



DIEGO DOS SANTOS DE MEDEIROS

**A MOBILIZAÇÃO DE ELEMENTOS PERIGOSOS, DEPOIS DE UMA  
PRECIPITAÇÃO INTENSA, NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO TUBARÃO,  
ESTADO DE SANTA CATARINA.**

CANOAS, 2017

DIEGO DOS SANTOS DE MEDEIROS

**A MOBILIZAÇÃO DE ELEMENTOS PERIGOSOS, DEPOIS DE UMA  
PRECIPITAÇÃO INTENSA, NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO TUBARÃO,  
ESTADO DE SANTA CATARINA.**

Dissertação apresentada à banca  
examinadora do Programa de Pós-  
Graduação, Mestrado em Avaliação de  
Impactos Ambientais da Universidade La  
Salle.

Orientação: Prof. Dr. Silvio Roberto Taffarel

CANOAS, 2017

### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

M488m Medeiros, Diego dos Santos.

A mobilização de elementos perigosos, depois de uma precipitação intensa na bacia hidrográfica do rio Tubarão, estado de Santa Catarina [manuscrito] / Diego dos Santos Medeiros – 2017.

54 f.; 30 cm.

Dissertação (mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) – Universidade La Salle, Canoas, 2017.

“Orientação: Prof. Dr. Silvio Roberto Taffarel”.

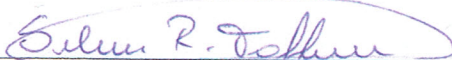
1. Meio ambiente. 2. Impactos ambientais. 3. Poluição da água. 4. Poluição ambiental. I. Taffarel, Silvio Roberto. III. Título.

CDU: 504.06

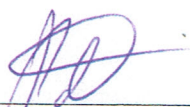
Bibliotecário responsável: Melissa Rodrigues Martins - CRB 10/1380

**Programa de Pós-Graduação em Avaliação de Impactos Ambientais**

**BANCA EXAMINADORA**



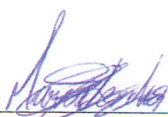
Prof. Dr. Silvio Roberto Taffarel  
Universidade La Salle, Orientador e Presidente  
da Banca



Prof. Dr. Rubens Müller Kautzmann  
Universidade La Salle



Prof. Dr. Atilio Efrain Bica Grondona  
UFRGS



Prof. Dr. Marcos Leandro Silva Oliveira  
UNISINOS

**Área de Concentração:** Avaliação de Impactos Ambientais

**Curso:** Mestrado Acadêmico em Avaliação de Impactos Ambientais

Canoas, 23 de junho de 2017.

## **AGRADECIMENTOS**

A Universidade La Salle, pelo conhecimento adquirido ao longo do curso e pela estrutura oferecida para que esse trabalho se tornasse possível, desde o meu período de graduação (2007-2015) até a conclusão deste curso de Mestrado (2017).

Aos meus mentores, Prof. Dr. Luís Felipe Silva Oliveira e Dr. Marcos Leandro Silva Oliveira, cumprindo com extrema competência seus papéis de orientadores, apesar de por motivo de força maior, não seguirem como tal até o final desse trabalho.

Ao grande amigo e conselheiro, Prof. Dr. Rubens Muller Kautzmann, por ter me ajudado nessa reta final e contribuído para a conclusão desse trabalho, demonstrando que além de ser um ótimo profissional é também uma pessoa fantástica.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Silvio Roberto Taffarel, que me auxiliou e me direcionou rumo a conclusão dessa dissertação, através de dicas e conselhos desde os tempos de graduação, em meados de 2012, quando tivemos o primeiro contato como Aluno/Professor.

Ao Grupo de Estudos Ambientais e Nanocompósitos, que tem como um dos seus valores, a essência do trabalho em equipe.

Aos meus familiares, principalmente minha Vó Rosa Barcellos pelo apoio e, especialmente a minha namorada Janine L. Barreto por me motivar a continuar nesse caminho e por lidar com a privação de tempo, na vida social, que a vida um estudante de mestrado demanda.

E por último, mas não menos importante, agradeço a Deus por ter colocado no meu caminho tantas pessoas maravilhosas durante o curso e por ter me dado força e sabedoria para que essa dissertação fosse concluída.

## RESUMO

O rio Tubarão (Santa Catarina, Brasil) é afetado pela poluição de elementos perigosos decorrentes de efluentes de minas de carvão abandonadas, atividades agrícolas, descargas urbanas, zonas industriais, entre outras. Para estudar a distribuição e fontes de poluição na bacia, nas águas e sedimentos de superfície, após uma precipitação intensa, foram coletadas amostras de 15 locais ao longo do rio Tubarão. A concentração de 24 elementos (Ag, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, W e Zn) foi medida por Espectrometria de Massa de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) e a composição mineralógica dos sedimentos por espectroscopia Raman e difração de raios X (XRD). As concentrações de metais na água e sedimentos mostraram ampla variação espacial devido à variabilidade nas descargas de água das atividades antropogênicas após uma tempestade. O estudo mostrou que as maiores concentrações de metais na água e as menores concentrações em sedimentos foram encontradas a montante (mais perto da mineração de carvão). Os locais de amostragem na região de jusante da bacia, rio Oratório (um dos oito afluentes do estuário) apresentaram os valores mais altos de metais nas amostras de sedimentos. As Concentrações Médias Normalizadas e Pesadas (NWAC) foram calculadas, permitindo identificar, de forma muito simples, os locais com maiores níveis de contaminação (hotspots de contaminação) na área estudada. A NWAC sugeriu que os fortes eventos de precipitação poderiam afetar a distribuição de metais nos sedimentos. Os resultados deste estudo foram comparados com estudo anterior realizado na mesma área durante a estação seca por Análise de Componentes Principais (PCA), mostrando as mudanças nas condições de poluição ambiental do sedimento após um evento de precipitação intensa.

Palavras-chave: Contaminação por Metais; Contaminação em Corpo Hídrico; Contaminação em Sedimentos; Rio Tubarão; SC.

## ABSTRACT

The Tubarão River (Santa Catarina, Brazil) is affected by hazardous elements (HEs) pollution from abandoned coal mines, agricultural activities, urban discharges, industrial and leisure zones, etc. In order to study the distribution and sources of HEs contamination in a polluted estuary after a tropical storm, waters and surface sediments were collected from 15 sampling sites along the Tubarão River. The concentration of 24 elements (Ag, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W, and Zn) were measured by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and the mineralogical composition of the sediments by Raman spectroscopy and X-ray diffraction (XRD). The metal concentrations in the water and sediment showed wide spatial variation due to the variability in water discharges and anthropogenic inputs after a storm. In general, higher metal concentration in water and lower in sediments were found upstream (closer to coal mining). Downstream sampling sites and the Oratorio River sampling site (one of the eight tributaries of the estuary) showed the highest values in sediment samples. Normalized and Weighted Average Concentrations (NWAC) were calculated, which allow us to identify, in a very simple way, the sampling sites of higher concern (hotspots of contamination) in the studied area. NWAC suggested that the strong rainfall events could affect the metal distribution in sediments. The results of this study were compared with a previous study in the same area during dry season by Principal Component Analysis (PCA), showing changes in environmental pollution of the sediment after a Strong storm event.

Keywords: Contamination by Metals; Contamination in Water; Contamination in Sediments; Tubarão River; SC.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sedimentos de metais pesados revestindo o substrato em um dos pontos de coleta, no rio Tubarão. ....	16
Figura 2 - Pirita presente em amostra de carvão mineral da área estudada.....	17
Figura 3 - Precipitados secundários de pirita. ....	18
Figura 4 - Colônia de bactérias gerando aspecto oleoso na água parada, sem efeito de chuvas tropicais.....	19
Figura 5: Sulfato de alumínio e ferro cristalizando sobre rochas.....	19
Figura 6: Saída da Lagoa Ácida “Língua do Dragão” – município de Siderópolis/ SC .....	20
Figura 7: Regiões hidrográficas do Estado de Santa Catarina.....	22
Figura 8: Pontos de coleta ao longo da bacia do rio tubarão e complexo lagunar ....	28
Figura 9: Modelo digital de elevação da bacia do rio tubarão e complexo lagunar ...	30



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Atividades econômicas desenvolvidas pelos municípios.....	24
Tabela 2 - Coordenadas dos pontos de coleta de amostras.....	29

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I</b> .....	10
1 INTRODUÇÃO.....	11
1.1 Objetivos.....	12
1.2 Objetivos específicos.....	12
1.3 Justificativa .....	13
1.4 Apresentação da estrutura da dissertação .....	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	15
2.1 Mineração de carvão e seus impactos .....	15
2.2 Panorama geral da poluição dos rios de Santa Catarina.....	16
2.3 Área de estudo .....	21
2.4 Fatores climáticos.....	23
2.5 Importância econômica e social .....	23
2.6 Histórico da poluição na área de estudo.....	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	27
3.1 Coleta e amostragem .....	27
3.2 Procedimentos analíticos.....	31
3.2.1 <i>Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)</i> .....	32
3.2.2 <i>Difração de raios X (XRD)</i> .....	32
3.2.3 <i>Espectroscopia de Raman (RS)</i> .....	33
3.3 Análises estatísticas .....	33
<b>CAPÍTULO II</b> .....	<b>34</b>
<b>CAPÍTULO III</b> .....	<b>44</b>
CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	45
REFERÊNCIAS.....	47
APÊNDICE A - PUBLICAÇÕES GERADAS DURANTE A REALIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	53

---

# CAPÍTULO I

---

Introdução,  
Objetivos,  
Revisão bibliográfica e  
Metodologia

---

## 1 INTRODUÇÃO

Corpos hídricos recebem contaminantes perigosos diariamente através da contaminação antrópica direta e/ou entradas fluviais. A distribuição e solubilização de elementos perigosos acontecem através de processos físico-químicos, correntes de maré diárias, e regimes de carga aluvial (WINDOM et al., 1988). Este último fator pode ser ambientalmente relevante no caso dos estuários tropicais (BALACHANDRAN et al., 2005).

O rio Tubarão, localizado no Estado de Santa Catarina, é afetado por atividades antrópicas de mineração há mais de 50 anos (KAGEY; WIXSON, 1983; SEKINE et al., 2008; SIECESC, 2008; ZHENG et al., 2007). Hoje em dia, a maior parte das minas de extração mineral de Santa Catarina estão abandonadas, mas como essa região é altamente drenada por corpos hídricos, os resíduos minerais e a poluição proveniente das minas abandonadas são fatores que estão impactando diretamente a qualidade da água na bacia hidrográfica do rio Tubarão e complexo lagunar, através de mudança nas características físico-químicas da água e, dos sedimentos presentes nos corpos hídricos (PREFEITURA DE LAURO MULLER, 2014).

O estuário tem outras fontes de contaminação tais como uma usina de combustão de carvão, tráfego rodoviário intenso, atividades agrícolas, zonas industriais e águas residuais de efluentes (PREFEITURA DE LAURO MULLER, 2014). Além disso, o rápido crescimento populacional na área, juntamente com a falta de planejamento urbano eficiente, trouxe graves problemas de degradação ambiental para o ecossistema (HENRIQUE et al., 2013).

Altos índices pluviométricos, chuvas intensas, podem ressuspender sedimentos superficiais com tamanho de partículas diferentes, dispersando-os e/ou acumulando-os entre diferentes ambientes sedimentares ao longo da bacia hidrográfica (GUILLÉN et al., 2006). Além disso, a quantidade de água proveniente do lixiviado dos solos que circundam esses ambientes aquáticos, aumenta durante essas altas descargas pluviométricas, carregando ainda mais sedimentos para dentro do corpo hídrico (ZIMMER; LAUTZ, 2014). Sedimentos de granulação fina tendem a acumular Elementos Perigosos (EPs), devido à suas características absorventes, e, portanto, podem atuar como um importante depósito de contaminantes, no qual, após uma precipitação pluviométrica intensa, esses Elementos Perigosos podem ser carregados

até as áreas com menores cotas altimétricas da bacia, através do fluxo da água. (EGGLETON; THOMAS, 2004; TOWLER; SMITH, 2000).

O aumento da disponibilidade de EPs, a partir do revolimento dos sedimentos nos rios, pode resultar em um aumento da concentração total dos EPs na água de estuários e pode afetar diretamente a qualidade dos ambientes aquáticos, aumentando assim a toxicidade da água e causando um desequilíbrio em todo o sistema (SPARKS, 2005).

### **1.1 Objetivos**

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar os efeitos de uma precipitação pluviométrica intensa sobre a mobilização de elementos perigosos na bacia do rio Tubarão (SC), impactada por atividades antrópicas, entre as quais, a mineração de carvão é a principal responsável pela degradação ambiental na área.

### **1.2 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos desse trabalho serão:

- a) realizar a coleta de amostras em 15 pontos ao longo do estuário;
- b) analisar a concentração dos elementos Ag, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W, e Zn em todas as amostras coletadas;
- c) identificar potenciais fontes de contaminação;
- d) determinar a variabilidade espacial e as tendências de poluição por metais ao longo do estuário;
- e) avaliar o efeito de uma alta precipitação pluviométrica, na mobilidade de Elementos Perigosos, presentes nos sedimentos dos principais corpos hídricos, de um estuário tropical já poluído, comparando os resultados desse projeto com os dados publicados no ano de 2012, por Silva et al. (2013), durante uma estação seca na mesma área deste estudo.

### 1.3 Justificativa

Desde o começo dos estudos sobre a poluição dos corpos hídricos proveniente das minas de carvão (abandonadas ou ativas) muito tem sido descoberto, principalmente no que se diz respeito a poluição ambiental proveniente da extração de minério.

Segundo NASCIMENTO et al. (2002), as empresas carboníferas de Santa Catarina vêm realizando medidas mitigadoras para impactos ambientais. Porém, os impactos ambientais nas áreas de exploração do carvão no Estado de Santa Catarina veem sendo acumulados, devido a uma política nacional para produção de carvão, desde a década de 30, através da criação da Companhia Siderúrgica Nacional – CSN.

Devido a crescente preocupação que tange as questões ambientais, existe a necessidade de uma melhor compreensão da relação entre o transporte de sedimentos dentro do corpo hídrico, o efeito das tempestades tropicais na dispersão desses sedimentos (formados na sua maioria por metais pesados sedimentados), e ainda, uma possível avaliação da dinâmica de dispersão de poluentes dentro da bacia hidrográfica do rio tubarão.

