

**SUZI MARI BRANDELERO**

**MONITORAMENTO DE ÁGUA E SEDIMENTO NO RIO  
PALMEIRAS, BACIA DO TUBARÃO, SC, EM ÁREA DE  
MINERAÇÃO DE CARVÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação *Stricto Sensu* em Ciência do Solo, do centro de Ciências Agroveterinárias, da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito para obtenção do título de Doutor em Manejo do Solo.

Orientador: Prof. Dr. David José Miquelluti.

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Mari Lúcia Campos.

**LAGES  
2015**

B817m Brandelero, Suzi Mari  
Monitoramento de água e sedimento no Rio  
Palmeiras, Bacia do Tubarão, SC, em área de  
mineração de carvão / Suzi Mari Brandelero. -  
Lages, 2015.  
82 p. : il. ; 21 cm

Orientador: David José Miquelluti  
Coorientadora: Mari Lúcia Campos  
Bibliografia: p.76-82

Tese (doutorado) - Universidade do Estado de  
Santa Catarina, Centro de Ciências  
Agroveteinárias, Programa de Pós-Graduação em  
Manejo do Solo, Lages, 2015.

1. Metais. 2. Rio. 3. Bacia carbonífera.  
4. Santa Catarina. I. Brandelero, Suzi Mari. II.  
Miquelluti, David José. III. Universidade do  
Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-  
Graduação em Manejo do Solo. IV. Título

SUZI MARI BRANDELERO

**MONITORAMENTO DE ÁGUA E SEDIMENTO NO RIO  
PALMEIRAS, BACIA DO TUBARÃO, SC, EM ÁREA DE  
MINERAÇÃO DE CARVÃO**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Manejo do Solo do Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo do Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina.

**Banca Examinadora**

Orientador:

  
Prof. Dr. David José Miquelluti  
CAV/UEDESC

Membros:

---

Prof. Dr. Marcelo Alves Moreira  
CAV/UEDESC

---

Dr. Luciano Gebler  
EMBRAPA/Vacaria, RS.

  
Prof. Dr. Alvaro Luiz Mafra  
CAV/UEDESC

  
Dra. Cristiane Vanessa Tagliari Corrêa  
Instituto Federal Catarinense/Araquari

Lages, SC, 23 de abril de 2015.



## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo amor divino.

Ao amado Romano, que sempre me apoiou incondicionalmente.

Aos professores David José Miquelluti e Mari Lúcia Campos pela oportunidade, confiança e ensinamentos prestados.

À Capes pela bolsa de estudo e ao CAV pela vaga, concedidas.

Aos colegas de aula e laboratório, pelo auxílio no decorrer das disciplinas, do experimento e amizades cultivadas.

Aos demais professores e funcionários que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.



## RESUMO

Ao longo de mais de um século de exploração de carvão mineral na Bacia Carbonífera Catarinense, são muitos os danos ambientais provocados por essa atividade, como a poluição dos recursos hídricos, a destruição da vegetação e a inutilização de áreas extensas. Na mineração de carvão, a pirita (sulfeto de ferro -  $\text{FeS}_2$ ) contribui de forma efetiva para a formação de drenagens ácidas e a solubilização de metais no meio aquático. Neste contexto, a seleção de técnicas analíticas apropriadas faz-se necessária, para a quantificação de um determinado metal, e também é importante ter uma noção da concentração em determinada amostra (concentração esperada), com a utilização de amostras de referência certificadas. Portanto, o estudo foi desenvolvido em dois capítulos: no Capítulo I são apresentados e discutidos os métodos analíticos de digestão para Fe e Pb e de leitura para Zn em sedimento e os procedimentos utilizados para sua avaliação; e no Capítulo II foi efetuada a caracterização e a discussão dos resultados referentes à presença de metais resultante da atividade mineradora de carvão, nos compartimentos água e sedimento, do Rio Palmeiras, localizado na Bacia do Tubarão. Observou-se menores variações de temperatura e maiores taxas de recuperação de Fe e Pb na digestão realizada em menor tempo. O uso da correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC) nas leituras do Zn possibilitou a obtenção de valores mais acurados. Na água, ocorreu aumento das concentrações de Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Zn, e Pb em função da mineração de carvão, enquanto que no sedimento, ocorreu a diminuição das concentrações de Al, Mn, Zn, Cu e Pb, propiciada pela solubilização devida ao baixo pH da água.

**Palavras-chave:** Metais. Rio. Bacia Carbonífera. Santa Catarina.



## ABSTRACT

For over a century of mineral coal exploration in the Santa Catarina Carboniferous Basin, many environmental damages caused by this activity are accounted, such as water pollution, vegetation destruction and disabling of large areas. In coal mining, the pyrite (iron sulfide -  $\text{FeS}_2$ ) contributes effectively to the acid drainage formation and metal solubilization in aquatic environment. So that, the selection of proper analytical techniques is needed for the quantification of a specific metal, and it is important to have an idea of the concentration in a given sample (expected concentration) using certified reference samples. Therefore, this study was conducted in two chapters: Chapter I presents and discusses the digestion analytical methods for Fe and Pb and reading for Zn in sediment and the procedures used for its validation; and Chapter II presents the characterization and results discussion regarding the presence of metal caused by coal mining activities in the matters of water and sediment of the Palmeiras River, located in the Tubarão Basin. Lower temperature variations and higher Fe and Pb recovery rates was observed in the digestion performed at a shorter time. The use of least squares background correction (LSBC) for Zn readings allowed to obtain values that are more accurate. In the water, there were increase in Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Zn, and Pb concentrations, due to the coal mining, while in the sediment, there were a reduction of Al, Mn, Zn, Cu and Pb concentrations, enabled by solubilization due to the low pH of the water.

**Keywords:** Metals. River. Carboniferous Basin. Santa Catarina.



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACP	Ação Civil Pública
APHA	<i>American Public Health Association</i>
BHA	Bacia Hidrográfica do Araranguá
BHT	Bacia Hidrográfica do Tubarão
BHU	Bacia Hidrográfica do Urussanga
CCD	<i>Charge coupled device</i>
CPRM	Companhia de Pesquisa em Recursos Minerais
DAM	Drenagem ácida de mina
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
HR-CS AAS	<i>High Resolution-Continuous Source Atomic Absorption Spectrometry</i>
ICP-AES	<i>Spectrometry Emission Atomic with Inductively Coupled Plasma source</i>
ICP-MS	<i>Spectrometry Mass with Inductively Coupled Plasma source</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LDO	Limite de detecção operacional
LQO	Limite de quantificação operacional
LS AAS	<i>Spectrometry Absorption Atomic with Line Source</i>
LSBC	<i>Background correction by least squares</i>
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
SAS	<i>Statistical Analysis System</i>
SRM	<i>Standard reference materials</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
VMP	Valor máximo permitido



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Bacia Carbonífera Catarinense e bacias dos rios Araranguá, Tubarão e Urussanga.....	24
Figura 2: Localização do Rio Palmeiras (azul), atividade mineradora (vermelho, roxo e preto), pontos amostrais (amarelo) e as áreas a montante, na mineração e a jusante (branco).....	34
Figura 3: Características visuais dos pontos amostrais do Rio Palmeiras .....	35
Figura 4: Comportamento da digestão I quanto à temperatura, pressão e potência .....	39
Figura 5: Comportamento da digestão II quanto à temperatura, pressão e potência .....	39
Figura 6: Espectros de absorção atômica sem a correção LSBC, para Zn.....	44
Figura 7: Espectros de absorção atômica com a correção LSBC, para Zn.....	45
Figura 8: Concentrações médias de Zn nos pontos amostrais nas campanhas de agosto (A), janeiro (B) e maio (C).....	46



## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1: Valores certificados e recuperações dos elementos Pb e Fe ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) da amostra referência NIST 2709a e Limites de detecção e quantificação operacionais, LDO e LQO .....40
- Tabela 2: Concentrações totais médias e percentagem de variação de Pb e Fe, conforme o tipo de digestão e a época de coleta dos sedimentos do Rio Palmeiras, SC .....42
- Tabela 3: Valores médios certificados e encontrados ( $\text{mg L}^{-1}$ ) dos elementos da amostra referência NIST 1640a (Trace Elements in Natural Water) e limites de detecção e quantificação operacionais, LDO e LQO .....64
- Tabela 4: Valores médios certificados ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e recuperação (%) dos elementos da amostra referência NIST SRM 2709a (San Joaquin) e limites de detecção e quantificação operacionais, LDO e LQO .....64
- Tabela 5: Valores médios e desvio padrão (DP) das variáveis do solo nas três áreas estudadas .....66
- Tabela 6: Valores médios e coeficientes de variação (CV%) das variáveis medidas na água, nas três áreas estudadas .....67
- Tabela 7: Valores máximos permitidos (VMP) dos elementos analisados ( $\text{mg L}^{-1}$ ), conforme a Resolução do CONAMA 357 de 2005.....70
- Tabela 8: Valores dos coeficientes de correlação linear de Pearson entre as concentrações de metais medidos na água. ....70



Tabela 9: Valor médio e coeficiente de variação (CV%) das variáveis medidas no sedimento, nas três áreas estudadas. ....	71
Tabela 10: Valores dos coeficientes de correlação linear de Pearson entre as concentrações dos metais medidos no sedimento. ....	72
Tabela 11: Valores dos coeficientes de correlação linear de Pearson entre as concentrações dos metais medidos no sedimento e na água. ....	73



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>23</b>
1.1	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	26
<b>2</b>	<b>CAPÍTULO I: AVALIAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS DE DIGESTÃO PARA FE E PB E DE LEITURA PARA ZN EM SEDIMENTO. ....</b>	<b>28</b>
	RESUMO.....	28
	ABSTRACT.....	29
2.1	INTRODUÇÃO.....	30
2.2	MATERIAL E MÉTODOS.....	33
2.2.1	<b>Avaliação de método de digestão para Fe e Pb, no sedimento .....</b>	<b>36</b>
2.2.2	<b>Avaliação de método de leitura para Zn, no sedimento .....</b>	<b>37</b>
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
2.3.1	<b>Avaliação de método de digestão para Fe e Pb, no sedimento .....</b>	<b>38</b>
2.3.2	<b>Avaliação do método de leitura de Zn no sedimento .....</b>	<b>43</b>
2.4	CONCLUSÕES.....	46
2.5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47
<b>3</b>	<b>CAPÍTULO II: MONITORTAMENTO DA ÁGUA E DO SEDIMENTO DO RIO PALMEIRAS SOB INFLUÊNCIA DA MINERAÇÃO DE CARVÃO.....</b>	<b>51</b>
	RESUMO.....	51



ABSTRACT.....	52
3.1 INTRODUÇÃO.....	53
<b>3.1.1 Mineração de carvão e meio ambiente.....</b>	<b>54</b>
<b>3.1.2 Caracterização dos metais.....</b>	<b>56</b>
3.1.2.1 Ferro e Manganês.....	56
3.1.2.2 Alumínio, Zinco e Cobre .....	57
3.1.2.3 Chumbo e Cádmiio .....	58
<b>3.1.3 Poluição pela mineração de carvão .....</b>	<b>59</b>
3.2 MATERIAL E MÉTODOS .....	61
<b>3.2.1 Amostragem.....</b>	<b>61</b>
<b>3.2.2 Análises laboratoriais .....</b>	<b>62</b>
<b>3.2.3 Análise de dados.....</b>	<b>63</b>
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
3.4 CONCLUSÕES .....	73
3.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76
<b>4 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>75</b>



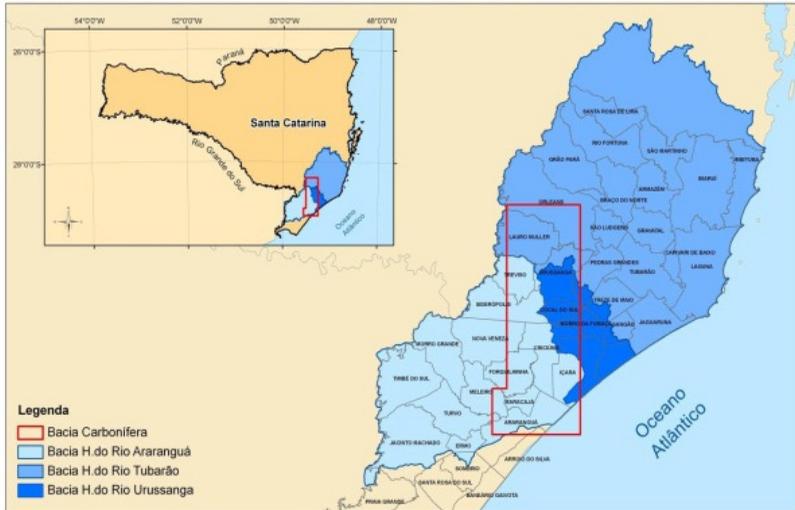
## 1 INTRODUÇÃO GERAL

A mineração de carvão na Região Sul do Estado de Santa Catarina, Brasil, desenvolveu-se inicialmente entre 1895 e 1945. Com a crise do petróleo na década de 70 ocorreu aumento no consumo de carvão, com subsídios governamentais aplicados à produção, ao consumo e ao transporte, a ser utilizado no país inteiro substituindo o óleo combustível. Naquele período, o carvão passou a ser extraído em grandes minas, ampliando os problemas de contaminação decorrentes da disposição descontrolada de rochas da cobertura das camadas das minas a céu aberto e subterrâneas, e dos rejeitos do beneficiamento de carvão (ACP, 2000).

