

## **SÉRIE GESTÃO E PLANEJAMENTO AMBIENTAL**

**Metodologia para o monitoramento da qualidade das águas da Bacia Carbonífera Sul Catarinense: ferramenta para gestão em poluição ambiental**

## **PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA**

**Luiz Inácio Lula da Silva**

**José Alencar Gomes da Silva**

Vice-Presidente

## **MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA**

**Sérgio Machado Rezende**

Ministro da Ciência e Tecnologia

**Luiz Antonio Rodrigues Elias**

Secretário-Executivo

**José Edil Benedito**

Subsecretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

## **CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL**

**José Farias de Oliveira**

Diretor

**Carlos César Peiter**

Coordenador de Apoio Tecnológico à Micro e Pequena Empresa

**Arnaldo Alcover Neto**

Coordenador de Análises Minerais

**Silvia Cristina Alves França**

Coordenadora de Processos Minerais

**Cosme Antônio de Moraes Regly**

Coordenador de Administração

**Ronaldo Luiz Correa dos Santos**

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

**Andréa Camardella de Lima Rizzo**

Coordenadora de Planejamento, Acompanhamento e Avaliação

# **SÉRIE GESTÃO E PLANEJAMENTO AMBIENTAL**

ISSN 1808-0863

ISBN 978-85-61121-67-9

**SGPA - 13**

## **Metodologia para o monitoramento da qualidade das águas da Bacia Carbonífera Sul Catarinense: ferramenta para gestão em poluição ambiental**

**Zuleica Carmen Castilhos**

D.Sc. Geoquímica Ambiental

**Edison Dausacker Bidone**

D.Sc. Geoquímica Ambiental

**Ricardo Gonçalves Cesar**

M.Sc. Geologia Ambiental

**Silvia Gonçalves Egler**

M.Sc. Ecologia

**Nadja Zim Alexandre**

M.Sc. Geografia Física

**Marcus Bianchini**

Engenheiro Químico

**Teresinha Nascimento**

Técnica em Química

**CETEM/MCT**

2010

## **SÉRIE GESTÃO E PLANEJAMENTO AMBIENTAL**

**Paulo Sérgio Moreira Soares**

Editor

**Roberto de Barros Emery Trindade**

Subeditor

### **CONSELHO EDITORIAL**

Ronaldo Luiz Correa dos Santos (CETEM), Maria Dionísia C. dos Santos (CEMTE), Olavo Barbosa Filho (PUC-RJ), Afonso Rodrigues Aquino (USP).

A Série Gestão e Planejamento Ambiental tem como objetivo principal difundir trabalhos realizados no CETEM, ou em parceria com colaboradores externos, assim como trabalhos independentes considerados relevantes na área de gestão e planejamento ambiental e temas correlatos.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

**Thatyana Pimentel Rodrigo de Freitas**

Coordenação Editorial

**Vera Lúcia Espírito Santo Souza**

Programação Visual

**Ricardo Gonçalves Cesar**

Editoração Eletrônica

**Andreza Milheiro da Silva**

Revisão

---

Castilhos, Zuleica Carmen  
Metodologia para o monitoramento da qualidade das águas da Bacia Carbonífera Sul Catarinense: ferramenta para gestão em poluição ambiental / Zuleica Carmen castilhos et al. \_\_\_\_ Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

116p.: il. (Série Gestão e Planejamento Ambiental, 13)

1. Gestão Ambiental. 2. Qualidade da água. 3. Poluição Ambiental. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Título. III. Série. IV. Bidone, Edison Dausacker. V. Cesar, Ricardo Gonçalves

## SUMÁRIO

RESUMO	9
ABSTRACT	10
1   INTRODUÇÃO	11
2   OBJETIVOS	14
3   MATERIAIS E MÉTODOS	15
3.1   Área de estudo	15
3.2   Amostragem	18
3.3   Determinação de parâmetros físico-químicos	20
3.4   Magnitude da contaminação	21
3.5   Ensaios ecotoxicológicos	24
3.6   Fluxos de contaminantes em águas fluviais	26
4   PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM ÁGUAS FLUVIAIS	30
4.1   Determinação do pH	30
4.2   Determinação da temperatura e do oxigênio dissolvido	32
4.3   Determinação da acidez e sulfato	34
4.4   Determinação de alumínio e ferro	37
4.5   Determinação de manganês total e solúvel	40
4.6   Determinação de sólidos totais, dissolvidos e material particulado em suspensão	42
4.7   Determinação de amônia, condutividade elétrica e do potencial redox	45
4.8   Determinação de bário, mercúrio e zinco	49

<b>5   PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS EM SOLOS ALUVIAIS</b>	<b>53</b>
<b>6   AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA</b>	<b>55</b>
6.1   Potencial tóxico das águas fluviais	55
6.2   Potencial tóxico dos solos	57
<b>7   GEOQUÍMICA AMBIENTAL DOS SEDIMENTOS FLUVIAIS</b>	<b>60</b>
7.1   Determinação do pH	60
7.2   Determinação de alumínio e ferro total	61
7.3   Determinação de sílica total	64
7.4   Determinação de mercúrio	66
7.5   Determinação de bário, manganês e zinco	67
<b>8   FLUXOS TOTAIS DE CONTAMINANTES EM ÁGUAS FLUVIAIS NA ESTAÇÃO SECA</b>	<b>72</b>
8.1   Fluxos totais de alumínio, ferro e manganês	72
8.2   Fluxos de sólidos totais e sulfato	73
8.3   Fluxos de zinco	75
<b>9   FLUXOS ESPECÍFICOS DE CONTAMINANTES EM ÁGUAS FLUVIAIS NA ESTAÇÃO SECA</b>	<b>77</b>
9.1   Fluxos específicos de alumínio, ferro e manganês total	77
9.2   Fluxos específicos de sólidos totais e sulfato	79
9.3   Fluxos específicos de zinco	80
<b>10   AVALIAÇÃO DOS INCREMENTOS ('BALANÇO') DOS FLUXOS ESPECÍFICOS DE CONTAMINANTES NOS SEGMENTOS FLUVIAIS NA ESTAÇÃO SECA</b>	<b>82</b>

<b>11   CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FINAIS</b>	<b>88</b>
<b>12   AGRADECIMENTOS</b>	<b>92</b>
<b>13   BIBLIOGRAFIA</b>	<b>93</b>
<b>ANEXO I</b>	<b>99</b>
<b>ANEXO II</b>	<b>100</b>
<b>ANEXO III</b>	<b>101</b>
<b>ANEXO IV</b>	<b>102</b>
<b>ANEXO V</b>	<b>103</b>



## RESUMO

O carvão consiste na principal fonte mineral brasileira de recursos não-renováveis, e sua extração tem causado sérios impactos ambientais. O objetivo deste trabalho é avaliar os fluxos fluviais de contaminantes e seu balanço de massa para três bacias impactadas pela mineração de carvão na região carbonífera sul catarinense: Araranguá, Tubarão e Urussanga. Parâmetros hidrogeoquímicos e análises químicas totais (alumínio, ferro, manganês, sólidos totais e sulfato) foram determinados, e os fluxos de contaminantes (FC) foram calculados através da multiplicação entre a vazão da drenagem e a concentração do contaminante. Os fluxos específicos de contaminantes (FECs) foram calculados através da razão entre os FC e a área de drenagem. O balanço de massa dos contaminantes foi realizado utilizando-se os dados de FECs, e os segmentos fluviais críticos de contaminação foram identificados. Os resultados revelaram que as vazões e a área de drenagem desempenham papel fundamental nos processos de diluição e/ou concentração dos contaminantes estudados. O balanço de massa revelou que a bacia do rio Araranguá é a mais contaminada e, no entanto, o segmento fluvial mais crítico de contaminação entre todas as bacias estudadas está localizado na bacia do rio Tubarão. Na Bacia do rio Urussanga, o segmento fluvial à jusante das áreas mineradas por Coquerias Rio Deserto se apresentou extremamente crítico. Espera-se que esses resultados possam contribuir para gestão sustentável da atividade de mineração nas bacias estudadas, oferecendo suporte à tomada de decisão em medidas de saúde pública e de controle ambiental.

### Palavras-chave

carvão, drenagem ácida, metais tóxicos, risco ambiental

## **ABSTRACT**

Coal mining is the most important Brazilian mineral source of non-renewable energy, and its extraction has been causing serious environmental impacts. This work aims to assess contaminants fluvial fluxes and their subsequent mass balances in three basins impacted by coal mining in the Coal Region of Santa Catarina State: Araranguá, Tubarão e Urussanga. Hydro-geochemical parameters and total chemical analysis (aluminium, iron, manganese, total solids and sulfate) were determined, and contaminants fluxes (FC) were calculated through the multiplication of the contaminant concentration area and fluvial flow. Contaminants specific fluxes (FEC) were calculated through the ratio of FE and drainage area. Mass balance was performed using FECs data, and critical fluvial segments of contamination were identified. Results suggest that in fact fluvial flow and drainage area played an important role in the dilution and/or concentration processes of contaminants. Mass balance revealed that Araranguá river basin is the most impacted basin, and the most critical segment of contamination among the three basins is located at the Tubarão river basin. At the Urussanga River Basin, a critical fluvial segment was located downstream of the areas mined by Coquerias Rio Deserto. It is expected that those results can contribute for a sustainable management of mining activities at the studied basins, supporting decision-making in programs of public health and environmental control.

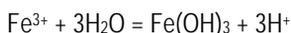
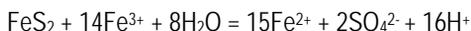
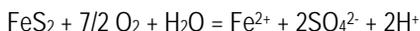
### **Keywords**

coal, acid drainage, toxic metals, environmental risk

## 1 | INTRODUÇÃO

No Brasil, o carvão mineral é a maior fonte de energia não renovável, mas a sua mineração, nos moldes efetuados até recentemente, vem acarretando sérios impactos ao meio ambiente (van HUYSSTEEN et al., 1998).

A presença de sulfetos de ferro ( $\text{FeS}_2$ ) nos resíduos sólidos (rejeitos finos e grossos) e no estéril do carvão pode causar a drenagem ácida, contendo metais pesados e outros contaminantes, que pode atingir cursos d'água superficiais, solo e águas subterrâneas (van HUYSSTEEN et al., 1998). A geração da drenagem ácida, a partir da oxidação de sulfetos, constitui um dos maiores desafios enfrentados pela atividade de mineração, sobretudo no que diz respeito ao seu controle e/ou à minimização de seus efeitos. As principais reações de oxidação da pirita, descritas na Equação 1, dependem essencialmente da disponibilidade de água e oxigênio.



A acidez gerada a partir desse processo químico constitui, por si só, um desequilíbrio das condições ambientais na área de influência do empreendimento mineiro, além de aumentar a solubilidade de diversos metais tóxicos. Os sulfetos de ferro ainda contribuem para as emissões atmosféricas de  $\text{SO}_2$ , possibilitando a ocorrência de chuvas ácidas (ALEXANDRE, 2000). Uma vez liberados para o meio ambiente, esses

poluentes podem sofrer transformações químicas e/ou físicas, com transferência entre compartimentos ambientais.

A literatura tradicionalmente enquadra metais pesados como mercúrio (Hg), chumbo (Pb), arsênio (As), cromo (Cr), níquel (Ni), zinco (Zn) e cádmio (Cd) na classe dos contaminantes particularmente perigosos (CONAMA, 2005; CETESB, 2001; WHO, 1990). Diferentes formas químicas que constituem estes elementos conferem distintos níveis de biodisponibilidade e efeitos tóxicos à saúde humana e à biota. Embora possam bioacumular, a maioria dos metais, exceto o Hg, não apresentam biomagnificação (transferência com acúmulo através da cadeia trófica) na biota aquática. No contexto do ambiente fluvial, outros metais importantes, como alumínio (Al), ferro (Fe) e manganês (Mn) (SDM/SDRA, 1997; DNPM, 1999), também devem ser considerados, devido à sua abundância em ambientes tropicais.

Em decorrência da oxidação da pirita e subsequente geração de ácido sulfúrico (Equação 1), ecossistemas aquáticos afetados pela drenagem ácida comumente apresentam elevadas concentrações de sulfato (ALEXANDRE & KREBS, 1995; DNPM, 1999). Além disso, o pH ácido das águas superficiais interfere de maneira bastante efetiva na especiação e distribuição geoquímica dos metais, favorecendo sua partição para a fração dissolvida, bem como sua liberação a partir de solos e sedimentos aquáticos.

A mineração de carvão, sobretudo do tipo betuminoso (superficial e subterrâneo), reportou, em 2000, que cerca de 86,6% de suas emissões estavam relacionadas à disposição de rejeitos sobre solos, 7,2% a emissões atmosféricas e 4,8% a descargas em águas superficiais (USEPA, 2005). Nos Estados

Unidos, entre as 15 substâncias químicas liberadas em maiores quantidades pela indústria de carvão mineral predominam, em ordem crescente de quantidade: compostos de bário, compostos de manganês, bário (elemento), alumínio, zinco e amônia. Nenhum outro agente químico, além dos citados, constitui mais do que 10% do total das liberações da indústria carbonífera (USEPA, 2005).

Diversos trabalhos demonstram que, em geral, as tentativas de caracterização de gradientes de metais pesados ao longo de um rio, baseadas exclusivamente na observação da distribuição espacial das suas concentrações, são fadadas ao insucesso. Quando não são constatadas diferenças estatisticamente significativas entre as concentrações ao longo dos rios, depreende-se que os metais estão homoganeamente distribuídos ao longo do sistema fluvial. Portanto, não é possível: a) nem identificar os gradientes espaciais de concentração de metais ao longo da drenagem; b) nem quantificar as cargas de metais de origem antrópica lançadas às correntes; e, c) principalmente, nem avaliar, hierarquizar e priorizar os segmentos fluviais críticos e, conseqüentemente, as medidas de controle da poluição em função do risco de exposição das populações humanas e da biota.

Visando preencher essa lacuna, uma abordagem dinâmica, com base no balanço de massa de parâmetros analisados em águas fluviais (incluindo metais pesados, sulfato e sólidos totais) foi desenvolvida e inicialmente aplicada à avaliação dos impactos em rios afetados pela mineração de carvão no Estado do Rio Grande do Sul (BIDONE et al., 2000). A referida metodologia deverá ser aplicada à área de estudo do presente trabalho.

## 2 | OBJETIVOS

Contribuir para o desenvolvimento sustentável da mineração na Bacia Carbonífera Sul Catarinense, através da utilização de metodologias de monitoramento ambiental, visando à avaliação da recuperação ambiental e das ações de prevenção, redução dos impactos da drenagem ácida de minas (DAM) e promoção do reuso da água, tendo como objetivos específicos:

- Realizar o monitoramento de parâmetros hidrogeoquímicos básicos já indicados em estudos pretéritos, bem como de contaminantes-chave (ainda não avaliados).
- Gerar um gradiente de impacto, que será utilizado como indicativo de tendência de recuperação e identificar valores de referência para eles.
- Subsidiar o Comitê Gestor com informações sobre a qualidade de águas nas três bacias hidrográficas impactadas.
- Fortalecer os grupos de pesquisa e as interações entre as instituições executoras e co-executoras.
- Avaliar o potencial tóxico das águas fluviais e dos solos aluviais próximos aos sistemas de drenagem.
- Divulgar os resultados para a comunidade científica e para a sociedade em geral.



Conforme definido na Lei de Política Nacional do Meio Ambiente (Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981), para a caracterização dos limites da área geográfica direta ou indiretamente impactada por atividades antropogênicas, a bacia hidrográfica deve ser utilizada como unidade básica de gerenciamento ambiental.

### 3.1.2 | Aspectos gerais da mineração de carvão

Em termos gerais, na região carbonífera sul-catarinense, o carvão mineral é extraído em minas a céu aberto ou subterrâneas, e enviado às usinas de beneficiamento, onde são gerados resíduos sólidos e efluentes líquidos. Estes efluentes, contendo grande quantidade de rejeitos finos, são direcionados para bacias de decantação. Em alguns casos, após a decantação, a água é lançada diretamente no corpo hídrico mais próximo. Os rejeitos grossos são dispostos, mais frequentemente, em áreas planas, e, ocasionalmente, em antigas cavas de mineração a céu aberto.

Em algumas localidades, os rejeitos (grossos e finos) já estão sendo rebeneficiados. O rebeneficiamento dos rejeitos grossos expõe a pirita remanescente ao oxigênio e às águas pluviais, podendo desencadear novamente o processo de oxidação e consequente formação de drenagem ácida. Os rejeitos grosseiros são depositados em pilhas e/ou usados para construção de bacias de decantação dos finos, além de serem utilizados na pavimentação de pátios.

Diversos trabalhos de monitoramento ambiental já foram executados nesta área (CETEM, 2000). De 2002 a 2004, foi realizado um amplo monitoramento da qualidade das águas da Bacia Carbonífera de Santa Catarina, coordenado pelo DNPM

(Departamento Nacional de Produção Mineral), em conjunto com a FATMA (Fundação do Meio Ambiente), com o acompanhamento do Comitê Gestor para Recuperação da Bacia Carbonífera. A finalidade era a de avaliar a qualidade dos rios afetados pela mineração de carvão nas bacias dos rios Tubarão, Araranguá e Urussanga. A execução foi de responsabilidade da UNESC (Universidade do Extremo Sul Catarinense), nas bacias dos rios Araranguá e Urussanga e da UNISUL (Universidade do Sul de Santa Catarina), na bacia do Rio Tubarão. Foram monitorados vários trechos de rios e córregos, resultando numa densa rede de monitoramento com 299 estações de amostragem, distribuídos nas três bacias hidrográficas.

### 3.1.3 | Aspectos legais

Em 1980, a Bacia Carbonífera Sul Catarinense foi classificada como XIV Área Crítica Nacional para Efeito de Controle de Degradação Ambiental. Em 05 de janeiro de 2000, o Juiz Federal da 1ª Vara, Dr. Paulo Afonso Brum Vaz, proferiu sentença referente à ação civil pública 93.8000533-4, de autoria do Ministério Público Federal, que condena solidariamente as empresas carboníferas de Santa Catarina e a União a recuperarem a degradação ambiental proveniente do setor de carvão mineral no Sul de Santa Catarina. Desde maio daquele ano, o MCT/CETEM e CANMET (*Canada Centre for Mineral Technology*), juntamente com o Grupo de Meio Ambiente do Sindicato das Indústrias Carboníferas de Santa Catarina (SIECESC), desenvolvem plano para a recuperação ambiental da região. Atualmente, o CETEM e algumas empresas carboníferas vêm atuando em conjunto, visando à implantação de sistemas de gestão integrada.

Com o objetivo de sistematizar as ações de recuperação ambiental, foi criado através do Decreto Presidencial de 14 de dezembro de 2000 e publicado no Diário Oficial da União nº 241 de 15/12/2000, o Comitê Gestor para Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera de Santa Catarina. Recentemente (2007), o Superior Tribunal de Justiça condenou a União e mineradoras a repararem em danos ambientais, sendo que os prazos foram de 10 anos e de três anos (a contar da liminar concedida pelo juízo de primeiro grau, no ano de 2000), para a recuperação ambiental das bacias hidrográficas e área terrestre, respectivamente. Isto significa que a parte terrestre deveria estar recuperada e que o prazo restante para a recuperação das bacias hidrográficas é de três anos, a partir de 2007.

### **3.2 | Amostragem**

Foram realizadas duas campanhas de coleta: a primeira no período de 13 a 15 de fevereiro de 2007 (estação úmida – verão), e a segunda durante os dias 03 e 04 de julho de 2007 (estação seca – inverno), baseando-se nos índices pluviométricos expostos nos anexos I e II. As amostragens foram realizadas com o auxílio de trado para os solos, amostrador de forma plana para os sedimentos de corrente, e recipientes de polietileno para as águas fluviais

A seleção dos pontos de coleta foi realizada durante reunião envolvendo as equipes do CETEM e do IPAT. O critério para a escolha dos pontos de amostragem foi baseado em estudos pretéritos já realizados nas três bacias estudadas e na subsequente identificação de áreas críticas de contaminação. Os trabalhos executados por Alexandre (2000) e Marcomin (1996) orientaram a escolha dos pontos de coleta nas bacias dos rios

Araranguá e Tubarão, respectivamente. A seleção dos pontos amostrados na bacia do Rio Urussanga foi efetuada baseando-se em dados de monitoramentos prévios realizados pelo IPAT.

