

Monitoramento de água e sedimento no Rio Palmeiras, Bacia Hidrográfica do Tubarão (SC), Brasil

Water and sediment monitoring in a coal mining area of the Palmeiras River, Tubarão Watershed (SC), Brazil

Suzi Mari Brandelero¹, David José Miquelluti², Mari Lucia Campos³, Priscilla Dors⁴

RESUMO

ABSTRACT

A mineração de carvão na Bacia Carbonífera Catarinense causa poluição dos recursos hídricos. O objetivo do estudo foi caracterizar a água e o sedimento do Rio Palmeiras, na Bacia Hidrográfica do Tubarão, pela quantificação de metais na água em espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e no sedimento em espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), e outras variáveis, relacionadas à mineração de carvão. Na água, ocorreu aumento das concentrações de Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Zn, e Pb, e no sedimento, ocorreu a diminuição das concentrações de Al, Mn, Zn, Cu e Pb em função da mineração de carvão, propiciada pela solubilização devida ao baixo pH da água. Observaram-se correlações entre as concentrações dos metais na água, no sedimento e cruzadas entre os teores na água e no sedimento.

The mining of coal in the Santa Catarina Carboniferous Basin cause pollution of water resources. The objective of this study was to characterize the water and sediment of the Palmeiras River, located in the Tubarão Watershed, through quantification of metals in the water in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and sediment in high resolution continuum source atomic absorption spectrometry (HR-CS AAS), and other variables related to coal mining. The water had an increase in Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Zn, and Pb concentrations, and the sediment had a reduction in Al, Mn, Zn, Cu and Pb concentrations because the coal mining, through solubilization due to the low pH of the water. Correlations between concentrations of metals in the water and between concentrations of metals in the sediment were found, as well as cross correlations between metal levels in the water and sediment.

Palavras-chave: metais; bacia carbonífera; Santa Catarina.

Keywords: metais; carboniferous basin; Santa Catarina.

INTRODUÇÃO

As principais ocorrências de carvão no Brasil localizam-se na Região Sul, principalmente nos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul. A mineração de carvão em Santa Catarina ocorre na Região Sul do estado, e desenvolveu-se inicialmente entre 1895 e 1945, período em que passou a ser extraído em grandes minas, aumentando os problemas de poluição decorrentes da disposição descontrolada de rochas da cobertura das camadas das minas a céu aberto e subterrâneas, e dos rejeitos do beneficiamento (ACP, 2000).

A Bacia Carbonífera Catarinense compreende aproximadamente 1.950 km², é interceptada por parte das bacias hidrográficas dos rios Araranguá, Urussanga e Tubarão, e abrange 17 municípios. Existem

cerca de 5.000 ha de áreas degradadas pela atividade da mineração de carvão, comprometendo os cursos d'água da região pela drenagem ácida de mina (DAM), além de cerca de 800 bocas de minas abandonadas, contribuindo para a degradação dos recursos hídricos das referidas bacias hidrográficas (BRASIL, 2013).

Um dos problemas provenientes é a oxidação da pirita (sulfeto de ferro — FeS₂) responsável pela liberação de metais pesados no ambiente aquático (ORTIZ & TEIXEIRA, 2002). O termo “metal pesado” define o grupo dos metais e metalóides que, quando em maiores concentrações, estão associados à poluição e toxicidade (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

O processo de oxidação da pirita pode ser resumido da seguinte forma: inicialmente, a pirita reage com o oxigênio e a água, produzindo

¹Doutor(a) em Manejo do Solo do Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo pela Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) - Lages (SC), Brasil.

²Doutor em Agronomia pela Universidade de São Paulo (USP) - São Paulo (SP), Brasil.

³Doutora em Ciência do Solo pela Universidade Federal de Lavras (UFLA) - Lavras (MG), Brasil.

⁴Mestranda em Ciência do Solo do Programade na UDESC - Lages (SC), Brasil.

Endereço para correspondência: Suzi Mari Brandelero - Rua México, 255, Casa 4 - Sumaré - CEP: 89165-643 - Rio do Sul (SC), Brasil - E-mail: suzibrandelero@yahoo.com.br

Recebido: 02/02/16 - **Aceito:** 01/06/16 - **Reg. ABES:** 159344

Fe^{2+} (íon ferroso) e ácido sulfúrico (H_2SO_4); então, o Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} (íon férrico), cuja reação é dependente do pH do meio; a seguir, ocorre a hidrólise de Fe^{3+} , formando o precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (hidróxido férrico/ferrihidrita) e a liberação de acidez adicional, reação também dependente do pH; por último, ocorre a oxidação da pirita adicional pelo Fe^{3+} (RIOS; WILLIAMS; ROBERTS, 2008).

Em pH abaixo de 3, a oxidação da pirita pelo Fe^{3+} é mais rápida do que aquela efetuada pelo oxigênio e do que a oxidação do Fe^{2+} pelo oxigênio. Portanto, inicialmente a pirita é oxidada pelo oxigênio, produzindo ácido e diminuindo o pH. Quando o pH diminui para 4,5, o Fe^{3+} torna-se mais solúvel e começa a atuar como agente oxidante. Abaixo de pH 3, o Fe^{3+} somente é importante para oxidar a pirita (NORDSTROM, 1982). Uma vez iniciada a oxidação da pirita e a produção de acidez, as condições favorecem o metabolismo das bactérias, predominantemente *Thiobacillus ferrooxidans*, acelerando a velocidade da reação. Em valores de pH em torno de 6 ou superior, a atividade bacteriana é insignificante comparada às taxas de reações abióticas (SILVA *et al.*, 2013).

Nas bacias hidrográfica do Araranguá (BHA), Urussanga (BHU) e Tubarão (BHT), Streck *et al.* (2000), Lattuada *et al.* (2009) e Brasil (2013) obtiveram $\text{pH} < 4$, até $1.205 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ de condutividade elétrica, $5.440 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de sulfato, $146 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe, $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Mn, $22 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Al, $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Zn e $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cd, na água. Lima *et al.* (2001), Pompêo *et al.* (2004), Laus *et al.* (2006), Bortolotto, Savi e Pich (2007), Lattuada *et al.* (2009) e Brasil (2013), obtiveram até 25% de Fe, 10% de Al, $400 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Mn, $2.800 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Zn, $233 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Pb, $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cu e $3,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cd, no sedimento.

