



ESTUDO DO POTENCIAL DE OXI-REDUÇÃO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS QUE SOFREM INFLUÊNCIA DOS DEPÓSITOS DE REJEITOS DE CARVÃO E CINZAS - MUNICÍPIOS DO RIO GRANDE DO SUL

E.C.Teixeira¹, M.L.L. Formoso², R.B. Binotto³, J.D. Sanchez⁴

¹Fundação Estadual de Proteção Ambiental, Rua Carlos Chagas, 55/707, CEP 90030-020, Porto Alegre, RS

²Centro de Pesquisa em Geoquímica, UFRGS, Porto Alegre, RS

³Magna Engenharia Ltda., Porto Alegre, RS

⁴Fundação de Ciência e Tecnologia, Porto Alegre, RS

Recebido em 09/98; aprovado para publicação em 09/99

ABSTRACT

The objective of this paper is to study the influence of Eh and pH in the groundwater activity/concentration of Fe^{3+}/Fe^{2+} , SO_4^{2-}/S^{2-} ionic couples, in coal waste disposal sites. Nineteen groundwater monitoring wells were settled in the Charqueadas and São Jerônimo counties, which location was based upon the applying of a geophysical study and hydrogeological data. Factorial analysis was also applied to gross data, of which results showed a significative pH dependence and, in lesser intensity, of Eh parameter in both Fe^{2+} e SO_4^{2-} concentrations. The experimentally measured values of Eh and pH were assessed, tracing a PO_2 equilibrium diagram and also a Fe and S species diagram. The PO_2 data resulting from the measured Eh and pH data were placed in the field of stability range to the great part of the groundwater obtained data. The Fe and S stability equilibrium diagram revealed a certain accordance with the theoretical and measured data. The great majority of the values was observed in the Fe^{2+} e SO_4^{2-} field of stability, respectively.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito do Eh e do pH na concentração/atividade dos pares iônicos Fe^{3+}/Fe^{2+} , SO_4^{2-}/S^{2-} , em águas subterrâneas, sob influência de rejeitos de carvão e cinzas. Foram instalados e monitorados, por um ano hidrológico, dezenove piezômetros, nos municípios de Charqueadas e São Jerônimo, cuja localização foi feita com base na aplicação de estudo geofísico, nos dados hidrogeológicos disponíveis e no mapeamento das fontes de contaminação. Análise fatorial foi aplicada aos dados bruto e seus resultados evidenciaram dependência significativa do pH e, em menor intensidade, do Eh, nas concentrações de Fe^{2+} e SO_4^{2-} . Os valores medidos experimentalmente de Eh e pH foram avaliados traçando-se diagramas de equilíbrio de PO_2 e de espécies de Fe e S. Os dados de PO_2 , obtidos a partir dos valores de Eh e pH medidos experimentalmente, situaram-se dentro do campo de estabilidade de águas subterrâneas para a maioria dos resultados. O diagrama de estabilidade de equilíbrio de Fe e S revelou certa concordância entre os dados medidos e os teóricos. A maioria dos valores obtidos experimentalmente situou-se no campo de estabilidade do ion ferroso e do SO_4^{2-} , respectivamente.

INTRODUÇÃO

O potencial hidrogeniônico (pH) e o potencial de oxidação-redução (Eh) do meio exercem influência significativa nos processos de especiação química, sendo controlados por diversos fatores nos diferentes meios (águas subterrâneas, águas superficiais, sedimentos, etc.). O Eh e o pH do sistema de águas subterrâneas controlam as reações da maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos (Dragun, 1988) e estes parâmetros variam de forma significativa, pois dependem das espécies químicas em solução e da profundidade. O entendimento da distribuição dos processos de oxidação-redução é fundamental para prever o destino e o transporte dos contaminantes químicos em sistemas de águas subterrâneas. Estas águas tendem a conter concentração elevada de material dissolvido e o comportamento dos contaminantes em águas subterrâneas depende do tipo de aquífero e, também, da forma e do tipo de reações químicas que são produzidas. Estas reações acarretam precipitação ou dissolução de elementos, dependentes das mudanças do potencial redox e do pH. Estas mudanças geram produtos que irão apresentar diferentes comportamentos em relação à solubilidade, toxicidade, reatividade e mobilidade (Fish, 1993).

A seqüência de reações redox pode ser predita pelas considerações feitas na termodinâmica. Campbell & Tessier (1984) mostraram, a partir de diversos trabalhos, que o modelo termodinâmico do aquífero explicava satisfatoriamente a redução de oxigênio, óxido férrico e sulfato pelo carbono orgânico dissolvido em um sistema fechado.

Análises químicas provenientes de diferentes tipos de águas subterrâneas foram registradas em trabalhos realizados por diversos autores. Fish (1993) comparou estes dados, utilizando o valor de equilíbrio Eh computado pela equação de Nernst (611 análises) e o valor de Eh medido diretamente (eletrodo). Os resultados mostraram pouca concordância entre os valores medidos e os calculados. Este mesmo autor concluiu que a determinação experimental do potencial redox é válida somente para certos pares, notadamente Fe(II)/Fe(III). Outros autores (Chapelle *et al.*, 1996) têm também registrado a não concordância entre os valores medidos e os calculados.

Fish (1993) cita que os poucos estudos existentes sobre a medida direta de potencial são registrados como valores aproximados, não tendo sido aplicado um método para padronizar a resposta do eletrodo. Este mesmo autor apresenta dados de medidas de Eh em águas subterrâneas obtidos por Baas Becking *et al.* (1960), cujos valores elevados deste parâmetro são atribuídos, provavelmente, à contaminação por oxigênio, sempre existente.

As águas subterrâneas apresentam, predominantemente, Fe²⁺ (localizadamente, FeOH⁺), entretanto, esta relação é fortemente dependente do pH, pois, se o meio tender a alcalino, não será detectada a presença de espécies de Fe dissolvidos.

Vários autores (Gang & Langmuir, 1974; Szczepanska & Twardowska, 1987; Schubert, 1979; Bell *et al.*, 1992) têm registrado a contribuição dos resíduos provenientes das atividades do processamento de carvão na contaminação de águas subterrâneas. Na região sul do Brasil, as ati-

vidades carboníferas têm provocado problemas sérios de contaminação ambiental, entre os quais citam-se aqueles decorrentes da disposição de resíduos de carvão e cinzas. Esta disposição, realizada de forma inadequada, tem sido verificada em determinadas regiões do Rio Grande do Sul, em quantidades significativas (Teixeira *et al.*, 1996), acarretando alteração dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos (Binotto *et al.*, 1997; Vecchio *et al.*, 1996), provocada pela acidificação e lixiviação de metais pesados presentes nestes resíduos.

Estes resíduos, em determinados municípios, encontram-se dispostos dentro do perímetro urbano e, no caso de Charqueadas e São Jerônimo, estão localizados na porção terminal da bacia hidrográfica do rio Jacuí, constituindo uma região plana e baixa, com nível de água raso (próximo à superfície), o que propicia a formação de banhados. Este quadro configura uma situação ambiental bastante complexa, favorecendo a contaminação dos mananciais subterrâneos e superficiais. Este problema é intensificado à medida que tais recursos hídricos são largamente utilizados para o abastecimento público. Desta forma, se as atividades carboníferas, como qualquer outro empreendimento industrial, não forem bem planejadas, com adoção de processos de controle ambiental, poderão gerar graves danos ao meio ambiente, em muitos locais, de caráter irreversível.

O número significativo de depósitos de rejeitos de carvão e cinzas, nos municípios de Charqueadas e São Jerônimo, e de problemas que estes podem acarretar ao meio ambiente justifica a importância de quantificar a extensão de conta-

minação destes resíduos nos aquíferos.

Neste contexto, foi efetuado, na região de Charqueadas/São Jerônimo, um estudo de detecção do grau de contaminação das águas subterrâneas do aquífero freático, que consistiu, resumidamente, na realização das seguintes etapas: (a) caracterização das fontes poluidoras (rejeitos de carvão e cinzas); (b) aplicação do método geofísico EM-34-3; (c) instalação de piezômetros e caracterização das águas subterrâneas; (d) tratamento dos dados; (e) análise final, incluindo comparação entre o branco da região e a legislação vigente; resultando em diversos estudos, relatórios e publicações, entre os quais destacam-se Binotto *et al.* (1996), Teixeira *et al.* (1999), Binotto *et al.* (1999).

