

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC

CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

RENATA SCHEFFER CARDOSO

**MODELAGEM MATEMÁTICA DA QUALIDADE DA ÁGUA DE RECURSOS
HÍDRICOS IMPACTADOS PELA ATIVIDADE CARBONÍFERA DE SANTA
CATARINA: APLICAÇÃO NA SUB-BACIA DO RIO MÃE LUZIA (SC).**

CRICIÚMA, FEVEREIRO DE 2015.

RENATA SCHEFFER CARDOSO

**MODELAGEM MATEMÁTICA DA QUALIDADE DA ÁGUA DE RECURSOS
HÍDRICOS IMPACTADOS PELA ATIVIDADE CARBONÍFERA DE SANTA
CATARINA: APLICAÇÃO NA SUB-BACIA DO RIO MÃE LUZIA (SC).**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado
para obtenção do grau de Engenheira Ambiental
no curso de Engenharia Ambiental da
Universidade do Extremo Sul Catarinense,
UNESC.

Orientador: Prof. Dr. Erlon Mendes

CRICIÚMA, FEVEREIRO DE 2015.

RENATA SCHEFFER CARDOSO

**MODELAGEM MATEMÁTICA DA QUALIDADE DA ÁGUA DE RECURSOS
HÍDRICOS IMPACTADOS PELA ATIVIDADE CARBONÍFERA DE SANTA
CATARINA: APLICAÇÃO NA SUB-BACIA DO RIO MÃE LUZIA (SC).**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora para obtenção do Grau de Engenharia Ambiental, no Curso de Engenharia Ambiental da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, com Linha de Pesquisa em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Criciúma, 27 de fevereiro de 2015.

BANCA EXAMINADORA

Profº. Erlon Mendes - Doutor - (UNESC) - Orientador

Profº. Gustavo José Deibler Zambrano - Mestre - (UNESC)

Profª. Nadja Zim Alexandre - Mestre - (UNESC)

Dedico este trabalho aos meus pais, Rainor e Zaniria, e ao meu irmão Ricardo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço...

À minha família, por tudo que sempre fizeram por mim sem medir esforços, pela dedicação, apoio e amor incondicional.

Ao meu namorado William Kohlrausch, pelo carinho, pela força, pelo incentivo e por estar sempre ao meu lado.

Aos meus amigos e colegas, por todos os bons momentos que passamos juntos durante a trajetória acadêmica.

À equipe técnica do Núcleo de Meio Ambiente do CTCL/SATC, pelas trocas de experiência e conhecimento, de forma especial a Alex Sesara de Souza, Antônio Silvio Jornada Krebs, Denise Olimpio Ugioni Garcia, Roberto Romano Neto e William de Oliveira Sant'Ana, pela disponibilidade e auxílio.

À UNESCO e aos professores do curso de Engenharia Ambiental.

Aos professores, MSc. Gustavo José Deibler Zambrano e MSc. Nadja Zim Alexandre, por aceitarem fazer parte da banca examinadora do meu trabalho, e pelas sugestões fornecidas.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Erlon Mendes, que com muita dedicação, atenção e sabedoria, me auxiliou no desenvolvimento deste trabalho.

“Se o dinheiro for a sua esperança de independência, você jamais a terá. A única segurança verdadeira consiste numa reserva de sabedoria, de experiência e de competência.”

Henry Ford

RESUMO

O crescimento urbano e industrial desenfreado está entre os elementos que mais tem causado redução na disponibilidade hídrica, seja pela crescente demanda por esse recurso, ou, pelo lançamento indiscriminado de efluentes domésticos, industriais e agrícolas nos rios, comprometendo a qualidade das águas. No sul de Santa Catarina, em décadas passadas, as atividades carboníferas desconsideravam ações de proteção e prevenção de danos ao meio ambiente, na lavra e beneficiamento do carvão. Com isso, a atividade mineradora na região gerou um vasto passivo ambiental, afetando principalmente a qualidade dos recursos hídricos. A modelagem de qualidade da água tem sido utilizada como ferramenta integradora de processos físicos, químicos e biológicos, para simular cenários que permitem uma visão dinâmica destes processos que ocorrem em sistemas naturais. Enquanto que os bancos de dados analíticos apresentam maior dificuldade de serem integrados e analisados. Dentre todos os modelos existentes, os matemáticos que fazem uso de equações diferenciais e de condições de contorno para representar de maneira aproximada, os processos que ocorrem dentro de um determinado sistema ambiental, são os mais utilizados para simular a qualidade da água. A simulação do rio Mãe Luzia mostrou que, devido aos altos fluxos apresentados nos diferentes trechos da área estudada, altas taxas de consumo dos poluentes deveriam existir para que os dados experimentais já obtidos fossem previstos por simulação. Um patamar mínimo de concentrações não nulas foi obtido graças a atribuição de taxas de ressuspensão constantes. Tais informações evidenciam uma alta capacidade de autodepuração do rio Mãe Luzia. Os modelos, ao simular as interações em um ecossistema aquático, não somente geram resultados que podem ser comparados com observações *in situ* ou experimentais, como também podem servir para antecipar eventos, quantificando os impactos de um determinado distúrbio antes mesmo que ele ocorra, para que todas as medidas preventivas possam ser tomadas. Nessa ótica o presente trabalho modela a origem, transporte e destino dos poluentes que influenciam na qualidade da água do rio Mãe Luzia.

Palavras-chave: MATLAB. Modelagem matemática. Qualidade da água. Rio Mãe Luzia (SC).

LISTA DE FIGURAS

Tabela 1 - Classes de uso preponderante das águas territoriais brasileiras.	15
Tabela 2 – Limites de concentração para águas de classe 2.	16
Figura 1 – Fonte de poluição pontual e difusa.	17
Figura 2- Localização da Bacia Carbonífera Catarinense.	19
Figura 3 – Modelo conceitual do balanço de massa e os fenômenos que interferem nas concentrações dos constituintes presentes na coluna d'água.	32
Figura 4 – Procedimentos da modelagem.	36
Figura 5 – Grid utilizados para resolução de EDPs em suas dimensões pelo MDF.	40
Figura 6 – Localização da área de estudo.	43
Figura 7 - Ajuste dos dados experimentais no <i>Curve Fitting</i> do <i>software</i> Matlab para o Fe.	45
Figura 8 - Ajuste dos dados experimentais no <i>Curve Fitting</i> do <i>software</i> Matlab para a Acidez.	45
Figura 9 - Ajuste dos dados experimentais no <i>Curve Fitting</i> do <i>software</i> Matlab para o Sulfato.	46
Figura 10 - Ajuste dos dados experimentais no <i>Curve Fitting</i> do <i>software</i> Matlab para o Alumínio.	46
Figura 11 - Ajuste dos dados experimentais no <i>Curve Fitting</i> do <i>software</i> Matlab para o Manganês.	46
Figura 12 - Ajuste dos dados experimentais no <i>Curve Fitting</i> do <i>software</i> Matlab para a Área, Profundidade e Vazão.	47
Figura 13 - Localização do Trecho 1.	49
Figura 14 - Localização do Trecho 2.	49
Figura 15 - Localização do Trecho 3.	50
Figura 16 - Localização do Trecho 4.	50
Figura 17 - Localização do Trecho 5.	51
Figura 18 - Localização do Trecho 6.	51
Figura 19 - Localização dos Trechos 7 e 8.	52
Figura 20 - Localização do Trecho 9.	52
Figura 21 - Localização do Trecho 10.	53
Figura 22 - Localização do Trecho 11.	53
Figura 23 - Localização do Trecho 12.	54

Figura 24 - Localização do Trecho 13.	54
Figura 25 - Localização do Trecho 14.	55
Figura 26 – Constantes atribuídas aos termos fontes de consumo dos poluentes. ...	60
Figura 27 – Drenagem de contribuição no Trecho 8.	61
Figura 28 – Rio Mãe Luzia à montante da confluência com o rio Fiorita.	62
Figura 29 – Representação da concentração de Acidez ao longo do eixo x.	63
Figura 30 – Representação da concentração de Acidez ao longo dos eixos x e y.	63
Figura 31 – Contribuição de drenagens ácidas à montante do rio Mãe Luzia.	64
Figura 32 - Representação da concentração do Fe ao longo do eixo x.	65
Figura 33 - Representação da concentração do Fe ao longo dos eixos x e y.	66
Figura 34 - Representação da concentração de Mn ao longo do eixo x.	67
Figura 35 - Representação da concentração do Mn ao longo dos eixos x e y.	68
Figura 36 - Representação da concentração do Al ao longo do eixo x.	69
Figura 37 - Representação da concentração do Al ao longo dos eixos x e y.	70
Figura 38 – Contribuição pontual de efluentes de minas a céu aberto.	71
Figura 39 - Representação da concentração do SO ₄ ao longo do eixo x.	72
Figura 40 - Representação da concentração do SO ₄ ao longo dos eixos x e y.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classes de uso preponderante das águas territoriais brasileiras.	15
Tabela 2 – Limites de concentração para águas de classe 2.....	16
Tabela 3 – Coordenadas de localização dos trechos que contemplam a área de estudo.	48

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACP – Ação Civil Pública

Al – Alumínio (mg/L)

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente

CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais Brasil – Serviços Geológicos do Brasil

CTCL – Centro Tecnológico de Carvão Limpo

DAM – Drenagem Ácida de Mina

EDO – Equação Diferencial Ordinária

EDP – Equação Diferencial Parcial

Fe – Ferro (mg/L)

GTA – Grupo Técnico de Assessoramento

H – Profundidade (m)

IPH – Instituto de Pesquisas Hidráulicas

MDF – Método de Diferenças Finitas

Mn – Manganês (mg/L)

pH – Potencial Hidrogeniônico

SATC – Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina

SC – Santa Catarina

SDS – Secretária do Estado de Desenvolvimento Sustentável

SIECESC - Sindicato da Indústria da Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina

SO₄ – Sulfato (mg/L)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	11
2.	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVO GERAL	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3.	REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1	GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS	14
3.2	POLUIÇÃO HÍDRICA.....	16
3.3	HISTÓRICO DA MINERAÇÃO DE CARVÃO EM SANTA CATARINA	18
3.3.1	Degradação Ambiental Provocada pela Mineração De Carvão	20
3.3.2	Drenagem Ácida de Mina	20
3.4	PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA POLUIÇÃO EM ÁGUAS ÁCIDAS	22
3.4.1	pH e Acidez	22
3.4.2	Condutividade.....	23
3.4.3	Ferro	24
3.4.4	Oxigênio Dissolvido	27
3.4.5	Manganês	27
3.4.6	Alumínio	29
3.4.7	Sulfato	30
3.5	MODELAGEM MATEMÁTICA DA QUALIDADE DA ÁGUA EM RIOS	31
3.5.1	Modelo Conceitual Geral.....	32
3.5.2	Elementos da Modelagem.....	33
3.5.2.1	Fenômeno de Interesse.....	33
3.5.2.2	Funções Governantes ou Variáveis Externas.....	34
3.5.2.3	Variável de Estado.....	35
3.5.2.4	Equações Matemáticas	35
3.5.3	Etapas da Modelagem	35
3.5.4	Modelo de Transporte Unidimensional.....	36
3.5.5	Equações de Advecção Dispersão	37
3.5.6	Equações Diferenciais Parciais.....	38
3.5.6.1	Equação Diferencial Parcial Linear.....	38
3.5.6.2	Solução de uma EDP	39
3.5.7	Métodos Numéricos de Resolução	39

3.5.7.1 Método de Diferenças Finitas	40
4. METODOLOGIA.....	42
4.1 LEVANTAMENTO DE DADOS	42
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	42
4.3 PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO.....	44
4.4 PARTICIONAMENTO DO SISTEMA E LOCALIZAÇÃO DAS CARGAS PONTUAIS DE POLUIÇÃO.....	48
4.5 ELABORAÇÃO DAS EQUAÇÕES A SEREM MODELADAS	55
4.6 MÉTODO DE DIFERENÇAS FINITAS E A DISCRETIZAÇÃO DO SISTEMA..	57
4.7 CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MODELO	58
4.8 OBTENÇÃO DOS RESULTADOS.....	58
5. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	59
5.1 CONSTANTES DE SEDIMENTAÇÃO E RESSUSPENSÃO	59
5.2 RESULTADOS OBTIDOS NA MODELAGEM	60
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	74
7. REFERÊNCIAS	75
APÊNDICES	

1. INTRODUÇÃO

O padrão da qualidade de vida de uma população está relacionado à disponibilidade e à qualidade de água, sendo esta, o recurso natural que impõe limites ao desenvolvimento de modo geral. A disponibilidade de água potável vem a cada momento diminuindo, de forma que várias nações já decretaram estado de emergência por falta d'água. O crescimento urbano e industrial desenfreado está entre os elementos que mais tem causado redução na disponibilidade hídrica, seja, pela crescente demanda por esse recurso ou pelo lançamento indiscriminado de efluentes domésticos, industriais e agrícolas nos rios, comprometendo a qualidade das águas.

No sul de Santa Catarina, em décadas passadas, as atividades carboníferas desconsideravam ações de proteção e prevenção de danos ao meio ambiente, na lavra e beneficiamento do carvão. Com isso, a atividade mineradora na região gerou um vasto passivo ambiental, afetando principalmente a qualidade dos recursos hídricos.

O Ministério Público Federal, em 1993, propôs uma ação civil pública de processo nº 93.8000.533-4 e, autos suplementares nº 2000.72.04.002543-9, na qual, em linhas gerais, condenou os réus a apresentarem projetos de recuperação ambiental da região que compõe a Bacia Carbonífera do Sul do Estado, com objetivo de reverter o passivo ambiental decorrente da mineração de carvão.

Como forma de acompanhar a efetividade destes projetos, foi elaborado um Programa de Monitoramento dos Recursos Hídricos Superficiais, gerenciado pelo Sindicato da Indústria da Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina (SIECESC). Atualmente, este programa possui um banco de dados com 30 campanhas de monitoramento, que avaliam a evolução da qualidade das águas das bacias dos rios Araranguá, Tubarão e Urussanga.

Com base neste contexto, percebe-se que a vasta gama de fatores e processos físicos, químicos e biológicos dificulta a análise quantitativa destes dados de monitoramento. Por essa razão, surge a necessidade de ferramentas que melhor quantifiquem os processos, auxiliando nas etapas de análise e na tomada de decisão, como a modelagem matemática.

A modelagem matemática, subsidiada por dados experimentais e de monitoramento, é uma das ferramentas que podem ser utilizadas para entender

melhor o comportamento do sistema, quantificando os impactos de um determinado distúrbio antes mesmo que ele ocorra, para que todas as medidas preventivas possam ser tomadas.

Este trabalho tem o intuito de reunir uma bibliografia sobre modelagem da qualidade da água, elaborar um modelo e aplicá-lo aos dados existentes do Programa de Monitoramento Ambiental dos Recursos Hídricos Superficiais da Bacia Carbonífera. Reside nesta proposta avaliar a qualidade das águas do rio Mãe Luzia, formador da bacia hidrográfica do rio Araranguá. Para tanto será modelado a origem, transporte e destino dos poluentes que influenciam na qualidade deste curso d'água, de forma a contribuir na implantação de mecanismos que disciplinem o manejo da água para uma gestão inovadora e sustentável, visando à conservação da biodiversidade aquática e ao não comprometimento do desenvolvimento econômico e das gerações futuras.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Elaborar um modelo matemático da qualidade da água do rio Mãe Luzia, localizado na bacia do rio Araranguá, em Santa Catarina, de forma a produzir uma ferramenta de apoio à gestão de recursos hídricos impactados pela atividade carbonífera.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Coletar e sintetizar os dados experimentais do Programa de Monitoramento Ambiental dos Recursos Hídricos Superficiais da Bacia Carbonífera;
- Fazer a discretização da área de estudo e localizar as cargas pontuais de poluição para determinar os trechos e os elementos computacionais do sistema;
- Construir o conjunto de condições iniciais com base nos dados experimentais da 22ª campanha do ano de 2010;
- Calibrar e validar o modelo construído com os dados obtidos, para os parâmetros: Acidez, Sulfato, Ferro, Manganês e Alumínio, para trechos do rio Mãe Luzia;
- Modelar o comportamento da concentração dos poluentes entre 2010 e 2011, no rio Mãe Luzia;
- Avaliar, através do modelo validado com dados experimentais da 24ª campanha do ano de 2011, o comportamento da qualidade da água na área de estudo.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS

A gestão de recursos hídricos é a forma pela qual se pretende solucionar problemas relativos à água, à sua escassez, envolvendo diversos procedimentos como administração e planejamento.

A iniciativa de se fazer a gestão integrada de recursos hídricos inicialmente surgiu na década de 1960 em países desenvolvidos como Estados Unidos, França e Grã-Bretanha, devido a problemas climáticos, geográficos e poluição das águas, pois estes são os grandes entraves ao desenvolvimento econômico e social. Assim, o ponto de partida e a base principal acabaram sendo as legislações que deram origem a todo o processo de gestão dos recursos hídricos (SOUZA, 1989 apud FISCHER, 1995).

A administração dos recursos hídricos no Brasil está dividida entre as diversas entidades governamentais: municípios, estados e governo federal. Leis e decretos relativos ao meio ambiente foram propostos, dentre os quais a Lei 9.433, de 8 de Janeiro de 1997, que institui a Política e o Sistema Nacional de Gerenciamento dos Recursos Hídricos e a Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento.

O enquadramento dos cursos d'água em Classes é um dos instrumentos da Política Nacional e Estadual de Recursos Hídricos, visando estabelecer metas de qualidade para os corpos de água, a fim de assegurar os usos preponderantes estabelecidos. Esse instrumento está relacionado com as metas de qualidade de água pretendidas para um corpo hídrico e não necessariamente com as condições atuais do mesmo.

O enquadramento dos cursos de água possibilita compatibilizar os usos múltiplos dos recursos hídricos superficiais, de acordo com a qualidade ambiental pretendida para os mesmos, com o desenvolvimento econômico, auxiliando no planejamento ambiental de bacias hidrográficas e no uso sustentável dos recursos naturais.

A Resolução CONAMA nº 357/2005, define que, as águas doces, salobras e salinas do Território Nacional são classificadas, segundo a qualidade requerida para os seus usos preponderantes, em treze classes de qualidade (Tabela 1):

- Águas Doces (salinidade $\leq 0,5\%$): Classe Especial e Classe 1 a 4;
- Águas Salobras (salinidade $> 0,5$ e $< 30\%$): Classe Especial e Classe 1 a 3;
- Águas Salinas (salinidade $> 30\%$): Classe Especial e Classe 1 a 3;

Tabela 1 - Classes de uso preponderante das águas territoriais brasileiras.

USOS PREPONDERANTES		TIPOS DE CLASSES													
		Doce					Salina				Salobra				
		*E	1	2	3	4	E	1	2	3	E	1	2	3	
Abastecimento doméstico	Sem prévia ou com simples desinfecção	x													
	Após tratamento simplificado		x												
	Após tratamento convencional			x	x							x			
Preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas		x					x				x				
Proteção às comunidades aquáticas			x	x			x	x			x	x			
Harmonia paisagística						x			x	x				x	
Recreação	Contorno primário (natação, esqui aquático e mergulho)		x	x				x				x			
	Contato secundário		x	x				x				x			
Irrigação	Hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvem rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de películas		x												
	Hortaliças e plantas frutíferas			x											
	Culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras				x										
Criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas a alimentação			x	x				x	x						
Dessedentação de animais					x										
Navegação	Em geral					x				x				x	
	Comercial								x				x		
Usos menos exigentes						x									

Fonte: BRASIL (2005)

Os padrões de qualidade das águas determinados nesta Resolução estabelecem limites individuais para cada substância em cada classe. A Tabela 2, lista

limites de concentração para alguns parâmetros presentes em águas doces de classe 2.

Tabela 2 – Limites de concentração para águas de classe 2.

Parâmetro	Valor Máximo
Alumínio	0,1 mg/L Al
Ferro	0,3mg/L Fe
Manganês	0,1 mg/L Mn
Sulfato	250 mg/L SO ₄
Oxigênio Dissolvido	> 0,5 mg/L O ₂
pH	6,0 a 9,0

Fonte: BRASIL (2005).

De acordo com BRASIL (2009), para analisar rios impactados, os resultados para o parâmetro acidez podem ser classificados em 3 intervalos de valores, a saber, acidez < 20 mg/L (condição boa), $20 \text{ mg/L} \leq \text{acidez} < 120 \text{ mg/L}$ (condição intermediária) e $\text{acidez} \geq 120 \text{ mg/L}$ (condição ruim). O terceiro intervalo ($\text{acidez} \geq 120 \text{ mg/L}$) é característico de drenagem impactada por efluentes ácidos e/ou áreas impactadas.

A caracterização físico-química de um recurso hídrico permite a localização das principais fontes de poluição e é instrumento essencial na avaliação e eficácia de trabalhos de reabilitação da qualidade ambiental (GOMES *et al*, 2008).

A compreensão das questões ambientais pode contribuir para o avanço do conhecimento científico das relações ecológicas, econômicas e sociais, e também, influenciar positivamente o grau de conscientização de todos os agentes envolvidos no processo de busca pela distribuição justa e pela sustentabilidade do uso dos recursos hídricos. Essa ideia motiva a concepção de uma gestão integrada dos recursos hídricos.

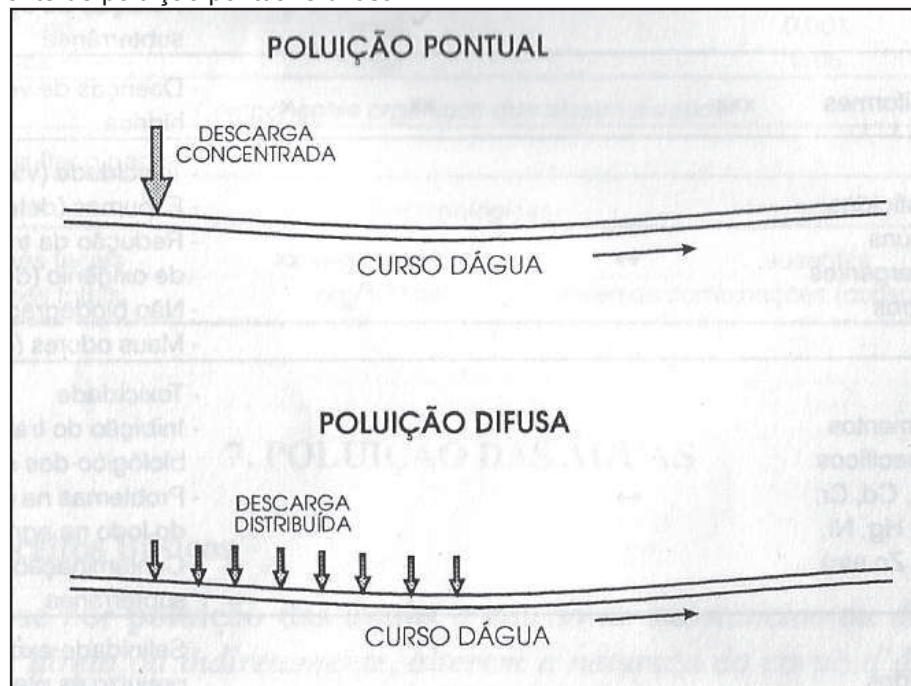
3.2 POLUIÇÃO HÍDRICA

De acordo com Von Sperling (1996) entende-se por poluição hídrica, a adição de substâncias ou de formas de energia que, direta ou indiretamente, alterem a natureza do corpo d'água de uma maneira tal que prejudique os legítimos usos que dele são feitos.

Esta definição é essencialmente prática e, em decorrência, potencialmente polêmica, pelo fato de associar a poluição ao conceito de prejuízo e aos usos do corpo d'água, conceitos esses atribuídos pelo próprio homem. No entanto, esta visão prática é importante, principalmente ao se analisar as medidas de controle para a redução da poluição.

Segundo Von Sperling (1996), existem basicamente duas formas em que a fonte de poluentes pode atingir um corpo d'água (Figura 1):

Figura 1 – Fonte de poluição pontual e difusa.



