reviews*, v. 23, p. 87-92, 2001.

SHILS, M.E. Magnesium. In O'DELL, B.L.; SUNDE, R.A. Eds. Handbook of nutritionally essential minerals. New York: Marcel Dekker, Inc.: pages 117-152, 1997.

INSTITUTE OF MEDICINE, FOOD AND NUTRITION BOARD. Dietary Reference Intakes: Calcium, Phosphorus, Magnesium, Vitamin D, and Fluoride. Washington, DC: National Academy Press, p.190-249, 1997.

SHENG, H.W. Sodium, chloride and potassium. In Stipanuk, M. Ed. Biochemical and Physiological Aspects of Human Nutrition. Philadelphia, PA: W.B. Saunders Co., p. 686-710, 2000.

MANDAL, A.K. Hypokalemia and Hyperkalemia. *Medical Clinics of North America*, v. 81, p. 611-639, 1997.

HENDLER, S.S.; RORVIK, D.R. Nutritional Supplements Eds. 1st Edition. Montvale: Medical Economics Company, Inc., p. 368-372, 2001.

HARPER, M.E. et al. Sodium and chloride in nutrition. In O'Dell, B.L. & Sunde, R.A. Eds. Handbook of nutritionally essential minerals. New York: Marcel Dekker, Inc. p.ages 93-116, 1997.

CHRYSANT, G.S. High salt intake and cardiovascular disease: Is there a connection? *Nutrition*, v.16: p. 662-664, 2000.

PALLI, D. Epidemiology of gastric cancer: an evaluation of available evidence. *Journal of Gastroenterology*, v. 35, p. 84-89, 2000.

CALVO, M.S. Dietary considerations to prevent loss of bone and renal function. *Nutrition*, v. 16, p.564-566, 2000.

MAACK, r. Geografia Física do Estadodo Paraná. 2ª ed. J. Olympio, Rio de

Janeiro, 450p, 1981.

CARTAS CLIMÁTICAS BÁSICAS DO ESTADO DO PARANÁ. Fundação Instituto Agrônômico do Paraná. Secretária da Agricultura, Londrina, 41p, 1978.

Ranzani, G. Manual de Levantamento de solos. 2ª EDUSP, São Paulo, 1968.

ABOARRAGE, M.; YAMAMOTO, K. Projeto Carvão na Área de Amando Simões. Relatório Final. DNPM – CPRM. V.1. 38 p., 1982.

DELLA FAVERA, J.C.; CHAVES, H.; PERREIRA, H.; BERGAMASHI, S.; REIS, C.C.; LIMA, M.F.de, PERREIRA, S.D. geologia da área Figueira – Sapopemba. Convênio UERJ-CPRM. 89 p., 1993.

McCABE, P.J. Depositional environments of coal and coal bearing strata. In: RAHMANI, R.A. & FLORES, R.N. (eds) Sedimentology of coal and coal-bearing sequences. Special Publications of International Association of Sedimentologist. n. 7, p. 13-42, 1984.

MORRONE, N.; DAEMON, R.F. Jazida de Urânio de Figueira, Paraná. In: Principais depósitos minerais do Brasil. Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), v.1, p. 133-142, 1985.

PIZZATO, L.G.; SILVA, L.M. Projeto Carvão no Estado do Paraná. III Relatório Final. Convênio DNPM – CPRM. 20 p., 1983.

SOARES, P.C.; CAVA, L.T. Faciologia e potencial carbonífero da Formação Rio Bonito no Norte do Estado do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32. Salvador, 1982. Anais. Salvador S:B:G. V.3, p.1120 – 1134.

LENZ, G.R.; RAMOS, B.W. Combustíveis fósseis sólidos no Brasil: Carvão, linhito, turfa e rochas oleígenas. In: SCHOBENHAUS, A. Principais depósitos minerais do Brasil. V.1 Recursos minerais energéticos. DNPM/CVRD. Brasília. p.3-37, 1985.

CAVA, L. T.; CALZAVAR, E.; FABRO DIAS, M.V.; DOS REIS, L.T.; DUSZCZAK, S.C. Potencial e perspectiva para o carvão mineral do Estado do

Paraná. MINERAIS DO PARARANÁ, Curitiba, 1985.

CAMARGO, I.M.C.; HAMA, P.; COTRIM, M.B.; FIGUEIREDO F°, P.M.; FLUES, M. Avaliação da contaminação biodisponível de metais no solo sob influencia da atividade de uma termoeletrica a carvão,

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. New York :APHA 1990.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. *Manual de coleta e preservação de amostras de água*. São Paulo: CETESB, 1987.

SANTOS, A.C. Hidrogeologia : conceitos e aplicações. Fortaleza: CPRM, 1997. cap.5, noções de hidroquímica. p.81-107.

FEITOSA, F.A.C. Hidráulica de poços. In: FEITOSA, F.A.C.; MANOEL F°, J. Hidrogeologia : conceitos e aplicações. Fortaleza PE: CPRM, 1997. p. 243-292.

FETTER, C.W. *Applied Hydrogeology*. New York, N.Y.: Macmillan Publishing Company, 1994.

KREBS, A.S.J.; ALEXANDRE, N.Z. Situação atual dos recursos hídricos da bacia carbonífera, face às atividades de lavra, Beneficiamento e uso do carvão mineral e de outras atividades antrópicas. IN IX CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, BAHIA, P.60-65, 1998.

SHINOBE, A.; SRACEK, A. Drenagem ácida e seu impacto ambiental. *Brasil Mineral*. n.156, pg 63-66, 1998.

SZIKSZAY, M; HASSUDA, S.; PARISOT, E. Instalação de uma Estação experimental para estudo da dinâmica e da evolução da composição química e da evolução da composição química da água na zona não saturada- Rev. ABAS, n. 10, p. 5-20. 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE GEOLOGIA DE ENGENHARIA. Diretrizes para a execução de sondagens, São Paulo, ABGE,1990.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA. Manual de métodos de análise de solo. Brasília, centro nacional de Pesquisa de Solos,217 p.,1997.

WALKLEY, A; BLACK, J. A. An examination of the method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid saturation method. Soil Science, v.37, p29-38,1934.

GILLMAN, G. P. A proposed method de measurement of exchange properties of high-weathered soils. Australian Journal of soil Research, V.17, p.129-141, 1979.

OLIVEIRA, J.B.; JACOMINE, P.K. T.; CAMRGO,M.N. Classes gerais de solos do Brasil: guia auxiliar para seu reconhecimento. Jaboticabal, Fundag., 201 p,1992.

AGVISELABS Disponível em <http://www.agselabs.com>. Acesso em 15 ago de 2000.