### 1.4 Apresentação da estrutura da dissertação

Esta dissertação de mestrado, intitulada “A MOBILIZAÇÃO DE ELEMENTOS PERIGOSOS, DEPOIS DE UMA PRECIPITAÇÃO INTENSA, NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO TUBARÃO, ESTADO DE SANTA CATARINA.” foi desenvolvida entre Janeiro de 2013 e Fevereiro de 2016 na Universidade La Salle. A revisão bibliográfica que compõem o CAPITULO I dessa dissertação, foi elaborado entre abril de 2016 a abril de 2017.

A produção acadêmica, produzida durante essa dissertação de mestrado, encontra-se listada no Apêndice A.

A dissertação é composta das seguintes partes:

➤ **Capítulo I: Aspectos introdutórios.**

Apresenta a introdução, os objetivos, a revisão bibliográfica e a metodologia.

➤ **Capítulo II: Resultados na forma de artigo científico publicado.**

Artigo publicado intitulado “THE MOBILIZATION OF HAZARDOUS ELEMENTS AFTER A TROPICAL STORM EVENT IN A POLLUTED ESTUARY ”, autores: Azibar Rodriguez-Iruretagoiena, Silvia Fdez- Ortiz de Vallejuelo, Alberto de Diego, Felipe B. de Leão, Diego de Medeiros, Marcos L.S. Oliveira, Silvio R. Tafarel, Gorka Arana, Juan Manuel Madariaga, Luis F. O. Silva. Publicado na Science of the Total Environment **565 (2016) 721–729**.

➤ **Capítulo III: Considerações finais.**

Apresenta as conclusões, considerações finais e recomendações de futuras pesquisas.

**Obs.:** As REFERÊNCIAS apresentadas no final desta dissertação são relativas ao Capítulo I, o artigo científico do Capítulo II apresenta referências próprias.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um projeto para mineração de carvão pode ser visto como valioso em termos de recursos financeiros e de sua contribuição para a economia local e nacional, assim como seu impacto social positivo na região (SEKINE et al. 2008). No entanto, o custo associado com as reclamações, mitigações ambientais, monitoramento e controle das minas abandonadas podem ser impressionantes. Além disso, um dos principais problemas ambientais relacionados com a mineração de carvão é a contaminação das águas superficiais e subterrâneas, como resultado da disposição superficial de resíduos de rocha. Estes materiais residuais contêm quantidades variáveis de minerais de sulfureto (pirita), além de outros contaminantes.

### 2.1 Mineração de carvão e seus impactos

Após a disposição dos rejeitos de mineração na mina, sua exposição ao oxigênio atmosférico e água resulta na oxidação de sulfureto e a formação de drenagem com pH variável,  $\text{SO}_4^{2-}$ , e alta concentração de metais pesados.

Quando o carvão é extraído, a pirita é exposta ao oxigênio e água, desencadeando uma série de reações que podem resultar em pH reduzido (a menos que existam suficientes carbonatos para neutralizar os ácidos produzidos por oxidação e hidrólise) e a liberação de elevadas concentrações de metais, tais como o ferro (Fe), alumínio (Al), e manganês (Mn). Elementos tóxicos tais como o arsênio (As), mercúrio (Hg), chumbo (Pb), e selênio (Se), também podem ser liberados. Além de causar a degradação da qualidade da água, a drenagem de mina pode afetar o substrato de um corpo hídrico. Dentro de um ambiente aquático, o ferro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) é oxidado ao estado férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) formando um precipitado sobre o substrato dos rios (comumente referido como "*yellow boy*") quando o pH da água é cerca de 3,5 (CRAVOTTA, 2008). Em muitos córregos, com pH relativamente alto, afetados por drenagem ácida de mina, ferro e alumínio são precipitados e podem revestir o substrato (Figura 1) gerando um habitat instável para a fauna e a flora (SCHMIDT et al. 2002; SIMMONS et al. 2005).



Figura 1 - Sedimentos de metais pesados revestindo o substrato em um dos pontos de coleta, no rio Tubarão.



Fonte: Autoria própria, 2013.

## 2.2 Panorama geral da poluição dos rios de Santa Catarina

Os rios do Estado de Santa Catarina (Tubarão, Urussanga, Lauro Muller, Capivari de Baixo, dentre outros) recebem diretamente os efluentes gerados pelas minas de carvão (ativas e inativas). A contaminação dos recursos hídricos deve-se principalmente às drenagens ácidas formadas nas mais de 134 minas a céu aberto em uma área total de 2964 hectares, 115 áreas de depósito de resíduos em um total de 2734 hectares, 77 áreas, em 58 hectares, com piscinas ácidas de sedimentação, e centenas de minas subterrâneas (ABMC, 2011).

Contudo, a produção de poluentes e sua distribuição, através dos córregos que passam dentro das áreas afetadas pela mineração e/ou em processo de mineração, geram um problema para a recuperação do solo, pois impede o estabelecimento da vegetação primária e até provoca o desaparecimento da vegetação que já está em um estágio mais avançado na região (SIECESC, 2011).

Os problemas ambientais nessa região são resultantes de 120 anos de atividade de mineração e de outras fontes de poluição, além disso a região do rio Tubarão é considerada umas das 14 mais críticas do País, em questões de poluição (Silva et al., 2011a, b, c, Oliveira et al., 2012a, b).

Os metais pesados destacam-se como principal fonte poluidora nos rios de Santa Catarina, sendo que nas nascentes, a situação é grave, em decorrência da contaminação com metais pesados provenientes da mineração de carvão.

Dentro os metais pesados, a pirita destaca-se como umas das principais fontes poluidoras, proveniente da exposição do carvão mineral ao ar. Segundo estudos anteriores da área catarinense de mineração de carvão (OLIVEIRA et al., 2012b; QUISPE et al., 2012; SILVA et al., 2011a), a formação da pirita no carvão (Figura 2) pode ocorrer por diversos fatores, desde que haja a presença de enxofre, geralmente na matéria orgânica ou como sulfato dissolvido em água. O enxofre reage com ferro em presença de bactérias anaeróbicas redutoras produzindo o bissulfeto e, ainda, influencia no ciclo do ferro e, de outros elementos como arsênio, cádmio, chumbo, mercúrio, selênio, telúrio, entre outros.

Figura 2 - Pirita presente em amostra de carvão mineral da área estudada.



Fonte: Autoria própria, 2014

Quando a pirita ( $\text{FeS}_2$ ) entra em contato com o oxigênio atmosférico, uma degradação desse mineral é iniciada (oxidação) e, isso reduz o pH das águas e propicia a dissolução de metais (NASCIMENTO et al., 2002). Em decorrência da presença de tal mineral nos corpos hídricos estudados, a consequência para o meio ambiente, devido a formação de metais secundários é altamente nociva para o meio ambiente, como ilustram as figuras abaixo:

Figura 3 - Precipitados secundários de pirita.



Fonte: Autoria própria, 2013.

Figura 4 - Colônia de bactérias gerando aspecto oleoso na água parada, sem efeito de chuvas tropicais.



Fonte: Autoria própria, 2013.

Figura 5: Sulfato de alumínio e ferro cristalizando sobre rochas.



Fonte: Autoria própria, 2013.

Ainda em relação a poluição na área de estudo, podemos citar o lago artificial de drenagem ácida de mina chamado de “Língua do Dragão” (Figura 6). O lago já foi foco de vários estudos e até de documentários para a televisão, pois apresenta uma elevada concentração de metais pesados devido ao grande aporte de drenagem ácida de mina que recebe, com diversas atividades impactantes em seu entorno, tais como minas de carvão desativadas e em operação, inclusive com rebeneficiamento das partículas finas de carvão presentes nos rejeitos dispostos na área e, 66 minas a céu aberto e de subsolo desativadas recentemente (PAVEI, 2007).

Figura 6: Saída da Lagoa Ácida “Língua do Dragão” – município de Siderópolis/ SC



Fonte: PAVEI (2007).

### **2.3 Área de estudo**

A Bacia Hidrográfica do rio tubarão e complexo lagunar, está inserida na Região Hidrográfica Sul Catarinense – RH9 (Figura 7), possui uma área de aproximadamente 5.960km<sup>2</sup> e começa na encosta da Serra Geral (confluência dos rios Bonito e Rocinha). Apresenta um conjunto lagunar composto pelas Lagoas Santo Antônio dos Anjos, Imaruí e Mirim, e é formada pelos rios Rocinha, Bonito, Oratório, Capivaras e Hipólito.

O rio Tubarão nasce pela junção do rio Rocinha e do rio Bonito, em Lauro Müller (SC), por sua vez, os dois formadores têm origem na Serra Geral. Os outros contribuintes importantes do rio Tubarão são os rios: Oratório, Capivaras, Hipólito, Braço do Norte e Laranjeiras, pela margem esquerda; Palmeiras, Pedras Grandes e Azambuja, pela margem direita. Percorrendo uma distância de 120 km, o rio Tubarão desemboca no município de Laguna, que o liga ao Oceano Atlântico pela Barra de Laguna. (LUNARDI, 2005).

O Comitê da Bacia hidrográfica do rio Tubarão e complexo lagunar foi criado em 1997, como resultado de um processo de mobilização social com objetivo de resolver e deflagrar campanhas para a despoluição do rio Tubarão (COMITÊ DE GERENCIAMENTO BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO TUBARÃO E COMPLEXO LAGUNAR, 2008)

Figura 7: Regiões hidrográficas do Estado de Santa Catarina



Fonte: Comitê de Gerenciamento Bacia Hidrográfica do rio tubarão e complexo lagunar, 2008

## **2.4 Fatores climáticos**

Santa Catarina, por sua localização geográfica, é um dos Estados do Brasil que apresenta melhor distribuição de precipitação pluviométrica durante o ano.

Os principais sistemas meteorológicos responsáveis pelas chuvas no estado são as frentes frias, os vórtices ciclônicos, os cavados de níveis médios, a convecção tropical, a ZCAS (Zona de Convergência do Atlântico Sul) e a circulação marítima.

O relevo de Santa Catarina contribui, fundamentalmente, na distribuição diferenciada da precipitação em distintas áreas do Estado. Naquelas mais próximas às encostas de montanhas, do lado barlavento, as precipitações são mais abundantes, resultando no aumento do volume de precipitação local.

As tempestades tropicais, acompanhadas por altos níveis de precipitação são comuns no estado, visto que os sistemas meteorológicos são bem atuantes na região. (INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA, 2015)

## **2.5 Importância econômica e social**

O estado de Santa Catarina é o sexto mais rico do Brasil, e com o Paraná (quinto) e rio Grande do Sul (quarto), controla 18,2% da economia do país. A economia se baseia principalmente na indústria (agroindústria, têxtil, cerâmica e metal-mecânica), no extrativismo (vegetal e minérios) e na pecuária.

Entre as riquezas vegetais destacam-se as reservas florestais, representadas especialmente pelos pinheirais, apesar de sua intensa exploração, e os ervais, que permitem ao estado se manter como grande produtor da erva-mate. O estado de Santa Catarina é um dos maiores produtores de papel e celulose do país.

Na extração mineral, as ocorrências de carvão mineral, principalmente nas áreas da baixada litorânea (Urussanga, Criciúma, Lauro Müller e Tubarão), representam um fator importante para o desenvolvimento econômico regional. As condições de exploração do carvão mineral têm apresentado sensível melhoria, do ponto de vista técnico e dos equipamentos empregados. Santa Catarina possui ainda as maiores reservas brasileiras de fluorita e sílex.

Outros recursos minerais disponíveis são os depósitos de quartzo e grandes ocorrências de argila cerâmica, bauxita e pedras semipreciosas, além



de petróleo e gás natural na plataforma continental (GOVERNO DE SANTA CATARINA, 2017)

No Plano integrado de recursos hídricos da bacia hidrográfica do rio Tubarão e Complexo Lagunar (EPT, 2002), as atividades econômicas foram classificadas por sub-bacias, motivado pelas características geográficas e de uso dos recursos hídricos diferenciadas e devido a particularidades no que se refere às atividades econômicas, existentes na Bacia do rio Tubarão. A Tabela 1 elenca as atividades econômicas para as 5 sub-bacias.

Tabela 1: Atividades econômicas desenvolvidas pelos municípios

<b>MUNICÍPIOS</b>	<b>ATIVIDADES ECONÔMICAS</b>
<b>Sub-Bacia do Rio D'Una e Complexo Lagunar</b>	
Imaruí	Pesca artesanal, rizicultura, agricultura familiar
Imbituba	Portuária, rizicultura
Laguna	Pesca artesanal, indústria pesqueira, turística e agricultura
<b>Sub-Bacia do Rio Capivari</b>	
Armazém	Agricultura, indústria moveleira e de facção, frigoríficos
Gravatal	Turismo, indústria de confecções, agropecuária e agricultura
São Bonifácio	Agricultura, agropecuária, indústria madeireira e de laticínios
<b>Sub-Bacia do Rio Braço do Norte</b>	
Anitápolis	Agricultura
Braço do Norte	Suinocultura, agricultura, olericultura
Grão-Pará	Suinocultura, agricultura
Rio Fortuna	Suinocultura, rizicultura, olericultura, fruticultura, mineração
Santa Rosa de Lima	Hortigranjeiros, indústria de laticínios, madeireira
São Ludgero	Suinocultura, agricultura e hortifrutigranjeiros
<b>Sub-Bacia do Rio Tubarão</b>	
<b>Formadores do Tubarão</b>	
Lauro Müller	Mineração, cerâmica e agricultura
Orleans	Suinocultura, agricultura, indústria madeireira, moveleira e plástica
Pedras Grandes	Suinocultura, agricultura
<b>Baixo Tubarão</b>	
Capivari de Baixo	Indústria mineradora, termelétrica, rizicultura
Jaguaruna	Rizicultura, agricultura, agropecuária e turismo
Sangão	Rizicultura, agricultura, cerâmica
Treze de Maio	Agricultura
Tubarão	Rizicultura, comércio, serviços, indústria têxtil, madeireira e moveleira

Fonte: EPT – Engenharia. Plano Integrado dos Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica do rio Tubarão e Complexo Lagunar. Porto Alegre: EPT, 2002, v. 1, t. 1.

## 2.6 Histórico da poluição na área de estudo

Segundo Espinosa (2005), em Santa Catarina a exploração de minérios, principalmente carvão, data de 1885 e abrange áreas incluídas nas bacias hidrográficas dos rios Tubarão, Araranguá e Urussanga. Embora, gradativamente, as práticas estejam evoluindo para formas menos nocivas ao meio ambiente e muitas minas tenham sido fechadas, o processo poluidor continua enquanto houver material, como por exemplo a pirita, exposto à oxidação e intemperismo.

O diagnóstico geral sobre as bacias hidrográficas catarinenses elaborado em 1997 pelo Governo do Estado de Santa Catarina, através da Secretaria de Meio Ambiente, apontou a Bacia Hidrográfica do rio Tubarão e Complexo Lagunar em décimo lugar dentre as mais poluídas do Brasil, constituindo uma das três regiões consideradas críticas no Estado (SANTA CATARINA, 1997).

