

MONITOTAMENTO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNAS NA USINA TERMELÉTRICA PRESIDENTE MÉDICI, CANDIOTA, RS

Segundo Relatório Parcial Trimestral

Contrato N° CGTEE/DTC/068/2011

Dezembro / 2013



FUNDAÇÃO LUIZ ENGLERT

À Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica

Aos cuidados: Eng^a Simone Soccal

A Fundação Luiz Englert, através do Centro de Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, apresenta o **Segundo Relatório Parcial Trimestral** referente ao Programa de Monitoramento de Águas Subterrâneas na área da Usina Termelétrica Presidente Médici, Fases A, B e C, em Candiota, conforme contrato nº CGTEE/DTC/068/2011 e Aditivos, para o período de julho de 2013 a abril 2014

Porto Alegre, 12 de dezembro de 2013.

Catarina da Silva Pedrozo
Coordenadora do Projeto
Centro de Ecologia/UFRGS



1. Introdução

1.1 Objetivos e escopo

O presente relatório tem por objetivo apresentar os resultados da segunda campanha de amostragem das águas subterrâneas na área da Usina Termelétrica Presidente Médici, Candiota-RS, com diagnóstico ambiental dos aquíferos locais no período de coletas.

Esta campanha de coleta de amostras, realizada nos dias 30 e 31 de outubro e 01 de novembro de 2013, corresponde a segunda de quatro programadas para serem executados com intervalos trimestrais durante o período de um ano.

A rede de monitoramento das águas subterrâneas conta com 20 poços de monitoramento, sendo 11 (onze) localizados na área da Usina Fase B e Fase C (PM-1, PM-2, PM-3, PM-4, PM-6, PM-7, PM-8, PM-9, PM-10, PM-11 e PM-12), 4 (quatro) na área do almoxarifado (PM-5, PM-13, PM-14 e PM-15) e 5 (cinco) na área denominada Candiota 1 (PM-16, PM-17, PM-18, PM-19 e PM-20). A Figura 1, Figura 3, Figura 4 e Figura 4 mostram a localização das três áreas monitoradas e dos poços de monitoramento em cada uma delas.

As coordenadas UTM dos poços de monitoramento são apresentadas na Tabela 1.



FUNDAÇÃO LUIZ ENGLERT



Figura 1. Localização das áreas monitoradas na Usina Termelétrica Presidente Médici: Área da Usina – Fase A e Fase B, Área do Almoarifado e Área Candiota 1.



Figura 2. Localização dos poços de monitoramento na área da Usina – Fase B e Fase C.



Figura 3. Localização dos poços de monitoramento da área do Almoxarifado.

FUNDAÇÃO LUIZ ENGLERT



Figura 4. Localização dos poços de monitoramento da área de Candiotá 1.



FUNDAÇÃO LUIZ ENGLERT

Tabela 1. Coordenadas UTM dos poços de monitoramento instalados que compõem a Rede de Monitoramento das Águas Subterrâneas da área da Usina Termelétrica Presidente Médici, Candiota-RS.

Área	Identificação do Poço	UTM-E (m)	UTM-N (m)
Usina: Fase B Fase C	PM-1	245.297	6.506.061
	PM-2	245.197	6.506.348
	PM-3	244.697	6.505.920
	PM-4	245.432	6.506.344
	PM-6	245.207	6.506.556
	PM-7	245.658	6.506.651
	PM-8	244.990	6.506.168
	PM-9	245.048	6.506.172
	PM-10	245.713	6.506.076
	PM-11	245.030	6.506.022
	PM-12	244.896	6.506.056
	Almoxarifado	PM-5	244.985
PM-13		245.200	6.505.727
PM-14		245.145	6.505.767
PM-15		245.198	6.505.669
Candiota I	PM-16	246370	6505641
	PM-17	246421	6505624
	PM-18	246298	6505694
	PM-19	246200	6505759
	PM-20	246365	6505731

1.2 Condições dos poços amostrados

Os poços amostrados apresentavam boas condições de conservação na data da coleta, com exceção do PM-8 que estava sem tampa e o PM-11 que continha volume de água insuficiente para todas as análises. Cabe destacar, ainda, que nos poços PM-8, PM-11, PM-12, PM-18 e PM-19 a água continha partículas sólidas em suspensão, o que conferia a mesma turbidez significativa (Tabela 2).



FUNDAÇÃO LUIZ ENGLERT

Tabela 2. Condições gerais dos poços de monitoramento na data de coleta. *: volume de água disponível para análise de metais. **: volume de água disponível para análise de metais e fenóis.

Área	Identificação do Poço	Condição de preservação	NA (m)
Usina: Fase B Fase C	PM-1	Sem restrição	4,8
	PM-2	Sem restrição	3,8
	PM-3	Sem restrição	2,5
	PM-4	Sem restrição	0,4
	PM-6	Sem restrição	0,5
	PM-7	Sem restrição	8,6
	PM-8	Alta turbidez	7,0
	PM-9	Sem restrição	3,0
	PM-10	Sem restrição	6,0
	PM-11	Volume de água insuficiente** Alta turbidez	4,0
	PM-12	Alta turbidez	
	Almoxarifado	PM-5	Sem restrição
PM-13		Sem restrição	1,4
PM-14		Sem restrição	3,5
PM-15		Sem restrição	1,6
Candiota I	PM-16	Sem restrição	1,7
	PM-17	Sem restrição	Raso
	PM-18	Alta turbidez	1,6
	PM-19	Alta turbidez	0,8
	PM-20	Sem restrição	0,3



1.3 Parâmetros analisados

Os parâmetros analisados, as condições de preservação e os prazos de encaminhamento ao laboratório analítico das amostras de água subterrâneas coletadas constam da Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros analisado, preservação e prazo de encaminhamento das amostras de água subterrânea coletadas. P: polietileno; V: vidro.