O Rio Palmeiras, afluente do Rio Tubarão, também recebe carga ácida de áreas com estéreis de minas a céu aberto, depósitos de rejeitos não controlados e bocas de minas abandonadas, desde seus formadores, os rios, Salame, Lajeado e Molha, até a sua foz. No seu alto curso foram detectadas maiores concentrações de acidez devido à contribuição do Rio Lajeado, que drena extensas áreas com estéreis de minas a céu aberto (BRASIL, 2013). Na área da nascente ocorreram derrames basálticos, com afloramento de rochas vulcânicas básicas da Formação Serra Geral, que, em contato com as unidades sedimentares mais antigas da Bacia do Paraná, é denominado discordância (CPRM, 2002).

Neste contexto, os objetivos do estudo foram quantificar metais na água e no sedimento e outras variáveis químicas na água do Rio Palmeiras, observar níveis de poluição, comportamento dessas variáveis nesses dois compartimentos, e relacionar à mineração de carvão.

METODOLOGIA

A região carbonífera catarinense faz parte do Supergrupo Tubarão e dos Subgrupos Itararé e Guatá (formações Rio Bonito e Palermo), englobando os sedimentos não glaciais e camadas de carvão. A temperatura

média anual é de 18°C , clima Cfa, com verões quentes, sem estação seca definida, com aproximadamente 1.530 mm de precipitação por ano. A classe de solo predominante é a dos Argissolos Vermelho-Amarelo, com alta saturação por alumínio trocável, argila de atividade baixa, horizonte superficial do tipo A moderado, textura argilosa ao longo do perfil e gradiente textural B/A pouco acentuado. O horizonte superficial, de modo geral, é fortemente ácido, com baixa saturação por bases e elevado teor de Al trocável (EMBRAPA, 2004).

O estudo foi realizado no Rio Palmeiras, pertencente à Bacia do Tubarão. As amostras de água, sedimento e solo foram coletadas em três áreas e dez pontos: a montante da área de mineração —

- Ponto 1 (nascente, 652506/6851887 UTM) e
- Ponto 2 (66808/6844911 UTM); na área de mineração —
- Ponto 3 (67842/6844980 UTM),
- Ponto 4 (69360/6845993 UTM),
- Ponto 5 (69368/6846518 UTM),
- Ponto 6 (70214/6847258 UTM) e
- Ponto 7 (70754/6847402 UTM); e a jusante da área de mineração —
- Ponto 8 (72281/6848939 UTM);
- Ponto 9 (76187/6850345 UTM) e
- Ponto 10 (foz - 83846/6849014 UTM) (Figura 1).

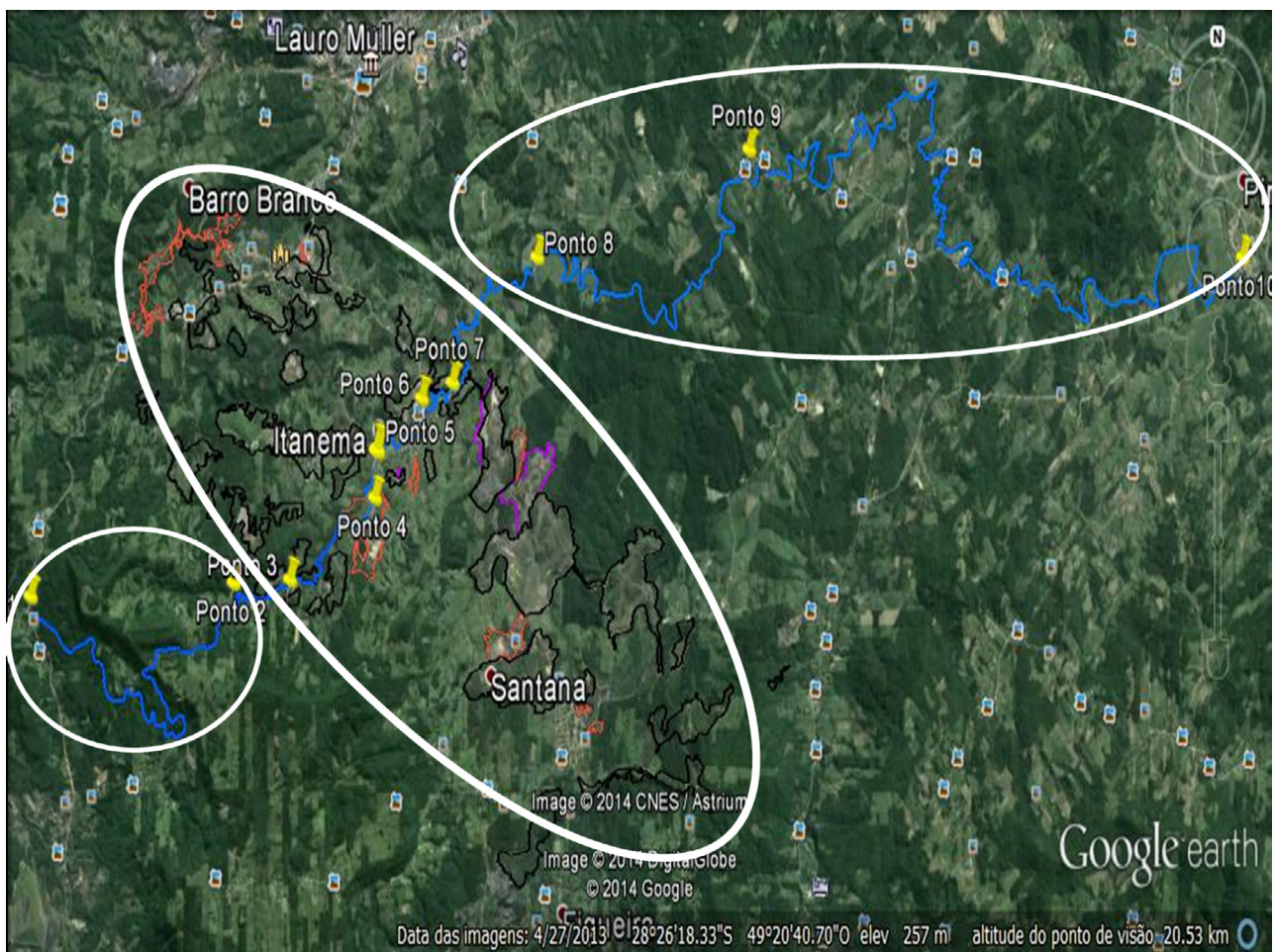
O Rio Palmeiras, apresenta vazão média de $8 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ na área da nascente, $700 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ em seu alto curso e $2.700 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ na foz (BRASIL, 2013). Ao considerar-se apenas a área de mineração, dentre as principais contribuições da mineração de carvão podem ser apontadas: a mineração a céu aberto nos pontos 3 e 6, e a mineração a céu aberto e os depósitos de rejeito nos pontos 4, 5 e 7. As áreas de contribuição do Rio Palmeiras localizam-se nos distritos de Farroupilha, Barro Branco e Itanema, pertencentes ao Município de Lauro Müller (SC) e distritos de Santana e Figueira, no Município de Urussanga (SC).