Segundo Silva et al. (2011 e 2013), a bacia do rio Tubarão continua sendo uma das mais poluídas do Estado de Santa Catarina devido a poluição gerada por minas de carvão abandonadas, que continuam afetando diretamente as águas superficiais e subterrâneas na região, assim como a intensa urbanização.

A Bacia hidrográfica sofreu inúmeros processos antrópicos que impactaram seu ecossistema e, contribuíram para o atual estado ambiental da mesma. A literatura relacionada a poluição na bacia do rio Tubarão classifica esses processos em 4 etapas:

A primeira etapa do processo de degradação ambiental iniciou-se com o desmatamento da vegetação ciliar que protege as margens dos rios do processo de erosão, para exploração e ocupação do solo, através da entrada de imigrantes que ocuparam a região, aproximadamente à 400 anos atrás (LUNARDI, 2005)

A segunda etapa teve início com a exploração e o beneficiamento do carvão mineral, e a implantação de ferrovias, como por exemplo a ferrovia Dona Tereza Cristina, no ano 1884. A intensificação das atividades agropecuárias, que utilizam como meio de diluição dos efluentes, dejetos e resíduos, a rede hidrográfica, também contribuiu bastante para a poluição da bacia. Nessa etapa, destaca-se ainda a disposição final inadequada desses resíduos e dejetos no solo, principalmente derivados da mineração de carvão, sem alguma medida de proteção à saúde pública e ao meio ambiente. (VETTORETT, 1992)

A terceira fase desse processo de poluição ambiental gradativa na bacia hidrográfica aconteceu através da instalação do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda, em 1965, situado no atual município de Capivari de Baixo, com utilização da planície próxima ao estuário do rio Capivari, para depósitos das cinzas e dos finos do carvão, sendo fontes de poluição ininterrupta (hídrica e atmosférica). (VETTORETT, 1992).

Por fim, a quarta fase deu-se em função da expansão da suinocultura, a utilização dos campos inundáveis para a rizicultura, e também, o destino inadequado dos resíduos sólidos urbanos e hospitalares.

A Região exibe complexa relação do homem com o meio, através da diversidade das atividades econômicas e sua implicação direta com a questão ambiental. Tais aspectos caracterizam a ocupação humana ao longo do rio Tubarão e revelam a utilização e a exploração do meio de forma irracional, acarretando problemas que comprometem a qualidade de vida local (LUNARDI, 2005).

Mesmo com a importante contribuição para o desenvolvimento econômico e social da região sul catarinense, a atividade carbonífera originou vários impactos ambientais (SILVA et al., 2011)

O processo de degradação ambiental antrópica da Bacia do rio Tubarão e complexo lagunar vem chamando a atenção dos habitantes desta região. Isso porque, ao longo de sua ocupação, o homem tem utilizado de maneira caótica os recursos ambientais na área (LUNARDI, 2005).

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

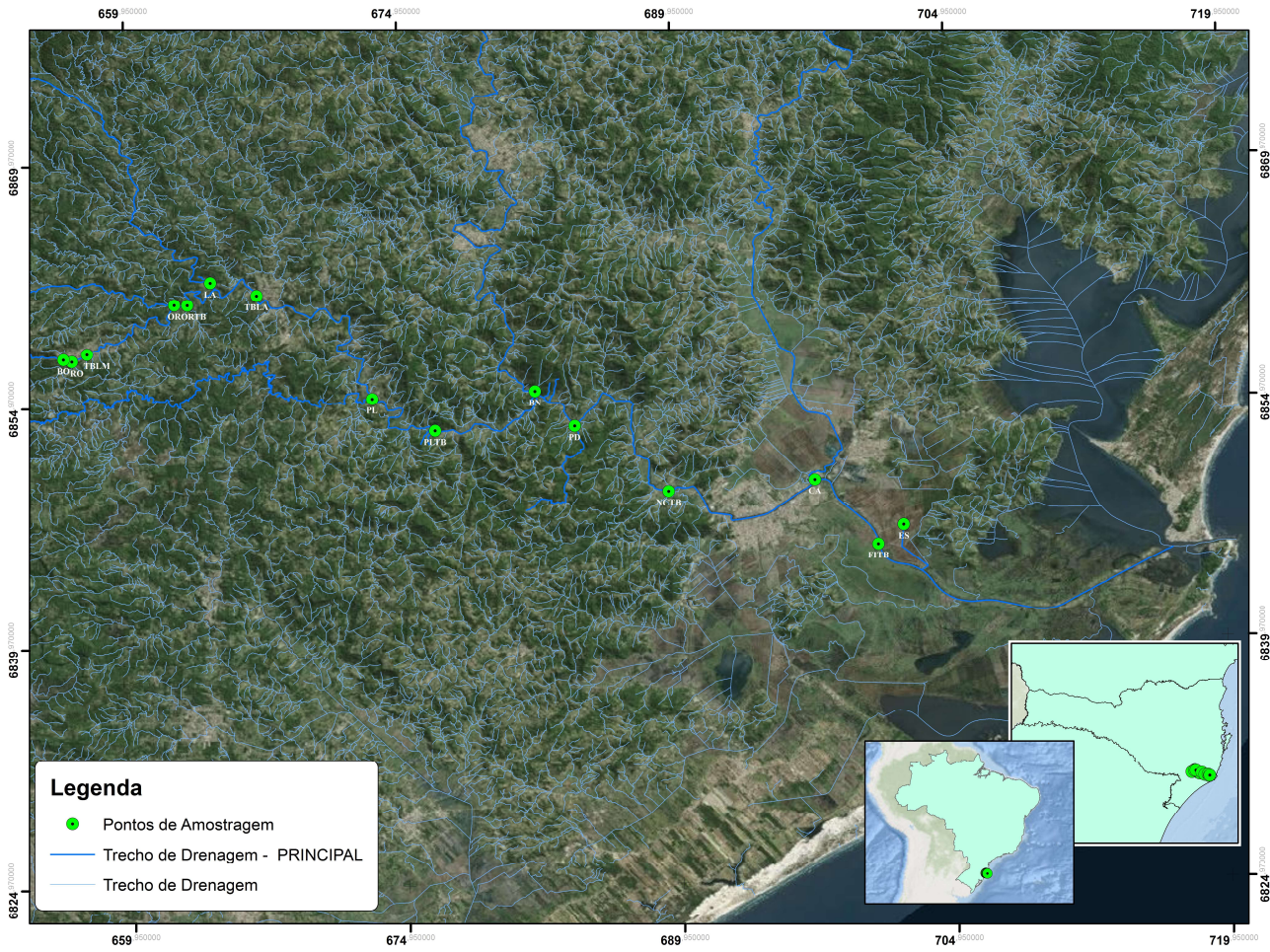
Visando atingir o objetivo final desse trabalho, que é a avaliação da dispersão de metais na bacia do rio Tubarão, uma saída de campo foi planejada, juntamente com o Grupo de Estudos Ambientais e Nanocompósitos, através do prof. Dr. Luís Felipe para que a amostragem fosse realizada em janeiro de 2013. Os recursos financeiros envolvidos foram aportados pelo grupo de pesquisa, assim como a análise das amostras (através de parcerias internacionais do grupo). Em alguns pontos onde a coleta era mais difícil, obteve-se a ajuda do corpo de bombeiros da cidade de Tubarão, para que esses profissionais, pudessem realizar a coleta em locais de difícil acesso ou onde a vazão do rio era muito alta. Ressalta-se que todos os procedimentos para coleta de amostras (Desinfecção dos recipientes de coleta com água Milli-Q, uso de luvas de látex tríplice lavagem, proteção das amostras contra a luz ultravioleta transporte, armazenamento) foram seguidos, conforme as normas internacionais de amostragem. Tais normas poderão ser visualizadas com mais detalhe na sessão II dessa dissertação.

#### **3.1 Coleta e amostragem**

Para a análise de água e sedimentos foi realizada campanha de amostragem de água e sedimentos ao longo da bacia hidrográfica do rio Tubarão (Figura 8). Foram coletadas 15 amostras no mês de janeiro de 2013, representativas do ingresso dos afluentes e das diferentes condições de uso do solo desta bacia hidrográfica.

Para a confecção da Figura 8, foram coletados coordenadas (Tabela 2) com o auxílio de um GPS de navegação Garmin, modelo etrex 30, utilizando o sistema de coordenadas métricas UTM e projeção WGS84.

Figura 8: Pontos de coleta ao longo da bacia do rio tubarão e complexo lagunar



Fonte: Produção própria, 2017.

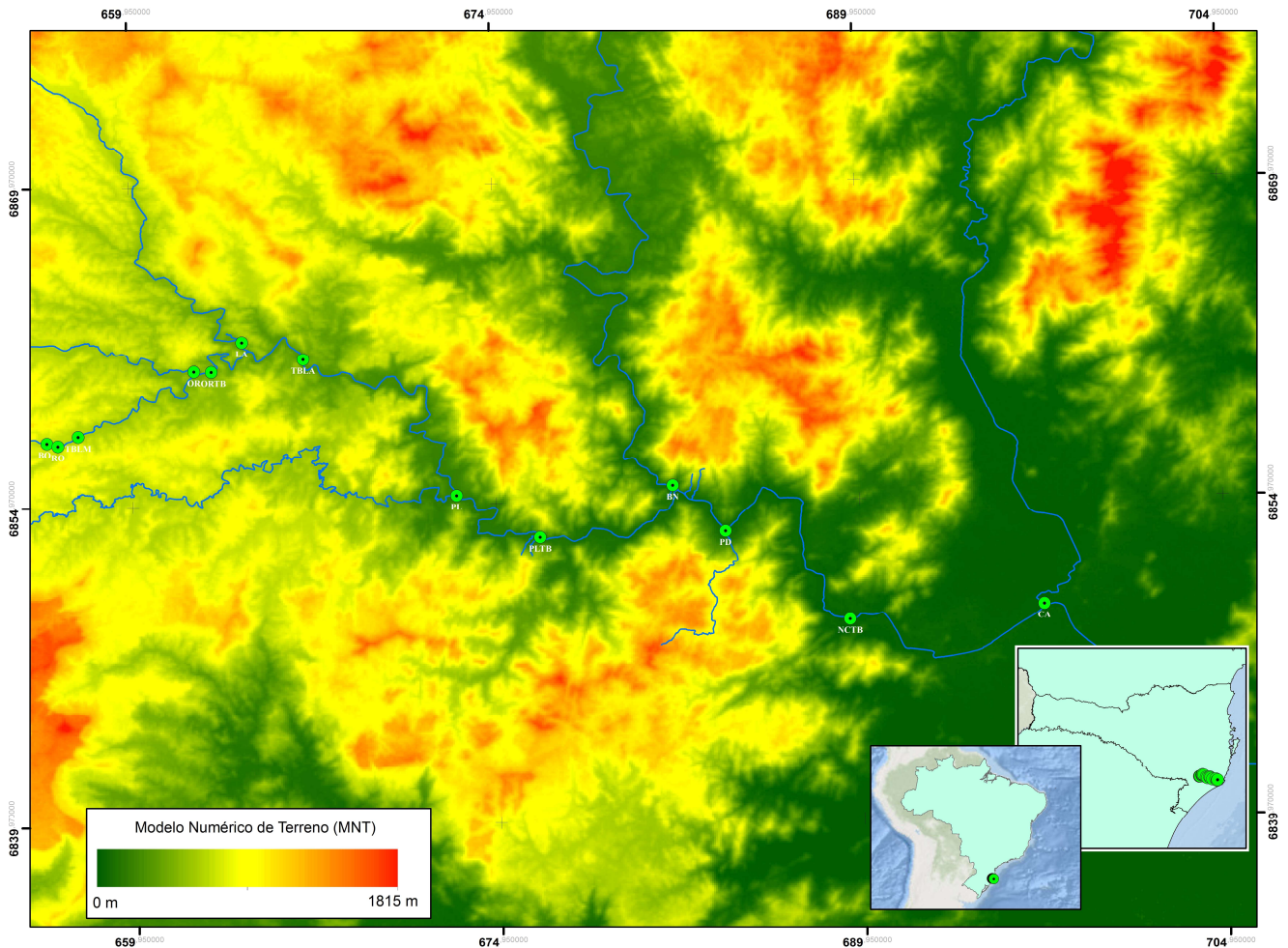
Tabela 2 - Coordenadas dos pontos de coleta de amostras

<b>Nome da Amostra</b>	<b>Corpo Hídrico</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>
<b>PD</b>	Rio Tubarão na localidade de Pedrinhas	684394	6853532
<b>PLTB</b>	Encontro dos rios Palmeiras e Tubarão	676740	6853348
<b>PL</b>	Rio Palmeiras	673315	6855355
<b>TBLM</b>	Encontro dos rios Tubarão e Lauro Muller	657721	6858310
<b>RO</b>	Rio Rocinha	656885	6857875
<b>BO</b>	Rio Bonito	656431	6858010
<b>OR</b>	Rio Oratório	662547	6861320
<b>LA</b>	Rio Laranjeiras	664538	6862672
<b>ORTB</b>	Encontro dos rios Oratório e Tubarão	663261	6861294
<b>TBLA</b>	Encontro dos rios Tubarão e Laranjeira	667063	6861846
<b>BN</b>	Rio braço do Norte	682243	6855706
<b>NCTB</b>	Rio tubarão	689480	6849352
<b>CA</b>	Rio Capivari de baixo	697507	6849961
<b>FITB</b>	Rio tubarão na localidade de Firmino	700924	6845897
<b>ES</b>	Rio Estiva	702329	6847084

Fonte: Produção própria, 2014.

Os pontos foram escolhidos com base em publicações anteriores (Silva et al., 2011 e Silva et al. (2013). Todos foram escolhidos previamente levando em consideração a área de drenagem que o mesmo compreendia, utilizando um modelo numérico de elevação (Figura 9), o nível de dificuldade para acessar a área de coleta e, em alguns casos, proximidade de áreas antropicamente afetadas. A sessão de resultado (em forma de artigo científico publicado) abordará esse assunto mais profundamente.

Figura 9: Modelo digital de elevação da bacia do rio tubarão e complexo lagunar



Fonte: Produção própria, 2017.

A amostragem foi realizada após quatro dias de tempestades intensas, o que resultou em uma alta precipitação na área de estudo, resultando em um aumento nos fluxos de água no estuário e inundações em vários locais em janeiro de 2013.