Por fim, foram selecionados nove pontos de amostragem de águas fluviais para a primeira campanha de campo (estação úmida), e 15 pontos para a segunda campanha de coleta (estação seca), conforme apresentado na Figura 1 e anexos III, IV e V.

Durante a primeira campanha de campo, as águas fluviais foram coletadas simultaneamente nas três bacias durante cinco horas por dia, de hora em hora, das 11h00 às 15h00, formando uma amostra composta diária, durante três dias consecutivos de amostragem. A coleta foi realizada por uma equipe composta por profissionais do CETEM e do IPAT.

A medição dos parâmetros biogeoquímicos em águas fluviais, coletadas durante a primeira campanha de coleta, não apresentou diferença estatística significativa entre as amostras individuais horárias e a amostra composta, durante os três dias consecutivos de amostragem. Em decorrência disso, o procedimento adotado para a segunda campanha de campo foi simplificado. Dessa forma, optou-se por realizar a coleta simultânea nas três bacias, de uma amostra simples de hora em hora, agrupadas em uma amostra composta, no final de um único dia de coleta.

As amostras de sedimentos fluviais de corrente e de solos aluviais (solos comumente desenvolvidos a partir do material depositado nas margens de drenagens) foram coletadas nos arredores dos mesmos pontos de amostragem de águas fluviais. Posteriormente, as amostras foram enviadas ao Laboratório de Solos e Fertilizantes do IPAT, bem como aos Laboratórios de

Especiação de Mercúrio Ambiental (LEMA), e de Ecotoxicologia Aplicada à Indústria Minero-Metalúrgica (LECOMIN) do CETEM.

### **3.3 | Determinação dos parâmetros físico-químicos**

#### **3.3.1 | Águas fluviais**

Para a avaliação da qualidade ambiental das águas fluviais, foram analisados os seguintes parâmetros, por meio das seguintes metodologias: acidez total (titulação com hidróxido de sódio a pH 8,3); ferro, alumínio, bário, manganês e zinco (espectrometria de absorção atômica por chama); mercúrio (espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio); amônia (titulometria, com a técnica do indofenol); sólidos dissolvidos e sólidos totais (método gravimétrico) e sulfato (método turbidimétrico). Os seguintes parâmetros hidrogeoquímicos também foram medidos: pH, oxigênio dissolvido (O.D.), condutividade elétrica e potencial redox (ORP). Estas análises foram realizadas pelo Laboratório de Águas e Efluentes Industriais do IPAT. As determinações de temperatura foram realizadas em campo, com o auxílio de termômetro de mercúrio.

#### **3.3.2 | Solos e sedimentos fluviais**

Durante a segunda campanha foram somente coletadas amostras de sedimentos nos pontos de coleta adicionais. As análises de mercúrio total, realizadas pelo LEMA (CETEM) (espectrometria de absorção atômica acoplada à técnica de termodesorção), foram somente efetuadas nas amostras da primeira campanha de campo. Os seguintes parâmetros foram quantificados nos sedimentos: pH (em água, na proporção de

1:5 – método potenciométrico), alumínio, bário, manganês, ferro, zinco total (por espectrometria de absorção atômica) e sílica (método gravimétrico). Estas análises foram realizadas pelo Laboratório de Solos e Fertilizantes do IPAT.

Nas amostras de solo, foram somente quantificados o pH [em água, segundo Embrapa (1997)], a umidade (em estufa a 105°C por 24 horas, com o emprego de método gravimétrico) e a concentração de mercúrio total (por espectrometria de absorção atômica acoplada à técnica de termodesorção). Estas análises foram realizadas pelos Laboratórios de Especificação de Mercúrio Ambiental (LEMA) e de Ecotoxicologia Aplicada à Indústria Mínero-Metalúrgica (LECOMIN) do CETEM. Antes de serem enviadas para a análise química e/ou toxicológica, as amostras de solos e sedimentos foram secos à temperatura ambiente e peneiradas a 10 mesh (peneiras de nylon).

### **3.4 | Magnitude da contaminação**

#### **3.4.1 | Águas fluviais e solos**

A magnitude da contaminação foi avaliada através da comparação com os padrões de qualidade ambiental propostos por CONAMA (2005) E CETESB (2001), para águas fluviais e solos, respectivamente.

É importante destacar que os valores propostos por CETESB (2001) foram obtidos a partir de amostras coletadas somente no Estado de São Paulo e, dessa forma, estes dados possuem algumas restrições ao serem comparados a outras regiões geográficas do país, devido a diferenciações espaciais inerentes à geologia e pedologia de cada estado.

### 3.4.2 | Sedimentos fluviais

O grau de contaminação dos sedimentos fluviais foi avaliado através da comparação com os valores orientadores estipulados por CONAMA (2004) e do cálculo dos Índices de Geoacumulação (IGEO) (MÜLLER, 1979 *apud* GUERRA, 2000).

No Brasil, o único documento legal referente à qualidade ambiental de sedimentos aquáticos é a Resolução CONAMA nº 344 (CONAMA, 2004), cujos critérios de formulação foram baseados em legislações ambientais internacionais, dentre as quais se destaca a canadense (CANADIAN COUNCIL, 2001). O referido documento trata da disposição de sedimentos de dragagem, bem como estabelece as concentrações de contaminantes a partir das quais se prevê baixa (Nível 1) ou alta (Nível 2) probabilidade de efeitos tóxicos à biota.

A orientação de *Canadian Council* (2001) para teores de metais pesados em sedimentos é baseada na toxicidade destes contaminantes para a biota bentônica. De acordo com *Canadian Council* (2001), em decorrência da complexa composição química e mineralógica dos sedimentos fluviais e das suas interações com o substrato aquoso, o mais prudente para efeitos de diagnóstico ambiental é a associação de aspectos sedimentológicos/geoquímicos e bioindicadores aquáticos. Sendo assim, as concentrações de referência de *Canadian Council* (2001) e de CONAMA (2004) foram determinadas de acordo com ensaios ecotoxicológicos em sedimentos de água doce enriquecidos de substâncias-teste, utilizando organismos bentônicos.

### **Cálculo do Índice de Geoacumulação de metais pesados**

A avaliação quantitativa do grau de poluição por metais pesados nos sedimentos fluviais foi realizada através do cálculo do IGEO (MÜLLER, 1979 *apud* GUERRA, 2000), com base em teores de *background* obtidos em folhelhos (Equação 2). Esta metodologia de avaliação vem sendo tradicionalmente utilizada por diversos outros autores (RODRIGUES-FILHO, 1995; GUERRA, 2000; MOREIRA & BOAVENTURA, 2003) e, dessa forma, os dados gerados constituem um bom parâmetro de comparação.

A utilização dos valores de *background* obtidos em folhelhos decorre do fato destas rochas corresponderem às mais abundantes litologias de origem sedimentar presentes na Terra (MARINS et al., 2005), além de possuírem granulometria fina e elevados teores de matéria orgânica. Além disso, os teores de metais determinados nestas rochas remetem de maneira bastante efetiva às concentrações usualmente encontradas em ambientes fluviais não degradados (MARINS et al., 2005).

$$\text{IGEO} = \text{Log}_2 \text{Me} / \text{NBN}_{\text{Me}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde,

Me: Concentração do metal no sedimento;

$\text{NBN}_{\text{Me}}$ : *Background* geoquímico do metal no folhelho médio (folhelho padrão).

O IGEO pode ser agrupado em 7 classes (de 0 a 6), as quais descrevem o incremento do metal em relação ao *background* e aos respectivos graus de poluição (Tabela 1).

**Tabela 1.** Índice de Geoacumulação (IGEO) de metais pesados nos sedimentos do Rio Reno (Alemanha).

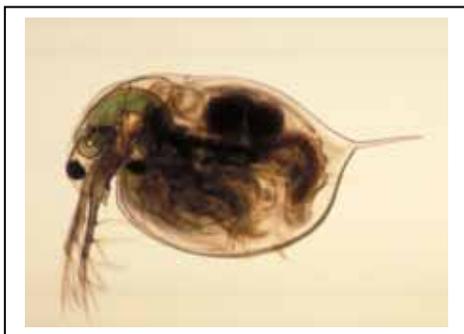
Intensidade da poluição	Acumulação no sedimento (IGEO)	Classe IGEO
Muito a fortemente poluído	> 5	6
Forte a muito fortemente poluído	> 4 - 5	5
Fortemente poluído	> 3 - 4	4
Moderado a fortemente poluído	> 2 - 3	3
Moderadamente poluído	> 1 - 2	2
Pouco a moderadamente poluído	> 0 - 1	1
Praticamente não poluído	< 0	0

Fonte: Müller (1979) *apud* Guerra (2000).

### 3.5 | Ensaios ecotoxicológicos

#### 3.5.1 | Águas fluviais

O teste de toxicidade aguda com o emprego de micro-crustáceos da espécie *Daphnia magna* (Figura 2) consistiu na exposição de 50 indivíduos jovens (fêmeas) (10 organismos por réplica), de 6 a 24 horas de idade, às amostras de águas fluviais (ISO, 1996), com e sem ajuste de pH (ao redor de 7 unidades), a fim de avaliar a influência deste parâmetro na toxicidade. Por motivos de viabilidade analítica, estes testes foram somente realizados com as amostras da primeira campanha de campo, bem como foram executados pelo Laboratório de Ecotoxicologia do IPAT.



Fonte: <http://www.commonswikimedia.org>

**Figura 2.** Aspecto do micro-crustáceo da espécie *Daphnia magna*.

### 3.5.2 | Solos

O procedimento laboratorial adotado para o teste de toxicidade aguda com oligoquetas da espécie *Eisenia andrei* (Figura 3) seguiu a norma da *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2004). Sendo assim, foram utilizadas 600 g de cada amostra e de solo artificial para o controle (massa suficiente para a execução do ensaio em triplicata), sendo a umidade e pH ajustados para 45% e 7, com a adição de água destilada e de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), respectivamente. A constituição do solo artificial seguiu as recomendações de OECD (1984) (70% de areia, 20% de caulim e 10% do musgo Sphagnum).

Antes de introduzir o total de 10 oligoquetas adultos (Figura 3A) em cada réplica, os organismos foram deixados sem alimentação sobre papel de filtro umedecido com água destilada em um recipiente de polietileno, durante 24 horas, para o purgamento do conteúdo intestinal (ASMT, 2004). Durante os 14 dias de teste em laboratório, os oligoquetas foram mantidos à temperatura de 22°C, sem alimentação e com iluminação constante.

Ao final do ensaio, os oligoquetas sobreviventes foram novamente deixados para o esvaziamento do conteúdo intestinal por 24 horas, conforme o procedimento anteriormente descrito.



**Figura 3.** Aspecto do oligoqueta da espécie *Eisenia andrei* (A); teste de toxicidade aguda executado no Laboratório de Ecotoxicologia Aplicada à Indústria Mineral-Metalúrgica do CETEM (B).

A determinação do pH foi executada de acordo com Embrapa (1997), e com o emprego de equipamento da marca DIGIMED. O monitoramento da umidade foi efetuado por gravimetria (24 horas em estufa, a 105°C). A perda de peso dos oligoquetas sobreviventes foi avaliada considerando o peso individual médio de cada organismo, pesado antes e depois do ensaio.

Em virtude da pouca massa disponível para realização das réplicas com as amostras coletadas na bacia do Rio Tubarão, optou-se por não utilizá-las na realização dos testes de toxicidade.

### 3.6 | Fluxos de contaminantes em águas fluviais

Esta metodologia, utilizada em diversos trabalhos de avaliação de impactos sobre recursos hídricos (HATJE, 1996; HATJE et al. 1998; LAYBAUER, 1995; LAYBAUER & BIDONE, 1997; ORTIZ, 1999; SPANEMBERG, 1999; TRAVASSOS, 1994; TRAVASSOS

& BIDONE, 1996; GUERRA, 2000), consiste no cálculo dos fluxos, fluxos específicos e incremento de contaminantes em distintos segmentos ao longo do sistema de drenagem.

No presente estudo, os fluxos foram calculados apenas para a estação seca (inverno), referente às coletas durante os dias 03 e 04 de julho de 2007. Tendo em vista que o estudo objetiva avaliar a contribuição das áreas de mineração na contaminação das águas e sedimentos fluviais, a situação amostral mais favorável é a estação seca, por ser uma situação de menor capacidade de diluição das águas (e alimentação da drenagem pelas águas subterrâneas que atravessam dos solos, naturais e 'construídos'/degradados) e, portanto, mais favorável à detecção da influência dos fluxos (cargas) fluviais. Na região, esta situação é particularmente favorecida entre os meses de maio a julho.

### 3.6.1 | Fluxos de contaminantes

Os fluxos da equação de transferência de massa (afluente e efluente, em kg/dia) foram definidos, unicamente, pelo produto das variáveis de vazão, medidas simultâneas às coletas (com o auxílio de um fluxômetro), e das concentrações dos contaminantes na água, conforme indicado na Equação 3.

$$\text{Fluxo (kg/dia)} = \text{Concentração (kg/L)} \times \text{Vazão (L/dia)} \quad \text{Equação 3}$$

É importante salientar que esta é uma abordagem conservadora, que pressupõe a predominância das condições de fluxo laminar, ou seja, um cenário crítico em relação à capacidade suporte do meio em receber, acumular e/ou transformar as cargas antrópicas de contaminantes.

Outro esclarecimento importante diz respeito à definição do estado operacional do balanço de massa como estacionário (“steady state”). Tal consideração estabelece que não ocorre variação do volume de água no segmento fluvial durante o período de tempo considerado na análise. Dessa forma, assumem-se como constantes as vazões representativas de entrada e saída do segmento neste intervalo.

A fim de gerar padrões de qualidade ambiental para os dados de fluxos, utilizou-se as concentrações-limite de contaminantes em águas fluviais, estipuladas pela legislação brasileira (Resolução 375 - CONAMA, 2005) na realização dos cálculos, conjugadas com as vazões obtidas em campo.

### 3.6.2 | Cálculo dos fluxos específicos de contaminantes

A partir da abordagem dinâmica de balanço de massas (BIDONE et al., 1999), foram estimados os fluxos específicos e o incremento destes fluxos em cada segmento fluvial estudado na região carbonífera sul catarinense. O fluxo específico ( $\text{kg/dia/km}^2$ ) foi calculado em relação à área de drenagem de cada ponto de coleta (Equação 4). As estimativas das áreas de drenagem foram calculadas com o auxílio do programa SPRING 4.33, disponibilizado pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Os dados utilizados para os cálculos dos fluxos específicos e incrementos referem-se apenas aos resultados obtidos na coleta de inverno, por se tratar de época crítica.

$$\text{Fluxo Específico (kg/dia/km}^2\text{)} = \text{Fluxo (kg/dia)} \times \text{AD}^{-1} \text{ (km}^2\text{)} \quad \text{Equação 4}$$

Onde,

AD: Área de drenagem referente ao ponto de amostragem.

### 3.6.3 | Cálculo dos incrementos (Balanço de Massa)

O balanço de massa é baseado na Lei da Conservação de Massa, e sua expressão foi desenvolvida para representar o volume de controle de uma área específica (como por exemplo, um segmento de rio), ou seja, o fluxo de material que entra, sai ou se acumula dentro desse volume. Sendo assim, o balanço de massa de contaminantes foi realizado com os dados de fluxo específico (Equação 5), de forma a gerar um gradiente espacial e a identificar segmentos fluviais críticos de contaminação. O termo “Incremento” diz respeito à massa interna acumulada dentro de cada segmento fluvial, e está relacionada aos processos hidrogeoquímicos que ocorrem dentro de cada compartimento.

$$\text{Incremento (kg/dia/km}^2\text{)} = \text{FEC (efluente)} - \text{FEC (afluente)} \quad \text{Equação 5}$$

Onde,

Incremento: taxa de contaminante acumulada no segmento fluvial;

FEC (efluente): fluxo específico de contaminante que sai do segmento fluvial (*output*);

FEC (afluente): fluxo específico de contaminante que entra no segmento fluvial (*input*).

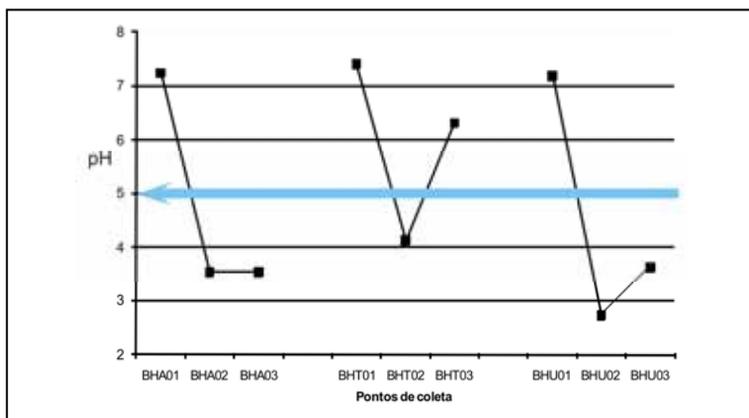
## 4 | PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS MEDIDOS EM ÁGUAS FLUVIAIS

### 4.1 | Determinação do pH

Durante as duas campanhas de campo, os valores de pH medidos nas nascentes variaram entre 6 e acima de 7 unidades (Figuras 4 e 5), valores considerados apropriados para águas fluviais não impactadas das classes I e II (CONAMA, 2005).

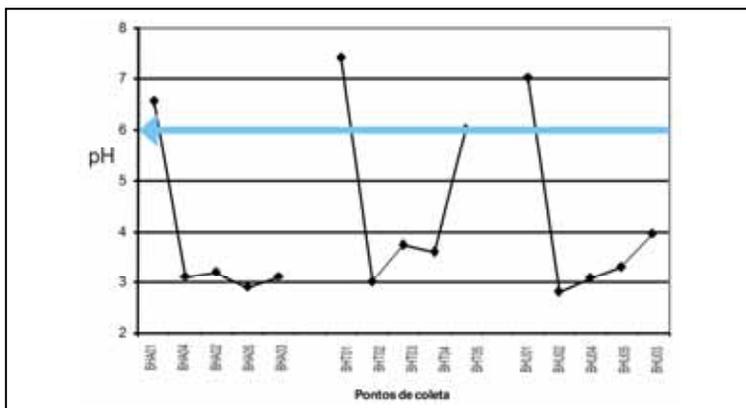
Os valores de pH medidos nos pontos a jusante das nascentes variaram entre cerca de 3 e 4 unidades (exceto o BHT03 na estação úmida, e BHT05 na estação seca). Durante a estação úmida, dos nove pontos amostrados nas três bacias, apenas quatro estão em conformidade com a legislação brasileira (CONAMA, 2005), sendo que três deles correspondem a nascentes. Na estação seca, dos 15 amostrados nas três bacias, apenas quatro estão em conformidade com os padrões estipulados por CONAMA (2005), sendo que três deles são nascentes.

Na BHT observa-se uma redução sensível dos valores de pH da estação seca para a estação úmida (Figuras 4 e 5), devido, possivelmente, ao maior volume de precipitação durante o verão (Anexos I e II), possibilitando uma diluição mais efetiva dos contaminantes. Nas outras duas bacias, esta redução é menos perceptível.



Nota: na seta – limite crítico para águas-classe 1 (nascentes) e para águas-classe 2. BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 4.** Valores de pH medidos em águas fluviais durante a estação úmida.



Nota: na seta – limite crítico para águas-classe 1 (nascentes) e para águas-classe 2. BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 5.** Valores de pH medidos em águas fluviais durante a estação seca.

## 4.2 | Determinação da temperatura e do oxigênio dissolvido

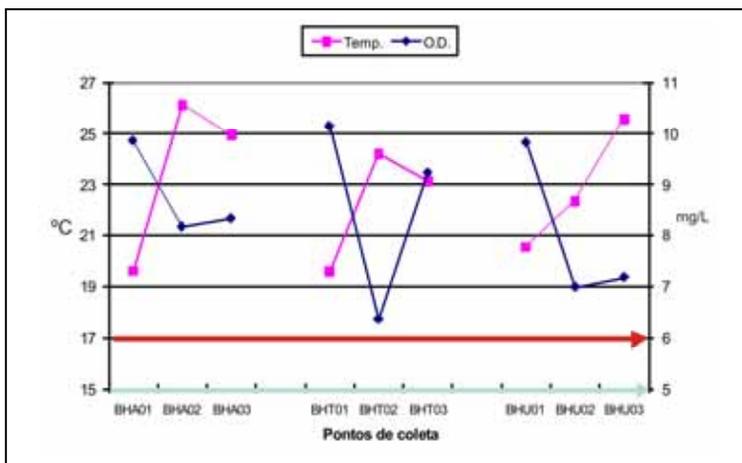
Os valores de temperatura nas nascentes variaram entre 19,5 e 20,5°C, e 14,6 e 17,2°C, para a estação úmida e seca, respectivamente (Figuras 6 e 7). Estes valores foram semelhantes àqueles obtidos por Marcomin (1996), na nascente do Rio Tubarão (14,7°C na estação de inverno, e 18,5°C na coleta de verão), bem como à temperatura determinada por Alexandre (2000) na nascente do Rio Mãe Luzia durante a estação úmida (19°C). Ainda, como esperado, durante a estação seca (inverno) foram constatadas as menores temperaturas (Figuras 6 e 7).