As coletas ocorreram em agosto de 2012, e em janeiro, maio e outubro de 2013. As coletas de água foram realizadas na seção transversal do rio, na superfície da água. Foi utilizado um balde de plástico de aproximadamente 10 L ; em seguida, as amostras foram transferidas para frascos de polietileno de 1 L identificados e previamente limpos. Todas as amostras foram refrigeradas à aproximadamente 4°C e acidificadas a pH abaixo de 2,0 com ácido nítrico $14 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (usualmente $1,5 \text{ mL}$ de $\text{HNO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ de amostra). No momento da coleta foi determinado *in situ* pH (peagametro pH-221 Lutron) e condutividade elétrica (condutivímetro CD-850 Instruterm/Cienlab), com equipamentos portáteis e calibrados.

As coletas de sedimento foram realizadas na sua superfície, com auxílio de uma pá de plástico; e as coletas de solo aconteceram na área do entorno do rio (camada de $0\text{--}20 \text{ cm}$), com auxílio de trado holandês. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos previamente identificados.

Com base na Resolução 357 do CONAMA de 2005, para as análises de Fe, Al e Cu, as amostras de água foram filtradas em membrana de 0,45 µm, considerando-se a concentração dissolvida dos elementos; para as análises de Ca, Mg, Mn, Zn, Pb e Cd, as amostras não filtradas foram digeridas e considerou-se a concentração total. Conforme a *American Public Health Association* (APHA; AWWA; WEF, 2005), as digestões foram realizadas em duplicata, em forno micro-ondas marca *Milestone*, modelo *Ethos Plus, Sorrisole, Itália*, com potência de 1.000 W, rampa de aquecimento de 15 minutos até 180°C, 10 minutos a 180°C e resfriamento de 20 minutos — nesse caso, utilizaram-se 7 mL de amostra, 1,5 mL de HNO₃ bi-destilado a 0,93 mol.L⁻¹, avolumado para 25 mL com água ultrapura. As quantificações foram realizadas em triplicata, em espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), marca *Perkin Elmer*, modelo *Nexlon 300D*, Shelton, Estados Unidos da América, com introdução da amostra por nebulizador pneumático. As análises de sulfato foram efetuadas com o uso do método turbidimétrico.

As amostras de sedimento, assim como as amostras de solo, foram secas em estufa com circulação de ar, destorroadas e tamizadas em malha de 2 mm. Para as análises de sedimento, as amostras foram moídas posteriormente em almofariz de ágata e tamizadas em malha de 0,10 mm. Conforme o Método 3051 da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 1994), a digestão foi realizada em duplicata, utilizando-se 0,25 g de sedimento em 6 mL de HNO₃ 14 mol.L⁻¹, pH < 2. Foi usado um forno de micro-ondas modelo *Multiwave 3000/Synthos 3000, version 2.2, Anton Paar*, Graz, Áustria, com *software AP-Softprint* (2009), com porta tubos (rotor) para 48 posições MF50-T48, tubos de teflon PFA de 50 mL (capacidade 25 mL), jaquetas para os tubos com tampa PEEK. As condições máximas de operação para temperatura e pressão foram de 200°C e 20 bar. As condições máximas de pressão e potência foram de 4 bar e 1.200 W. Para as condições operacionais da digestão, ocorreu uma rampa de 330 s atingindo uma temperatura de 175°C, seguida de outra rampa de 270 s atingindo uma temperatura de 180°C, com posterior resfriamento de 1.200 s. Após a digestão, as



Fonte: Modificado de Google Earth (2012).

Figura 1 - Localização do Rio Palmeiras, pontos amostrais e as áreas a montante, na mineração e a jusante.

porções de sedimento foram filtradas em papel filtro quantitativo (filtração lenta) e, posteriormente, foram acrescentados sobre o papel filtro 10 mL de água ultrapura. A quantificação dos metais foi realizada em triplicata, em espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), com atomização em chama. Foi utilizado um equipamento ContrAA 700 da *Analytik Jena (Analytik Jena, Jena, Alemanha)* equipado com uma lâmpada de arco curto de xenônio de 300 W de potência (XBO 301, GLE, Berlim, Alemanha) como fonte contínua. Este utiliza um monocromador duplo de alta resolução com grade de *Echelle* e um detector de dispositivos de carga acoplada (CCD) com uma resolução de 5 pm por pixel. O número de pixels utilizados no CCD para detecção da(s) linha(s) da fonte contínua foram de 3 (pixel central \pm 1). Uma chama de acetileno/ar comprimido foi utilizada.

As curvas analíticas e diluições necessárias para as leituras, em água e sedimento, foram realizadas com água ultrapura (condutividade elétrica de aproximadamente 1 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), com os respectivos padrões dos elementos lidos a 5% de HNO_3 . Todo o material utilizado foi deixado em solução a 5% de HNO_3 por 24 horas e posteriormente lavado três vezes com água destilada, antes do uso.

A caracterização química e física do solo foi realizada segundo Tedesco *et al.* (1995). As concentrações médias das variáveis são apresentadas na Tabela 1.

Os resultados das variáveis da água e do sedimento foram submetidos, inicialmente, a uma análise descritiva para caracterizar as distribuições de frequência das variáveis estudadas. Foram testadas a normalidade e a homogeneidade de variância dos erros por meio dos testes de Shapiro-Wilk e Levene. Em seguida, procedeu-se análise confirmatória, utilizando-se um modelo linear misto de análise de variância, considerando-se as áreas e as épocas como efeitos fixos e os pontos de coleta dentro de cada área como fator de efeitos aleatórios.