### 3.1.1 Amostragem de Sedimentos

Os sedimentos superficiais (em uma profundidade máxima de 2cm) foram amostrados em cada um dos pontos de coleta, sempre no centro do rio, utilizando-se as mãos (usando luvas de látex) ou por meio de draga Ponar, para profundidades de lâmina d'água maiores que 70 cm. Uma vez no laboratório, as amostras de sedimentos foram secas utilizando-se ar seco, peneiradas a 65  $\mu\text{m}$ . As amostras foram guardadas sob refrigeração a 4  $^{\circ}\text{C}$ , até serem enviadas para análise.

A extração dos sedimentos foi realizada com HNO<sub>3</sub> / HCl (45/55) utilizando energia de ultrassom focalizada por meio de Homogeneizador Ultrassônico Sonoplus (HD 2070, Bandelin) equipado com uma sonda de vidro. As extrações ácidas foram filtradas através de um filtro de 0,45µm e diluídos em água Milli Q e a concentração de HNO<sub>3</sub> nas extrações ácidas diluídas foi ajustada para 1% antes da análise. Mais detalhes sobre o procedimento analítico podem ser encontrados em Moros et al. (2009).

### 3.1.1 Amostragem de Águas

Amostras de água Superficial (top 10 cm) também foram coletadas, com garrafas de polipropileno de 500 ml, pré-higienizadas com 50 mL HNO<sub>3</sub>. A primeira amostra de água foi utilizada para ambientar o recipiente, descartada, em seguida, a garrafa foi totalmente preenchida com a água do corpo hídrico amostrado. Paralelamente com a coleta das amostras de água e sedimentos superficiais, foram conduzidos *in situ* testes de pH, condutividade elétrica e potencial redox.

Após o término da coleta de amostras em cada um dos 15 locais, as amostras de sedimentos e de água superficial foram protegidas contra a luz, utilizando-se folhas de papel alumínio e foram transportadas para o laboratório sob refrigeração de 4 ° C em uma caixa refrigerada.

As amostras consideradas como branco por esse estudo (garrafas pré-higienizadas cheias de água Milli-Q no início do dia de amostragem) foram tratadas da mesma maneira que as amostras de campo.

As amostras de água foram filtradas através de **Filtros** descartáveis para seringa com membrana Durapore (PVDF) de 0,45 µm e acidificou-se para HNO<sub>3</sub> a 1%. Todas as amostras acidificadas foram armazenadas em frascos de polietileno de 10 mL a 4°C e protegidos contra a luz até análise.

## 3.2 Procedimentos analíticos

Neste projeto, as análises de Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente, Difração de raios X (XRD) e Espectroscopia de Raman (RS) foram realizados através de parcerias no país Basco (Espanha), pelo senhor Azibar Rodriguez-Iruretagoiena do Departamento de química analítica da Universidade do



País Basco. As especificações de cada equipamento, assim como a calibração de cada um deles, serão melhor detalhadas no CAPÍTULO II dessa dissertação, onde o artigo científico publicado traz consigo todas essas informações.

Em relação as técnicas empregadas nas análises das amostras:

### *3.2.1 Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)*

O alto nível de precisão e exatidão desta técnica, sua simplicidade operacional, livre da maioria dos efeitos matriz e de interferências por ionização, e excelente linearidade nas curvas de calibração (8 ordens de magnitude com o ICP-MS) são algumas das vantagens da utilização desta técnica citadas por Navarro (2004) em sua publicação que trata de determinação de elementos por ICP-MS.

Para a análise convencional por Espectrometria de Massa com fonte de Plasma Indutivamente Acoplado, é necessário transformar as amostras em uma solução. Distintas misturas de ácidos podem ser utilizadas, em sistemas de digestão abertos ou fechados, com variações no tempo de aquecimento e regimes de temperatura (QUEROL et al., 2008).

A concentração de uma grande variedade de elementos foi analisada utilizando esta técnica, tais como: Ag, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, e Zn.

### *3.2.2 Difração de raios X (XRD)*

Na difração de Raios-X, a estrutura cristalina e molecular dos sólidos estruturados fixos é analisada, no caso dessa dissertação os sedimentos dos corpos hídricos. Nos últimos anos devido aos desenvolvimentos de uma grande quantidade de acessórios que podem ser acoplados, tornou-se uma ferramenta de grande interesse por parte da comunidade científica fazendo com que a XRD seja de grande versatilidade (RIBEIRO et al., 2010; SILVA et al., 2011).

### 3.2.3 Espectroscopia de Raman (RS)

Espectroscopia de Raman é uma técnica fotônica, a qual possibilita a identificação de materiais orgânicos e inorgânicos, e em poucos segundos, obtêm-se informações químicas e estruturais do material analisado. (Ribeiro et al., 2010).

Por tanto, a técnica de espectrometria Raman é uma das mais versáteis, capaz de identificar e caracterizar, de maneira não destrutiva, as estruturas químicas dos sedimentos em estudo, sejam cristalinos ou amorfos, através da frequência transmitida pela irradiação de laser no equipamento (RIBEIRO et al., 2010; SILVA et al., 2011; SILVA et al., 2011c; QUISPE et al., 2012).

Pode-se ressaltar ainda, que a espectroscopia Raman leva somente em consideração o material que está sendo analisado, não necessita de nenhum tipo de preparação nem alteração da superfície em que vai ser feita a análise, ao contrário de outras técnicas, por tanto pode ser considerada uma análise não destrutiva.

Esta técnica, juntamente com o XRD, foi utilizada para as análise de sedimentos nas amostras coletadas.

### 3.3 Análises estatísticas

Dente as 24 variáveis analisadas, Prata (Ag), Cádmio (Cd), Mercúrio (Hg), e tungstênio (W), foram retirados das análises estatística pois os mesmos apresentaram valores abaixo do nível de detecção dos equipamentos. O conjunto de dados obtidos através das análises mencionadas, constituiu então uma matriz com as concentrações dos elementos (15 pontos de coleta x 20 variáveis).

O tratamento estatístico dos dados obtidos, referentes a concentrações metais e metaloides, foi realizado por meio de ferramentas quimiométricas (análise de correlação e análise dos principais componentes, PCA – Principal components analysis). Sendo que a PCA foi realizada por meio do programa: The *Unscrambler Program* (v. 9,2 Camo, Oslo, Noruega) (JOLLIFFE, 2002).

A representação espacial dos valores (modelagem espacial) de Concentração Média Normalizada e Ponderada (NWAC) foi feita por meio do método de krigagem, utilizando o *software 3D-Field Program*, (v. 3.8.8.0), como ferramenta preditora e posteriormente o resultado foi ajustado, utilizando a hidrografia principal da bacia do rio Tubarão e complexo lagunar como base para o recorte (GREDILLA et al., 2014).

---

# CAPÍTULO II

---

Resultados na forma  
de artigo científico  
publicado

---



## The mobilization of hazardous elements after a tropical storm event in a polluted estuary



Azibar Rodriguez-Iruretagoiena<sup>a,\*</sup>, Silvia Fdez- Ortiz de Vallejuelo<sup>a</sup>, Alberto de Diego<sup>a</sup>, Felipe B. de Leão<sup>b</sup>, Diego de Medeiros<sup>b</sup>, Marcos L.S. Oliveira<sup>b</sup>, Silvio R. Tafarel<sup>b</sup>, Gorka Arana<sup>a</sup>, Juan Manuel Madariaga<sup>a</sup>, Luis F.O. Silva<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Analytical Chemistry, University of the Basque Country, P.O. Box 664, 48080 Bilbao, Basque Country, Spain

<sup>b</sup> Environmental Science and Nanotechnology Department, Institute of Environmental Research and Human Development – IPADH, Capivari de Baixo, Santa Catarina, Brazil

### HIGHLIGHTS

- The highest water HEs concentrations were identified in the sampling sites closest to the coal mines.
- The presence of gypsum downstream is due to the remobilisation of upstream sediments by storm flow.
- The HEs composition of the Tubarão River sediments changes due to strong rainfall events.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 11 March 2016

Received in revised form 28 April 2016

Accepted 3 May 2016

Available online xxxx

Editor: Kevin V. Thomas

#### Keywords:

Water

Sediment

Hazardous element

Tubarão River

Storm

### ABSTRACT

The Tubarão River (Santa Catarina, Brazil) is affected by hazardous elements (HEs) pollution from abandoned coal mines, agricultural activities, urban discharges, industrial and leisure zones, etc. In order to study the distribution and sources of HEs contamination in a polluted estuary after a tropical storm, waters and surface sediments were collected from 15 sampling sites along the Tubarão River. The concentration of 24 elements (Ag, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W, and Zn) were measured by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and the mineralogical composition of the sediments by Raman spectroscopy and X-ray diffraction (XRD). The metal concentrations in water and sediment showed wide spatial variation due to the variability in water discharges and anthropogenic inputs after a storm. In general, higher metal concentration in water and lower in sediments were found upstream (closer to coal mining). Downstream sampling sites and the Oratorio River sampling site (one of the eight tributaries of the estuary) showed the highest values in sediment samples. Normalized and Weighed Average Concentrations (NWAC) were calculated, which allow us to identify, in a very simple way, the sampling sites of higher concern (hotspots of contamination) in the studied area. NWAC suggested that the strong rainfall events could affect to the metal distribution in sediments. The results of this study were compared with a previous study in the same area during dry season by

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [azibar.rodriquez@ehu.es](mailto:azibar.rodriquez@ehu.es) (A. Rodriguez-Iruretagoiena), [felipeqma@hotmail.com](mailto:felipeqma@hotmail.com) (L.F.O. Silva).

Principal Component Analysis (PCA), showing changes in environmental pollution of the sediment after a strong storm event.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. INTRODUCTION

Estuarine waters receive contaminants such as hazardous elements (HEs) via anthropogenic activities and/or through riverine inputs. The distribution of soluble and particulate trace HEs are controlled by physical-chemical processes (Windom et al., 1988), daily tidal currents, and regimes of alluvial loading. This last factor can be environmentally relevant in the case of tropical estuaries (Balachandran et al., 2005). Strong tropical storm events can resuspend superficial sediments with different particle size, dispersed and accumulated across different sedimentary environments (Guillén et al., 2006). Furthermore, the amount of water coming from the leachate of the surrounding soils increases during storm events (Zimmer and Lautz, 2014). Fine-grained sediments tend to accumulate HEs due to their sorptive nature, and thus can act as an important reservoir of contaminants with risk of mobilization (Eggleton and Thomas, 2004; Towler and Smith, 2000). The increase on the solubility of the mentioned HEs from sediment could result in an increase of the total concentration of HEs in the estuarine water and can affect the bioavailability and toxicity of HEs ions in the aquatic ecosystem (Sparks, 2005).

The Tubarão River (Santa Catarina, Brazil) has been affected by coal mining activities for over 50 years (Kagey and Wixson, 1983; Sekine et al., 2008; SIECESC, 2008; Zheng et al., 2007). Nowadays, most of the mines in the Santa Catarina region are abandoned, but as this region is highly drained by streams, trenches, and water channels, among others, the effect of mineral wastes and abandoned mines is important regarding the characteristics of the water and sediments of the river (Prefeitura de Lauro Muller, 2014). The estuary has other sources of contamination such as coal-combustion power plant, traffic road, agricultural and industrial zones, and industry and wastewater effluents (Prefeitura de Lauro Muller, 2014). In addition, the rapid population growth of the area, together with the lack of efficient urban planning and economic development, has brought about serious problems of environmental degradation (Henrique et al., 2013).

The Tubarão estuary is affected regularly by strong storms, which could change or affect the biogeochemistry of the area. The environmental effect of these strong rainfall events on a polluted aquatic system is not usually studied (Birch and Taylor, 1999). Therefore, the aims of the present work were: *i*) determine the spatial variability and the tendencies of metal pollution along the estuary, *ii*) identify the potential contamination sources, and *iii*) estimate the significance of storm events for mobility of HEs from polluted sediment in a tropical estuary.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Study area and sampling procedures

The Tubarão estuary (Santa Catarina, Brazil) is 120 km long, with a water flow that increases toward the estuary and a drainage area of 4728 km<sup>2</sup>, it receives contributions from seven principal freshwater inputs: the Bonito, Rocinha, Orotoria, Capivaras, Braco do Norte, Palmeiras, and Capivari rivers (Silva et al., 2012; Prefeitura de Lauro Muller, 2014).

Waters and sediments samples were collected at 15 sampling sites (BO, RO, TBLM, OR, ORTB, LA, TBLA, PL, PLTB, BN, PD, NCTB, CA, FITB, and ES) along Tubarão estuary in January of 2013 (Fig. 1). The sampling was carried out after four days of rainy season with strong storms; the storms caused the increases of the water fluxes in the estuary and floods in many places. The precipitation accumulated in the four days previous

to the sampling was 114 in., comparing with the 68 in. of annual rainfalls in the area (National Institute of Meteorology, 2015).

Superficial sediments (0–2 cm) were collected at each sampling sites in the centre of the riverbed by hand using latex gloves or by means of Ponar dredge depending on the depth and the flow). Superficial water (top 10 cm) was also collected with a 50 mL HNO<sub>3</sub> pre-cleaned polypropylene bottle. The first water sample was used to homogenise the bottle and then to fill it to the top. At the same time pH, electrical conductivity and redox potential were measured in situ in the water samples. The sediment samples stored in 500 mL polyethylene bottles and water bottles protected against light using aluminium foil were transported to the laboratory at 4 °C in a cool box. Blank samples (pre-cleaned bottles filled with Milli-Q quality water at the beginning of the sampling day) were handled in a similar way.

Once in the laboratory, sediment samples were air dried. The dry samples were sieved to assure a maximum particle size of 65 µm and kept in the refrigerator at 4 °C until analysis.

### 2.2. Analytical procedure

All plastic and glass material was firstly washed with soap and water, rinsed with Ellix quality water ( $\kappa < 0.2 \mu\text{S cm}^{-1}$ , Millipore), and left in a 10% nitric acid (Panreac) bath for 24 h. Afterwards, it was thoroughly rinsed with Ellix and MilliQ water ( $\kappa < 0.05 \mu\text{S cm}^{-1}$ , Millipore) before use.

The extraction of the sediments was carried out with HNO<sub>3</sub>/HCl (45/55) using focused ultrasound assisted energy by means of HD 2070 Sonoplus Ultrasonic Homogenizer (Bandelin) equipped with a 6 mm glass probe. More details about the analytical procedure can be found elsewhere (Fdez-Ortiz de Vallejuelo et al., 2009). The acid extracts were filtered through a 0.45 µm filter and diluted in MilliQ water. The HNO<sub>3</sub> concentration in the diluted acid extracts was adjusted to 1% before the analysis.