Em comparação com os demais pontos de coleta, as nascentes apresentaram menores valores de temperatura, o que também foi constatado nos trabalhos de Alexandre (2000) e Marcomin (1996). Isso decorre da presença de mata ciliar nas nascentes, que tende a diminuir a intensidade de radiação solar que incide sobre a drenagem. Lima (1989) *apud* Marcomin (1996) salienta que, além da temperatura, a mata ciliar desempenha papel fundamental em outros aspectos da hidrologia de águas pluviais (abastecimento de aquíferos, erosão de solos, entre outros), afetando de maneira bastante efetiva a geoecologia do ambiente. São garantias para a qualidade da água atual e futura.

Os valores de oxigênio dissolvido (OD) não ultrapassaram os estipulados por CONAMA (2005), a exceção do ponto BHA04 (durante a estação seca), Figuras 6 e 7. Constatou-se, para as bacias dos rios Tubarão e Urussanga, uma tendência de diminuição do oxigênio dissolvido de montante para jusante. Este fato pode ocorrer devido a alguns processos não excludentes entre si: (i) à geomorfologia sobre a qual a drenagem encontra-

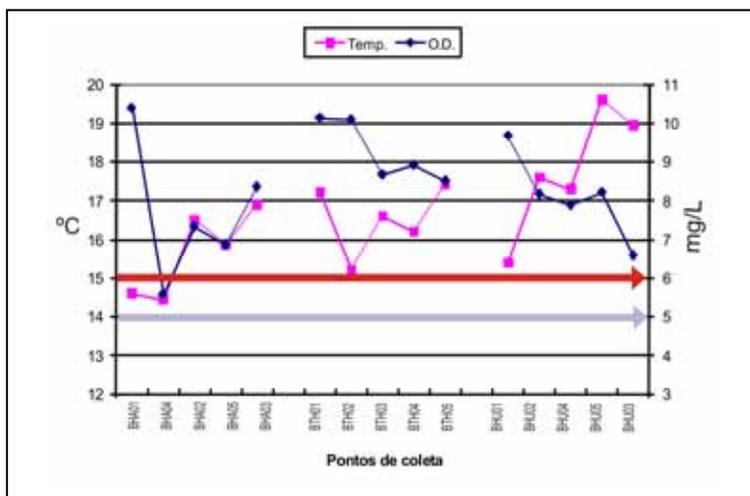
se instalada, cujos desníveis topográficos (e, conseqüentemente, a energia e potencial de oxigenação da drenagem) diminuem da nascente para a foz; (ii) ao comportamento da temperatura que é hidrogeoquimicamente inverso ao do OD (i.e., quanto maior a temperatura, menor a concentração do OD); (iii) ao consumo de OD em processos oxidativos de contaminantes durante o transporte ao longo dos rios.

O fato da temperatura e do OD apresentarem o mesmo padrão de distribuição ao longo da drenagem BHA na estação seca, e não inverso, como é de se esperar, deve ser investigado em futuros trabalhos. Na Figura 9, os teores de OD em BHA deveriam ser maiores. Aparentemente, a sua redução pode estar vinculada a processos de poluição orgânica



Nota: na seta inferior – limite crítico de oxigênio para águas-classe 1; na seta superior – limite crítico de oxigênio para águas-classe 2. BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 6.** Valores de temperatura e de oxigênio dissolvido medido em águas fluviais durante a estação úmida.



Nota: na seta inferior – limite crítico de oxigênio para águas-classe 1; na seta superior – limite crítico de oxigênio para águas-classe 2. BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 7.** Valores de temperatura e de oxigênio dissolvido medido em águas fluviais durante a estação seca.

### 4.3 | Determinação da acidez e sulfato

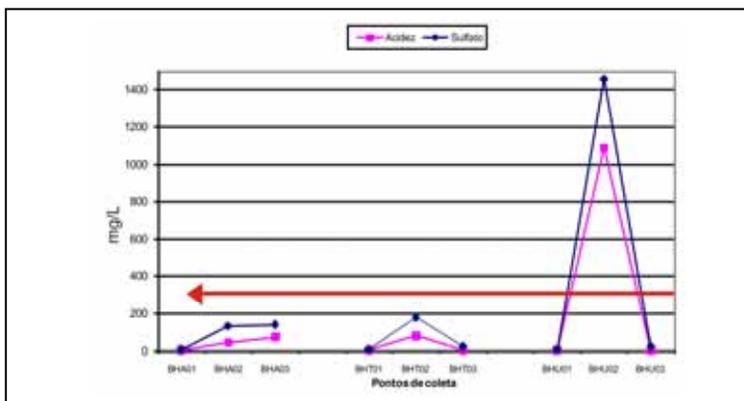
Durante as duas campanhas de coleta, foi observada uma relação positiva entre os teores de sulfato e de acidez (Figuras 8 e 9), fenômeno típico de áreas afetadas pela drenagem ácida de minas (FUNGARO & IZIDORO, 2006) ou por solos “construídos”, i.e., áreas de depósitos de rejeitos e outras similares. Isso decorre da exposição da pirita ao oxigênio e águas fluviais e pluviais, que promovem a sua oxidação e a formação de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). Durante a estação úmida foram detectados níveis menores de acidez e de sulfato (Figura 10), possivelmente pelo maior volume de precipitação pluviométrica

(Anexos I e II) e consequente aumento das vazões e dos processos de diluição nos rios.

O ponto BHU02 foi o mais crítico entre todas as bacias estudadas (Figuras 8 e 9), confirmando o baixíssimo valor de pH (2,9 unidades) obtido para esse ponto, mesmo durante a coleta de verão (Figura 4). Durante a estação úmida, somente o ponto BHU02 apresentou concentração de sulfato acima daquela estipulada por CONAMA (2005), Figura 8, enquanto durante a estação seca, 47% das amostras apresentaram teores de sulfato acima do referido limite (Figura 9).

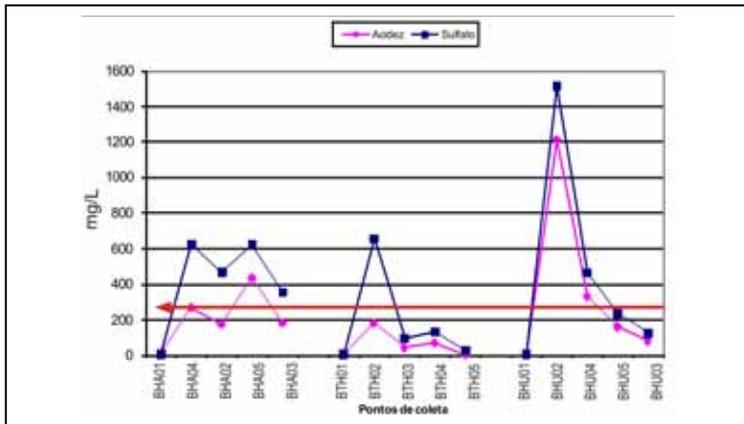
Pôde ser constatada, para as bacias dos rios Tubarão e Urussanga, uma tendência de diminuição do sulfato com a acidez de montante (exceto as nascentes) para jusante. Na BHA (sub-bacia Rio Mãe Luzia) não existe um gradiente nítido. Aparentemente, a distribuição permanece em um mesmo patamar de concentração, no geral mais elevado do que o observado nas outras duas bacias.

Na BHT, durante a estação seca, com exceção do ponto BHT02 que apresentou teor de sulfato na faixa de 658 mg/L, os valores obtidos para o referido parâmetro (entre 5 e 133 mg/L) foram similares àqueles determinados por Marcomin (1996) durante o período de estiagem (os quais variaram entre 2,3 e 162,7 mg/L). Os resultados obtidos por Alexandre (2000) na sub-bacia do Rio Mãe Luzia (entre 8 e 1780 mg/L) a partir de uma malha de amostragem maior ao longo de um ano de monitoramento, apresentaram uma faixa de variação maior do que os descritos neste trabalho (5 a 624 mg/L).



Nota: na seta – concentração crítica de sulfato estipulada pelo CONAMA (2005). BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 8.** Teores de acidez e sulfato quantificados em águas fluviais durante a estação úmida.



Nota: na seta – concentração crítica de sulfato estipulada pelo CONAMA (2005). BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 9.** Teores de acidez e sulfato quantificados em águas fluviais durante a estação seca.

#### 4.4 | Determinação de alumínio e ferro

A determinação de alumínio e ferro em águas fluviais remete diretamente à acidez e ao pH. Sendo assim, observou-se um comportamento praticamente idêntico no padrão de distribuição da acidez, Al total e Fe total ao longo das drenagens (Figuras 10 e 11). A principal fonte de ferro dos solos para as águas da região pode ser a própria oxidação da pirita, pois além deste elemento ser um dos principais produtos da lixiviação de solos tropicais; o alumínio pode também ser proveniente da acidez dos solos em alumínio, resultante da lixiviação mineral mais agressiva em áreas carboníferas. Essas interpretações são mais apropriadas à fração dissolvida desses metais na água. É preciso salientar que as concentrações consideradas são as de Fe e Al totais e, portanto, estão diretamente vinculadas ao material particulado em suspensão. Por este motivo, as concentrações de Al são tão elevadas (expressas em mg/L); via de regra esse elemento apresenta concentrações na fração dissolvida muito baixas nas águas fluviais.

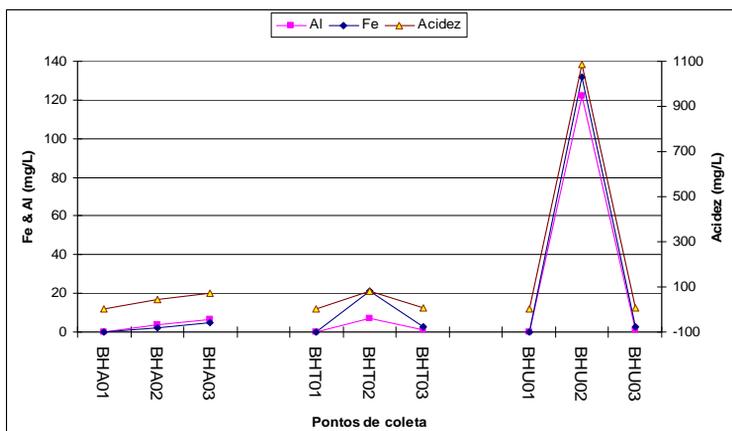
A exemplo do observado para o sulfato (Figuras 8 e 9), foram detectados níveis menores de alumínio e ferro durante a estação úmida (Figura 10), reforçando o papel da sazonalidade da precipitação pluvial nos processos de diluição dos contaminantes.

Com exceção das nascentes, todos os pontos de amostragem apontaram concentrações totais de alumínio e ferro de até três ordens de grandeza maiores do que os teores recomendados por CONAMA (2005), mesmo durante a estação úmida (Figuras 10 e 11). Deve-se ressaltar, entretanto, que o CONAMA trata de Al e Fe dissolvidos. As maiores concentrações de Fe e Al entre as bacias estudadas foram as do ponto BHU02 na

bacia do Rio Urussanga. Este ponto já havia apresentado o mesmo comportamento em relação ao sulfato e à acidez. Com comportamento similar, o mesmo é seguido pelo ponto BHT2 na bacia do Rio Tubarão.

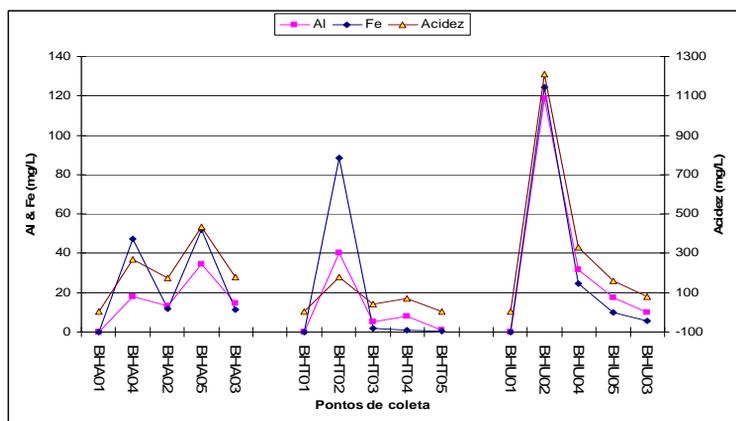
Da mesma forma que para o sulfato, pode ser constatada, para as bacias dos rios Tubarão e Urussanga, uma tendência de diminuição dos gradientes de Fe e Al com a acidez de montante para jusante. E, conforme já registrado para o sulfato, na BHA (sub-bacia Rio Mãe Luzia) não existe um gradiente nítido. Aparentemente, a distribuição permanece em um mesmo patamar de concentração, no geral mais elevado do que o observado nas outras duas bacias.

Alexandre (2000), ao quantificar os teores de ferro total na sub-bacia do Rio Mãe Luzia, detectou níveis que variaram entre 0,04 e 204 mg/L. Os resultados obtidos neste trabalho (entre 0,004 e 52,22 mg/L) estão em uma faixa um pouco inferior. Na bacia do Rio Tubarão, durante o período de estiagem, Marcomin (1996) detectou níveis de ferro que variaram entre 0,16 e 138 mg/L; valores um pouco menores a esses foram determinados no presente trabalho (entre 0,02 e 88,63 mg/L).



Nota: As concentrações críticas de ferro e alumínio dissolvidos, estipuladas pelo CONAMA (2005), são de 0,1 e 0,3 mg/L, respectivamente. BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 10.** Teores de ferro total, alumínio total e acidez quantificados em águas fluviais durante a estação úmida.



Nota: As concentrações críticas de ferro e alumínio dissolvidos, estipuladas pelo CONAMA (2005), são de 0,1 e 0,3mg/L, respectivamente. BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 11.** Teores de ferro total, alumínio total e acidez quantificados em águas fluviais durante a estação seca.

## 4.5 | Determinação de manganês total e solúvel

A determinação das concentrações de manganês total e solúvel revelou teores praticamente idênticos, o que não deixa de ser surpreendente, já que o esperado é a concentração total ser no geral muito superior à dissolvida para praticamente todos os metais em águas fluviais. Este aspecto relacionado ao manganês deveria ser mais estudado nas áreas em foco. Estas constatações sugerem que o baixo valor pH detectado nas águas fluviais propicia a solubilização e oxidação do manganês, elevando substancialmente a concentração de sua fração dissolvida, que atinge cerca de 90% do total (Figuras 12 e 13). Uma importante fonte de manganês dissolvido são os efluentes líquidos das carboníferas.

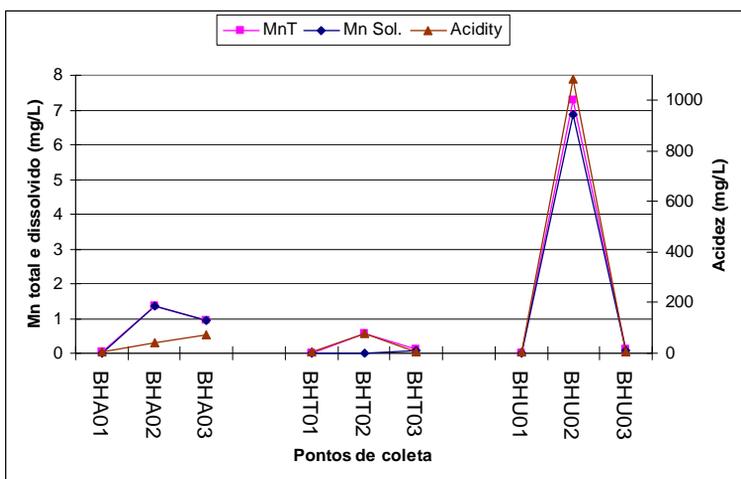
O comportamento da distribuição espacial dessas concentrações segue estritamente a da acidez e apresenta a mesma relação já descrita para sulfato, ferro e alumínio nas três bacias.

Mais uma vez, o ponto BHU02 (bacia do Rio Urussanga) apresentou as maiores concentrações secundado pelos pontos BHT02 e BHT04, na bacia do Rio Tubarão. Todos sofrem forte diluição à jusante.

Todos os pontos de amostragem (à exceção das nascentes) ultrapassaram o limite de manganês total preconizado por CONAMA (2005) (Figura 13), chegando a atingir concentrações, na estação seca, cerca de 65 vezes maiores.

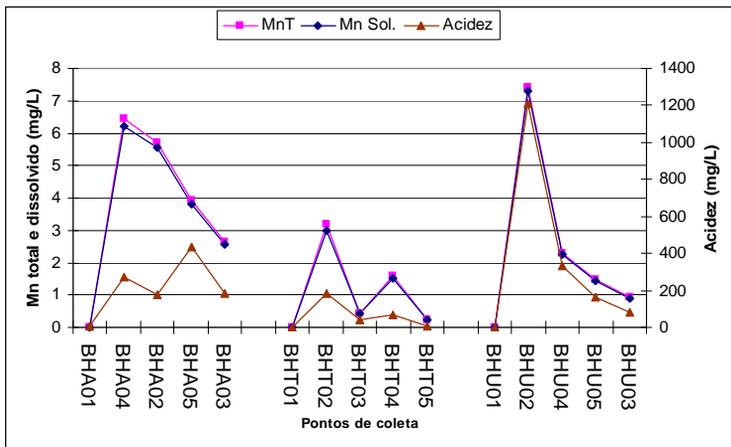
Na bacia do Rio Tubarão, com exceção do ponto BHT02 (que chegou a ultrapassar o valor de 3 mg/L), os valores obtidos para manganês total durante a estação seca variaram entre 0,01 e 1,6 mg/L e, dessa forma, compatíveis aos teores obtidos

por Marcomin (1996): entre 0,01 e 0,59, durante o período de estiagem. Os dados obtidos por Alexandre (2000), na sub-bacia do Rio Mãe Luzia (entre 0,01 e 24,3 mg/L) foram um pouco superiores aqueles determinados neste estudo (0,01 e 6,45 mg/L).



Nota: A concentração crítica de manganês total estipulada pelo CONAMA (2005) é de 0,1 mg/L. BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 12.** Teores de manganês (total e dissolvido) e acidez quantificados em águas fluviais durante a estação úmida.



Nota: A concentração crítica de manganês total estipulada pelo CONAMA (2005) é de 0,1 mg/L. BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 13.** Teores de manganês (total e dissolvido) e acidez quantificados em águas fluviais durante a estação seca.

#### 4.6 | Determinação de sólidos totais (ST) dissolvidos (SD) e material particulado em suspensão (MPS)

A determinação dos sólidos totais e dissolvidos revelou, a exemplo do observado para manganês total e manganês solúvel (Figuras 12 e 13), uma diferença pouco expressiva entre os referidos parâmetros (Figuras 14 e 15), indicando que a maior parte dos sólidos totais se encontra solubilizada (no geral, acima de 90%). As concentrações de sólidos totais variaram de 200 mg/L a 2300 mg/L. Os resultados indicam que as concentrações dos sólidos totais e dissolvidos – assim como as concentrações de sulfato, ferro total, alumínio total e manganês (total e dissolvido) - seguem a distribuição espacial da acidez

ao longo das drenagens, incluindo as maiores concentrações nos mesmos pontos de amostragem, os quais sofrem forte diluição a jusante nas bacias dos rios Tubarão e Urussanga; (Figuras 14 e 15).