O presente trabalho abrange parte dos estudos desenvolvidos nos municípios de Charqueadas e São Jerônimo e tem como

objetivo estudar o efeito dos parâmetros Eh e pH sobre a concentração dos pares iônicos Fe^{2+}/Fe^{3+} , S^{2-}/SO_4^{2-} nas águas subterrâneas, em ambientes que contêm rejeitos de carvão e cinzas.

ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo compreende os municípios de Charqueadas e São Jerônimo, localizados na região do Baixo Jacuí, a 60-70 km de Porto Alegre, cuja via de acesso principal são as rodovias federal BR 290 e estadual RS 401, conforme pode ser visto na Figura 1.

A principal atividade econômica nestes municípios é o processamento do carvão, desde a etapa de lavra até a sua utilização. Esta atividade teve início efetivo no final do século XIX, a partir da exploração do carvão na mina de Arrojo dos Ratos, o qual era armazenado e

distribuído em Charqueadas, às margens do Rio Jacuí. Após o ano de 1950, iniciou-se a exploração de carvão em mina subterrânea, a construção das Usinas Termoelétricas de Charqueadas - TERMOCHAR - e de São Jerônimo - UTSJ - e a siderúrgica Aços Finos Piratini - AFP. Atualmente, nestes municípios, existem cerca de vinte e quatro depósitos de rejeitos de carvão e cinzas, sendo a maioria depositada de forma inadequada (Binotto, 1997; Teixeira *et al.*, 1996).

A área caracteriza-se por apresentar um relevo sem grandes variações altimétricas, dando à paisagem um caráter monótono, em que se observam vastas superfícies planas, rampeadas, recobertas por colúvios, com dissecação incipiente (IBGE, 1986). Segundo a descrição apresentada por COPELMI (1994), hidrogeologicamente, são observadas as seguintes situações: (i)

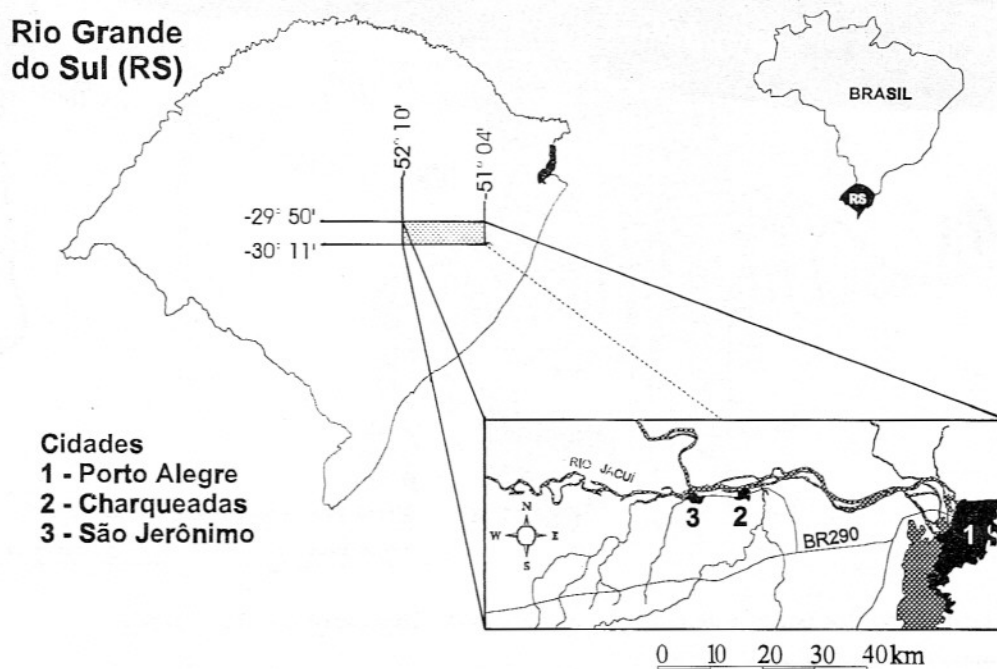


Figura 1 - Área de estudo: municípios de Charqueadas e São Jerônimo/RS.

sedimentação de caráter aluvionar recobrimdo a sedimentação gonduânica, com características típicas de aquífero livre e/ou semiconfinado em determinadas porções da área; e (ii) sedimentação gonduânica, caracterizada pelo predomínio de aquícludes (Fms. Estrada Nova, Irati, topo de Palermo, Rio Bonito) e aquíferos confinados (Fms. Rio do Rasto, base do Palermo, Rio Bonito e Itararé).

PARTE EXPERIMENTAL

As Figuras 2 e 3 mostram a localização dos dezenove poços instalados nos municípios de Charqueadas e São Jerônimo, todos situados na unidade hidrogeológica aluvionar, com característica de aquífero livre e/ou semiconfinado em determinadas porções da área. A instalação dos piezômetros seguiu uma sistemática de operações conforme descrito em Binotto

(1997). A locação dos poços foi feita com base nos resultados obtidos a partir da aplicação de geofísica (método eletromagnético EM-34-3) para o depósito CH 20 (Capão da Roça), e nos dados hidrogeológicos e na localização das fontes poluidoras para os demais piezômetros¹. O estudo geofísico (no caso do depósito CH 20) e a confecção de mapas potenciométricos permitiram verificar, em especial, a direção do fluxo de águas subterrâneas e a definição da profundidade preferencial para a instalação dos piezômetros. A Tabela 1 apresenta as características principais dos locais onde foram instalados os piezômetros.

Além dos estudos acima discriminados, foram realizados ensaios de infiltração através do método dos cilindros concêntricos, utilizados, posteriormente, para o cálculo da velocidade/taxa de infiltração básica (Cauduro & Dorfman, 1986). Os locais para determinação

dos ensaios foram escolhidos de acordo com o tipo de material presente, visando caracterizar os diferentes comportamentos hidrogeológicos dos materiais observados na região em estudo.

Procederam-se, ainda, a testes de bombeamento - método do piezômetro (Cauduro & Dorfman, 1986) em sete piezômetros (P1, P5, P7, P9, P12, P15 e P17). Posteriormente, foram estimados a transmissividade e o armazenamento do estrato controlado pelo piezômetro, aplicando-se as equações constantes no *software* AQTESOLV™ - Aquifer Test Solver 1.0 (1989), método de Cooper-Jacob.

As amostragens de águas subterrâneas foram realizadas mensalmente, de abril/96 a maio/97, segundo as normas ISO/DP-5667(1990) e ABNT-9898 (1987). Mensalmente, a coleta foi realizada no período de uma semana. Nos dois primeiros dias, procedia-se ao es-

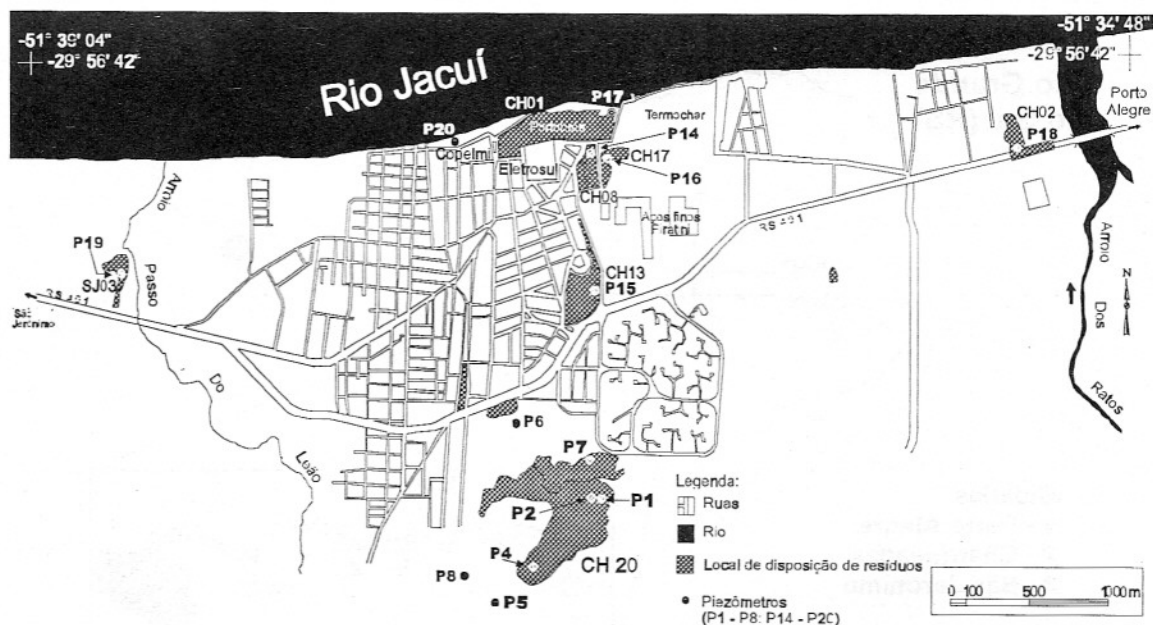


Figura 2 - Localização dos poços instalados no município de Charqueadas - RS - Brasil.