Parâmetro	Frasco	Preservação	Prazo de Entrega
DBO (mg/L)	P	Refrig. a 4 °C	<24h
DQO (mg/L)	V	Refrig. a 4 °C	<24h
Fenóis Totais (mg/L)	V	H ₂ SO ₄ conc. até pH < 2. Refrig. a 4°C	<24h
Fósforo Total (mg/L)	V	H ₂ SO ₄ conc. até pH < 2. Refrig. a 4°C	<24h
pH		Medir em campo	<24h
Condutividade (µS/cm)		Medir em campo	<24h
Cor (mg/L Pt-Co)		Refrig. a 4 °C	<24h
Turbidez (NTU)	P	Refrig. a 4°C e manter ao abrigo da luz	<24h
Óleos e Graxas (mg/L)	V	HCl 1+1 até pH≤2 Resfriamento a 4°C	<24h
Metais totais (mg/L) Al, Fe, Cu, Ar, Cd, Ni, Mn, Pb, Zn, Cr e Hg	P	HNO ₃ conc. até pH< 2. Refrig. a 4°C	<24h
Metais dissolvidos (mg/L) Al, Fe, Mn, Pb, Cd, Ni	P	Filtrado em campo. HNO ₃ conc. até pH< 2. Refrig. a 4°C	<24h
Coliformes Termotolerantes (<i>E. Coli</i>)	V	Refrig. <10°C. Adicionar 0,3 mL para 120 mL de amostra de EDTA (372 mg/L).	<24h
Toxicidade crônica e Toxicidade aguda- <i>C. Dubia</i> (P/A)	P	2mL sol. K ₂ CrO ₇ a 20% em sol. HNO ₃ 1:1. Refrig. a 4°C	<24h



2. Metodologia

A metodologia de trabalho é apresentada nos tópicos a seguir.

2.1. Coleta de amostras

Inicialmente foi percorrida a área de coleta com o objetivo de identificar os poços e verificar o seu estado de preservação e, posteriormente, efetuado o esgotamento dos mesmos 24h antes da coleta. O procedimento de amostragem foi realizado com uso de luvas descartáveis, que foram substituídas após cada coleta. A água foi coletada com amostrador descartável tipo *bailer* em volume da ordem de 6 litros por poço.

Cada amostra coletada foi armazenada em frascos de vidro e polietileno fornecidos pelo laboratório contendo os preservantes necessários para cada parâmetro a ser analisado. Os frascos foram acondicionados em caixas térmicas (uma para cada poço) e resfriados a 4°C. O tempo de coleta foi de aproximadamente 20 minutos por poço.

A Figura 5, Figura 6, Figura 7 e Figura 8 ilustram os procedimentos de coleta nos poços PM-05, PM-18, PM-14 e PM-09.



Figura 5. Coleta de amostra no poço PM-5 com amostrador descartável tipo *beiler*.



Figura 6. Coleta de amostra no poço PM-18 com amostrador descartável tipo *beiler*.



Figura 7. Coleta de amostra no poço PM-14 com amostrador descartável tipo *beiler*



Figura 8. Coleta de amostra no poço PM-09 com amostrador descartável tipo *beiler*



2.2. Laboratório de Análises e Métodos analíticos

As amostras coletadas foram encaminhadas para análises químicas, físicas e toxicológicas ao Laboratório Bioensaios Análises e Consultoria Ambiental, localizado no município de Viamão-RS. Os métodos analíticos utilizados pelo referido laboratório são elencados na Tabela 4 e os laudos apresentados no Anexo II.

Tabela 4. Métodos analíticos para ensaios dos parâmetros avaliados neste monitoramento

PARÂMETRO	METODOLOGIA	REFERÊNCIA
Condutividade elétrica	Condutometria	Standard Methods 22 nd 2510 B
Coliformes termotolerantes (<i>E. coli</i>)	Substrato enzimático	Standard Methods 22 nd 9223 B
Cor Aparente	Espectrofotometria	Standard Methods 22 nd 2120 C
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	Método de Winkler	Standard Methods 22 nd 5210 B
Fenóis totais	Absorciometria com clorofórmio	EPA 9065
Fósforo Total	Absorciometria com redução do ácido ascórbico	Standard Methods 22 nd 4500 P E
Metais totais: As, Cd, Pb, Cr, Mn, Ni, Zn, Fe, Cu e Al	ICP-OES	Standard Methods 22 nd 3030/3120 B
Metais totais: Hg	CV-AA	Standard Methods 22 nd 3112B
Metais dissolvidos (Fe, Al, Mn, Pb, Cd e Ni)	ICP-OES	Standard Methods 22 nd 3030/3120 B
Óleos e Graxas	Gravimetria-extração com soxhlet	Standard Methods 22 nd 5520B
pH	Método Potenciométrico- pHmetro	NBR 14339 / 1999 ou Standard Methods 22 nd 4500 HB
Tox. crônica com <i>S. capricornutum</i>	Ensaio Ecotoxicológicos	NBR ABNT 12648/2011
Tox. crônica com <i>Ceriodaphnia dubia</i>	Ensaio Ecotoxicológicos	NBR ABNT 13373/2011
Tox. aguda com <i>Ceriodaphnia dubia</i>	Ensaio Ecotoxicológicos	NBR ABNT 13373/2011
Turbidez	Nefelometria	Standard Methods 22 nd 2130 B



2.3. Análise e interpretação dos dados

Os resultados das análises químicas foram analisados e interpretados com base na legislação vigente que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas (Resolução 396/2008 do CONAMA). Também foi avaliada as possíveis origens dos parâmetros que apresentaram concentrações significativas, em termos de fonte natural ou antrópica.

3. Resultados obtidos

Os resultados analíticos dos ensaios realizados nas amostras de água subterrânea são apresentados na Tabela 5 e na Tabela 6. A Tabela 5 contém todos os parâmetros analisados, com metais totais, e também os valores de referência para consumo humano, dessedentação de animais e recreação estabelecidos pela Resolução nº 396/2008 do CONAMA. Na Tabela 6 constam os resultados dos ensaios de metais dissolvidos realizados nas amostras dos poços que registraram concentrações elevadas de alumínio, ferro e manganês totais na primeira coleta. Os laudos laboratoriais, constantes do Anexo II, apresentam os limites de quantificação analíticos do laboratório executor para cada parâmetro determinado.

Os resultados obtidos nas amostras da segunda campanha revelam concentrações baixas, na maioria dos casos menores que o limite de quantificação, para todos os parâmetros analisados com exceção do ferro, manganês e alumínio totais que são elevados em alguns poços.