Quando houve necessidade, as médias dos fatores de efeitos fixos foram comparadas com o uso do teste de Duncan. Também foram efetuadas análises de associação entre as variáveis nos dois compartimentos (água e sedimento) com a utilização do coeficiente de correlação momento-produto de Pearson. Todas as análises foram conduzidas com o uso do *software Statistical Analysis System*[®] (SAS, 2003) e do *software R* (R CORE TEAM, 2014). Em todos os testes foi adotado o nível mínimo de significância de 5%.

A confiabilidade dos métodos analíticos empregados foi avaliada utilizando-se amostras de água e solo de referência certificadas pelo *National Institute of Standards and Technology (NIST)*. Para as análises

Tabela 1 - Concentrações médias das variáveis do solo, nas três áreas estudadas.

Variável	Montante	Mineração	Jusante
	Médias		
pH (H ₂ O)	5,10	3,70	3,70
Ca (cmol _c .kg ⁻¹)	3,40	0,67	0,58
Mg (cmol _c .kg ⁻¹)	1,55	0,41	0,39
K (cmol _c .kg ⁻¹)	0,38	0,23	0,15
Na (mg.kg ⁻¹)	14,25	9,02	12,33
Saturação bases (%)	39,66	6,01	12,18
Al (cmol _c .kg ⁻¹)	0,69	4,89	2,31
H+Al (cmol _c .kg ⁻¹)	9,04	39,61	33,25
Saturação Al (%)	12,71	69,19	51,09
CTC efet. (cmol _c .kg ⁻¹)	6,03	6,35	3,83
CTC pH7 (cmol _c .kg ⁻¹)	14,37	41,07	31,23
CO semitotal (%)	2,29	1,85	1,66
Argila (dag.kg ⁻¹)	25,56	21,45	22,08

Tabela 2 - Valores médios certificados e obtidos na água (mg.L⁻¹) dos elementos da amostra referência *Trace Elements in Natural Water (NIST 1640a)* e valores médios certificados (mg.kg⁻¹) e recuperação (%) dos elementos no sedimento da amostra referência San Joaquin (NIST SRM 2709a) e limites de detecção e quantificação operacionais, limites de detecção operacional e limites de quantificação operacional.

Elemento	NIST 1640a certificado	NIST 1640a obtido	LDO ¹	LQO ¹	NIST 2709a certificado	NIST 2709a recuperação	LDO ²	LQO ²
Fe	0,036	0,046	6,7x10 ⁻⁴	2,2x10 ⁻³	3,36x10 ⁻⁴	95,000	0,071	0,213
Mn	0,040	0,040	4,0x10 ⁻⁵	1,1x10 ⁻⁴	529,000	95,000	0,040	0,120
Al	0,053	0,057	7,8x10 ⁻⁴	2,6x10 ⁻³	7,4x10 ⁻⁴	19,000	0,080	0,230
Zn	0,056	0,050	4,0x10 ⁻⁵	1,2x10 ⁻⁴	103,000	72,000	0,070	0,200
Cu	0,086	0,082	6,1x10 ⁻⁴	2,0x10 ⁻³	33,900	97,000	8,0x10 ⁻³	0,020
Cd	4,0x10 ⁻³	4,0x10 ⁻³	6,0x10 ⁻⁵	1,8x10 ⁻⁴	-	-	-	-
Pb	0,012	0,011	4,0x10 ⁻⁵	1,4x10 ⁻⁴	17,300	76,000	0,013	0,041
Ca	5,610	6,980	0,130	0,420	-	-	-	-
Mg	1,060	1,900	0,040	0,120	-	-	-	-

1: água; 2: sedimento; LDO: limites de detecção operacional; LQO: limites de quantificação operacional.

de água, a referência foi a amostra de água SRM 1640a (*Trace Elements in Natural Water*) e para as análises de sedimento, a referência foi a amostra de solo SRM 2709a (*San Joaquin*). Também foram quantificados os limites de detecção operacional (LDO) e os limites de quantificação operacional (LQO) (Tabela 2).

RESULTADOS

Os resultados das variáveis medidas na água são apresentados na Tabela 3. O pH diminuiu, em média, 5,5 unidades, nas áreas de mineração e na jusante. As concentrações de sulfato, Ca, Mg, Fe, Al, Mn e Zn aumentaram nas mesmas áreas, acarretando na elevação do valor

da condutividade ($p < 0,05$) na área a jusante. Houve diferença ($p < 0,05$) entre as três áreas nas concentrações de Pb, com uma variação de até 10 vezes entre a área a jusante e a área à montante.

Os coeficientes de correlação linear entre as concentrações dos metais medidos na água variaram de 0,26 a 0,99 (Tabela 4). Os valores maiores de correlação linear na água são aqueles relacionados ao Al, Mn, Zn e Cu. Também se obteve um valor alto (0,86) entre Fe e Pb.

As concentrações de Al, Mn, Zn, Cu e Pb no sedimento diminuíram nas áreas de mineração e na jusante, quando comparadas à área da montante (Tabela 5). Houve diferença ($p < 0,05$) de duas a três vezes para estas áreas; porém, o Pb somente diferiu ($p < 0,05$) na área da jusante e o Mn diferiu entre as três áreas.

Tabela 3 - Valores médios e coeficientes de variação (CV%) das variáveis medidas na água, nas três áreas estudadas.

Variável	Montante	Mineração	Jusante	CV%
pH	8,8 a	3,5 b	3,2 b	8,30
Cond. ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	68,90 b	438,18 b	931,00 a	56,84
Sulfato ⁽¹⁾ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	6,06 b	146,79 a	197,51 a	27,15
Ca ⁽¹⁾ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	4,84 b	13,29 ab	33,61 a	27,96
Mg ⁽¹⁾ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1,97 b	5,89 a	7,79 a	15,85
Fe ⁽²⁾ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,23 b	14,09 a	18,54 a	34,10
Al ⁽²⁾ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,08 b	9,75 a	21,81 a	24,67
Mn ⁽¹⁾ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,08 b	2,23 a	4,97 a	36,89
Zn ⁽¹⁾ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,02 b	0,21 ab	0,47 a	61,43
Cu ⁽²⁾ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1,71 a	1,70 a	1,68 a	0,80
Pb ⁽¹⁾ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,0006 c	0,002 b	0,006 a	14,07
Cd ⁽¹⁾ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,001 a	0,001 a	0,00134 a	55,21

Médias seguidas pela mesma letra na horizontal não diferem ($p > 0,05$) pelo teste de Duncan. ¹Total; ²Dissolvido.

Tabela 4 - Valores dos coeficientes de correlação linear de Pearson entre as concentrações de metais medidos na água.