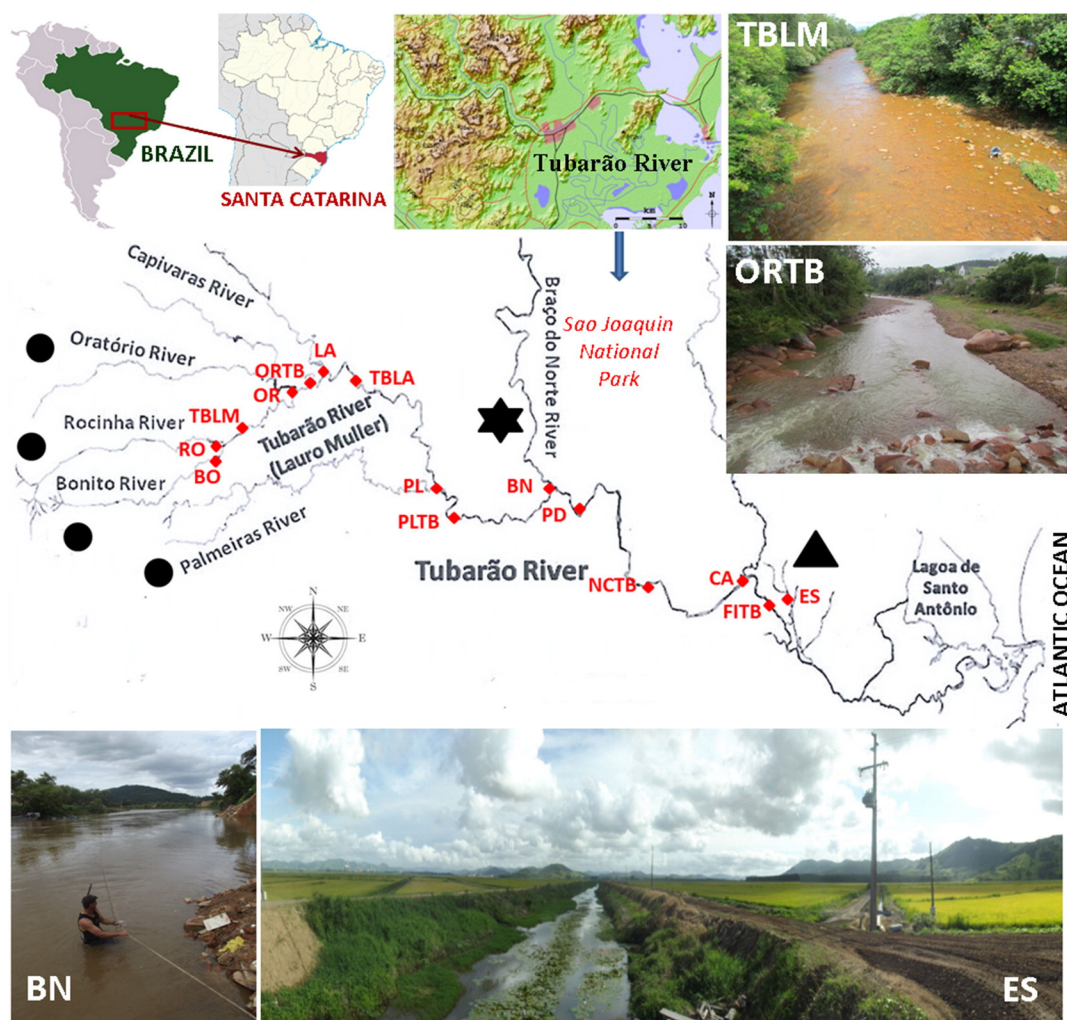
Water samples were filtered through 0.45 µm PVDF filters (Milles-HV, Millipore) and acidified to 1% HNO<sub>3</sub>. All acidified samples were stored in 10 mL polyethylene vials at 4 °C and protected against light until analysis.

The concentrations of a wide range of elements (Ag, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W and Zn) were simultaneously determined by ICP/MS (NexION 300, Perkin Elmer, Ontario, Canada) with Sc, Y, In, Bi, and Ge internal standards supplied by Alfa Aesar (SpecpureR, Plasma standard solution, Karlsruhe, Germany) in a Class 100 clean room.

The accuracy and reproducibility of the method was checked by repetitive analysis ( $n = 5$ ) of the NIST 1646a certified reference material (estuary sediment, National Institute of Standards and Technology). In the case of the water, the freshwater NIST SRM 1640 containing metal and metalloids (Natural Water, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA) was used. Finally, eight blanks were prepared for sediments and waters and analysed as well for the procedural detection limit calculations following the IUPAC rules, defined as blank signal + 3 SD, where SD is the standard deviation of eight measurements of a blank ( $n = 8$ ) (Table 1).

All the sediments samples were mineralogical characterized as well by powder X-ray diffraction (XRD) of dust and Raman Spectroscopy (RS).

In the case of XRD characterization, a portion of sediment sample was analysed by a powder diffractometer PANalytical Xpert PRO that incorporates a copper tube ( $\lambda\text{Cu}_{\text{K}\alpha\text{media}} = 1.5418 \text{ \AA}$ ,  $\lambda\text{Cu}_{\text{K}\alpha1} = 1.54060 \text{ \AA}$ ,



**Fig. 1.** Geographical location of the Santa Catarina State (Southern Brazil), orography of the studied area, and images and location of the sampling sites in the Tubarão estuary. Black circle: coal mines; black star: pig farm and black triangle: thermoelectric plant.

$\lambda_{Cu_{K\alpha 2}} = 1.54439 \text{ \AA}$ ), vertical goniometer (Bragg-Brentano geometry), programmable divergence aperture, automatic interchange of samples, secondary monochromator from graphite, and a PixCel detector.

The measurement conditions were 40 kV of voltage and a current of 40 mA, with an angular range ( $2\theta$ ) scanned between 5 and 70°. The treatment of the diffractograms and the identification of the mineral phases was performed with the specific software X'pert HighScore (PANalytical) in combination with the specific powder diffraction file (PDF2) database (International Centre for Diffraction Data - ICDD, Pennsylvania, USA).

The Raman analysis of the sediments was carried out by means of a Renishaw RA 100 Raman Spectrometer (Renishaw, UK) coupled to a fibre optic micro-probe (Oxford, UK) equipped with a 785 nm excitation diode laser and a CCD detector (Peltier cooled). The micro-probe mounted on a tripod was joined to different lenses (4×, 20×, and 50×) which allow focusing the laser beam between 5  $\mu\text{m}$  and 100  $\mu\text{m}$  at the sample. The nominal power of the excitation source is 150 mW. In order to avoid thermodecomposition of the samples, the laser power was modulated at 1 and 10%. The spectrometer was calibrated daily the Raman signal of Si at 520.5  $\text{cm}^{-1}$  of a crystalline silicon chip. The time of integration was between 10 s and 15 s and the number of accumulations was varied in order to achieve the best signal to noise ratio. Spectra were obtained in a spectral range of 150–2000  $\text{cm}^{-1}$  approximately with a spectral resolution of 2  $\text{cm}^{-1}$ . The Wire 3.2 software package (Renishaw, UK) was used for data acquisition and the analysis and treatment of spectra were carried out by means of the Omnic

Nicolet software (Madison, Wisconsin, USA). Interpretation of the results was accomplished by comparison of experimentally obtained spectra with standard Raman spectra contained in the e-Visart and e-Visnich databases (Castro et al., 2005) and other spectra obtained from the on-line database RRUFF (Lafuente et al., 2015).

### 2.3. Statistical analysis

Data treatment of the metal and metalloids concentrations was performed by means of Principal Component Analysis (PCA) using the Unscrambler Program (v. 9.2 Camo, Oslo, Norway). The spatial modelling representation of the Normalized-and-Weighted Average Concentration (NWAC) values was done by means of kriging method (3D-Field Program, v. 3.8.8.0, by Vladimir Galouchko) as predictor tool.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Element concentrations and spatial distribution in the water samples

The representation of the concentrations found for Al, Mg, and Mn at each sampling site can be seen in Fig. 2. In the figure the sampling sites are ordered from left to right according to increasing distance from the mouth of the estuary. And the values of the dataset; average, maximum and minimum concentrations; and the 25th, 50th, and 75th ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) percentiles are shown in Table 2. Extreme concentrations have been marked with an asterisk (concentrations over the 75th percentile of

**Table 1**

Detection limits (LOD, in  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  for water samples and  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  for sediment samples), accuracy (as percent of recovery) and reproducibility (as relative standard deviation, RSD) of the waters analytical method.

	Water			Sediment		
	LOD ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	Recovery (%)	RSD (%)	LOD ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	Recovery (%)	RSD (%)
Ag	0.16	95	7	0.06	82	9
Al	1.29	103	12	1.8	78	8
As	0.59	90	3	0.34	89	4
Ba	16.3	93	7	0.88	81	8
Cd	0.39	93	10	0.14	69	12
Co	0.3	94	6	0.28	78	6
Cr	0.64	95	3	0.81	89	2
Cu	4.16	106	2	0.69	92	2
Fe	5.99	85	4	1.4	78	5
Hg	53.5	52	16	0.244	61	18
Mg	2.49	78	11	0.82	81	6
Mn	1.97	101	4	0.74	88	7
Mo	0.31	80	8	0.203	81	11
Ni	2.62	98	1	0.38	91	6
Pb	0.026	92	8	0.40	92	5
Sb	0.33	94	13	0.008	78	14
Se	0.51	92	2	0.344	79	11
Sn	9.99	72	6	0.08	88	9
Sr	4.99	94	5	0.202	92	4
Ti	0.37	89	8	0.069	88	6
Tl	2.03	97	11	0.005	89	8
V	0.43	94	4	0.23	81	6
W	13.6	72	16	0.31	84	7
Zn	0.81	95	8	1.2	98	4

the data plus three-times the interquartile range (IQR)). Two elements showed extreme concentrations in some water samples, Fe in RO and TBLM and Pb in PL.

Aluminium, Fe, Mg, Zn, and Mn were major elements, with concentration values between 8390 and  $36.5\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Barium, Ni, and Sr would be in a second position, and their concentration varied between 48.7 and  $4.91\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Arsenic, Co, Cr, Cu, Pb, and Se were the trace elements with the lower presence, and for Cd, Se, Ti, V were found to be next or below detection limit. Silver, Hg, Mo, Sb, Sn, and W were always below the detection limit (see Table 2).

Although the spatial distribution is specific for each analysed element, some general trends can be listed. For Al, As, Cr, Se, V, and Zn, the concentrations found were higher in the upper part of the estuary, as shown in Fig. 2 in the case of Al concentration. On the other hand, the behaviour of Mg and Pb (except PL) was the opposite, with higher concentrations in the sampling sites closest to the sea, as shown in Fig. 2 in the case of Mg concentration. Finally, the sampling sites PL and RO presented high concentration of As, Co, Cr, Mg, Mn, Ni, Pb, Se, Sr, Ti, and Zn as showed in Fig. 2 in the case of Mn. Coal mining wastes are still near Palmeiras and Rocinha Rivers. In the case of rainfall events, the disturbed lands near the mine are susceptible to erosion and could finish at the bank of these rivers, and thus increase the amount of suspended particulate matter and

metal soluble load in the river waters. Strong rainfalls in this area could be a serious environmental concern.

Higher conductivity and lower redox values were found at the mouth of the estuary. pH varied from 3.5 to 7.0, being minimal in the Palmeiras, Oratorios, Bonito, and Rocinha rivers (Table 2). The acid pH values (3.5–4.5) could be due to contain pyritic waste from the abandoned coal mines near these river effluents. The pHs of the water could influence on the concentrations of HEs dissolved in the water and the concentrations in bed sediments of the upper part of the Tubarão River.

### 3.2. Element concentrations and spatial distribution in the sediment samples

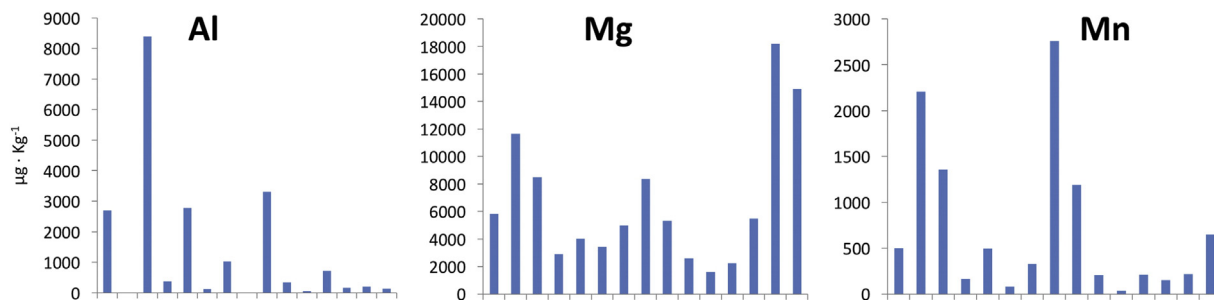
The representation of the concentrations found for Ba, Co, and Cu at each sampling site in sediment samples from the Tubarão estuary can be seen in Fig. 3. The values of the dataset; average, maximum, and minimum concentrations; the 25th, 50th, and 75th ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) percentiles; and extreme high concentrations marked with an asterisk (concentrations over the 75th percentile of the data plus three times the interquartile range (IQR)) are shown in Table 3. Two elements showed extreme concentrations in some sediment samples, Mn in PD and Cu in OR.

Aluminium, Fe, and Mg were major elements, with concentration values between 112,000 and  $334\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Barium, Mn, Ti, V, and Zn had an intermediate concentration, and their concentration varied between 1800 and  $8.01\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Arsenic, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, and Tl were trace elements; and Ag was found to be at or below detection limit. Cadmium, Hg, and W were always below to the detection limit (Table 3).

Elevated elemental concentration (Al, Ba, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Se, Sn, Sr, Ti, V, and Zn) was found in OR sampling site as showed in Fig. 3 in the case of Ba, Co and Cu. With the runoff after rain, disturbed suspended particulate near the mines from the upper Bonito, Rocinha, and Oratorio rivers could get deposited at the bed of the river near of the confluence of the mouth of these rivers.

High concentrations of Al (only NCTB), Ba, Co, Cr, Mn (only PD), Ni, Pb (PD and CA), Se, Sn, Tl (only PD), and Zn (only NCTB) were found in the middle part of the estuary (PD, NCTB and CA). The PD, NCTB, and CA sampling sites are in an agricultural area (including rice crops and husbandry areas) and near two cities, Tubarão and Capivari de Baixo. Roadside watershed soils could be incorporated into street runoff during storm events and can end up in the bed estuarine sediments. This area is also impacted by emissions from a thermoelectric plant ("Complexo Termoeletrico Jorge Lacerda"); some of the studied elements could arrive to the estuary as volatile trace compounds as a consequence of the wind masses (northeast predominantly) or transported through the terrain orography after being deposited in the soil (Possamai et al., 2010).