A exploração de carvão das reservas da Bacia Carbonífera de Santa Catarina (Figura 1) é citada como a atividade econômica mais visível e de maior impacto ambiental na Região Sul-catarinense, cujos limites mais bem definidos são o Oceano Atlântico, a leste, e os altos da Serra Geral, em torno de 60 km a oeste. A área total da região é de aproximadamente 9500 km<sup>2</sup>, estendendo-se por, aproximadamente, 180 km na direção nordeste do Rio Mampituba, no limite com o Estado do Rio Grande do Sul, até as cabeceiras dos rios Braço do Norte, Capivari e d'Una, nas montanhas do Parque Estadual da Serra do Tabuleiro (SCHEIBE, 2002).

Ainda, a Bacia Carbonífera Catarinense compreende aproximadamente 1950 km<sup>2</sup>. É interceptada por parte das bacias hidrográficas dos rios Araranguá, com aproximadamente 3500 km<sup>2</sup>, Urussanga com 600 km<sup>2</sup> e Tubarão com 5000 km<sup>2</sup> e abrange 17 municípios do sul do Estado de Santa Catarina (Figura 1).

**Figura 1: Bacia Carbonífera Catarinense e bacias dos rios Araranguá, Tubarão e Urussanga**



Fonte: (BRASIL, 2013).

No ano 2000, uma sentença judicial condenou as rés (empresas carboníferas), a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) e a União, solidariamente, a apresentarem um projeto de recuperação da região que compõe a bacia carbonífera, contemplando áreas de depósito de rejeitos, áreas mineradas a céu aberto e minas abandonadas; também deveriam proceder ao desassoreamento, a fixação de barrancos, a descontaminação e retificação de cursos d'água, além de outras ações que visassem amenizar os danos sofridos pela população de municípios sede da extração e beneficiamento do carvão. O prazo de recuperação estipulado na época foi de 10 anos; atualmente, a previsão para conclusão das atividades apontadas é o ano de 2020 (BRASIL, 2013).

Segundo a ACP (2000), existem cerca de 5000 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 bacias do Tubarão, Araranguá e Urussanga.

Dentre as bacias hidrográficas, cerca de 80 % da produção de carvão da região localiza-se na Bacia do Araranguá (KREBS, 2004). Segundo Castilhos et al. (2009), a Bacia do Araranguá pode ser a mais impactada em relação às bacias do Tubarão e Urussanga, com o segmento mais crítico, onde recebe contribuição do Rio Mãe Luiza. O aporte de águas fluviais provenientes dos rios Fiorita e Sangão desempenhou papel fundamental no comprometimento da qualidade ambiental. Na Bacia do Tubarão, o segmento mais crítico é o mais próximo das áreas mineradas em Lauro Müller. Na Bacia do Urussanga, o segmento mais crítico é o que recebe contribuição de áreas mineradas.

Grande parte da água presente na região encontra-se comprometida pela poluição provocada pela mineração de carvão, colocando em risco o abastecimento de água (POMPÊO et al., 2004).

Na mineração de carvão a pirita (sulfeto de ferro -  $\text{FeS}_2$ ) contribui de forma efetiva para a formação de drenagens ácidas, influenciando também na qualidade das águas superficiais e subterrâneas. A diminuição de valor do pH das águas pode ocasionar a solubilização de vários metais, poluindo esses ambientes. Nesse contexto, a compreensão da dinâmica desses elementos nos compartimentos água superficial e sedimento de fundo, auxilia no monitoramento da qualidade do meio ambiente.

A seleção de técnicas analíticas apropriadas faz-se necessária, para a quantificação de um determinado metal, é necessário ter uma noção da concentração em determinada amostra (concentração esperada), com o uso de materiais de referência certificados, estes indispensáveis para a validação de métodos analíticos utilizados, garantindo a qualidade dos dados obtidos. Segundo a *International Organization of Standardization* (ISO) (ABNT, 2004), as amostras referência

têm propriedades suficientemente bem estabelecidas que permitem calibrar um instrumento, validar um método analítico e fixar valores de um material.

A tese foi redigida em dois capítulos: no Capítulo I são apresentados e discutidos os métodos analíticos de digestão para Fe e Pb e de leitura para Zn, em sedimento, e os procedimentos utilizados para sua avaliação. No Capítulo II é efetuada a caracterização e a discussão dos resultados referentes à poluição resultante da atividade mineradora de carvão, nos compartimentos água e sedimento, do Rio Palmeiras, localizado na Bacia do Tubarão.

## 1.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT ISO GUIA 34. Diretrizes do sistema de qualidade para produção de materiais de referência. Rio de Janeiro. Brasil. 2004.

AÇÃO CIVIL PÚBLICA (ACP) do Carvão. Histórico da mineração de carvão no Estado de Santa Catarina (2000). Disponível em: <[https://www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/portal/conteudo\\_portal/conteudo.php?cat=36](https://www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/portal/conteudo_portal/conteudo.php?cat=36)>. Acesso em: 15 set. 2014.

BRASIL. 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, 2013.

CASTILHOS, Z. C. et al. Metodologia para monitoramento da qualidade das águas da bacia carbonífera sul catarinense: ferramenta para gestão em poluição ambiental. **Centro de Tecnologia Mineral (CETEM)**, Ministério da Ciência e Tecnologia, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

KREBS, A. S. J. **Contribuição ao conhecimento dos recursos hídricos subterrâneos da bacia hidrográfica do rio Araranguá, SC.** 2004, f. 376. [Tese]-Programa de Pós-Graduação em Geografia. UFSC, Florianópolis, 2004.

POMPÊO, M. L. M.; MOSCHINI-CARLOS, V.; ALEXANDRE, N. Z.; SANTO, E. 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.** Maringá, PR., v. 26, n. 2, p. 125-136, 2004.

SCHEIBE, L. F. O carvão de Santa Catarina: mineração e consequências ambientais. In: TEIXEIRA, E. C.; PIRES, M. J. R. (coords.). Meio ambiente e carvão: impactos da utilização e exploração. FEPAM, FINEP, CAPES, PADCT, GTM, PUCRS, UFSC. **Cadernos de Planejamento e Gestão Ambiental n° 2.** Porto Alegre, p. 45-68, 2002.

## **2 CAPÍTULO I: AVALIAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS DE DIGESTÃO PARA FE E PB E DE LEITURA PARA ZN EM SEDIMENTO.**

### **RESUMO**

Elementos químicos como metais estão presentes no meio ambiente e suas concentrações podem aumentar no sedimento de fundo, em função de atividades como a mineração de carvão. Diversas técnicas de análise podem ser utilizadas para determinar a concentração desses metais no sedimento, como os métodos 3050, 3051 e 3052 da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA). A leitura de amostras após a digestão pode ser realizada em espectrometria de absorção atômica de alta resolução de fonte contínua (HR-CS AAS), e pode ser aplicada a técnica de correção de fundo pelo algoritmo de mínimos quadrados (LSBC). O presente estudo teve por objetivo testar os tempos de digestão (5000 s - digestão um e 1800 s - digestão dois) pelo método 3051, na determinação de Pb e Fe e corrigir possíveis interferências espectrais de Fe na determinação de Zn em amostras de sedimento, em HR-CS AAS. A amostragem foi realizada no Rio Palmeiras, afluente do Rio Tubarão, na Bacia Carbonífera Catarinense. As coletas realizaram-se em três campanhas amostrais: agosto de 2012, janeiro de 2013 e maio de 2013, em pontos a montante, na área de mineração de carvão e a jusante dela. As amostras foram digeridas em forno de micro-ondas. Apenas nas amostras submetidas à digestão dois, foram efetuadas as leituras de Zn em HR-CS AAS, com atomização em chama. As leituras foram realizadas sem e com a correção LSBC; foi otimizada a solução padrão de Fe de 850 mg L<sup>-1</sup>. Observou-se menores variações de temperatura e maiores taxas de recuperação de Pb na digestão dois. No geral, não houve diferença na recuperação de Fe entre as duas digestões. Dadas algumas inconsistências, no caso do Fe, sugere-se que sejam conduzidos mais estudos. O uso da

correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC) nas leituras do Zn possibilitou a obtenção de valores mais acurados.

**Palvaras-chave:** Mineração de carvão. Metais. Micro-ondas. Absorção atômica.

## ABSTRACT

### **ANALYTICAL METHODS EVALUATION FOR FE AND PB DIGESTION AND ZN READING IN SEDIMENT**

Chemical elements such as metals, present in the environment, can increase concentrations in the bottom sediment, due to activities such as coal mining. Several analytical techniques may be used to determine the concentration of metals in sediment, such as the methods 3050, 3051 and 3052 of the United States Environmental Protection Agency (USEPA). Samples reading after digestion can be carried out by high-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry (HR-CS AAS), and can be subjected to the least squares background correction (LSBC) technique. The aim of this study was to test the digestion time (5000 s - digestion one and 1800s - digestion two) by the 3051 method for determination of Pb and Fe and correct possible spectral interferences of Fe in determination of Zn in sediment samples through HR-CS AAS. Sampling was conducted in the Palmeiras River, a tributary of the Tubarão River, in the Santa Catarina Carboniferous Basin. Collecting were carried out at three sampling campaigns: August 2012, January 2013 and May 2013, in the upstream, coal mining area, and downstream points. Samples were digested in a microwave oven. In the samples subjected to digestion two, Zn readings were performed in HR-CS AAS with flame atomization with and without LSBC correction; the standard solution of Fe at  $850 \text{ mg L}^{-1}$  was optimized. Lower temperature variations and higher Pb recovery rates were

observed in the digestion two. Overall, there was no difference in Fe recovery between the two digests. Because some inconsistencies, in the case of Fe, it is suggested that further studies be conducted. The use of least squares background correction (LSBC), in the Zn readings, enabled to obtain values that are more accurate.

**Keywords:** Coal mining. Metals. Microwave. Atomic absorption.

## 2.1 INTRODUÇÃO

Elementos químicos como metais estão presentes no meio ambiente e suas concentrações podem aumentar em função de atividades antrópicas, em compartimentos como a água, o sedimento de fundo e o solo. Considera-se que a mineração de carvão promove a liberação de muitos desses metais no ambiente, pela condição que ocorre de acidificação do meio, no qual muitos deles estão disponíveis.

Nas últimas décadas, o processo de digestão de amostras para quantificação desses metais, com a utilização de forno micro-ondas, tem se destacado por ser um método de extração em sistema fechado, com controle de temperatura, pressão e potência, e também evitando possíveis perdas e contaminação entre amostras, que podem ocorrer em bloco digestor.

Diversas técnicas de análise podem ser utilizadas para determinar a concentração de metais no sedimento; métodos contemplados pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA), como o 3050 que utiliza bloco digestor e água régia, o 3051 que utiliza micro-ondas, ácido nítrico e alternativamente ácido clorídrico, e o 3052 que utiliza além do micro-ondas, também o ácido fluorídrico. Para estudos de impacto ambiental enfatiza-se a quantificação de metais potencialmente disponíveis. Krishna et al. (2012) concluíram

que o método 3051 é mais simples, de baixo custo e de alta eficiência para extração de elementos metálicos.

Chen e Ma (1998) citam quatro métodos de digestão da USEPA: 3050 (bloco digestor,  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ , total recuperável), 3051 (micro-ondas,  $\text{HNO}_3$ , total recuperável), 3051a (micro-ondas,  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ , total recuperável) e 3052 (micro-ondas,  $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{HF}$ , digestão total). Os autores compararam esses métodos realizando análises de amostras certificadas. O método 3051 apresentou recuperações de 65 % a 99 % para Pb e de 73 % a 77 % para Fe, comparado aos valores de 89 % para Pb e 84 % para Fe, obtidas pelo método 3052.

A adição de HF à mistura de ácidos tem sido indicada para aumentar a eficiência da digestão, porém, o poder corrosivo deste ácido compromete os instrumentos de análise (Zhou et al., 1995; Krishna et al., 2012). Sastre et al. (2002) não obtiveram diferença estatística significativa entre digestões totais que usaram mistura de ácidos, comparativamente àquelas nas quais se utilizou apenas  $\text{HNO}_3$ .

Segundo Zhou et al. (1995), a pressão também é uma variável importante na técnica de digestão em micro-ondas; é gerada durante a decomposição da amostra e deve ser controlada para evitar que se exceda ao valor máximo de trabalho, e ainda para que o processo se realize de maneira segura e rápida. A pressão real no tubo de digestão é dependente do próprio rotor, da quantidade e do tipo de ácido utilizado, da temperatura e do tamanho e composição da amostra. A velocidade de reação e a eficiência de extração aumentam juntamente com a temperatura.

A USEPA (1994) preconiza tempo de digestão de 900 s mais o tempo de resfriamento, para o método 3051. No entanto, Sandroni e Smith (2002) utilizaram o método 3051, com tempos de aquecimento de 2160 s, 1440 s e 1500 s e obtiveram recuperações de 103 %, 104 % e 102 % para Pb e 105 %, 98 % e 88 %, para Fe.

A leitura de amostras após a digestão pode ser realizada em espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). Segundo Borges et al. (2005), em instrumentos convencionais, usualmente uma fonte de radiação específica para cada elemento (fonte de linha) é utilizada, o que implica que apenas as linhas do próprio elemento são emitidas pela fonte. Em espectrometria de absorção atômica de alta resolução de fonte contínua (HR-CS AAS), ao contrário dos instrumentos de absorção atômica com fontes de linha (LS AAS), utiliza-se o conceito de feixe duplo simultâneo, que é possível devido ao detector dispositivo de carga acoplada (CCD) do instrumento. Os 200 pixels utilizados para propósitos analíticos podem ser considerados detectores independentes.