Fonte: Von Sperling (1996)

- **Poluição pontual:** os poluentes atingem o corpo d'água de forma concentrada no espaço. Um exemplo é o da descarga em rio de um emissário transportando os esgotos de uma comunidade;
- **Poluição difusa:** os poluentes adentram o corpo d'água distribuído ao longo de parte de sua extensão. Tal é o caso típico da poluição veiculada pela drenagem pluvial natural, a qual é descarregada no corpo d'água de uma forma distribuída e não concentrada em um único ponto.

É salientado por Aguiar Netto (2007) que a situação da poluição hídrica tem-se agravado no país, considerando-se o aumento das cargas poluidoras, urbana e industrial, uso inadequado do solo, erosão, desmatamento, uso inadequado de

insumos agrícolas e mineração. Esses fatores, associados à distribuição anual de chuvas e às características climáticas, levam a danos ambientais aos recursos hídricos, dentre os quais se destacam o aumento do transporte de sedimento e a contaminação orgânica e química das águas.

3.3 HISTÓRICO DA MINERAÇÃO DE CARVÃO EM SANTA CATARINA

As atividades mineradoras no sul de Santa Catarina se desenvolveram entre os anos de 1895 a 1945, com a produção de carvão para fins energéticos e, a partir de 1945, para suprir a produção nacional de aço. O carvão metalúrgico era destinado ao consumo na siderurgia no centro do país e tinha como subproduto a fração energética utilizada como combustível no Complexo Jorge Lacerda, situado no atual município de Capivari de Baixo (SC) (SIECESC, 2009).

De acordo com Belolli; Quadros; Guidi (2002), o choque do petróleo, na década de 1970, fez aumentar o consumo do carvão energético que passou graças aos subsídios governamentais aplicados à produção, ao consumo e ao transporte, a ser utilizado no país inteiro como energético, substituindo o óleo combustível. Naquele período, o carvão passou a ser explorado em grandes minas, ampliando os problemas de contaminação decorrentes da disposição descontrolada de rochas da cobertura das camadas das minas a céu aberto e dos rejeitos do beneficiamento do carvão.

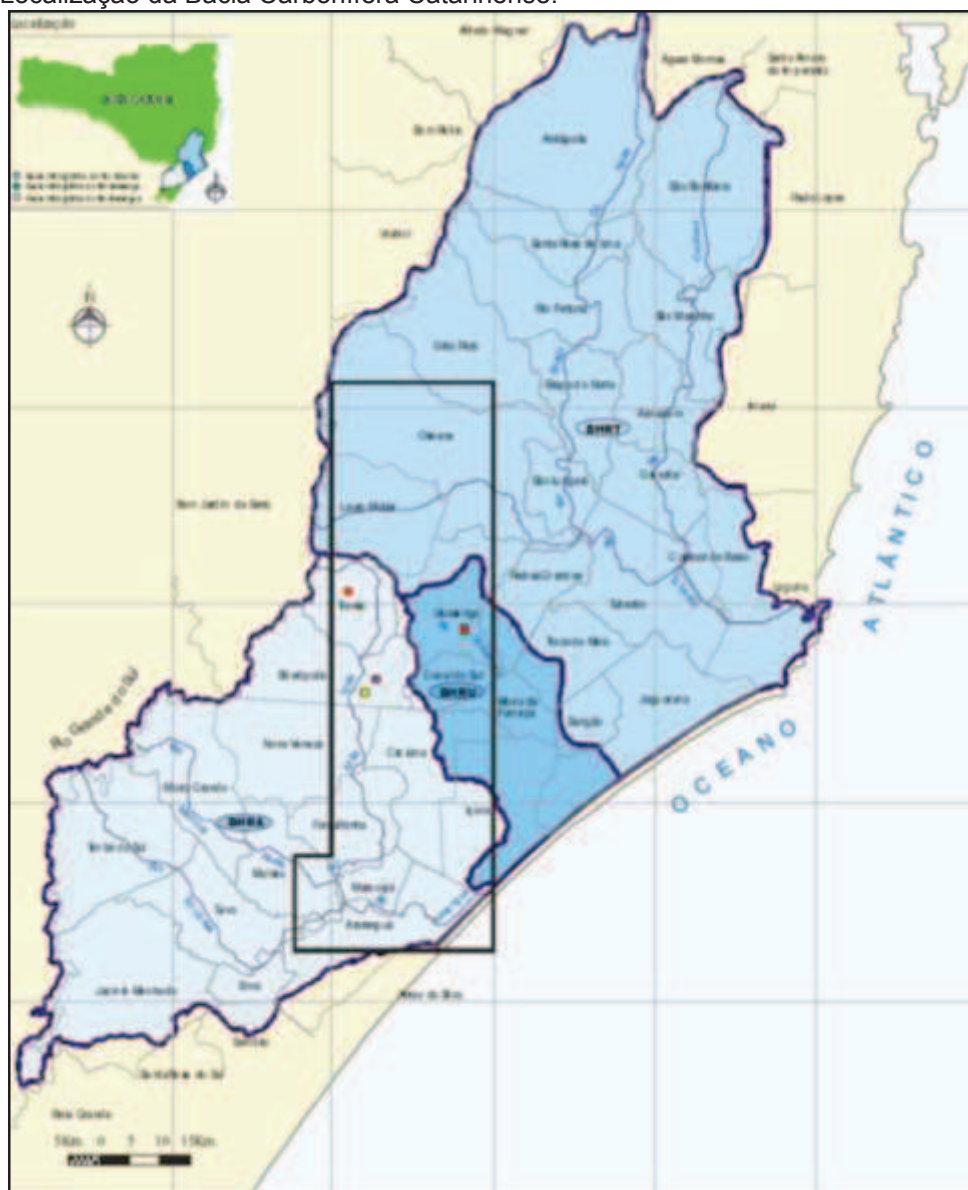
A partir do ano de 1990, com a desregulamentação promovida pelo governo Collor, o setor perdeu repentinamente o mercado de carvão metalúrgico e as empresas enfrentaram sérias dificuldades, com a redução de 60% do seu faturamento. A situação só veio a se estabilizar a partir de 1997 quando, com a conclusão da usina Jorge Lacerda IV, foi ampliado o consumo de carvão energético (BELOLLI; QUADROS; GUIDI, 2002).

Ao longo de mais de um século de exploração de carvão mineral na região, foram muitos os danos ambientais provocados por esta atividade, especialmente a contaminação dos recursos hídricos, a destruição de vegetação e a perda de utilidade de extensas áreas. Estima-se hoje que existam aproximadamente 6.400 hectares de áreas terrestres degradadas pela mineração de carvão na região, além de cerca de 800 bocas de mina abandonadas, contribuindo para a degradação dos recursos

hídricos das bacias hidrográficas dos rios Araranguá, Tubarão e Urussanga. Este passivo ambiental até hoje causa danos aos recursos hídricos da região (SIECESC, 2009).

O Distrito Carbonífero, região onde ocorre a extração de carvão, está localizado a sudeste do estado de Santa Catarina, abrangendo os municípios de Orleans, Lauro Müller, Criciúma, Siderópolis, Treviso, Urussanga, Forquilha, Içara, Maracajá e Araranguá. Possui um comprimento conhecido de 95 km e uma largura média de 20 km (CETEM, 2001), conforme mostra a Figura 2

Figura 2- Localização da Bacia Carbonífera Catarinense.



Fonte: CETEM (2001)

3.3.1 Degradação Ambiental Provocada pela Mineração De Carvão

No Brasil, os principais problemas oriundos da mineração podem ser englobados em quatro categorias: poluição da água, poluição do ar, poluição sonora, e subsidência do terreno. Em geral, a mineração provoca um conjunto de efeitos não desejados que podem ser denominados de externalidades. Algumas dessas externalidades são: alterações ambientais, conflitos de uso do solo, depreciação de imóveis circunvizinhos, geração de áreas degradadas e transtornos ao tráfego urbano. (BITAR, 1997).

De acordo com Alexandre; Krebs (1995), na região carbonífera de Santa Catarina a poluição hídrica causada pelas drenagens ácidas é provavelmente o impacto mais significativo das operações de mineração, beneficiamento e rebeneficiamento.

As drenagens ácidas ocorrem em áreas nas quais o mineral a ser lavrado encontra-se sob a forma de sulfetos ou quando sulfetos estão associados a rochas encaixantes. Os resíduos de minas (estéreis e rejeitos provenientes do beneficiamento), ao ficarem expostos à água e ao ar, oxidam-se gerando minerais sulfetados (principalmente pirita - FeS_2) que reduz o pH das águas e propicia a dissolução de metais (CETEM, 2001).

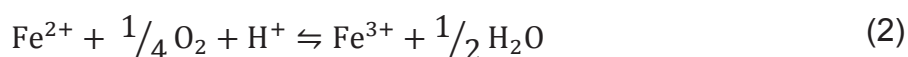
3.3.2 Drenagem Ácida de Mina

Drenagem ácida de mina (DAM) é um problema oriundo das atividades de mineração, por causar a degradação da qualidade de águas superficiais e subterrâneas, solos e sedimentos. A DAM é gerada especialmente pela oxidação de minerais de sulfeto e tem alta capacidade de lixiviação de elementos presentes no minério e nas rochas circundantes à área minerada. Estas drenagens são caracterizadas por pH baixo, alta condutividade e altas concentrações de Al, Fe, Mn, entre outros metais e metalóides, que auxiliam na acidez destas drenagens, uma vez que podem sofrer reações de hidrólise (CAMPANER; LUIZ-SILVA, 2008).

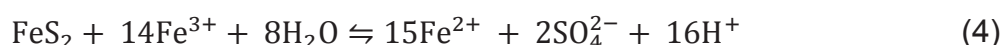
A pirita (FeS_2) é o principal mineral sulfetado capaz de produzir drenagem ácida, embora outros sulfetos de menor ocorrência possam também contribuir para o processo. A reação se inicia com a oxidação do sulfeto pelo O_2 atmosférico, produzindo sulfato, Fe^{2+} e íons H^+ em solução, de acordo com a equação 1 (STUMM, 1990).



Posteriormente, o Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} que, por sua vez, sofre hidrólise produzindo hidróxido férrico e mais acidez de acordo com as equações 2 e 3.



A reação de hidrólise do Fe^{3+} geralmente ocorre nos estágios iniciais da oxidação da pirita, à medida que há acúmulo de acidez no meio e o pH diminui a valores menores que 3,5 a reação de hidrólise se limita, aumentando de maneira significativa a concentração de Fe^{3+} na solução. Nessas condições o Fe^{3+} passa a atuar como um receptor de elétrons na superfície dos cristais de pirita, acarretando a oxidação de sulfetos e produção de ácido, conforme mostra a equação 4 (STUMM, 1990).



Quando o pH do meio é suficientemente ácido, o Fe^{3+} passa a ser o principal agente oxidante da pirita sendo reduzido a Fe^{2+} , e o O_2 passa a ter um papel indireto na re-oxidação de Fe^{2+} , regenerando Fe^{3+} , conforme se mostra na equação 2 (STUMM, 1990).

Segundo Ritchie (2004), para condições de acidez com valores de pH inferiores a 3, a oxidação da pirita pelo Fe^{3+} é cerca de dez a cem vezes mais rápida do que pelo O_2 . Então o processo torna-se auto propagante, constituindo um ciclo contínuo capaz de gerar grandes quantidades de íons H^+ .

Em ambientes naturais, a presença de algumas espécies de bactérias como *Thiobacillus ferrooxidans*, acelera a reação de oxidação de Fe^{2+} . Estas bactérias

encontram-se presentes em sistemas aquáticos, porém parecem ser mais ativas em meios ácidos com valores de pH próximos a 3,0 (BRASIL, 2009).

Levando em consideração, os recursos hídricos que compõem as bacias hidrográficas do rio Araranguá, Urussanga e Tubarão, impactados pelas atividades carboníferas, e que apresentam pH abaixo de 6,0, conforme BRASIL (2009), possuem respectivamente, 8,29%, 14,14% e 3,08 % de suas extensões comprometidas por drenagem ácida.

3.4 PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA POLUIÇÃO EM ÁGUAS ÁCIDAS

No estudo de qualidade de águas contaminadas pela mineração de carvão existe um elevado número de poluentes que podem afetar os cursos d'água, alterando sua qualidade. A determinação de todos estes poluentes nem sempre é possível, levando assim, a adoção de critérios que através da análise dos principais parâmetros, determinem uma avaliação do grau de poluição dos efluentes provenientes das minas de carvão (IPH, 1978).

Com base nesse contexto, o Relatório de Indicadores Ambientais do Processo de Cumprimento da Sentença nº. 2000.72.04.002543-9 (Ação Civil Pública nº. 93.8000.533-4) elaborado no âmbito do Grupo Técnico de Assessoramento à Execução da Sentença (GTA), mostra que o impacto ambiental dos rios que compõem o plano de monitoramento da Bacia Carbonífera Sul Catarinense, é identificado através da avaliação dos parâmetros: pH, ferro total, manganês total, acidez total, oxigênio dissolvido, condutividade, alumínio total, sulfatos e temperatura, em função das características ambientais encontradas no cenário regional.

3.4.1 pH e Acidez

O potencial hidrogeniônico (pH), de acordo com IPH (1978), é uma escala logarítmica que mede o grau de acidez, neutralidade ou alcalinidade de uma determinada solução, e refere-se à concentração relativa de íons de hidrogênio, sendo

calculado como logaritmo negativo de base 10 da concentração de íons de hidrogênio em mols por litro (Equação 5)

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (5)$$

Uma vez que a escala de pH é logarítmica, cada mudança de unidade no pH representa efetivamente uma mudança de dez vezes no número de íons de hidrogênio em uma solução. Um valor de pH na ordem de 7,0 indica solução neutra, o $\text{pH} > 7,0$ indica solução básica, e $\text{pH} < 7,0$ indica solução ácida (BRASIL, 2009).

A influência do pH sobre os ecossistemas aquáticos naturais dá-se diretamente devido a seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies. Também o efeito indireto é muito importante podendo, em determinadas condições de pH, contribuir para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados; outras condições podem exercer efeitos sobre as solubilidades de nutrientes. Desta forma, as restrições de faixas de pH são estabelecidas para as diversas classes de águas naturais, tanto de acordo com a legislação federal, quanto pela legislação estadual. Os critérios de proteção à vida aquática fixam o pH entre 6,0 e 9,0 (CETESB, 2009).

3.4.2 Condutividade

Condutividade elétrica é uma medida da habilidade de uma solução aquosa de conduzir uma corrente elétrica devido à presença de íons. Essa propriedade varia com a concentração total de substâncias ionizadas dissolvidas na água, com a temperatura, com a mobilidade dos íons, com a valência dos íons e com as concentrações reais e relativas de cada íon (CPRM, 2007).

A condutividade elétrica pode ser expressa por diferentes unidades e, principalmente, por seus múltiplos. No Sistema Internacional de Unidades (S.I.), é reportada como Siemens por metro (S/m). Entretanto, em medições realizadas em amostras de água, utiliza-se preferencialmente microSiemens (μS).

A condutividade elétrica é uma propriedade que depende expressivamente da temperatura. Devido a isso, os dados de condutividade elétrica devem ser

acompanhados da temperatura na qual foi medida. Para propósitos comparativos de dados de condutividade elétrica, definem-se uma das temperaturas de referência (20 °C ou 25 °C) (CPRM, 2007).

3.4.3 Ferro

O ferro aparece principalmente em águas subterrâneas devido à dissolução do minério pelo gás carbônico da água, conforme a reação mostrada na equação 6:



O carbonato ferroso é solúvel, e frequentemente é encontrado em águas de poços contendo elevados níveis de concentração de ferro.

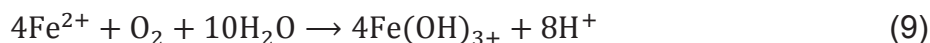
Nas águas superficiais, o nível de ferro aumenta em estações chuvosas devido ao carreamento de solos e à ocorrência de processos de erosão das margens, devido à contribuição de efluentes industriais.

Nas águas provenientes da mineração de carvão pode-se encontrar o ferro sob a forma ferrosa (Fe^{2+}) e férrica (Fe^{3+}). Concentrações elevadas destes íons podem causar o extermínio da vida aquática; estimulação do crescimento de bactérias oxidantes (ferro-bactérias); modificação estética da água (cor); influência no fluxo de canalizações; sabor e gosto nas águas de abastecimento; manchas em roupas; interferências nos processos industriais; acúmulo de depósitos no sistema de distribuição; lodo e outras influências indesejáveis (CETESB, 2009).

Em valores de pH abaixo de 4,5 a forma ferrosa precipita lentamente ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), enquanto a forma férrica precipita-se mais rapidamente ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). O hidróxido ferroso produz uma coloração verde-azulada, enquanto o hidróxido férrico produz uma coloração amarela (JORGENSEN, 1977).

A oxidação do ferro é baseada na transformação da forma solúvel de ferro (Fe^{2+}) numa forma insolúvel (Fe^{3+}), conforme as reações das Equações 7, 8 e 9.





As equações mostram que a presença de oxigênio na água é teoricamente suficiente para a completa oxidação de ferro (II), normalmente presente em sistemas aquáticos naturais.

É importante notar que os hidróxidos de ferro formados após a oxidação de ferro (II) e subsequente hidrólise do ferro (III) é um complexo de espécies diferentes de hidróxido de ferro e a representação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ é meramente uma simplificação da realidade.

Stumm (1990) verificou que a taxa de oxigenação de ferro ferroso é de primeira ordem no que diz respeito a ambas as concentrações de ferro (II) e oxigênio dissolvido e de segunda ordem em relação ao íon OH^- (Equação 10).

$$\frac{-d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k_0 p\text{O}_2 [\text{Fe(II)}] [\text{OH}^-]^2 \quad (10)$$

Onde:

$$\frac{-d[\text{Fe(II)}]}{dt} = \text{taxa de ferro (II) oxidação (mol.L}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{);}$$

$$k_0 = \text{taxa de reação constante} = 8,0 (\pm 2,5 \times 10^{13}) \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ a } 20.5^\circ\text{C};$$

$$p\text{O}_2 = \text{pressão parcial de oxigênio (atm)} = 0,21 [\text{O}_2]/[\text{O}_{2\text{-sat}}];$$

$$[\text{O}_2], [\text{O}_{2\text{-sat}}] = \text{real concentração de saturação de oxigênio na água (g/m}^3\text{);}$$

$$[\text{Fe (II)}] = \text{concentração de ferro ferroso (mol/L);}$$

$$[\text{OH}^+] = \text{concentração de íons hidroxila (mol/L).}$$

Estudos recentes têm demonstrado que na presença de ferro (III), a oxidação de ferro (II) tem lugar através de dois caminhos paralelos. Uma delas é a reação homogênea de precipitados de hidróxido de ferro (STUMM, 1990).

Com um pH e concentração de O_2 constantes, a expressão da taxa de velocidade é dada pela equação (11)

$$\frac{-d[\text{Fe(II)}]}{dt} = (k + k' \text{Fe(III)})[\text{Fe(II)}] \quad (11)$$

Onde:

k = constante de velocidade da reação homogênea = $k_0 [\text{O}_2] [\text{OH}^+]^2$

k' = constante de velocidade da reação heterogênea = $k_{s0} [\text{O}_2] K/[\text{H}^+]$

k_0 um k_{s0} são as constantes de velocidade para as reações reais, e K é a constante de equilíbrio para a adsorção de ferro (II) em hidróxido de ferro (III).

Os valores numéricos das constantes são $k_0 = 2,3 \times 10^{14} \text{ L}^3 \text{ mol}^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_{s0} = 73 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $K = 10^{-9,6} \text{ mol L}^{-1} \text{ mg}^{-1}$. (DIEM E STUMM, 1984).

A taxa geral para cinética de oxidação de Fe, considerando a oxigenação homogênea, catálise heterogênea abiótica, processo de oxidação biótico e outros mecanismos é mostrada na equação 12.

$$\begin{aligned} \frac{-d[\text{Fe(II)}]}{dt} = & \{k_0 [\text{Fe}^{2+}] + k_1 [\text{Fe(OH)}^+] + k_2 [\text{Fe(OH)}_2]\} p\text{O}_2 \\ & + k'_3 A [\text{Fe(II)} [\text{OH}^-]^2 p\text{O}_2 + k_4 [\text{Bactéria}] [\text{Fe(II)}] [\text{OH}^-]^2 p\text{O}_2 \\ & + R_{\text{outros}} \end{aligned} \quad (12)$$

Onde:

k_0 - k_2 = constantes de velocidade de primeira ordem homogêneas em água, ajustado para a presença de ligantes e catalisadores ativos em processos de oxidação homogêneos ($\text{s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$);

k'_3 = constante de velocidade global para heterogêneos, processos abióticos ($\text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$);

A = heterogêneo, área de superfície abiótica (m^2);

k_4 = constante de velocidade para algumas bactérias, o termo repetido por várias estirpes e corrigidos para as condições superficiais (unidades são $\text{L}^3 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1} \text{ células}^{-1}$ para as bactérias medidos em células/L; ou $\text{L}^3 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ para as bactérias medidas em gramas de sólidos voláteis/L);

$[\text{Bateria}]$ = concentração de bactérias (células/L de sólidos voláteis ou gramas/L);

R_{outros} = taxa de oxidação atribuível a processos não considerados explícitos, tais como a presença de espécies reativas como o peróxido de hidrogênio ($\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

3.4.4 Oxigênio Dissolvido

Alguns poluentes, como a drenagem ácida de mina, produzem demandas químicas diretas sobre o oxigênio da água. O oxigênio dissolvido é consumido nas reações de oxidação-redução de compostos químicos introduzidos, tais como nitrato (NO_3^-) e amoníaco (NH_4^+), sulfato (SO_4^{2-}) e sulfito (SO_3^{2-}), e íons ferrosos (Fe^{2+}) e férricos (Fe^{3+}).

De acordo com Fiorucci e Benedetti Filho (2005), os fenômenos ácido base e de solubilidade controlam o pH e as concentrações de íons inorgânicos dissolvidos na água, como o carbonato e o hidrogenocarbonato, enquanto o teor de matéria orgânica e o estado de oxidação de elementos como nitrogênio, enxofre e ferro, entre outros presentes na água, são dependentes da presença de oxigênio e das reações redox.

O agente oxidante mais importante em águas naturais é o oxigênio molecular dissolvido, O_2 (BAIRD, 2002). Em uma reação envolvendo transferência de elétrons, cada um dos átomos da molécula é reduzido do estado de oxidação zero até o estado de oxidação -2 , formando H_2O ou OH^- .

As semi-reações de redução do O_2 em solução ácida e neutra são respectivamente apresentadas nas equações 13 e 14. (FIORUCCI; BENEDETTI FILHO, 2005):



3.4.5 Manganês

Segundo CETESB (2009), o manganês raramente atinge concentrações de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ em águas superficiais naturais e, normalmente apresenta concentrações de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ ou menos.

Está presente em praticamente todos os solos, principalmente na forma de dióxido de manganês, insolúvel em águas que contenham dióxido de carbono. Sob condições anaeróbicas, o dióxido de manganês é reduzido para formas solúveis. Em

águas naturais pode ocorrer em pequenas concentrações devido à lixiviação de minerais e solos. Maiores concentrações decorrem do lançamento de efluentes industriais. (NASCIMENTO, sd, p. 08).

O comportamento do manganês nas águas é muito semelhante ao do ferro em seus aspectos mais diversos, sendo a sua ocorrência mais rara. O manganês desenvolve coloração negra na água, podendo se apresentar nos estados de oxidação Mn^{+2} (forma mais solúvel) e Mn^{+4} (forma menos solúvel) (CETESB, 2009).

A oxidação de manganês (II), para uma oxidação mais elevada de Mn (III) e Mn (IV) por oxigênio dissolvido, é um dos principais processos que regulam a taxa de ciclagem do manganês na geoquímica aquosa. Por exemplo, a reação global (Equação 15), transforma as espécies dissolvidas Mn (II) em um Mn (III), oxi-hidróxido de fase moderadamente solúvel.



O produto está sujeito a remoção dos sedimentos de um corpo de água e/ou a oxidação de uma fase de $MnO_2(s)$ na coluna de água. Mn (III) e Mn (IV) em fases sólidas estão sujeitos a redução de compostos de carbono orgânico e outros redutores retornando ao estado de Mn (II). Perfis horizontais de manganês dissolvido (em grande parte, espécies de Mn (II)) em corpos de água doce e marinha, portanto, são estabelecidos pela dinâmica destes processos de oxidação e redução vertical (JOHNSON *et al.*, 1996).