Finally, three general trends can be listed: *i*) Cr and Ni with higher concentrations in the upper part of the river, *ii*) Mg, Se, Ti, and Zn with higher concentrations in the mouth of the river, and *iii*) As and Cu with lower concentration in the middle of the estuary.



**Fig. 2.** Al, Mg, and Mn concentration ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) in the water of the Tubarao estuary in the next order from the left side of the X axis, which is the inner side of the estuary to the right side of the X axis, which is the outer part of the estuary and nearest to the sea: BO, RO, TBLM, OR, ORTB, LA, TBLA, PL, PLTB, BN, PD, NCTB, CA, FITB, and ES.

**Table 2**

Water metal concentration ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), pH, Eh (mV) and conductivity ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) of Tubarao estuary. Extreme high concentrations, defined as those concentrations over the 75th percentile of the data (Q3) plus three times the interquartile range (IQR), are marked with an asterisk (\*). S: saturated.

	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Se	Sr	Ti	V	Zn	pH	Eh	Cond
BO	2700	<LOD	46.4	<LOD	8.44	5.86	8.36	8360	5830	502	20.1	1.24	2.01	108	1.41	1.25	405	4.70	126	115
RO	S	2.49	28.7	1.06	46.0	14.6	14.3	65,500*	11,700	2210	89.9	2.11	10.8	280	1.70	4.21	973	4.06	163	314
TBLM	8390	1.44	35.0	0.50	27.1	4.21	10.7	33,900*	8500	1360	41.6	1.74	6.47	192	1.78	2.47	507	4.46	144	265
OR	379	<LOD	34.2	<LOD	2.03	12.8	4.69	702	2890	167	42.1	0.91	0.69	50.5	0.67	0.73	241	6.31	39	70
ORTB	2780	0.38	31.7	<LOD	9.36	3.75	4.98	5930	4010	495	15.5	1.07	2.07	88.8	0.58	0.59	273	4.15	156	190
LA	125	<LOD	29.6	<LOD	0.69	8.92	<LOD	406	3420	81.9	19.7	0.63	0.46	49.0	0.89	1.62	294	6.55	8	45
TBLA	1020	<LOD	37.3	<LOD	5.17	4.72	4.92	1960	4980	330	11.0	1.05	1.18	79.1	1.05	1.36	291	5.70	25	80
PL	S	1.38	47.1	3.00	48.4	12.1	36.2	5490	8380	2760	104	12.8*	8.01	109	1.19	<LOD	532	3.46	201	355
PLTB	3310	0.65	34.0	0.43	19.2	2.68	11.1	1950	5320	1190	25.8	2.27	2.43	65.8	0.61	0.65	249	3.86	174	162
BN	340	<LOD	48.7	<LOD	1.56	6.83	4.44	1430	2600	207	9.33	1.19	<LOD	42.3	0.39	1.93	128	6.60	22	38
PD	47.7	<LOD	23.8	<LOD	<LOD	1.04	<LOD	179	1600	36.5	<LOD	1.07	<LOD	22.5	<LOD	<LOD	157	6.98	37	58
NCTB	720	<LOD	42.1	<LOD	2.49	4.83	4.39	1320	2240	211	6.55	1.93	0.82	44.6	0.87	1.38	116	6.32	27	55
CA	164	<LOD	42.3	<LOD	0.90	2.09	14.8	755	5490	152	7.10	3.14	<LOD	65.2	1.69	1.06	156	6.27	32	304
FITB	208	<LOD	35.1	<LOD	1.99	1.42	1.84	237	18,200	217	4.91	1.36	0.59	155	0.43	0.56	123	6.16	40	1172
ES	135	<LOD	37.0	<LOD	3.29	1.63	1.76	1730	14,900	651	6.17	5.54	0.59	208	0.81	<LOD	155	5.60	51	677
25 percentile	149	0.51	31.7	0.45	1.88	2.09	4.41	702	2890	167	6.97	1.07	0.62	49.0	0.61	0.67	155	4.15	27	58
75 percentile	2740	1.96	42.3	2.52	21.1	8.92	12.7	5930	8500	1190	41.7	2.27	5.46	155	1.48	1.85	405	6.32	156	314
IQR(Q3 – Q1)	2591	1.45	10.6	2.07	19.2	6.83	8.29	5228	5610	1023	34.7	1.20	4.84	106	0.87	1.18	250	–	–	–
Q3 + (3 * IQR)	10,513	6.31	74.1	8.73	78.8	29.4	37.6	21,614	25,330	4259	146	5.87	19.9	473	4.09	5.39	1155	–	–	–
Median	379	1.38	35.1	0.78	4.23	4.72	4.98	1730	5320	330	17.6	1.36	1.60	79.1	0.88	1.31	249	5.70	40	162
Mean	1560	1.27	36.9	1.25	12.6	5.83	9.42	8650	6670	704	28.9	2.54	3.01	104	1.00	1.48	307	5.41	83	260
DESVEST	2350	0.82	7.23	1.20	16.5	4.38	9.15	17,900	4870	825	31.4	3.09	3.46	73.5	0.48	1.04	227	1.17	68	305
Min	47.7	0.38	23.8	0.43	0.69	1.04	1.76	179	1600	36.5	4.91	0.63	0.46	22.5	0.39	0.56	116	3.46	8	38
Max	8390	2.49	48.7	3.00	48.4	14.6	36.2	65,500	18,200	2760	104	12.8	10.8	280	1.78	4.21	973	6.98	201	1172

### 3.3. Mineralogical characterization

Table 4 shows the mineralogical composition of the sediment samples by XRD and Raman Spectroscopy. The most common minerals found were quartz, albite, and amazonite (Fig. 4). Obviously sediment enriched in quartz tends to have lower levels of trace elements than aluminosilicates (as amazonite, anorthoclase, orthoclase, and anorthite) for its lower cation exchange capacity (Harland, 1994). Quartz and silicates can be incorporated to the sediments by erosion of metamorphic and sedimentary rocks. Hematite, goethite, birnessite, rutile, and anatase were also identified along the estuary. Muscovite and halite has been only identified by XRD in ES and FITB sampling site respectively.

Gypsum is the unique sulphate phase identified in LA, ORTB, BN, FITB, and ES sampling sites. Gypsum can be considered to be a secondary mineral formed after the oxidation of the pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), a mineral present in acid drainages of coal mines. The presence of gypsum and anatase near of the mouth of the estuary could be explained by the transport of both minerals in the particulate loads from upstream to downstream, due to the flow increases caused by the storm event. Another sulphate mineral after pyrite oxidation is jarosite ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ). In a previous study (Silva et al., 2013), jarosite was identified in sediments of rivers near of the coal mines. In contrast, it was not identified in the present study, likely due to particulate matter from the land that has been deposited on the bed sediments by storm-driven freshwater pulses.

### 3.4. Sediment-water partitioning coefficients

Partitioning coefficients ( $K_d$ ) were also calculated: i) to describe the distribution of HEs and metalloids between analysed sediments and waters samples and ii) to understand the tendencies of the metal and metalloids fate in Tubarao estuary system (Kucuksezgin et al., 2008).  $K_d$  values are affected by the water physico-chemical properties, and sediments or solids surface properties as well. Therefore, they can change depending on the studied geographic area and even in the same area in the different locations and changing properties. The equation for partitioning coefficient is expressed as follows:

$$K_d = C_s/C_w \quad (1)$$

where  $C_s$  is the sediments metal concentration ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) and  $C_w$  is the metal concentration in water ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Thus, high  $K_d$  values indicate that metal has been preferentially retained in sediments and low values suggest that metal remains in water (Anderson and Christensen, 1988).

The  $K_d$  values varied between  $53 \cdot 10^3$  for Al (PD) to 69 for Sr (FITB). Fig. 5a shows the average values of the Log  $K_d$  decreasing in the following order: Ti > V > Al > Fe > Pb > As > Cr > Se > Ba > Cu > Co > Ni > Mn > Zn > Sr > Mg. Cr > Se > Ba > Cu > Co > Ni > Mn > Zn > Sr > Mg. The higher values of  $K_d$  found for Ti, V, and Al indicate preferential association with sediment and low mobility of these elements to the water. Magnesium, Sr, Zn,

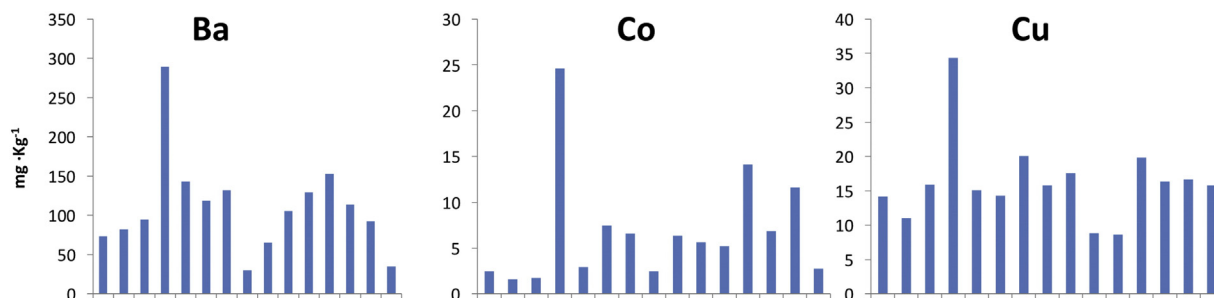


Fig. 3. Ba, Co, and Cu concentration ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) in the sediments of the estuary in the next order from the left side of the X axis, which is the inner side of the estuary to the right side of the X axis, which is the outer part of the estuary and nearest to the sea: BO, RO, TBLM, OR, ORTB, LA, TBLA, PL, PLTB, BN, PD, NCTB, CA, FITB and ES.





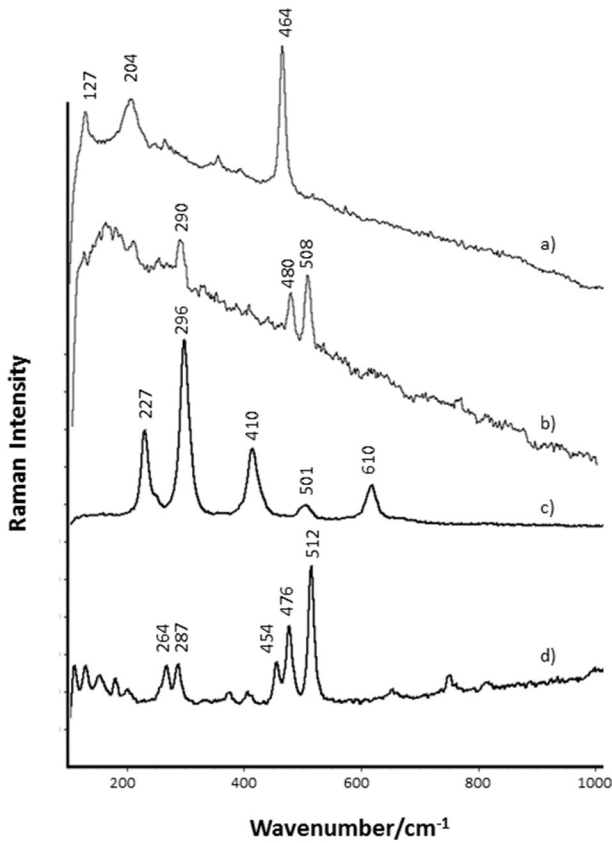


Fig. 4. Raman spectra (785 nm laser) of the quartz (a), albite (b), hematite (d) and amazonite (d) found in sediment samples from the Tubarão River.

elements. In contrast, the NWACs calculated with 21 metal concentrations of the sediment samples shown that the highest values were obtained in the Oratorio River and in the mouth of the Tubarão estuary.

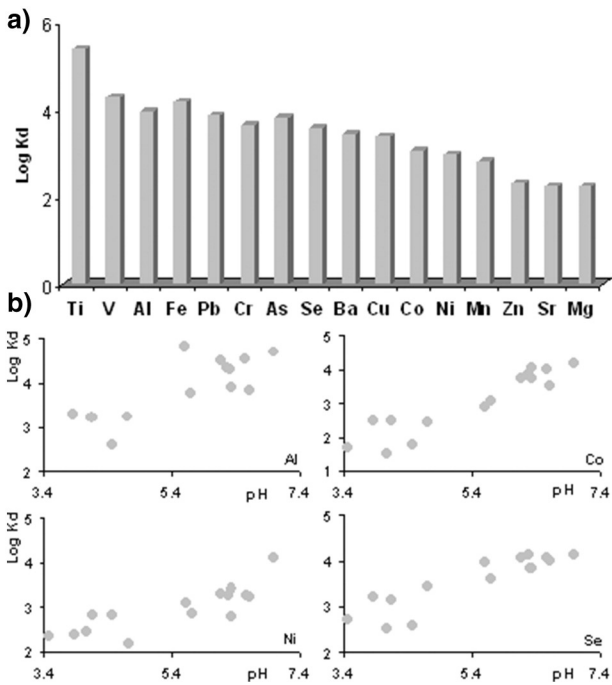


Fig. 5. a) Average values of partition coefficients between sediment and water (Kd) calculated for the studied elements, and b) Log Kd versus pH relationships for Al, Co, Ni, and Se in Tubarão Estuary.