FUNDAÇÃO LUIZ ENGLERT

Cabe destacar que os mesmos poços registraram altos teores destes metais totais também na primeira coleta. Os valores variam aleatoriamente nos três metais, com aumento, redução ou mantendo valores similares em diferentes poços (Figura 9, Figura 10 e Figura 11).

As altas concentrações de alumínio e ferro totais não se repetem nas análises de metais dissolvidos. O conteúdo de alumínio e ferro dissolvidos é menor que o limite de detecção ou limite de quantificação do método analítico em todos os poços analisados, com exceção do PM-09. Embora presentes na forma dissolvida, os valores medidos neste poço são inferiores quando comparados com os resultados das análises de metais de totais, principalmente para o ferro cujo teor cai de 90,4 mg/L para 4,62 mg/L (Tabela 6). No caso do manganês, não se observam diferenças significativas e sistemáticas entre as concentrações do metal dissolvido e do metal total.

Para verificar o sinergismo dos elementos presentes nas amostras coletadas nos poços, foram realizadas avaliações de toxicidade aguda e toxicidade crônica utilizando como bioindicador a *Ceriodaphnia dubia*

A ocorrência de toxicidade aguda indica maior severidade dos efeitos causados no bioindicador. Da mesma forma, a ocorrência exclusivamente de toxicidade crônica indica situação menos severa.

No que se refere à toxicidade das amostras coletadas na segunda campanha, os ensaios apontaram a presença de toxicidade aguda nos poços PM-02, PM-09, PM-17 e PM-18 e toxicidade crônica nos poços PM-01, PM-02, PM-03, PM-04, PM-05, PM-06, PM-07, PM-08, PM-09, PM-10, PM-11, PM-12, PM-14, PM-15, PM-16, PM-17, PM-8 e PM-19.



FUNDAÇÃO LUIZ ENGLERT

Tabela 5. Resultados analíticos, com metais totais, das amostras de água subterrânea da segunda coleta. São apresentados, também, os resultados da primeira coleta para comparação. CH: consumo humano; DA: dessedentação de animais; REC: recreação; NA: não analisado; ND: não detectado. Laudos laboratoriais da segunda coleta constam do Anexo II.

Parâmetro	Unidade	PM-01		PM-02		PM-03		PM-04		PM-05		Resolução Conama 396-2009		
		1ª coleta	2ª coleta	C.H.	D.A.	Recreação								
Condutividade	µS/cm	305	392	NA	547	863	925	437	497	462	581	--	--	--
pH	--	6,1	5,8	NA	6,1	6,1	6,2	6,3	6,3	6,1	5,8	--	--	--
Cor real	mg/L Pt-Co	<5	<5	NA	79	5	<5	<5	<5	5	<5	--	--	--
Turbidez	NTU	1,3	1,3	NA	28,6	<0,6	0,6	2	1,3	2	0,6	--	--	--
DBO5	mg/L O2	ND	3	NA	4	ND	2	ND	3	ND	3	--	--	--
DQO	mg/L O2	ND	6	NA	7	ND	5	ND	5	ND	7	--	--	--
Escherichia coli	NMP/100mL	<1,0	<1,0	NA	<1	<1,0	<1	<1,0	<1	3	<1	--	--	--
Óleos e graxas	mg/L OG	6	1	NA	1	8	<1	4	<1	10	1	--	--	--
Fenóis totais	mg/L	ND	ND	NA	ND	ND	<0,003	ND	<0,003	<0,003	<0,003	--	--	--
Fósforo total	mg/L P	0,04	0,03	0,09	0,3	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,03	0,03	--	--	--
Alumínio total	mg/L	ND	ND	1,61	0,15	0,08	ND	ND	<0,05	<0,05	0,1	0,2	5	0,2
Arsênio total	mg/L	ND	ND	ND	<0,01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	0,2	0,5
Cádmio total	mg/L	ND	ND	<0,001	0,006	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,005	0,05	0,005
Chumbo total	mg/L	ND	ND	0,53	<0,01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	0,1	0,05
Cobre total	mg/L	ND	ND	0,013	ND	0,012	ND	ND	ND	ND	ND	2	0,5	1
Cromo total	mg/L	ND	ND	<0,01	ND	0,05	1	0,05						
Ferro total	mg/L	<0,05	<0,05	3,31	27,1	<0,05	ND	0,09	0,68	0,09	<0,05	0,3		0,3
Manganês total	mg/L	0,07	0,11	1,4	10,6	ND	ND	2,06	25,9	<0,05	0,15	0,1	0,05	0,1
Mercúrio total	mg/L	<0,0002	ND	0,001	0,01	0,001								
Níquel total	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	ND	<0,01	0,01	ND	ND	0,02	1	0,1
Zinco total	mg/L	ND	ND	0,17	ND	ND	ND	<0,05	ND	<0,05	ND	5	24	5
Tox. aguda C. dubia (P/A)		Ausente	Ausente	NA	Presente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	--	--	--
Tox. crônica - C. dubia (P/A)		Ausente	Presente	NA	Presente	Ausente	Presente	Ausente	Presente	Ausente	Presente	--	--	--



FUNDAÇÃO LUIZ ENGLERT

Tabela 5. Continuação.