Com o HR-CS AAS é possível aumentar a resolução espectral e em conjunto ao detector CCD, a natureza da absorção de fundo torna-se visível, facilitando as decisões para corrigi-las adequadamente. Segundo Resano et al. (2013) a determinação de Zn pode ser difícil em amostras com altos teores de Fe porque a linha principal do Zn (213,856 nm) é severamente sobreposta por uma linha de Fe secundária (213,859 nm). No entanto, há outra linha de Fe, que está suficientemente próxima (213,970 nm) para a qual a aplicação da correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC) é adequada. A aplicação de LSBC é um caminho rápido, simples e eficiente, mesmo em situações nas quais o sinal da interferência é bastante significativo comparado ao do analito.

Segundo Rêgo et al. (2013) o princípio da LSBC envolve subtrair do espectro original os sinais associados a um espectro referência gerado por uma ou mais substâncias que simulem o fundo.

Neste contexto, o presente estudo teve por objetivo testar tempos diferentes de digestão, pelo método 3051, na determinação de Pb e Fe, e corrigir possíveis interferências espectrais de Fe na determinação de Zn, em HR-CS AAS, em amostras de sedimento.

## 2.2 MATERIAL E MÉTODOS

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 1530 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).

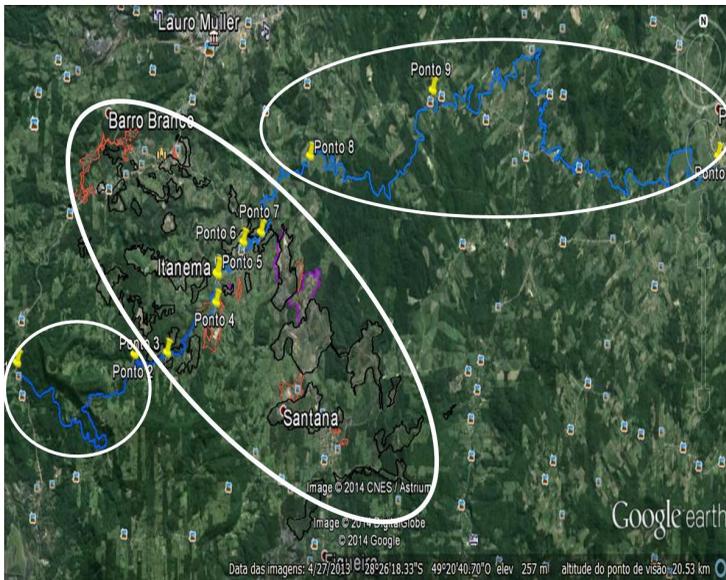
O estudo foi realizado no Rio Palmeiras, pertencente à Bacia do Tubarão. As amostras de sedimento foram coletadas em três áreas e oito pontos (Figura 2): a montante da área de mineração - Ponto 1 (nascente, 652506/6851887 UTM) e Ponto 2 (66808/6844911 UTM); na área de mineração - Ponto 3 (67842/6844980 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).

A coleta de sedimento foi realizada na sua superfície, em torno de 15 cm de profundidade, com auxílio de uma pá. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos previamente identificados. As coletas realizaram-se em três campanhas amostrais para a avaliação de métodos analíticos. A primeira no mês de agosto de 2012, a segunda no mês de janeiro de 2013 e a terceira no mês de maio de 2013.

Na Figura 2 pode ser observado o curso do rio (azul), as áreas de mineração do carvão (vermelho - depósito de rejeito, roxo - depósito de rejeito e mineração a céu aberto e preto - mineração a céu aberto).

As características visuais dos pontos amostrais estão apresentadas na Figura 3. Conforme as Figuras 2 e 3, e considerando-se apenas a área de mineração, dentre as principais contribuições da mineração de carvão para poluição podem ser apontadas: a mineração a céu aberto nos pontos 3 e 6, a mineração a céu aberto e os depósitos de rejeito nos pontos 4, 5 e 7. As áreas de contribuição para a poluição 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.

**Figura 2: Localização do Rio Palmeiras (azul), atividade mineradora (vermelho, roxo e preto), pontos amostrais (amarelo) e as áreas a montante, na mineração e a jusante (branco)**



Fonte: Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC, 2012).

O Rio Palmeiras, apresenta vazão média de  $8 \text{ L s}^{-1}$  na área da nascente,  $700 \text{ L s}^{-1}$  em seu alto curso e  $2700 \text{ L s}^{-1}$  na

foz; é afluente do Rio Tubarão, recebe cargas ácidas de áreas com estereis de minas a céu aberto, depósito de rejeito e bocas de minas abandonadas, desde seus rios formadores, Salame, Lajeado e Molha, até a sua foz. A maior contribuição provém de seu afluente, o Rio Lajeado que drena extensas áreas com estereis de minas a céu aberto. O Rio Armazém em direção a sua foz contribui para a diminuição da acidez (ACP, 2000).

**Figura 3: Características visuais dos pontos amostrais do Rio Palmeiras**



Fonte: Produção próprio autor (2014).

Na área da nascente do Rio Palmeiras, 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).

As amostras de sedimento foram secas ao ar em estufa, destorroadas e tamizadas em malha de 2 mm. Posteriormente, essas amostras foram moídas em almofariz de ágata e tamizadas em malha 0,10 mm.

A confiabilidade dos métodos analíticos empregados foi avaliada utilizando-se amostra de solo de referência certificadas pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST). Para as análises em questão, foi utilizada como referência a amostra de solo SRM 2709a (*San Joaquin*). Também foram quantificados os limites de detecção operacional (LDO) e os limites de quantificação operacional (LQO).

As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Ambiental, do Departamento de Solos, do Centro Agroveterinário (CAV) da UDESC, em Lages.

### **2.2.1 Avaliação de método de digestão para Fe e Pb, no sedimento**

A digestão foi realizada em duplicata, segundo o protocolo da United States Environmental Protection Agency (USEPA, 1994) Método 3051, que considera uso de micro-ondas e ácido nítrico. Utilizou-se 0,25 g de amostra de sedimento em 6 mL de HNO<sub>3</sub> 14 mol L<sup>-1</sup>, pH<2. Utilizou-se 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 1200 W. Os tempos de digestão testados foram de 5000 s (digestão I) e 1800 s (digestão II).

Após a digestão, as amostras de sedimento foram filtradas em papel filtro quantitativo (filtragem 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 300W de potência (XBO 301, GLE, Berlin, 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 de calibração e diluições necessárias para as leituras, em geral, foram realizadas com água ultrapura (condutividade elétrica de aproximadamente 1  $\mu$ S cm<sup>-1</sup>), com os respectivos padrões dos elementos lidos a 5 % de HNO<sub>3</sub>. Todo o material utilizado foi deixado em solução a 5 % de HNO<sub>3</sub> por 24 horas e posteriormente lavado três vezes com água destilada, antes do uso.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, considerando-se os pontos de coleta como fator de efeitos aleatórios e as épocas de coleta e os tempos de digestão como fatores de efeitos fixos. Para verificação de normalidade e homogeneidade de variâncias foram utilizados os testes de Shapiro-Wilk e de Levene. As análises estatísticas foram conduzidas com o uso do software SAS® (Statistical Analysis System, 2003), considerando-se um nível de 5 % de significância.

### **2.2.2 Avaliação de método de leitura para Zn, no sedimento**

Nas amostras submetidas à digestão II, foram efetuadas as leituras de Zn também em HR-CS AAS. As leituras de Zn foram realizadas em triplicata, numa linha de 213,85 nm.

As leituras foram realizadas sem e com a correção pelo algoritmo de mínimos quadrados para correção de fundo (LSBC), filtro de correção para estruturas permanentes do *software AspectCS* (2013). No presente estudo, como simuladora de fundo, foi utilizada uma solução padrão de Fe a 10 % de HNO<sub>3</sub>.

## 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

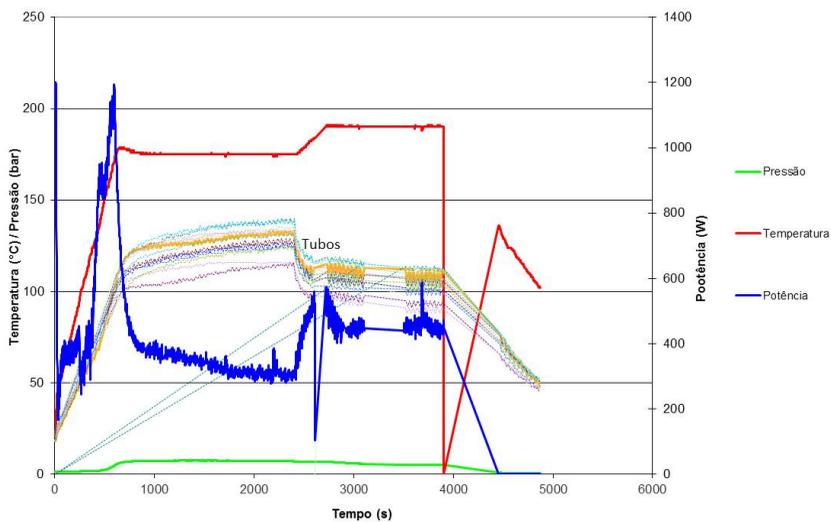
### 2.3.1 Avaliação de método de digestão para Fe e Pb, no sedimento

Nas Figuras 4 e 5 são apresentados os comportamentos das digestões I e II. Para as condições do forno e micro-ondas observam-se variações nos valores de temperatura, pressão e potência. Na digestão I as condições máximas foram de 190 °C, 7 bar e 1200 W, enquanto na digestão II elas foram de 180 °C, 4 bars e 1200 W.

Na digestão I, considerando-se as amostras, ocorreu uma rampa de aquecimento de 600 s, atingindo temperatura entre 100 e 140°C, permanecendo por 1700 s, seguido de resfriamento 2700 s; e na digestão II, ocorreu rampa de aquecimento de 600 s, atingindo temperatura entre 100 e 125°C, seguido de resfriamento de 1200 s.

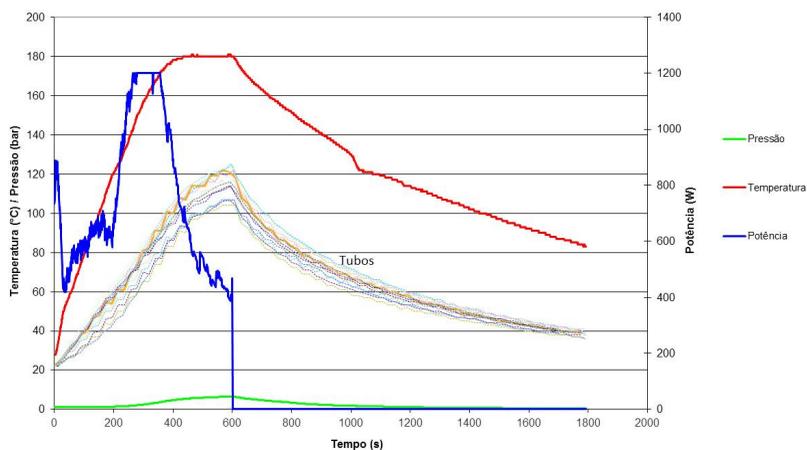
As condições do forno e das amostras variaram de forma mais abrupta na digestão I, o que pode ter prejudicado o processo de extração. A USEPA (1994) preconiza como condições operacionais, uma rampa de 300s para atingir 175°C, permanecendo entre 170°C e 180°C por 600s, para o método 3051, portanto, condições do micro-ondas mais próximas ocorreram na digestão II. A digestão II apresentou menor variação de temperatura. Segundo Roje (2011), mesmo quando é pequena a variação de temperatura da digestão aplicada, ela tem influência na eficiência de extração dos elementos.

**Figura 4: Comportamento da digestão I quanto à temperatura, pressão e potência**



Fonte: Produção próprio autor (2014).

**Figura 5: Comportamento da digestão II quanto à temperatura, pressão e potência**



Fonte: Produção próprio autor (2014).

Os valores certificados e as recuperações da amostra referência (NIST-SRM 2709a) além dos Limites de Detecção Operacional (LDO) e dos Limites de Quantificação Operacional (LQO) são apresentados na Tabela 1. Observa-se que as percentagens de recuperação obtidas utilizando-se o método 3051 são superiores àquelas certificadas para o método 3050B (em bloco digestor), de 53 % para o Pb e 70 % para o Fe. As recuperações apresentadas na Tabela 1, também foram maiores, comparadas àquelas obtidas por Chen e Ma (1998), que utilizaram a mesma amostra referência NIST SRM 2709a e o método 3051, e obtiveram 65 % para Pb e 77 % para Fe.

**Tabela 1: Valores certificados e recuperações dos elementos Pb e Fe ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) da amostra referência NIST 2709a e Limites de detecção e quantificação operacionais, LDO e LQO**

Elemento	NIST 2709a Certificado	Recuperação %	LDO	LQO
Digestão I				
Pb	17,30	49	0,067	0,202
Fe	$3,36 \times 10^4$	68	0,288	0,864
Digestão II				
Pb	17,30	76	0,013	0,041
Fe	$3,36 \times 10^4$	95	0,071	0,213

Fonte: NIST e Produção próprio autor (2014).