	Al	Mn	Zn	Pb	Cu
Fe	0,61*	0,57*	0,55*	0,86*	0,42 ^{ns}
Al	-	0,98*	0,98*	0,42*	0,92*
Mn	-	-	0,99*	0,38 ^{ns}	0,94*
Zn	-	-	-	0,38 ^{ns}	0,95*
Pb	-	-	-	-	0,26 ^{ns}

*Significativo a 5%; ^{ns} Não significativo.

Tabela 5 - Valor médio e coeficiente de variação (CV%) das variáveis medidas no sedimento, nas três áreas estudadas.

Variável	Montante	Mineração	Jusante	CV%
Fe ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	83,76 a	98,04 a	90,88 a	4,14
Al ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	34,53 a	14,08 b	7,40 b	6,98
Mn ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	973,61 a	164,01 b	55,80 c	14,89
Zn ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	100,74 a	40,08 b	29,31 b	10,03
Cu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	54,08 a	25,92 b	24,97 b	18,41
Pb ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	21,93 a	23,04 a	13,64 b	8,61

Médias seguidas pela mesma letra na horizontal não diferem ($p > 0,05$) pelo teste de Duncan.

As relações lineares entre as concentrações dos metais medidos no sedimento são apresentadas na Tabela 6. Ao comparar com a água, observam-se, no geral, valores menores dos coeficientes de correlação no sedimento, exceção àqueles relacionados ao Al, Mn e Zn.

Os coeficientes de correlação entre as concentrações de metais nos dois compartimentos (água e sedimento) são apresentados na Tabela 7.

O comportamento das concentrações médias dos metais medidos na água e no sedimento, nas áreas da montante, na mineração e da jusante pode ser observado na Figura 2.

DISCUSSÃO

A acidificação da água ocorreu em função da oxidação, principalmente, da pirita, consequente da mineração de carvão. Valores de pH baixos, até 2,5, também foram observados em águas que receberam descargas de drenagem ácida nos rios da região (STRECK *et al.*, 2000; TEIXEIRA *et al.*, 2000; 2001; SHUQAIR, 2002; POMPÊO *et al.*, 2004; LAUS *et al.*, 2006; BORTOLOTTTO; SAVI; PICH, 2007; BRASIL, 2013).

Conforme Ortiz e Teixeira (2002), íons inorgânicos (tais como sulfatos) formam complexos com metais, influenciando na forma de transporte desses contaminantes no meio hídrico. A produção de ácido sulfúrico da drenagem de mina é fonte adicional de SO_4^{2-} , com altas concentrações de sulfato presentes nessas áreas (WEINER, 2007). Hauch *et al.* (2013) observaram concentrações de sulfato, até 244 mg.L^{-1} . No entanto, concentrações maiores foram determinadas, como $5.440,00 \text{ mg.L}^{-1}$ (POMPÊO *et al.*, 2004; BRASIL, 2013); e 7.599 mg.L^{-1} (TAO *et al.*, 2012).

O pH baixo na jusante pode ser atribuído à presença de íons hidrogênio, não amenizada pela condição de diluição, propiciando a solubilização dos metais. Lin *et al.* (2007) observaram a diminuição do pH na jusante do lançamento de DAM, resultando em maiores concentrações de Fe, Zn e Al, Mn, Cu, Pb e Cd. Lima *et al.* (2001) consideraram que a solubilidade dos metais em meio ácido pode contribuir para o aumento da concentração dos metais na água, e observaram acréscimo, dentre outros metais, também da presença de Pb, no Rio Tubarão, à jusante do Rio Palmeiras.

As concentrações de Ca, Mg, Fe, Al, Mn e Zn na água contradizem aquelas encontradas por Lattuada *et al.* (2009), que verificaram o efeito da diluição principalmente para Mn e Zn.

Segundo Campos *et al.* (2010), a DAM intensifica o intemperismo dos minerais, liberando grande quantidade de metais dos minerais primários. Luís *et al.* (2011) também observaram pH baixo na água, alta concentração de sulfato, e metais totais dissolvidos como Fe, Cu e Zn, e em menor proporção de Cd e Pb, em área de mineração. Valores obtidos por outros autores foram até $93,70 \text{ mg.L}^{-1}$ de Ca, $26,00 \text{ mg.L}^{-1}$ de Mg, $258,10 \text{ mg.L}^{-1}$ de Fe, $22,40 \text{ mg.L}^{-1}$ de Al, $26,02 \text{ mg.L}^{-1}$ de Mn, $0,29 \text{ mg.L}^{-1}$ de Zn e $0,20 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cd (TEIXEIRA *et al.*, 2000; 2001; SHUQAIR, 2002; POMPÊO *et al.*, 2004; LAUS *et al.*, 2006; LATTUADA *et al.*, 2009; BRASIL, 2013). Valores superiores foram observados por Tao *et al.* (2012), de até 223 mg.L^{-1} de Ca, $113,00 \text{ mg.L}^{-1}$ de Mg, $1.479,00 \text{ mg.L}^{-1}$ de Fe e $26,00 \text{ mg.L}^{-1}$ de Mn; e inferiores, observados por Hauch *et al.* (2013), de até 3 mg.L^{-1} de Fe.

As variáveis pH, Fe, Al e Cu dissolvidos, e Mn e Zn totais na água apresentaram-se fora dos valores padrões máximos permitidos (VMP),

Tabela 6 - Valores dos coeficientes de correlação linear de Pearson entre as concentrações dos metais medidos no sedimento.

	Mn	Zn	Cu	Pb	Fe
Al	0,77*	0,85*	0,56*	0,05 ^{ns}	0,38 ^{ns}
Mn	-	0,94*	0,67*	0,21 ^{ns}	0,50*
Zn	-	-	0,73*	0,25 ^{ns}	0,52*
Cu	-	-	-	0,24 ^{ns}	0,42 ^{ns}
Pb	-	-	-	-	0,22 ^{ns}

*Significativo a 5%; ^{ns} Não significativo.

Tabela 7 - Valores dos coeficientes de correlação linear de Pearson entre as concentrações dos metais medidos no sedimento e na água.