De acordo com Morgan (2000), as superfícies de óxido de metal são capazes de acelerar a oxidação Mn (II), por de O_2 . Exemplos são fornecidos por hematita e dióxido de manganês (Wilson, 1980), lepidocrocita (Sung e Morgan, 1981), e goethita e lepidocrocita (Davies e Morgan, 1989).

A taxa de expressão proposta por Davies e Morgan (1989) assume a forma (Equação 16):

$$\frac{-d[Mn(II)]}{dt} \sim K^* \beta_2^s \{SOH\} [Mn^{2+}] [H^+]^{-2} \quad (16)$$

A P_{O_2} se $[Mn(II)]$ é pequeno em comparação com A $\{SOH\}$. A taxa de oxidação de superfície constante, k, para lepidocrocita (25°C) é de $0,05 \text{ min}^{-1} \text{ atm}^{-1}$. A

constante de complexação da superfície β_2^s é $3 \times 10^{-13} \text{ mol}^{-1}$. A densidade de local de superfície, $\{\text{SOH}\}$, é de $0,002 \text{ mol g}^{-1}$. Para pH 8, $P_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$, e $A = 1 \text{ mg/L}$ de óxido de partículas, obtém-se uma constante de velocidade de primeira ordem para oxidação de Mn (II), 10^{-3} hr^{-1} .

Para Morgan (1967), a cinética de oxidação do Mn (II) em sistemas aquáticos tem sido descrita pela Equação 17.

$$\frac{-d[\text{Mn(II)}]}{dt} = k_1'[\text{Mn(II)}] + k_2'[\text{Mn(II)}][\text{MnO}_x] \quad (17)$$

Onde:

$$k_1' = k_1[\text{O}_2]\{\text{OH}^-\}^2, \text{ com } k_1 = 4 \times 10^{12} \text{ m}^{-3}\text{d}^{-1};$$

$$k_2' = k_2[\text{O}_2]\{\text{OH}^-\}^2, \text{ com } k_2 = 10^{18} \text{ m}^{-4}\text{d}^{-1}.$$

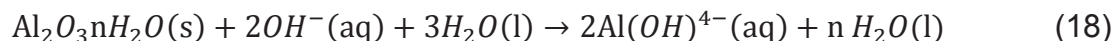
As constantes de velocidade foram calculadas a partir de Morgan (1967) dados por Diem e Stumm (1984). Este primeiro termo da equação ($k_1'[\text{Mn (II)}]$) representa oxidação homogênea e o segundo termo ($k_2' [\text{Mn (II)}] [\text{MnO}_x]$) descreve, um mecanismo de auto-catalítico heterogêneo devido a superfícies de óxido de Mn.

3.4.6 Alumínio

O alumínio é um metal branco prateado. A superfície do metal de alumínio é coberta com uma fina camada de óxido que ajuda a proteger o metal contra o ataque por ar. Os objetos de alumínio expostos ao ar são oxidados na superfície, mas a camada de óxido protege o objeto de oxidação posterior (CETESB, 2009).

Stumm e Morgan (1996) verificaram que metal alumínio é produzido a partir de duas etapas. Inicialmente ocorre a transformação da bauxita (mineral contendo o metal e impurezas tal como o ferro) em óxido de alumínio (Al_2O_3), identificado como “alumina”. Esta etapa, conhecida como processo Bayer, é levada a efeito através da dissolução do mineral em soda cáustica, NaOH , seguida da obtenção do óxido (Al_2O_3). A soda cáustica dissolve parcialmente o mineral, gerando uma parte sólida rica em óxido de ferro conhecido como lama vermelha, e uma parte líquida, contendo o íon $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. A equação 18 mostra o comportamento do alumínio no sistema, justificando a

possibilidade de separação do óxido precipitado na fase sólida (Al_2O_3) em dissolvido na fase líquida ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$).



O alumínio metal em reação com ácidos se dissolve facilmente em ácido sulfúrico diluído, para formar soluções contendo íon de Al (III), em conjunto com o gás de hidrogênio, H_2 . As reações correspondentes com ácido clorídrico diluído também formam íons de Al (III). Na reação com bases, o alumínio se dissolve em hidróxido de sódio, com a evolução de gás de hidrogênio, H_2 , e a formação de aluminatos do tipo $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (STUMM E MORGAN, 1996).

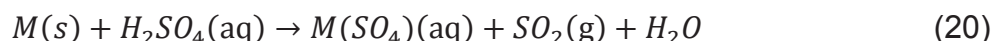
3.4.7 Sulfato

De acordo com Perpetuo (2014) sulfato é o ânion SO_4^{2-} , um dos mais abundantes íons na natureza. Surge nas águas subterrâneas através da dissolução de solos e rochas, como o gesso (CaSO_4) e o sulfato de magnésio (MgSO_4) e pela oxidação de sulfeto (exemplo: pirita, sulfeto de ferro). O enxofre pode ser encontrado na natureza em quatro estados de oxidação que se transformam entre si (sulfeto, enxofre elementar, sulfito e sulfato), como mostra a equação 19.



Os sulfatos oriundos das águas ácidas das minas de carvão são formados pela oxidação da pirita. Concentrações de sulfato acima de 250mg/L em águas de abastecimento doméstico produzem efeitos purgativos no ser humano e incrustações em caldeiras e trocadores de calor (PERPETUO, 2014).

O íon sulfato, SO_4^{2-} , apresenta o mesmo comportamento no caso do ácido sulfúrico concentrado, isto é, SO_4^{2-} se reduz a SO_2 causando a oxidação de metais e formando água. (PERPETUO, 2014). A equação química não balanceada que representa esta reação é apresentada na equação 20.



O ácido sulfúrico H_2SO_4 , cujo ânion se reduz para SO_4^{2-} , causa a oxidação de metais, e é conhecido como ácido oxidante. Os metais cujos potenciais de eletrodo são maiores que zero só são oxidados por esse tipo de ácido. O ácido sulfúrico concentrado, entretanto, se comporta como ácido oxidante para os metais com $E_o < 0$, isto porque $E_o\left(\frac{SO_4^{2-}}{SO_2}\right) = 0,20V$ (PERPETUO, 2014).

3.5 MODELAGEM MATEMÁTICA DA QUALIDADE DA ÁGUA EM RIOS

A modelagem de qualidade é uma ferramenta com grande potencial para auxiliar na gestão de bacias hidrográficas por possibilitar a elaboração de cenários e proporcionar a antecipação de possíveis impactos sofridos pelos rios, o que, permite uma visão dinâmica dos processos que ocorrem em sistemas naturais. Dentre todos os modelos existentes, os matemáticos, que fazem uso de equações diferenciais e de condições de contorno para representar, de maneira aproximada, os processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem dentro de determinado sistema ambiental, são os mais utilizados.

De acordo com Fragoso Jr; Ferreira; Marques (2009), estudos relacionados à modelagem, concluem que a aplicação de modelos para avaliar o destino e o transporte de constituintes é um método válido e útil para examinar a resposta de ecossistemas, uma vez que as teorias estão bem desenvolvidas.

“Não há maneiras de realizar medições de taxas dos processos naturais no longo prazo. Desta forma os modelos se tornam uma ferramenta importante para extrapolar as informações no curto prazo para outras escalas temporais” (CRISTOFOLETTI, 2000; p. 47).

A modelagem da qualidade da água surge neste contexto como uma ferramenta de extrema importância no processo de gestão de um recurso hídrico, uma vez que este pode contribuir na escolha de alternativas de manejo.

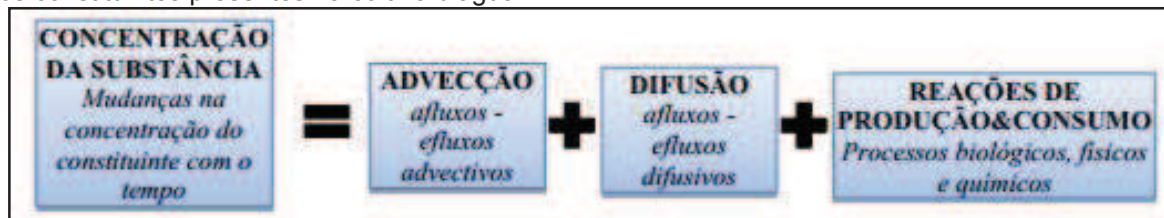
Um modelo de qualidade da água é composto, basicamente, por dois módulos integrados computacionalmente: o hidrodinâmico e o de transporte. O

módulo hidrodinâmico fornece o campo de velocidades, que será utilizado no módulo de transporte, enquanto que no de transporte estão inseridos os termos relacionados às perdas ou ganhos de massa do poluente que ocorrem através das reações químicas ou de mecanismos como a advecção e a dispersão (FRAGOSO JR; FERREIRA; MARQUES, 2009).

3.5.1 Modelo Conceitual Geral

As mudanças na qualidade da água em rios ocorrem em função de fenômenos físicos, químicos e biológicos de transporte e de processos de conversão. O transporte de substâncias inclui os fenômenos da advecção e dispersão longitudinal que são separadamente considerados em um modelo matemático. Estes fenômenos e processos são governados por um conjunto de equações que podem ser conceitualmente representadas da seguinte maneira (IWA, 2003):

Figura 3 – Modelo conceitual do balanço de massa e os fenômenos que interferem nas concentrações dos constituintes presentes na coluna d'água.



Fonte: Von Sperling(2005), Rosman *et al.*(1997), IWA (2003).

Rosman *et al.* (1997) definem que todo transporte solucionável dentro da escala de interesse é denominado advectivo, ao passo que o transporte não solucionável é difusivo. Como resultado, a advecção está ligada ao movimento unidirecional do fluido, não alterando as características da substância transportada. No caso de rios, a advecção move o constituinte de montante para jusante, como resultado do movimento do próprio líquido, sendo este o principal mecanismo de transporte em ambientes lóticos.

A difusão consiste no movimento de massa aleatório que ocorre no fluido. Esse transporte causa o espalhamento e diluição do constituinte ao longo do tempo. A difusão molecular e a turbulenta diferem apenas na escala dos movimentos, sendo

a primeira relativa ao movimento aleatório em nível molecular, e a segunda ao movimento aleatório no nível da maior escala não solucionável (ROSMAN *et al.*, 1997).

Para Rosman *et al.* (1997), as reações de produção e consumo são relativas aos processos de conversão que o constituinte possa vir a sofrer e que alterem sua quantidade de massa. Embora o termo reação remeta a fenômenos de natureza química (neutralização, decomposição etc.), os processos podem também ser físicos (sedimentação, ressuspensão etc.) ou biológicos (consumo biológico, decaimento bacteriano, competição intra-específica ou interespecífica etc.).

3.5.2 Elementos da Modelagem

Segundo Fragoso Jr; Ferreira; Marques (2009), uma modelagem matemática consiste basicamente de quatro componentes, visando representar um determinado fenômeno de interesse:

- Funções governantes ou variáveis externas;
- Variável de estado;
- Equações matemáticas; e
- Parâmetros.

Esses componentes auxiliam a tradução, em linguagem matemática, de um determinado fenômeno encontrado na natureza.

3.5.2.1 Fenômeno de Interesse

De acordo com Fragoso Jr; Ferreira; Marques (2009), os fenômenos são padrões encontrados na natureza que podem ser observados ou constatados. Tipicamente, os fenômenos são descritos a partir de suposições preestabelecidas quanto à homogeneidade, uniformidade e universalidade das propriedades de seus principais componentes, que incluem o espaço e as relações espaciais, o tempo e o modelo matemático que descreve o fenômeno. Entretanto, para modelar os

fenômenos com nível necessário de realismo, essas suposições rígidas são simplificadas e aproximadas de forma que o sistema seja capaz de representar:

- O espaço como uma entidade não homogênea tanto nas suas propriedades quanto na sua estrutura;
- As vizinhanças como relações não estacionárias;
- As regras de transição como regras não universais;
- A variação do tempo como um processo regular ou irregular;
- O sistema como um ambiente aberto a influências externas.

Fragoso Jr; Ferreira; Marques (2009) constataram que, para programar ecossistemas espacialmente dinâmicos com as características mencionadas anteriormente, alguns princípios básicos relativos aos principais elementos desses sistemas devem ser considerados, entre os quais se destacam:

- A questão da representação do espaço e do tempo;
- A estrutura do próprio modelo a ser utilizado para a representação do fenômeno espacial; e
- A abordagem computacional para programar esses princípios de forma integrada e consistente.

3.5.2.2 Funções Governantes ou Variáveis Externas

São funções ou variáveis da natureza que influenciam o estado do ecossistema aquático. Em um contexto de gerenciamento, o problema pode ser formulado da seguinte maneira: se certos fenômenos são variáveis, qual será a influência no estado do ecossistema? O modelo é usado para prever a mudança no ecossistema quando variáveis externas são alteradas no tempo e no espaço. Entrada de carga de poluente, temperatura, radiação solar, precipitação, evaporação, fluxos de água de entrada e saída no sistema, por exemplo, podem ser consideradas variáveis externas ou funções governantes de dispersão (FRAGOSO JR; FERREIRA; MARQUES, 2009).

3.5.2.3 Variável de Estado

A variável de estado ou de interesse descreve como o nome indica, o estado do ecossistema. A seleção de variáveis de estado é crucial para a estrutura do modelo, mas na maior parte dos casos essa seleção é trivial. Pode-se, por exemplo, optar por modelar o estado de eutrofização no lago, onde a escolha da concentração de fitoplâncton e de nutrientes como variáveis de estado é intuitiva. As variáveis de estado estão em função das variáveis externas e podem ser consideradas como a saída do modelo matemático. Dependendo do propósito de emprego do modelo, poderá conter mais variáveis de estado do que realmente precisa, uma vez que uma variável de estado pode explicar outras. Por exemplo, em modelos de eutrofização, a concentração de fitoplâncton é diretamente controlada pela população de zooplâncton, a qual também poderia ser uma variável de estado (FRAGOSO JR; FERREIRA; MARQUES, 2009).

3.5.2.4 Equações Matemáticas

Os processos físicos, químicos e biológicos são representados no modelo por meio de equações matemáticas, que são as relações entre as variáveis externas e as variáveis de estado. Um mesmo processo pode ser encontrado em diferentes ecossistemas aquáticos, sugerindo que a equação pode ser usada em diferentes modelos. As relações para cada processo podem ser encontradas na literatura ou desenvolvidas a partir de trabalhos de campo e experimentais. Um determinado processo pode apresentar inúmeras equações matemáticas, cabendo ao modelador decidir qual equação melhor representa um processo com o menor número de simplificações (FRAGOSO JR; FERREIRA; MARQUES, 2009).

3.5.3 Etapas da Modelagem

Como método de pesquisa, a modelagem utilizada para construir um modelo quantitativo tem uma orientação metodológica a ser seguida. Nesse sentido,

foram elaborados diferentes esquemas visando descrever as etapas pertinentes a um processo de modelagem matemática. Existem inúmeros métodos com diferente número de etapas; entretanto, o importante é que cada método contemple os objetivos específicos do problema. Diferentes objetivos necessitam de diferentes escalas espaciais e temporais. Um esquema geral é composto por oito etapas (Figura 4), das quais algumas são bastante genéricas e podem ser tratadas particularmente por cada modelador. Outras, porém, são consideradas normativas (padrão) e merecem maior detalhamento (FRAGOSO JR; FERREIRA; MARQUES, 2009).

Figura 4 – Procedimentos da modelagem.



Fonte: Fragoso Jr; Ferreira; Marques (2009).

3.5.4 Modelo de Transporte Unidimensional

O modelo unidimensional clássico proposto por *Streeter-Phelps* pressupõe um escoamento permanente e uniforme, despreza os efeitos da difusão e dispersão longitudinais, considera uma descarga contínua e constante de poluente biodegradável, com seus constituintes distribuídos uniformemente ao longo das seções transversais. As equações descritas para o modelo são válidas para descrever a conversão da matéria orgânica somente em condições aeróbicas, isto é, enquanto a

disponibilidade de oxigênio igualar ou exceder o seu consumo. No estado de anaerobiose as equações perdem sua validade (VON SPERLING, 2005).

Segundo Fragoso Jr; Ferreira; Marques (2009), a equação de advecção, 1D, para um constituinte conservativo é dado pela equação 21.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(uC)}{\partial x} = 0 \quad (21)$$

Onde:

$C_{(x,t)}$ é a concentração de uma substância;

$u_{(x,t)}$ é a velocidade da água na direção x.

A equação 21 pode ser escrita na forma de diferenças finitas, utilizando-se um esquema totalmente explícito dado pela equação 22.

$$C_i^{n+1} = C_i^n - s_{i+1/2}^n \cdot C_r^n + s_{i-1/2}^n \cdot C_i^n \quad (22)$$

Onde:

$s = \frac{u\Delta t}{\Delta x}$ é o número de Courant;

C_r e C_i são concentrações nas faces direita ($i + \frac{1}{2}$) e esquerda ($i - \frac{1}{2}$).

3.5.5 Equações de Advecção Dispersão

O transporte da matéria na água pode ser dividido em duas categorias: advecção e dispersão. O transporte por advecção é aquele que não deforma a substância que está sendo transportada no espaço. Na equação de transporte, a advecção é representada pelas derivadas de primeira ordem no espaço. O transporte por dispersão refere-se ao espalhamento ou à diluição da matéria ao longo do tempo. Matematicamente, a dispersão é expressa pelas derivadas de segunda ordem na equação de transporte (FRAGOSO JR; FERREIRA; MARQUES, 2009).

O coeficiente de dispersão (E_x, E_y, E_z) é o parâmetro fundamental para a taxa de dispersão em diferentes direções no espaço. A taxa de dispersão depende de fatores de mistura no ecossistema aquático. Por exemplo, em ambientes lênticos (baixas velocidades), as taxas de dispersão são mais baixas do que em ambientes

lóticos (altas velocidades). A partir de bases experimentais e teóricas, Fragoso Jr; Ferreira; Marques (2009) estabeleceram o coeficiente de dispersão em função da velocidade da água e da profundidade:

$$\begin{aligned} E_x &= 5,93 \cdot u \cdot H && \text{Dispersão longitudinal;} \\ E_z &= 0,23 \cdot u \cdot H && \text{Dispersão vertical;} \end{aligned} \quad (23)$$

Onde:

u é a velocidade da água na direção x ;

H é a profundidade da água.

O coeficiente de dispersão longitudinal (E_x) é muito maior do que o coeficiente de dispersão vertical (E_z), porque ele incorpora a convecção diferencial por causa do perfil de velocidade vertical logarítmico em um escoamento (FRAGOSO JR; FERREIRA; MARQUES, 2009).

3.5.6 Equações Diferenciais Parciais

Equações diferenciais parciais (EDPs), como as equações diferenciais ordinárias (EDOs), são classificadas como lineares ou não lineares. De forma análoga a EDO linear, a variável dependente e as suas derivadas parciais aparecem somente elevadas à primeira potência em uma EDP linear (ZILL; CULLEN, 2010).

3.5.6.1 Equação Diferencial Parcial Linear

Considerando u como variável dependente e x e y como as variáveis independentes, então a forma geral de uma equação diferencial parcial de segunda ordem linear é indicada pela equação 24.

$$A \frac{\partial^2}{\partial x^2} + B \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + C \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + D \frac{\partial u}{\partial x} + E \frac{\partial u}{\partial y} + Fu = G \quad (24)$$

Onde os coeficientes A, B, C, D, E, F, G , são constantes ou funções de x e y . Quando $G_{(x,y)} = 0$, a equação (25) é dita ser homogênea; de outro modo, ela é não homogênea. Por exemplo, as equações lineares apresentadas na equação 24.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0 \quad e \quad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial u}{\partial y} = xy \quad (25)$$

São homogêneas e não homogêneas, respectivamente.

3.5.6.2 Solução de uma EDP

De acordo com Zill e Cullen (2010), uma solução de uma equação diferencial parcial linear (24) é uma função $u(x,y)$ de duas variáveis independentes que possui todas as derivadas parciais ocorrendo na equação e satisfaz a equação em alguma região do plano xy .

A obtenção de uma solução geral de uma EDP linear de segunda ordem não apenas é difícil como também muitas vezes uma solução geral nem sempre é útil em aplicações.

3.5.7 Métodos Numéricos de Resolução

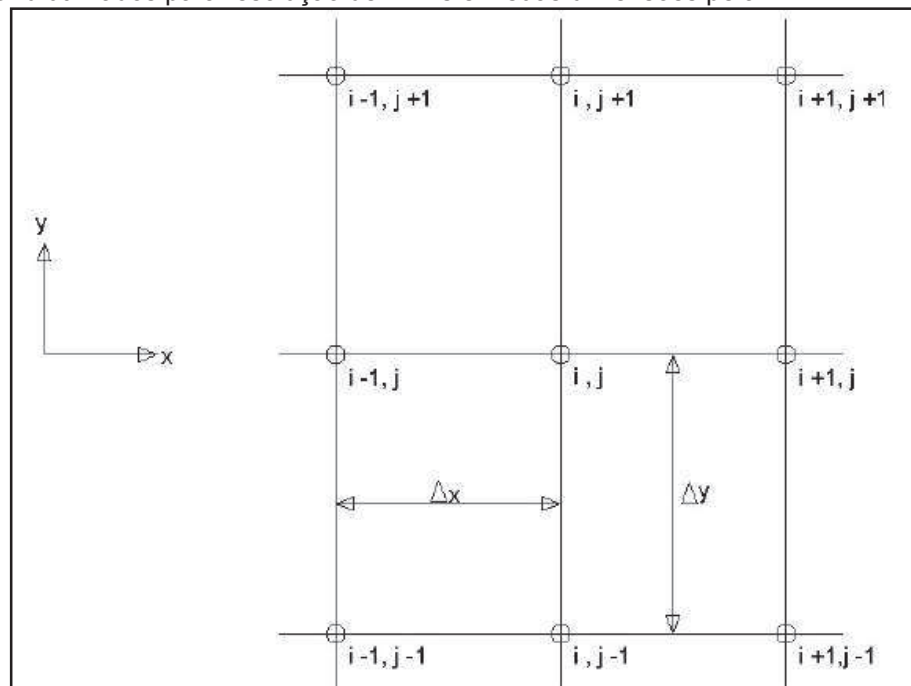
De acordo com Gonçalves (2003), atualmente diversas técnicas numéricas são utilizadas na resolução das equações diferenciais parciais, tais como: diferenças finitas, elementos finitos, método das linhas, espectrais, esquemas de filtro, entre outras. Muitos dos métodos existentes embasam-se em malhas de discretização fixas. Tais malhas constituem-se de nodos situados em zonas de pequena variação da solução, ou seja, definidos em um espaço percorrido pelas variáveis independentes contínuas, o problema passa a apresentar caráter algébrico, facilitando sua resolução.

3.5.7.1 Método de Diferenças Finitas

Conforme Constantinides; Mostoufi, (1999), quase todos os problemas em ciências, físicas e engenharia podem ser reduzidos a uma equação diferencial que envolve uma função incógnita e suas derivadas. No método de diferenças finitas (MDF) o domínio do problema, contínuo, é substituído por uma série de pontos discretos, ou nós, nos quais são calculadas as incógnitas do problema. Essa substituição do contínuo pelo discreto denomina-se discretização.

O método de diferenças finitas permite uma discretização do domínio em torno das diferenças progressivas, centrais e regressivas. A Figura 5, expressa o método fundamentado em diferenças centrais.

Figura 5 – Grid utilizados para resolução de EDPs em suas dimensões pelo MDF.



Fonte: Constantinides; Mostoufi(1999)

Para Constantinides; Mostoufi, (1999), uma vez efetuada a discretização do domínio do problema, discretiza-se a equação diferencial aplicando-se o MDF para a determinação das incógnitas. As derivadas, que aparecem na equação original, são substituídas (ou aproximadas) por fórmulas discretas de diferenças finitas. A aplicação dessas fórmulas aos pontos do domínio discretizado gera um sistema de equações

algébricas, cuja solução fornece os valores das incógnitas do problema nos pontos discretos.