Na Tabela 1 verifica-se que os valores de recuperação da digestão II são maiores do que os obtidos na digestão I. Comparando-se a estudos que utilizaram o mesmo tipo de micro-ondas ou similar, pode-se considerar que num maior tempo de digestão aliado a um equipamento com maior temperatura operacional, do que o utilizado no presente estudo, resulta em maior eficiência na recuperação do Pb. Roje (2011) e Villanueva et al. (2013) utilizaram equipamentos com condição de operação de temperatura até  $230^{\circ}\text{C}$ , adotando rampa de 1200 s, mantendo-se e resfriando por outros dois períodos iguais de tempo, alcançaram valores de recuperação de 99 % para Pb e 91 % para Fe com o método 3051, de 90 a

97 % para Pb e de 83 a 90 % para Fe com água régia, e 105 % e 87 % para Pb e Fe utilizando digestão total. Chand e Prasad (2013) utilizaram temperatura de operação até 200°C, digestão de 1500s, mais tempo de resfriamento de 900s, e obtiveram 97% e 98% de recuperação para Pb e Fe em água régia. Sandroni et al. (2003) utilizaram temperatura até 300°C, realizaram digestão total, com tempos totais de digestão de 2160 s a 2940 s, obtiveram de 90 a 102 % de recuperação para Pb, e de 56 a 59 % para Fe.

Outros autores utilizaram o método 3051 e condições similares ao do presente estudo. Hewitt e Reynolds (1990), recuperaram teores de 67 % a 104 % de Pb. Sakan et al. (2011) utilizaram uma rampa de 600 s, a 165 °C seguida por uma rampa de 180 s a 175 °C, e temperatura mantida por 600 s, obtiveram até 90 % de recuperação para Pb. Krishna et al. (2012) adotando uma rampa de aquecimento de 300 s, na qual foi atingida uma temperatura de  $175 \pm 5$  °C, mantido por 300 s, obtiveram até 78 % de recuperação para Pb.

Zhou et al. (1995) testaram tempos de digestão de 900 s e 1500 s, e não detectaram diferenças significativas, indicando que o tempo de 900 s é suficiente para completar a digestão. Comparando-se o tempo da digestão II àqueles nos quais se utilizaram tempos de digestão maiores, como por exemplo, Bettinelli et al. (2000) com tempo total de digestão de 2340 s, recuperaram de 82 % a 89 % de Pb. Pode-se, portanto, considerar que tempos maiores de digestão não implicam necessariamente em maior recuperação dos elementos.

Outros autores que utilizaram o método de digestão total, como Liqiang et al. (1989), com o tempo de duração de até 2100 s, obtiveram de 87 % a 100 % de recuperação para Fe; Hewitt e Reynolds (1990), recuperaram 95 % a 172 % de Pb. Bettinelli et al. (2000) com tempo total de digestão de 2340 s obtiveram de 85 % a 101 % para Pb. Sastre et al. (2002) trabalhando com digestão de 5460 s, recuperaram até 107 % de Pb. Krishna et al. (2012) utilizando uma rampa de aquecimento

de 360 s, com uma temperatura de  $180 \pm 5$  °C, mantida por 600 s, recuperaram 101 % do Pb e 98% do Fe. Esses valores são, no geral superiores, predominantemente para Pb, do que aqueles alcançados no presente trabalho.

Na Tabela 2 são apresentadas as concentrações de Pb e Fe para as duas digestões de sedimento, nos pontos e épocas de coleta. Observam-se diferenças entre as digestões um e dois ( $P < 0,05$ ) nos teores de Pb para a maioria dos pontos nas épocas amostradas. Os valores médios de Pb da digestão II, foram em geral maiores que aqueles da digestão I, atingindo 151%, no caso do ponto 8, na campanha de maio. Esta situação não se observa para os teores de Fe, nos quais, na maioria das amostras, não houve diferença entre as duas digestões ( $P > 0,05$ ). Segundo Krishna et al. (2012), a variação nos teores extraídos pode ser resultado da natureza complexa dos sedimentos, como a presença de óxidos, silicatos e substâncias orgânicas.

**Tabela 2: Concentrações totais médias e percentagem de variação de Pb e Fe, conforme o tipo de digestão e a época de coleta dos sedimentos do Rio Palmeiras, SC**

Ponto	Época	Pb (mg kg <sup>-1</sup> )*			Fe (g kg <sup>-1</sup> )*		
		Dig.I	Dig.II	$\Delta\%$	Dig.I	Dig.II	$\Delta\%$
1	AGO	17,69 b	30,20 a	70,72	140,46 a	145,87 a	3,85
1	JAN	22,76 b	28,79 a	26,49	169,11 a	157,14 a	-7,08
1	MAIO	18,40 b	9,61 a	-47,77	116,61 b	152,59 a	30,85
2	AGO	16,83 b	21,12 a	25,49	72,28 a	51,87 b	-28,24
2	JAN	15,63 a	17,26 a	10,43	50,72 a	29,45 b	-41,94
2	MAIO	18,36 a	19,51 a	6,26	65,02 a	37,79 b	-41,89
3	AGO	25,50 a	28,80 a	12,94	93,28 a	93,56 a	0,30
3	JAN	20,77 a	23,28 a	12,08	46,29 a	30,34 b	-34,45
3	MAIO	18,81 b	23,76 a	26,32	99,96 a	80,51 b	-19,46
4	AGO	20,13 b	24,06 a	19,52	87,24 a	96,35 a	10,45
4	JAN	16,35 a	18,69 a	14,31	75,52 a	69,54 a	-7,92

(continua)

**Tabela 2: Concentrações totais médias e percentagem de variação de Pb e Fe, conforme o tipo de digestão e a época de coleta dos sedimentos do Rio Palmeiras, SC**

(conclusão)

Ponto	Época	Pb (mg kg <sup>-1</sup> )*			Fe (g kg <sup>-1</sup> )*		
		Dig.I	Dig.II	Δ%	Dig.I	Dig.II	Δ%
4	MAIO	16,33 a	18,52 a	13,41	77,38 b	163,82 a	111,70
5	AGO	17,16 b	21,05 a	22,67	90,34 a	99,95 a	10,64
5	JAN	16,79 b	20,78 a	23,76	88,96 a	87,37 a	-1,78
5	MAIO	17,69 b	21,87 a	23,63	85,71 a	84,77 a	-1,09
6	AGO	19,34 b	27,54 a	42,40	89,06 a	79,85 a	-10,34
6	JAN	24,09 b	48,57 a	101,62	82,56 a	84,63 a	2,50
6	MAIO	19,79 b	26,96 a	36,23	150,16 a	171,56 a	14,25
7	AGO	16,29 b	19,31 a	18,54	112,99 a	129,83 a	14,90
7	JAN	18,85 b	25,72 a	36,45	97,48 a	107,62 a	10,41
7	MAIO	10,53 b	13,65 a	29,63	90,34 a	99,01 a	9,59
8	AGO	6,20 b	14,23 a	129,52	82,92 a	74,69 a	-9,93
8	JAN	10,45 b	14,04 a	34,35	124,68 a	125,10 a	0,34
8	MAIO	5,53 b	13,89 a	151,18	62,77 a	61,66 a	-1,76

\*Médias seguidas pela mesma letra minúscula, para cada elemento, na horizontal, não apresentam diferença entre digestões pelo teste F (P > 0,05).

Fonte: Produção próprio autor (2014).

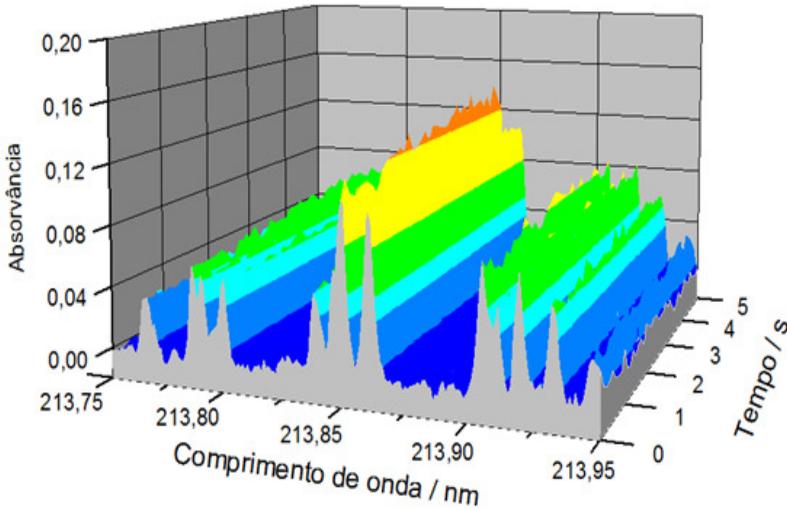
### 2.3.2 Avaliação do método de leitura de Zn no sedimento

Nas Figuras 6 e 7 são apresentados os espectros de absorção atômica sem a correção LSBC e com a correção LSBC, para a leitura do Zn.

As percentagens de recuperação encontradas na amostra (NIST-SRM 2709a) foram de 555% na leitura sem a correção LSBC e 72% com a correção. Os limites de detecção operacional (LDO) e de quantificação operacional (LQO) foram 0,15 mg L<sup>-1</sup> e 0,45 mg L<sup>-1</sup> para a leitura sem a correção e de 0,04 mg L<sup>-1</sup> e 0,13 mg L<sup>-1</sup> para a leitura com a correção de fundo. Considerando-se que a percentagem certificada, embora

com o uso do método 3050B, é de 77% para Zn, similar àquele encontrado no presente estudo, quando se usou a correção de fundo.

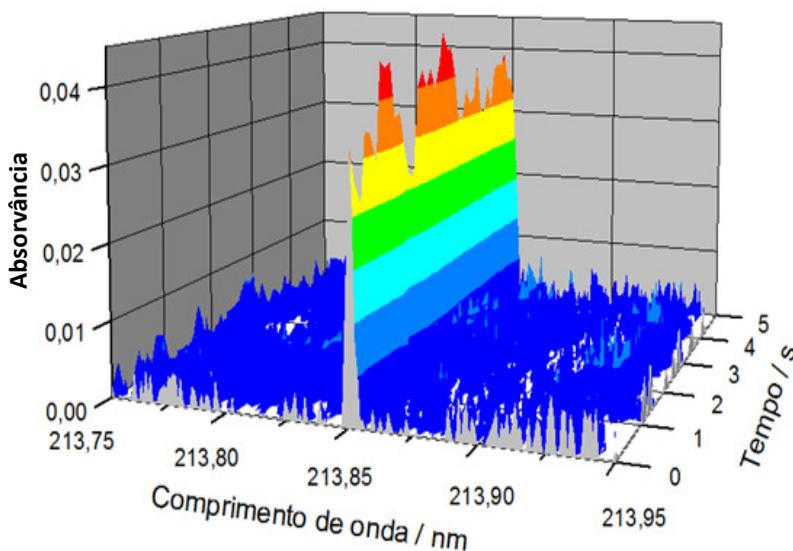
**Figura 6: Espectros de absorção atômica sem a correção LSBC, para Zn**



Fonte: Produção próprio autor (2014).

As concentrações médias de Zn das amostras de sedimento, conforme era esperado, foram menores nas leituras em que se realizou a correção de fundo (LSBC), ou seja, eliminando-se a interferência do Fe (Figuras 8).

**Figura 7: Espectros de absorção atômica com a correção LSBC, para Zn**

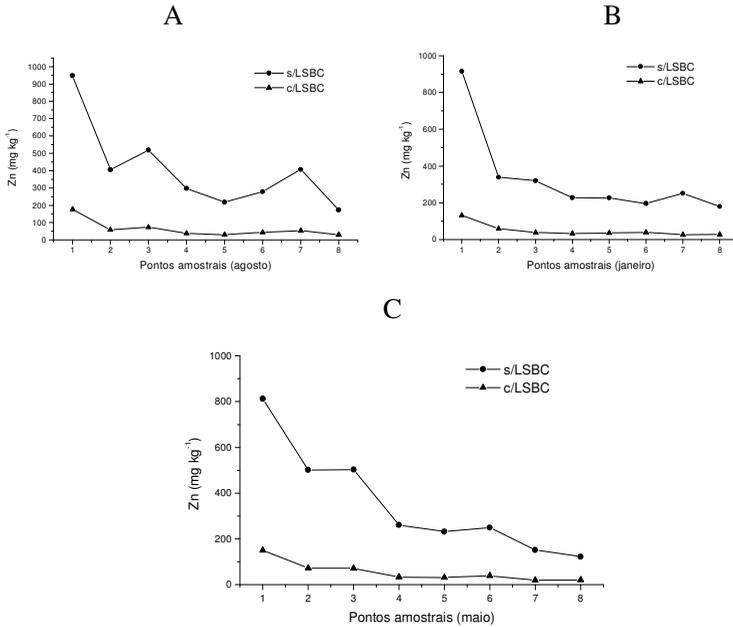


Fonte: Produção próprio autor (2014).

O valor máximo de Zn foi de  $947,90\text{mg kg}^{-1}$  e o mínimo de  $122,76\text{mg kg}^{-1}$  sem a correção de fundo, enquanto que, com a correção de fundo, esses valores foram de  $176,36\text{mg kg}^{-1}$  e de  $20,26\text{mg kg}^{-1}$ . Em média, os valores de Zn diminuíram em torno de 80%, quando se realizou a correção de fundo, ou seja, eliminando-se as possíveis interferências espectrais de Fe na leitura de Zn.

A utilização da HR-CS AAS, com atomização em chama, possibilitou identificar e corrigir interferentes na região espectral do comprimento de onda principal do Zn. As interferências espectrais foram predominantemente causadas pelo Fe, portanto, a utilização do padrão de  $850\text{mg L}^{-1}$  de Fe, em associação à correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC) permitiu maior acurácia na determinação dos teores de Zn no sedimento.

**Figura 8: Concentrações médias de Zn nos pontos amostrais nas campanhas de agosto (A), janeiro (B) e maio (C).**



Fonte: Produção próprio autor (2014).