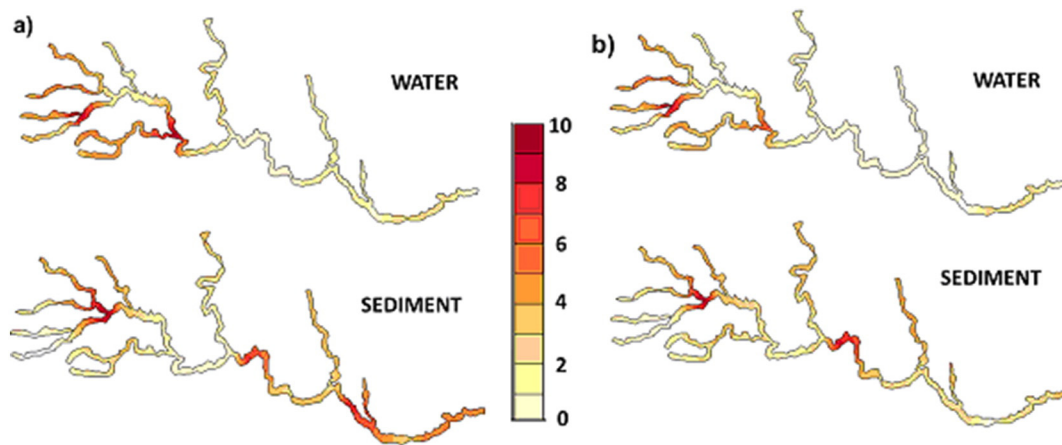
The opposite behaviour showed by the water and sediment calculated NWACs could be explained as a consequence of the previous day's strong rainfalls, affecting to the transport of suspended sediments, surroundings soil particles and mining waste leaching by water to downstream sampling sites, finally being deposited in its bed sediments, thus increasing the NWAC of the downstream sediment samples. Trying to confirm this hypothesis new NWAC values were calculated taking into account HEs typical leached from the Santa Catarina mining wastes, such as Al, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, and Pb (Silva et al., 2013). In the case of water samples, with the new calculated NWAC values (Fig. 6b), the upstream area is the site of major concern regarding the elements with mining wastes origin, and in sediment, the NWAC values were higher in a punctual site of confluence of tributaries (Oratorio, Rocinha, and Bonito) and in the middle of the Tubarão estuary. These results confirmed that other metal sources, such as the same Tubarão River upstream sediments, Tubarão and Capivari City's direct urban discharges, thermoelectric plant emissions, and farming and livestock of the surrounding area could also affect the Tubarão River metallic contamination.

3.6. Chemometric analysis

An environmental dataset may be difficult to interpret, the interrelation between their variables can be difficult to identify and visualize. Principal component analysis (PCA) is a multivariate statistical technique capable of discerning patterns in large environmental datasets. PCA transforms a two dimension multivariate data array into a new data set, so that some of the new variables (principal components, PCs) are linear combinations of the original variables and can explain most of the variability of the original data (Jolliffe, 2002). The first component represents the maximum variation of the data set and corresponds to the direction explaining the maximum variance; the second PC corresponds to the direction orthogonal to the first PC, explaining the maximum variance not explained by the first PC, and so on.

PCA was carried out in the case of the sediments data matrix. Variables (Ag, Cd, Hg, and W) with values below of the detection limits were removed from the dataset. The data set (15 sampling sites × 20 variables) was centred and scaled before carrying out the PCA analysis. The model with three components, explaining more than the 71% of the variance (PC1: 41%; PC2: 18%; PC3: 16%) was chosen to explain the variability of data. OR sampling site showed extreme PC1 values and the scores and loadings (PC1–PC2) without the mentioned sample can be seen in Fig. 7a. Sediments from the estuarine channel and near of the mouth are on the left side of the scores plot and are related to Al, Ba, Co, Cu, Mg, Se, Sr, V, and Zn. As it has been mentioned, some sources of these elements are the coal mining, urban, farming activities, and the thermoelectric plant (Gobeil et al., 2005; Horowitz et al., 2012). Sediments from sampling sites near the Braco do Norte River (BN and PD) are located in the positive side of PC1 and PC2, and are characterized by Mn, Sn, Ni, and Cr. Finally, with negative values of PC2 were sediments of the sampling sites near the coal mining areas, and basically characterized by Fe, Sb, As, Mo, and Pb.

To identify possible changes in the sediment concentration of the estuary by strong storms, the results of this study were compared with a previous study in the same area during dry season in 2012 (Silva et al., 2013). PCA was realized with a new sediment dataset including the results of 2012 sampling to our data matrix. The data set (26 sampling sites × 18 variables) was centred and scaled before carrying out the PCA analysis. The model with the three first principal components (37%, 14%, and 12% of explained variance, respectively) was selected. Fig. 7b shows the distribution of the scores and loadings, which reveals the existence of two different groups of sediment samples with specific pollution profiles and date of sampling. The first one includes all the sediments collected at 2012 (positive PC1 values) with higher concentrations of Al, As, Fe, Mo, Pb, and Sn, and the second group of sediments collected in the present study with higher concentrations of Ba, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Sr, Se, Ti, V, and Zn. This result showed significant



**Fig. 6.** Colour based on the visualization of the Normalized-and-Weighted-Average Concentration (NWAC) values: a) calculated with studied elements concentrations of water and sediment samples and b) calculated with Al, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, and Pb concentration of water and sediment samples from Tubarão estuary. NWAC values are classified as follows:  $0 < \text{NWAC} < 2$ : very low concern,  $2 < \text{NWAC} < 4$  low concern,  $4 < \text{NWAC} < 6$  medium concern,  $6 < \text{NWAC} < 8$  high concern, and  $8 < \text{NWAC} < 10$  very high concern.

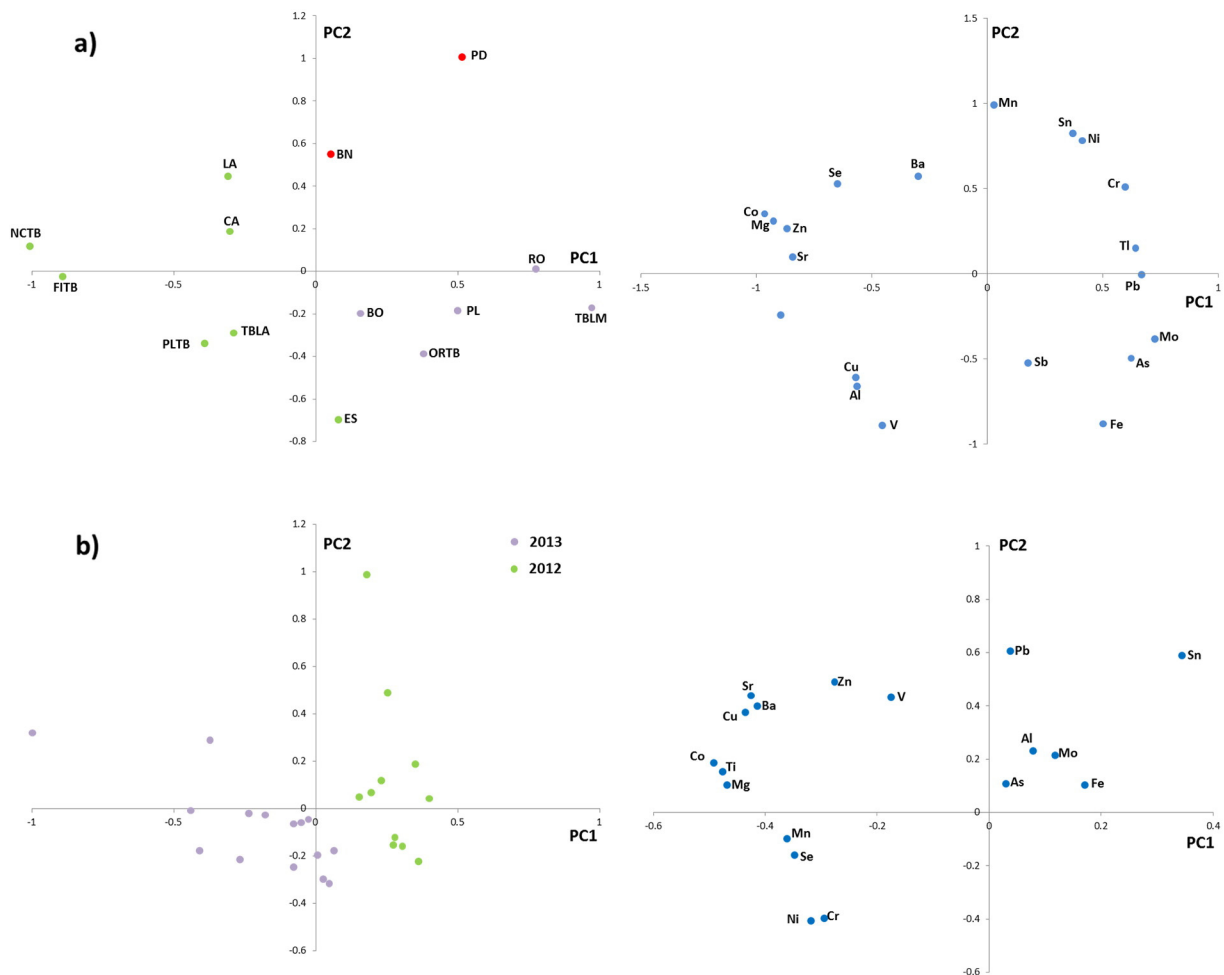
changes in metal and metalloid concentrations of the sediments at Tubarão estuary after a strong storm event.

#### 4. Conclusions

In general, the highest water metal concentrations were identified upstream, especially at two estuarine tributaries, the Rocinha and

Palmeira rivers, both localised in coal mining areas. The mine water after a storm often contains high level of HES and could have negative effects on estuarine water quality. On the contrary, the highest sediment metal concentrations were identified downstream and in the middle side of the estuary.

The spatial variations in metal abundance could be attributed to: i) anthropogenic inputs such as mining, industrial/domestic discharges,



**Fig. 7.** Scores and loadings plots (PC1–PC2) obtained after PCA of: a) sediment dataset of 2013 (the colours correspond to the situation of each sampling sites; green: estuarine channel, red: Braco do Norte River and blue: tributaries near coal mines), and b) sediment samples of two samplings: 2012 (green) vs 2013 (blue) in the Tubarão estuary. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

etc., ii) a difference in hydrodynamic conditions regulated by freshwater flow after the storms, and iii) a dispersal of sediments into the estuary after the strong storms.

The mobility of the HEs and metalloids express as partitioning coefficients ( $K_d$ ) decrease in the order:  $Ti > V > Fe > Al > Pb > As > Cr > Se > Ba > Cu > Co > Ni > Mn > Zn > Sr > Mg > Cr > Se > Ba > Cu > Co > Ni > Mn > Zn > Sr > Mg$ . These results suggest that dissolved HEs with lower  $K_d$  could be mobilized during storm flow.  $K_d$  was as a function of water pH for Al, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, and Se.

Comparing sediment metal concentrations of the present study with a previous study in the same area after dry season, higher values were found for Ba, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Sr, Se, Ti, V, and Zn and lower for Al, As, Fe, Mo, Pb, and Sn.

In summary, runoff after rainfall events can give rise to serious metal pollution problems in a polluted estuary.

## Acknowledgments

This work has been financially supported by the Basque Government through the Consolidated Research Group Project 2013–2018 (ref. IT-742-13). A. Rodríguez-Iruretagoiena is grateful to the UPV/EHU for his pre-doctoral fellowships. Special thanks to Jim Hower (from University of Kentucky Center for Applied Energy Research) for assistance with English.

## References

- Anderson, P.R., Christensen, T.H., 1988. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. *J. Soil Sci.* 39, 15–22.
- Balachandran, K.K., Raj, C.M.L., Nair, M., Joseph, T., Sheeba, P., Venugopal, P., 2005. Heavy metal accumulation in a flow restricted, tropical estuary. *Est. Coast. Shelf Sci.* 65, 361–370.
- Birch, G., Taylor, S., 1999. Source of heavy metals in sediments of the Port Jackson estuary, Australia. *Sci. Total Environ.* 227, 123–138.
- Castro, K., Perez-Alonso, M., Rodriguez-Laso, M.D., Fernandez, L.A., Madariaga, J.M., 2005. On-line FT-Raman and dispersive Raman spectra database of artists' materials (e-VISART database). *Anal. Bioanal. Chem.* 382, 248–258.
- Eggleton, J., Thomas, K.V., 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environ. Int.* 30 (7), 973–980.
- Gobeil, C., Rondeau, B., Beaudin, L., 2005. Contribution of municipal effluents to metal fluxes in the St. Lawrence River. *Environ. Sci. Technol.* 39 (2), 456–464.
- Gredilla, A., Fdez-Ortiz de Vallejuelo, S., de Diego, A., Arana, G., Madariaga, J.M., 2014. A new index to sort estuarine sediments according to their contaminant content. *Ecol. Indic.* 45, 364–370.
- Guillén, J., Bourrin, F., Palanques, A., Durrieu de Madron, X., Puig, P., Buscail, R., 2006. Sediment dynamics during wet and dry storm events on the Têt inner shelf (SW Gulf of Lions). *Marin. Geol.* 234, 129–142.
- Harland, C.E., 1994. *Ion Exchange: Theory and Practice*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Henrique, T., Oliveira, L., Stein, P., Barni, C., Samuel, L., Yoshie, F., Para, V., Silva, L., Feijo, C., Francisco, N., Margarete, M., Cristina, H., Ciro, A., 2013. Water quality assessment of the Tubarao River through chemical analysis and biomarkers in the Neotropical fish *Geophagus brasiliensis*. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*
- Horowitz, A.J., Stephens, V.C., Elrick, K.A., Smith, J.J., 2012. Concentrations and annual fluxes of sediment-associated chemical constituents from conterminous US coastal rivers using bed sediment data. *Hydrol. Process.* 26 (7), 1090–1114.
- Jolliffe, I.T., 2002. *Principal Component Analysis*, second ed. Springer, New York.
- Kagey, B.T., Wixson, B.G., 1983. Health implications of coal development. *Appl. Environ. Geochem.* 463–480.
- Kucuksezgin, F., Uluturhan, E., Batki, H., 2008. Distribution of heavy metals in water, particulate matter and sediments of Gediz River (Eastern Aegean). *Environ. Monit. Assess.* 141 (1–3), 213–225.
- Lafuente, B., Downs, R.T., Yang, H., Stone, N., 2015. The power of databases: the RRUFF project. In: Armbruster, T., Danisi, R.M. (Eds.), *Highlights in Mineralogical Crystallography*, pp. 1–30 Berlin.
- National Institute of Meteorology, 2015. <http://www.inmet.gov.br/portal/> (last accessed September 2015).
- Possamai, F.P., Avila, S., Parisotto, E.B., Moratelli, A.M., Inacio, D.B., Garlet, T.R., Dal-Pizzol, F., Wilhelm, D., 2010. Antioxidant intervention compensates oxidative stress in blood of subjects exposed to emissions from a coal electric-power plant in South Brazil. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 30 (2), 175–180.
- Prefeitura de Lauro Muller, 2014. <http://www.lauromuller.sc.gov.br/> (last accessed September 2015).
- Sekine, Y., Sakajiri, K., Kikuchi, E., Matsukata, M., 2008. Release behaviour of trace elements from coal during high-temperature processing. *Powder Technol.* 180 (1–2), 210–215.
- SIECESC, 2008. Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina. <http://www.siecsc.com.br/> (last accessed September 2015).
- Silva, L.F.O., Fdez-Ortiz de Vallejuelo, S., Martinez-Arkarazo, I., Castro, K., Oliveira, M.L.S., Sampaio, C.H., de Brum, I.A.S., de Leao, F.B., Taffarel, S.R., Madariaga, J.M., 2013. Study of environmental pollution and mineralogical characterization of sediment rivers from Brazilian coal mining acid drainage. *Sci. Total Environ.* 447, 169–178.
- Silva, G.S., Filipak Neto, F., Silva de Assis, H.C., Bastos, W.R., Oliveira Ribeiro, C.A., 2012. Potential risks of natural mercury levels to wild predator fish in an Amazon reservoir. *Environ. Monit. Assess.* 184 (8), 4815–4827.
- Silva, L.F.O., Querol, X., da Boit, K.M., Fdez-Ortiz de Vallejuelo, S., Madariaga, J.M., 2011. Brazilian coal mining residues and sulphide oxidation by Fenton's reaction: an accelerated weathering procedure to evaluate possible environmental impact. *J. Hazard. Mater.* 186 (1), 516–525.
- Sparks, D.L., 2005. Toxic metals in the environment: the role of surfaces. *Elements* 1 (4), 193–197.
- Towler, P.H., Smith, J.D., 2000. Studies of the influence of graded storm layers on  $^{210}\text{Pb}$  and heavy metals profiles in great barrier reef sediments. *Environ. Sci. Technol.* 34 (14), 2947–2951.
- Windom, H., Smith, R., Rawlinson, C., Hungspreugs, M., Dharmvanij, S., Wattayakorn, G., 1988. Trace metal transport in a tropical estuary. *Mar. Chem.* 24 (3–4), 293–305.
- Zheng, G., Kuno, A., Mahdi, T.A., Evans, D.J., Miyahara, M., Takahashi, Y., Matsuo, M., Shimizu, H., 2007. Iron speciation and mineral characterization of contaminated sediments by coal mining drainage in Neath Canal, South Wales, United Kingdom. *Geochem. J.* 41 (6), 463–474.
- Zimmer, M.A., Lautz, L.K., 2014. Temporal and spatial response of hyporheic zone geochemistry to a storm event. *Hydrol. Process.* 28 (4), 2324–2337.