Para modelar utilizando o método de diferenças finitas, precisa-se estar atento aos critérios de estabilidade. O primeiro critério de estabilidade se refere ao uso da malha computacional, que condiciona cada tipo de termo da equação a um tipo de diferença finita (CONSTANTINIDES; MOSTOUFI, 1999).

O MDF contém a raiz dos cálculos dos coeficientes da função-peso a expansão em séries de Taylor (GONÇALVES, 2003).

Por exemplo, considerando a sua expressão genérica apresentada nas equações 26 e 27:

$$f_{j+1}^n = f_j^n + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_j^n \cdot \Delta x + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_j^n \cdot \frac{\Delta x^2}{2!} + \left(\frac{\partial^3 f}{\partial x^3}\right)_j^n \cdot \frac{\Delta x^3}{3!} + \dots \quad (26)$$

Assim, rearranjando-se a expressão anterior obtém-se:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_j^n = \frac{f_{j+1}^n - f_j^n}{\Delta x} + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_j^n \cdot \frac{\Delta x}{2!} + \left(\frac{\partial^3 f}{\partial x^3}\right)_j^n \cdot \frac{\Delta x^2}{3!} + \dots \quad (27)$$

Considerando aproximações de primeira ordem, ou seja, truncando a expressão anterior a partir da segunda derivada, tem-se:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_j^n = \frac{f_{j+1}^n - f_j^n}{\Delta x} \quad O(\Delta x) \quad (28)$$

O cálculo da aproximação da solução em cada nó da malha computacional é então efetuado, aproximando desta forma as derivadas espaciais e temporais (GONÇALVES, 2003).

4. METODOLOGIA

4.1 LEVANTAMENTO DE DADOS

Os dados utilizados para avaliação da qualidade da água e construção do modelo matemático aplicado ao rio Mãe Luzia, foram obtidos juntos à Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM.

As medidas de vazão e resultados analíticos são provenientes de 30 campanhas do Projeto de Monitoramento dos Indicadores Ambientais, realizadas semestralmente desde o ano de 2002. Este projeto é instrumento utilizado pelo Grupo Técnico de Apoio a Sentença – GTA (nº 93.8000533-4, Autos Suplementares nº 2000.72.04.002543-9) a fim de avaliar a vigência dos projetos de recuperação de área degradada da Bacia Carbonífera de Santa Catarina.

Os dados de monitoramento usados para a avaliação do comportamento da qualidade da água também estão disponíveis no Portal ACP do Carvão (<https://www.jfsc.jus.br/acpdocarvao>), através dos Relatórios de Monitoramento dos Indicadores Ambientais.

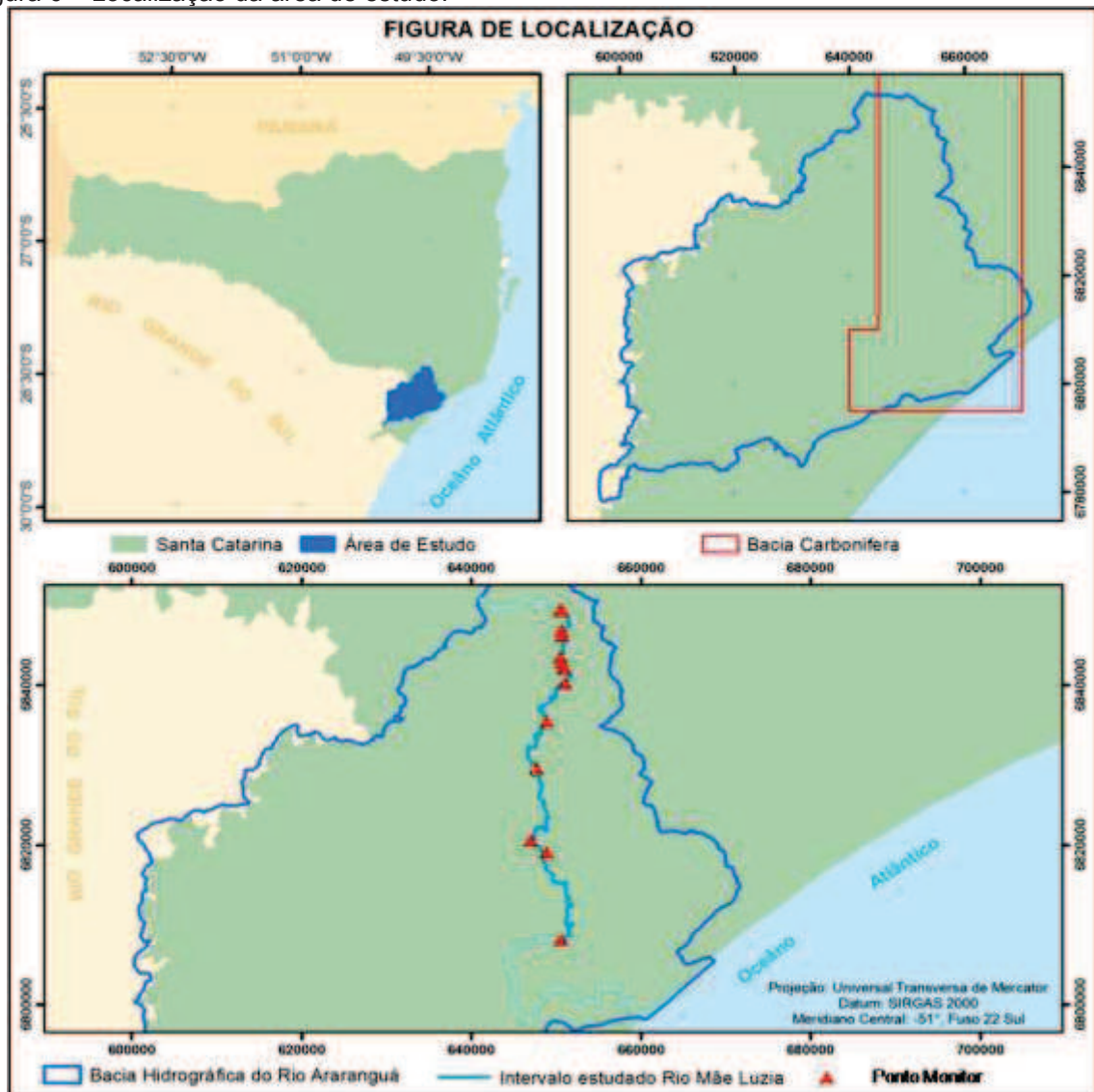
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Um dos formadores do rio Araranguá, o rio Mãe Luzia possui uma extensão de 96,3 km e está localizado na faixa litorânea da região carbonífera do Estado de Santa Catarina, ao sul do estado (Figura 6).

O rio Mãe Luzia tem como principais afluentes os rios Manuel Alves, Sangão, do Cedro, Guarapai/São Bento, Jordão, Manin, do Pio e Fiorita. Este manancial possui suas nascentes nas encostas da Serra Geral, desenvolvendo-se na direção Norte-sul, e no seu percurso passa pelos Municípios de Treviso, Siderópolis, Nova Veneza, Criciúma e Maracajá. Próximo ao Município de Araranguá, o rio Mãe Luzia entra em confluência com o rio Itoupava, que recebe a denominação de rio Araranguá, atingindo o Oceano Atlântico junto ao balneário Morro dos Conventos.

A sub-bacia do rio Mãe Luzia tem sua qualidade comprometida praticamente em toda sua extensão, pois concentrou cerca de 70% das atividades produtoras de carvão mineral do País durante as décadas de 70 e 80. ALEXANDRE; KREBS (2000).

Figura 6 – Localização da área de estudo.



Fonte: Do autor (2014).

De acordo com Alexandre, (2000) as principais atividades econômicas que norteiam este recurso hídrico variam da agricultura, pelo cultivo de culturas cíclicas, como o arroz e o feijão, a agroindústrias e as indústrias de exploração mineral, metal mecânica, vestuários e plásticos. O solo desta sub-bacia também é utilizado para

deposição de rejeitos de carvão, principalmente nos municípios de Criciúma, Siderópolis e Treviso.

No entanto, além da poluição dos recursos hídricos pelas águas drenadas da lavagem do carvão, existe a contribuição das águas drenadas das minas, onde ocorre a oxidação da pirita e acidificação da água de drenagem. O trecho do rio onde a degradação se torna ainda mais evidente, é quando o rio Fiorita, que possui maior parte de sua área por drenagem degradada pelas atividades de mineração, entra em confluência com o rio Mãe Luzia.

4.3 PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO

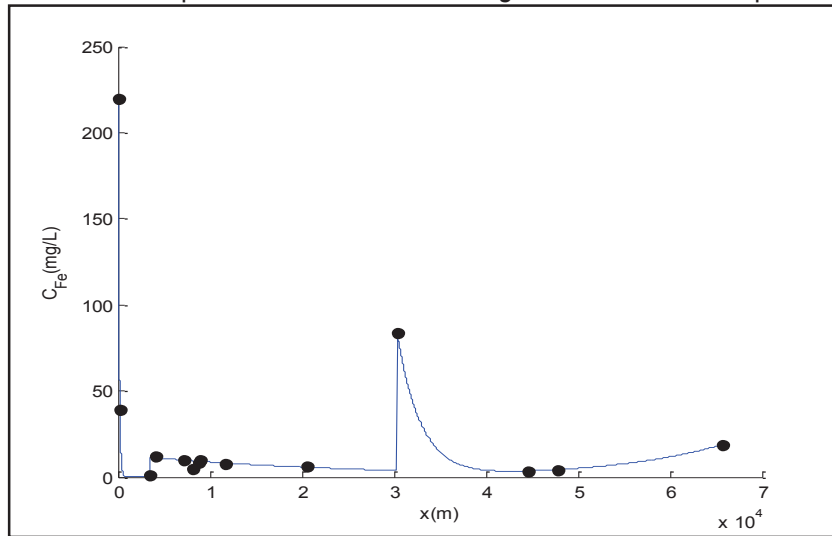
Os parâmetros utilizados para avaliar a qualidade da água da área de estudo, são indicadores de qualidade da água, analisados semestralmente, no período de 2002 e 2014, utilizados no Programa de Monitoramento dos Indicadores Ambientais das áreas em recuperação da bacia carbonífera de Santa Catarina, caracterizando-se como indicadores de poluição.

Das 30 campanhas de monitoramento existentes, foram selecionadas 2 campanhas para quantificar e analisar o grau de degradação do curso d'água em estudo, devido à insuficiência de dados observada em campanhas anteriores.

Na alimentação do sistema computacional, a campanha referente ao primeiro semestre de 2010 (22ª campanha), foi utilizada para gerar as condições iniciais da área de estudo. Com o objetivo de preservar as características do problema, os dados experimentais foram ajustados às curvas exponenciais utilizando a ferramenta *Curve Fitting* do *software* Matlab. Esta ferramenta consiste em encontrar uma curva que se ajuste a uma série de pontos, com a finalidade de obter as condições iniciais do modelo.

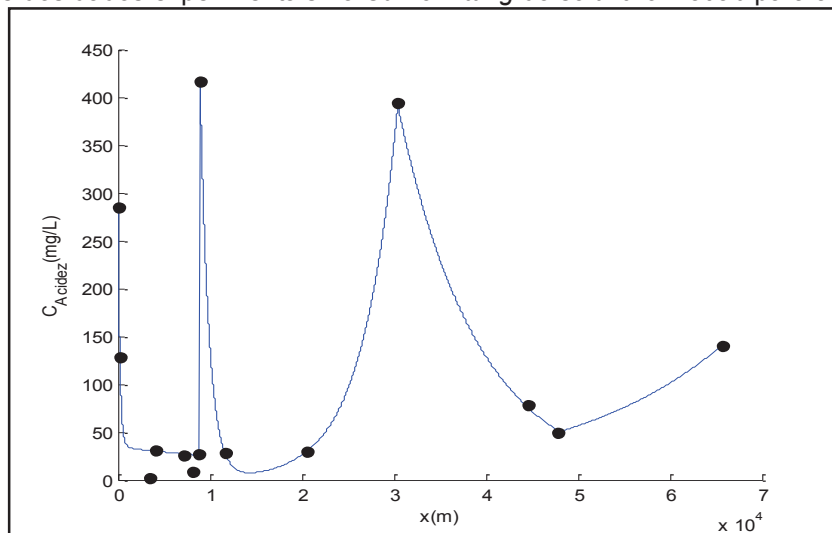
Os pontos pretos plotados, representam os dados de concentração dos parâmetros, e a linha contínua azul, representa os dados ajustados para a condição inicial do modelo. As Figuras 7, 8, 9, 10 e 11, mostram os gráficos gerados através da ferramenta *Curve Fitting*.

Figura 7 - Ajuste dos dados experimentais no *Curve Fitting* do software Matlab para o Fe.



Fonte: Do autor (2014).

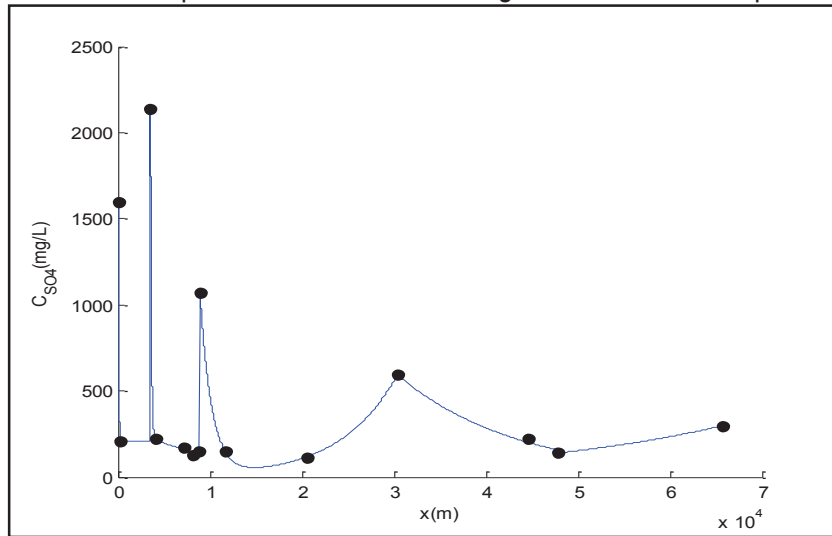
Figura 8 - Ajuste dos dados experimentais no *Curve Fitting* do software Matlab para a Acidez.



Fonte: Do autor (2014).

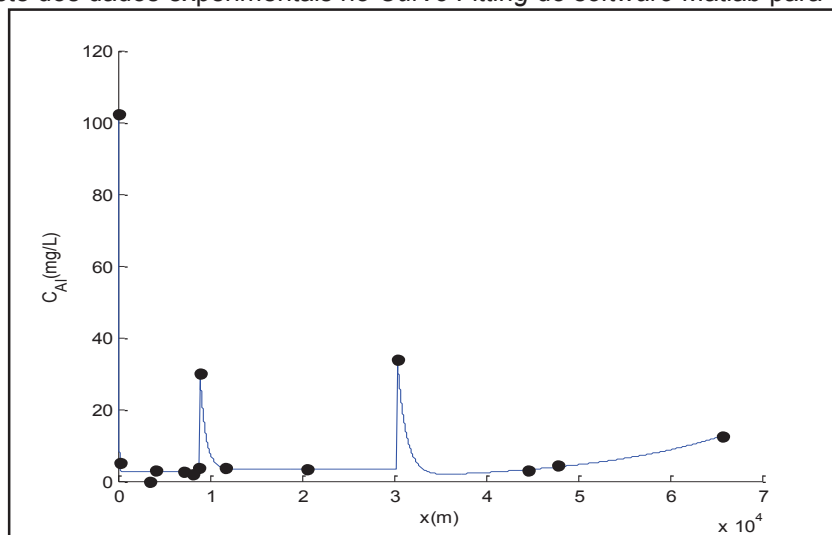
As equações exponenciais foram escolhidas por serem estas soluções típicas de equações diferenciais ordinárias lineares de segunda ordem. A 24^a campanha, do primeiro semestre de 2011, foi empregada na calibração e validação do modelo.

Figura 9 - Ajuste dos dados experimentais no *Curve Fitting* do software Matlab para o Sulfato.



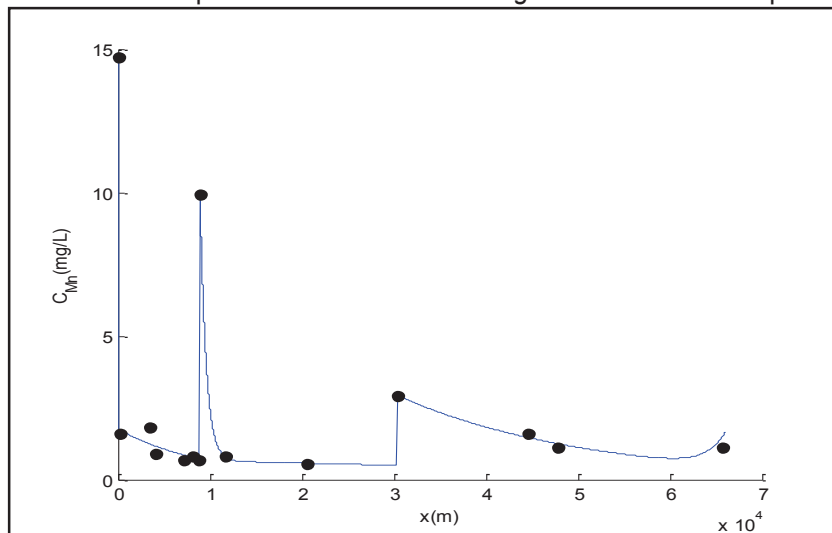
Fonte: Do autor (2014).

Figura 10 - Ajuste dos dados experimentais no *Curve Fitting* do software Matlab para o Alumínio.



Fonte: Do autor (2014).

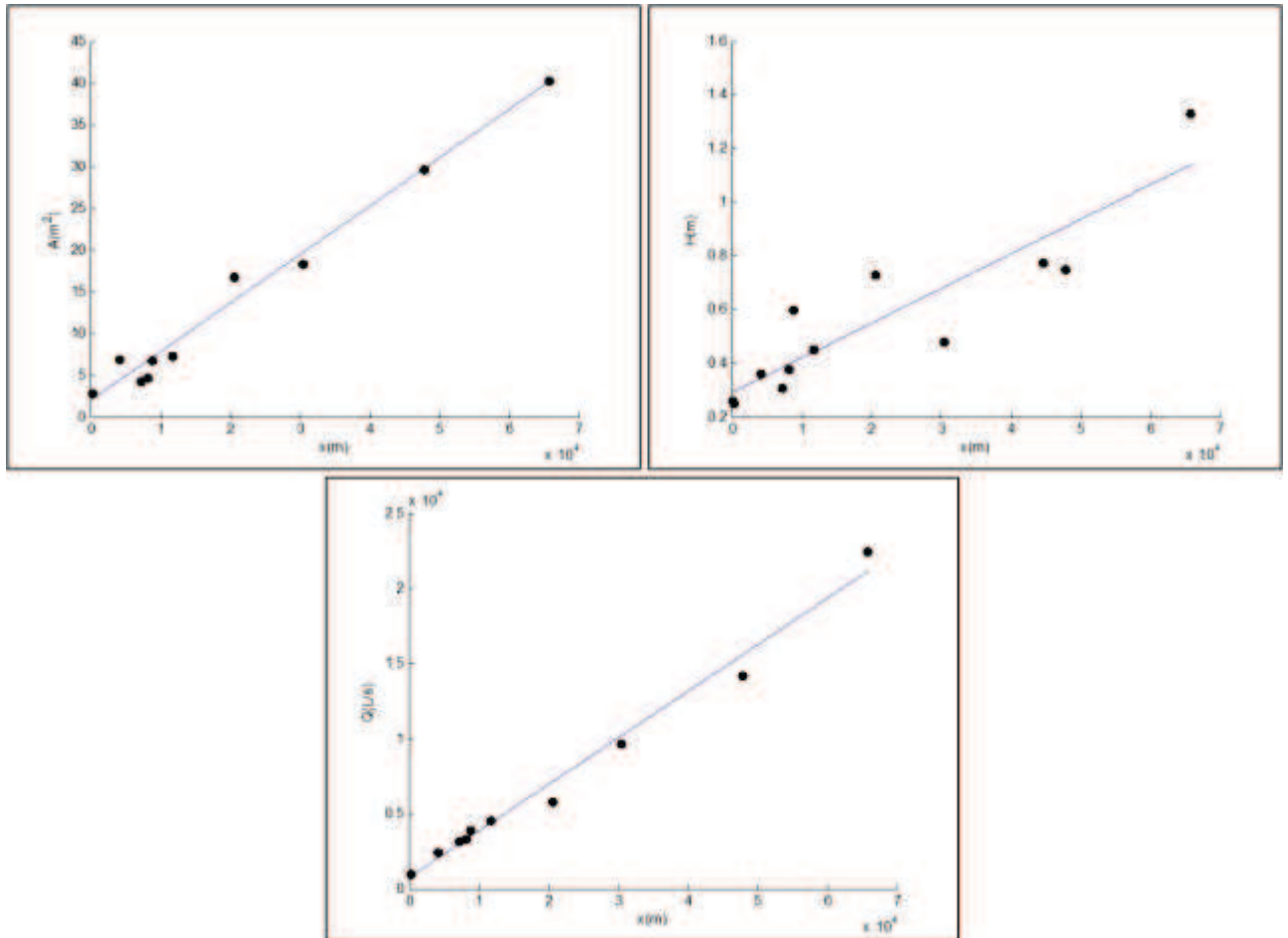
Figura 11 - Ajuste dos dados experimentais no *Curve Fitting* do software Matlab para o Manganês.



Fonte: Do autor (2014).

As vazões, distâncias, profundidades e larguras do rio, experimentalmente medidas, serviram de base para a obtenção das velocidades nos diferentes trechos estudados e coeficientes de dispersão ao longo do rio Mãe Luzia, e que alimentaram o modelo (Figura 12).

Figura 12 - Ajuste dos dados experimentais no *Curve Fitting* do *software* Matlab para a Área, Profundidade e Vazão.



Fonte: Do autor (2014)

Com a análise integrada de todos os indicadores de qualidade da água, verificou-se que o oxigênio dissolvido não apresentava variações significativas em sua concentração ao longo da distância e do tempo, não sendo necessária a sua simulação. As demais espécies químicas estudadas, como a acidez, sulfato, ferro, manganês e alumínio, mostraram-se com variações significativas, principalmente na distância, caracterizando-se assim como os parâmetros desta simulação.

4.4 PARTICIONAMENTO DO SISTEMA E LOCALIZAÇÃO DAS CARGAS PONTUAIS DE POLUIÇÃO

Os pontos monitores que caracterizam o rio Mãe Luzia, através do Programa de Monitoramento dos Indicadores Ambientais, abrangem uma extensão de 65 km. Para a alimentação do sistema computacional, estes pontos monitores foram denominados por trechos, com a finalidade de identificar as principais contribuições das cargas pontuais de poluição ao longo do rio, provenientes de despejos industriais e atividades de agricultura.

A Tabela 3 mostra as coordenadas de localização e descrição dos trechos estudados.

Tabela 3 – Coordenadas de localização dos trechos que contemplam a área de estudo.

Nome	UTM E	UTM N	Descrição
Trecho 1	650.504	6.849.471	Leito do rio Mãe Luzia com influência de área minerada; Vila Forquilha, Treviso/SC
Trecho 2	650.727	6.849.358	Leito do rio Mãe Luzia, jusante da confluência do canal de drangem de área minerada; Treviso/SC
Trecho 3	650.692	6.846.890	Leito do rio Mãe Luzia, montante da confluência do canal de drangem de área minerada; Treviso/SC
Trecho 4	650.750	6.846.274	Leito do rio Mãe Luzia, jusante Metropolitana, montante extração seixos rolados; Treviso/SC
Trecho 5	650.556	6.843.564	Leito do rio Mãe Luzia, próximo ponte de concreto.
Trecho 6	650.642	6.842.863	Leito do rio Mãe Luzia, jusante confluência do canal de desvio do rio Morosini; Treviso/SC
Trecho 7	650.915	6.842.141	Leito do rio Mãe Luzia, montante lagoa mina CA rio Morozini; Treviso/SC
Trecho 8	650.980	6.842.104	Leito do rio Mãe Luzia, com influência da lagoa mina CA rio Morozini; Treviso/SC
Trecho 9	650.517	6.839.967	Leito do rio Mãe Luzia, próximo a ponte de concreto, jusante efluente pátio mina UM IV-Volta Redonda; Treviso/SC
Trecho 10	648.893	6.835.501	Leito do rio Mãe Luzia, montante confluência rio Fiorita; Siderópolis/SC
Trecho 11	647.658	6.829.598	Leito do rio Mãe Luzia, jusante confluência com o rio Fiorita, ponte pênclil, margens da rodovia Criciúma; Nova Veneza/SC
Trecho 12	647.101	6.820.641	Leito do rio Mãe Luzia, montante confluência com o Guarapari; São Bento Baixo - Forquilha/SC
Trecho 13	648.929	6.819.059	Leito do rio Mãe Luzia, perímetro urbano, ponte de concreto sobre a SC 448, jusante descarga de um Frigorífico; Forquilha/SC
Trecho 14	650.617	6.808.217	Leito do rio Mãe Luzia, ponte de concreto, perímetro urbano; Maracajá/SC

Fonte: Do autor (2014)

O Apêndice A, mostra o sistema simulado composto por 14 trechos, os quais serão indicados individualmente a seguir em maior escala.