¹ Com relação à direção de fluxo das águas subterrâneas na região estudada, a rodovia estadual RS-401 delimita, aproximadamente, um divisor de águas subterrâneas. Assim, no depósito CH 20, a direção de fluxo preferencial das águas subterrâneas é para sudoeste, enquanto que nos demais depósitos, é para norte-noroeste. Logo, o piezômetro P6 está localizado a montante da carga potencialmente poluidora (depósito CH 20), fato este confirmado pelo estudo geofísico desenvolvido (Binotto, 1997).

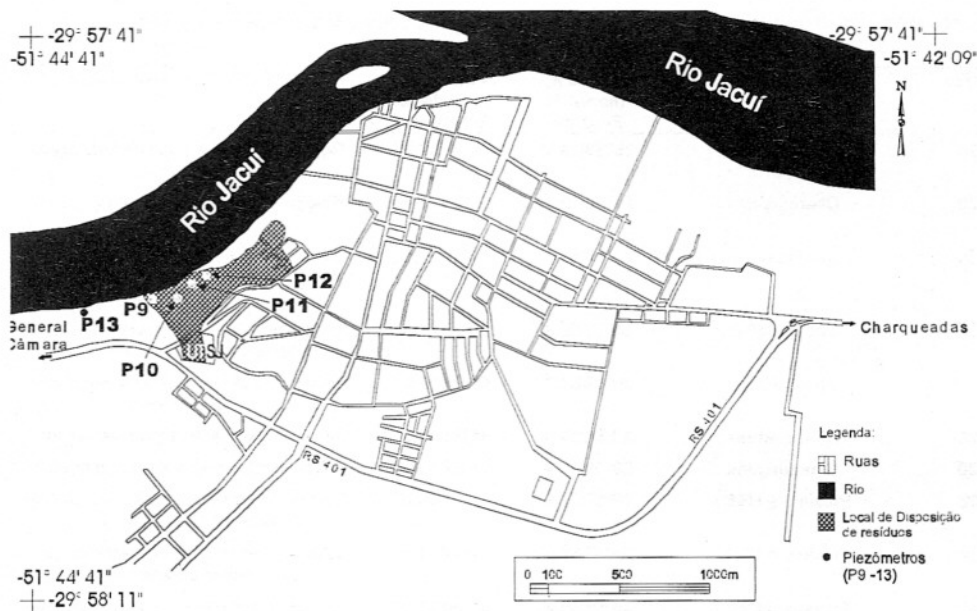


Figura 3 - Localização dos poços instalados no município de São Jerônimo - RS - Brasil.

gotamento dos poços para que a água do aquífero fosse renovada, utilizando-se dois equipamentos principais: bomba manual do tipo pistão de PVC e garrafa coletora manual de PVC, para evitar possíveis contaminações por metais.

Anteriormente ao esgotamento, procedia-se à leitura do nível d'água estático, com um medidor eletrônico de nível, em cada poço. No período restante, coletava-se o volume necessário de amostra de água para cada poço e procediam-se às leituras de diversos parâmetros, com equipamentos portáteis, conforme descrito no prosseguimento. As amostras coletadas eram devidamente identificadas (poço, data, análise, preservação) e, quando necessário, preservadas em campo (para metais: frasco de 1l preservado com 5ml HNO₃ concentrado da Merck). Os parâmetros físicos e químicos foram determinados conforme métodos descritos na Tabela 2.

O Eh foi determinado no local, pela medida direta do potencial, utilizando um eletrodo de platina, acoplado a um cabo longo. Esta medida era realizada no fundo do poço, tentando minimizar a contaminação por O₂. O pH e o oxigênio dissolvido (OD) foram determinados, também, em campo, respectivamente, utilizando um eletrodo de vidro e um oxímetro YSI 5735, com cabo adaptador para YSI 5700, para águas profundas.

Os íons Fe²⁺/Fe³⁺ foram determinados diretamente em campo, pelo método colorimétrico, utilizando o KIT SQ300 (Merck), cujos resultados foram confirmados em laboratório pelo método também colorimétrico, ortofenantrolina. Neste tipo de análise, as amostras foram coletadas em garrafa fechada, tentando minimizar a contaminação por O₂, e preservadas com ácido, segundo Standard Methods (1995), para manter o íon ferroso dissolvido. No caso dos sulfatos, as

amostras foram analisadas por turbidimetria, no laboratório.

Na tentativa de sintetizar as informações obtidas nos dezoito poços, aplicou-se a técnica de análise fatorial, pelo método de componentes principais, utilizando-se o *software* STATISTICA FOR WINDOWS 4.3™. Todas as variáveis estudadas neste trabalho (Eh, pH, OD, Fe²⁺, Fe³⁺, S²⁻ e SO₄²⁻) foram selecionadas para aplicação da análise fatorial.

As etapas empregadas na aplicação da análise fatorial foram as seguintes: preparação da matriz de correlação para a redução do conjunto de dados e seleção das variáveis; composição da nova matriz de correlação com as variáveis selecionadas; obtenção de um novo conjunto de variáveis sintéticas (fatores comuns), baseada nas inter-relações dos dados originais; matriz de cargas fatoriais, que consiste na correlação das variáveis com os fatores comuns, e análise final dos resultados.

Tabela 1 - Características principais dos locais onde foram instalados os piezômetros.

Poços	Depósito	Localização	Coord X (ao sul do Equador)	Coord Y (a oeste de Greenwich)	Perfil Litológico simplificado	Profundidade dos piezômetros (m) nos filtros
P1	CH20	Charqueadas	29°58'19,2"	51°36'59,4"	Rejeito de carvão + sedimentos agilo-arenosos	7,50
P2	CH20	Charqueadas	29°58'19,8"	51°36'59,4"	Rejeito de carvão + sedimentos agilo-arenosos	4,20
P4	CH20	Charqueadas	29°58'41,4"	51°37'21,6"	Sedimentos argilo-siltico-arenosos e arenosos com influência de rejeitos de carvão	3,30
P5	CH20	Charqueadas	29°58'52,2"	51°37'32,4"	Sedimentos argilosos e arenosos com influência de rejeitos de carvão	2,95
P6		Charqueadas	29°58'04,8"	51°37'19,2"	Sedimentos argilosos e siltico-argiloso - ponto branco	2,50
P7	CH20	Charqueadas	29°58'09,0"	51°36'55,8"	Cinzas + sedimento argiloso e arenos	3,67
P8	CH20	Charqueadas	29°58'41,4"	51°37'35,4"	Sedimentos argilosos e arenosos	6,80
P9	SJ02	Próximo à UTSJ	29°57'55,2"	51°44'18,0"	Cinzas + sedimentos argilosos, siltico-argilosos e arenosos	4,80
P10	SJ02	Próximo à UTSJ	29°57'57,0"	51°44'14,4"	Cinzas + sedimentos agilo-arenosos + argila orgânica	3,25
P11	SJ02	Próximo à UTSJ	29°57'55,2"	51°44'13,2"	Cinzas + sedimentos agilo-arenosos	2,80
P12	SJ02	Próximo à UTSJ	29°57'55,2"	51°44'09,6"	Cinzas + sedimentos argilosos	3,80
P13	SJ02	Próximo à UTSJ	29°57'58,8"	51°44'30,6"	Sedimentos argilo-arenosos e areno-argilosos	3,00
P14	CH08	Próximo a TERMOCHAR e PORTOBRÁS	29°57'03,0"	51°37'12,0"	Área revegetada: rejeito de carvão + solo argilo-arenoso e sedimentos arenosos	6,60
P15	CH13	às margens da RS 401, corresponde a área I de COPELMI	29°57'28,8"	51°37'06,6"	Rejeito de carvão + cinzas + sedimentos argilosos	7,15
P16	CH17	Próximo à Siderúrgica AçosFinos Piratini	29°57'03,0"	51°37'08,4"	Rejeito de carvão + cinzas	4,15
P17	CH01	Próximo à PORTOBRÁS e ao Rio Jacuí	29°56'51,6"	51°37'04,8"	Rejeito de carvão + sedimentos argilosos e arenosos	5,00
P18	CH02	às margens do Arroio dos Ratos ao lado da ponte	29°56'56,4"	51°35'15,0"	Rejeito de carvão + argila (aterro)	2,85
P19	SJ02	Próximo ao Arroio Passo do Leão, na Vila Lindos Ares	29°57'33,0"	51°39'11,4"	Sedimentos argilo-arenosos e areno-argilosos	3,25
P20	-	às margens do Rio Jacuí, atrás da área industrial da COPELMI	29°56'54,6"	51°37'36,0"	Sedimentos argilo-silticos	2,30

UTSJ - Usina Termoelétrica de São Jerônimo

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 3 apresenta a taxa de infiltração básica (mm/h), calculada a partir dos resultados obtidos nos testes de infiltração, realizados na área em estudo.