Sedimento	Água					
	Fe	Al	Mn	Zn	Cu	Pb
Al	-0,57*	-0,54*	-0,56*	-0,58*	-0,40*	-0,52*
Mn	-0,70*	-0,70*	-0,65*	-0,64*	-0,55*	-0,58*
Zn	-0,68*	-0,72*	-0,69*	-0,69*	-0,56*	-0,56*
Pb	-0,40 ^{ns}	-0,63*	-0,61*	-0,62*	-0,59*	-0,21 ^{ns}
Cu	-0,55*	-0,53*	-0,52*	-0,50*	-0,37 ^{ns}	-0,42 ^{ns}
Fe	-0,15 ^{ns}	-0,62*	-0,64*	-0,62*	-0,62*	0,13 ^{ns}

*Significativo a 5%; ^{ns} Não significativo.

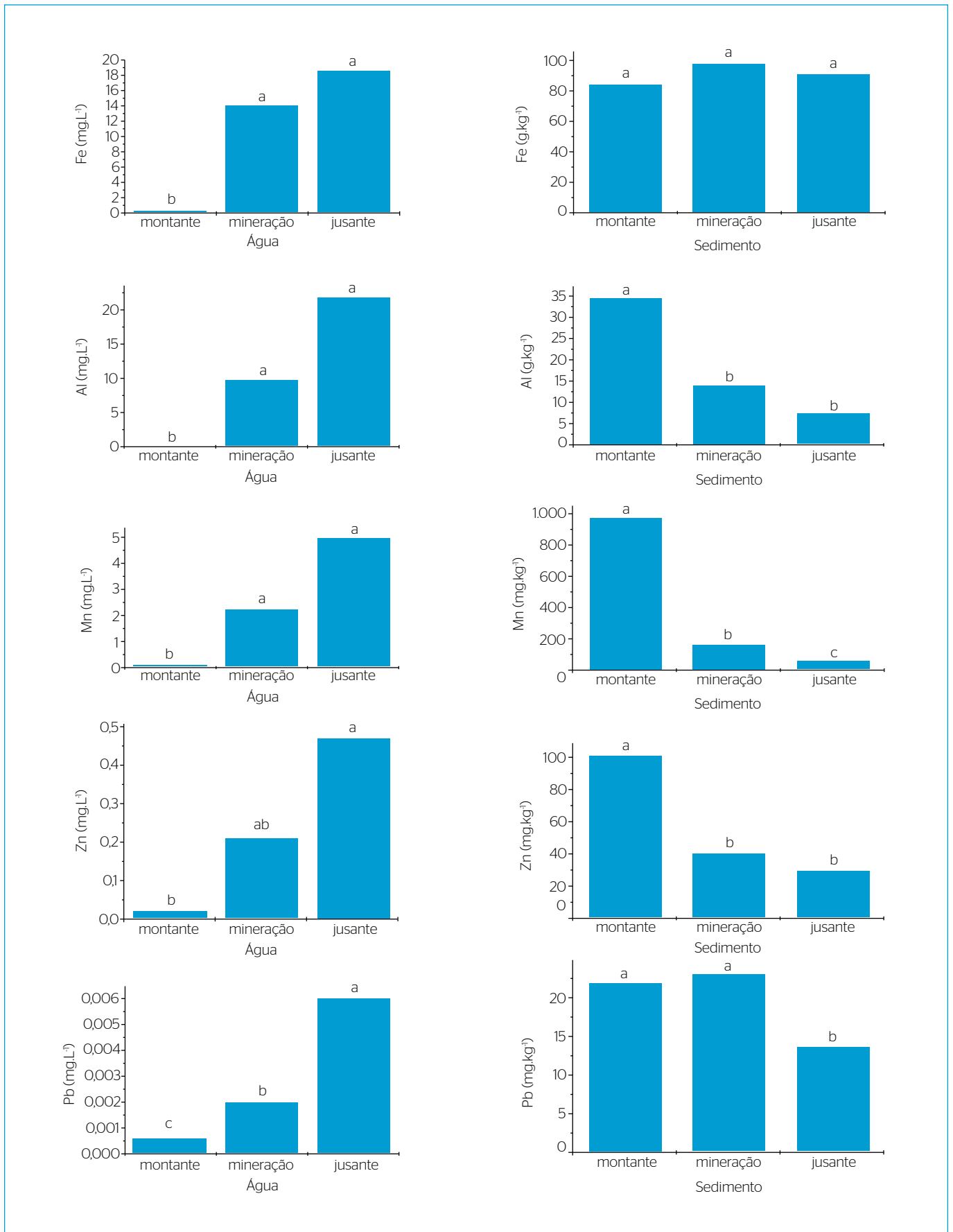


Figura 2 - Concentrações médias dos elementos medidos na água e no sedimento, nas áreas a montante, na mineração e a jusante.

principalmente nas áreas de mineração e à jusante, de acordo com a Resolução 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de 2005, para as classes 1, 2 e 3, indicando poluição ocasionada pela mineração de carvão.

Zhu *et al.* (2011) também observaram correlação linear alta entre Fe e Pb na água. Nganje *et al.* (2011) perceberam valores maiores relacionados ao Cu, Pb e Zn, e argumentam que estas relações podem ocorrer devido à semelhança das reações dos elementos com a água, semelhança das propriedades químicas, bem como de sua origem.

O comportamento das concentrações médias de Al, Mn, Zn, Cu e Pb observado no sedimento, possivelmente, deve-se à solubilização dos metais relacionada ao baixo pH da água — principalmente no caso do Al, Mn e Zn. Esse fato também explica as concentrações menores de Pb no sedimento na jusante, relacionada à sua alta mobilidade e solubilidade. As concentrações médias de Fe mantidas no sedimento possivelmente ocorreram em função do material de origem. Esses resultados corroboram àqueles encontrados por Lattuada *et al.* (2009), exceto para Fe, quando verificaram o efeito da diluição principalmente de Mn, Fe e Pb; e por Nganje *et al.* (2011), que observaram maior efeito de diluição do Mn, comparando ao Fe.

Lima *et al.* (2001) e Huang *et al.* (2010) argumentam que, com a diminuição do pH da água, ocorre a solubilização e/ou remobilização dos metais e alterações no equilíbrio redox, diminuindo as concentrações no sedimento. Audry *et al.* (2010) notaram que os metais podem ser liberados na coluna d'água também pela dissolução de óxidos de Fe e Mn.

No entanto, para Lin *et al.* (2007), as concentrações desses metais na água diminuíram rapidamente na jusante, o que corresponde a um aumento das concentrações de metais no sedimento com o aumento do pH, resultando na precipitação dos compostos de metais e sua subsequente deposição no sedimento, corroborando aos achados de Campaner, Luiz-Silva e Machado (2014).