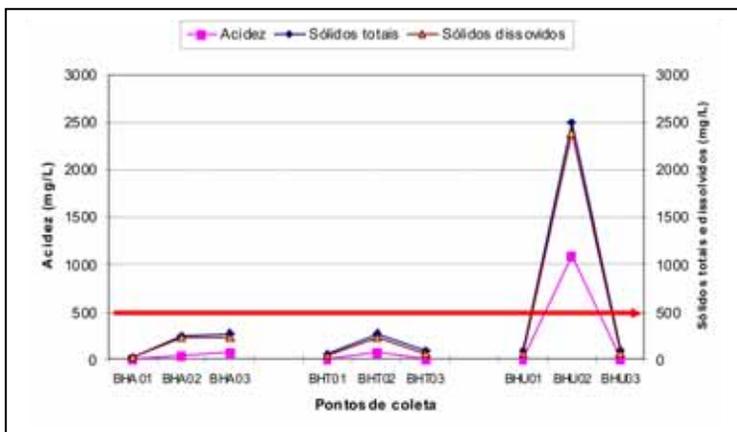
Um aspecto a ser ressaltado é que o sulfato, em mais de 90% das amostras analisadas, corresponde de 55% a 75% das concentrações dos sólidos dissolvidos. Este fato demonstra o efeito da degradação dos solos nas áreas afetadas pela atividade mineradora. Nas áreas não degradadas de nascentes: (i) as concentrações de sólidos, totais e dissolvidos são inferiores a mais de uma ordem de grandeza às das áreas afetadas a jusante; (ii) e, a participação relativa do sulfato nas concentrações dos sólidos dissolvidos é de, aproximadamente, 5% ou menos.

A diferença entre as concentrações de sólidos totais e dissolvidos permite estimar as concentrações de material particulado em suspensão ( $MPS = ST - SD$ ). Na estação seca, nas áreas a jusante das nascentes, os valores de MPS variaram de entorno de 20 mg/L a 120 mg/L com média de 35 mg/L, valores coerentes para épocas de estio. Na mesma época, nas nascentes, o MPS variou de 5 mg/L a 20 mg/L, com média de 10 mg/L.

As concentrações de sólidos totais e dissolvidos, assim como as estimadas para o MPS, tendem a ser menores na estação úmida em relação à estação seca. Se, por um lado, os menores valores de SD podem ser explicados pela diluição das águas fluviais pelas águas das chuvas; por outro lado, seria de esperar que o MPS fosse mais abundante na época chuvosa devido à erosão dos solos. No entanto, os dados contradizem

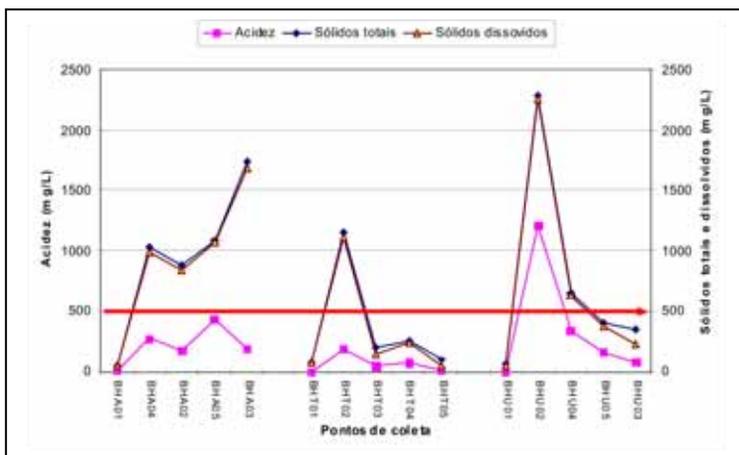
essa hipótese. Somente o prosseguimento do monitoramento poderá esclarecer os motivos para este comportamento.

Durante a estação úmida, somente o ponto BHU02 ultrapassou o limite crítico de sólidos totais estipulado por CONAMA (2005) (Figura 14). Na estação seca, todos os pontos de coleta da bacia do Rio Araranguá apresentaram teores acima daqueles recomendados por CONAMA (2005) (Figura 15), reforçando a hipótese de que este é de fato o mais impactado dentre os sistemas fluviais estudados. Nas demais bacias, durante a estação seca, os pontos BHT02 e BHU02 e BHU04 foram os únicos que apresentaram concentrações de sólidos totais acima do determinado pela legislação brasileira (Figura 15). Este dado reforça a observação feita para todos os demais parâmetros analisados de que esses são 'pontos críticos' nas bacias dos rios Tubarão e Urussanga, respectivamente.



Nota: na seta – limite crítico de sólidos totais estipulados pelo CONAMA (2005). BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 14.** Determinação dos teores de acidez, sólidos totais e dissolvidos durante a estação úmida.



Nota: na seta – limite crítico de sólidos totais estipulados pelo CONAMA (2005). BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 15.** Determinação dos teores de acidez, sólidos totais e dissolvidos durante a estação seca.

## 4.7 | Determinação de amônia, condutividade elétrica e do Potencial Redox

As concentrações de amônia, substância considerada boa indicadora de efluentes domésticos, parecem não ser influenciadas pelos despejos dos centros urbanos nas bacias estudadas. Os teores de amônia ficaram abaixo do limite determinado por CONAMA (2005), mesmo durante a estação seca (Figuras 16 e 17). As concentrações de amônia nas bacias do Urussanga e do Tubarão permanecem praticamente no mesmo patamar inferior a 0,5 mg/L nas duas épocas amostradas. No setor amostrado na bacia do Rio Araranguá, os valores crescem no inverno. O pico de amônia no ponto BHA02, que parece diluir para jusante, durante a estação seca, deveria ser estudado

melhor, antes de ser associado a qualquer tipo de fonte, pois em baixos valores de pH, a amônia torna-se extremamente volátil, com potencial decréscimo nos seus teores em água. Pode-se observar (Figuras 16 e 17) que o comportamento da distribuição da amônia aparentemente tende a ser antagônico ao da acidez. Ainda, o fato dos valores de potencial redox (ORP) ser francamente oxidantes nas águas fluviais estudadas, não favorece a estabilidade da biogeoquímica da amônia. Da mesma forma que o pH, a distribuição espacial da amônia e do ORP parecem ser contrárias.

A condutividade elétrica consiste na forma indireta de expressar a quantidade total de sólidos dissolvidos; por esse motivo a razão entre as concentrações de sólidos dissolvidos e os valores da condutividade elétrica (em  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) é de 0,8, ou seja, muito próximo a 1,0. Este parâmetro reflete as concentrações de cátions e ânions, constituintes maiores nas águas fluviais ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ ); no caso presente, o sulfato apresenta-se como íon predominante. Em áreas afetadas pela drenagem ácida de minas, elevadas concentrações destes íons (promovida via solubilização em condições extremamente ácidas) tendem a aumentar substancialmente a condutividade elétrica das águas superficiais. Sendo assim, a determinação deste parâmetro acompanhou a distribuição espacial e temporal das concentrações de sulfato e da acidez e, portanto, de todos os demais parâmetros analisados, inclusive confirmando os pontos BHU02 e BHT02 como pontos críticos nas bacias dos Rios Urussanga e Tubarão, respectivamente, e a bacia do Rio Araranguá como a de valores em média mais elevados entre as três bacias estudadas, sobretudo na estação seca (Figura 17).

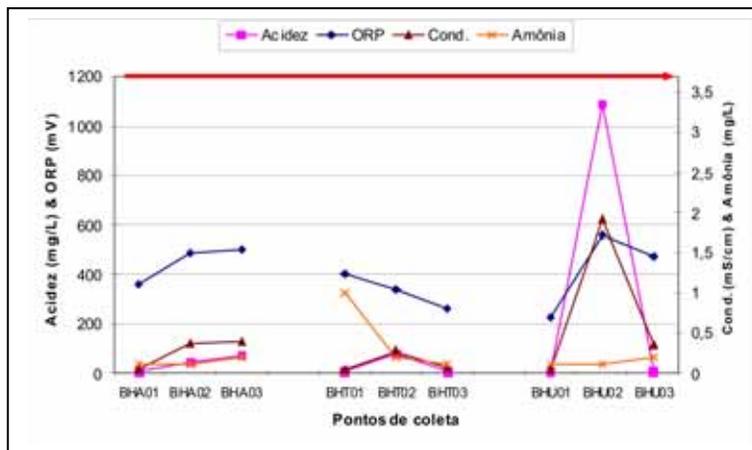
O potencial redox (Eh ou ORP) trata do grau de disponibilidade de elétrons no ambiente. De acordo com o valor de ORP medido em águas fluviais, os contaminantes tendem a diferentes estados de oxidação (IVERFELDT, 1988). Condições oxidantes (altos valores de ORP) podem estimular a solubilização, entre outros, de óxidos e hidróxidos, sulfetos e carbonatos de ferro com  $\text{Fe}^{+2}$  e outros metais na estrutura, presentes em rochas, solos e sedimentos e posterior transferência para a água elevando os níveis de metais tóxicos na água. Ao contrário, sob condições redutoras e dependendo de outros fatores como o pH, íons metálicos estáveis em condições oxidantes podem ser reduzidos e complexados por ânions (p.ex., sulfato) capazes de precipitá-los nos sedimentos de fundo na forma de minerais estáveis (p.ex., sulfetos metálicos) (MAIA, 2004).

Os dados de potencial redox, a grosso modo, apresentam o mesmo padrão de distribuição da acidez e, por conseguinte, de praticamente todos os demais parâmetros analisados neste estudo, incluindo os picos (i.e., pontos críticos identificados nas bacias em foco) (Figuras 16 e 17).

Guevara (2007) sugere que os valores de ORP abaixo de 400 mV indicam que a geração da drenagem ácida de minas encontra-se em estágios iniciais. Valores de ORP maiores que 450 mV indicam um ambiente com forte oxidação e efetiva participação bacteriana (bactérias ferro-oxidantes) no processo de oxidação. Valores acima de 500 mV indicariam que a oxidação dos sulfetos e o aumento da concentração do íon férrico ( $\text{Fe}^{+3}$ ) são bastante expressivos.

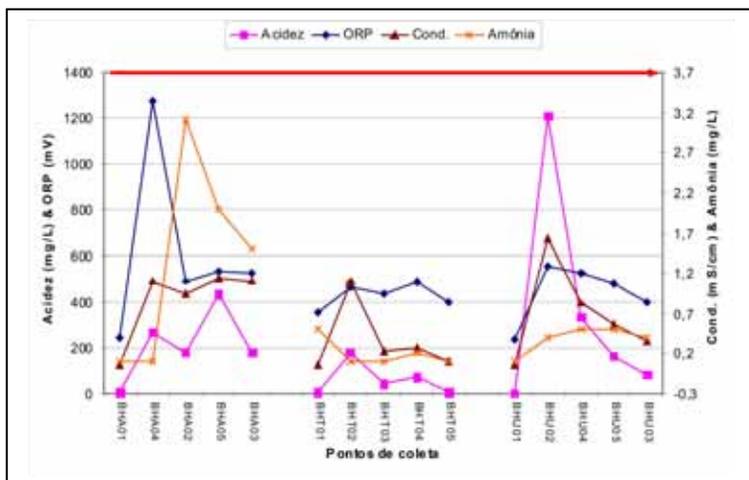
Os resultados referentes à estação seca sugerem que todos os pontos amostrados a jusante das nascentes nas três bacias indicam forte estado de oxidação com a participação de bacté-

rias (Figura 17). O ponto BHA04 ultrapassou de muito o valor de 500 mV mostrando um grau mais avançado de oxidação de sulfetos e a liberação de seu conteúdo metálico para as águas.



Nota: na seta – limite crítico de amônia proposto pelo CONAMA (2005). BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 16.** Determinação da condutividade elétrica, potencial de oxidação-redução (ORP), amônia e acidez em águas fluviais durante a estação úmida.



Nota: na seta – limite crítico de amônia proposto pelo CONAMA (2005). BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 17.** Determinação da condutividade elétrica, potencial de oxidação-redução (ORP), amônia e acidez em águas fluviais durante a estação úmida.

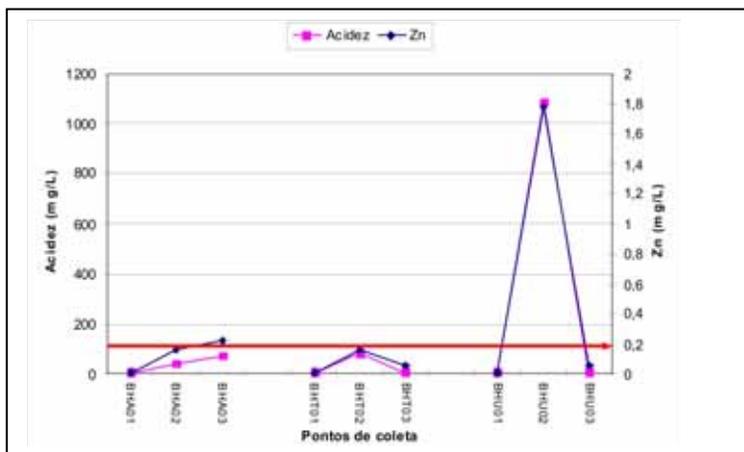
#### 4.8 | Determinação de bário, mercúrio e zinco

A determinação de bário e mercúrio em águas fluviais demonstrou que as concentrações destes elementos estavam abaixo do limite de detecção dos métodos analíticos empregados. Dessa forma, a quantificação destes parâmetros em futuros monitoramentos parece não ser de grande valia na avaliação da magnitude dos efeitos da drenagem ácida de minas ou de solos degradados ou 'construídos' em áreas de mineração sobre os sistemas fluviais estudados.

Uma vez que os depósitos carboníferos são formados sob condições anaeróbicas, outros sulfetos metálicos (além da

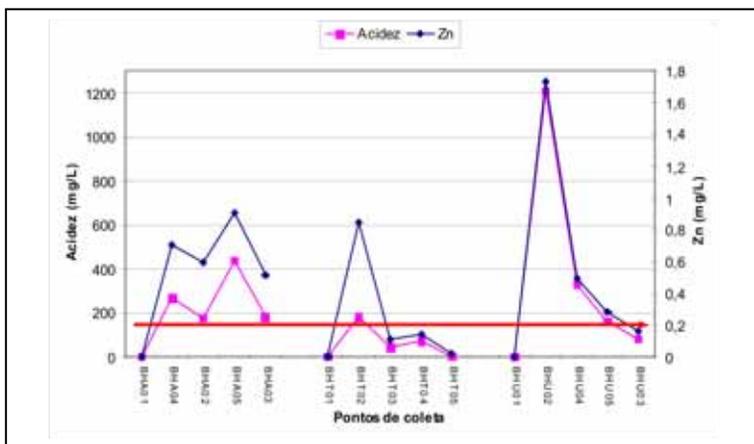
pirita) podem estar associados, como a esfarelita (sulfeto de zinco). A exposição dos sulfetos de zinco a condições oxidantes das águas pode desencadear o aumento das concentrações do metal nos sistemas fluviais e ecossistemas terrestres impactados pela drenagem ácida.

A observação das Figuras 18 e 19 mostra que o zinco total acompanhou a distribuição espacial e a temporal da acidez e do sulfato e, portanto, de todos os demais parâmetros analisados, inclusive confirmando os pontos BHU02 e BHT02 como pontos críticos nas bacias dos Rios Urussanga e Tubarão, respectivamente, os quais sofrem forte diluição a jusante; e a bacia do Rio Araranguá como a de valores em média mais elevados entre as três bacias estudadas, sobretudo na estação seca (Figura 19).



Nota: na seta – limite crítico de zinco estipulado pelo CONAMA (2005). BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 18.** Determinação de zinco e acidez em águas fluviais durante a estação úmida.



Nota: na seta – limite crítico de zinco estipulado pelo CONAMA (2005). BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 19.** Determinação de zinco e acidez em águas fluviais durante a estação seca.

Durante a estação seca, com exceção da nascente, todos os pontos de amostragem na bacia do Rio Araranguá apresentaram teores de zinco acima do padrão estipulado pelo CONAMA (2005). Na bacia do Rio Tubarão, durante a estação seca, somente o ponto BHT02 apresentou nível de zinco acima do preconizado pelo CONAMA (2005). Na bacia do Rio Urussanga, com exceção da nascente e do ponto BHU03, todos os pontos de coleta ultrapassaram o referido limite (Figura 19).

Na bacia do Rio Tubarão, Marcomin (1996) detectou teores de zinco que variaram entre 0,03 e 0,85 mg/L e 0,01 e 0,023 mg/L, durante os períodos de pós-cheia e estiagem, respectivamente. Valores semelhantes foram também obtidos neste trabalho, com destaque para o ponto BHT02 (com concentração de 0,84 mg/L, durante a estação seca) (Figura 19).

Na bacia do Rio Araranguá, no ponto BHA05, foram detectados teores maiores de zinco em comparação aos pontos BHA02 e BHA03 (a exemplo do observado também para ferro, alumínio, manganês, acidez e sulfato), sugerindo um possível incremento da poluição seguido de um processo de diluição. Neste contexto, é importante destacar que o ponto BHA02 é fortemente influenciado pelo deságue de águas poluídas provenientes do Rio Fiorita, e a contaminação passa a ser ainda mais incrementada com a contribuição do Rio Sangão, que deságua imediatamente a montante do ponto BHA05 (Anexo III). Possivelmente, o processo de diluição observado para o ponto BHA03 (a jusante de BHA05) refere-se ao aporte de águas fluviais menos poluídas provenientes dos rios Sanga do Engenho e Manuel Alves (Anexo III).

As determinações de zinco total, efetuadas por Alexandre (2000) ao longo de um ano de monitoramento (1999-2000) na sub-bacia do Rio Mãe Luzia, revelaram teores na faixa de 0,0005 e 2,8 mg/L. Os valores obtidos neste trabalho estão enquadrados neste intervalo, sendo que o ponto BHA05 (com concentração 0,91 mg/L, durante a coleta de inverno) mostrou o maior valor nesta bacia (Figura 19).

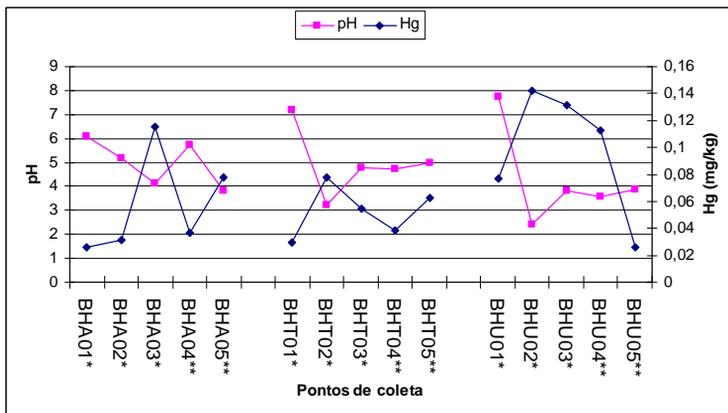
## 5 | PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS EM SOLOS ALUVIAIS

A determinação de pH em solos aluviais (Figura 20) mostrou valores ácidos para a maioria dos pontos de amostragem a jusante das nascentes. Novamente os pontos BHU02 e BHT02 aparecem com os menores valores de pH (entre 2 e 3 unidades de pH). A bacia do Rio Araranguá foi a que apresentou os valores menos ácidos de pH, entretanto, o valor máximo foi de 5,74 unidades no ponto BHA04 (Figura 20).

A determinação do teor de mercúrio nesses solos revelou a existência de uma relação inversa entre o pH e a concentração do metal (Figura 20). Esta observação sugere uma liberação muito mais efetiva de mercúrio (sobretudo a partir dos rejeitos) sob condições ácidas de pH.

As concentrações de mercúrio estiveram abaixo do valor de referência (0,5 mg/kg) recomendado por CETESB (2001), em todos os pontos de amostragem (Figura 20). Os valores obtidos neste trabalho podem ser considerados baixos, já que estão próximos da média mundial de 0,050 mg/kg para solos não contaminados (WHO, 1990).

A determinação da umidade revelou valores de até 48,4%. Estes materiais estão depositados na planície de inundação, sendo fortemente influenciados pelo baixo nível do lençol freático e, dessa forma, os poros permanecem saturados de água durante um tempo bastante prolongado (LEPSCH, 2002).