Analisando-se os resultados obtidos, observa-se que a taxa de infiltração básica mais elevada ocorre na área contendo cinzas grossas, provenientes da queima de carvão em grelhas, na Usina Termoelétrica de São Jerônimo - UTSJ. Tal resultado

pode ser atribuído às características físicas destas cinzas, principalmente à granulometria mais grossa das cinzas de fundo, com valores médios a altos de porosidade e permeabilidade. A segunda taxa mais elevada foi observada, também, em uma área de cinzas da UTSJ, porém com uma granulometria mais fina. A área contendo rejeitos de carvão apresentou uma taxa de infiltração menor que a de cinzas, sendo, porém, ainda considerada alta - 36,38 mm/h, principalmente se comparada ao baixo valor de

1,94 mm/h, obtido em uma camada de argila no depósito CH 20. Nota-se, ainda, um valor de infiltração básica pouco expressivo para as cinzas finas, provenientes da Usina Termo-elétrica de Charqueadas - TERMOCHAR e dispostas no depósito CH 17, onde se localiza o P16. Tais cinzas, provenientes da queima de carvão pulverizado apresentam granulometria fina.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos a partir da realização dos testes de bom-

Tabela 2 - Metodologia empregada nas determinações dos parâmetros OD, Eh, pH, sulfato, sulfeto e ferroso.

Parâmetro	Norma	Descrição	Método
OD	Standard Methods 450< L.D.C ASTM D888-92	Oximetria	Oxímetro YSI (L.D.0,1 mg O ₂ /L)
Eh	Standard Methods 2580.B	Eletrodo potencial redox	Potenciômetro
PH	Standard Methods /NBR 1589 CETESB L5-145	Potenciometria	Potenciômetro
SO ₄ ²⁻	Standard Methods 4500 - SO ₄ ²⁻ E	Turbidimetria	Espectrofotômetro UV/V (L.D. 0,1mg/L)
S ²⁻	Standard Methods	Azul de metileno	Espectrofotômetro UV/V (L.D.0,1mg/L)
Fe ²⁺ e Fe ³⁺	Standard Methods 3500 - FeD	Colorimetria método da O. fenantrolina	Espectrofotômetro UV/V (L.D. 0,1mg/L)

Fe³⁺ foi calculado através da diminuição do Fe_{total} - Fe²⁺

Tabela 3 - Taxa de infiltração básica (mm/h).

Local	Material	Taxa de infiltração básica (mm/h)
Próximo ao P7	cinza com cobertura vegetal	45,3
Próximo ao P1	rejeito exposto	36,4
Próximo ao P16	cinza com 0,25 m de rejeito	11,5
Próximo ao P12	cinza fina de fundo	88,6
Próximo ao P5	terreno natural	1,94
Próximo ao P9	cinza grossa de fundo	141

Tabela 4 - Resultados do teste de bombeamento.

Poço	Litologia	Espessura no perfil (m)	Descarga (m ³ /min)	Transmis. - T (m ² /min)	Armaz. -S
P1	Areia fina a média com níveis argilosos	1,65	0,0066	0,000092	0,07935
P7	Areia fina a grossa	1,00	0,0092	0,00100	0,1100
P17	Argila e areia	0,75	0,0090	0,000863	0,10960
P15	Areia argilosa	1,00	0,0066	0,000047	0,04147
P5	Areia fina a grossa e argila siltica	0,75	0,0105	0,006182	0,000035
P12	Argila siltica e areia	1,30	0,0097	0,000690	0,26480

beamento no aquífero em estudo. Em relação aos resultados de transmissividade (Tabela 3), observa-se que os valores mais altos (P7 e P5) foram obtidos em estratos arenosos, principalmente aqueles com granulometria média a grossa, mos-

trando valores elevados de condutividade hidráulica. Os valores de armazenamento observados são, para a maioria dos poços, típicos de aquíferos freáticos. Exceção é feita para o poço P5, que, devido à presença de estratos argilosos, ob-

servados nos primeiros metros do perfil litológico, conferem um caráter semiconfinante ao aquífero, explicando os baixos valores de armazenamento descritos. Os demais valores são típicos de horizontes arenosos e/ou argilosos.

Cruzando-se as informações obtidas nos testes de infiltração e de bombeamento, observa-se que, devido às altas taxas de infiltração apresentadas pelas cinzas de granulometria média a grossa (queima do carvão em grelhas) e pelos rejeitos de carvão, os contaminantes lixiviados e concentrados na fase aquosa serão, provavelmente, rapidamente infiltrados, migrando para os horizontes localizados imediatamente abaixo. Nestes horizontes, foi descrita, em Binotto (1997), a presença constante de estratos arenosos, os quais, devido às suas altas transmissividades, transportarão, rapidamente, a carga recebida, promovendo a formação de plumas poluentes, na direção do fluxo das águas subterrâneas. As camadas de argila observadas (Binotto, 1997) podem funcionar, de certa forma, como barreiras naturais à migração dos contaminantes, devido aos seus baixos valores de condutividade hidráulica e transmissividade. Entretanto, uma vez

alcançada a capacidade máxima de sorção dos argilominerais, estes horizontes passarão, lentamente, a transmitir a carga de contaminantes que atingirá, facilmente, os níveis arenosos. Desta forma, o perfil litológico geral do aquífero freático na área em estudo não parece configurar um sítio geológico adequado para a disposição dos rejeitos de carvão e/ou de cinzas (Binotto, 1997).

As Tabelas 5a e 5b mostram a distribuição dos valores mínimo, médio e máximo dos parâmetros determinados nos poços estudados, no período de abril/96 a maio/97. O poço P2 foi o que apresentou maior poluição das águas subterrâneas (aquífero livre), devido ao pH ácido e às concentrações elevadas de Fe^{2+} e SO_4^{2-} . Neste local, apesar do caráter oxidante, a presença significativa de Fe^{2+} deve-se ao fato do pH ácido do meio favorecer a redução deste elemento e a liberação de SO_4^{2-} , este último formado pela oxidação da pirita, presente nos

rejeitos. Outros poços, como P1, P4, P15 e P17, mostraram, também, contaminação por estes parâmetros, quando comparados aos valores obtidos no local considerado *background* (poço P6).

Conforme comentado anteriormente, após a análise dos dados brutos e visando facilitar a interpretação dos mesmos, aplicou-se análise descritiva às variáveis Eh, pH, OD, Fe^{2+} , Fe^{3+} , S^{2-} e SO_4^{2-} , obtendo-se valores de média, mediana, mínimo, máximo e desvio padrão (Tabela 6).

Posteriormente à análise descritiva, determinou-se a matriz de correlação de Pearson em relação aos dados brutos (Tabela 7). Através da análise da matriz, verificam-se correlações significativas para a maioria das variáveis estudadas, exceto sulfeto, OD e Fe^{3+} , que apresentaram correlação moderadamente significativa. Esta diferença pode ser explicada, em parte, pelo número de dados obtidos para sulfetos, OD e Fe^{3+} ser inferior ao número das demais variáveis estudadas.

Tabela 5a - Valores médios, mínimos e máximos obtidos para os parâmetros OD, Eh, pH, SO_4^{2-} , nas águas subterrâneas estudadas.