Parâmetro	Unidade	PM-06		PM-07		PM-08		PM-09		PM-10		Resolução Conama 396-2009		
		1ª coleta	2ª coleta	C.H.	D.A.	Recreação								
Condutividade	µS/cm	108	144	166	169	451	405	1302	1675	977	1218	--	--	--
pH	--	5,7	6	6,1	6,1	6,2	6	6	5,7	6,2	6,1	--	--	--
Cor real	mg/L Pt-Co	30	15	6	<5	<5	9	16	14	7	<5	--	--	--
Turbidez	NTU	7,2	3,7	1,3	<0,6	1,7	15,4	25,3	6	2,5	5,5	--	--	--
DBO5	mg/L O2	ND	4	ND	3	ND	3	ND	4	ND	3	--	--	--
DQO	mg/L O2	ND	7	ND	7	ND	6	36	8	ND	7	--	--	--
Escherichia coli	NMP/100mL	<1,0	1	<1,0	<1	<1,0	1	<1,0	<1	<1,0	<1	--	--	--
Óleos e graxas	mg/L OG	3	1	3	4	7	4	8	<1	4	2	--	--	--
Fenóis totais	mg/L	ND	ND	ND	<0,003	ND	ND	ND	ND	<0,003	ND	--	--	--
Fósforo total	mg/L P	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	<0,01	0,2	0,28	0,05	0,02	--	--	--
Alumínio total	mg/L	0,53	ND	ND	0,06	0,08	0,51	0,29	1,36	1,03	ND	0,2	5	0,2
Arsênio total	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0,01	0,01	ND	ND	0,01	0,2	0,5
Cádmio total	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	0,019	0,011	ND	0,017	0,005	0,05	0,005
Chumbo total	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0,01	<0,01	ND	ND	0,01	0,1	0,05
Cobre total	mg/L	<0,005	ND	2	0,5	1								
Cromo total	mg/L	ND	0,05	1	0,05									
Ferro total	mg/L	0,19	0,06	<0,05	ND	0,09	0,08	115,73	90,4	1,87	1,78	0,3		0,3
Manganês total	mg/L	<0,05	<0,05	0,06	<0,05	<0,05	<0,01	22,51	25,9	4,34	7,11	0,1	0,05	0,1
Mercúrio total	mg/L	<0,0002	ND	ND	ND	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	ND	<0,0002	0,001	0,01	0,001
Níquel total	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	0,03	0,01	0,07	0,05	ND	0,02	1	0,1
Zinco total	mg/L	<0,05	ND	<0,05	<0,05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5	24	5
Tox. aguda C. dubia (P/A)		Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Presente	Presente	Ausente	Ausente	--	--	--
Tox. crônica - C. dubia (P/A)		Ausente	Presente	NA	Presente	Ausente	Presente	Ausente	Presente	Ausente	Presente	--	--	--



FUNDAÇÃO LUIZ ENGLERT

Tabela 5. Continuação.

Parâmetro	Unidade	PM-11		PM-12		PM-13		PM-14		PM-15		Resolução Conama 396-2009		
		1ª coleta	2ª coleta	C.H.	D.A.	Recreação								
Condutividade	µS/cm	NA	547	1771	1378	274	281	208	232	107	123	--	--	--
pH	--	NA	6,1	6,1	6,1	6,5	6,5	5,8	5,7	5,3	5,3	--	--	--
Cor real	mg/L Pt-Co	NA	103	21	67	10	19	6	5	7	9	--	--	--
Turbidez	NTU	NA	72,3	32,7	42	12,9	11,6	3,8	8,9	6	8,8	--	--	--
DBO5	mg/L O2	NA	4	ND	4	ND	3	ND	3	ND	2	--	--	--
DQO	mg/L O2	NA	7	ND	8	ND	6	ND	6	ND	5	--	--	--
Escherichia coli	NMP/100mL	NA	<1	<1,0	<1	26	5,2	<1,0	<1	28	9,8	--	--	--
Óleos e graxas	mg/L OG	NA	2	6	1	4	<1	4	<1	4	<1	--	--	--
Fenóis totais	mg/L	0,01	ND	0,005	ND	0,004	nd	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	--	--	--
Fósforo total	mg/L P	NA	0,03	0,2	0,17	0,4	0,23	0,06	0,05	0,02	0,06	--	--	--
Alumínio total	mg/L	2,99	0,2	0,55	0,13	0,33	<0,05	<0,05	0,08	0,08	<0,05	0,2	5	0,2
Arsênio total	mg/L	<0,01	<0,01	ND	ND	<0,01	nd	ND	nd	ND	ND	0,01	0,2	0,5
Cádmio total	mg/L	0,005	ND	0,012	ND	0,005	0,05	0,005						
Chumbo total	mg/L	0,23	0,02	0,01	<0,01	>0,01	nd	<0,01	<0,01	ND	ND	0,01	0,1	0,05
Cobre total	mg/L	0,011	ND	ND	ND	<0,005	nd	0,0006	<0,005	<0,005	ND	2	0,5	1
Cromo total	mg/L	ND	0,05	1	0,05									
Ferro total	mg/L	35,59	48	85,51	78,6	0,17	0,11	0,06	<0,05	0,15	0,22	0,3		0,3
Manganês total	mg/L	2,85	4,88	14,47	8,91	<0,05	nd	ND	nd	0,07	0,06	0,1	0,05	0,1
Mercúrio total	mg/L	<0,0002	<0,0002	ND	<0,0002	ND	<0,0002	ND	<0,0002	<0,0002	ND	0,001	0,01	0,001
Níquel total	mg/L	<0,01	ND	ND	ND	ND	nd	ND	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	1	0,1
Zinco total	mg/L	0,13	ND	ND	ND	ND	nd	<0,05	nd	<0,05	<0,05	5	24	5
Tox. aguda C. dubia (P/A)		NA	Ausente	Presente	Ausente	--	--	--						
Tox. crônica - C. dubia (P/A)		NA	Presente	Presente	Presente	Ausente	Ausente	Ausente	Presente	Presente	Presente	--	--	--



FUNDAÇÃO LUIZ ENGLERT

Tabela 5. Continuação.