## 2.4 CONCLUSÕES

A menor variação das condições do forno e das amostras dos procedimentos da digestão II aumentaram a extração de Pb, em relação à digestão I.

Os valores médios de Pb da digestão II, foram em geral maiores que aqueles da digestão I, situação não observada para os teores de Fe.

O uso da correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC) resultou na maior acurácia de leitura do Zn, diminuindo em torno de 80 % os valores obtidos.

## 2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

ASSOCIAÇÃO BENEFICENTE DA INDÚSTRIA CARBONÍFERA DE SANTA CATARINA (SATC). Imagem Google, 2012.

BETTINELLI, M. et al. Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 424, p. 289-296, 2000.

BORGES, D.L.G. et al. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, n. 18, p. 58-66, 2005.

CHAND, V.; PRASAD, S. ICP-OES assessment of heavy metal contamination in tropical marine sediments: A comparative study of two digestion techniques. **Microchemical Journal**, v. 111, p. 53-61, 2013.

CHEN, M.; MA, L.Q. Comparison for USEPA digestion methods for trace metal analysis using certified and Florida Soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 27, n. 6, p. 1294-1300, 1998.

COMPANHIA DE PESQUISA EM RECURSOS MINERAIS (CPRM) **Coluna White, excursão virtual pela Serra do Rio do Rastro**, 2002, 61p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Boletim de pesquisa e desenvolvimento, solos do Estado de Santa Catarina**, n. 46, 2004, 713p.

HEWITT, A.D.; REYNOLDS, C.M. Microwave digestion of Soils and Sediments for Assessing Contamination by Hazardous Waste Metals. Special Report, U.S. ARMY TOXIC AND HAZARDOUS MATERIALS AGENCY CETHA-TS-CR-90052, v. 19, p. 1-15, 1990.

KRISHNA, M.V.B. et al. A cost-effective and rapid microwave-assisted acid extraction method for the multi-elemental analysis of sediments by ICP-AES and ICP-MS. **Analytical Methods**, v. 4, p. 3290-3299, 2012.

LIQIANG, X.; WANGXING, S.; JINGFANG, Z. Application of closed-vessel microwave digestion method for the determination of multi-elements in environmental samples by sequential ICP-AES. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 1, n. 2, p. 69-75, 1989.

RÊGO, J.F. et al. Uso de correção de fundo por mínimos quadrados na determinação de cobalto em plantas medicinais por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua empregando amostragem direta de sólidos. SBQ, 36ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2013.

RESANO, M.; FLÓREZ, M.R.; GARCÍA-RUIZ, E. High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry

for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 88, p. 85–97, 2013.

ROJE, V. Fast Method of Multi-Elemental Analysis of Stream Sediment Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) with prior Single-Step Microwave-Assisted Digestion. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 22, n. 3, p. 532–539, 2011.

SAKAN, S. et al. A study of trace element contamination in river sediments in Serbia using microwave-assisted aqua regia digestion and multivariate statistical analysis. **Microchemical Journal**, v. 99, p. 492–502, 2011.

SANDRONI, V.; SMITH, C.M.M. Microwave digestion of sludge, soil and sediment samples for metal analysis by inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 468, p. 335–344, 2002.

SANDRONI, V.; SMITH, C.M.M.; DONOVAN, A. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis. **Talanta**, v. 60, p. 715–723, 2003.

SAS Institute Inc® 2003 SAS Ver. 9.1 . 3 SAS Institute Inc.: Cary, NC, USA. Lic. UDESC.

SASTRE, J. et al. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 462, p. 59–72, 2002.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Method 3051: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils (1994).

Disponível em: < <http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-3051.pdf>> Acesso em: 20 mar. 2014.

VILLANUEVA, U.; RAPOSO, J.C.; MADARIAGA, J.M. A new methodological approach to assess the mobility of As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni and Pb in river sediments. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 107–120, 2013.

ZHOU, C.Y. et al. Orthogonal array design for the optimization of closed-vessel microwave digestion parameters for the determination of trace metals in sediments. **Analytica Chimica Acta**, v. 314, p. 121-130, 1995.

### **3 CAPÍTULO II: MONITORTAMENTO DA ÁGUA E DO SEDIMENTO DO RIO PALMEIRAS SOB INFLUÊNCIA DA MINERAÇÃO DE CARVÃO**

#### **RESUMO**

Ao longo de mais de um século de exploração de carvão mineral na Bacia Carbonífera Catarinense, são muitos os danos ambientais provocados por essa atividade, como a poluição dos recursos hídricos. Na mineração de carvão, a pirita (sulfeto de ferro -  $\text{FeS}_2$ ) contribui de forma efetiva para a formação de drenagens ácidas, que propicia a solubilização de metais no meio aquático. O objetivo do estudo foi caracterizar a água e o sedimento do Rio Palmeiras, localizado na Bacia Hidrográfica do rio Tubarão (BHT), quanto à poluição, pela quantificação de metais e outras variáveis, relacionadas à mineração de carvão, e às características químicas e físicas do solo de entorno do rio. Foram coletadas amostras de água, sedimento e solo de entorno do rio em três áreas: em pontos a montante, na área da mineração de carvão e a jusante desta. O protocolo seguido nas análises de água foi o descrito em *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater* (APHA, 2005). As quantificações dos metais foram conduzidas em espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Nas amostras de sedimento seguiu-se o protocolo da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 1994) Método 3051, e a quantificação dos metais foi realizada em espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), com atomização em chama. Na água, ocorreu aumento das concentrações de Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Zn, e Pb em função da mineração de carvão. 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. Não houve diferença nas concentrações de Fe nas três áreas analisadas, provavelmente devido às grandes concentrações observadas

deste metal. Observaram-se correlações entre as concentrações dos metais na água, nos sedimentos e cruzadas entre os teores na água e nos sedimentos.

**Palavras-chave:** Metais. Bacia Carbonífera. Santa Catarina.

## ABSTRACT

### **WATER AND SEDIMENT MONITORING IN THE PALMEIRAS RIVER UNDER INFLUENCE OF COAL MINING**

For over a century of mineral coal exploration in the Santa Catarina Carboniferous Basin, many environmental damage were caused by this activity, such as pollution of water resources. In coal mining, the pyrite (iron sulfide -  $\text{FeS}_2$ ) contributes effectively to the acid drainage formation, which enables metal solubilization in aquatic environment. The aim of this study was to characterize the water and sediment of the Palmeira River, located in the Tubarão Basin (BHT), regarding the pollution, the quantification of metals and other variables related to coal mining, and the chemical and physical characteristics of the river surrounding soil. Water, sediment and river surrounding soil in three areas samples were collected: in upstream, coal mining area and downstream points. The protocol followed for water analysis was as described in the Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater (APHA, 2005). Metal measurements were conducted through an inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS). Sediment samples followed the United States Environmental Protection Agency protocol (USEPA, 1994), method 3051, and metal quantification was performed in a high-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry (HR-CS AAS), with flame atomization. In the water, there were increase of Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Zn, and Pb concentrations, due to the coal mining. In the sediment, there

were a reduction in Al, Mn, Zn, Cu and Pb concentrations, enabled by solubilization due to the low pH of the water. There was no difference in Fe concentrations in the areas analyzed, probably due to high concentrations of this metal observed. There were correlations between the concentrations of metals in water, sediment and between its levels in water and sediments.

**Keywords:** Metals. Carboniferous Basin. Santa Catarina.

### 3.1 INTRODUÇÃO

A mineração de carvão, em especial, configura uma situação de risco para os recursos hídricos, seja durante os procedimentos de lavras, beneficiamento ou deposição de solos e rejeitos. Um dos problemas provenientes é a oxidação e a solubilização de sulfetos que são responsáveis pela liberação de metais no ambiente aquático (ORTIZ; TEIXEIRA, 2002).

No relatório de monitoramento, BRASIL (2013), a menor percentagem de extensão considerada impactada é a da Bacia do Rio Tubarão, com monitoramento de 72% da área, que apresenta 6,1 % com pH abaixo de 6 e 4,2 % com pH abaixo de 4,5.

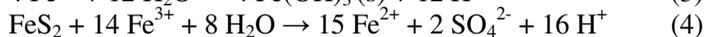
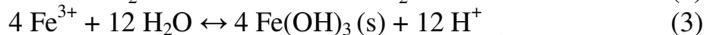
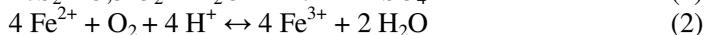
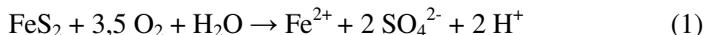
A Bacia Hidrográfica do Tubarão constitui-se em um espaço de ligação entre os rios, o complexo lagunar do litoral centro-sul e o próprio litoral. Com aproximadamente 5000 km<sup>2</sup>, abrangendo 21 municípios, a região é caracterizada por apresentar atividades agrícolas, industriais e de mineração. Em virtude disso, o local tem sido receptor de quantidades significativas de resíduos provenientes destas atividades. Esta bacia pode ser considerada um sistema hidrográfico degradado, em decorrência da exploração de carvão mineral, de atividades agrícolas e despejos de efluentes (ACP, 2000).

Ainda, 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. As maiores concentrações de acidez estão situadas no seu alto curso, devido à contribuição do Rio Lajeado, que drena extensas áreas com estêreis de minas a céu aberto.

### 3.1.1 Mineração de carvão e meio ambiente

Minerais de sulfeto, especialmente o sulfeto de ferro (pirita- $\text{FeS}_2$ ), contribuem para a formação de drenagem ácida de mina (DAM). O processo de oxidação da pirita pode ser resumido da seguinte forma: Inicialmente (1), a pirita reage com o oxigênio e a água, produzindo  $\text{Fe}^{2+}$  (íon ferroso) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); após (2), o  $\text{Fe}^{2+}$  é oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$  (íon férrico), cuja reação é dependente do pH do meio; a seguir (3), ocorre a hidrólise de  $\text{Fe}^{3+}$ , 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 (4), ocorre a oxidação da pirita adicional pelo  $\text{Fe}^{3+}$  (RIOS et al., 2008). Conforme Moses et al. (1987), a reação global de oxidação da pirita pode ser representada apenas pelas etapas 1 e 4. De acordo com Alexandre (1996) a etapa 4 pode ocorrer em cursos d'água onde a disponibilidade de oxigênio é baixa.



Em  $\text{pH} \leq 3$ , a oxidação da pirita pelo  $\text{Fe}^{3+}$  é mais rápida do que aquela efetuada pelo oxigênio e do que a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  pelo oxigênio. Portanto, inicialmente a pirita é oxidada pelo oxigênio, produzindo ácido e diminuindo o pH. Quando o pH diminui para 4,5, o  $\text{Fe}^{3+}$  torna-se mais solúvel e começa a atuar como agente oxidante; abaixo de pH 3 o  $\text{Fe}^{3+}$  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 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).

Considerando-se os processos bióticos, três espécies de *Thiobacillus* foram isoladas de DAM: *T. ferrooxidans* oxida  $\text{Fe}^{2+}$ , pirita e enxofre; *T. thiooxidans* oxida somente pirita e enxofre; e *T. acidophilus* oxida somente enxofre (Guay e Silver, 1975 apud NORDSTROM, 1982). A pirita pode reduzir  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  mais rapidamente que o  $\text{Fe}^{2+}$  pode ser oxidado para  $\text{Fe}^{3+}$ , o que impediria a sua oxidação. Porém, a existência de bactérias *T. ferrooxidans* no ambiente realimenta o sistema com  $\text{Fe}^{3+}$ . Essas bactérias catalisadoras essenciais na produção de DAM, também oxidam o  $\text{Fe}^{2+}$  na ordem de magnitude de cinco a seis vezes, comparada à velocidade de oxidação inorgânica (NORDSTROM, 1982).

As bactérias *T. ferrooxidans* podem oxidar a pirita formando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{FeSO}_4$ , uma vez que, na presença de água e oxigênio, o  $\text{Fe}^{2+}$  é oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$ . Sob a ação da *T. ferrooxidans*, o  $\text{Fe}^{3+}$  pode oxidar a pirita liberando enxofre elementar para o meio que, em seguida, pode ser oxidado para formar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (CHI et al., 2006). Essas bactérias conseguem rapidamente oxidar  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$  em meio ácido; em seguida a pirita é oxidada inorganicamente pelo  $\text{Fe}^{3+}$ , processo denominado de mecanismo de contato indireto. A população dessas bactérias na superfície da pirita é muito maior quando em solução, oxidando o enxofre elementar por contato direto (NORDSTROM, 1982), que requer contato físico entre *T. ferrooxidans* e as partículas de pirita (Singer e Stumm, 1970 apud EVANGELOU, 1998).

Em valores de pH menores do que 5, o enxofre está presente preferencialmente como sulfato. A precipitação de hidróxido férrico começa a ocorrer em pH maior que 3, tornando o leito dos rios de coloração vermelho-alaranjada,

comum na região carbonífera (ALEXANDRE, 1996; ORTIZ; TEIXEIRA, 2002).

### **3.1.2 Caracterização dos metais**

#### **3.1.2.1 Ferro e Manganês**

O Fe em solos ocorre principalmente na forma de óxidos e hidróxidos, e/ou compostos amorfos; sua concentração em águas superficiais pode ser bastante variada e depende de diferentes fatores. A maioria dos compostos de Fe são solúveis em água a um pH < 7 (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). O Fe é naturalmente liberado em águas pelo intemperismo de minerais de sulfetos ( $\text{FeS}_2$ ) e outros minerais de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas; também pode ser proveniente de atividades antrópicas, como a mineração e a queima de carvão. No ambiente aquático, o Fe está presente em dois estados de oxidação: ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) altamente solúvel e férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) com baixa solubilidade a valores de pH superiores a 5 (WEINER, 2000).