Poços	OD (mg/L)			Eh (mV)			pH			SO_4^{2-} (mg/L)		
	média	mínimo	máximo	média	mínimo	máximo	média	mínimo	máximo	média	mínimo	máximo
P1	1,63	0,80	4,50	47,0	-86,0	172	5,43	3,87	6,85	910	269	1900
P2	1,35	0,70	3,00	195	112	295	4,02	3,78	5,46	4508	1520	6700
P4	2,12	0,90	4,80	81,1	-99,0	186	5,04	3,82	6,93	1126	340	2020
P5	2,13	1,00	3,90	-11,0	-223	226	5,99	5,58	7,24	8,11	4,90	28,0
P6	3,90	2,40	6,00	194	-89,0	393	5,29	4,56	7,22	16,0	4,90	34,0
P7	2,49	0,80	4,40	163	-18,0	261	5,70	4,30	7,26	6,69	4,90	17,7
P8	1,79	1,00	3,70	5,33	-146	182	5,58	3,97	7,12	7,26	4,90	15,5
P9	1,30	0,90	1,90	-35,7	-108	96,0	6,28	5,84	7,17	318	152	420
P10	1,34	0,50	1,80	-34,9	143	117	6,29	5,47	7,14	385	247	1207
P11	2,40	0,80	3,80	146	60,0	252	5,10	4,60	5,82	185	97,0	228
P12	1,28	0,60	2,00	-26,0	-137	185	6,49	6,00	7,40	79,9	104	30,3
P13	1,27	0,80	2,00	-90,1	-136	-48,0	6,40	5,84	7,21	6,17	4,90	13,1
P14	2,23	1,20	3,90	207	13,0	276	5,24	4,40	6,99	16,9	4,99	36,0
P15	1,34	0,60	2,20	-79,3	-151	87,0	6,25	5,46	7,09	21,6	4,99	57,0
P16	1,51	0,90	2,30	-32,0	-103	44,0	6,56	6,00	7,13	532	360	615
P17	1,27	0,80	2,10	-11,2	-164	68,0	5,40	3,26	6,90	761	276	1514
P18	1,83	1,50	2,50	11,7	-118	163	6,44	5,75	7,36	149	4,99	37,0
P19	2,11	1,20	3,30	30,5	-115	314	6,22	5,80	7,00	183	141	302
P20	1,95	1,30	3,90	7,00	-66,0	98,0	6,13	5,10	7,00	1070	860	1286

Tabela 5b - Valores médios, mínimos e máximos obtidos para os parâmetros S^{2-} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , nas águas subterrâneas coletadas.

Poços	S^{2-} (mg/L)			Fe^{2+} (mg/L)			Fe^{3+} (mg/L)		
	média	mínimo	máximo	média	mínimo	máximo	média	mínimo	máximo
P1	0,02	0,02	0,04	303	16,10	914	4,19	0,17	21,3
P2	0,06	0,02	0,15	2216	1273	3096	0,25	0,00	1,00
P4	0,03	0,02	0,08	93,2	32,1	383	4,65	0,67	17,7
P5	0,60	0,26	1,00	5,02	2,34	9,33	0,80	0,00	4,74
P6	0,17	0,06	0,49	1,15	0,50	3,18	0,41	0,00	2,42
P7	0,05	0,02	0,13	0,46	0,12	1,22	0,06	0,00	2,42
P8	0,14	0,05	0,32	8,51	0,28	24,8	2,25	0,00	13,8
P9	0,18	0,02	0,92	25,9	10,6	49,3	2,92	0,00	14,3
P10	0,05	0,02	0,17	21,6	0,89	36,8	5,58	0,00	27,9
P11	0,28	0,18	0,58	5,30	1,92	11,7	0,58	0,00	1,10
P12	0,08	0,02	0,32	4,61	0,34	12,3	1,18	0,00	4,09
P13	0,04	0,02	0,14	19,6	1,56	26,4	1,57	0,00	5,24
P14	0,07	0,02	0,19	0,53	0,09	1,48	0,09	0,00	0,56
P15	0,03	0,02	0,04	70,6	26,0	106	10,9	0,00	28,1
P16	0,14	0,07	0,21	5,21	1,35	8,97	1,13	0,13	2,93
P17	0,06	0,02	0,20	79,3	30,0	170	2,80	0,06	11,9
P18	0,10	0,04	0,23	17,1	1,46	34,6	3,63	0,54	8,27
P19	0,06	0,04	0,12	1,19	0,22	4,34	0,51	0,00	3,66
P20	0,35	0,12	0,59	33,7	7,50	66,0	5,96	0,01	23,1

Tabela 6 - Parâmetros estatísticos (média, mediana, mínimo, máximo e desvio padrão) obtidos a partir das variáveis determinadas nos poços estudados.

Variáveis	n° de casos	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
OD	172	1,80	1,50	0,50	6,00	1,00
Eh	210	38,15	19,50	-223	393	127
pH	229	5,79	5,99	3,26	7,40	0,91
SO_4^{2-}	226	558	150	4,90	6700	1139
S^{2-}	158	0,12	0,06	0,02	1,00	0,17
Fe^{2+}	210	165	11,01	0,09	3096	537
Fe^{3+}	243	33,1	1,56	0,00	100	45,4

Tabela 7 - Matriz de correlação para as sete variáveis estudadas.

	OD	Eh	pH	SO_4^{2-}	S^{2-}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
OD							
Eh	+++						
pH	-	---					
SO_4^{2-}	..	+++	+++				
S^{2-}	+			
Fe^{2+}	..	+++	---	+++	..		
Fe^{3+}	++	

+++ Correlação significativa a 0,1% **Correlação significativa a 1% * Correlação significativa a 5%

--- Correlação significativa negativa a 0,1% " Não há correlação

Após a aplicação da matriz de correlação, baseando-se nas inter-relações do conjunto de variáveis, obteve-se um novo conjunto de variáveis sintéticas (fatores comuns), extraindo-se dois fatores com raízes características > 1 (Tabela 8), que sintetizaram 54,87% da variância total para os dois eixos principais. Diante destes dados, optou-se em reter os dois fatores extraídos.

A Tabela 9 apresenta as cargas fatoriais das variáveis, destacando-se o pH, SO_4^{2-} e Fe^{2+} no fator 1, representando maior contribuição, 35,21%. O OD, no fator 2, representou percentual de 19,66%, da variância total (54,87%). O pH, diferentemente das variáveis SO_4^{2-} e Fe^{2+} , apresentou carga fatorial positiva, e o Eh, por sua vez, encontrou-se dividido entre o fator 1 e 2, porém, com maior peso no fator 1 (-0,573), estando, desta forma, mais associado às variáveis que integram este fator, SO_4^{2-} (0,869) e Fe^{2+} (0,871). Os íons férrico e sulfeto não mostraram cargas fatoriais significativas, porém, seus coeficientes encontram-se próximos (Fig. 4).

A fim de relacionar os pontos com os fatores obtidos, aplicou-se a média dos escores mensais para cada ponto de amostragem (Fig. 5). Estes dados mostram, claramente, a dispersão do poço P2, confirmando suas características distintas em relação aos demais locais influenciados pelos depósitos de rejeitos de carvão. Este comportamento é fortemente correlacionável com o grau de contaminação mais elevado do aquífero freático neste local (P2), onde observa-se uma camada de rejeitos de carvão de até 3 m de espessura, conforme exposto em Binotto (1997). P1, P4, P15 e P17 (Fig. 5) desta-

cam-se como os poços de comportamento mais similar ao P2, evidenciando a contaminação das águas subterrâneas pelos depósitos de rejeitos de carvão, fato este confirmado pela presença de Fe^{2+} e SO_4^{2-} , já mencionada anteriormente. Cabe observar que o fato destes locais apresentarem quantidades significativas de rejeitos de carvão com teores elevados de pirita e que o meio ácido favorecem a formação de SO_4^{2-} e Fe^{2+} em águas subterrâneas.

A fim de realizar uma comparação entre os valores medidos experimentalmente e os teóricos de Eh e pH, traçaram-se diagramas de equilíbrio. Primeiramente, elaborou-se o diagrama de $P\text{O}_2$, aplicando-se a equação que representa a estabilidade da água em função das pressões parciais de oxigênio e hidrogênio a 25° C e 1 atm:

$$\text{Eh} = 1,23 + \frac{0,059 \log P\text{O}_2}{4} - 0,059 \text{pH}$$

Os dados obtidos na Figura 6 mostram que a maioria dos valores de $P\text{O}_2$ encontram-se dentro do campo de estabilidade para águas subterrâneas ($P\text{O}_2 = 10^{-40}$; $\text{PH}_2 = 10^{-11,6}$), na linha magnetita-hematita. A presença de algumas medidas acima desta linha de estabilidade pode ser explicada pela influência do oxigênio atmosférico em alguns poços, principalmente aqueles pouco profundos e eminentemente captando água sub-superficial do aquífero freático, provocando alteração do estado de oxidação de determinados compostos.

Além do diagrama de $P\text{O}_2$, traçaram-se os diagramas de estabilidade de equilíbrio de Fe e S, para os dados de Eh e pH, medidos diretamente em campo (Figs. 7 e 8). Verifica-se que os dados medidos experimentalmente reproduziram, de certa forma, os dados teóricos para Fe e S, e que estes íons encontram-se, na maioria dos casos,

Tabela 8 - Raízes características.