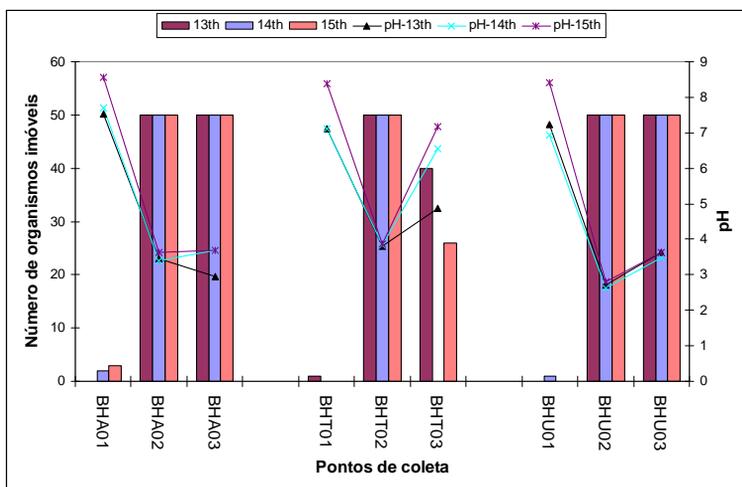
Nota: BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 20.** Determinação da concentração total de mercúrio em solos aluviais durante a coleta de verão (\*) e a coleta de inverno (\*\*).

## 6 | AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA

### 6.1 | Potencial tóxico das águas fluviais

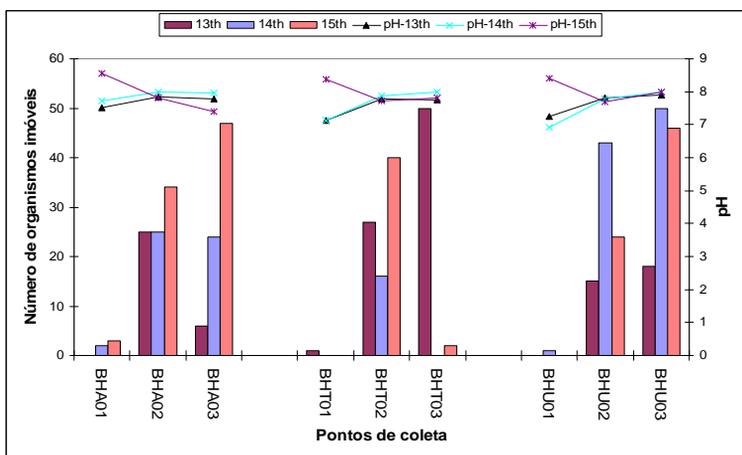
A avaliação da toxicidade das águas fluviais demonstrou que o pH desempenhou considerável influência na imobilidade dos organismos testados durante os três dias consecutivos de coleta da primeira campanha de campo (Figuras 21 e 22). Nas amostras sem ajuste de pH, todos os pontos de coleta (à exceção das nascentes e do ponto BHT03) mostraram-se extremamente tóxicos aos crustáceos testados (Figura 21).



Nota: BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 21.** Número de organismos imóveis nos testes de toxicidade aguda com águas fluviais (sem ajuste de pH) utilizando micro-crustáceos da espécie *Daphnia magna*, durante três consecutivos de coleta de água superficial (primeira campanha de campo).

Quando o pH foi ajustado, constatou-se não somente uma diminuição no número de indivíduos imóveis, como também um aumento na variabilidade da imobilidade (Figura 22) entre os três dias de coleta. Principalmente durante o segundo e terceiro dias, mesmo com o ajuste de pH, observou-se uma imobilidade entre 40 e 50 no número de organismos (Figura 25), sugerindo que outros parâmetros também desempenharam papel importante na toxicidade. Neste contexto, é importante ressaltar que o ajuste de pH acarreta a modificação de outros parâmetros físico-químicos, decrescendo a biodisponibilidade de alguns metais em solução por meio de mecanismos de precipitação.



Nota: BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

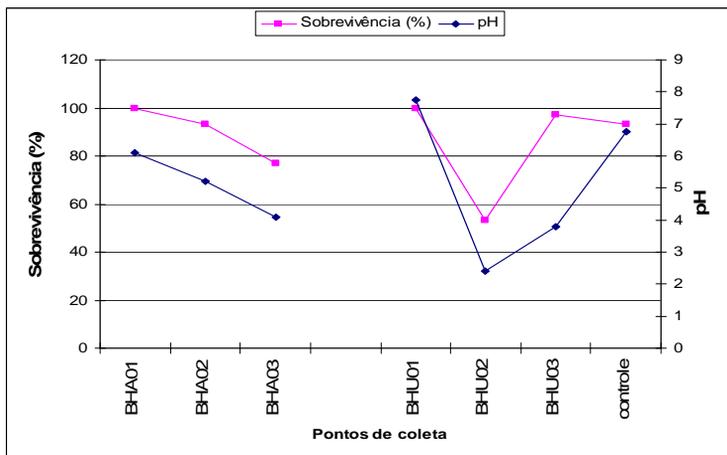
**Figura 22.** Número de organismos imóveis nos testes de toxicidade aguda com águas fluviais (com ajuste de pH) utilizando micro-crustáceos da espécie *Daphnia magna*, durante três consecutivos de coleta de água superficial (primeira campanha de campo).

## 6.2 | Potencial tóxico dos solos

O teste de toxicidade aguda com oligoquetas da espécie *Eisenia andrei* revelou uma associação bastante efetiva entre o pH do solo e o seu potencial tóxico (Figuras 23 e 24). Quando o pH dos solos foi ajustado para a faixa de neutralidade, constatou-se um aumento de até 30% no total de organismos sobreviventes (Figura 24), sugerindo que de fato o pH desempenhou papel de suma importância na toxicidade.

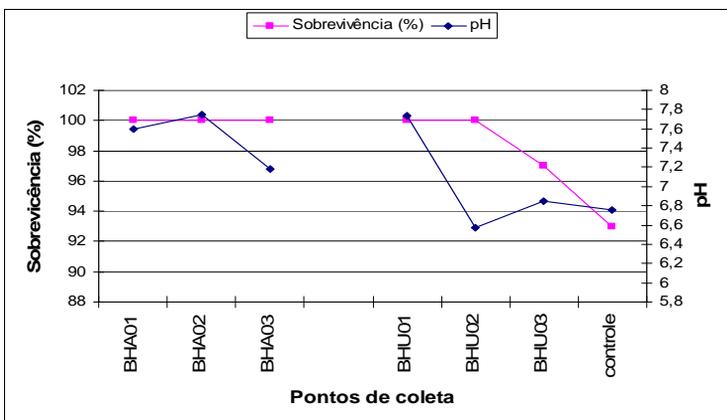
Em termos de toxicidade, a bacia do Rio Urussanga demonstrou ser a mais crítica (Figura 23). Novamente o ponto BHU02 merece posição de maior atenção nesta bacia, já que neste ponto foi observada letalidade de quase 50% dos organismos na amostra sem ajuste de pH (Figura 23).

A biodisponibilidade e a toxicidade de metais pesados em solos em geral encontram-se associadas às suas propriedades físicas, morfológicas, químicas e mineralógicas (CESAR et al. 2008). Segundo Lanno et al. (2003), dentre as propriedades do solo, a granulometria, o conteúdo de carbono orgânico e o pH são as que determinam a biodisponibilidade de substâncias tóxicas para as oligoquetas, juntamente com os elementos fisiológicos e comportamentais dos organismos. Em áreas afetadas pela drenagem ácida de minas, a diminuição dos valores de pH dos solos aluviais acelera a degradação da matéria orgânica e otimiza a disponibilidade de contaminantes para a biota terrestre, provocando sérios efeitos negativos à saúde destes ecossistemas.



Nota: BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

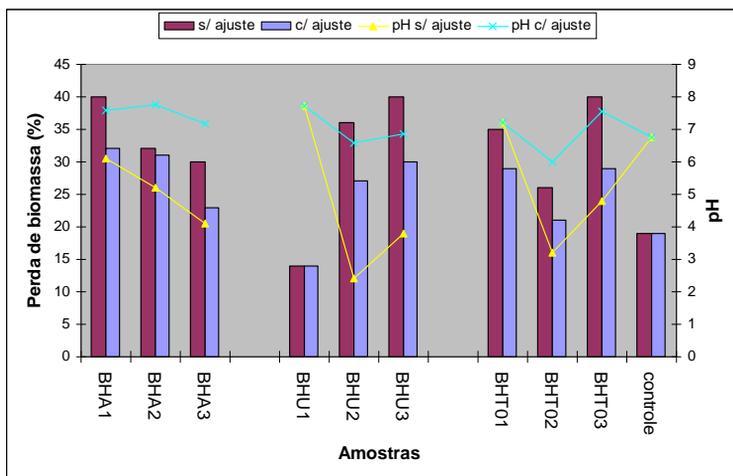
**Figura 23.** Número de organismos sobreviventes nos testes de toxicidade aguda com solos aluviais (sem ajuste de pH) utilizando oligoquetas da espécie *Eisenia andrei*.



Nota: BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 24.** Número de organismos sobreviventes nos testes de toxicidade aguda com solos aluviais (com ajuste de pH) utilizando oligoquetas da espécie *Eisenia andrei*.

A avaliação da perda de biomassa das oligoquetas (Figura 25) revelou que novamente o pH desempenhou papel de suma importância na toxicidade. Quando o pH foi ajustado para a faixa de neutralidade, observou-se uma diminuição da perda de peso (de até 11%) nos organismos testados. Entretanto, a correção de pH não foi capaz de diminuir a perda de peso para abaixo de 20% (percentual aceitável na concentração controle, Figura 25), sugerindo que outros parâmetros pedogeoquímicos (a exemplo do observado para águas fluviais) também tiveram influência na toxicidade.



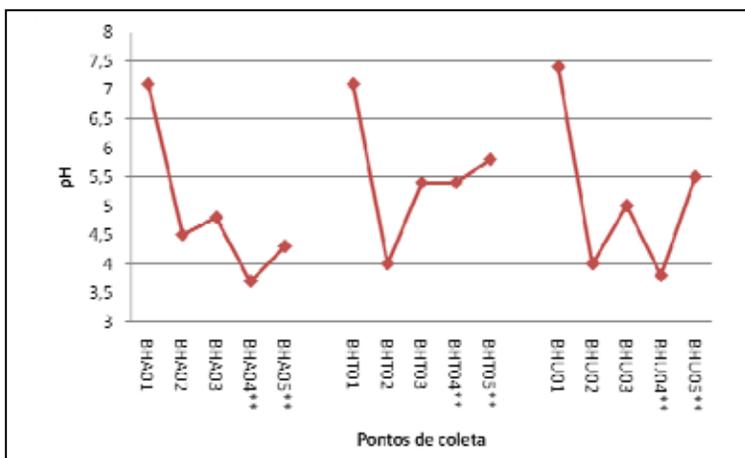
Nota: BHA = Rio Araraguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 25.** Perda de peso (biomassa) das oligoquetas sobreviventes durante 15 dias de exposição no teste de toxicidade aguda, nas amostras com e sem ajuste de pH.

## 7 | GEOQUÍMICA AMBIENTAL DOS SEDIMENTOS FLUVIAIS

### 7.1 | Determinação do pH

A análise do pH dos sedimentos de corrente refletiu, no geral, a acidez da água fluvial. Os valores mais ácidos de pH foram detectados nos pontos em que as águas fluviais apresentaram elevados teores de acidez e baixos valores de pH (Figura 26): BHT02, BHU02, BHA04 e BHA05. Os sedimentos coletados nas nascentes, amostrados na época úmida, estão acima de 7 unidades de pH.



Nota: \*\* sedimentos coletados na estação seca. BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão, BHU = Rio Urussanga.

**Figura 26.** Determinação de pH em sedimentos de corrente durante a estação úmida.

## 7.2 | Determinação de alumínio e ferro total

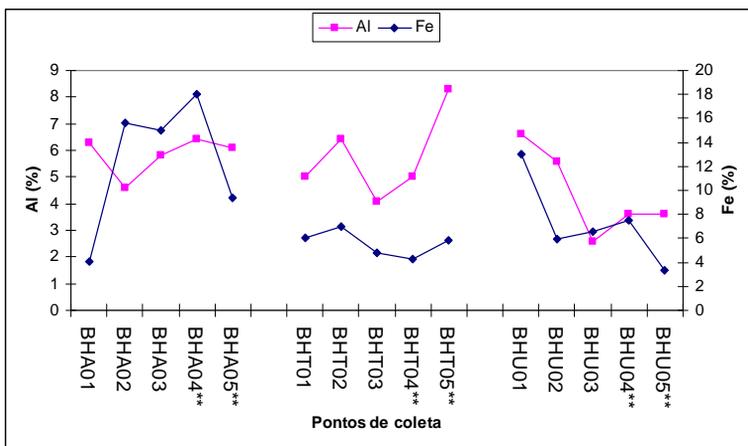
A determinação de alumínio e ferro total em sedimentos de fundo revelou concentrações maiores do segundo elemento em relação ao primeiro (Figura 27), possivelmente em decorrência da exposição e oxidação de pirita nesses ambientes. Durante a estação úmida, no ponto BHA02, o teor de ferro chegou a ultrapassar o valor de 15% (Figura 31), e durante a estação seca, o ponto BHA04 atingiu a concentração de 18% (Figura 27), confirmando que, de fato, a bacia do Rio Araranguá é a mais impactada entre as bacias estudadas.

As concentrações de alumínio nos sedimentos não ultrapassaram o teor médio do folhelho padrão (folhelho médio) em nenhuma das bacias estudadas (Figuras 27), no entanto, os teores quantificados foram até três vezes maiores do que aqueles obtidos por Guerra (2000) durante monitoramento efetuado nos sedimentos fluviais do Baixo Jacuí (RS), drenagem fortemente afetada pela drenagem ácida de minas.

Somente o ponto BHA01 não ultrapassou a concentração média mundial de ferro em sedimentos (Figura 27). Com exceção dos pontos BHA01 e BHT03 (estação úmida) e BHT04 e BHU05 (estação seca), todos os pontos de coleta estiveram acima da concentração média de ferro encontrada no folhelho padrão, inclusive as nascentes (Figura 27, e Anexo IV). No entanto, deve-se considerar a granulometria extremamente grossa dos sedimentos de corrente presentes nessas nascentes (devido à elevada energia e subsequente competência do segmento fluvial), e a dificuldade de amostragem de material homogêneo. Esses fatores seguramente afetaram de maneira bastante efetiva os valores obtidos para ferro e alumínio nos sedimentos amostrados nesses pontos de coleta e, dessa

forma, seria interessante confirmar estes dados através de novas amostragens e determinação química.

Durante ambas campanhas de campo, os valores medidos para alumínio e ferro na bacia do Rio Tubarão variaram entre 8,3 e 5% e 4,3 e 7%, respectivamente (Figura 27). Marcomin (1996), ao avaliar a qualidade ambiental dos sedimentos fluviais de corrente na bacia do Rio Tubarão, detectou níveis menores para alumínio (máximo de 1,6%) e teores maiores para ferro, chegando a atingir o valor de 17%.



Nota: concentração média de alumínio no folhelho padrão (folhelho médio, 8,0 %); concentração média mundial de ferro em sedimentos (4,1%); concentração de ferro no folhelho padrão (folhelho médio, 4,72%). \*\* sedimentos coletados na estação seca. BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão, BHU = Rio Urussanga.

**Figura 27.** Determinação de alumínio e ferro total em sedimentos coletados nas estações seca e úmida.

Os índices de geoacumulação (IGEO) para ferro (Tabela 2), na bacia do Rio Araranguá, variaram entre 1,0 e 1,9 em todos os pontos de amostragem (à exceção da nascente), sugerindo

que os materiais estudados podem ser considerados como “moderadamente poluídos”. O ponto BHA04 merece posição de maior atenção, pois apresentou IGEO próximo a 2, valor enquadrado como “moderado a fortemente poluído”(Tabela 2).

Os menores valores de IGEO para ferro foram obtidos na bacia do Rio Tubarão, os quais variaram entre  $< 0$  e 0,6 (Tabela 2). Somente dois pontos a jusante da nascente puderam ser classificados como “pouco a moderadamente poluídos”, enquanto os demais foram enquadrados como “praticamente não poluídos” (Tabela 2).

Na bacia do Rio Urussanga, a maioria dos pontos de amostragem a jusante da nascente foram classificados como “pouco a moderadamente poluídos”. O ponto mais próximo à foz apresentou IGEO na classe 0, sendo então enquadrado como “praticamente não poluído” (Tabela 2).

Em todos os pontos de coleta das três bacias estudadas, os IGEOs obtidos para alumínio estiveram na classe 0, e sendo assim, os materiais foram enquadrados como “praticamente não poluídos”(Tabela 2).

**Tabela 2.** Índices de geoacumulação (IGEO) em relação ao folhelho médio (folhelho padrão) para alumínio e ferro total em sedimentos de corrente.

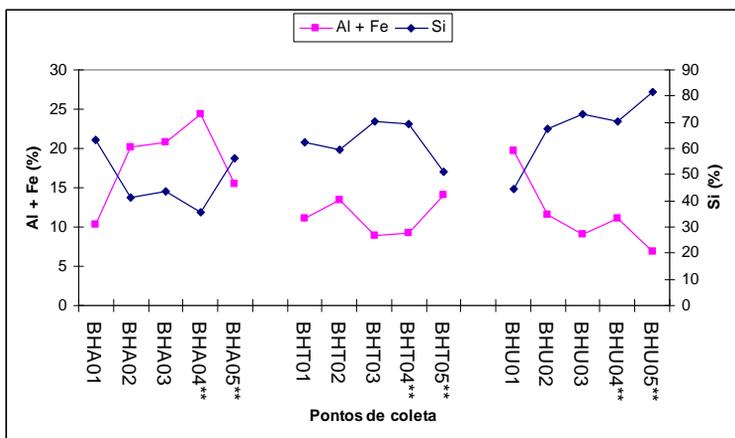
Pontos de coleta	Alumínio Valor do IGEO/Classe	Ferro Valor do IGEO/Classe
BHA01*	<0/0	<0/0
BHA02*	<0/0	1,7/2
BHA03*	<0/0	1,7/2
BHA04**	<0/0	1,9/2
BHA05**	<0/0	1,0/1
BHT01*	<0/0	0,4/1
BHT02*	<0/0	0,6/1
BHT03*	<0/0	0/1
BHT04**	<0/0	<0/0
BHT05**	<0/0	0,3/1
BHU01*	<0/0	1,5/2
BHU02*	<0/0	0,3/1
BHU03*	<0/0	0,5/1
BHU04**	<0/0	0,7/1
BHU05**	<0/0	<0/0

Nota: \* - Amostra coletada durante a estação úmida; \*\* - amostra coletada durante a estação seca. BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

### 7.3 | Determinação de sílica total

A determinação do teor de sílica nos sedimentos fluviais revelou uma relação inversa entre os teores do referido elemento e

o somatório das concentrações de ferro e alumínio total (Figuras 28). Esta constatação possivelmente decorre do fato de que a sílica adquire maior solubilidade em ambientes básicos (LEPSCH, 2000) e, dessa forma, pode funcionar como um importante indicador litogeoquímico de qualidade ambiental em áreas afetadas pela drenagem ácida de minas. Sendo assim, para menores valores de pH, o ferro e alumínio tendem a ser solubilizados e transferidos para o substrato aquoso, enquanto proporcionalmente o teor de sílica se eleva nos sedimentos de fundo.



Nota: \*\* amostras coletadas na estação seca. BHA = Rio Araraguá, BHT = Rio Tubarão, BHU = Rio Urussanga.

**Figura 28.** Determinação dos teores de alumínio, ferro e sílica total em sedimentos de fundo durante a estação úmida e seca.

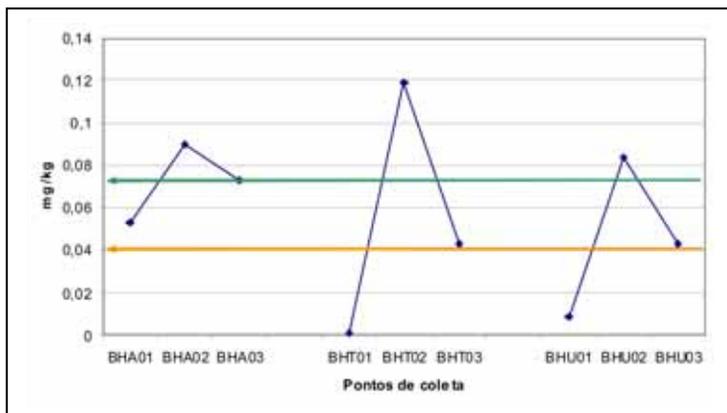
A análise dos teores de sílica ainda demonstrou que os sedimentos fluviais na bacia do Rio Araraguá foram os que apresentaram os menores teores de sílica, indicando a existência de elevados teores de ferro e alumínio, com elevado potencial de serem transferidos para o substrato aquoso (confirmando os

dados apresentados no item 4.4) (Figura 28). Durante a estação úmida, os maiores valores de sílica foram obtidos na bacia do Rio Tubarão, indicando que a maior parte de ferro e alumínio disponíveis no sedimento foram transferidos para a água (Figura 28).