Parâmetro	Unidade	PM-16		PM-17		PM-18		PM-19		PM-20		Resolução Conama 396-2009		
		1ª coleta	2ª coleta	C.H.	D.A.	Recreação								
Condutividade	µS/cm	399	398	118	158	462	540	1007	995	487	492	--	--	--
pH	--	5,8	5,3	5,6	5,6	5,6	5,6	6,5	6,3	6,3	6,2	--	--	--
Cor real	mg/L Pt-Co	<5	<5	158	269	<5	6	6		<5	<5	--	--	--
Turbidez	NTU	5,4	4,1	22	190	2,9	7,4	6,8	7	5,6	5	--	--	--
DBO5	mg/L O2	ND	2	ND	3	ND	3	ND	6	ND	4	--	--	--
DQO	mg/L O2	ND	5	ND	6	ND		ND	14	ND	13	--	--	--
Escherichia coli	NMP/100mL	1	13,5	240	31	<1,0	7	<1,0	<1	<1,0	<1	--	--	--
Óleos e graxas	mg/L OG	5	1	9	1	6	<1	4	1	4	5	--	--	--
Fenóis totais	mg/L	0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	ND	<0,003	ND	<0,003	<0,003	--	--	--
Fósforo total	mg/L P	0,12	0,09	0,1	0,08	0,07	<0,01	0,08	0,23	0,08	0,02	--	--	--
Alumínio total	mg/L	0,36	0,59	0,76	0,16	ND	ND	ND	0,17	ND	0,67	0,2	5	0,2
Arsênio total	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0,01	ND	ND	ND	0,01	0,2	0,5
Cádmio total	mg/L	ND	ND	ND	ND	0,001	0,003	ND	ND	ND	ND	0,005	0,05	0,005
Chumbo total	mg/L	ND	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,1	0,05						
Cobre total	mg/L	<0,005	<0,005	<0,005	ND	ND	ND	ND	<0,005	ND	<0,005	2	0,5	1
Cromo total	mg/L	ND	0,05	1	0,05									
Ferro total	mg/L	0,56	ND	0,38	0,44	10,64	12,1	1,67	0,27	0,62	0,21	0,3		0,3
Manganês total	mg/L	<0,05	<0,05	<0,05	0,17	10,86	12,2	10,15	0,06	<0,05	<0,05	0,1	0,05	0,1
Mercúrio total	mg/L	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	ND	0,001	0,01	0,001
Níquel total	mg/L	<0,01	ND	ND	ND	0,02	0,02	0,02	ND	ND	<0,01	0,02	1	0,1
Zinco total	mg/L	<0,05	<0,02	ND	ND	<0,05	<0,01	ND	ND	ND	0,06	5	24	5
Tox. aguda C. dubia (P/A)		Presente	Ausente	Presente	Presente	Presente	Presente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	--	--	--
Tox. crônica - C. dubia (P/A)		Presente	Presente	Presente	Presente	Presente	Presente	Ausente	Presente	Ausente	Ausente	--	--	--

Tabela 6. Resultados analíticos dos metais dissolvidos e metais totais de amostras de água subterrânea. Note a redução das concentrações na forma dissolvida com exceção do manganês. ND: não detectado.

Metal		Al (mg/L)	Cd (mg/L)	Pb (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Ni (mg/L)
PM-2	total	0,15	0,006	<0,01	27,1	10,6	<0,01
	dissolvido	ND	ND	ND	ND	8.60	<0.01
PM-4	total	<0,05	ND	ND	0,68	25,9	0,01
	dissolvido	ND	ND	ND	ND	4.70	<0.01
PM-9	total	1,36	0,011	<0,01	90,4	25,9	0,07
	dissolvido	1.10	0.001	ND	4.62	20.88	0.04
PM-10	total	ND	0,017	ND	1,78	7,11	ND
	dissolvido	ND	ND	ND	ND	6.56	0.08
PM-11	total	0,2	ND	0,02	48	4,88	ND
	dissolvido	ND	ND	ND	ND	4.43	ND
PM-12	total	0,13	ND	<0,01	78,6	8,91	ND
	dissolvido	ND	ND	ND	ND	8.17	ND
PM-17	total	0,16	ND	ND	0,44	0,17	ND
	dissolvido	<0.05	ND	ND	<0.05	<0.05	ND
PM-18	total	ND	0,003	ND	12,1	12,2	0,02
	dissolvido	ND	ND	ND	ND	11.11	0.02
PM-19	total	0,17	ND	<0,01	0,27	0,06	ND
	dissolvido	ND	ND	ND	ND	8.74	0.02
PM-20	total	0,67	ND	<0,01	0,21	<0,05	<0,04
	dissolvido	ND	ND	ND	ND	0.40	ND

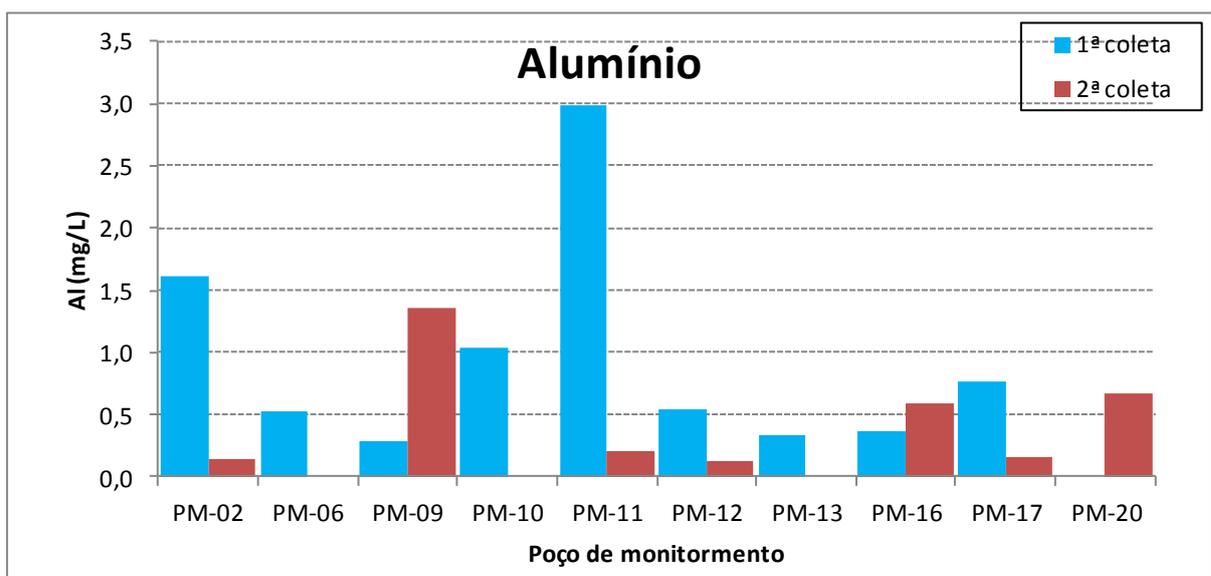


Figura 9. Diagrama de colunas mostrando a evolução do conteúdo de alumínio nos poços de monitoramento na segunda coleta em relação à primeira.