Fator	Raízes características	Variância total	%
1	2,46	35,21	
2	1,37	19,66	
Total	3,83	54,87	

Tabela 9 - Cargas fatoriais das variáveis determinadas nos poços estudados.

Variáveis	Fator 1	Fator 2
OD	-0,038	-0,829
Eh	-0,572	-0,494
pH	0,774	0,255
SO_4^{2-}	-0,869	0,249
S^{2-}	0,139	-0,416
Fe^{2+}	-0,871	0,283
Fe^{3+}	-0,035	-0,250

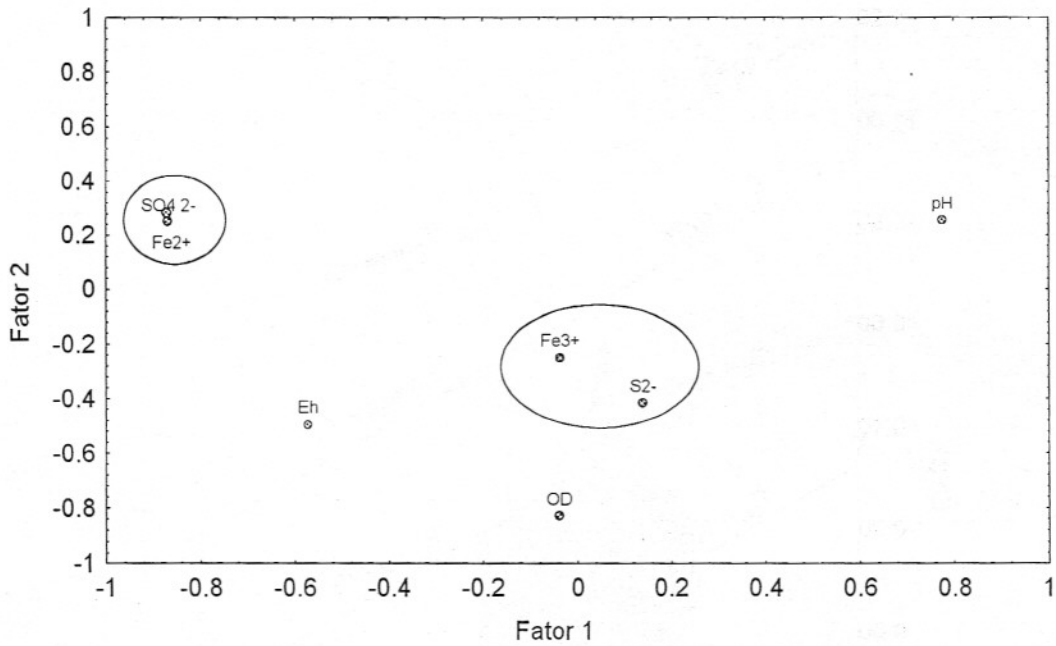


Figura 4 - Gráfico das cargas fatoriais, apresentando a distribuição das variáveis nos fatores.

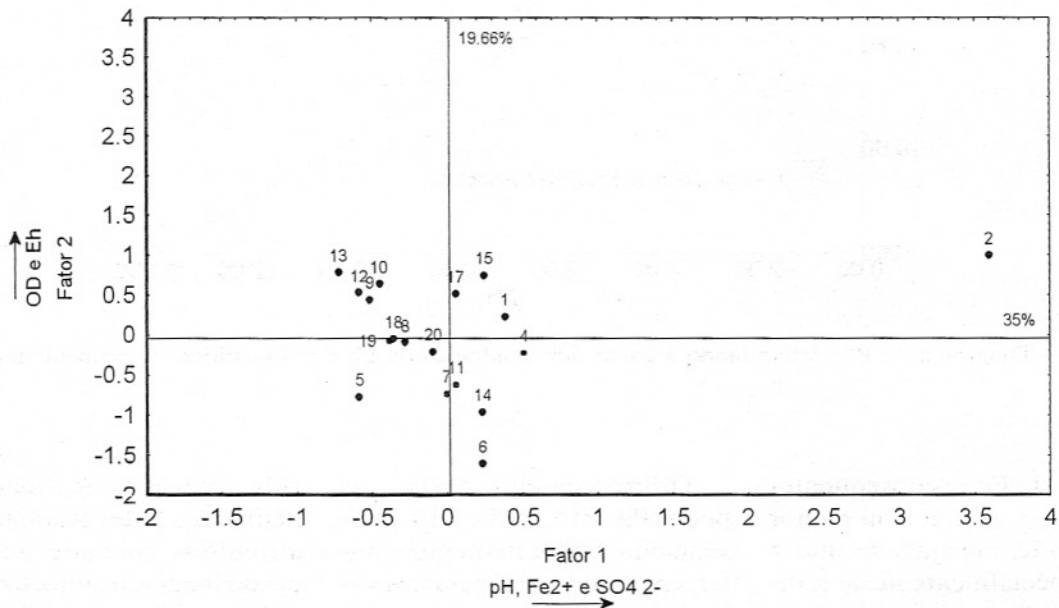


Figura 5 - Dispersão dos poços amostrados de acordo com as médias dos escores fatoriais.

no campo de estabilidade correspondente ao diagrama de equilíbrio teórico.

No diagrama do Fe, determinados pontos situam-se no campo de estabilidade do Fe^{2+} , porém outros situam-se no cam-

po de Fe_2O_3 (Fig. 7), o que pode ser atribuído, em parte, à contaminação pelo oxigênio, resultando na oxidação do Fe^{2+} . Observa-se, ainda, que o grau e a extensão da contaminação nas águas subterrâneas, decorrente

da disposição inadequada de resíduos provenientes do processamento de carvão, avaliados, em parte, pelas concentrações do íon ferroso, apresentaram variações: Especificamente no que se refere ao estado de

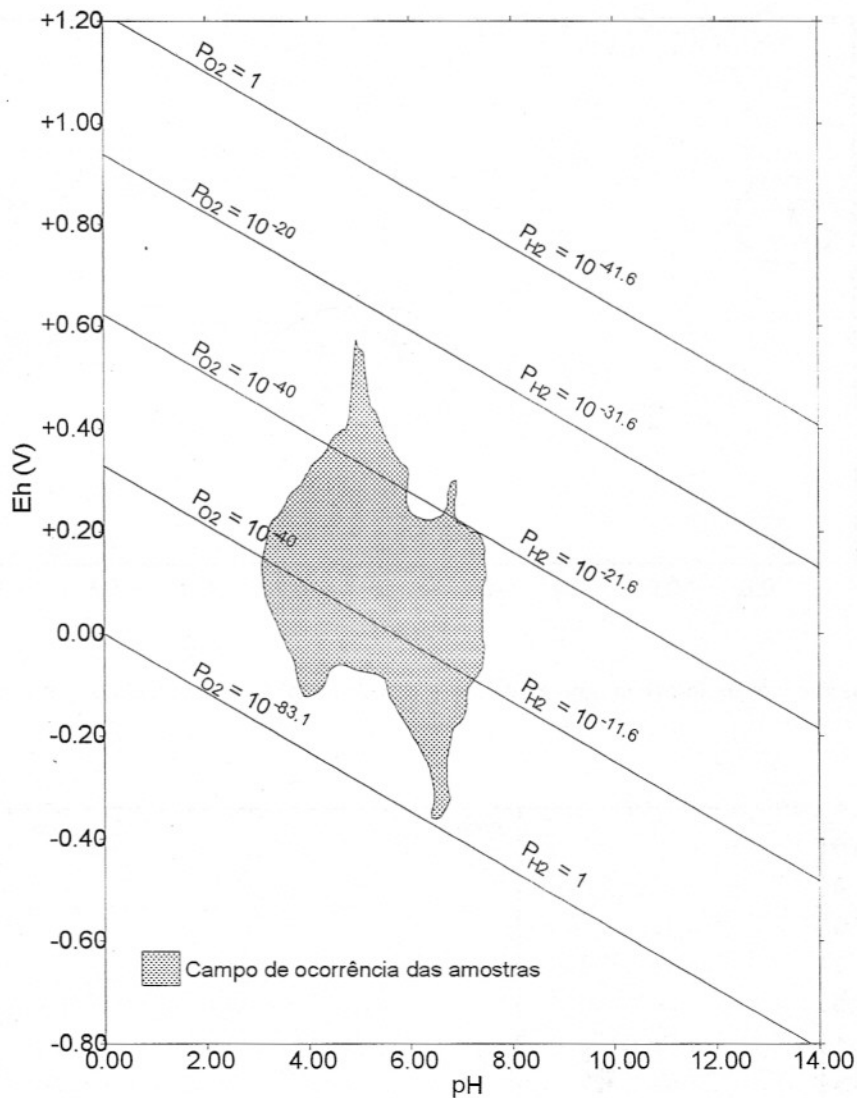


Figura 6 - Diagrama de P_{O_2} , determinado a partir dos resultados de Eh e pH medidos experimentalmente.

valência do Fe e, conseqüentemente, na sua maior ou menor mobilidade, constata-se que o Eh e, especialmente neste estudo, o pH, foram os parâmetros controladores da especiação.