#### 7.4 | Determinação de mercúrio

A determinação de mercúrio nos sedimentos fluviais revelou valores abaixo do limiar acima do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos tóxicos à biota bentônica [0,5 mg/kg – CONAMA (2004)] (Figura 29). No entanto, com exceção dos pontos BHT01 e BHU01, todos os pontos de coleta estiveram acima da concentração de mercúrio no folhelho médio (folhelho padrão) (Figura 29).

À exceção das nascentes e dos pontos BHT03 e BHU03, todos os pontos de coleta ultrapassaram a concentração média mundial de mercúrio para sedimentos fluviais (Figura 29). O ponto que apresentou o maior teor de mercúrio entre todas as bacias estudadas foi o BHT02, o qual atingiu o valor de 0,12 mg/kg (Figura 29). A referida concentração se insere no intervalo de 0,1-100 mg/g, que segundo Jonasson & Boyle (1979) *apud* Rodrigues-Filho (1995) corresponde à faixa de variação de mercúrio nos minerais de pirita.



*Nota:* na seta inferior – concentração de mercúrio no folhelho médio (folhelho padrão) (Turekian & Wedepohl, 1961 *apud* Siqueira et al, 2005); na seta superior – concentração média mundial de mercúrio em sedimentos fluviais (0,073 mg/kg) (JONASSON & BOYLE, 1979 *apud* RODRIGUES-FILHO, 1995). BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 29.** Determinação de mercúrio total em sedimentos de corrente durante a estação úmida.

## 7.5 | Determinação de bário, manganês e zinco

As determinações de bário, manganês e zinco nos sedimentos de corrente revelaram a existência de uma ligeira relação positiva entre os elementos estudados com o pH, sobretudo na bacia do Rio Tubarão, sugerindo a solubilização destes elementos via ambiente ácido (Tabela 3). Os dados obtidos para manganês na bacia do Rio Tubarão, que variaram entre 1300 e 90 mg/kg (Tabela 3), foram maiores do que aqueles quantificados por Marcomin (1996) (os quais variaram entre 19,7 e 451 mg/kg), sugerindo que houve um incremento dos teores de manganês desde a década de 90.

A quantificação de zinco revelou que somente os pontos BHT01 e BHU01 estavam acima do Nível 1 estabelecido pelo CONAMA (2004) (Tabela 3), que corresponde ao limiar acima do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos tóxicos à biota. Esta constatação sugere uma sensível alteração nos teores de zinco nessas nascentes, a qual pode estar associada a um provável indício de alterações das condições ambientais naturais nesses pontos.

Neste contexto, na bacia do Rio Tubarão, é importante destacar que o valor obtido na nascente por Marcomin (1996) foi cinco vezes menor do que o teor quantificado neste estudo (150 mg/kg) para o mesmo ponto (Tabela 3) (o que indicaria de fato alterações ambientais bastante efetivas para esta nascente). Em contrapartida, é prudente também salientar a ocorrência frequente de elevados teores naturais de zinco associado a unidades geológicas carbonosas. Krebs & Gomes (2007), ao avaliarem a qualidade das águas do aquífero Rio Bonito, reportam a presença de esfarelita (sulfeto de zinco) e galena (sulfeto de chumbo) associadas à ocorrência de pirita em rochas areníticas e siltitos da Formação Rio Bonito (onde estão distribuídas as camadas geológicas carbonosas do sul de Santa Catarina).

**Tabela 3.** Determinação das concentrações totais de manganês, zinco e bário em sedimentos fluviais de corrente.

Pontos de coleta	Manganês (mg/L)	Zinco (mg/L)	Bário (mg/L)
BHA01*	0,12	0,01	0,04
BHA02*	0,02	0,01	0,06
BHA03*	0,01	0,01	0,02
BHA04**	0,02	0,01	0,01
BHA05**	0,04	0,01	N.D.
BHT01*	0,13	0,015	0,04
BHT02*	0,009	0,007	0,02
BHT03*	0,04	0,01	0,03
BHT04**	5,4	0,03	0,01
BHT05**	5,8	0,07	0,01
BHU01*	0,143	0,026	0,043
BHU02*	0,006	0,005	0,025
BHU03*	0,005	0,003	0,02
BHU04**	3,8	0,01	0,01
BHU05**	5,5	0,01	0,01

Nota: \* - Amostra coletada durante a estação úmida; \*\* - Amostra coletada durante a estação seca. BHA = BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

A análise do teor de zinco ainda revelou que em todos os pontos de coleta as concentrações ficaram abaixo da média em rochas basálticas (105 mg/kg – GUERRA, 2000), litologia muito comum na bacia do Paraná. Com exceção dos pontos BHT02, BHU02 e BHU03, todos os demais estiveram acima da concentração média de zinco em sedimentos e no folhelho médio

(folhelho padrão) (Tabela 3). Por fim, os dados obtidos para zinco na bacia do Rio Tubarão, que variaram entre 70 e 150 mg/kg, foram substancialmente maiores do que aqueles quantificados por Marcomin (1996, entre 6,9 e 92 mg/kg).

Os índices de geoacumulação (IGEO) para zinco (Tabela 4) demonstraram que os pontos amostrados na bacia dos rios Araranguá e Tubarão podem ser classificados como “pouco a moderadamente poluídos”. No ponto BHU01, o IGEO atingiu classe 2, indicando que aquele ponto pode estar “moderadamente poluído”, reforçando a hipótese de um possível indicio de degradação ambiental nesta nascente ou de elevadas concentrações naturais de zinco associadas à Formação Rio Bonito (Tabela 4).

**Tabela 4.** Índices de geoacumulação (IGEO) em relação ao folhelho médio (folhelho padrão) para zinco total em sedimentos de corrente.

Pontos de coleta	Zinco Valor do IGEO/Classe
BHA01*	0,1/1
BHA02*	0,1/1
BHA03*	0,1/1
BHA04**	0,1/1
BHA05**	0,1/1
BHT01*	0,7/1
BHT02*	<0/0
BHT03*	0,1/1
BHT04**	0,1/1
BHT05**	0,1/1
BHU01*	1,4/2
BHU02*	<0/0
BHU03*	<0/0
BHU04**	0,1/1
BHU05**	0,1/1

Nota: \* - Amostra coletada durante a estação úmida; \*\* - Amostra coletada durante a estação seca. BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

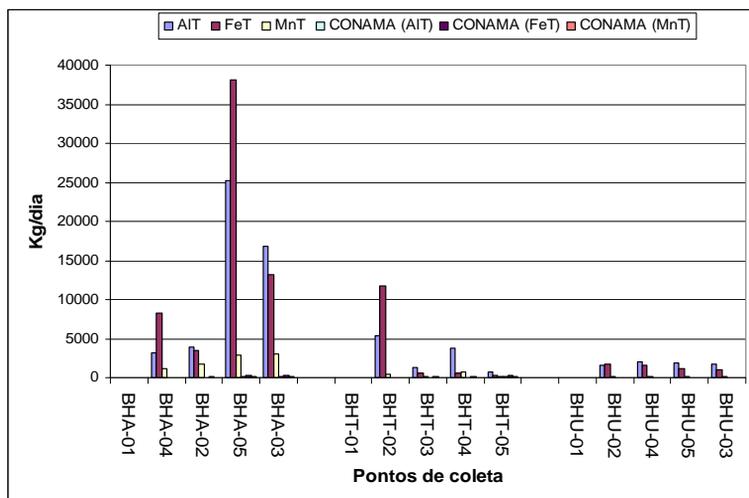
## **8 | FLUXOS TOTAIS DE CONTAMINANTES EM ÁGUAS FLUVIAIS NA ESTAÇÃO SECA**

### **8.1 | Fluxos totais de alumínio, ferro e manganês**

Os resultados referentes às concentrações de ferro, alumínio e manganês nas águas fluviais demonstraram que o sistema fluvial com os patamares médios de concentrações mais elevados é a sub-bacia do Rio Mãe Luzia afluente do Rio Araranguá, e que o ponto de amostragem com as maiores concentrações entre as três bacias estudadas estava localizado na bacia do Rio Urussanga (BHU02).

A análise dos fluxos totais confirma a sub-bacia do Rio Mãe Luzia como a mais contaminada, sendo o ponto BHA05 (Figura 30) o de maior fluxo total entre as bacias estudadas.

Nas três bacias, com exceção das nascentes, os fluxos totais de ferro, alumínio e manganês em todos os pontos amostrados são superiores aos fluxos calculados com os limites de concentrações estabelecidos pelo CONAMA (2005), Figura 30.



Nota: BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 30.** Fluxos totais de alumínio, ferro e manganês durante a estação seca nas três bacias hidrográficas da região carbonífera sul-catarinense, incluindo a comparação com a legislação brasileira (CONAMA, 2005).

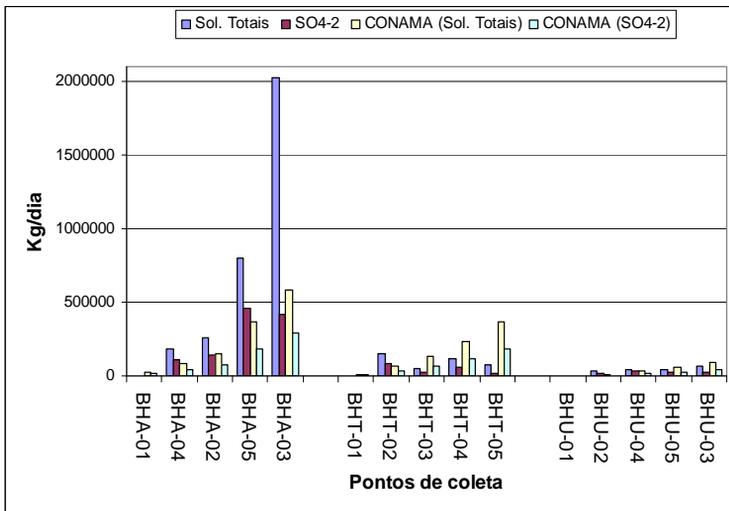
## 8.2 | Fluxos de sólidos totais e sulfato

Da mesma maneira que os parâmetros descritos no item anterior, os resultados referentes às concentrações de sulfato e de sólidos totais nas águas fluviais demonstraram que o sistema fluvial com os patamares médios de concentrações mais elevados é a sub-bacia do Rio Mãe Luzia, afluente do Rio Araranguá, e que o ponto de amostragem com as maiores concentrações entre as três bacias estudadas estava localizado na bacia do Rio Urussanga (BHU02).

A análise dos fluxos totais confirma a sub-bacia do Rio Mãe Luzia como a mais contaminada, sendo o ponto BHA03 (Figura

31), localizado nesta mesma sub-bacia, o de maior fluxo total entre as bacias estudadas.

Na sub-bacia do Rio Mãe Luzia, com exceção da nascente, os fluxos totais de sulfato e de sólidos totais em todos os pontos amostrados foram superiores aos fluxos calculados com os limites de concentrações estabelecidos pelo CONAMA (2005), Figura 31. Na bacia do Rio Tubarão, apenas no ponto BHT02, os fluxos são maiores que os dos referenciais CONAMA. Na bacia do Rio Urussanga, os fluxos são maiores que os referenciais CONAMA nos pontos a montante (BHU02 e 04) e menores nos pontos a jusante (BHU03 e 05).



Nota: BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

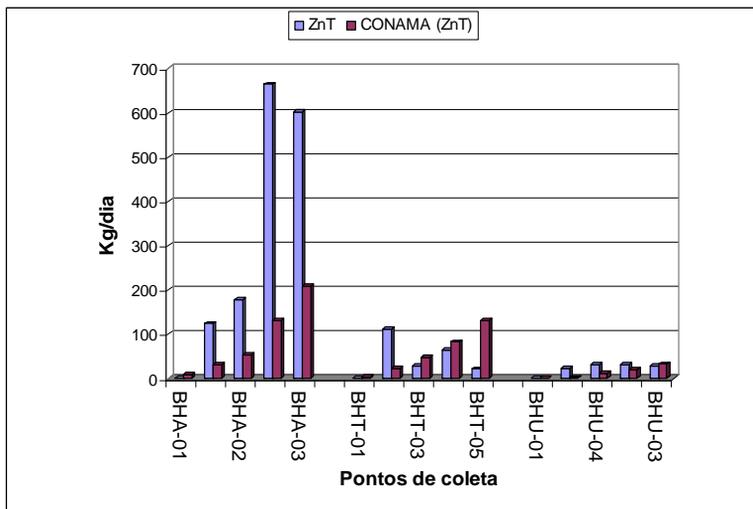
**Figura 31.** Fluxos totais de sólidos totais e sulfato durante a estação seca nas três bacias hidrográficas da região carbonífera sul-catariense, incluindo a comparação com a legislação brasileira (CONAMA, 2005).

### 8.3 | Fluxos de zinco

Conforme visto, os resultados referentes às concentrações de zinco nas águas fluviais mostraram que o sistema fluvial com os patamares médios de concentrações mais elevadas é a sub-bacia do Rio Mãe Luzia, afluente do Rio Araranguá, e que o ponto de amostragem com as maiores concentrações entre as três bacias estudadas é o BHU02, na bacia do Rio Urussanga.

A análise dos fluxos totais de zinco confirma a sub-bacia do Rio Mãe Luzia como a mais contaminada, sendo o ponto BHA05 (Figura 32), localizado nesta mesma sub-bacia, o de maior fluxo total entre as bacias estudadas.

Na sub-bacia do Rio Mãe Luzia, com exceção da nascente, os fluxos totais de zinco em todos os pontos amostrados foram superiores aos fluxos calculados com os limites de concentrações estabelecidos pelo CONAMA (2005), Figura 32. Na bacia do Rio Tubarão, apenas no ponto BHT02, os fluxos são maiores que os dos referenciais CONAMA. Na bacia do Rio Urussanga, os fluxos são menores que os referenciais CONAMA apenas no ponto BHU03.



Nota: BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 32.** Fluxos totais de zinco durante a estação seca nas três bacias hidrográficas da região carbonífera sul-catarinense, incluindo a comparação com a legislação brasileira (CONAMA, 2005).

## **9 | FLUXOS ESPECÍFICOS DE CONTAMINANTES EM ÁGUAS FLUVIAIS NA ESTAÇÃO SECA**

Conforme ressaltado na metodologia deste estudo, a simples observação dos gradientes de concentração ao longo da drenagem e dos fluxos totais dos parâmetros considerados pode não ser suficiente para a identificação de segmentos críticos nas bacias do ponto de vista da geração de cargas de contaminantes que aportam e são transportadas pelos rios. Via de regra, nos dois casos, a vazão fluvial pode mascarar os resultados.

Para tornar mais consistente e confiável a análise de identificação e o papel desempenhado pelos segmentos críticos (avaliação dos quantitativos), propõe-se a utilização dos fluxos específicos e de seus incrementos entre os segmentos fluviais definidos pelos pontos de amostragem.

### **9.1 | Fluxos específicos de alumínio, ferro e manganês total**

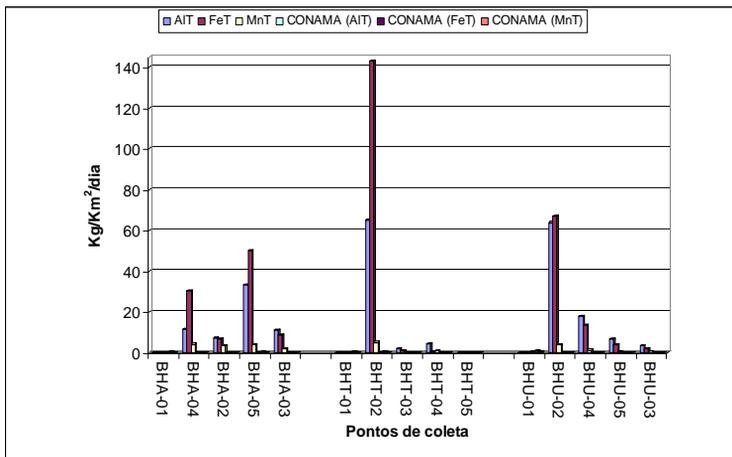
A análise dos fluxos específicos de alumínio, ferro e manganês, nas três bacias estudadas, demonstrou que em todos os pontos (à exceção da nascente) os fluxos estavam de 1 a 2 ordens de grandeza maiores do que os fluxos específicos calculados com o padrão de qualidade ambiental estipulado pelo CONAMA (2005), Figura 33.

No Rio Mãe Luzia, sub-bacia afluente do Rio Araranguá, a contaminação distribui-se ao longo da bacia; no entanto, foram identificadas duas áreas de bacia - definidas pelos pontos BHA04 e BHA05 (i.e., as áreas de bacia situadas a montante

destes pontos) - responsáveis pelas maiores contribuições de alumínio, ferro e manganês (Figura 33).

Na bacia do Rio Tubarão, a área de bacia definida pelo ponto BHT02 apresenta os maiores fluxos específicos de alumínio, ferro e manganês, os quais decrescem rapidamente para jusante (Figura 33). Esta área é responsável pelas maiores contribuições para o rio.

Na bacia do Rio Urussanga, a análise dos fluxos específicos de ferro, alumínio e manganês demonstrou que a área da bacia definida pelo ponto BHU02 apresenta os maiores fluxos e que estes, aparentemente, atenuam para jusante, afetando, entretanto, toda a bacia (Figura 33).



Nota: BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 33.** Fluxos específicos de alumínio, ferro e manganês durante a estação seca nas três bacias hidrográficas da região carbonífera sul-catarinense, incluindo a comparação com a legislação brasileira (CONAMA, 2005).

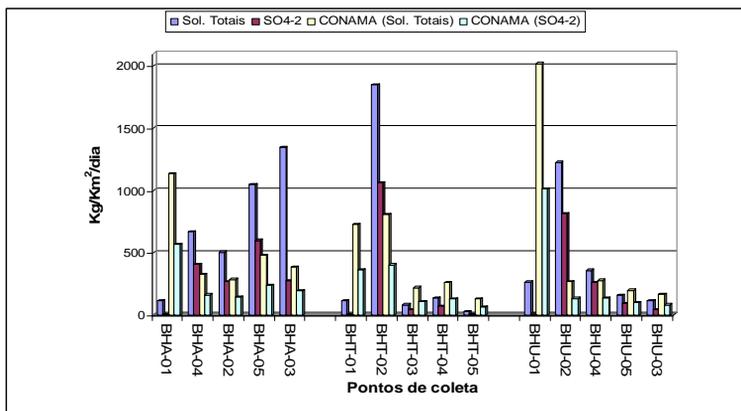
## 9.2 | Fluxos específicos de sólidos totais e sulfato

A análise dos fluxos específicos de sólidos totais e de sulfato demonstrou que, no Rio Mãe Luzia, sub-bacia afluente do Rio Araranguá, em todos os pontos (a exceção da nascente) os fluxos estavam cerca de 2 vezes maiores do que os fluxos específicos calculados com o padrão de qualidade ambiental estipulado pelo CONAMA (2005), Figura 34. Na bacia do Rio Tubarão, apenas os fluxos específicos no ponto BHT02 mostraram valores acima (de 2 a 3 vezes) aos do referencial legal, Figura 34. Na bacia do Rio Urussanga, os fluxos foram maiores que os referenciais CONAMA nos pontos a montante (BHU02 e 04) e menores nos pontos a jusante (BHU03 e 05), Figura 34.

No Rio Mãe Luzia, sub-bacia afluente do Rio Araranguá, a contaminação distribui-se ao longo da bacia; no entanto, foram identificadas duas áreas de bacia - definidas pelos pontos BHA04 e BHA05 (i.e., as áreas de bacia situadas a montante destes pontos) - responsáveis pelas maiores contribuições de sólidos totais e sulfato (Figura 34). No caso dos sólidos totais, o fluxo específico no ponto BHA03 foi alto.

Na bacia do Rio Tubarão, a área de bacia definida pelo ponto BHT02 apresenta os maiores fluxos específicos de sólidos totais e sulfato, os quais decrescem rapidamente para jusante (Figura 34). Esta área é responsável pelas maiores contribuições para o rio.