Figura 13 - Localização do Trecho 1.



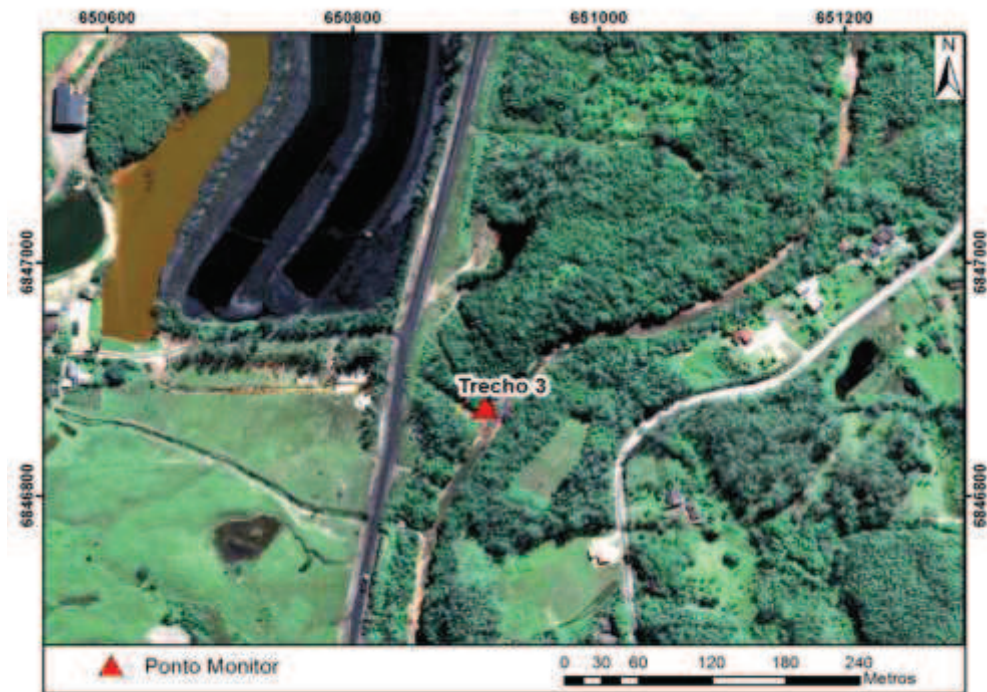
Fonte: Do autor (2014).

Figura 14 - Localização do Trecho 2.



Fonte: Do autor (2014).

Figura 15 - Localização do Trecho 3.



Fonte: Do autor (2014).

Figura 16 - Localização do Trecho 4.



Fonte: Do autor (2014).

Figura 17 - Localização do Trecho 5.



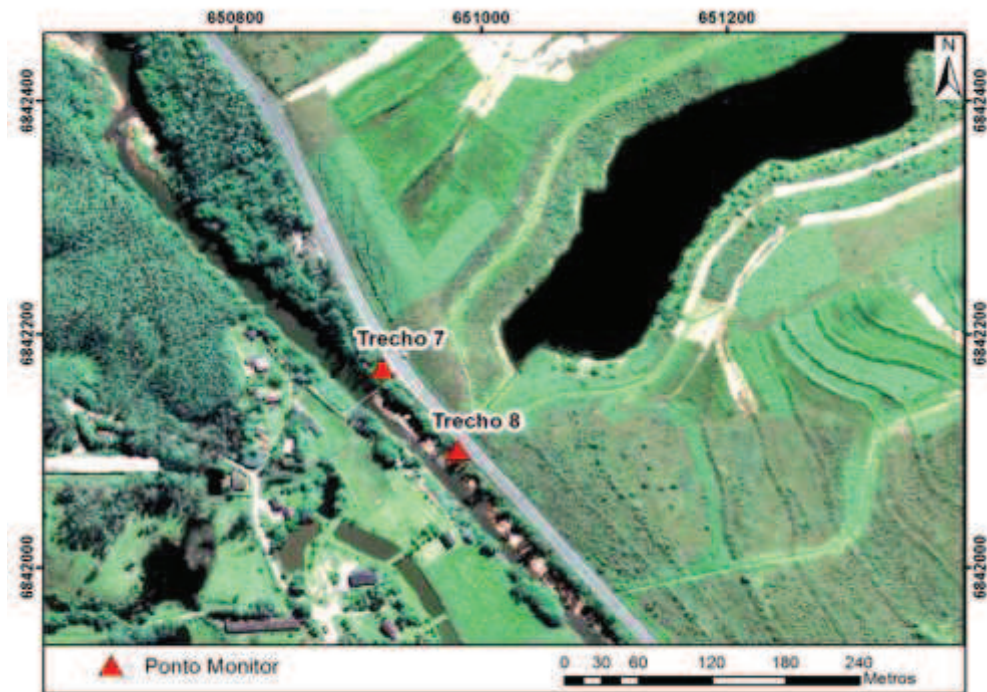
Fonte: Do autor (2014).

Figura 18 - Localização do Trecho 6.



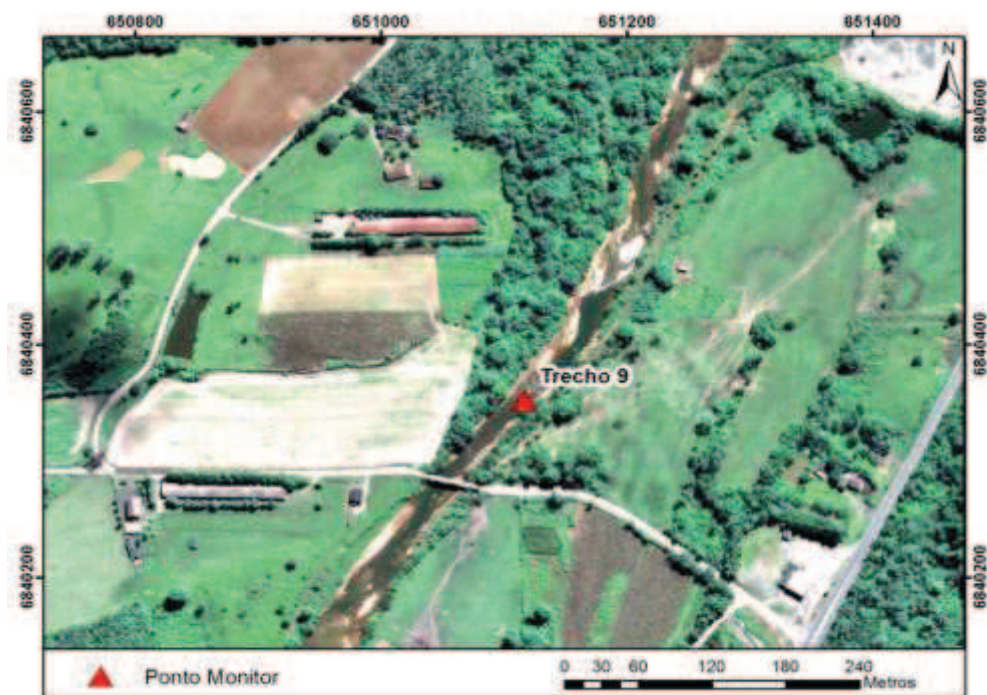
Fonte: Do autor (2014).

Figura 19 - Localização dos Trechos 7 e 8.



Fonte: Do autor (2014).

Figura 20 - Localização do Trecho 9.



Fonte: Do autor (2014).

Figura 21 - Localização do Trecho 10.



Fonte: Do autor (2014).

Figura 22 - Localização do Trecho 11.



Fonte: Do autor (2014).

Figura 23 - Localização do Trecho 12.



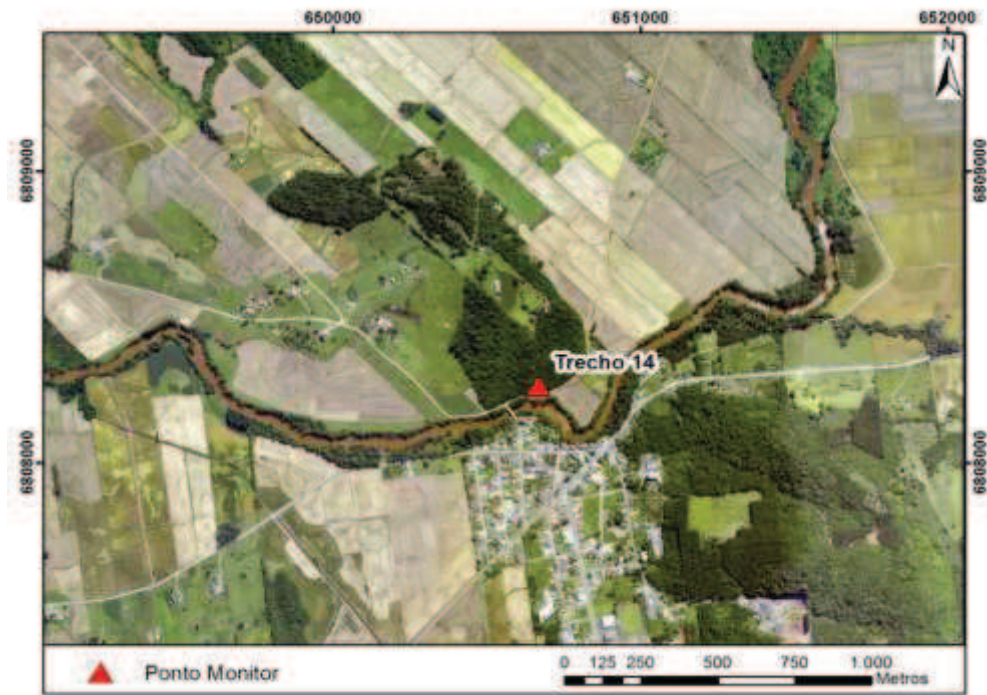
Fonte: Do autor (2014).

Figura 24 - Localização do Trecho 13.



Fonte: Do autor (2014).

Figura 25 - Localização do Trecho 14.



Fonte: Do autor (2014).

O sistema foi particionado conforme os pontos de despejo em cada trecho estudado, e as concentrações experimentalmente observadas nestes pontos serviram de condições de contorno para o modelo.

4.5 ELABORAÇÃO DAS EQUAÇÕES A SEREM MODELADAS

Durante a elaboração do modelo, diante da alta vazão existente no rio Mãe Luzia, um grande consumo de todos os parâmetros modelados deveria existir para que os dados experimentais da 24^a campanha fossem contemplados. Como os parâmetros foram quantificados e simulados de forma global, sem diferenciar seus íons, suas reações foram desprezadas e este grande consumo foi atribuído à sedimentação direta ou via adsorção em material particulado.

Os parâmetros foram modelados de forma global, não diferenciando os seus íons. Sendo assim, os termos fontes das equações se resumiram à sedimentação e ressuspensão. O destino e transporte entre as variáveis de interesse

foram matematicamente representadas por um sistema de equações diferenciais parciais, como mostra, as equações 29, 30, 31, 32 e 33.

$$\frac{\partial C_{Fe}}{\partial t} = -u \frac{\partial C_{Fe}}{\partial x} + Ex \frac{\partial^2 C_{Fe}}{\partial x^2} - \frac{Vs}{H} \cdot C_{Fe} + k_{rFe} \quad (29)$$

$$\frac{\partial C_{Mn}}{\partial t} = -u \frac{\partial C_{Mn}}{\partial x} + Ex \frac{\partial^2 C_{Mn}}{\partial x^2} - \frac{Vs}{H} \cdot C_{Mn} + k_{rMn} \quad (30)$$

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = -u \frac{\partial C_H}{\partial x} + Ex \frac{\partial^2 C_H}{\partial x^2} - \frac{Vs}{H} \cdot C_H + k_{rH} \quad (31)$$

$$\frac{\partial C_{Al}}{\partial t} = -u \frac{\partial C_{Al}}{\partial x} + Ex \frac{\partial^2 C_{Al}}{\partial x^2} - \frac{Vs}{H} \cdot C_{Al} + k_{rAl} \quad (32)$$

$$\frac{\partial C_{SO_4}}{\partial t} = -u \frac{\partial C_{SO_4}}{\partial x} + Ex \frac{\partial^2 C_{SO_4}}{\partial x^2} - \frac{Vs}{H} \cdot C_{SO_4} + k_{rSO_4} \quad (33)$$

Onde:

$\frac{\partial C}{\partial t}$ = termo transiente;

$-u \frac{\partial C}{\partial x}$ = termo de convecção ou advecção;

$Ex \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ = termo de dispersão;

$-Vs$ = velocidade de sedimentação;

H = profundidade;

$+ k_r$ = taxa de ressuspensão.

A velocidade utilizada no modelo (u) foi obtida experimentalmente. O coeficiente de dispersão (Ex), foi obtido à partir da 34.

$$Ex = 5,93 \cdot u \cdot H \quad (34)$$

A ressuspensão surgiu da necessidade observada experimentalmente em se manter um patamar diferente de zero em todos os pontos do sistema, caracterizando a ressuspensão como a melhor hipótese para essa observação.

4.6 MÉTODO DE DIFERENÇAS FINITAS E A DISCRETIZAÇÃO DO SISTEMA

O método numérico utilizado para a simulação foi o Método de Diferenças Finitas, explícito.

A distância da área estudada, que abrange uma extensão de 65 km, foi dividida em 500 membros, gerando um $\Delta x = 131,34$ m.

O critério de estabilidade numérico utilizado para o modelo unidimensional de equações diferenciais lineares é representado pela equação 35.

$$\Delta t \leq \frac{1}{2} \frac{\Delta x^2}{E_x} \quad (35)$$

Devido à instabilidade observada com a aplicação deste critério, a equação foi alterada, como mostra a equação 36.

$$\Delta t \leq \frac{1}{20} \frac{\Delta x^2}{E_x} \quad (36)$$

A partir da equação de advecção dispersão (Equação 37), foi então discretizado o sistema. O termo transiente foi substituído pelo seu equivalente em diferenças frontais, o termo convectivo por diferenças traseiras, e o termo difusivo por diferenças centrais. O resultado desta discretização é mostrado na equação 38.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x} + Ex \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{Vs}{H} \cdot C + k_r \quad (37)$$

$$\frac{1}{\Delta t} (C_{i,n+1} - C_{i,n}) = -u \frac{1}{\Delta x} (C_{i,n} - C_{i-1,n}) + Ex \frac{1}{\Delta x^2} (C_{i+1,n} - 2 \cdot C_{i,n} + C_{i-1,n}) - \frac{Vs}{H} C_{i,n} + k_r \quad (38)$$

O passo seguinte consiste em isolar a variável no tempo futuro (n+1), resultando na seguinte equação discretizada, que foi utilizada na simulação de cada uma das espécies estudadas (equação 39).

$$C_{i,n+1} = -u \frac{\Delta t}{\Delta x} (C_{i,n} - C_{i-1,n}) + Ex \frac{\Delta t}{\Delta x^2} (C_{i+1,n} - 2 \cdot C_{i,n} + C_{i-1,n}) - \frac{Vs}{H} \cdot \Delta t \cdot C_{i,n} + k_r \cdot \Delta t + C_{i,n} \quad (39)$$

4.7 CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MODELO

Para a calibração do modelo, foram feitos ajustes, por tentativa e erro, da velocidade de sedimentação e da taxa de ressuspensão. Os demais parâmetros, como condições de contorno, velocidades e coeficientes de dispersão foram mantidos constantes, por serem resultados diretos de dados experimentais.

A validação do sistema foi realizada com a 24ª campanha de monitoramento, analisada um ano após a 22ª campanha, utilizada como condição inicial.

4.8 OBTENÇÃO DOS RESULTADOS

A modelagem matemática da qualidade do rio Mãe Luzia foi efetuada através do *software* MATLAB, sendo os resultados plotados em diversas figuras contemplando concentrações, distância e tempo.

As concentrações dos parâmetros experimentais após a simulação ficaram arquivadas em matrizes unidimensionais no modo *workspace* do MATLAB.

O tempo modelado compreendeu o intervalo de monitoramento entre a 22ª e 24ª campanha, que foi de 365 dias.

O coeficiente de determinação, R^2 , que significa a porcentagem da variação da variável dependente, apresentou-se com valores superiores a 90% de compatibilidade entre os dados experimentais ajustados como condição inicial com os dados experimentais simulados, ou seja, previu uma campanha futura com sucesso.

Para uma análise mais detalhada dos resultados obtidos na simulação, foram identificados nos parâmetros modelados, os trechos com picos de concentrações mais elevadas. Sendo assim, buscou-se conhecer as características e possíveis interferências causadas por cargas pontuais de poluição nestes trechos. Cada parâmetro simulado será apresentado individualmente, para a discussão dos resultados.

5. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

A proposta para o desenvolvimento de uma ferramenta a ser aplicada em recursos hídricos impactados pela atividade de mineração considera alguns parâmetros indicadores da qualidade da água, utilizados regularmente para representar a poluição hídrica, ligadas à exploração ou beneficiamento de carvão. Com tal característica, os resultados obtidos através do modelo matemático desenvolvido, representam exclusivamente as condições do rio Mãe Luzia, com relação ao grau de degradação deste recurso hídrico em toda a sua extensão.

Os parâmetros simulados que serão apresentados são: acidez, alumínio, ferro, manganês e sulfato.

5.1 CONSTANTES DE SEDIMENTAÇÃO E RESSUSPENSÃO

Pelo fato de os parâmetros avaliados terem sido quantificados e simulados de forma global, sem diferenciar seus íons, suas reações foram desprezadas e as taxas de consumo dos poluentes foram atribuídas à velocidade de sedimentação através de constantes empíricas ajustadas isoladamente para cada espécie química simulada.

Considerando a taxa de ressuspensão do material sedimentado em função do coeficiente de dispersão (E_x), foram ajustadas também, constantes empíricas de acordo com o comportamento de cada parâmetro.

As equações foram inseridas no *software* MATLAB como um memorial de cálculo, conforme mostra a Figura 26, e interligadas ao modelo principal como termos fontes para a solução das equações diferenciais parciais pelo método de diferenças finitas.

Figura 26 – Constantes atribuídas aos termos fontes de consumo dos poluentes.

```
% Taxas de ressuspensão
krFe = 25; % mg*L^-1*dia^-1
krMn = 5; % mg*L^-1*dia^-1
krAl = 20; % mg*L^-1*dia^-1
krSO4 = 1000; % mg*L^-1*dia^-1
krH = 25; % mg*L^-1*dia^-1%

% Velocidades de sedimentação
VsFe = 10; % m/dia
VsMn = 6; % m/dia
VsAl = 5; % m/dia
VsSO4 = 5; % m/dia
VsH = 3; % m/dia
```

Fonte: Do autor (2014).

Após a interpretação e resolução do algoritmo pelo *software* MATLAB, os resultados das fórmulas empíricas mostraram um bom ajuste dos dados atribuídos à velocidade de sedimentação e ressuspensão constante destes compostos presentes no sedimento, o que justificou a elevada taxa de consumo dos poluentes.

5.2 RESULTADOS OBTIDOS NA MODELAGEM

Os resultados obtidos na modelagem da qualidade da água do rio Mãe Luzia, apresentaram semelhanças no comportamento das espécies simuladas, devido à elevada taxa de consumo destes parâmetros. Na medida em que os poluentes se afastam das cargas pontuais de poluição, suas concentrações reduzem até receberem novas fontes de contribuição. Assim sendo, constatou-se que no período de um ano, a tendência para as elevadas concentrações dos poluentes é ser consumida por sedimentação ou taxas de ressuspensão, dependendo da influência dos fenômenos dispersivos.

Diante desta constatação, pode-se afirmar, que a qualidade da água do rio Mãe Luzia apresenta tendência de auto recuperação devido à elevada taxa de consumo dos poluentes e a alta vazão apresentada, caso as fontes de despejo fossem anuladas.

Acidez

A simulação para acidez, revela um primeiro pico de concentração no trecho 8, localizado no município de Treviso, a 9 km do primeiro trecho, onde o curso d'água recebe forte contribuição de poluentes de drenagens de uma mineração a céu aberto (Figura 27). As elevadas concentrações de acidez neste primeiro pico, apresentaram-se na faixa de 416,20 e 375,57 mg/L, para a 22ª e 24ª campanha respectivamente.

Figura 27 – Drenagem de contribuição no Trecho 8.



Fonte: CPRM (2010).

Um segundo pico de concentração foi identificado no trecho 11, localizado no município de Nova Veneza, a uma distância de 30 km do primeiro trecho. Este ponto de monitoramento está localizado próximo à confluência do rio Mãe Luzia com o rio Fiorita (Figura 28). Próximo a esse trecho, o rio Fiorita recebe contribuição da lagoa Língua do Dragão, um lago artificial, margeado por estéril de cobertura, que recebe DAM e direciona para o rio. Esse fato, explica as altas concentrações de acidez, obtidas na ordem de 394,40 mg/L (22ª campanha) e 127,02 mg/L (24ª campanha). O decréscimo na concentração de acidez apresentada na 24ª campanha

pode estar relacionado com a alta vazão encontrada neste trecho, e também ao índice pluviométrico, promovendo a diluição dos poluentes.

Logo após, um último pico foi apontado no trecho 14, situado a 66 km do primeiro trecho, no município de Maracajá. Neste trecho, o rio Mãe Luzia não recebe mais contribuições diretas de áreas impactadas pela mineração de carvão, e acredita-se que parte de seus poluentes já tenham sido diluídos pela contribuição de outros rios com água de boa qualidade, como o rio São Bento e rio Guarapari. No entanto, o aumento da concentração de acidez neste trecho, é caracterizado pela confluência com o rio Sangão e suas péssimas águas vindas de Criciúma e Forquilha.

As concentrações de acidez para a 22ª e 24ª campanha, apresentaram-se na ordem de 140,40 mg/L e 208,14 mg/L, respectivamente.

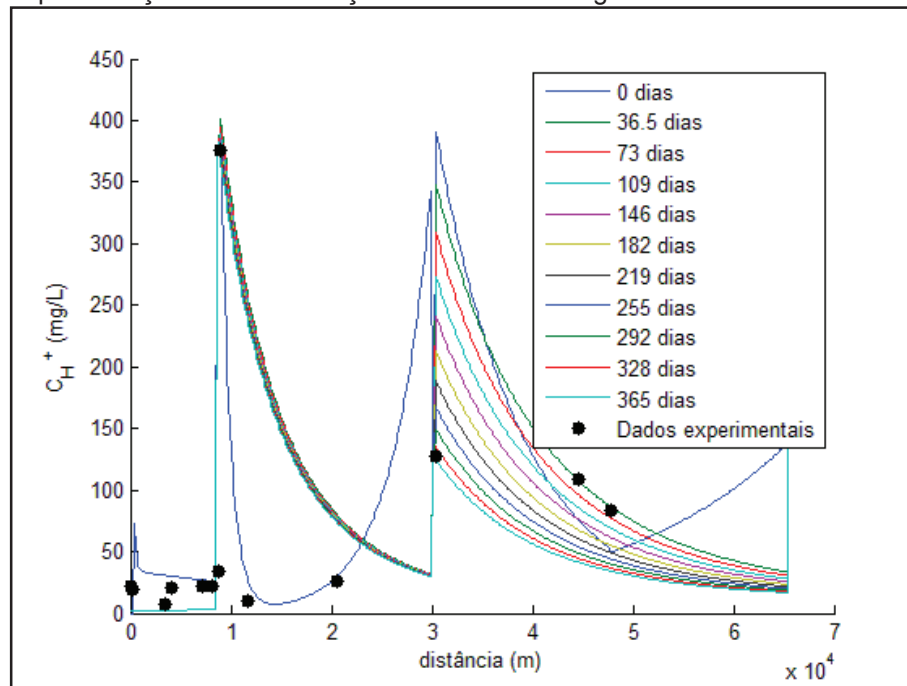
Figura 28 – Rio Mãe Luzia à montante da confluência com o rio Fiorita.