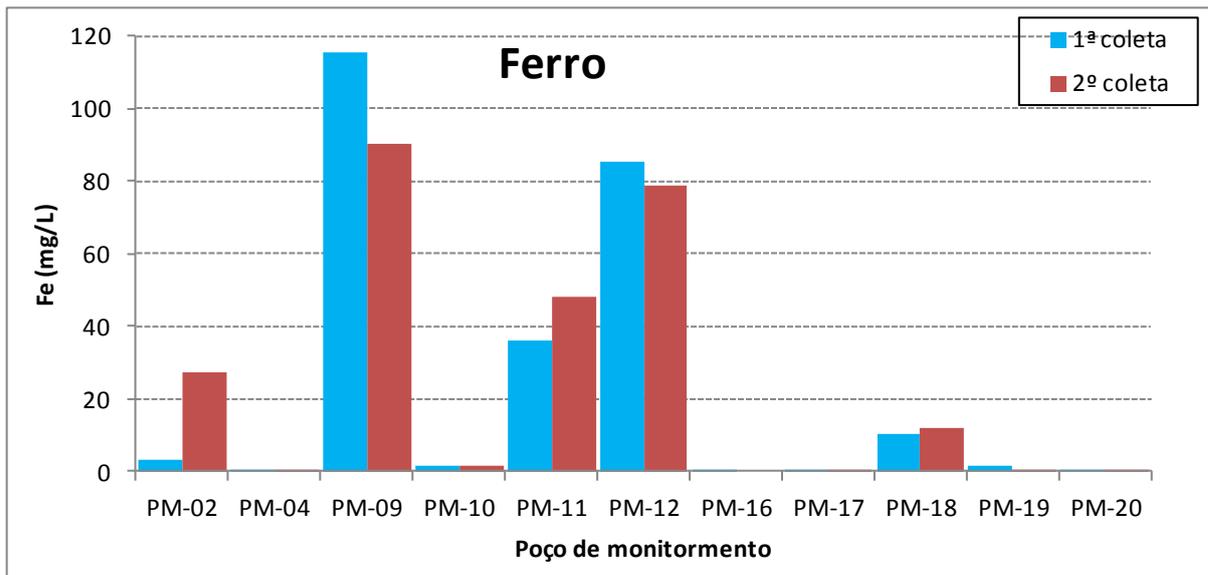


Figura 10. Diagrama de colunas mostrando a evolução do conteúdo de ferro nos poços de monitoramento na segunda coleta em relação à primeira.

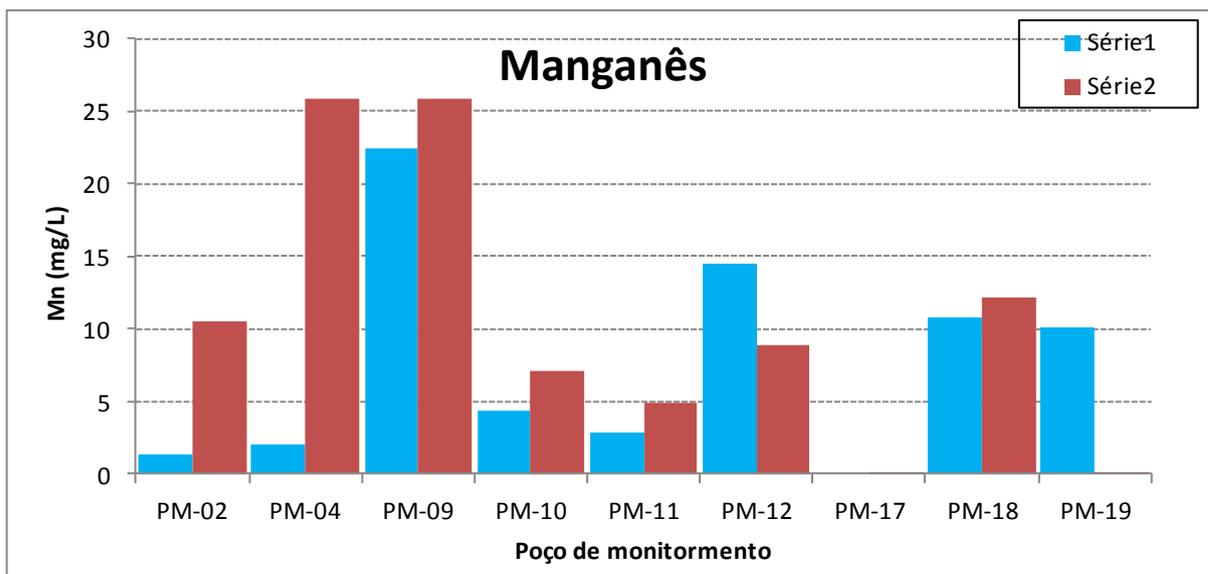


Figura 11. Diagrama de colunas mostrando a evolução do conteúdo de manganês nos poços de monitoramento na segunda coleta em relação à primeira.

A concentração de alumínio total das amostras da segunda campanha excede o limite para consumo humano estabelecido pela Resolução 396/2008 do CONAMA nos poços PM-09, PM-16 e PM-20. Nenhum poço extrapola o limite para dessedentação de animais. Na primeira coleta, esta situação foi verificada nos poços PM-2, PM-6, PM-8, PM-10, PM-11, PM-12, PM-13, PM-16 e PM-17, merecendo destaque o fato



FUNDAÇÃO LUIZ ENGLERT

de que o poço PM-6 está fora da área de influência da usina (poço branco).

Na segunda campanha de amostragem, o ferro e o manganês totais apareceram em níveis acima do limite para consumo humano nos poços PM-02, PM-04, PM-09, PM-10, PM-12, PM-17 e PM-18. Na primeira coleta, todos estes poços, com exceção do poço PM-04, mais os poços PM-16, PM-19 e PM-20 registraram a mesma situação.