Na bacia do Rio Urussanga, a análise dos fluxos específicos de sólidos totais e sulfato demonstrou que a área da bacia definida pelo ponto BHU02 apresenta os maiores fluxos e que estes, aparentemente, atenuam para jusante, afetando, entretanto, toda a bacia (Figura 34).



Nota: BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 34.** Fluxos específicos de sólidos totais e sulfato durante a estação seca nas três bacias hidrográficas da região carbonífera sul- Catarinense, incluindo a comparação com a legislação brasileira (CONAMA, 2005).

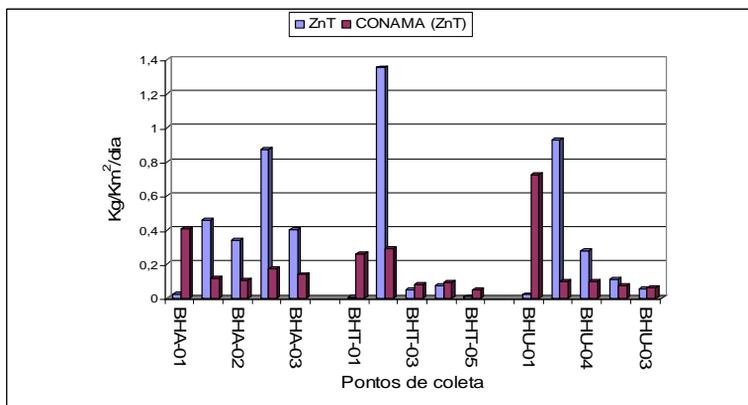
### 9.3 | Fluxos específicos de zinco

O comportamento dos fluxos específicos de zinco foi similar ao do sulfato e sólidos totais. A análise dos fluxos específicos de zinco demonstrou que, no Rio Mãe Luzia, sub-bacia afluente do Rio Araranguá, em todos os pontos (a exceção da nascente) os fluxos foram cerca de 3 ou mais vezes maiores do que os fluxos específicos calculados com o padrão de qualidade ambiental estipulado pelo CONAMA (2005), Figura 35. Na bacia do Rio Tubarão apenas o fluxo específico no ponto BHT02 mostrou valor acima (uma ordem de grandeza) ao do referencial legal, Figura 35. Na bacia do Rio Urussanga, os fluxos foram maiores que os referenciais CONAMA nos pontos a montante (BHU02 e 04) e menores nos pontos a jusante (BHU03 e 05), Figura 35.

No Rio Mãe Luzia, sub-bacia afluente do Rio Araranguá, a contaminação distribui-se ao longo da bacia; no entanto, foram identificadas duas áreas de bacia - definidas pelos pontos BHA04 e BHA05 (i.e., as áreas de bacia situadas a montante destes pontos) - responsáveis pelas maiores contribuições de zinco, sobretudo o segundo (Figura 35).

Na bacia do Rio Tubarão, a área de bacia definida pelo ponto BHT02 apresentou o maior fluxo específico de zinco, o qual decresce rapidamente para jusante (Figura 35). Esta área é responsável pelas maiores contribuições para o rio.

Na bacia do Rio Urussanga, a análise dos fluxos específicos de zinco demonstrou que a área da bacia definida pelo ponto BHU02 apresenta o maior fluxo e que este, é, aparentemente, atenuado para jusante, afetando, entretanto, toda a bacia (Figura 35).



Nota: BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 35.** Fluxos específicos de zinco durante a estação seca nas três bacias hidrográficas da região carbonífera sul-catarinense, incluindo a comparação com a legislação brasileira (CONAMA, 2005).

## **10 | AVALIAÇÃO DOS INCREMENTOS ('BALANÇO') DOS FLUXOS ESPECÍFICOS DE CONTAMINANTES NOS SEGMENTOS FLUVIAIS NA ESTAÇÃO SECA**

O cálculo dos incrementos ('balanço') de fluxos permite identificar e caracterizar o papel que os diversos segmentos fluviais - os quais definem áreas de bacias - desempenham, seja no aumento (contribuições) dos fluxos específicos de contaminantes, seja na redução (diluições/atenuações) dos mesmos. Estas situações são representadas nos gráficos de barras das figuras a seguir: a primeira, contribuições, por barras acima da linha de base e, a segunda, reduções por barras abaixo. A observação das Figuras 36, 37 e 38 mostra que para todos os contaminantes considerados na análise de fluxos (alumínio total, ferro total, manganês total, zinco total, sólidos totais e sulfato), nas três bacias, são os mesmos segmentos críticos, do ponto de vista da contribuição de contaminantes para os rios: (i) no Rio Mãe Luzia, sub-bacia afluente do Rio Araranguá, os segmentos críticos são BHA01-BHA04 e BHA02-BHA05; (ii) no Rio Tubarão o segmento BHT01-02; (iii) e no Rio Urussanga, o segmento BHU01-BHU02.

A distribuição dos incrementos ao longo dos rios mostra gradientes espaciais consistentes e permite conclusões sobre a relação 'contribuição-diluição'. Todos os contaminantes apresentaram padrões de distribuição similares em cada um dos rios estudados.

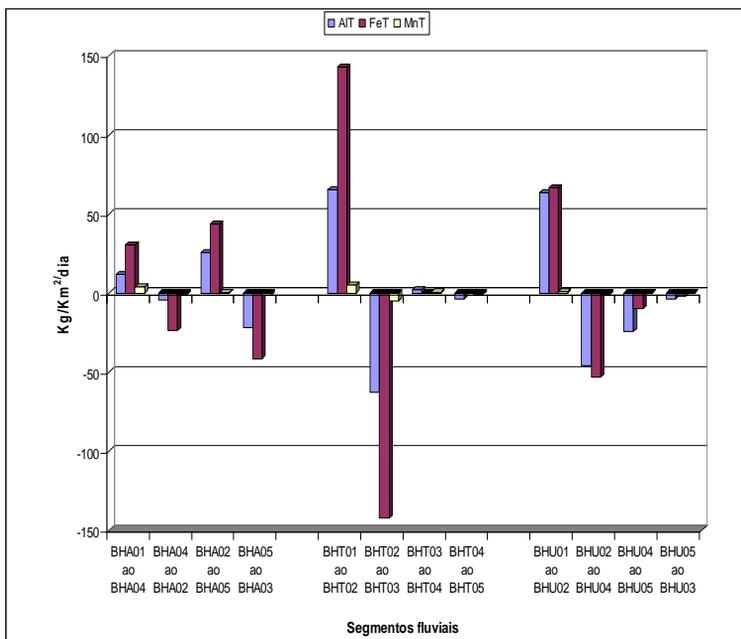
Considerando os mesmos segmentos críticos e similares padrões/gradientes de distribuição espacial para todos os contaminantes analisados, existe uma forte indicação de que todos os contaminantes provenham das mesmas áreas-fontes nas três bacias.

No Rio Mãe Luzia, sub-bacia afluente do Rio Araranguá: (i) o segmento crítico BHA01-BHA04 recebe as contribuições de vários afluentes, sendo a bacia do rio Fiorita provavelmente a área prioritária para detalhamento; (ii) o segmento BHA02-BHA05 apresenta o rio Sangão como fonte de contaminantes a ser detalhada. Os dois segmentos críticos apresentam áreas similares (cerca de  $250 \text{ km}^2$  cada um, ou seja, correspondendo a  $500 \text{ km}^2$  ou a  $1/3$  da área total da bacia) e o BHA02-BHA05, no geral, apresenta os maiores fluxos específicos e incrementos, demonstrando o seu maior potencial gerador de contaminantes. A capacidade de diluição dos segmentos imediatamente a jusante de cada um dos dois identificados é maior para BHA02-BHA05. Apesar da diluição observada, os segmentos críticos não neutralizam todas as cargas contaminantes que são, em parte, exportadas para o Rio Araranguá. As águas do Rio Mãe Luzia chegam ao Rio Araranguá com fluxos específicos de 1 a 2 ordens de grandeza maiores que os da nascente.

No Rio Tubarão, o segmento crítico BHT01-BHT02 apresenta os mais altos fluxos específicos e incrementos das três bacias estudadas, gerados em apenas cerca de  $60 \text{ km}^2$ , localizados na zona montante do rio. A diluição das cargas contaminantes originadas neste segmento é rápida (não gradual), provavelmente devido à quantidade e à qualidade das águas dos afluentes que drenam, aproximadamente,  $500 \text{ km}^2$  do segmento imediatamente a jusante. O restante do curso do Rio Tubarão (cuja área total de bacia é de cerca de  $2800 \text{ km}^2$ ) apresenta valores decrescentes de fluxos específicos; no final do setor estudado, os valores de fluxos específicos são, no geral, inferiores a 1 ordem de grandeza daqueles calculados para a

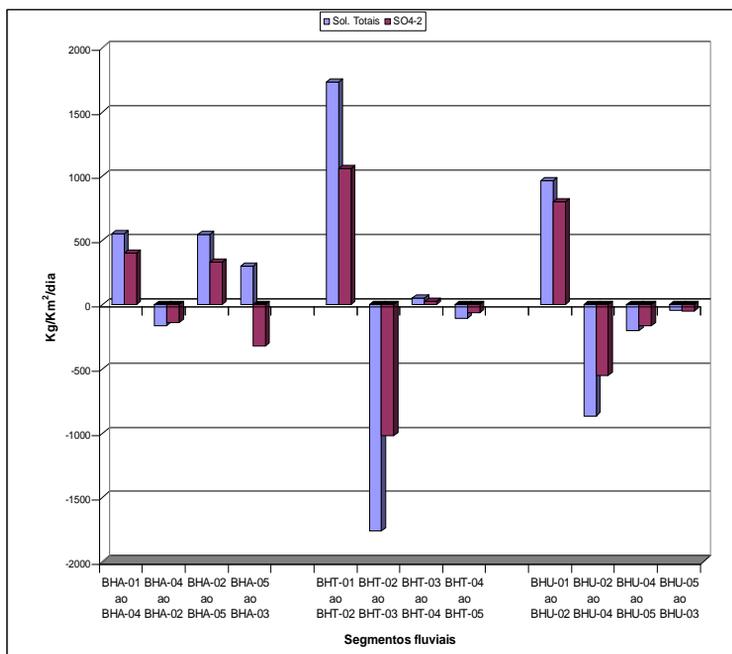
nascente do rio. Aparentemente, as contaminações permanecem na própria bacia do Rio Tubarão.

No Rio Urussanga, o segmento crítico BHU01-BHU02 apresenta fluxos específicos e incrementos inferiores aos segmentos críticos do Rio Tubarão e superiores aos do Rio Mãe Luzia, gerados em apenas 25 km<sup>2</sup>, localizados na zona montante do rio. A diluição das cargas contaminantes originadas neste segmento é gradual, provavelmente devido à quantidade e à qualidade das águas dos afluentes que drenam apenas os 520 km<sup>2</sup> restantes de bacia a jusante até a saída do setor estudado. Além do tamanho da bacia, o comportamento gradual pode ser devido às áreas fontes de contaminação de afluentes em outros segmentos a jusante, que chegam atenuados ao Rio Urussanga. No final do setor estudado, os valores de fluxos específicos são, no geral, inferiores a 1 ordem de grandeza daqueles calculados para a nascente do rio. Aparentemente, as contaminações permanecem na própria bacia do Rio Urussanga.



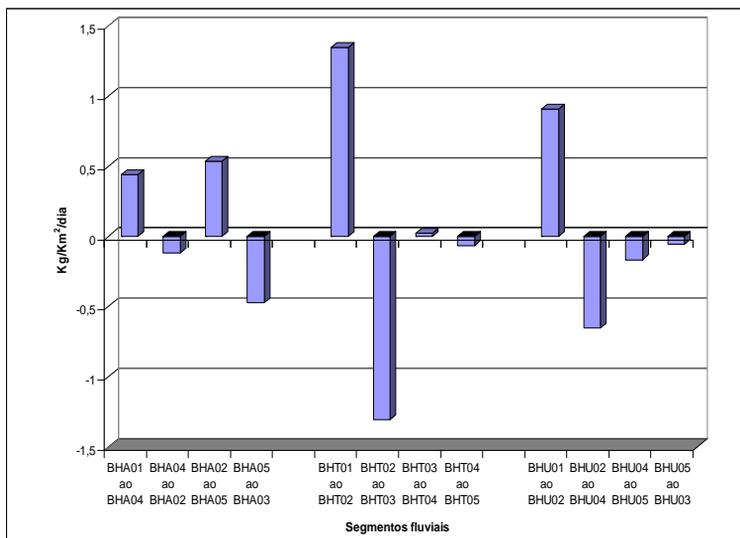
Nota: BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 36.** Incrementos (balanço de massa) de alumínio, ferro e manganês durante a estação seca nas três bacias hidrográficas da região carbonífera sul-catarinense.



Nota: BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 37.** Incrementos (balanço de massa) de sólidos totais e sulfato durante a estação seca nas três bacias hidrográficas da região carbonífera sul-catarinense.



Nota: BHA = Rio Araranguá, BHT = Rio Tubarão e BHU = Rio Urussanga.

**Figura 38.** Incrementos (balanço de massa) de zinco durante a estação seca nas três bacias hidrográficas da região carbonífera sul-catarinense.

## 11 | CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FINAIS

Os resultados de pH revelaram que dos 15 pontos de coleta (sendo que três destes correspondem a nascentes), nove apresentaram valores de pH na faixa de 3 a 4 unidades, durante a estação seca. Os teores de alumínio, ferro, manganês, sulfato, acidez, zinco, sólidos (totais e dissolvidos) em águas fluviais estavam acima dos valores de qualidade total estipulados pelo CONAMA (2005). Nos sedimentos de corrente, foram detectadas elevadas concentrações de ferro, alumínio e zinco. Ainda, nas bacias dos rios Tubarão e Urussanga, foram quantificados teores elevados de zinco nos sedimentos de fundo, inclusive nos pontos de nascente, chegando a atingir concentrações acima do preconizado pelo CONAMA (2004), que estabelece as concentrações de metais pesados em sedimentos que sofrerão processo de dragagem.

A avaliação ecotoxicológica revelou que o pH desempenhou papel fundamental na imobilidade, mortalidade e perda de biomassa dos organismos testados. O ajuste de pH não foi suficiente para reduzir a toxicidade das amostras ao nível das nascentes, sugerindo que outros parâmetros detêm papel de considerável importância no potencial tóxico das amostras estudadas.

A bacia do Rio Araranguá demonstrou ser a mais impactada entre as três bacias estudadas (Tabelas 5 e 6). A análise dos incrementos revelou o segmento BHA02-BHA05 (Anexo III) como o mais crítico e, dessa forma, prioritário em medidas de controle ambiental e de gestão regional da sub-bacia do Rio Mãe Luzia. Constatou-se também que o aporte de águas fluviais provenientes dos rios Fiorita desempenhou papel fundamental na qualidade ambiental da sub-bacia estudada (Tabelas

5 e 6). Sendo assim, seria interessante, em trabalhos futuros, estender a metodologia do Balanço de Massa para escala de micro-bacia (micro-bacias dos rios Fiorita e Sangão). A aplicação do Balanço de Massa a esse nível de detalhamento (escala de micro-bacia) permitiria o melhor entendimento das fontes de poluição nesses tributários críticos de contaminação, os quais afetam de maneira bastante, e em escala regional, a qualidade das águas do Rio Mãe Luzia.

Na bacia do Rio Tubarão, o segmento BHT01-BHT02 (Anexo IV) foi o mais crítico da bacia (sobretudo em virtude da proximidade das áreas mineradas em Lauro Müller), e merece posição de destaque em medidas de remediação da qualidade ambiental de toda a bacia (Tabelas 5 e 6). Ficou evidenciada também a importância do Rio Braço do Norte nos processos de diluição da bacia do Rio Tubarão, refletido em valores menos críticos de qualidade ambiental para o ponto BHT05 (localizado a jusante da contribuição desta drenagem).

Por fim, na bacia do Rio Urussanga, o segmento BHU01-BHU02 (Anexo V) demonstrou ser o mais crítico de contaminação (possivelmente devido à contribuição das áreas mineradas por Coquerias Rio Deserto), e deve receber maior atenção em ações de controle ambiental e gestão da bacia. A jusante do ponto BHU02 observou-se processo de diluição bastante efetivo mediado pelo aporte de águas fluviais menos poluídas, bem como pelo aumento da contribuição da área de drenagem (Tabelas 5 e 6).

**Tabela 5.** Síntese da análise dos fluxos específicos de contaminantes.

Dinâmica dos fluxos específicos	Bacia Hidrográfica	Comportamento do Al, Fe, Mn, Zn, ST & SO <sub>4</sub>
Fluxos específicos: pontos críticos	BHA	BHA04 & BHA05
	BHT	BHT02
	BHU	BHU02
	BHT	BHT02 (ponto máximo)
Fluxos Específicos estimados com limites da Resolução CONAMA No 357/2005	BHA	Al, Fe e Mn - Todos os pontos acima (exceto nascente)
		Zn, ST & SO <sub>4</sub> - Todos os pontos acima (exceto nascente)
	BHT	Al, Fe e Mn - Todos os pontos acima (exceto nascente)
	BHU	Zn, ST & SO <sub>4</sub> - BHT02 acima

**Tabela 6.** Síntese da análise do balanço de fluxos específicos. Os segmentos críticos identificados deveriam ser detalhados na sequência dos estudos.

Dinâmica dos fluxos específicos	Bacia Hidrográfica	Comportamento do Al, Fe, Mn, Zn, ST & SO <sub>4</sub>
Incremento de fluxos específicos: segmentos críticos	BHA	BHA01-BHA04 & BHA02-BHA05
	BHT	BHT01-BHT02
	BHU	BHU01-BHU02
	BHA	Contaminação distribuída ao longo da bacia; diluição limitada dos fluxos gerados nos segmentos críticos; exporta contaminação para Rio Araranguá
	BHT	Rápida diluição das cargas de contaminantes originadas no segmento crítico; maior parte dos poluentes permanece na bacia
	BHU	Diluição gradual das cargas de contaminantes originadas no segmento crítico; maior parte dos poluentes permanece na bacia

## 12 | AGRADECIMENTOS

- À FINEP, pelo financiamento.
- A todos os colegas dos Laboratórios de Especiação de Mercúrio Ambiental (LEMA) e de Ecotoxicologia (LECOMIN) do CETEM.
- Ao colega Nilo Teixeira, pelo auxílio na confecção do mapa com a espacialização dos pontos de coleta.
- Ao diretor do CETEM, D.Sc. Adão Benvindo da Luz.
- Aos colegas do Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas da Universidade do Extremo Sul Catarinense (IPAT/UNESC), Walter Felzmann, Jacira Silvano e Maria da Glória Santos, pelo empenho e suporte fundamentais nas campanhas de coleta e análises químicas.
- Ao colega do CETEM/MCT, Luiz Cesar Silva, pela ajuda nas atividades de campo.

### 13 | BIBLIOGRAFIA

- ALEXANDRE, N.Z. 2000. Análise integrada da qualidade das águas da Bacia do Rio Araranguá (SC). Dissertação de Mestrado em Geografia. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 300p.
- ALEXANDRE, N.Z.; KREBS, A.S.J. 1995. Fontes de poluição no Município de Criciúma SC. Porto Alegre: CPRM.1v. (Série Degradação Ambiental, v.8). (Programa de Informações Básicas para Gestão Territorial de Santa Catarina – PROGESC).
- ASTM - American Society for Testing and Materials. 2004. Standard Guide for Conducting Laboratory Soil Toxicity or Bioaccumulation Tests with the Lumbricid Earthworm *Eisenia fetida* and the Enchytraeid Potworm *Enchytraeus albidus*.
- BIDONE, E. D.; CASTILHOS, Z. C. & GUERRA, T. 2000. Integração dos estudos através de uma abordagem (sócio)econômico-ambiental. In: Energia e Meio Ambiente: a Questão do Carvão do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, cap. 10, p. 271-452.
- Canadian Council of Ministers of the Environment. 2001. Canadian Sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. Summary tables. Winnipeg-Canadá.
- CESAR, R. G.; EGLER, S. G.; POLIVANOV, H.; CASTILHOS, Z. C.; RODRIGUES, A. P. C. & ARAÚJO, P. 2008. Biodisponibilidade de metilmercúrio, zinco e cobre em distintas frações granulométricas de solo contaminado utilizando oligoquetas da espécie *Eisenia andrei*. Anuário do Instituto de Geociências (Rio de Janeiro), 31 (2): 33-41.
- CETEM/CANMET.2000. Projeto conceitual preliminar para recuperação ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense. Relatório Técnico elaborado para o SIECESC (RT33/2000).
- CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). 2001. Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. Disponível em:

<[http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela\\_valores\\_2005.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf)>. Acessado em: Março/2008.