Fonte: CPRM (2010).

A representação das concentrações de acidez ao longo do eixo x pode ser observada na Figura 29.

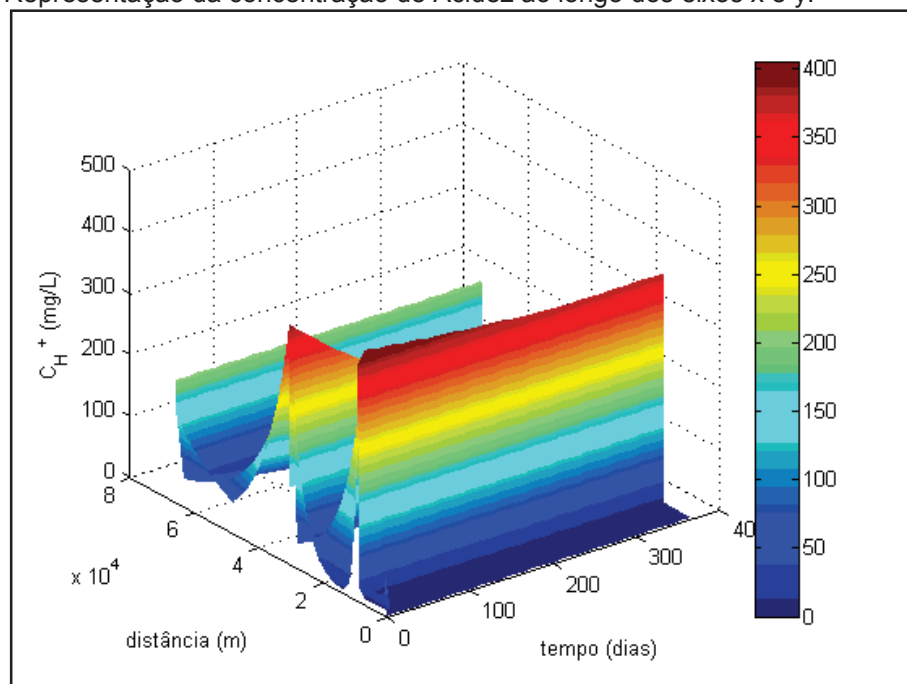
Figura 29 – Representação da concentração de Acidez ao longo do eixo x.



Fonte: Do autor (2014).

As curvas ajustadas nas condições iniciais do modelo apresentaram um bom resultado, quando comparadas aos dos dados experimentais simulados (pontos pretos). Obteve-se um R^2 de 94% com relação ao ajustado e o simulado. A Figura 30 mostra representação tridimensional da simulação realizada em função do espaço e do tempo.

Figura 30 – Representação da concentração de Acidez ao longo dos eixos x e y.



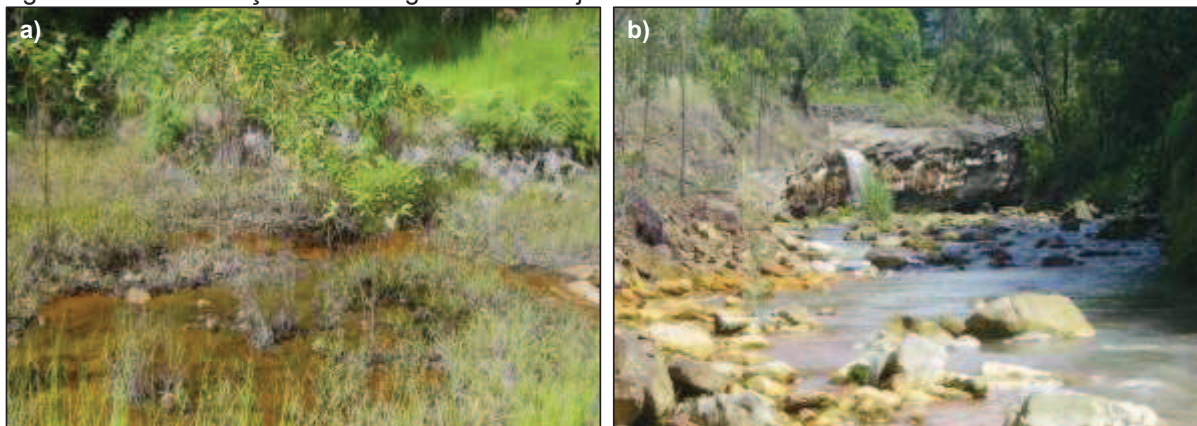
Fonte: Do autor (2014).

Através da figura 30, pode-se observar que, no tempo modelado para um ano, as concentrações ainda continuaram elevadas, com exceção trecho 11 (segundo pico), que possui alta vazão, influenciando a ressuspensão do material sedimentado.

Ferro

A simulação dos cenários de concentrações do Fe, mostrou um pico de concentração logo no primeiro trecho (trecho 1), onde o curso d'água recebe grande contribuição de poluentes de drenagens ácidas de uma mineração a céu aberto no município de Treviso (Figura 31). As concentrações de Fe neste primeiro trecho, apresentaram-se na faixa de 219,96 mg/L (22ª campanha) e 223,50 mg/L (24ª campanha).

Figura 31 – Contribuição de drenagens ácidas à jusante do rio Mãe Luzia.



Fonte: CPRM (2010).

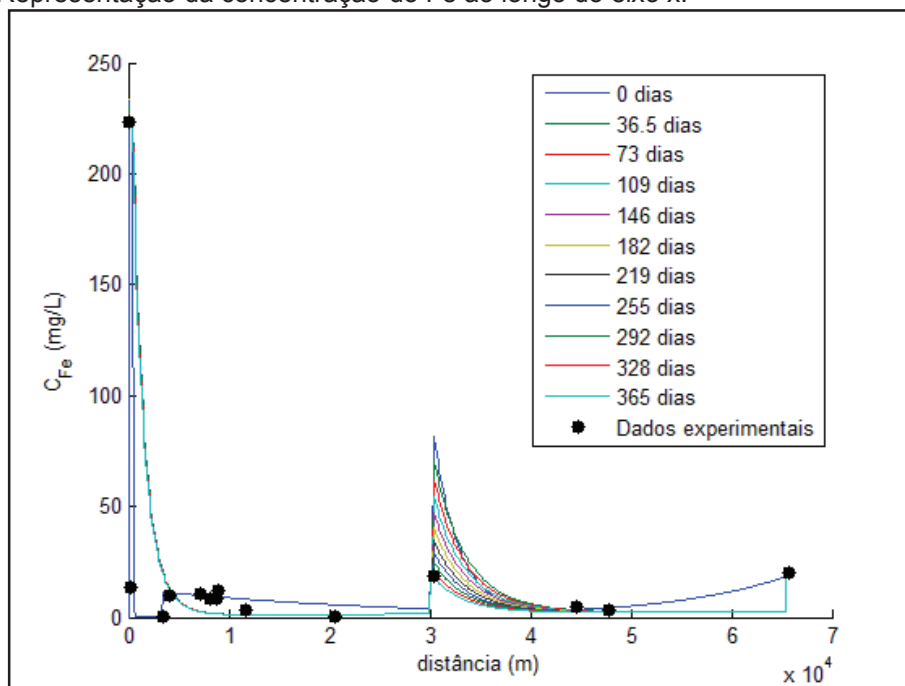
Logo após, no trecho 11, localizado em Nova Veneza, a uma distância de 30 km do trecho 1, foi identificado um segundo pico de concentrações de 83,40 mg/L para a 22ª campanha e 18,90 mg/L para a 24ª campanha. Este ponto de monitoramento está localizado próximo à confluência do rio Mãe Luzia com o rio.

Com relação ao primeiro trecho, as concentrações de Fe apresentaram um decréscimo significativo, devido à alta vazão encontrada neste trecho e provável diluição dos poluentes.

O terceiro pico de concentração observado compreende o trecho 14, situado a 66 km do primeiro trecho, no município de Maracajá. A concentração de Fe na 22ª campanha foi de 18,80 mg/L, e na 24ª campanha de 20,15 mg/L. Neste trecho, o rio Mãe Luzia está localizado a jusante da confluência com o rio Sangão e suas péssimas águas vindas de Criciúma e Forquilha.

O cenário simulado para o Fe pode ser observado através das figuras geradas para representar a curva de ajuste das condições iniciais do modelo e o comportamento no espaço e no tempo. A Figura 32 mostra a concentrações do Fe ao longo do eixo x.

Figura 32 - Representação da concentração do Fe ao longo do eixo x.



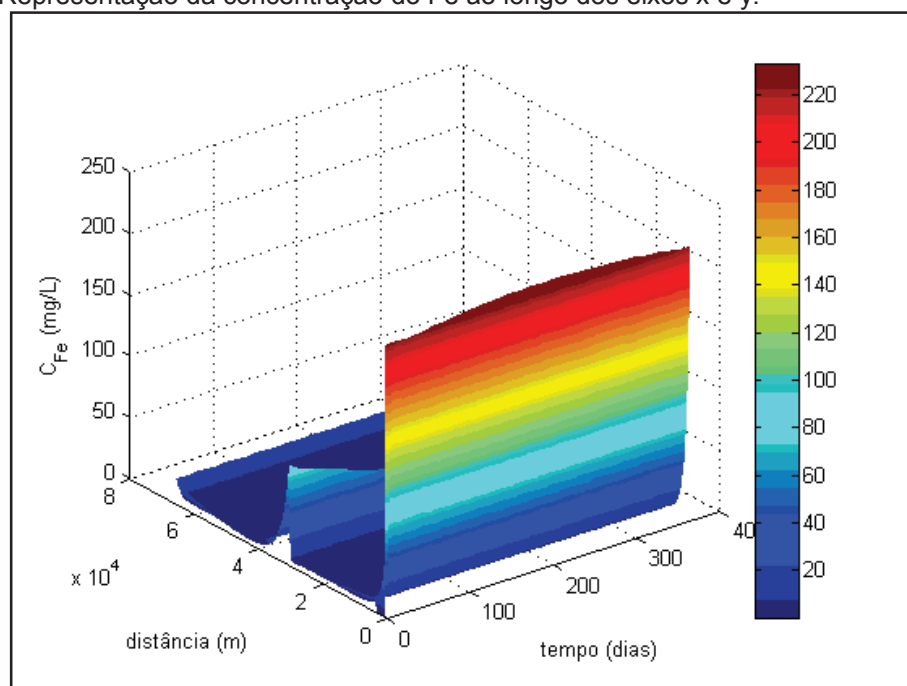
Fonte: Do autor (2014).

As curvas ajustadas nas condições iniciais apresentaram um ótimo ajuste comparado aos dados experimentais simulados, com um R^2 de 98%.

Este parâmetro expressa a evidência dos dados experimentais em se manter um patamar mínimo diferente de zero das concentrações, o que justifica a possível ressuspensão dos poluentes.

A Figura 33 mostra a representação tridimensional da simulação realizada para o Fe em função do espaço e do tempo.

Figura 33 - Representação da concentração do Fe ao longo dos eixos x e y.



Fonte: Do autor (2014).

Pode-se perceber uma redução gradativa dos picos de concentração no tempo modelado, com exceção do trecho 1, que possui uma grande carga de poluentes, e baixa vazão, ocasionando uma maior concentração de poluentes.

Manganês

O manganês apresentou em sua simulação, três picos de concentração. O primeiro pico, foi semelhante ao do Fe, logo no primeiro trecho (trecho 1), onde o curso d'água recebe grande contribuição de poluentes de drenagens ácidas de uma mineração a céu aberto, no município de Treviso. As concentrações de Mn neste primeiro trecho, apresentaram-se na faixa de 14,70 mg/L (22ª campanha) e 19,35 mg/L (24ª campanha).

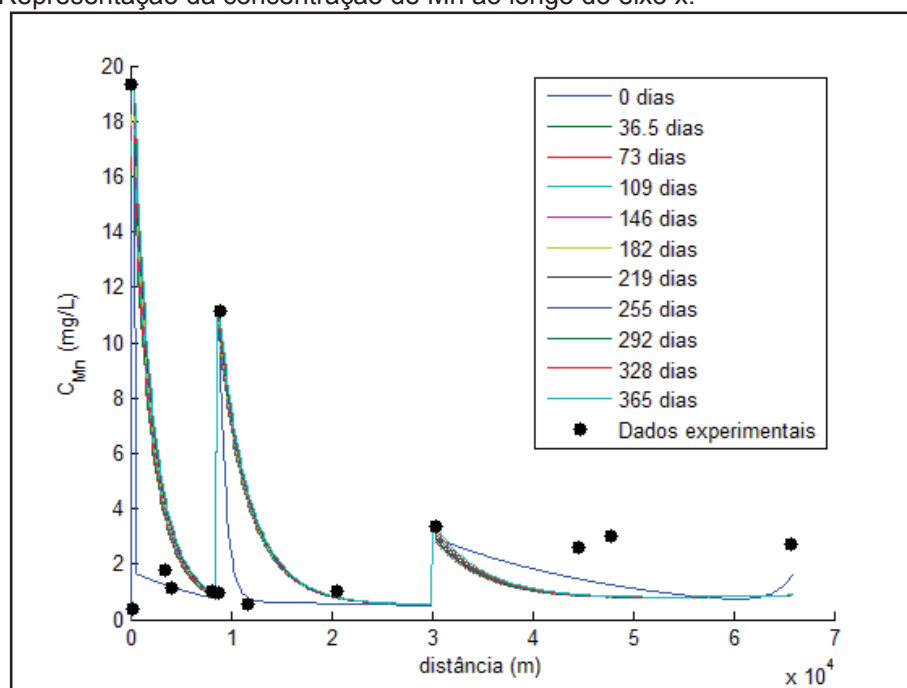
As concentrações elevadas que representam o segundo pico, são referentes ao trecho 8, ainda no município de Treviso, localizado a 9 km do trecho 1, onde o curso d'água recebe forte contribuição de poluentes, pelo fato de estar localizado à jusante de drenagens de uma mineração a céu aberto. As concentrações

de Mn neste pico, apresentaram-se na faixa de 9,92 e 11,15 mg/L, para a 22ª e 24ª campanha respectivamente.

Por fim, no trecho 11 em Nova Veneza, localizado a uma distância de 30 km do primeiro trecho, foi identificado um terceiro pico de concentrações na ordem de 2,93 mg/L (22ª campanha) e 3,38 mg/L (24ª campanha). Este ponto de monitoramento está localizado próximo à confluência do rio Mãe Luzia com o rio Fiorita. Com relação aos outros trechos, as concentrações de Mn apresentaram um decréscimo significativo, devido à alta vazão nesse ponto (8.960 L/s), que pode ser responsável direta pela diluição dos poluentes.

A simulação da concentração de Mn ao longo do eixo x (Figura 34) mostrou um bom ajuste comparando aos dados experimentais ajustados com dados experimentais simulados.

Figura 34 - Representação da concentração de Mn ao longo do eixo x.

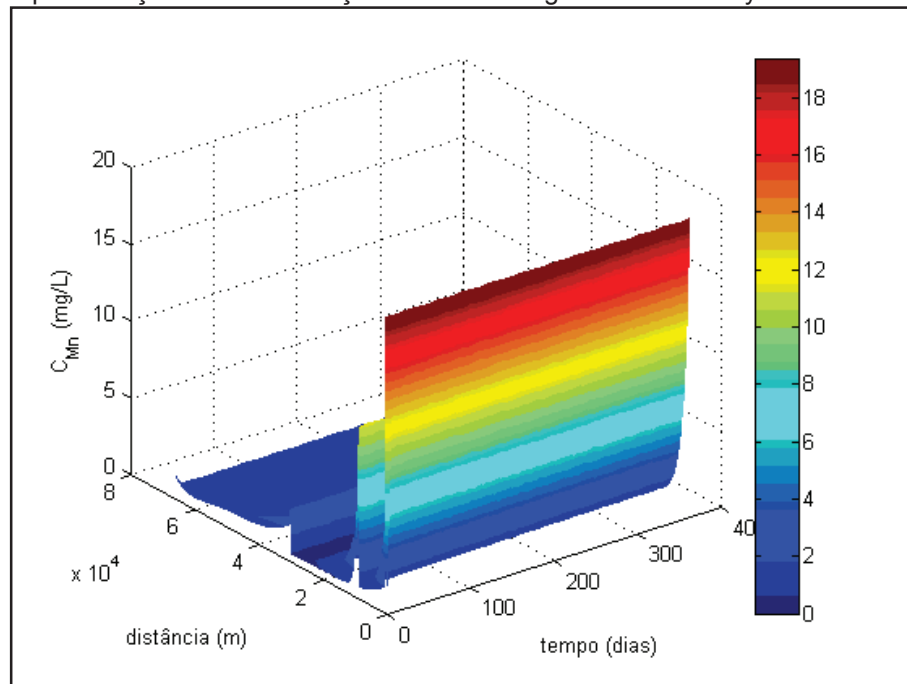


Fonte: Do autor (2014).

O ajuste das taxas de sedimentação e ressuspensão depois de 30000m resultaram em uma falta de concordância com os pontos antes de 30000m. Sem uma evidência experimental do motivo para tal discrepância, manteve-se o ajuste mostrado na Figura 34, o que ainda rendeu um R^2 de 95%.

A Figura 35 mostra a representação tridimensional da simulação realizada para o Mn em função do espaço e do tempo.

Figura 35 - Representação da concentração do Mn ao longo dos eixos x e y.



Fonte: Do autor (2014).

O Mn possui uma redução gradativa dos picos de concentração no tempo modelado, o que alimenta a hipótese de autodepuração do rio sem as cargas poluidoras.

Alumínio

O alumínio apresentou em sua simulação, quatro picos de concentração. O primeiro pico, foi semelhante ao do Fe e Mn, logo no primeiro trecho (trecho 1), onde o curso d'água recebe grande contribuição de poluentes de drenagens ácidas de uma mineração a céu aberto no município de Treviso. As concentrações de Al neste primeiro trecho, apresentaram-se na faixa de 102,40 mg/L (22ª campanha) e 93,60 mg/L (24ª campanha).

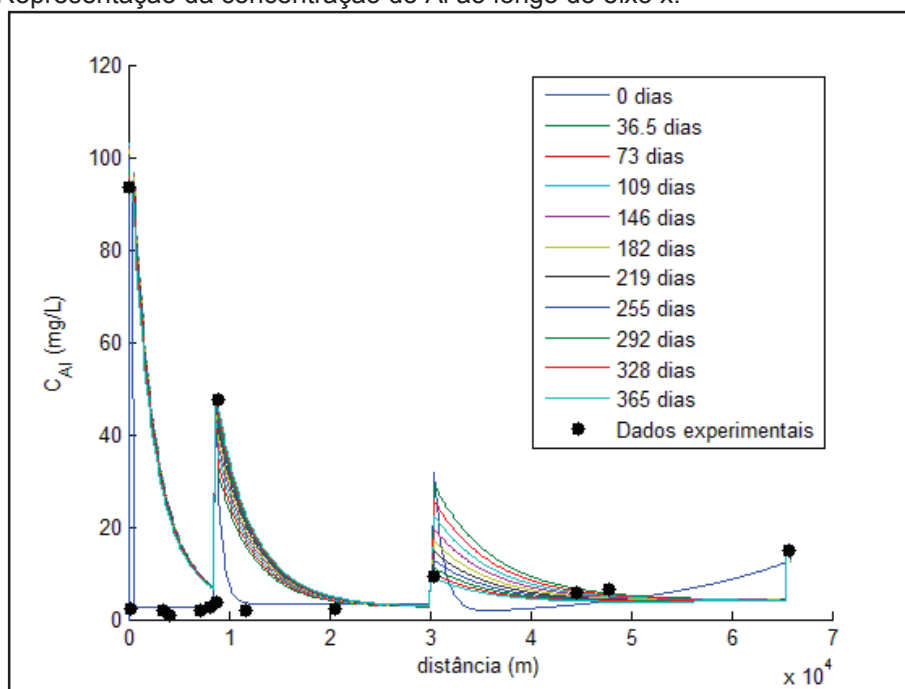
As concentrações elevadas que representam o segundo pico do Al, são referentes ao trecho 8, localizado a 9 km do trecho 1, onde o curso d'água recebe forte contribuição de poluentes, pelo fato de estar localizado à jusante de drenagens de uma mineração a céu aberto. As concentrações de Al neste pico, apresentaram-se na faixa de 29,97 e 47,50 mg/L, para a 22ª e 24ª campanha respectivamente.

O terceiro pico de concentrações observado no Al, foi no trecho 11, Veneza, localizado a uma distância de 30 km após o primeiro trecho, no município de Nova, com concentrações na ordem de 33,70 mg/L (22ª campanha) e 9,22 mg/L (24ª campanha). Este ponto de monitoramento está localizado próximo à confluência do rio Mãe Luzia com o rio Fiorita. O decréscimo na concentração de Al apresentada na 24ª campanha pode estar relacionado com a alta vazão encontrada neste trecho (8.960,8 L/s), contribuindo para a diluição dos poluentes.

O quarto e último pico observado, compreende o trecho 14, situado a 66 km do trecho 1, localizado no município de Maracajá. A concentração de Al na 22ª campanha foi de 12,50 mg/L, e na 24ª campanha de 14,80 mg/L. Neste trecho, o rio Mãe Luzia está localizado à jusante da confluência com o rio Sangão com água de péssima qualidade vindas de Criciúma e Forquilha.

A representação da simulação das concentrações de Al ao longo do eixo x (Figura 36) mostra um bom ajuste nas curvas de concentração, comparadas aos dados experimentais simulados. O R^2 para mostrar a veracidade desta informação foi de 96%.

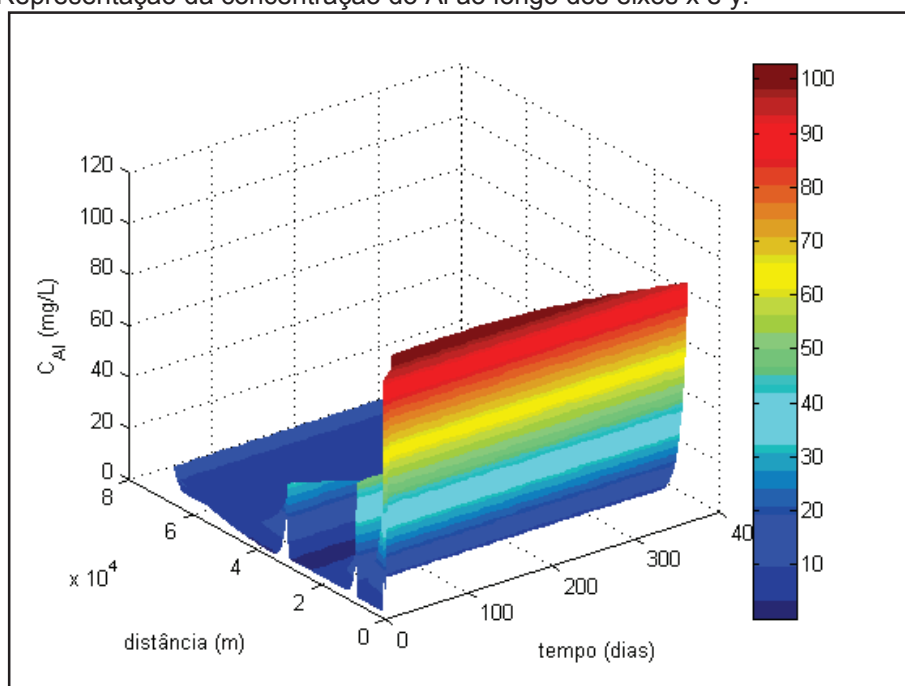
Figura 36 - Representação da concentração do Al ao longo do eixo x.