O Mn está estreitamente relacionado com o Fe nos processos geoquímicos. Devido à redução e oxidação, os óxidos de manganês podem aumentar a mobilidade de alguns metais sob condições específicas do solo. Em condições de clima tropical e subtropical o Mn é concentrado em depósitos residuais, enquanto em clima mais frio e úmido, o Mn é lixiviado por soluções ácidas de sedimentos e solos. Logo, os maiores teores de Mn podem ser encontrados na parte inferior de sedimentos de rios poluídos (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

No caso de aumento do pH, segundo Huang et al. (2010) e Luís et al. (2011), os metais na água precipitam junto a óxidos e hidróxidos, ou fases hidroxissulfato, adsorvendo-se a esses minerais neoformados. Fe e Mn são sensíveis às condições de oxidação e redução, quando aumenta o potencial

redox e podem ser oxidados a formas insolúveis com deposição no sedimento novamente (ZHU et al., 2011).

Na dissolução de compostos como íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , quando expostos às regiões óxicas, sofrem oxidação e reprecipitação, formando, novamente, óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ . Estes, por sua vez, podem se adsorver a outros elementos ficando sujeitos a novos ciclos de redução e dissolução (GUILHERME et al., 2005).

O Fe e o Mn, presentes nas águas continentais, são originados do intemperismo de rochas e da erosão de solos, bem como fontes de origem antrópica (ESTEVES et al., 2011). Referindo-se à atividade de mineração de carvão nos EUA, considera-se que a remoção de Mn dos efluentes asseguraria também a remoção de outros metais (EVANGELOU, 1998).

### 3.1.2.2 Alumínio, Zinco e Cobre

O Al ocorre naturalmente em formas não dissolvidas e é o componente principal ou secundário de muitos minerais, especialmente dos silicatos. Espécies de Al na solução do solo são altamente dependentes do pH (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). A maioria dos compostos de Al de ocorrência natural são de muito baixa solubilidade entre pH 6,0 e 9,0. Com a diminuição do pH da água (pH < 5,0), e quando há altos teores de argila e matéria orgânica em suspensão, as concentrações de Al dissolvido tendem a aumentar (WEINER, 2000).

O zinco ocorre, principalmente, em óxidos, carbonatos e silicatos; seus minerais tendem estar associados com outros metais, especialmente chumbo, cobre, cádmio, mercúrio e prata. O Zn ocorre em águas naturais em suspensão e na forma dissolvida; em pH < 7 a forma  $\text{Zn}^{2+}$  é a dominante, se oxidado ocorre a formação de  $\text{ZnSO}_4$ , liberando também o  $\text{Zn}^{2+}$  em solução (WEINER, 2000). Hidróxidos de Al, Fe e Mn são importantes na ligação com o Zn em alguns solos. Na água, o Zn pode ser originário de várias fontes, incluindo drenagem de

resíduos industriais, escoamento urbano e erosão de solo, sendo facilmente acumulado nos sedimentos (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

O Cu frequentemente ocorre na forma de minérios com concentrações menores ou iguais a 2%. O intemperismo de depósitos de Cu é a principal fonte natural no ambiente aquático (WEINER, 2000). Segundo Kabata-Pendias e Mukherjee (2007) o Cu também está frequentemente associado à pirita e hidróxidos de Fe e Mn. Em áreas de mineração, no meio aquático, ocorre o aumento da liberação de Cu para o corpo d'água.

### 3.1.2.3 Chumbo e Cádmiio

O teor natural de Pb em solos decorre do material de origem. O Pb também está associado a hidróxidos, especialmente de Fe e Mn, acumulando-se geralmente perto da superfície do solo, principalmente devido à sua adsorção na matéria orgânica. Ocorre no ambiente principalmente como  $Pb^{2+}$ , os compostos são geralmente insolúveis em água, principalmente como  $PbSO_4$  e  $PbCO_3$  liberado para os compartimentos ambientais. A concentração de Pb em águas superficiais depende principalmente do pH e do teor de sais dissolvidos. É uma das espécies menos móveis, podendo precipitar nos sedimentos, principalmente argilosos. Em áreas de mineração, o melhor indicador da poluição das águas superficiais por Pb, é a sua acumulação nos sedimentos de fundo (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

O Cd ocorre naturalmente associado a minérios de Zn, Pb e Cu, em carvão e outros combustíveis fósseis e folhelhos. Compostos de Cd solúveis têm o potencial de lixiviação através de solos para águas subterrâneas. É um elemento quimicamente semelhante ao Zn, que é um nutriente essencial para as plantas e animais, e é facilmente assimilado na cadeia alimentar (WEINER, 2000). Segundo Kabata-Pendias e Mukherjee (2007), o Cd é considerado um dos elementos mais

tóxicos que apresenta efeitos adversos sobre todos os processos biológicos dos seres humanos, animais e plantas. Na água pode estar presente como  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})^+$ ,  $\text{CdCO}_3$  e complexos orgânicos.

O Pb foi classificado no Grupo B2 e o Cd no Grupo B1, da *Environmental Protection Agency* (EPA) (provável carcinógeno humano) (EVANGELOU, 1998).

### 3.1.3 Poluição pela mineração de carvão

Estudos referentes à quantificação de propriedades químicas relacionadas à mineração de carvão e à poluição resultante da atividade mineradora têm sido realizados em diversos países. Na China, Tao et al. (2012) encontraram, em água superficial, valores de  $\text{pH} < 3$ , condutividade elétrica de 2310 a 5690  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , e sulfato de 1324 a 7599  $\text{mg L}^{-1}$ ; na fração solúvel, utilizando espectrometria de absorção atômica (AAS), de 75 a 223  $\text{mg L}^{-1}$  de Ca, 14 a 113  $\text{mg L}^{-1}$  de Mg, 370 a 1472  $\text{mg L}^{-1}$  de Fe e 6 a 26  $\text{mg L}^{-1}$  de Mn. Liao et al. (2008) observaram valores médios de  $\text{pH}$  no solo de 7,5, e concentrações totais em espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), 509  $\text{mg kg}^{-1}$  de Zn, 348  $\text{mg kg}^{-1}$  de Pb, 7,5  $\text{mg kg}^{-1}$  de Cd e 356  $\text{mg kg}^{-1}$  de Cu.

Na Escócia, Haunch et al. (2013), obtiveram concentrações de 1,1 e 2,6  $\text{mg L}^{-1}$  de Fe e 96 a 244  $\text{mg L}^{-1}$  de sulfato, em água superficial.

Na Índia, Equeenuddin et al. (2013) obtiveram, no sedimento, valores de  $\text{pH}$  2,5 a 6,8, condutividade de 18 a 1816  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , concentrações totais, em espectrometria de fluorescência de raio-X (XRF), de 101 a 9163  $\text{mg kg}^{-1}$  de Mn, 23 a 231  $\text{mg kg}^{-1}$  de Zn, 5 a 72  $\text{mg kg}^{-1}$  de Cu, 9,6 a 21  $\text{mg kg}^{-1}$  de Pb, 0,9 a 2,1  $\text{mg kg}^{-1}$  de Cd e 1,5 a 25 % de Fe.

No Brasil, nos estados do Rio Grande do Sul e Paraná, foram obtidos, em água superficial, valores de  $\text{pH}$  inferiores a 4,0, na fração solúvel em ICP-AES, 3,3  $\text{mg L}^{-1}$  de Fe, 0,9  $\text{mg}$

L<sup>-1</sup> de Al, 0,3 mg L<sup>-1</sup> de Zn, 2 mg L<sup>-1</sup> de Mg e 9 mg L<sup>-1</sup> de Ca; no sedimento, contrações totais em ICP-AES, até 1060 mg kg<sup>-1</sup> de Mn, 6,3 % de Fe, 96 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, 150 mg kg<sup>-1</sup> de Zn e 38 mg kg<sup>-1</sup> de Pb; no solo, concentrações totais em AAS, de até 6035 mg kg<sup>-1</sup> de Al, 3,7 mg kg<sup>-1</sup> de Cd, 71 mg kg<sup>-1</sup> de Pb e 377 mg kg<sup>-1</sup> de Zn (TEIXEIRA et al., 2000 e 2001; SHUQUAIR, 2002).

Na região carbonífera de Santa Catarina, na Bacia do Rio Urussanga (BHU), na água superficial, foi observado pH de 2,5 a 6,8, condutividade elétrica de 55 a 1205  $\mu\text{S cm}^{-1}$  e 8 a 5440 mg L<sup>-1</sup> de sulfato, na fração solúvel com a utilização de AAS, até 22 mg L<sup>-1</sup> de Al, 109 mg L<sup>-1</sup> de Fe e 12 mg L<sup>-1</sup> de Mn; no sedimento, concentrações totais também em AAS, até 10 % de Al, 25 % de Fe, 400 mg kg<sup>-1</sup> de Mn, 2800 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 11 mg kg<sup>-1</sup> de Cu e 7 mg kg<sup>-1</sup> de Pb (POMPÊO et al., 2004; LAUS et al., 2006; BRASIL, 2013).

Na Bacia do Rio Araranguá (BHA), Lattuada et al. (2009) obtiveram em água superficial concentrações totais com a utilização de XRF, de 3 a 11 mg L<sup>-1</sup> de Fe, 0,2 a 1,8 mg L<sup>-1</sup> de Mn, 0,1 a 0,2 mg L<sup>-1</sup> de Zn e 0,04 a 0,2 mg L<sup>-1</sup> de Cd; no sedimento, concentrações totais também em XRF, 34 a 142 mg kg<sup>-1</sup> de Fe, 0,08 a 1,1 mg kg<sup>-1</sup> de Mn, 0,4 a 1,3 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 51 a 108 mg kg<sup>-1</sup> de Pb e 1,1 a 3,6 mg kg<sup>-1</sup> de Cd. Streck et al. (2000) e BRASIL (2013) obtiveram também na água, pH < 4, até 800  $\mu\text{S cm}^{-1}$  de condutividade elétrica e 1601 mg L<sup>-1</sup> de sulfato, e na fração solúvel em AAS, até 146 mg L<sup>-1</sup> de Fe e 9 mg L<sup>-1</sup> de Mn.

Na Bacia do Rio Tubarão (BHT), foi observado, na água superficial, pH de 2,9 a 5,8, sulfato de 9 a 1298 mg L<sup>-1</sup>, na fração solúvel com a utilização de AAS, de 0,8 a 109 mg L<sup>-1</sup> de Fe, 0,1 a 5,2 mg L<sup>-1</sup> de Mn; no sedimento, concentrações totais em AAS, 50 mg kg<sup>-1</sup> de Cu e 233 mg kg<sup>-1</sup> de Pb; e com a utilização de ICP-MS, até 16,5 % de Fe, 60494 mg kg<sup>-1</sup> de Al, 84 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 88 mg kg<sup>-1</sup> de Mn, 23 mg kg<sup>-1</sup> de Cu e 57 mg kg<sup>-1</sup> de Pb. No solo, pH em torno de 4, com aproximadamente

95 % de saturação por Al, concentrações totais com utilização de ICP, 0,08 a 0,15 mg kg<sup>-1</sup> de Cd, < 0,01 a 4,04 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, 1 a 70 mg kg<sup>-1</sup> de Mn, 0,2 a 2,2 mg kg<sup>-1</sup> de Pb e 0,2 a 2,7 mg kg<sup>-1</sup> de Zn (LIMA et al., 2001; CAMPOS et al., 2003; BORTOLOTO et al., 2007; SILVA et al., 2013; BRASIL, 2013).

O objetivo do estudo foi caracterizar a água e o sedimento do Rio Palmeiras quanto à poluição, pela quantificação de metais e outras variáveis, relacionadas à mineração de carvão, e às características químicas e físicas do solo de entorno do rio.

## 3.2 MATERIAL E MÉTODOS

O local de estudo é aquele apresentado no capítulo I. Além da amostragem de sedimento, foram coletados água e solo do entorno do rio, amostrando-se mais dois pontos na área a jusante, Ponto 9 (76187/6850345 UTM) e Ponto 10 (foz - 83846/6849014 UTM), com uma campanha a mais, outubro de 2013.

Na área a jusante ocorre a contribuição de um afluente do Rio Pameiras, o Rio Lajeado, que drena extensas áreas com estêreis de minas a céu aberto (BRASIL, 2013).

### 3.2.1 Amostragem

As coletas de amostras de água foram realizadas na seção transversal do rio, na superfície da água, em torno de 25 cm de profundidade. Foram efetuadas com o uso de um balde de plástico de aproximados 10 L, em seguida transferidas para frascos de polietileno de 1 L, identificados e previamente limpos. Todas as amostras foram refrigeradas a, aproximadamente, 4 °C e acidificadas a pH < 2 com ácido nítrico 14 mol L<sup>-1</sup> (usualmente 1,5 mL de HNO<sub>3</sub>/L de amostra). No momento da coleta foram determinados *in situ* as variáveis pH (pHmetro pH-221 Lutron) e condutividade elétrica

(condutivímetro CD-850 InstruTerm/Cienlab), equipamentos portáteis e calibrados. A amostragem de sedimento realizou-se conforme capítulo I e a de solo foi procedida na área do entorno do rio (camada de 0-20 cm), com auxílio de trado holandês; as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos previamente identificados.

### 3.2.2 Análises laboratoriais

O protocolo seguido para as análises de água foi o descrito em *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater* (APHA, 2005). Para as análises de metais e outros elementos as amostras de água foram filtradas em membrana de 0,45 µm e considerando-se a fração solúvel dos elementos. Nas amostras não filtradas e digeridas considerou-se a concentração total.