3.1. A ocorrência de concentrações elevadas de Ferro, Alumínio e Manganês totais.

Alumínio

O alumínio é o segundo elemento mais abundante nos solos, com teores da ordem de 7 a 10% em massa (Sposito, 1989), e sua ocorrência se dá basicamente sob forma de argilo-minerais, principalmente a caulinita ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), e gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$). A caulinita e a gibbsita são minerais constituintes dos solos que ocorrem na fração argila, sob a forma de microcristais com dimensões individuais menores que 4 μm . Por conta destas reduzidas dimensões cristalinas, as duas fases minerais são facilmente incorporadas na fração suspensa das águas e sua decantação requer longos períodos de tempo. Ademais, tanto a caulinita quanto a gibbsita são minerais que têm solubilidade restrita a ambientes de pH ácido ($\text{pH} < 4,0$) e são praticamente insolúveis nas condições de pH registrado em todas amostras coletadas, com valores entre 5,3 e 6,7. Assim, os ensaios de metais totais em amostras de água subterrânea com alguma turbidez tendem a apresentar concentrações significativas de alumínio. A filtragem da amostra de água pode eliminar parcialmente as fases minerais aluminosas e nos ensaios de alumínio dissolvido tendem a reduzir a concentração deste metal a valores insignificantes.



FUNDAÇÃO LUIZ ENGLERT

As concentrações de alumínio dissolvido ocorrem em níveis não detectáveis (ND) em todas as mostras de água, com exceção do poço PM-09 (Tabela 6), indicando que este metal encontra-se nas partículas sólidas suspensas e não na forma dissolvida. Esta constatação permite inferir uma origem natural para este metal e afastar a possibilidade de contaminação pelas atividades da usina.

Outro aspecto que depõe a favor da ocorrência do alumínio na fração sólida suspensa é a ausência de toxicidade aguda em poços que registram altos teores deste metal, que são o PM-6, PM-10, PM-11, PM-13, PM-16 e PM-20.

Ferro

O ferro corresponde ao terceiro elemento mais abundante dos solos, com teor médio da ordem de 3% (Sposito, 1989), e sua presença é registrada basicamente sob a forma de óxidos e hidróxidos (hematita (Fe_2O_3), goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$) e limonita ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)), além de gel amorfo de ferro e a alumínio. Tanto as fases cristalinas quanto a amorfa possuem dimensões na faixa granulométrica da argila ($<0,4 \mu\text{m}$), o que confere a elas forte tendência de incorporação na fração suspensa das águas e necessidade de longos períodos de tempo para decantação.

Da mesma forma que a caulinita e gibbsita, os óxidos e hidróxidos de ferro são praticamente insolúveis em águas com pH próximo do neutro, o que restringe muito a ocorrência deste metal na forma dissolvida. A ocorrência de ferro dissolvido na água se dá na forma do íon ferroso (Fe^{2+}), cuja estabilidade é restrita a valores de pH menores que 4,0 (Krauskopf, 1972; Brookins, 1988). Dado que o pH medido nas amostras de água subterrânea varia entre 5,3 e 6,7, as altas concentrações de ferro registradas devem ser decorrentes da presença de sólidos suspensos.



FUNDAÇÃO LUIZ ENGLERT

A influência determinante da fração suspensa no conteúdo de ferro das águas subterrâneas é corroborada pelas concentrações menores que o limite de quantificação ($<0,05\text{mg/L}$) ou o limite de detecção (ND) registradas em todas as análises de ferro dissolvido, com exceção do poço PM-09 (Tabela 6).

As propriedades termodinâmicas das fases minerais de ferro, marcadas pela baixíssima solubilidade em ambientes supergênico com pH maior que 4,0, e os dados químico-analíticos de ferro dissolvido permitem concluir que este metal registrado nas águas subterrâneas ocorre, essencialmente, na fração suspensa a partir do ambiente natural, sendo muito pouco provável que decorra de contaminação pelas atividades da usina.

Manganês

O manganês é um metal relativamente abundante nos solos, onde aparece com concentrações da ordem de 600 a 1000 mg/kg (Sposito, 1989). Aparece formando minerais, na sua maioria óxidos, sendo os mais comuns a pirolusita (MnO_2), a manganita ($\text{MnO}(\text{OH})$) e a birsenita ($(\text{Na}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{K}_{0.1})(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$), este último um dos mais abundantes no Estado Gaúcho (Carvalho Filho *et al.*, 2011). Também pode ocorrer como cátion trocável adsorvido nos argilo-minerais e na matéria orgânica.

Os minerais de manganês, bem como a matéria orgânica, constituem partículas extremamente finas, com dimensões coloidais, que tendem a ser incorporadas e permanecer na fração suspensa das águas. Estas características granulométricas das fases minerais de manganês e da matéria orgânica onde o metal pode estar como cátion trocável, tornam pouco eficientes os processos de filtragem da água, de tal forma

que as concentrações medidas de manganês total e dissolvido podem ser muito próximas em valor, conforme observado neste estudo (Tabela 6).

O manganês possui comportamento geoquímico similar ao ferro, de modo que nos ambientes naturais não impactados por processos antrópicos ambos exibem, geralmente, correlações positivas nas suas concentrações. Em caso de áreas impactadas, a correlação tende a não ocorrer, dado que as fontes de contaminação não as mesmas para os dois metais. A correlação positiva é registrada nas águas subterrâneas da área da usina, conforme mostra o diagrama de variação binário da Figura 12.

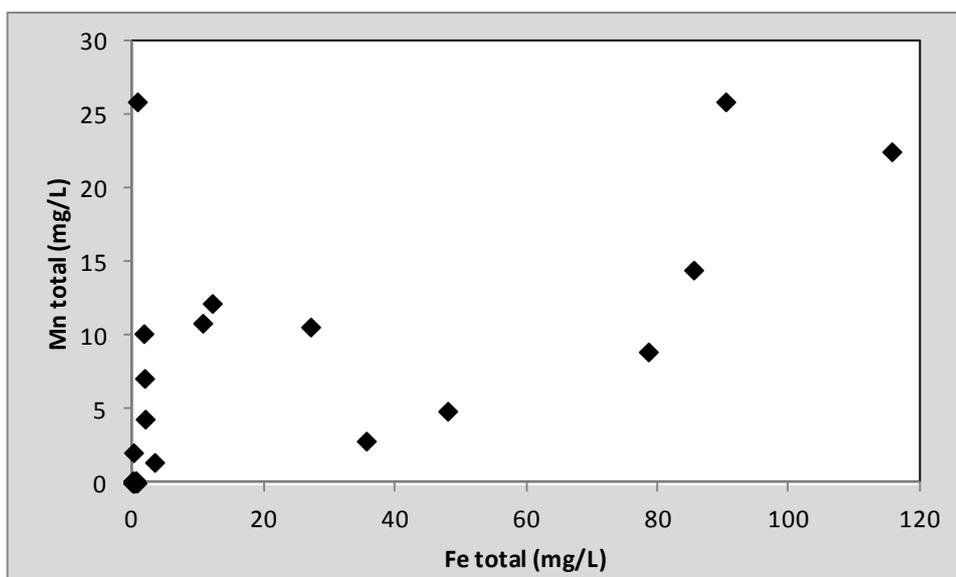


Figura 12. Diagrama de variação mostrando um *trend* com correlação positiva das concentrações de ferro e manganês totais registradas nas amostras de água subterrânea analisadas. Uma amostra cai fora do *trend*.