Fonte: Do autor (2014).

A Figura 37 mostra a representação tridimensional da simulação realizada para o Al.

Figura 37 - Representação da concentração do Al ao longo dos eixos x e y.



Fonte: Do autor (2014).

A Figura 37 mostra certa resistência do Al aos processos que intervêm no sistema, ao longo do tempo modelado. Com exceção trecho 11 (segundo pico), que possui redução gradativa em sua concentração em função do tempo.

Sulfato

A modelagem do SO_4 apresentou cinco picos de concentrações elevadas. O primeiro pico, foi semelhante ao do Al, Fe e Mn, logo no primeiro trecho (trecho 1), onde o curso d'água recebe grande contribuição de poluentes de drenagens ácidas de uma mineração a céu aberto no município de Treviso. As elevadas concentrações de SO_4 neste primeiro trecho, apresentaram-se na faixa de 1.598,66 mg/L (22ª campanha) e 1.819,02 mg/L (24ª campanha).

O segundo pico de concentração ocorreu no trecho 3, a uma distância de 3,5 km do primeiro trecho, localizado no município de Treviso. Nesse trecho o SO_4 apresentou concentrações muito elevadas, 2.135,58 mg/L na 22ª campanha e 2.531,00 mg/L na 24ª campanha. A justificativa para as elevadas concentrações neste

trecho é a contribuição pontual de um canal de desvio que drena efluente de uma mina a céu aberto como mostra a Figura 38.

Figura 38 – Contribuição pontual de efluentes de minas a céu aberto.



Fonte: CPRM (2010).

As concentrações do terceiro pico, ocorrem no trecho 8, localizado a 9 km do trecho 1, ainda no município de Treviso, onde o curso d'água recebe forte contribuição de poluentes, pelo fato de estar localizado à jusante de drenagens de uma mineração a céu aberto.

As concentrações de SO_4 neste pico, apresentaram-se na faixa de 29,97 e 47,50 mg/L, para a 22ª e 24ª campanha respectivamente.

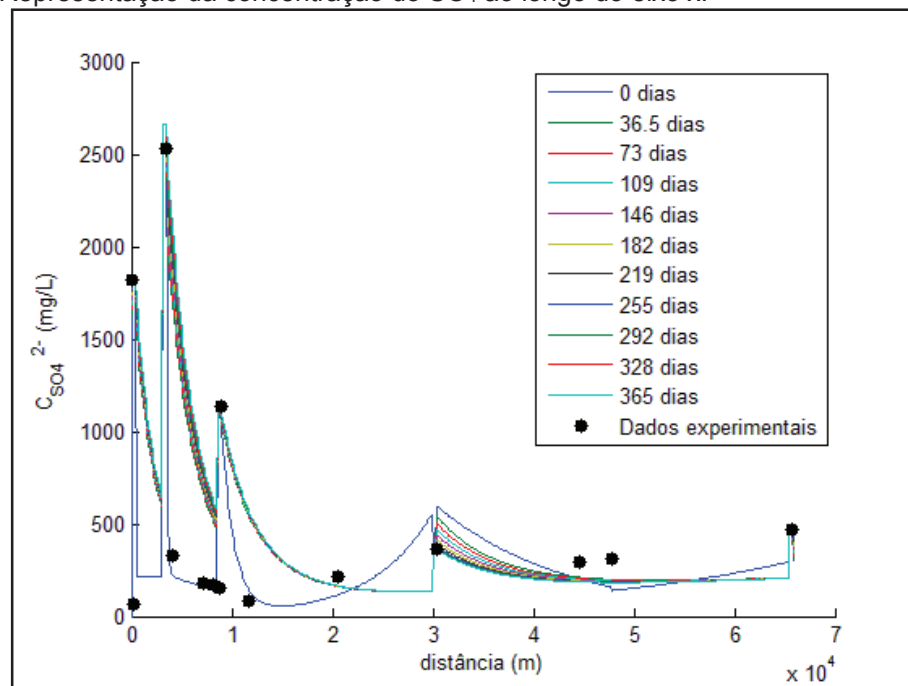
O quarto pico de concentrações observado no SO_4 , foi no trecho 11, localizado a uma distância de 30 km após o primeiro trecho, com concentrações na ordem de 595,86 mg/L (22ª campanha) e 365,28 mg/L (24ª campanha). Este ponto de monitoramento está localizado próximo à confluência do rio Mãe Luzia com o rio Fiorita. Neste trecho, o SO_4 apresenta uma redução significativa em suas concentrações, que pode estar relacionada com a alta vazão (8.960,8 L/s).

O último pico de concentrações observado para o SO_4 compreende o trecho 14, situado no município de Maracajá. A concentração de SO_4 na 22ª

campanha foi de 297,86 mg/L, e na 24ª campanha de 472,93 mg/L. Neste trecho, o rio Mãe Luzia entra em confluência com o rio Sangão que possui águas de péssima qualidade vindas de Criciúma e Forquilha.

A simulação de SO_4 ao longo do eixo x (Figura 39) mostra um ótimo ajuste nas curvas de concentração, comparadas aos dados experimentais simulados.

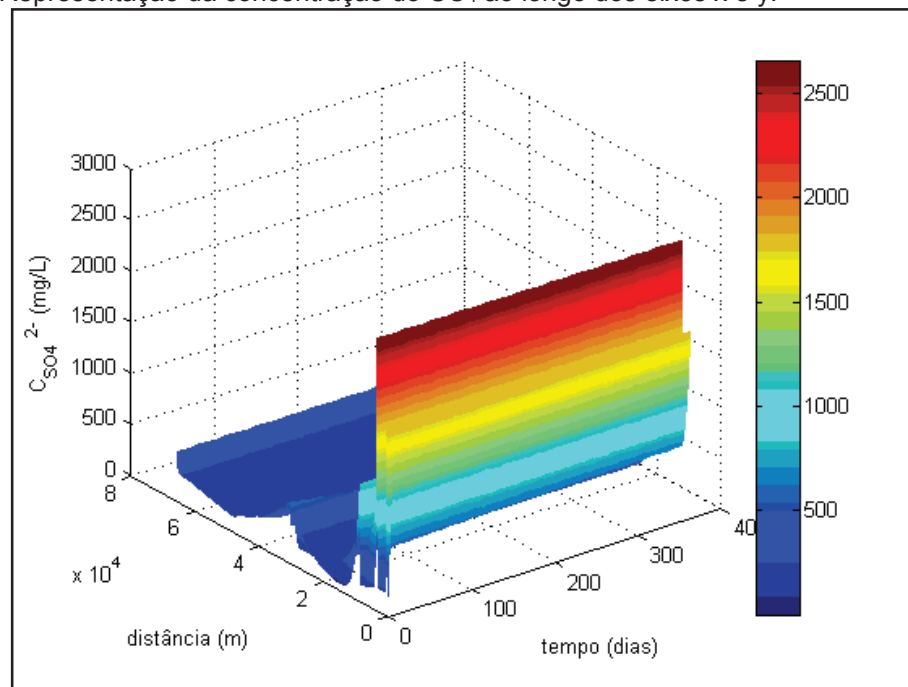
Figura 39 - Representação da concentração do SO_4 ao longo do eixo x.



Fonte: Do autor (2014).

O R^2 que expressa a efetividade da simulação, foi de 98%. A Figura 40 mostra a representação tridimensional da simulação realizada para o SO_4 .

Figura 40 - Representação da concentração do SO_4 ao longo dos eixos x e y.



Fonte: Do autor (2014).

O SO_4 expressa uma redução gradativa nas concentrações em função do tempo modelado, com exceção do trecho 1, que possui uma grande carga de poluentes, e baixa vazão, ocasionando uma maior concentração de poluentes.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A modelagem matemática da qualidade da água mostrou-se uma ótima ferramenta para avaliar o comportamento dos constituintes de um curso d'água ao longo do espaço e tempo. A simulação realizada para o rio Mãe Luzia (SC), possibilitou avaliar de forma clara a qualidade da água através dos parâmetros simulados.

A modelagem do rio Mãe Luzia mostrou que, devido aos altos fluxos apresentados nos diferentes trechos, altas taxas de consumo dos poluentes deveriam existir para que os dados experimentais já obtidos fossem previstos por simulação. Um patamar mínimo de concentrações não nulas foi obtido graças à atribuição de taxas de ressuspensão constantes.

Além de prever o comportamento futuro do rio Mãe Luzia, as duas ações tomadas para que o modelo gerasse dados experimentais, possibilitaram avaliar de a capacidade de autodepuração do rio. Tal evidência mostra que reduzir os pontos de despejos ou tratá-los poderia corrigir os efeitos da poluição em pouco tempo

A simulação do rio Mãe Luzia, apresentou-se como um importante instrumento de auxílio no gerenciamento dos recursos hídricos impactados por atividades carboníferas, pois indica quais os pontos de maior degradação, onde devem ser realizadas medidas de controle e minimização de impactos, e, é de extrema importância na elaboração de estudos ambientais, uma vez que prevê o comportamento atual e futuro do rio para diferentes cenários.

Este trabalho permite a continuidade e ampliação de outras pesquisas. Recomenda-se, investigar o motivo real *in loco* da alta taxa de consumo dos poluentes e também de ressuspensão. Sugere-se ainda, trabalhar com as espécies químicas de forma mais específica, diferenciando seus íons, o que possibilitaria um importante estudo cinético, bem como, efetuar campanhas de análise do sedimento de fundo do rio, para permitir a geração de condições de contorno para a criação de um modelo bi ou tridimensional;

7. REFERÊNCIAS

AGUIAR NETTO, Antenor Oliveira de Aguiar. Águas do Rio São Francisco: Recursos hídricos: mundo e Brasil. CNPQ. São Cristóvão, 2007.

ALEXANDRE, Nadja Zim. **Análise integrada da qualidade das águas da Bacia do Rio Araranguá (SC)**. 2000. 297p. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

ALEXANDRE, Nadja Zim; KREBS, Antônio Silvio Jornada. – **Qualidade das Águas Superficiais do Município de Criciúma, SC. Relatório Final**. PROGESC –Programa de Informações Básicas para a Gestão Territorial de Santa Catarina (Série Recursos Hídricos, v. 6) CPRM, 1995, Porto Alegre, RS.BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª ed.Trad. M.A.L. Recio e L.C.M Carrera. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BAIRD, C. Química Ambiental. 2ª ed. Trad. M.A.L. Recio e L.C.M Carrera. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BRASIL – POLÍTICA NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS – Lei N° 9.433 de 8 de Janeiro de 1997.

BRASIL – RESOLUÇÃO CONAMA N° 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005.

BRASIL. Justiça Federal. 1ª Vara Federal de Criciúma, SC. Processo nº 2000.72.04.002543-9. Autor: Ministério Público Federal. Réu: Nova Próspera Mineração S.A. e outros. Recuperação dos passivos ambientais decorrentes da mineração de carvão no sul do Estado de Santa Catarina. **Quarto relatório de monitoramento dos indicadores ambientais**. Criciúma, set. 2010. 318 p.

BRASIL. Justiça Federal. 1ª Vara Federal de Criciúma, SC. Processo nº 2000.72.04.002543-9. Autor: Ministério Público Federal. Réu: Nova Próspera Mineração S.A. e outros. Recuperação dos passivos ambientais decorrentes da mineração de carvão no sul do Estado de Santa Catarina. **Quinto relatório de monitoramento dos indicadores ambientais**. Criciúma, set. 2010. 318 p.

BELOLLI, Mário; QUADROS, Joice; GUIDI, Ayser. **História do Carvão de Santa Catarina**. Criciúma: Imprensa Oficial do Estado de Santa Catarina, 2002. 300 p.

BENASSI, S. F.; **Estudo das Variáveis Limnologias e do Processo de Autodepuração na Descontinuidade Serial do Ribeirão Bonito (SP)**. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. 120p. 2002

BITAR, O. Y. **Avaliação da recuperação de áreas degradadas para mineração Região Metropolitana de São Paulo**. São Paulo, 1997.

CAMPANER, Veridiana Polvani; LUIZ-SILVA, Wanilson. Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p.1-15, dez. 2008.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL (CETEM/MCT). **Projeto conceitual para recuperação ambiental da Bacia carbonífera sul catarinense**. v. 1. Criciúma, 2001.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Variáveis de qualidade das águas**. Ago. 2009. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp>> Acessado em ago e set de 2009.

CONSTANTINIDES, A.; MOSTOUFI, Navid. **Numerical methods for chemical engineers with MATLAB applications**. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall PTR, c1999. 559 p.

CPRM – Serviço Geológico do Brasil. **Manual Medição in loco: Temperatura, pH, Condutividade Elétrica e Oxigênio Dissolvido**. Belo Horizonte, 2009. 51 p. Temperatura, pH, Condutividade Elétrica e Oxigênio Dissolvido

CHRISTOFOLETTI, A. **Modelagem de sistemas ambientais: Sistemas e Modelos**. 1. Rio de Janeiro: Edgard Blucher Ltda, 1999.

_____. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução nº357, de 17 de março de 2005**.

DAVIES S. H. R. and MORGAN J. J. **Manganese (II) oxidation kinetics on metal oxide surfaces**. *J. Colloid Interfac. Sci.* **129**, 1989, (63–77p).

DIEM D. and STUMM W. **Is dissolved Mn²⁺ being oxidized by O₂ in absence of Mn-bacteria or surface catalysts**. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 1984, (1571–1573p).

FIORUCCI, Antonio Rogério; BENEDETTI FILHO, Edemar. A importância do Oxigênio Dissolvido em Ecossistemas Aquáticos. **Química Nova na Escola**, Rio de Janeiro, n. 22, p.1-7, nov. 2005.

FISHER, E. G. Determinação do grau de contaminação do Ribeirão do Feijão através de levantamento de dados e Modelo matemático de qualidade da água. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

FRAGOSO JÚNIOR, Carlos Ruberto; FERREIRA, Tiago Finkler; MARQUES, David da Motta. **Modelagem Ecológica em Ecossistemas Aquáticos**. São Paulo: Oficina de Textos, 2009. 295 p

GONÇALVES, José Manoel Ferreira. **Modelagem da Qualidade do Ar: Revisão de Modelos e Proposta para a Consideração da Movimentação de Fontes Móveis**. 2003. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)- Escola Federal de Engenharia de Itajubá, Itajubá, 2003.

GOMES, Cleber José Baldoni et al. **Projeto de recuperação ambiental da bacia carbonífera de Santa Catarina**. 2008. 300 p. In: SOARES, Paulo Sérgio Moreira;

IPH. 1978. **Estudo da mineração do carvão sobre os recursos hídricos da Bacia Carbonífera de SC**. Projeto prevenção e controle da poluição no sul do estado de SC. Acordo 04/77. Governo de Est. SC/SUDESUL/ FATMA/SEM, 170p.

IWA Task Group on River Water Quality Modelling, **River water quality model** nº 1. In: International Water Association, Scientific and Technical Report No. 12. IWA, Publishing, 2001, 31p.

JOHNSON K. S., COALE K. H., BERELSON W. M., and Gordon R. M. **On the formation of the manganese maximum in the oxygen minimum**. Geochim. Cosmochim. Acta **60**, 1996, 1291–1299.

JORSENGEN, S.S., 1977. **Guia analítico; metodologia utilizada para análises químicas de rotina**, Piracicaba, CENA, 23p.

MACHADO, P. A. L., **Recursos Hídricos: direito brasileiro e internacional**. São Paulo: Malheiros, 2002.

MORGAN J. J. **Chemical equilibria and kinetic properties of manganese in natural waters**. In **Principles and Applications of Water Chemistry** (ed. S. D. Faust and J. V. Hunter), pp. 561–624, Wiley USA, 1967.

MORGAN J. J. **Manganese in natural waters and earth's crust: Its availability to organisms**. In **Metal Ions in Biological Systems** (ed. A. Sigel and H. Sigel), Vol. 37pp. 1–34, Marcel Dekker USA, 2000.

NASCIMENTO, Luciana Vaz do. **Características dos principais parâmetros para a determinação da qualidade da água**. Serviço Geológico do Brasil (CPRM /SUREG/BH). Salvador, SD. 8p.

PERPETUO, Elen Aquino. **Parâmetros de caracterização da qualidade das águas e efluentes industriais**. Disponível em: <<http://www.cepema.usp.br/wp-content/uploads/2011/06/8.pdf>>. Acesso em: 12 set. 2014.

RITCHIE, A. I. M. The waste-rock environment. In: JAMBOR J. L.; BLOWES, D. W. (Eds.). **Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes**. Nepean, ON: Mineralogical Association of Canada, 1994. V.22, p.131-161.

ROSMAN, P. C. C., MASCARENHAS, F. C. B., MIGUEZ, M. G. *et al.* **Subsídios para Modelagem de Sistemas Estuarinos**. In: **Métodos Numéricos em Recursos**

Hídricos3, 1 ed., capítulo 3. Rio de Janeiro, Brasil, Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 1997.

SANTOS, Maria Dionísia Costa dos; POSSA, Mario Valente. **Carvão Brasileiro: tecnologia e meio ambiente**. Rio de Janeiro, RJ: CETEM/MCT

SINDICATO DA INDÚSTRIA DA EXTRAÇÃO DE CARVÃO DO ESTADO DE SANTA CATARINA (SIECESC). **Histórico do Carvão em SC**. Os ciclos do carvão na região carbonífera de Santa Catarina. Disponível em <http://www.siecesc.com.br/>. Acesso em Agosto de 2014.

SINDICATO DA INDÚSTRIA DA EXTRAÇÃO DE CARVÃO DO ESTADO DE SANTA CATARINA (SIECESC). Proposta de indicadores ambientais e plano de monitoramento para áreas degradadas pela mineração de carvão no Estado de Santa Catarina. Criciúma, SC, 2006. 62 p.

SCHNOOR, Jerald. L. **Environmental Modeling**: fate and transport of pollutants in water, air, and soil. New York: J. Wiley, c1996. 682p.

STUMM, Werner **Aquatic chemical kinetics**: reaction rates of processes in natural waters. Switzerland: Wiley Interscience, c1990. 551p.

STUMM W. and MORGAN J. J. **Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters**. Wiley, 1996.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**, 2ed. vol.nº1. Belo Horizonte, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1996..

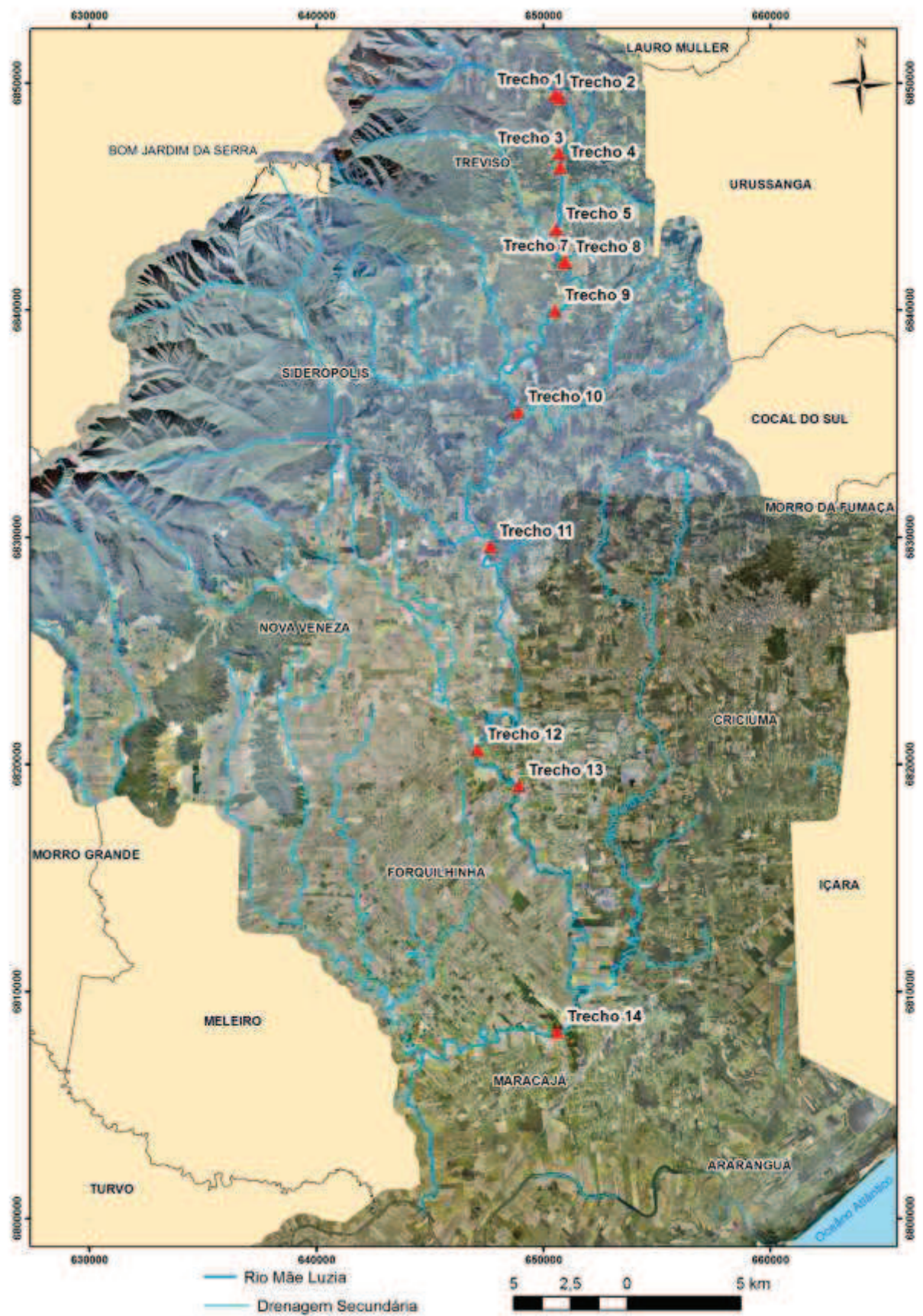
VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias - Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**, 3ed., vol.nº1. Belo Horizonte, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 2005.

ZILL, Dennis G.; CULLEN, Michael R..**Matemática Avançada para Engenharia: Equações diferenciais parciais, métodos de Fourier e variáveis complexas**..3. ed. São Paulo: Bookman, 2010.

WILSON D. E. **Surface and complexation effects on the rate of Mn(II) oxidation in natural waters**. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1980,(1311 to –1317p.)