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). 2005. Métodos de avaliação da toxicidade de efluentes para organismos aquáticos. Cursos e Treinamento. CETESB, Volume I, São Paulo, 312 p.

CHAVES, L.H.G.; TITO, G. A.; CHAVES, I. B.; LUNA, J. G. & SILVA, P. C. M. 2004. Propriedades Químicas do Solo Aluvial da Ilha de Assunção – Cabrobó (Pernambuco). Revista Brasileira de Ciência do Solo, 28: 431:437.

CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). 2004. Resolução 344. Disponível em: <<http://www.ibrapam.com.br/leis/344%202004%20Dragagem.pdf>>. Acessado em: Março/2008.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). 2005. Resolução 357. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acessado em: Março/2008.

DNPM.1999.Controle da poluição hídrica decorrente da atividade de Mineração/ Programa de Estudo de Casos – Diagnóstico da qualidade da água na Bacia do Rio Araranguá. Relatório Final. DNPM, São Paulo, SP, 173p.

FUNGARO, D. A. & IZIDORO, J. C. 2006. Remediação de drenagem ácida de minas usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. Química Nova, 29: 735-740.

HATJE, V. 1996. Contaminação por metais pesados no Rio dos Sinos/RS: Uma abordagem dinâmica a partir de balanços de Massa. Dissertação de Mestrado em Geoquímica Ambiental, Niterói, UFF, p. 101.

HATJE, V.; BIDONE, E. D. & MADDOCK, J. 1998. Estimation of the natural and anthropogenic components of heavy metal fluxes in Fresh Water Sinos River, RS, Brazil. Environmental Technology, 19: 483:487.

- ISO (International Organization for Standardization) 1996. Water quality - Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) -- Acute toxicity test. Standard Guide 6341:1996.
- LANNO, R.; WELLS, J.; CONDER, J.; BRADHAM, K. & BASTA, N. 2003. The Bioavailability of hemicals in soil for earthworms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 57: 39-47.
- RODRIGUES-FILHO, S. 1995. Metais pesados nas sub-bacias hidrográficas de Poconé e Alta Floresta. Série Tecnologia Ambiental, Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, RJ.
- GUERRA, T. 2000. Estudo da contaminação hidrogeoquímica fluvial e sua inserção na Avaliação Econômico-ambiental da Mineração de Carvão na Região do Baixo Jacuí, Rio Grande do Sul, Brasil. Tese de Doutorado em Geoquímica Ambiental, UFF, Niterói.
- GUEVARA, L. R. Z. 2007. Predição do potencial de drenagem ácida de minas utilizando o Método Cinético da Coluna de Lixiviação. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, PUC-Rio.
- KREBS, A. S. J. & GOMES, C. J. B. 2007. Caracterização hidroquímica das águas do Aquífero Rio Bonito, na Região Carbonífera Sul-Catarinense. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/rehi/simposio/pa/krebs.pdf>>. Acessado em: 18/07/2008.
- LAYBAUER, L. Análise das transferências de metais pesados em águas e sedimentos fluviais na Região das Minas do Camaquã. 1995. Dissertação de Mestrado em Geociências, UFRGS, Porto Alegre, p. 164.
- LAYBAUER, A. E. & Bidone, E. D. 1997. Partição de metais pesados em águas fluviais impactadas por mineração de cobre no Rio Grande do Sul. In: VI Congresso Brasileiro de Geoquímica, p. 293-296.

- LEPSCH, I. F. 2002. Formação e conservação dos solos. São Paulo: Oficina de Textos. p. 112.
- LIU, X.; CHENGXIAO, H. & ZHANG, S. 2005. Effects of earthworm activity on fertility and heavy metal Bioavailability in Sewage Sludge. *Environment International*, 31: 874-879.
- MAIA, A. D. 2004. Avaliação da geração de drenagem ácida em um solo fabricado em laboratório contendo sulfeto de ferro e matéria orgânica. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, UFRJ.
- MARCOMIN, F. E. 1996. Zoneamento Ambiental do Rio Tubarão – SC, através da análise de metais pesados em água, sedimento, substrato, planta e de componentes estruturais da paisagem. Dissertação de Mestrado em Ecologia, UFRGS, Porto Alegre.
- MOREIRA, R. C. A & BOAVENTURA, J. R. 2003. Referência Geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da Bacia do Lago Paranoá – DF. *Química Nova*, 26 (6): 812:820.
- MARINS, R. V.; SANTOS, J. A. & LOPES, D. V. 2005 . Identificação de metais nos sedimentos da Costa do Estado do Ceará. Programa de Zoneamento Ecológico-Econômico da Zona Costeira do Estado do Ceará, Relatório Técnico, Instituto de Ciências do Mar - UFC.
- MÜLLER, G. 1979. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins – Veränderungen seit, Umschau, v. 79, p. 778-783.
- NAHMANI, J.; HODSON, M.E. & BLACK, S. 2007. A review of studies performed to assess metal uptake by earthworms. *Environmental Pollution*, 145: 402-424.
- OECD - Organization for economic development. 1984. OECD Guideline for Testing of Chemicals No. 207. Earthworm Acute Toxicity Test. Paris.
- ORTIZ, L. S. 1999. Avaliação do incremento de risco toxicológico associado às concentrações de metais pesados de origem

- antrópica nas águas do Rio Caí, RS, Brasil. Dissertação de Mestrado em Geociências, UFRGS, Porto Alegre, p. 111.
- POMPÊO, M. L. M.; MOSCHINI-CARLOS, V.; ALEXANDRE, N. Z. & SANTO, E. 2004. Qualidade da água em região alterada pela mineração de carvão na microbacia do rio Fiorita (Siderópolis, Estado de Santa Catarina, Brasil). *Maringá*, 26: 125-136.
- SIQUEIRA, G. W.; BRAGA, E. S. & PEREIRA, S. F. P. 2005. Distribuição de mercúrio no Estuário de Santos – SP/Brasil. *Revista Escola de Minas*, 58(4): 309:316.
- SDM/SDRA.1997. Secretaria de Estado do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente/ Secretaria de Estado do Desenvolvimento Rural e da Agricultura. Plano de Gestão e Gerenciamento da Bacia do Rio Araranguá – Zoneamento da Disponibilidade e da Qualidade Hídrica. Florianópolis.
- SPANEMBERG, G. S. 1999. Estimativa das concentrações e fluxos de metais pesados de origem trópica no Rio dos Sinos, RS, como suporte à avaliação do incremento potencial de risco toxicológico à saúde humana. Dissertação de Mestrado em Ecologia, UFRGS, Porto Alegre, p. 131.
- SVENDSEN, C. & WEEKS, J.M. 1996. Relevance and applicability of a simple earthworm biomarker of copper exposure. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 36: 72-79.
- TRAVASSOS, M. P. Gestão em Poluição Ambiental: caso da poluição por metais pesados no Rio Caí. Dissertação de Mestrado em Geoquímica Ambiental, UFF, Niterói, p. 191.
- TRAVASSOS, M. P. & BIDONE, E. D. Avaliação da contaminação por metais pesados na Bacia do Rio Caí – RS, através de uma Análise Dinâmica. In: Santana, R. (Ed.). Desenvolvimento sustentável dos recursos hídricos. Rio de Janeiro: ABRH, v. 1, n. 3, p. 205-211, 1996.
- USEPA. 2005. Air Data, National emissions inventory database 1999. Environmental Protection Agency, Washington, DC. Disponível

em: <<http://www.epa.gov/ttn/chief/net/1999inventory>. Acessado em: Março/2008.

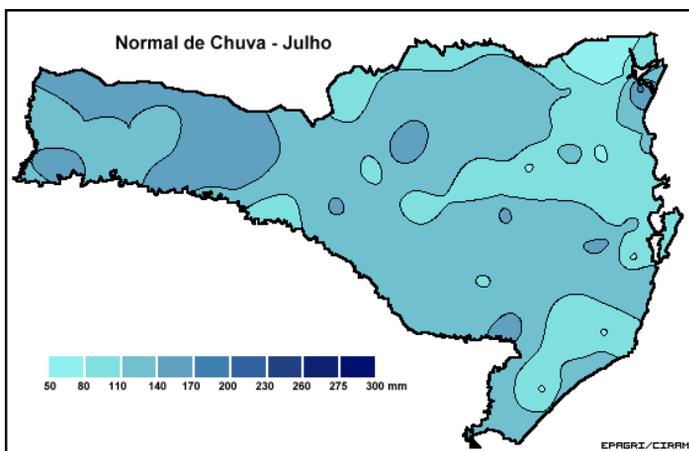
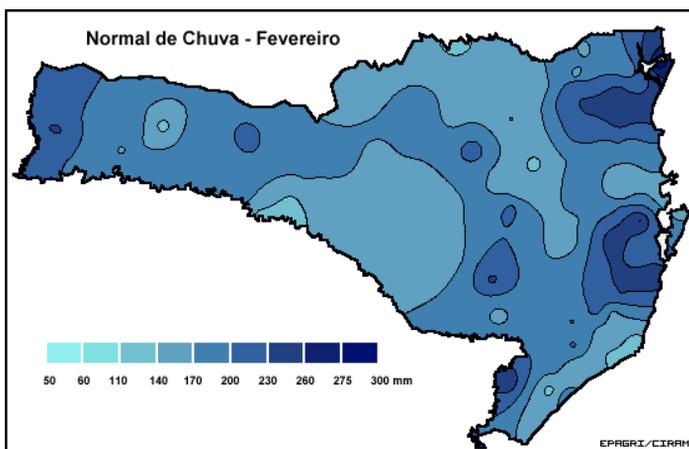
VAN HUYSTEEEN, E. 1989. – Baselineing – A Reference Manual, 1st ed., CD-ROM, CANMET/MMSL, INTEMIN, Canadá.

WHO (World Health Organization). 1990. Environmental Health criteria for methylmercury. Geneva, p. 34.

ZAGATTO, P. A. & BERTOLETTI, E. 2006. Ecotoxicologia aquática – princípios e aplicações. Ed. Rima, São Paulo, 464 p.

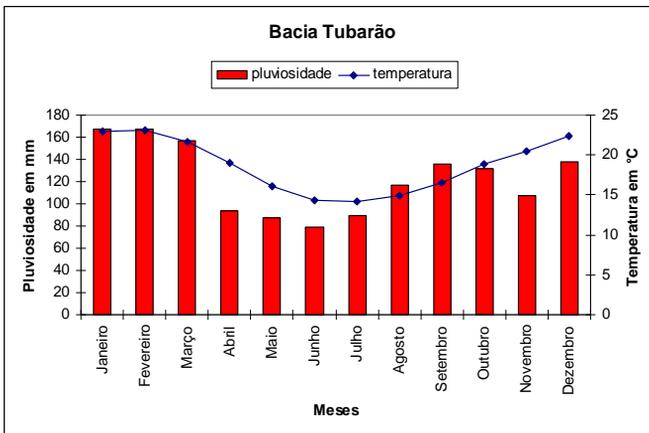
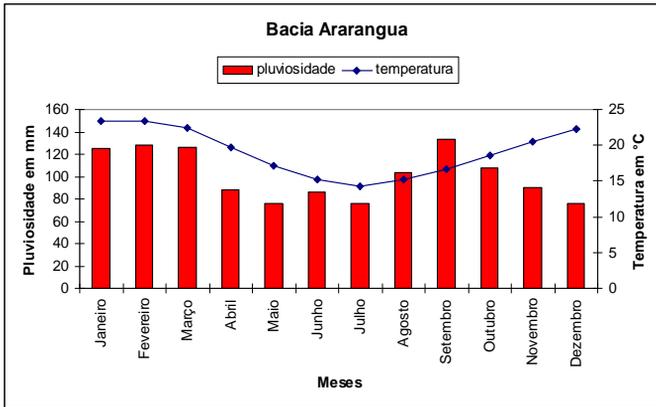
## ANEXO I

Distribuição espacial da precipitação pluvial durante os meses de fevereiro e julho, no estado de Santa Catarina.



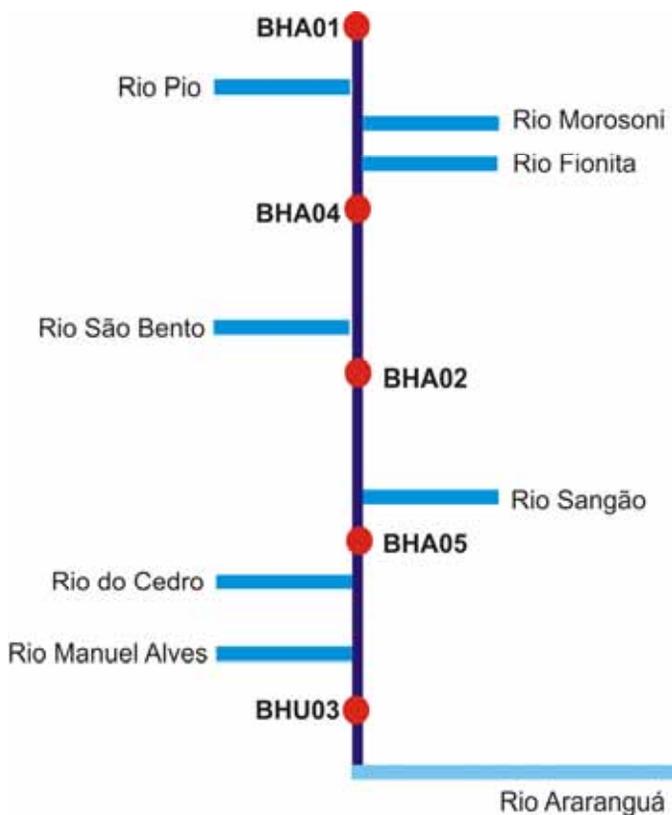
## ANEXO II

Climatograma das bacias dos rios Araranguá, Tubarão e Urussanga.



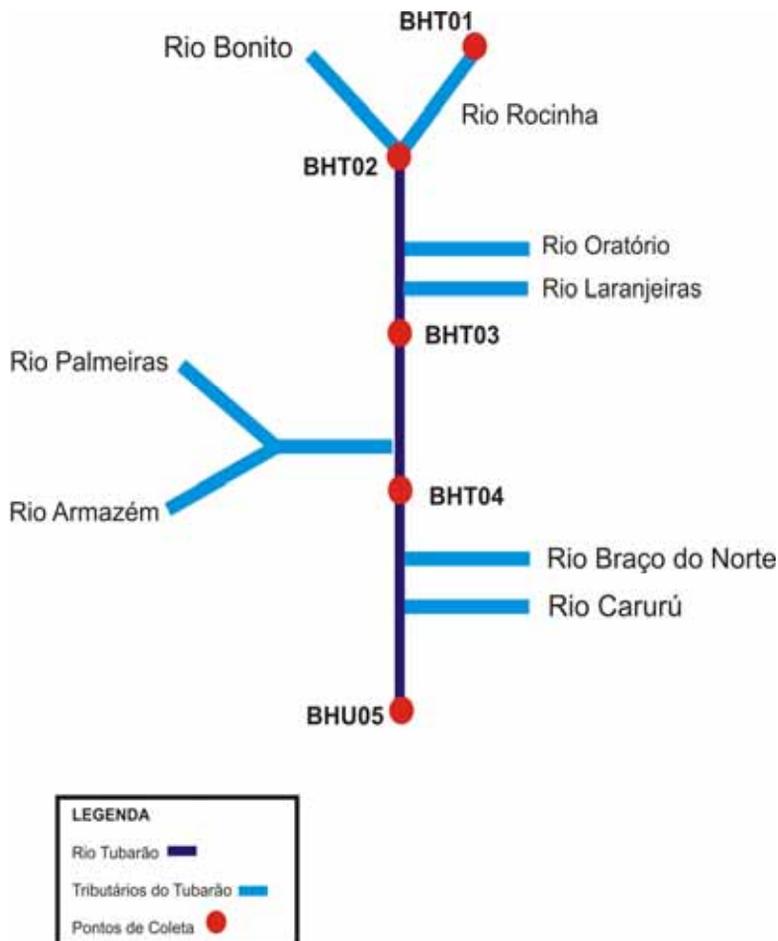
### ANEXO III

Diagrama esquemático dos pontos de coleta na Bacia do Rio Araranguá.



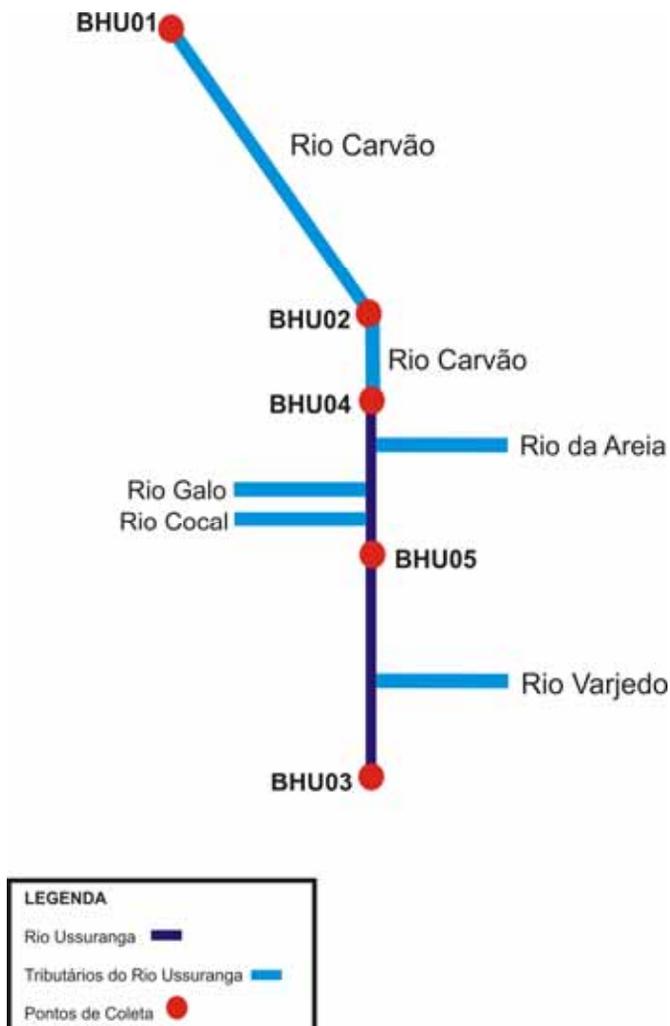
## ANEXO IV

Diagrama esquemático dos pontos de coleta na bacia do Rio Tubarão.



**ANEXO V**

Diagrama esquemático dos pontos de coleta na bacia do Rio Urussanga.



## SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2010, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, cerca de 200 títulos, distribuídos entre as séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

### Últimos números da Série Gestão e Planejamento Ambiental

**SGPA-12 - Controle da poluição hídrica gerada pelas atividades automotivas.** Marcelo Bernardes Secron, Gandhi Giordano, Olavo Barbosa Filho, 2010.

**SGPA-11 - Avaliação dos impactos ambientais - estudo de caso.** Jaqueline de Oliveira Abi-Chahin, Josimar Ribeiro de Almeida e Gustavo Aveiro Lins, 2008.

**SGPA-10 - Impactos ambientais na bacia hidrográfica de Guapi/Macacu e suas consequências para o abastecimento de água nos municípios do Leste da Baía de Guanabara.** José Roberto da Costa Dantas, Josimar Ribeiro de Almeida e Gustavo Aveiro, 2007.

**SGPA-09 - Análise de risco aplicada à gestão de rejeitos: uma revisão aplicada aos depósitos de rejeitos radioativos próximos à superfície.** Laís Alencar de Aguiar, Paulo Sérgio Moreira Soares, Paulo Fernando Ferreira Frutuoso e Melo e Antonio Carlos Marques Alvim, 2007.

## **INFORMAÇÕES GERAIS**

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral  
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária  
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ

Geral: (21) 3867-7222

Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233

Telefax: (21) 2260-2837

E-mail: [biblioteca@cetem.gov.br](mailto:biblioteca@cetem.gov.br)

Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

## **NOVAS PUBLICAÇÕES**

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.