Concentrações de até 165,00 g.kg⁻¹ de Fe, 60,49 g.kg⁻¹ de Al, 1.060,00 mg.kg⁻¹ de Mn, 2.800,00 mg.kg⁻¹ de Zn, 96,49 mg.kg⁻¹ de Cu

e 232,96 mg.kg⁻¹ de Pb no sedimento foram observadas (TEIXEIRA *et al.*, 2000; 2001; LIMA *et al.*, 2001; LATTUADA *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2013; BRASIL, 2013). Equeenuddin *et al.* (2013) observaram, até 9.163,00 mg.kg⁻¹ de Mn, 231,00 mg.kg⁻¹ de Zn, 72,00 mg.kg⁻¹ de Cu, 21,00 mg.kg⁻¹ de Pb e 25% de Fe.

Adaikpoh, Nwajei e Ogala (2005) argumentam que correlações lineares positivas entre os metais no sedimento podem ocorrer em função da sua origem comum, principalmente no caso do Mn e do Pb. Nganje *et al.* (2011) observaram valores maiores de correlação referentes ao Fe, Cu e Zn, e menores referentes ao Mn e Pb.

A relação inversa dos coeficientes dos metais entre a água e o sedimento, provavelmente é decorrente da alta solubilização dos metais nas áreas de mineração e na jusante, sendo causada pelo baixo pH da água resultante da atividade da mineração. Esses resultados corroboram àqueles encontrados por Adaikpoh, Nwajei e Ogala (2005), que observaram, na relação sedimento/água, um acúmulo de metais na água.

CONCLUSÕES

As variáveis pH, Fe, Al e Cu dissolvidos, e Mn e Zn totais na água apresentaram-se fora dos padrões da Resolução 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005) para as classes 1, 2 e 3, indicando poluição ocasionada pela mineração de carvão.

O pH diminuiu, a condutividade elétrica e as concentrações de sulfato, Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Zn e Pb aumentaram na água em função da mineração de carvão, pela condição de ionização e solubilização de metais. Ao mesmo tempo, as concentrações de Al, Mn, Zn, Cu e Pb no sedimento diminuíram.

Houve correlação linear positiva entre os metais dentro de cada compartimento e negativa entre os metais na água e no sedimento. Os maiores valores de correlação linear dos metais medidos na água foram para Al, Mn, Zn e Cu, e entre Fe e Pb. No sedimento, os relacionados ao Al, Mn e Zn.

REFERÊNCIAS

AÇÃO CIVIL PÚBLICA DO CARVÃO - ACP [homepage da internet]. *Histórico da mineração de carvão no Estado de Santa Catarina*. Disponível em: <https://www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/portal/conteudo_portal/conteudo.php?cat=36> Acesso em: 23 jul. 2014.

ADAIKPOH, E.O.; NWAJEI, G.E.; OGALA, J.E. (2005) Heavy metals concentrations in coal and sediments from River Ekulu in Enugu, Coal City of Nigeria. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, v. 9, n. 3, p. 5-8.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - AWWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION - WEF. (2005). *Standart methods for the examination of water and wastewater*. Washington DC., AWWA/APHA/WEF. 1496 p.

AP-Softprint for Multiwave 3000 & Synthos 3000, Anton Paar, Graz/Austria, 2009.

AspectCS Software for High Resolution-Continuous Source Atomic Absorption Spectrometry (HR-CS AAS), Analytik Jena, Germany, 2013