Os poços situados no depósito CH 20 - Capão da Roça -, especialmente o P2 e, em menor proporção, os poços P1 e P4, apresentaram concentrações elevadas de íon ferroso, e, conseqüentemente, situaram-se, predominantemente, no campo de estabilidade do íon ferroso no diagrama de equilíbrio do Fe.

Diferentemente destes, os poços P9, P16, P18 e P19 apresentaram comportamento similar, com predominância dos valores locados no campo de estabilidade do Fe_2O_3 . Estes resultados estão de acordo com as baixas concentrações de íon ferroso medidas nestes poços (Tabela 5b).

Conforme já referido, comportamentos anômalos dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} foram verificados em determinados poços, com os resultados situando-se fora do campo de estabilidade de águas

subterrâneas (linha magnetita-hematita). Estes resultados são atribuídos, em parte, à influência do oxigênio atmosférico nos aquíferos freáticos. Dentre os comportamentos anômalos, citam-se duas situações distintas: em maio/95, os pontos estudados situaram-se no campo de estabilidade do íon férrico, enquanto, em julho/95, os pontos estudados situaram-se, em sua maioria, no campo de estabilidade do íon ferroso. O primeiro caso pode ser explicado pelos valores de pH estarem mais

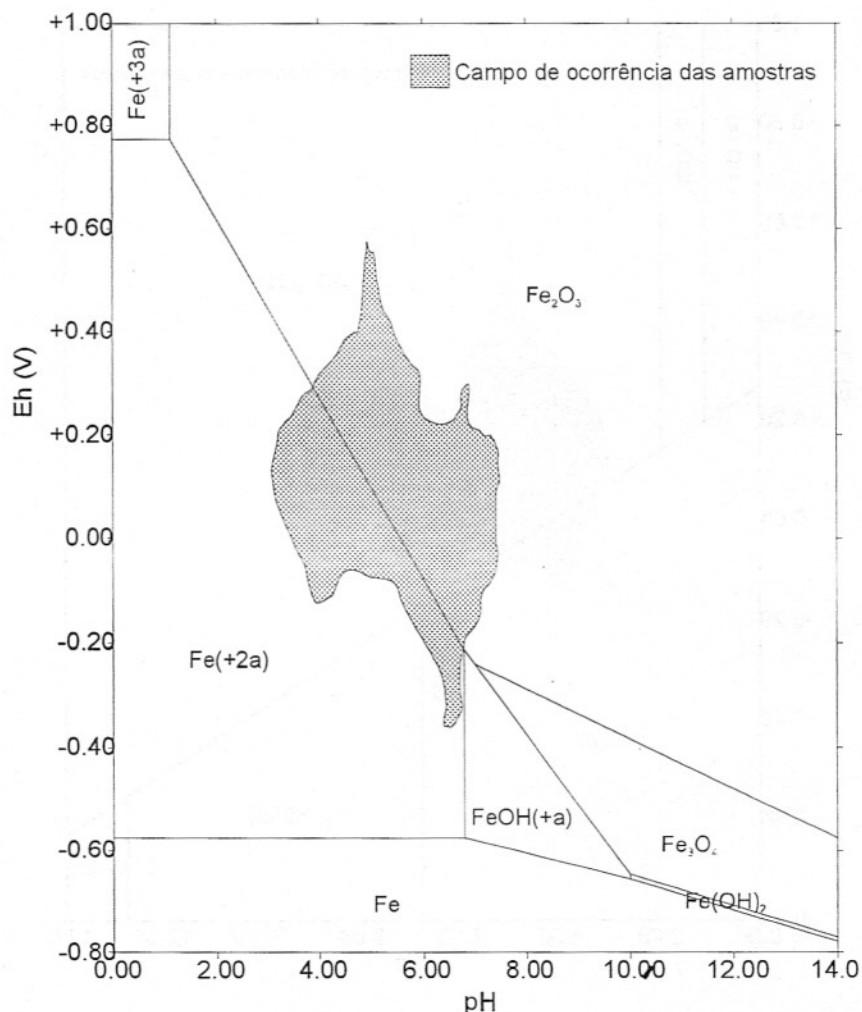


Figura 7 - Diagrama de equilíbrio do Fe, determinado em função dos valores medidos experimentalmente para o período de abril/96 a maio/97.

elevados (pH neutro) e a taxa de precipitação pluviométrica baixa. O segundo caso foi praticamente inverso ao primeiro, sendo que o decréscimo do pH resultou em maior número de pontos localizados no campo de estabilidade do íon ferroso, fato atribuído à maior taxa de precipitação pluviométrica observada neste mês, o que provocou lixiviação mais significativa dos contaminantes.

No diagrama de equilíbrio de enxofre (Fig. 8), verifica-se que a maioria dos pontos localiza-se no campo de estabilidade do SO_4^{2-} , exceto nos

meses de abril/96, junho/96 e julho/96, que apresentaram alguns pontos no campo de estabilidade do H_2S e outros intermediários entre SO_4^{2-} e H_2S . Estes resultados podem ser explicados, em parte, pela redução dos valores de Eh e pH, cuja acidez e meio redutor proporcionaram a formação de H_2S . Os dados dos poços P8 e P17 foram localizados no campo de estabilidade do H_2S , revelando concordância com os resultados de sulfeto, pois, neste mês, as concentrações deste íon foram as mais elevadas.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho permitiram concluir que os rejeitos de carvão, quando dispostos de forma inadequada, contribuem na contaminação das águas subterrâneas, evidenciada pelo pH ácido e pelas concentrações elevadas de Fe^{2+} e SO_4^{2-} .

No que se refere aos íons estudados, ao estado de valência e, conseqüentemente, à maior ou menor mobilidade, constatou-se que o Eh e, especialmente, o pH, foram os parâmetros controladores da especiação para Fe e S.

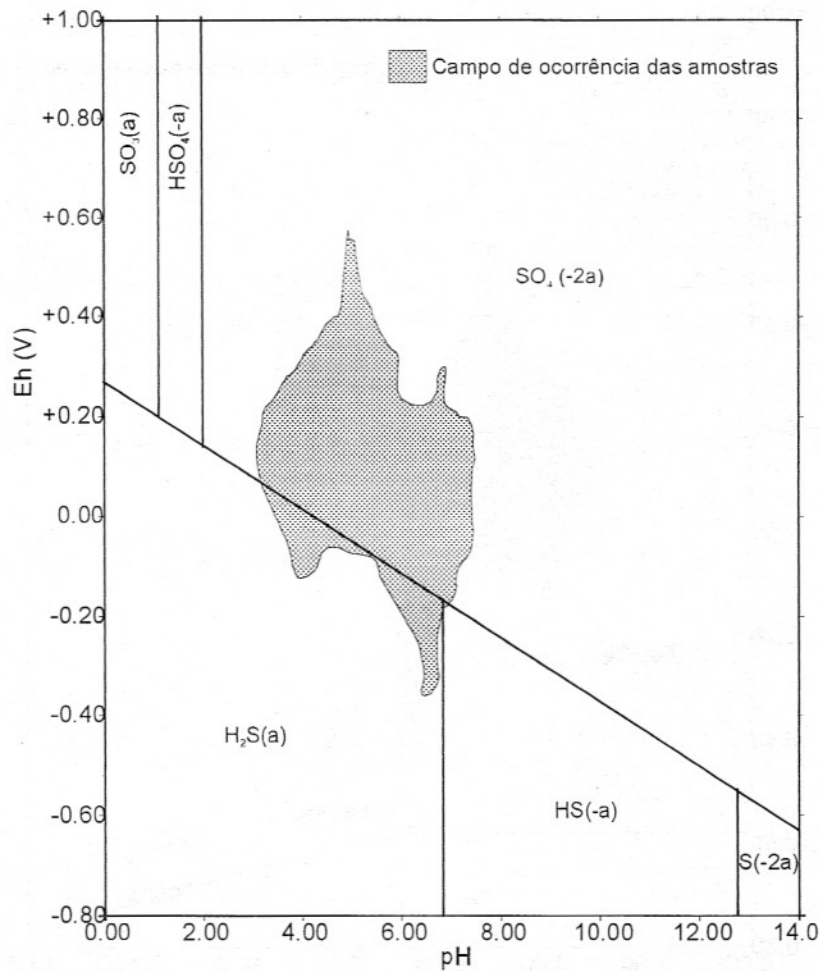


Figura 8 - Diagrama de equilíbrio do S determinado em função dos valores medidos experimentalmente para o período de abril/96 a maio/97.