APÊNDICES

APÊNDICE A – Mapa de localização da área de estudo



APÊNDICE B – Informações sobre o software MATLAB

```

%-----%
% Solução de Equações Diferenciais Parciais pelo Método de Diferenças
% Finitas
%-----%

clear % Limpa as variáveis presentes no Workspace
clc % Limpa os comandos presentes no Command Window

%Dados de entrada
t = 365; % Tempo modelado (dias)
L = 66000; % Extensão monitorada do rio (m)

% Taxas de ressuspensão
krFe = 25; % mg*L^-1*dia^-1
krMn = 5; % mg*L^-1*dia^-1
krAl = 20; % mg*L^-1*dia^-1
krSO4 = 1000; % mg*L^-1*dia^-1
krH = 25; % mg*L^-1*dia^-1%

% Velocidades de sedimentação
VsFe = 10; % m/dia
VsMn = 6; % m/dia
VsAl = 5; % m/dia
VsSO4 = 5; % m/dia
VsH = 3; % m/dia

% Criação da malha computacional (x)
nx = 500; % Divide o comprimento em nx pontos
deltax = L/nx;
x = linspace(0,L,nx);

% Q (m^3/dia)
for i=1:nx
    p1 = 0.3101;
    p2 = 730.5;
    Q(i) = (p1*x(i)+ p2)*86.400; % (m^3/dia)
end

% Área (m^2)
for i=1:nx
    p1 = 0.0005816;
    p2 = 1.923;
    A(i) = p1*x(i)+ p2; % (m^2)
end

% Profundidade (H) (m)
for i=1:nx
    p1 = 1.293e-05;
    p2 = 0.2886;
    H(i) = p1*x(i)+ p2; % (m)
end

% Velocidade média
u = Q./A; % m/dia

% Dispersão longitudinal (Júnior, Ferreira e Marques (2009))
Ex(i) = 5.93*u(i).*H(i);

```

```

% Criação da malha computacional (t)
deltat = 1/20*deltax^2/max(Ex); % Critério de Estabilidade
nt = fix(t/deltat);
t = linspace(0,t,nt);

%-----%
% Condições iniciais do modelo - Ajustes das curvas exponenciais no Ci
% test
%-----%

%Fe (mg/L)
for i=1:nx
    if i>=1 && i<=3
        CFe(i,:) = 0;
    elseif i>3 && i<=fix(3525.53/deltax)
        a = 220;
        b = -0.008422;
        CFe(i,:) = a*exp(b*x(i)); % mg/L
    elseif i>fix(3525.53/deltax) && i<=fix(30359.60/deltax)
        a = 13.3;
        b = -4.14e-05;
        CFe(i,:) = a*exp(b*x(i)); % mg/L
    else
        a = 1.253e+07;
        b = -0.000393;
        c = 0.07819;
        d = 8.348e-05;
        CFe(i,:) = a*exp(b*x(i)) + c*exp(d*x(i)); % mg/L
    end
end

%Mn (mg/L)
for i=1:nx
    if i>=1 && i<=3
        CMn(i,:) = 0;
    elseif i>3 && i<=fix(8919.11/deltax)
        a = 12.93;
        b = -0.1413;
        c = 1.77;
        d = -0.0001003;
        CMn(i,:) = a*exp(b*x(i)) + c*exp(d*x(i)); % mg/L
    elseif i>fix(8919.11/deltax) && i<=fix(30359.60/deltax)
        a = 5.56e+06;
        b = -0.001492;
        c = 0.7484;
        d = -1.328e-05;
        CMn(i,:) = a*exp(b*x(i)) + c*exp(d*x(i)); % mg/L
    else
        a = 12.93;
        b = -4.878e-05;
        c = 1.598e-15;
        d = 0.0005183;
        CMn(i,:) = a*exp(b*x(i)) + c*exp(d*x(i)); %mg/L
    end
end

%Al (mg/L)
for i=1:nx
    if i>=1 && i<=3

```

```

        CA1(i,:) = 0;
elseif i>3 && i<=fix(8919.11/deltax)
    a = 99.65;
    b = -0.0181;
    c = 2.751;
    d = 7.005e-07;
    CA1(i,:) = a*exp(b*x(i)) + c*exp(d*x(i)); % mg/L
elseif i>fix(8919.11/deltax) && i<=fix(30359.60/deltax)
    a = 4.833e+07;
    b = -0.001616;
    c = 3.42;
    d = -2.194e-06;
    CA1(i,:) = a*exp(b*x(i)) + c*exp(d*x(i)); % mg/L
else
    a = 8.368e+14;
    b = -0.001017;
    c = 0.1786;
    d = 6.471e-05;
    CA1(i,:) = a*exp(b*x(i)) + c*exp(d*x(i)); % mg/L
end
end

%Sulfato (mg/L)
for i=1:nx
    if i>=1 && i<=3
        CSO4(i,:) = 0;
    elseif i>3 && i<=fix(204.95/deltax)
        a = 1599;
        b = -0.009869;
        CSO4(i,:) = a*exp(b*x(i)); % mg/L
    elseif i>fix(204.95/deltax) && i<=fix(3525.53/deltax)
        CSO4(i,:) = 211.50; % mg/L
    elseif i>fix(3525.53/deltax) && i<=fix(8919.11/deltax)
        a = 2.429e+18;
        b = -0.009865;
        c = 309.1;
        d = -8.959e-05;
        CSO4(i,:) = a*exp(b*x(i)) + c*exp(d*x(i)); % mg/L
    elseif i>fix(8919.11/deltax) && i<=fix(30359.60/deltax)
        a = 1.111e+06;
        b = -0.0007806;
        c = 3.863;
        d = 0.000166;
        CSO4(i,:) = a*exp(b*x(i)) + c*exp(d*x(i)); % mg/L
    elseif i>fix(30359.60/deltax) && i<=fix(47750.51/deltax)
        a = 6003;
        b = -7.603e-05;
        CSO4(i,:) = a*exp(b*x(i)); % mg/L
    else
        a = 18.32;
        b = 4.246e-05;
        CSO4(i,:) = a*exp(b*x(i)); % mg/L
    end
end

%Acidez (mg/L)
for i=1:nx
    if i>=1 && i<=3
        CH(i,:) = 0;
    elseif i>3 && i<=fix(8919.11/deltax)
        a = 249.9;

```

```

        b = -0.004749;
        c = 34.63;
        d = -3.402e-05;
        CH(i,:) = a*exp(b*x(i)) + c*exp(d*x(i)); % mg/L
    elseif i>fix(8919.11/deltax) && i<=fix(30359.60/deltax)
        a = 3.843e+06;
        b = -0.001024;
        c = 0.1391;
        d = 0.00026119;
        CH(i,:) = a*exp(b*x(i)) + c*exp(d*x(i)); % mg/L
    elseif i>fix(30359.60/deltax) && i<=fix(47750.51/deltax)
        a = 1.325e+04;
        b = -0.0001158;
        CH(i,:) = a*exp(b*x(i)); % mg/L
    else
        a = 3.077;
        b = 5.817e-05;
        CH(i,:) = a*exp(b*x(i)); % mg/L
    end
end

% Barra de progresso
wb = waitbar(0,'Please wait...','WindowStyle','modal');
frames = java.awt.Frame.getFrames();
frames(end).setAlwaysOnTop(1);

%-----%
% Solução do sistema de equações diferenciais parciais
%-----%
for n = 1:nt
    CFe(1,n) = (4*CFe(2,n)-CFe(3,n))/3; % Condição de Contorno do tipo
    Neumann
    CFe(nx,n) = (4*CFe(nx-1,n)-CFe(nx-2,n))/3; % Condição de Contorno do
    tipo Neumann

    CMn(1,n) = (4*CMn(2,n)-CMn(3,n))/3; % Condição de Contorno do tipo
    Neumann
    CMn(nx,n) = (4*CMn(nx-1,n)-CMn(nx-2,n))/3; % Condição de Contorno do
    tipo Neumann

    CAL(1,n) = (4*CAL(2,n)-CAL(3,n))/3; % Condição de Contorno do tipo
    Neumann
    CAL(nx,n) = (4*CAL(nx-1,n)-CAL(nx-2,n))/3; % Condição de Contorno do
    tipo Neumann

    CSO4(1,n) = (4*CSO4(2,n)-CSO4(3,n))/3; % Condição de Contorno do tipo
    Neumann
    CSO4(nx,n) = (4*CSO4(nx-1,n)-CSO4(nx-2,n))/3; % Condição de Contorno do
    tipo Neumann

    CH(1,n) = (4*CH(2,n)-CH(3,n))/3; % Condição de Contorno do tipo Neumann
    CH(nx,n) = (4*CH(nx-1,n)-CH(nx-2,n))/3; % Condição de Contorno do tipo
    Neumann

%-----%
% Condições iniciais do modelo - Equações exponenciais da 22a
% Campanha(2010) obtidas no Curve Fitting
%-----%

```

```

% Descargas de Fe
CFe(2:4,:) = -3.5509e-4*t(n)^2+1.3767e-1*t(n)+2.1996e2; % mg/L
CFe(fix(30359.60/deltax)-1:fix(30359.60/deltax)+1,:) = 2.6852e-
4*t(n)^2-2.7583e-1*t(n)+8.3400e1; % mg/L
CFe(fix(65671.10/deltax)-1:fix(65671.10/deltax)+1,:) = -1.0802e-
5*t(n)^2+7.6389e-3*t(n)+1.8800e1; % mg/L

% Descargas de Mn
CMn(2:4,:) = -2.4306e-5*t(n)^2+2.1667e-2*t(n)+1.4700e1; % mg/L
CMn(fix(8919.11/deltax)-1:fix(8919.11/deltax)+1,:) = 3.7222e-
3*t(n)+9.8833; % mg/L
CMn(fix(30359.6/deltax)-1:fix(30359.6/deltax)+1,:) = 8.2562e-6*t(n)^2-
1.7222e-3*t(n)+2.9300; % mg/L

% Descargas de Al
CAl(2:4,:) = -1.1420e-4*t(n)^2+1.6667e-2*t(n)+1.0240e2; % mg/L
CAl(fix(8919.11/deltax)-1:fix(8919.11/deltax)+1,:) = -5.2971e-
5*t(n)^2+6.7764e-2*t(n)+2.9970e1; % mg/L
CAl(fix(30359.6/deltax)-1:fix(30359.6/deltax)+1,:) = 1.2330e-4*t(n)^2-
1.1239e-1*t(n)+3.3700e1; % mg/L
CAl(fix(65671.10/deltax)-1:fix(65671.10/deltax)+1,:) = 2.0833e-
5*t(n)^2-1.1111e-3*t(n)+1.2500e1; % mg/L

% Descargas de Sulfato
CSO4(2:4,:) = -8.1983e-4*t(n)^2+9.0725e-1*t(n)+1.5987e3; % mg/L
CSO4(fix(3525.53/deltax)-1:fix(3525.53/deltax)+1,:) =
1.5996*t(n)+2.0754e3; % mg/L
CSO4(fix(8919.11/deltax)-1:fix(8919.11/deltax)+1,:) = -1.8407e-
4*t(n)^2+2.6154e-1*t(n)+1.0694e3; % mg/L
CSO4(fix(30359.6/deltax)-1:fix(30359.6/deltax)+1,:) = 1.9069e-3*t(n)^2-
1.3270*t(n)+5.9586e2; % mg/L
CSO4(fix(65671.10/deltax)-1:fix(65671.10/deltax)+1,:) = 5.0494e-
1*t(n)+2.9562e2; % mg/L

% Descargas de Acidez
CH(fix(8919.11/deltax)-1:fix(8919.11/deltax)+1,:) = 1.9186e-4*t(n)^2-
1.8193e-1*t(n)+4.1620e2; % mg/L
CH(fix(30359.6/deltax)-1:fix(30359.6/deltax)+1,:) = 1.3231e-3*t(n)^2-
1.2190*t(n)+3.9440e2; % mg/L
CH(fix(65671.10/deltax)-1:fix(65671.10/deltax)+1,:) = 1.4843e-
1*t(n)+1.4517e2; % mg/L
for i = 2:nx-1

% Termos fonte de consumo dos poluentes
SFe = - VsFe/H(i)*CFe(i,n) + krFe;
SMn = - VsMn/H(i)*CMn(i,n) + krMn;
SAl = - VsAl/H(i)*CAl(i,n) + krAl;
SSO4 = - VsSO4/H(i)*CSO4(i,n) + krSO4;
SH = - VsH/H(i)*CH(i,n) + krH;

% Transporte de poluentes - Advecção Dispersão
CFe(i,n+1) = -u(i)*deltat/deltax*(CFe(i,n)-CFe(i-1,n)) +
Ex(i)*deltat/deltax^2*(CFe(i+1,n)-2*CFe(i,n)+CFe(i-1,n)) + deltat*SFe +
CFe(i,n);
CMn(i,n+1) = -u(i)*deltat/deltax*(CMn(i,n)-CMn(i-1,n)) +
Ex(i)*deltat/deltax^2*(CMn(i+1,n)-2*CMn(i,n)+CMn(i-1,n)) + deltat*SMn +
CMn(i,n);

```

```

        CAL(i,n+1) = -u(i)*deltat/deltax*(CAL(i,n)-CAL(i-1,n)) +
Ex(i)*deltat/deltax^2*(CAL(i+1,n)-2*CAL(i,n)+CAL(i-1,n)) + deltat*SAL +
CAL(i,n);
        CSO4(i,n+1) = -u(i)*deltat/deltax*(CSO4(i,n)-CSO4(i-1,n)) +
Ex(i)*deltat/deltax^2*(CSO4(i+1,n)-2*CSO4(i,n)+CSO4(i-1,n)) + deltat*SSO4 +
CSO4(i,n);
        CH(i,n+1) = -u(i)*deltat/deltax*(CH(i,n)-CH(i-1,n)) +
Ex(i)*deltat/deltax^2*(CH(i+1,n)-2*CH(i,n)+CH(i-1,n)) + deltat*SH +
CH(i,n);
    end
    %-----%
    % Calibração e validação do modelo com dados experimentais da 24ª Campanha
    % (2011)
    %-----%
    % Descargas de Fe
    CFe(2:4,:) = -3.5509e-4*t(n)^2+1.3767e-1*t(n)+2.1996e2; % mg/L
    CFe(fix(30359.60/deltax)-1:fix(30359.60/deltax)+1,:) = 2.6852e-
4*t(n)^2-2.7583e-1*t(n)+8.3400e1; % mg/L
    CFe(fix(65671.10/deltax)-1:fix(65671.10/deltax)+1,:) = -1.0802e-
5*t(n)^2+7.6389e-3*t(n)+1.8800e1; % mg/L

    % Descargas de Mn
    CMn(2:4,:) = -2.4306e-5*t(n)^2+2.1667e-2*t(n)+1.4700e1; % mg/L
    CMn(fix(8919.11/deltax)-1:fix(8919.11/deltax)+1,:) = 3.7222e-
3*t(n)+9.8833; % mg/L
    CMn(fix(30359.6/deltax)-1:fix(30359.6/deltax)+1,:) = 8.2562e-6*t(n)^2-
1.7222e-3*t(n)+2.9300; % mg/L

    % Descargas de Al
    CAL(2:4,:) = -1.1420e-4*t(n)^2+1.6667e-2*t(n)+1.0240e2; % mg/L
    CAL(fix(8919.11/deltax)-1:fix(8919.11/deltax)+1,:) = -5.2971e-
5*t(n)^2+6.7764e-2*t(n)+2.9970e1; % mg/L
    CAL(fix(30359.6/deltax)-1:fix(30359.6/deltax)+1,:) = 1.2330e-4*t(n)^2-
1.1239e-1*t(n)+3.3700e1; % mg/L
    CAL(fix(65671.10/deltax)-1:fix(65671.10/deltax)+1,:) = 2.0833e-
5*t(n)^2-1.1111e-3*t(n)+1.2500e1; % mg/L

    % Descargas de Sulfato
    CSO4(2:4,:) = -8.1983e-4*t(n)^2+9.0725e-1*t(n)+1.5987e3; % mg/L
    CSO4(fix(3525.53/deltax)-1:fix(3525.53/deltax)+1,:) =
1.5996*t(n)+2.0754e3; % mg/L
    CSO4(fix(8919.11/deltax)-1:fix(8919.11/deltax)+1,:) = -1.8407e-
4*t(n)^2+2.6154e-1*t(n)+1.0694e3; % mg/L
    CSO4(fix(30359.6/deltax)-1:fix(30359.6/deltax)+1,:) = 1.9069e-3*t(n)^2-
1.3270*t(n)+5.9586e2; % mg/L
    CSO4(fix(65671.10/deltax)-1:fix(65671.10/deltax)+1,:) = 5.0494e-
1*t(n)+2.9562e2; % mg/L

    % Descargas de Acidez
    CH(fix(8919.11/deltax)-1:fix(8919.11/deltax)+1,:) = 1.9186e-4*t(n)^2-
1.8193e-1*t(n)+4.1620e2; % mg/L
    CH(fix(30359.6/deltax)-1:fix(30359.6/deltax)+1,:) = 1.3231e-3*t(n)^2-
1.2190*t(n)+3.9440e2; % mg/L
    CH(fix(65671.10/deltax)-1:fix(65671.10/deltax)+1,:) = 1.4843e-
1*t(n)+1.4517e2; % mg/L

    waitbar(n/nt)
end
close(wb)

```

```

% Dados experimentais para o Fe
xp = [0
      204.95
      3525.53
      4089.89
      7173.64
      8080.65
      8851.13
      8919.11
      11643.81
      20495.67
      30359.60
      44645.10
      47750.51
      65671.10]; %Distância entre os trechos

CFep = [223.50
        13.55
        0.18
        10.15
        10.65
        8.40
        8.10
        12.00
        2.94
        0.67
        18.90
        4.50
        2.99
        20.15]; %Concentração (mg/L) nos trechos
figure % Gráfico de Fe (mg/L) x Tempo (dias) x Distância (m)
surf(t(1:fix(nt/50):nt),x,CFe(:,1:fix(nt/50):nt),'FaceColor','interp','Edge
Color','none','FaceLighting','phong')
xlabel('tempo (dias)')
ylabel('distância (m)')
zlabel('C_F_e (mg/L)')
colorbar

figure
hold on
plot(x,CFe(:,1:fix(nt/10):nt))
scatter(xp,CFep,'filled','k')
hold off
xlabel('distância (m)')
ylabel('C_F_e (mg/L)')
legend([num2str(t(1)) ' dias'],[num2str(t(1+fix(nt/10))),3) '
dias'],[num2str(t(1+2*fix(nt/10))),3) ' dias'],[num2str(t(1+3*fix(nt/10))),3)
' dias'],[num2str(t(1+4*fix(nt/10))),3) '
dias'],[num2str(t(1+5*fix(nt/10))),3) ' dias'],[num2str(t(1+6*fix(nt/10))),3)
' dias'],[num2str(t(1+7*fix(nt/10))),3) '
dias'],[num2str(t(1+8*fix(nt/10))),3) ' dias'],[num2str(t(1+9*fix(nt/10))),3)
' dias'],[num2str(t(1+10*fix(nt/10))),3) ' dias'],'Dados experimentais');

% Dados experimentais para o Mn
xp = [0
      204.95
      3525.53
      4089.89
      8080.65
      8851.13

```

```

8919.11
11643.81
20495.67
30359.60
44645.10
47750.51
65671.10];%Distância entre os trechos

CMnp = [19.35
0.39
1.79
1.15
1.05
0.99
11.15
0.57
1.02
3.38
2.60
3.00
2.70];%Concentração (mg/L) nos trechos
figure % Gráfico de Mn(mg/L) x Tempo (dias) x Distância (m)
surf(t(1:fix(nt/50):nt),x,CMn(:,1:fix(nt/50):nt),'FaceColor','interp','Edge
Color','none','FaceLighting','phong')
xlabel('tempo (dias)')
ylabel('distância (m)')
zlabel('C_M_n (mg/L)')
colorbar

figure
hold on
plot(x,CMn(:,1:fix(nt/10):nt))
scatter(xp,CMnp,'filled','k')
hold off
xlabel('distância (m)')
ylabel('C_M_n (mg/L)')
legend([num2str(t(1)) ' dias'],[num2str(t(1+fix(nt/10))),3) '
dias'],[num2str(t(1+2*fix(nt/10))),3) ' dias'],[num2str(t(1+3*fix(nt/10))),3)
' dias'],[num2str(t(1+4*fix(nt/10))),3) '
dias'],[num2str(t(1+5*fix(nt/10))),3) ' dias'],[num2str(t(1+6*fix(nt/10))),3)
' dias'],[num2str(t(1+7*fix(nt/10))),3) '
dias'],[num2str(t(1+8*fix(nt/10))),3) ' dias'],[num2str(t(1+9*fix(nt/10))),3)
' dias'],[num2str(t(1+10*fix(nt/10))),3) ' dias'],'Dados experimentais');

% Dados experimentais para o Al
xp = [0
204.95
3525.53
4089.89
7173.64
8080.65
8851.13
8919.11
11643.81
20495.67
30359.60
44645.10
47750.51
65671.10];%Distância entre os trechos

CAIp = [93.60

```

```

2.11
2.01
0.74
2.10
2.54
3.53
47.50
1.97
2.38
9.22
5.81
6.42
14.80];%Concentração (mg/L) nos trechos
figure % Gráfico de Al (mg/L) x Tempo (dias) x Distância (m)
surf(t(1:fix(nt/50):nt),x,CAl(:,1:fix(nt/50):nt),'FaceColor','interp','Edge
Color','none','FaceLighting','phong')
xlabel('tempo (dias)')
ylabel('distância (m)')
zlabel('C_A_l (mg/L)')
colorbar

figure
hold on
plot(x,CAl(:,1:fix(nt/10):nt))
scatter(xp,CAlp,'filled','k')
hold off
xlabel('distância (m)')
ylabel('C_A_l (mg/L)')
legend([num2str(t(1)) ' dias'],[num2str(t(1+fix(nt/10)),3) '
dias'],[num2str(t(1+2*fix(nt/10)),3) ' dias'],[num2str(t(1+3*fix(nt/10)),3)
' dias'],[num2str(t(1+4*fix(nt/10)),3) '
dias'],[num2str(t(1+5*fix(nt/10)),3) ' dias'],[num2str(t(1+6*fix(nt/10)),3)
' dias'],[num2str(t(1+7*fix(nt/10)),3) '
dias'],[num2str(t(1+8*fix(nt/10)),3) ' dias'],[num2str(t(1+9*fix(nt/10)),3)
' dias'],[num2str(t(1+10*fix(nt/10)),3) ' dias'],'Dados experimentais');

% Dados experimentais para o SO4
xp = [0
204.95
3525.53
4089.89
7173.64
8080.65
8851.13
8919.11
11643.81
20495.67
30359.60
44645.10
47750.51
65671.10];%Distância entre os trechos

CSO4p = [1819.02
64.20
2531.00
328.38
176.68
172.83
152.33
1139.73
83.12

```

```

215.68
365.28
294.71
308.40
472.93];%Concentração (mg/L) nos trechos
figure % Gráfico de SO4(mg/L) x Tempo (dias) x Distância (m)
surf(t(1:fix(nt/50):nt),x,CSO4(:,1:fix(nt/50):nt),'FaceColor','interp','EdgeColor','none','FaceLighting','phong')
xlabel('tempo (dias)')
ylabel('distância (m)')
zlabel('C_S_O_4 ^2^- (mg/L)')
colorbar

figure
hold on
plot(x,CSO4(:,1:fix(nt/10):nt))
scatter(xp,CSO4p,'filled','k')
hold off
xlabel('distância (m)')
ylabel('C_S_O_4 ^2^- (mg/L)')
legend([num2str(t(1)) ' dias'],[num2str(t(1+fix(nt/10)),3) ' dias'],[num2str(t(1+2*fix(nt/10)),3) ' dias'],[num2str(t(1+3*fix(nt/10)),3) ' dias'],[num2str(t(1+4*fix(nt/10)),3) ' dias'],[num2str(t(1+5*fix(nt/10)),3) ' dias'],[num2str(t(1+6*fix(nt/10)),3) ' dias'],[num2str(t(1+7*fix(nt/10)),3) ' dias'],[num2str(t(1+8*fix(nt/10)),3) ' dias'],[num2str(t(1+9*fix(nt/10)),3) ' dias'],[num2str(t(1+10*fix(nt/10)),3) ' dias'],'Dados experimentais');

% Dados experimentais para H
xp = [0
204.95
3525.53
4089.89
7173.64
8080.65
8851.13
8919.11
11643.81
20495.67
30359.60
44645.10
47750.51
65671.10];%Distância entre os trechos

CHp = [21.76
20.00
7.21
20.15
22.09
21.98
33.89
375.57
10.08
26.46
127.02
109.11
83.15
208.14];%Concentração (mg/L) nos trechos
figure % Gráfico de H(mg/L) x Tempo (dias) x Distância (m)
surf(t(1:fix(nt/50):nt),x,CH(:,1:fix(nt/50):nt),'FaceColor','interp','EdgeColor','none','FaceLighting','phong')

```

```

xlabel('tempo (dias)')
ylabel('distância (m)')
zlabel('C_H ^+ (mg/L)')
colorbar

figure
hold on
plot(x,CH(:,1:fix(nt/10):nt))
scatter(xp,CHp,'filled','k')
hold off
xlabel('distância (m)')
ylabel('C_H ^+ (mg/L)')
legend([num2str(t(1)) ' dias'],[num2str(t(1+fix(nt/10)),3) '
dias'],[num2str(t(1+2*fix(nt/10)),3) ' dias'],[num2str(t(1+3*fix(nt/10)),3)
' dias'],[num2str(t(1+4*fix(nt/10)),3) '
dias'],[num2str(t(1+5*fix(nt/10)),3) ' dias'],[num2str(t(1+6*fix(nt/10)),3)
' dias'],[num2str(t(1+7*fix(nt/10)),3) '
dias'],[num2str(t(1+8*fix(nt/10)),3) ' dias'],[num2str(t(1+9*fix(nt/10)),3)
' dias'],[num2str(t(1+10*fix(nt/10)),3) ' dias'],'Dados experimentais');

```