- AUDRY, S.; GROSBOIS, C.; BRIL, H.; SCHÄFER, J.; KIERCZAK, J.; BLANC, G. (2010) Post-depositional redistribution of trace metals in reservoir sediments of a mining/smelting-impacted watershed (the Lot River, SW France). *Applied Geochemistry*, v. 25, n. 6, p. 778-794.
- BORTOLOTTI, T.; SAVI, G.D.; PICH, C.T. (2007) Influência da mineração do carvão na toxicidade das águas superficiais do Rio Molha, Urussanga, SC. *Tecnologia e Ambiente*, v. 13, p. 116.
- BRASIL (2013) 7º Relatório de Monitoramento dos Indicadores Ambientais. Ação Civil Pública no 93.8000.533-4. Processo nº 2000.72.04.002543-9. Justiça Federal. 1ª Vara Federal de Criciúma, SC. Disponível em: <https://www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/portal/conteudo_portal/conteudo.php?cat=225>. Acesso em: 23 jul. 2014.
- CAMPANER, V.P.; LUIZ-SILVA, W.; MACHADO, W. (2014) Geochemistry of acid mine drainage from a coal mining area and processes controlling metal attenuation in stream waters, southern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 86, n. 2, p. 539-554.
- CAMPOS, M.L.; ALMEIDA, J.A. DE; SILVEIRA, C.B. DA; GATIBONI, L.C.; ALBUQUERQUE, J.A.; MAFRA, A.L.; MIQUELLUTI, D.J.; KLAUBERG FILHO, O.; SANTOS, J.C.P. (2010) Impactos no solo provocados pela mineração e depósito de rejeitos de carvão mineral. *Revista de Ciências Agroveterinárias*, v. 9, n. 2, p. 198-205.
- COMPANHIA DE PESQUISA EM RECURSOS MINERAIS - CPRM. (2002) *Coluna White*: excursão virtual pela Serra do Rio do Rastro. Porto Alegre: CPRM. 61 p.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. (2005) *Resolução 357 de 17 de março de 2005*. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, dá outras providências.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. (2004) *Boletim de pesquisa e desenvolvimento n. 46*. Solos do Estado de Santa Catarina. Rio de Janeiro: Embrapa. 713 p.
- EQUEENUDDIN, S.M.; TRIPATHY, S.; SAHOO, P.K.; PANIGRAHI, M.K. (2013) Metal behavior in sediment associated with acid mine drainage stream: Role of pH. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 124, p. 230-237.
- GOOGLE EARTH. [Rio Palmeiras]. (2012) *Localização do Rio Palmeiras, pontos amostrais e as áreas a montante, na mineração e a jusante*. Disponível em: <<http://google.com/earth/>>. Acesso em: 10 mai. 2012.
- HAUNCH, S.; MACDONALD, A.M.; BROWN, N.; MCDERMOTT, C.I. (2013) Flow dependent water quality impacts of historic coal and oil shale mining in the Almond River catchment, Scotland. *Applied Geochemistry*, v. 39, p. 156-168.
- HUANG, X.; SILLANPAA, M.; GJESSING, E.T.; PARANIEMI, S.; VOGT, R.D. (2010) Environmental impact of mining activities on the surface water quality in Tibet: Gyama valley. *Science of the Total Environment*, v. 408, n. 19, p. 4177-4184.
- KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A.B. (2007) *Trace elements from soil to human*. Springer. 550 p.
- LATTUADA, R.M.; MENEZES, C.T.B.; PAVEI, P.T.; PERALBA, M.C.R.; SANTOS, J.H.Z. (2009) Determination of metals by total reflection X-ray fluorescence and evaluation of toxicity of a river impacted by coal mining in the south of Brazil. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, n. 2-3, p. 531-537.
- LAUS, R.; LARANJEIRA, C.M.; MARTINS, A.O.; FÁVERE, V.T.; PEDROZA, R.C.; BENASSI, J.C.; GEREMIAS, R. (2006) Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para a remoção da acidez, ferro (III) e manganês (II) de águas contaminadas pela mineração do carvão. *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 34-39.
- LIMA, M.C.; GIACOMELLI, M.B.O.; STÜPP, V.; ROBERGE, F.D.; BARRERA, P.B. (2001) Especificação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método tessier. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 734-742.
- LIN, C.; WU, Y.; LU, W.; CHEN, A.; LIU, Y. (2007) Water chemistry and ecotoxicity of an acid mine drainage-affected stream in subtropical China during a major flood event. *Journal of Hazardous Materials*, v. 142, n. 1-2, p. 199-207.
- LUÍS, A.T.; TEIXEIRA, P.; ALMEIDA, S.F.P.; MATOS, J.X.; SILVA, E.F.da. (2011) Environmental impact of mining activities in the Lousal area (Portugal): Chemical and diatom characterization of metal-contaminated stream sediments and surfasse water of Corona stream. *Science of the Total Environment*, v. 409, n. 20, p. 4312-4325.
- NGANJE, T.N.; ADAMU, C.I.; UGBAJA, A.N.; EBIEME, E.; SIKAKWE, G.U. (2011) Environmental contamination of trace elements in the vicinity of Okpara coal mine, Enugu, Southeastern Nigeria. *Arabian Journal of Geosciences*, v. 4, n. 1, p. 199-205.
- NORDSTROM, D.K. (1982) Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron mineral. In: KITTRICK, J.A.; FANNING, D.S.; HOSNNER, L.R. (Eds.) *Acid sulfate weathering*. Madison: Soil Science Society America. p. 37-56.
- ORTIZ, L.; TEIXEIRA, E.C. (2002) Influência das atividades de processamento do carvão sobre a qualidade dos recursos hídricos superficiais. In: TEIXEIRA, E.C.; PIRES, M.J.R.P. *Meio ambiente e carvão: impactos da utilização e exploração*. Cadernos de Planejamento e Gestão Ambiental, n. 2, Porto Alegre: Fepam. p. 301-340.
- POMPÊO, M.L.M.; MOSCHINI-CARLOS, V.; ALEXANDRE, N.Z.; SANTO, E. (2004) Qualidade da água em região alterada em região alterada pela mineração do carvão na microbacia do rio Fiorita (Siderópolis, Estado de Santa Catarina, Brasil). *Acta Scientiarum. Biological Sciences*, v. 26, n. 2, p. 125-136.
- R CORE TEAM [homepage da internet]. (2014) *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0. Disponível em: <<http://www.R-project.org/>>. Acesso em: 20 ago. 2014.
- RIOS, C.A.; WILLIAMS, C.D.; ROBERTS, C.L. (2008) Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, v. 156, n. 1-3, p. 23-35.

SAS INSTITUTE INC® (2003) SAS Ver. 9.1.3 SAS Institute Inc.: Cary, NC, USA. Lic. UDESC.

SHUQAIR, S.M.S. (2002) *Estudo da contaminação do solo e água subterrânea por elementos tóxicos originados dos rejeitos das minas de carvão de Figueira no Estado do Paraná*. 117 f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

SILVA, L.F.O.; VALLEJUELO, S.F.deO.; ARKARAZO, I.M.; CASTRO, K.; OLIVEIRA, M.L.S.; SAMPAIO, C.H.; BRUM, I.A.S.; LEÃO, F.B.de; TAFFAREL, S.R.; MADARIAGA, J.M. (2013) Study of environmental pollution and mineralogical characterization of sediment rivers from Brazilian coal mining acid drainage. *Science of the Total Environment*, v. 447, p. 169-178.

STRECK, C.D.A.; ORTIZ, L.S.; TEIXEIRA, E.C.; SÁNCHEZ, J.C.D. (2000) A influência das atividades do processamento do carvão sobre a qualidade das águas na Bacia do Arroio Candiota, RS - Estudo Preliminar. In: *XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre, *Anais*. p. 1-8.

TAO, X.; WU, P.; TANG, C.; LIU, H.; SUN, J. (2012) Effect of acid mine drainage on a karst basin: a case study on the high-As coal mining area in Guizhou province, China. *Environmental Earth Sciences*, v. 65, n. 3, p. 631-638.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S.J. (1995) *Análise de solo, plantas e outros materiais*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 174 p.

TEIXEIRA, E.C.; SANCHEZ, J.C.D.; MIGLIAVACCA, D.; BINOTTO, R.B.; FACHEL, J.M.G. (2000) Environmental assessment: study of metals in fluvial sediments in sites impacted by coal processing and steel industry activities. *Fuel*, v. 79, n. 12, p. 1539-1546.

TEIXEIRA, E.C.; ORTIZ, L.S.; ALVES, M.F.C.C.; SANCHEZ, J.C.D. (2001) Distribution of selected heavy metals in fluvial sediments of the coal mining region of Baixo Jacuí, RS, Brazil. *Environmental Geology*, v. 41, n. 1, p. 145-154.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. (1994) *Method 3051: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils*. Disponível em: <<http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-3051.pdf>>. Acesso em: 16 jun.2012.

WEINER, E.R. (2007) *Applications of environmental aquatic chemistry: a practical guide*. 2 ed. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group. 442 p.

ZHU, H.; YAN, B.; PAN, X.; YANG, Y.; WANG, L. (2011) Geochemical characteristics of heavy metals in riparian sediment pore water of Songhua River, Northeast China. *Chinese Geographical Science*, v. 21, n. 2, p. 195-203.