A digestão foi realizada em duplicata, em forno microondas marca *Milestone*, modelo *Ethos Plus, Sorrisole, Itália*, com potência de 1000 W, rampa de aquecimento de 15 minutos até 180°C, 10 minutos a 180°C e resfriamento de 20 minutos; neste caso, utilizou-se 7 mL de amostra, 1,5 mL de HNO<sub>3</sub> bi-distilado a 0,93 mol L<sup>-1</sup>, 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, USA*, com introdução da amostra por nebulizador pneumático. As análises de sulfato foram efetuadas com o uso do método turbidimétrico.

As amostras de solo, assim como as de sedimento mencionadas no capítulo I, foram secas ao ar em estufa, destorroadas e tamizadas em malha de 2 mm. Para o sedimento seguiu-se as análises conforme já mencionado no capítulo I, e foi adotada a digestão II do capítulo I. A caracterização química (pH-H<sub>2</sub>O, Ca, Mg, P, Na, K, Al, H+Al, CTC efetiva, CTC pH7, saturação/Al, saturação/bases, MO, CO-semitotal) e

física (argila) do solo foi realizada seguindo o protocolo descrito por Tedesco et al. (1995).

As análises de água foram realizadas no Laboratório de Espectrometria Atômica e Massa, do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC); e nas amostras de sedimento e solo no Laboratório de Análise Ambiental, do Departamento de Solos, do Centro Agroveterinário (CAV) da UDESC, em Lages.

### 3.2.3 Análise de dados

Os resultados 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 SAS<sup>®</sup> (*Statistical Analysis System*, 2003) e do software R (R Core Team, 2013). 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 de água, a referência foi a amostra de água SRM 1640a (*Trace Elements in Natural Water*) (Tabela 3), e para as análises de sedimento, a referência foi a amostra de solo SRM 2709a (*San Joaquin*) (Tabela 4).

**Tabela 3: Valores médios certificados e encontrados ( $\text{mg L}^{-1}$ ) dos elementos da amostra referência NIST 1640a (*Trace Elements in Natural Water*) e limites de detecção e quantificação operacionais, LDO e LQO**

Elemento	NIST 1640a certificado	NIST 1640a encontrado	LDO	LQO
Fe	0,036	0,046	$6,7 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-3}$
Mn	0,040	0,040	$4,0 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-4}$
Al	0,053	0,057	$7,8 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-3}$
Zn	0,056	0,050	$4,0 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$
Cu	0,086	0,082	$6,1 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-3}$
Cd	$4,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-4}$
Pb	0,012	0,011	$4,0 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-4}$
Ca	5,610	6,980	0,130	0,420
Mg	1,060	1,900	0,040	0,120

Fonte: NIST e próprio autor (2014).

Os valores certificados e encontrados da amostra referência Trace Elements in Natural Water do National Institute of Standards & Technology (NIST 1640a), os limites de detecção operacional (LDO) e os limites de quantificação operacional (LQO) são apresentados na Tabela 3. Na Tabela 4 constam os valores certificados e recuperações da amostra referência San Joaquin Soil do NIST (2709a), os LDO e os LQO, considerando-se a digestão II do capítulo I.

**Tabela 4: Valores médios certificados ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e recuperação (%) dos elementos da amostra referência NIST SRM 2709a (*San Joaquin*) e limites de detecção e quantificação operacionais, LDO e LQO**

Elemento	NIST 2709a certificado	NIST 2709a Recuperação	LDO	LQO
Fe	$3,36 \times 10^4$	95	0,071	0,213
Mn	529	95	0,040	0,120
Al	$7,4 \times 10^4$	19	0,080	0,230
Zn	103	72	0,070	0,200
Cu	33,9	97	$8,0 \times 10^{-3}$	0,020
Pb	17,3	76	0,013	0,041

Fonte: NIST e próprio autor.

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos, médias e desvios padrão das variáveis medidas no solo são apresentados na Tabela 5.

Os valores de pH, as concentrações de Ca, Mg, K, Na e a saturação por bases no solo, diminuíram nas áreas de mineração e a jusante quando comparados à área a montante. Por outro lado, observou-se o aumento dos teores de Al e H+Al e da saturação por Al.

O pH diminuiu 1,4 unidade, característica de solos em área de mineração de carvão, nos quais ocorre um processo intenso de oxidação da pirita, decorrente da exposição de resíduos de carvão piritoso. Valores de pH próximos, em torno de 4,0 foram observados nos solos da região (CAMPOS et al., 2003; COSTA; ZOCHE, 2009). Liao et al. (2008) observaram na China pH maior, em média 7,5.

As concentrações de Ca, Mg, K, Na e a saturação por bases foram maiores em torno de 240 % na área a montante, em relação às áreas de mineração e a jusante. Conforme Campos et al. (2010) ocorrem perdas expressivas de Ca, Mg e Na no solo, em áreas de mineração de carvão. Além do processo de oxidação da pirita, a lixiviação de cátions básicos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$  e  $\text{Na}^{+}$ ) intensifica a ocorrência de acidez do solo, resultando na permanência de solos ácidos (ERNANI, 2008). Campos et al. (2003) e Costa e Zocche (2009) observaram, no solo, de 0,65 a 1,47  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  de Ca, 0,61 a 1,28  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  de Mg, 0,13 a 0,20  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  de K e 12,26 % de saturação por bases, valores próximos aos observados no presente estudo.

**Tabela 5: Valores médios e desvio padrão (DP) das variáveis do solo nas três áreas estudadas**

Variável	Áreas					
	Montante		Mineração		Jusante	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP
pH (H <sub>2</sub> O)	5,1	0,28	3,7	0,45	3,7	0,25
Ca (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	3,40	1,39	0,67	0,64	0,58	0,48
Mg (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	1,55	0,49	0,41	0,23	0,39	0,36
K (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,38	0,14	0,23	0,12	0,15	0,06
Na (mg kg <sup>-1</sup> )	14,25	11,38	9,02	3,07	12,33	4,99
Saturação bases (%)	39,66	14,66	6,01	9,12	12,18	9,75
Al (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,69	0,64	4,89	3,15	2,31	1,43
H+Al (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	9,04	3,63	39,61	13,59	33,25	26,17
Saturação Al (%)	12,71	14,82	69,19	30,67	51,09	14,28
CTC efet. (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	6,03	1,72	6,35	2,81	3,83	2,24
CTC pH7 (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	14,37	3,28	41,07	13,10	31,23	25,62
CO semitotal (%)	2,29	0,90	1,85	0,90	1,66	1,01
Argila (dag kg <sup>-1</sup> )	25,56	4,60	21,45	4,96	22,08	3,76

DP – Desvio padrão

Fonte: Produção próprio autor (2014).

As concentrações de Al, H+Al e a saturação por Al aumentaram em torno de 366 % nas áreas de mineração e a jusante em relação à área a montante. O fenômeno da capilaridade pode ter contribuído, uma vez que, parte dos íons H<sup>+</sup> que se encontram diluídos na água ácida do rio, chega até a superfície do solo, alterando seus atributos químicos. Também foram observadas variações nos valores de CTC efetiva, CTC a pH 7, carbono orgânico e argila.

Ernani (2008) e Costa e Zocche (2009) verificaram que em solos com pH < 5, o Al<sup>3+</sup> é o cátion que normalmente predomina na CTC. Quando a CTC do solo está ocupada por cátions como Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e K<sup>+</sup>, ele pode ser considerado rico em nutrientes, porém se a CTC estiver ocupada por cátions potencialmente tóxicos, como o H<sup>+</sup> e Al<sup>3+</sup>, caracteriza-se um solo pobre, pois restam poucas cargas para os cátions nutrientes, refletindo em uma saturação por bases baixa, corroborando com os resultados observados no presente estudo.

Os resultados analíticos das variáveis medidas na água são apresentados na Tabela 6. O pH diminuiu em 5,5 unidades, nas áreas de mineração e a jusante. Valores de pH na faixa de 2,5 a 7,0 foram observados em águas que recebem descargas de drenagem ácida, nos rios da região (STRECK et al., 2000; TEIXEIRA et al. (2000) e (2001); SHUQAIR 2002; POMPÊO et al., 2004; LAUS et al., 2006; BORTOLOTTI et al., 2007; BRASIL, 2013). Na China Tao et al. (2012) também observaram  $\text{pH} < 3,0$ , indicando a acidificação da água em função da oxidação principalmente da pirita, consequente da mineração de carvão.

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

Fonte: Produção próprio autor (2014).

Os valores de condutividade elétrica e as concentrações de sulfato, Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Zn e Pb na água aumentaram nas áreas de mineração e a jusante. Não se observaram diferenças nas concentrações de Cu e Cd entre as três áreas estudadas.

A condutividade elétrica, embora não tenha apresentado diferença ( $P > 0,05$ ) na área de mineração quando comparada à

área a montante, teve um valor médio superior em 536%. Esta aparente incongruência provavelmente deve-se à variabilidade nos valores medidos. A condição de ionização aumenta em função da mineração de carvão e valores observados por outros autores variaram na faixa de 55,00 a 1025,00  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (STRECK et al., 2000; POMPÊO et al., 2004). Tao et al. (2012) observaram na China, valores ainda maiores de 2310 a 5690  $\mu\text{S cm}^{-1}$ .

A presença de sulfato na água é influenciada pela mineração de carvão. Conforme Ortiz e Teixeira (2002), íons inorgânicos tais como sulfatos, podem formar 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  $\text{SO}_4^{2-}$ , com altas concentrações presentes nessas áreas (WEINER, 2000). Concentrações de sulfato determinadas na água variaram na faixa de 0,40 a 5440,00  $\text{mg L}^{-1}$  (POMPÊO et al., 2004; BRASIL, 2013 ). Tao et al. (2012) observaram na China valores superiores de 1324 a 7599  $\text{mg L}^{-1}$ , no entanto, Hauch et al. (2013) observaram valores próximos aos do presente estudo, de 96 a 244  $\text{mg L}^{-1}$ .

As concentrações de Ca e Zn aumentaram em torno de 175% e 950%, respectivamente, na área de mineração. Segundo Campos et al. (2010) a DAM intensifica o intemperismo dos minerais do sistema 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 variaram num intervalo de 4,00 a 93,70  $\text{mg L}^{-1}$  de Ca; 1,27 a 26,00  $\text{mg L}^{-1}$  de Mg; 0,37 a 258,10  $\text{mg L}^{-1}$  de Fe; 0,88 a 22,40  $\text{mg L}^{-1}$  de Al; 0,04 a 26,02  $\text{mg L}^{-1}$  de Mn; 0,10 a 0,29  $\text{mg L}^{-1}$  de Zn e 0,04 a 0,2  $\text{mg L}^{-1}$  de Cd (TEIXEIRA et al. (2000) e (2001); SHUQAIR, 2002; POMPÊO et al., 2004; LAUS et al., 2006; LATTUADA et al.,

2009; BRASIL, 2013). Valores superiores foram observados na China por Tao et al. (2012), de 75 a 223 mg L<sup>-1</sup> de Ca, 14 a 113 mg L<sup>-1</sup> de Mg, 370 a 1479 mg L<sup>-1</sup> de Fe e 6 a 26 mg L<sup>-1</sup> de Mn; e inferiores, foram observados na Escócia por Hauch et al. (2013), de 1 a 3 mg L<sup>-1</sup> de Fe.

Não foi observado o aumento do pH a jusante, que pode ser atribuído à presença intensa de íons hidrogênio, não amenizada pela condição de diluição tanto para o pH quanto para os metais. Estes resultados contradizem aqueles encontrados por Lattuada et al. (2009), que verificaram o efeito da diluição principalmente para o Mn, Zn e Cd, na água; e para o Mn, Fe e Pb no sedimento.

No entanto, Lin et al. (2007) observaram a diminuição do pH em água superficial a jusante do lançamento de DAM. Fe, Zn e Al foram observados em maior quantidade, seguido de Mn, Cu, Pb e Cd. Para esses autores, as concentrações desses metais na água diminuíram rapidamente a jusante, o que corresponde a um aumento das concentrações de metais no sedimento. Isto resulta na precipitação dos compostos de metais com o aumento do pH e sua subsequente deposição no sedimento, comportamento este não predominante no presente estudo. Lima et al. (2001) consideraram que a solubilidade dos metais em meio ácido pode contribuir para o aumento da concentração dos metais na água.

As variáveis pH, Fe, Al e Cu dissolvidos, e Mn e Zn total apresentaram-se fora dos padrões (VMP), principalmente nas áreas de mineração e a jusante, de acordo com a Resolução 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de 2005 (Tabela 7) para as classes 1, 2 e 3.

**Tabela 7: Valores máximos permitidos (VMP) dos elementos analisados (mg L<sup>-1</sup>), conforme a Resolução do CONAMA 357 de 2005.**

Variável	Classe 1 e 2	Classe 3
pH	6 a 9	6 a 9
Sulfato (total)	250,00	250,00
Al (dissolvido)	0,10	0,20
Fe (dissolvido)	0,30	5,00
Mn (total)	0,10	0,50
Zn (total)	0,18	5,00
Cu (dissolvido)	0,009	0,013
Pb (total)	0,01	0,033
Cd (total)	0,001	0,01

Fonte: (CONAMA, 2005).

Os coeficientes de correlação linear entre as concentrações dos metais medidos na água variaram de 0,26 a 0,99 (Tabela 8). Os maiores valores são aqueles relacionados ao Al, Mn, Zn e Cu. Também se obteve um valor alto (0,86) entre Fe e Pb. Zhu et al. (2011) também observaram correlação alta entre Fe e Pb.