Verificou-se que os dados medidos experimentalmente reproduziram, de certa forma, os dados teóricos para Fe e S, e que estes íons encontraram-se, na maioria dos casos, no campo de estabilidade correspondente ao diagrama de equilíbrio teórico.

Os poços situados no depósito CH 20 - Capão da Roça -, especialmente o P2 e, em menor proporção, os poços P1 e P4, apresentaram concentrações elevadas de Fe^{2+} e SO_4^{2-} ; conseqüentemente, situaram-se, predominantemente, no campo de estabilidade do íon ferroso no diagrama de equilíbrio do Fe

e no campo de estabilidade do íon sulfato

Diferentemente destes, os poços P9, P16, P18 e P19 apresentaram comportamento similar, com predominância dos valores localizados no campo de estabilidade do Fe_2O_3 .

Os dados dos poços P8 e P17 foram localizados no campo de estabilidade do H_2S , revelando concordância com os resultados de sulfeto, pois, neste mês, as concentrações deste íon foram as mais elevadas.

A análise estatística mostrou a dispersão do poço P2 em relação aos demais locais, evidenciando contaminação elevada

pelos depósitos de rejeitos de carvão, neste local.

Todos os resultados obtidos e lançados nos diagramas de equilíbrio puderam ser melhor avaliados e explicados a partir do conhecimento hidrogeológico da área, mostrado no decorrer do trabalho. Assim, a presença constante de estratos arenosos nos perfis litológicos descritos explicou, de certa forma, a migração rápida dos contaminantes no aquífero estudado, bem como permitiu sugerir que as camadas de argila, observadas nos primeiros metros do perfil litológico na maior parte da área em estudo,

não estão sendo efetivas no controle da migração dos contaminantes, comprometendo o aquífero freático estudado. Além da presença dos estratos arenosos, a migração rápida dos contaminantes no aquífero pode ser atribuída às altas taxas de infiltração observadas para as cinzas de granulometria média a grossa (queima do carvão em grelhas) e rejeitos de carvão, indicando que os contaminantes lixi-

viados e concentrados na fase aquosa serão, provavelmente, rapidamente infiltrados, migrando para os horizontes localizados imediatamente abaixo. A partir destas considerações, constata-se que as áreas estudadas nos municípios de Charqueadas e São Jerônimo não compreendem um sítio geológico adequado para disposição de resíduos das atividades do processamento do carvão, a menos que sejam toma-

das certas precauções, como, por exemplo, a impermeabilização da base dos depósitos.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao PADCT/GTM e ao CNPq pelo apoio financeiro, e à FEPAM pelo apoio logístico, especialmente ao técnico Cledion de Moura Machado pelas amostragens de águas subterrâneas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT (1987) Associação Brasileira De Normas Técnicas. Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores: NBR 9898. Rio de Janeiro, 34p.
- BAAS BECKING, L.G.M.; KAPLAN, I.R.; MOORE, D. (1960) Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *J. Geol.*, **68**:243-284.
- BELL, A.V.; BAAECHLER, F.E.; PARKER, R. (1992) Management of coal coarse waste: a state-of-art review. *In*: R. SINGHAL; A.K. MEHROTA; K. FYTAS; J-L. COLLINS (Eds.) International on Environmental Issues and Management of Waste in Energy and Mineral Production, 2, Calgary. Balkema, Rotterdam. ISBN 9054100796, p.367-378.
- BINOTTO, R.B. (1997) Avaliação do grau de contaminação das águas subterrâneas em áreas de influência de resíduos do processamento do carvão. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 184p.
- BINOTTO, R.; JABLONSKI, A.; TEIXEIRA, E.C.; SANCHEZ, J.C.D. (1996) Evaluation of groundwater quality from Baixo Jacui coalfield, Rio Grande do Sul State - Brazil. *In*: R. CICCUCI (Ed.) International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral production, 4, Cagliari. Proceedings, **2**:789-796.
- BINOTTO, R.B.; TEIXEIRA, E.C.; SANCHEZ, J.D.; PANKOWSKI, A.; NANNI, A.S. (1999) Environmental assessment: Contamination of phreatic aquifer in areas impacted by wastes from coal processing activities. *Fuel*. No prelo.
- CAMPBELL, P.G.C. & TESSIER, A. (1984) Paleolimnological approaches to the study of acid deposition: metal partitioning in lacustrine sediments. *In*: S.A. NORTON (Ed.) U.S. EPA Workshop on Paleolimnological studies of the history and effects of acidic precipitation, Rockport, Maine. Proceedings, p.234-274.
- CAUDURO, F.A. & DORFMAN, R.(1986) Manual de ensaios de laboratório e de campo para irrigação e drenagem. Porto Alegre, PRONI: IPH-UFRGS, 216p.
- CHAPELLE, F.H.; HAACK, S.K.; ADRIAENS, P.; HENRY, M.A.; BRADLEY, P.M.(1996) Comparison of Eh and H₂ measurements for delineating redox processes in a contaminated aquifer. *Environ. Sci. Technol.*, **30**:3565-3569.
- COPELMI MINERAÇÃO LTDA. (1994) Estudo ambiental da mina de Charqueadas - EIA - RIMA- Porto Alegre, Volumes I e II.
- DRAGUN, J. (1988) The soil chemistry of hazardous materials. Silver Spring, MD, Hazardous Materials Control Research Institute.
- FISH, W. (1993) Sub-surface redox chemistry : A comparison of equilibrium and reaction-based approaches. *In*: H.E. ALLEN; A.M. PERDUE; D.S. BROWN (Eds.) Metals in groundwater. Lewis Publishers.
- GANG, M.W. and LANGMUIR, D. (1974) Controls on heavy metals surface and groundwaters

- affected by coal mine drainage: Clarion River - Pennsylvania. *In: Symposium On Coal Mine Drainage Research*, 5, Louisville. Proceedings, p.39-69.
- IBGE (1986) Folhas SH.22 de Porto Alegre e parte das Folhas SH.21 Uruguaiana e SI.22 Lagoa Mirim: geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra. Rio de Janeiro: IBGE / Projeto RADAMBRASIL, **33**:796 p.
- ISO (1990) Water Quality - Sampling - Part 11: Guidance on the Sampling of Groundwaters: ISO/DP 5667-11 (document ISO/TC 147/SC 6 N 153). Londres, 12p.
- STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater (1995) A.D. EATON *et al.* (Eds.).
- SCHUBERT, J.P. (1979) Groundwater contamination problems resulting from coal refuse disposal. *In: International Mine Drainage Symposium*, 1, São Francisco, EUA. Proceedings., p.757-780.
- SZCZEPANSKA, J. & TWARDOWSKA, I. (1987) Coal mine spoil tips as a large area source of water contamination. *In: RAINBOW* (Ed.) Reclamation, Treatment and Utilization of Coal Mining Wastes. Elsevier, Amsterdam. Proceedings, p.267-280.
- TEIXEIRA, E.C.; BINOTTO, R.B.; SANCHEZ, J.C.D.; FERNANDES, I.D.; JABLONSKI, A.; SIMCH DA SILVA, J.C.; ROSSI, G. (1996) Mapping and characterization of coal processing waste disposal sites from Baixo Jacui coalfield, Rio Grande do Sul State-Brazil. *In: R. CICCUCI* (Ed.) International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production, 4, Cagliari. Proceedings, **1**:231-238.
- TEIXEIRA, E.C.; BINOTTO, R.B.; SANCHEZ, J.D.; MIGLIAVACCA, D.; FACHEL, J.(1999) Environmental assessment and characterisation of residues from coal processing and steel industry activities. *Fuel*, **78**:1161-1169.
- VECCHIO, G.R.; HAASE, J.; PANKOWSKI, A.; TEIXEIRA, E.C.; SANCHEZ, J.C.D.; MIGLIAVACCA, D. (1996) Estudo de um índice de qualidade da água na região do Baixo Jacui-RS. *In: Simpósio Italo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 3, Gramado. ANDIS/ABES, Proceedings: seção vi-**30**:01-13.