Outro aspecto relevante diz respeito à baixíssima solubilidade de minerais de manganês (óxidos e hidróxidos) em água com pH maior que 4,0 como registrado em todas as amostras analisadas. Nestas condições ambientais, as concentrações de manganês dissolvidos normalmente estão abaixo de 0,5 mg/L (Willians 1998), o que é muito inferior aos números determinados nos ensaios laboratoriais.



FUNDAÇÃO LUIZ ENGLERT

Assim, a ocorrência de manganês nos sólidos suspensos é muito mais provável do que na forma dissolvida e com isso sua origem deve estar relacionada ao ambiente natural.

Na segunda coleta, o chumbo registra concentração acima dos valores máximos permitidos para consumo humano apenas no poço PM-11. O teor medido (0,02 mg/L) não é restritivo para os outros usos, como dessedentação de animais e recreação. Nas análises de chumbo dissolvido, todos os poços apresentaram concentrações menores que o limite de detecção do método utilizado (Tabela 6).

O cádmio também registra concentração acima dos valores máximos permitidos para consumo humano em apenas um poço (PM-09). O teor medido (0,011 mg/L) não é restritivo para dessedentação de animais e recreação. Nas análises de cádmio dissolvido, apenas o poço PM-09 apresentou concentração maior que o limite de detecção do método utilizado (Tabela 6). O valor registrado (0,001 mg/L) não é restritivo para qualquer uso estabelecido na resolução 396/2008 do CONAMA.

4. Conclusões e recomendações

Os resultados dos ensaios realizados nas amostras de água subterrânea coletadas na primeira e segunda campanhas de amostragem permitem concluir o que segue.

- Os parâmetros químicos e físico-químicos investigados não apresentam indícios de contaminação nas águas subterrâneas.
- Apenas alumínio, ferro e manganês totais registram altas concentrações em alguns poços, contudo são oriundos do ambiente natural.



FUNDAÇÃO LUIZ ENGLERT

- A presença de Toxicidade Aguda e Toxicidade Crônica foi registrada em alguns poços de monitoramento, e, aparentemente, tem uma relação com a condutividade elétrica da água.
- Os poços com altas concentrações de alumínio e ferro totais possuem baixas concentrações destes metais dissolvidos, com valores menores que o limite de quantificação e limite de detecção do método utilizado.
- O ferro e alumínio detectados nas análises de metais totais não estão dissolvidos na água e sim na fração sólida suspensa.
- O ferro e o alumínio são metais abundantes nos solos e sua presença nas águas subterrâneas resulta do ambiente natural, sendo muito pouco provável a influência antrópica.
- O manganês registra altas concentrações nas análises de metais totais e metais dissolvidos em vários poços de monitoramento.
- O manganês também está associado à fração sólida suspensa e o registro nas análises de metais dissolvidos decorre da sua forma de ocorrência predominante nos solos, que são partículas coloidais de óxidos cristalinos, material amorfo ou adsorvido nos argilo-minerais e matéria orgânica, as quais não são retidas nos filtros utilizados.
- As águas subterrâneas do aquífero raso (monitorado) não podem ser utilizadas para consumo humano, independentemente da natureza dos parâmetros que excedem os limites estabelecidos para este fim pelo CONAMA (Resol. 420/2009).



5. Referências bibliográficas

- ABNT, 1987. NBR 9898/87. Preservação e Técnicas de Amostragem de Efluentes Líquidos e Corpos Receptores.
- ABNT, 1999. NBR 14339, Água - Determinação de pH - Método Eletrométrico.
- ABNT, 1999. NBR 14340, Água - Determinação da condutividade e da resistividade elétrica.
- ABNT, 2005. NBR 13373, Toxicidade crônica - Método de ensaio com *Ceriodaphnia* spp (Crustacea, Cladocera).
- ABNT, 2007. NBR 15.495-1/2007. Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulados Parte 1: Projeto e construção.
- ABNT, 2008. NBR 15495-2:2008 Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulares. Parte 2: Desenvolvimento
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. Washington, 2005, 21th ed.
- BROOKINS, D.G. Eh-pH diagrams for geochemistry. Berlin, Springer-Verlag, 1988. 176p.
- CETESB, 2011. Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras. Água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/publicacoes/guia-nacional-coleta-2012.pdf>.
- KRAUSKOPF, K.B. 1972. Introduction to geochemistry. 721 p.
- RESOLUÇÃO CONAMA Nº 396, DE 03 DE ABRIL DE 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências.



FUNDAÇÃO LUIZ ENGLERT

SPOSITO, G. (1989). The chemistry of soils. Oxford University Press. 277 p.

WILLIAMSON, M.A. (1998). Iron. *Encyclopedia of Earth Science*, p. 348-353.

6. Equipe técnica

Os estudos de monitoramento das águas subterrâneas serão executados pela equipe que conta com os seguintes componentes:

Prof^a Catarina da Silva Pedroso¹ - Coordenadora do Projeto

Prof. Antonio Pedro Viero² – Responsável técnico

Romelito Regginato³

Thamyz Luz³

¹: Centro de Ecologia da UFRGS

²: Instituto de Geociências da UFRGS.

³: Estudante de Geologia da UFRGS.

Dr. Antonio Pedro Viero

CREA: RS068957



FUNDAÇÃO LUIZ ENGLERT

ANEXO I

ART



FUNDAÇÃO LUIZ ENGLERT



FUNDAÇÃO LUIZ ENGLERT

ANEXO II

LAUDOS ENSAIOS LABORATORIAIS