**Tabela 8: 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 <sup>ns</sup>
Al		0,98*	0,98*	0,42*	0,92*
Mn			0,99*	0,38 <sup>ns</sup>	0,94*
Zn				0,38 <sup>ns</sup>	0,95*
Pb					0,26 <sup>ns</sup>

\* Significativo a 5%; <sup>ns</sup> Não significativo

Fonte: Produção próprio autor (2014).

As médias e os coeficientes de variação das variáveis medidas no sedimento são apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9: Valor médio e coeficiente de variação (CV%) das variáveis medidas no sedimento, nas três áreas estudadas.**

Variável	Montante	Mineração	Jusante	CV
Fe (g kg <sup>-1</sup> )	83,76 a	98,04 a	90,88 a	4,14
Al (g kg <sup>-1</sup> )	34,53 a	14,08 b	7,40 b	6,98
Mn (mg kg <sup>-1</sup> )	973,61 a	164,01 b	55,80 c	14,89
Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	100,74 a	40,08 b	29,31 b	10,03
Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	54,08 a	25,92 b	24,97 b	18,41
Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	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.

Fonte: Produção próprio autor (2014).

As concentrações Al, Mn, Zn, Cu e Pb no sedimento diminuíram nas áreas de mineração e a jusante quando comparadas à área a montante. Não se observou diferença ( $P > 0,05$ ) entre as concentrações de Fe nas três áreas estudadas, porém, observa-se variação em torno de 13 % para maior, nas áreas de mineração e a jusante quando comparadas à área a montante. Isto pode ter ocorrido pelo aumento de Fe em função da mineração de carvão mesmo considerando a solubilização deste elemento pelo baixo pH da água.

Valores maiores foram observados na região, no sedimento, na faixa de 0,03 a 165,00 g kg<sup>-1</sup> de Fe, 0,55 a 60,49 g kg<sup>-1</sup> de Al, 0,08 a 1060,00 mg kg<sup>-1</sup> de Mn, 0,41 a 2800,00 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 0,40 a 96,49 mg kg<sup>-1</sup> de Cu e 0,50 a 232,96 mg kg<sup>-1</sup> de Pb (TEIXEIRA et al., 2000 e 2001; LIMA et al., 2001; LATTUADA et al., 2009; SILVA et al., 2013; BRASIL, 2013). Equeenuddin et al. (2013) também observaram valores maiores na Índia, 100 a 9163 mg kg<sup>-1</sup> de Mn, 23 a 231 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 5 a 72 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, 10 a 21 mg kg<sup>-1</sup> de Pb, 1 a 25 % de Fe.

As concentrações de Pb próximas entre as áreas de mineração e a montante, pode ser explicada pela sua baixa mobilidade e solubilidade mesmo em pH baixo. Lima et al. (2001) observaram no Rio Tubarão, a jusante do Rio Palmeiras, acréscimo dentre outros metais, da concentração de Pb. Argumentaram que pode ter havido a adsorção em material

orgânico ou precipitação com sulfetos. Neste caso, a troca de Pb entre o sedimento e a água obedece aos produtos de solubilidade do sulfato em meio redutor, diminuindo a sua concentração na água.

Os coeficientes de correlação linear entre as concentrações dos metais medidos no sedimento são apresentados na Tabela 10. Comparativamente à água, observam-se, no geral, menores valores, exceção àqueles relacionados ao Al, Mn e Zn.

**Tabela 10: 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 <sup>ns</sup>	0,38 <sup>ns</sup>
Mn		0,94*	0,67*	0,21 <sup>ns</sup>	0,50*
Zn			0,73*	0,25 <sup>ns</sup>	0,52*
Cu				0,24 <sup>ns</sup>	0,42 <sup>ns</sup>
Pb					0,22 <sup>ns</sup>

\* Significativo a 5%; <sup>ns</sup> Não significativo

Fonte: Produção próprio autor (2014).

Os coeficientes de correlação das concentrações dos metais medidos entre sedimento e água são apresentados na Tabela 11. O comportamento inverso nos dois comportamentos é decorrente da alta solubilização dos metais nas áreas de mineração e a jusante causada pelo baixo pH da água resultante da atividade da mineração.

**Tabela 11: 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 <sup>ns</sup>	-0,63*	-0,61*	-0,62*	-0,59*	-0,21 <sup>ns</sup>
Cu	-0,55*	-0,53*	-0,52*	-0,50*	-0,37 <sup>ns</sup>	-0,42 <sup>ns</sup>
Fe	-0,15 <sup>ns</sup>	-0,62*	-0,64*	-0,62*	-0,62*	0,13 <sup>ns</sup>

\* Significativo a 5%; <sup>ns</sup> Não significativo

Fonte: próprio autor.

Lima et al. (2001) e Huang (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) observaram que os metais podem ser liberados na coluna d'água também pela dissolução de óxidos de Fe e Mn; Kabata-Pendias e Mukherjee (2007) comentam que o Pb é uma das espécies menos móveis, podendo precipitar nos sedimento, e que em área de mineração, o melhor indicador da poluição das águas superficiais é a sua acumulação nos sedimentos de fundo; e Melo et al. (2012) observaram que o Pb por ser também menos solúvel, apresenta interação mais forte aos colóides, no caso do sedimento.

### 3.4 CONCLUSÕES

A mineração de carvão afetou os atributos químicos do solo de entorno do rio, pela diminuição dos valores de pH, Ca, Mg, K, Na e saturação por bases, e aumento de Al, H+Al e saturação por Al. O fenômeno da capilaridade pode ter contribuído, uma vez que, parte dos íons H<sup>+</sup> que se encontram diluídos na água ácida do rio, chega até a superfície do solo, alterando esses atributos.

As variáveis pH, Fe, Al e Cu dissolvidos, e Mn e Zn total apresentaram-se fora dos padrões da 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.

O pH diminuiu e os valores de condutividade elétrica e as concentrações de sulfato, Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Zn e Pb na água aumentaram em função da mineração de carvão, pela condição de ionização e solubilização de metais. Enquanto, as concentrações 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 nos sedimentos.

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A recuperação de Pb poderia ser otimizada com a utilização de forno micro-ondas com capacidade operacional para maiores temperaturas, do que o utilizado no presente estudo, acompanhado de maior tempo de digestão.

Em geral, não houve diferenças entre as digestões avaliadas para as amostras de sedimento analisadas para Fe, sugere-se mais estudos para o referido elemento.

A compreensão da dinâmica do Fe no sedimento em função da mineração de carvão, mesmo considerando a solubilização deste elemento pelo baixo pH da água, faz-se importante. Bem como, o comportamento do Pb considerando-se sua baixa mobilidade e solubilidade.

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. Sugere-se estudos para compreender a relação desses elementos em cada compartimento, e entre os compartimentos.

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AÇÃO CIVIL PÚBLICA (ACP) do Carvão. Histórico da mineração de carvão no Estado de Santa Catarina (2000). Disponível em: <[https://www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/portal/conteudo\\_portal/conteudo.php?cat=36](https://www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/portal/conteudo_portal/conteudo.php?cat=36)>. Acesso em: 20 mar. 2014.

ALEXANDRE, N.Z. Influência da mineração de carvão na qualidade das águas superficiais – revisão bibliográfica. **Rev. Tecnol. Ambiente**. Criciúma, v. 2, n. 1, p. 53-61, 1996.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standart methods for the examination of water and wastewater. Washington D.C., AWWA/APHA/WEF, 2005, 1496p.

AUDRY, S. et al. Post-depositional redistribution of trace metals in reservoir sediments of a mining/smelting-impacted watershed (the Lot River, SW France). **Applied Geochemistry**, v. 25, p. 778–794, 2010.

BORTOLOTTO, T.; SAVI, G.D.; PICH, C.T. Influência da mineração do carvão na toxicidade das águas superficiais do Rio Molha, Urussanga, SC. **Tecnologia e Ambiente**, 13 Unesc, Criciúma, SC, pp.1-16, 2007.

BRASIL. 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, 2013.

CAMPOS, M.L.; ALMEIDA, J.A.; SOUZA, L.S. Avaliação de três áreas de solo construído após mineração de carvão a céu

aberto em Lauro Müller, Santa Catarina. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 27, p. 1123-1137, 2003.

CAMPOS et al. Impactos no solo provocados pela mineração e depósito de rejeitos de carvão mineral. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 9, n. 2, p. 198-205, 2010.

CHI, R. et al. Bioleaching of phosphorus from rock phosphate containing pyrites by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Minerals Engineering**. v. 19, p. 979-998, 2006.

COSTA, S.; ZOCHE, J.J. Fertilidade de solos construídos em áreas de mineração de carvão na região sul de Santa Catarina. **R. Árvore**, v. 33, n. 4, p. 665-674, 2009.

ESTEVES, F. de A.; BARROS, M.P.F.; PETRUCIO, M.M. Principais cátions e ânions. In: ESTEVES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. 3. ed. Interciência, Rio de Janeiro, p. 299-321, 2011.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução 357 de 17 de março de 2005.

EQUEENUDDIN, S.M. et al. Metal behavior in sediment associated with acid mine drainage stream: Role of pH. **Journal of Geochemical Exploration**., v. 124, p. 230–237, 2013.

ERNANI, P.R. **Química do solo e disponibilidade de nutrientes**. Lages, 2008, 230p.

EVANGELOU, V.P. Environmental soil and water chemistry: principles and applications. **A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, Inc.** New York, 1998, 564p.

GUILHERME, L.R.G. et al. Elementos-traço e solos e sistemas aquáticos. **Tópicos Especiais em Ciência do Solo.**, v. 4, p. 345-390, 2005.

HAUNCH, S. et al. 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, 2013.

HUANG, X. et al. Environmental impact of mining activities on the surface water quality in Tibet: Gyama valley. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 4177–4184, 2010.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A.B. **Trace elements from soil to human.** Springer, 2007, 550p.

LATTUADA, R.M. et al. 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, p. 531–537, 2009.

LAUS, R. et al. 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, 2006.

LIAO, G.; LIAO, D.; LI, Q. (2008). Heavy metals contamination characteristics in soil of different mining

activity zones. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China.**, v.18, p. 207-211, 2008.

LIMA, M.C. et al. Especificação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método tessier. **Quim. Nova**, v. 24, n. 6, p. 734-742, 2001.

LIN, C. et al. 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, p. 199–207, 2007.

LUÍS, A.T. et al. 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, p. 4312–4325, 2011.

MELO, V.F. et al. Chumbo e zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais. **Quim. Nova**, v. 35, n. 1, p. 22-29, 2012.

MOSES, C.O. et al. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. **Geochimica et Cosmochimica Acta.**, v. 51, p. 1561-1571, 1987.

NORDSTROM, D.K. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron mineral. In : KITTRICK, J. A. et al. **Acid sulfate weathering**. Madison, Soil Science Society America, p. 37-56, 1982.

ORTIZ, L.; TEIXEIRA, E.C. Influência das atividades de processamento do carvão sobre a qualidade dos recursos

hídricos superficiais. In: TEIXEIRA, E.C. e PIRES, M.J.R.P. (coords.). Meio ambiente e carvão: impactos da utilização e exploração. FEPAM, FINEP, CAPES, PADCT, GTM, PUCRS, UFSC. **Cadernos de Planejamento e Gestão Ambiental 2**, Porto Alegre, RS, p. 301-340, 2002.

POMPÊO, M.L.M.; MOSCHINI-CARLOS, V.; ALEXANDRE, N.Z.; SANTO, E. 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**, Maringá, PR., v. 26, n. 2, p.125-136, 2004.

R Core Team (2013). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org/>.

RIOS, C.A.; WILLIAMS, C.D.; ROBERTS, C.L. Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. **Journal of Hazardous Materials**, n. 156, p. 23–35, 2008.

SAS Institute Inc® 2003 SAS Ver. 9.1 . 3 SAS Institute Inc.: Cary, NC, USA. Lic. UDESC.

SHUQAIR, S.M.S. **Estudo da contaminação do solo e água subterrânea por elementos tóxicos originados dos rejeitos das minas de carvão de Figueira no Estado do Paraná**. 2002, f. 117. [Tese de Doutorado] em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à USP, São Paulo, SP, 2002.

SILVA, S.A.; OLIVEIRA, R. **Manual de análises físico-químicas de águas de abastecimento e residuárias**. Campina Grande, PB, 2001, 266p.

SILVA, L.F.O. et al. 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, 2013.

STRECK, C.D'A. et al. A influência das atividades do processamento do carvão sobre a qualidade das águas na Bacia do Arroio Candiota, RS. In: ANAIS XXVII CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre, p.1–8, 2000.

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

TEDESCO, M.J et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995, 174p.

TEIXEIRA, E.C. et al. Environmental assessment: study of metals in fluvial sediments in sites impacted by coal processing and steel industry activities. **Fuel.**, v. 79, p. 1539-1546, 2000.

TEIXEIRA, E.C. et al. Distribution of selected heavy metals in fluvial sediments of the coal mining region of Baixo Jacuí, RS, Brazil. **Environmental Geology.**, v. 41, p. 145-154, 2001.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Method 3051: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 1994.

Disponível em: <<http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-3051.pdf>>. Acesso em: 24 mar. 2014.

WEINER, E.R. **Applications of environmental chemistry**: a practical guide for environmental professional. Copyright © CRC Press, LLC, 2000.

ZHU, H. et al. Geochemical characteristics of heavy metals in riparian sediment pore water of Songhua River, Northeast China. **Chin. Geogra. Sci.**, v. 21, n. 2, p. 195-203, 2011.