---

# CAPÍTULO III

---

Considerações Finais

---

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os impactos ambientais causados por ações antrópicas na bacia do rio Tubarão e complexo lagunar, principalmente pela mineração de carvão, usinas termoelétricas, suinocultura e zonas urbanizadas, vem aumentando exponencialmente ao longo dos anos.

Durante as últimas décadas, a Região Sul do Estado de Santa Catarina vem sendo afetadas por inúmeras atividades e, dentre elas podem destacar algumas: o desenvolvimento da mineração; as atividades agropecuárias impactantes; a ocupação e o uso indevidos do solo; como também o comprometimento dos recursos naturais; que fogem ao controle dos órgãos responsáveis que não possuem recursos e nem qualificação suficiente para atuar na área, visto a quantidade de poluição ainda está sendo gerada na fonte (minas abandonadas, suinoculturas, usinas termoelétricas, centros urbanos, dentre outros)

Á área que compreende o rio Tubarão já foi tema de vários artigos, mas nem um deles conseguiu analisar o efeito de uma precipitação intensa na distribuição de contaminantes na bacia hidrográfica.

O trabalho de campo evidenciou que os sedimentos apresentam elevados níveis de concentração de elementos potencialmente perigosos. Levando em consideração a média de valores de cada variável analisada, tem-se entre as maiores concentrações: Ferro (Fe)  $8.650 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ; Manganês (Mg)  $6.670 \mu\text{g.kg}^{-1}$  e Alumínio (Al)  $1.560 \mu\text{g.kg}^{-1}$ , além de outros elementos considerados perigosos, que foram abordados nessa dissertação.

De acordo com a pesquisa científica na região, as maiores concentrações de metais na água encontram-se a montante da bacia hidrográfica do rio Tubarão (maior elevação) por conta da alta concentração de atividades minerais ligadas ao carvão, presentes na área. O estudo indica que há o transporte dos elementos perigosos, revelando alta concentração de metais na porção de jusante da bacia no seu estuário e no meio do estuário, por consequência da lixiviação dos sedimentos.

A variação espacial, na concentração de metais, pode ser atribuída a vários fatores, dentre eles podemos citar: A atividade antrópica nas proximidades dos corpos hídricos (mineração e lançamentos de efluentes domésticos e industriais), diferença das condições hidrológicas da bacia, associada a ascendência do fluxo de água após

uma descarga pluviométrica intensa e maior dispersão de sedimentos devido a tempestade tropical.

Comparando os resultados adquiridos nesse estudo, com os obtidos em 2012, por Silva et al. (2013), no que diz respeito a concentração de metais presentes nos sedimentos, esse estudo demonstrou que foram encontradas maiores concentrações de Ba, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Sr, Se, Ti, V e Zn. Opostamente, valores menores para Al, As, Fe, Mo, Pb, e Sn foram obtidos.

Conclui-se, então, que os resultados desse estudo mostraram uma significativa mudança na concentração de metais e metaloides nos sedimentos na bacia do rio Tubarão e complexo lagunar, depois de uma precipitação acima da média mensal pois esse tipo de evento pode elevar os problemas relacionados a dispersão de sedimentos perigosos em uma bacia poluída, pois de forma geral, estes sedimentos caracterizam-se pela presença de elevadas concentrações de As, Fe, Ag, Co, Mo, Ni, Se, Cu e Pb, derivados da oxidação dos sulfetos.

## REFERÊNCIAS

ABMC –Associação Brasileira de Carvão Mineral. Sobre o carvão. 2011. Disponível em:<[http://www.carvaomineral.com.br/interna\\_conteudo.php?i\\_subarea=6&i\\_area=4](http://www.carvaomineral.com.br/interna_conteudo.php?i_subarea=6&i_area=4)> 2011. Acesso em outubro de 2016.

BALACHANDRAN, K.K. et al. Heavy metal accumulation in a flow restricted, tropical estuary. **Est. Coast. Shelf Sci**, [online], v. 65, p. 361–370, 2005.

COMITÊ DE GERENCIAMENTO BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DO PEIXE. Região Hidrográfica. 2017. Disponível em:< <http://www.aguas.sc.gov.br/a-bacia-rio-do-peixe/regiao-hidrografica-rio-do-peixe>>. Acesso em Fevereiro de 2017.

COMITÊ DE GERENCIAMENTO BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO TUBARÃO E COMPLEXO LAGUNAR. Livro da Bacia Hidrográfica do Rio Tubarão e Complexo Lagunar.2008. Disponível em:< [http://http://www.amurel.org.br/uploads/1522/arquivos/405989\\_Livro\\_da\\_Bacia\\_Hidrografica\\_do\\_Rio\\_Tubarao\\_e\\_Complexo\\_Lagunar.pdf](http://http://www.amurel.org.br/uploads/1522/arquivos/405989_Livro_da_Bacia_Hidrografica_do_Rio_Tubarao_e_Complexo_Lagunar.pdf)>AcessoemFevereiro de 2017.

CRAVOTTA, C. A. Dissolved metals and associated constituents in abandoned coalmine discharges, Pennsylvania, U.S.A. Part 1: Constituent quantities and correlations. **App Geochem**, [online], v. 23, p. 166–202, 2008.

CROCK, J. G., ARBOGAST, B. F., & LAMOTHE, P. J. Laboratory methods for the analysis of environmental samples. **Economic Geology**, [online], v.6, p. 265–287, 1999.

EGGLETON, J., THOMAS, K.V. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. **Environmental International**, [online], v. 30, n. 7, p. 973–980, 2004.

ESPINOSA, H. R. M. Impactos e conflitos na gestão de recursos hídricos do sul de Santa Catarina, Brasil. Disponível em:<<http://www.aguabolivia.org/situacion>



aguaX/IIIEncAguas/contenido/trabajos\_azul/TC-049.htm>. Acesso em: 12 fevereiro 2017.

GOVERNO DE SANTA CATARINA. Economia de Santa Catarina é rica e diversificada. Disponível em: <<http://www.sc.gov.br/index.php/conhecasc/economia>> 2011. Acesso em Outubro de 2016.

GREDILLA, A. et al. A new index to sort estuarine sediments according to their contaminant content. **Ecological Indicators**, [online], v. 45, p. 364-370, 2014.

GUILLEN, J. et al. Sediment dynamics during wet and dry storm events on the Tet inner shelf (SW Gulf of Lions). **Marine Geology**, [online], v. 234, p. 129–142, 2006.

HENRIQUE, T. et al. A. Water quality assessment of the Tubarao River through chemical analysis and biomarkers in the Neotropical fish *Geophagus brasiliensis*. **Environmental Science And Pollution Research**, [online], v. 21, p. 9145-9160, 2013.

**Instituto Nacional de Meteorologia - INMET**, 2015. Disponível em:<<http://www.inmet.gov.br/portal//>>, Acesso em junho de 2016.

JOLLIFFE, I. T. Principal componente analysis and fator analysis. **Principal componente analysis**, [online], p. 150-166, 2002.

KAGEY, B.T., WIXSON, B.G. Health implications of coal development. **Appl. Environ. Geochem**, [online],p. 463–480, 1983.

LUNARDI, G. M. **A bacia hidrográfica do rio Tubarão e complexo lagunar: educação ambiental e sustentabilidade sob a ótica de alunos e professores do ensino médio**. Diss. Dissertação (Mestrado em ciências ambientais) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2005.

MOROS, J. et al. Use of reflectance infrared spectroscopy for monitoring the metal content of the estuarine sediments of the Nerbioi-Ibaizabal River (Metropolitan

Bilbao, BayofBiscay, Basque Country). **Environmental Science & technology**, [online], v. 43, n. 24, p. 9314-9320, 2009.

NASCIMENTO, F. M. F. et al. Impactos Ambientais nos Recursos Hídricos da Exploração de Carvão em Santa Catarina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MINA A CÉU ABERTO, 1.; CONGRESSO BRASILEIRO DE MINA SUBTERRÂNEA, 2., 2002, Belo Horizonte. **Anais...**, Belo Horizonte, 2002. Disponível em: <[http://rigeo.cprm.gov.br/xmlui/handle/doc/906? show=full](http://rigeo.cprm.gov.br/xmlui/handle/doc/906?show=full)>, Acesso em julho de 2016.

NAVARRO, M.S. **Implantação de Rotina, e seu Refinamento, para a Determinação de Elementos Terras Raras em Materiais Geológicos por ICPOES e ICP-MS. Aplicação ao Caso dos Granitóides de Piedade-Ibiúna (SP) e Cunhaporanga (PR)**. Dissertação de Mestrado. Universidade De São Paulo - Instituto de Geociências. 131f. São Paulo, 2004.

OLIVEIRA, M. L. S. et al. Chemical composition and minerals in pyrite ash of an abandoned sulphuric acid production plant. **Sci Total Environ**, [online], v. 430, p. 34–47, 2012b.

OLIVEIRA, M. L. S. et al. Mineralogy and leaching characteristics of beneficiated coal products from Santa Catarina, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, [online], v. 94, p. 314-325, 2012a.

PAVEI, P. T. Caracterização e estudo do comportamento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em ecossistemas aquáticos contaminados pelas atividades mineração de carvão. Dissertação de Mestrado. Universidade Do Extremo Sul Catarinense - Programa De Pós-Graduação Em Ciências Ambientais. Santa Catarina, 2007.

PREFEITURA DE LAURO MULLER, 2014. Disponível em: <<http://www.lauromuller.sc.gov.br/>>, Acesso em julho de 2016.

QUEROL, X. et al. Environmental characterization of burnt coal gangue banksat Yangquan, Shanxi Province. China. **International Journal of Coal Geology**, [online], v.75, p. 93–104, 2008.

QUISPE, D. et al. Changes in mobility of hazardous elements during coal combustion in Santa Catarina power plant (Brazil). **Fuel**, [online], v. 94, p. 495-503. 2012.

RIBEIRO, J. et al. Identification of nanominerals and nanoparticles in burning coal waste piles from Portugal. **Science of the Total Environment**, [online], v. 408, p. 6032-6041, 2010.

SANTA CATARINA. Secretaria do Estado de Meio Ambiente. **Bacias hidrográficas de Santa Catarina: diagnóstico geral**. Florianópolis: SDM, p. 25, 1997.

SCHMIDT, T. S.; SOUCEK, D. J.; CHERRY, D. S. Integrative assessment of benthic macroinvertebrate community impairment from metal-contaminated waters in tributaries of the upper Powell River, Virginia, USA. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [online], v. 21, n. 10, p. 2233-2241, 2002.

SEKINE, Y. et al. Release behavior of trace elements from coal during high-temperature processing. **Powder Technology**, [online], v. 180, n. 1, p. 210-215, 2008.

SIECESC - **Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina**, 2008. Disponível em: <<http://www.siecesc.com.br/>>, Acesso em julho de 2016.

SILVA, L. F. O et al. Coal cleaning residues and Fe-mineral simplifications. **Environmental monitoring and assessment**, [online], v. 172, n. 1, p. 367-378, 2011.

SILVA, L. F. O. et al. Brazilian coalmining residues and sulphide oxidation by Fenton's reaction: an accelerated weathering procedure to evaluate possible environmental impact. **J Hazard Mater**, [online], v. 186, p. 516–525. 2011a.

SILVA, L. F. O. et al. Leaching of potential hazardous elements of coal cleaning rejects. **Environ Monit Assess**, [online], v. 175, p. 109-126, 2011c.

SILVA, L. F. O. et al. Study of environmental pollution and mineralogical characterization of sediment rivers from Brazilian coal mining acid rainage. **Science of the total environment**, [online], v. 447, p. 169-178, 2013.

SILVA, L. F. O.; WOLLENSCHLAGER, M.; OLIVEIRA, M. L. S. A preliminary study of coal mining drainage and environmental health in the Santa Catarina region, Brazil. **Environmental geochemistry and health**, [online], v. 33, n. 1, p. 55-65, 2011.

SIMMONS, J. A., LAWRENCE, E. R., JONES, T. G. Treated and untreated acid mine drainage effects on stream periphyton biomass, leaf decomposition, and macroinvertebrate diversity. **Journal of Freshwater Ecology**, [online], v. 20, n. 3, p. 413-424, 2005.

SPARKS, D. L. Toxic metals in the environment: the role of surfaces. **Elements**, [online], v. 1, n. 4, p. 193-197, 2005.

TOWLER, P. H., SMITH, J. D. Studies of the influence of graded storm layers on <sup>210</sup>Pb and heavy metals profiles in Great Barrier Reef sediments. **Environmental science & technology**, [online], v. 34, n. 14, p. 2947-2951, 2000.

VETTORETTE, A. **História de Tubarão**: das origens ao século XX. Tubarão: Prefeitura Municipal de Tubarão, p. 195-216, 1992.

WINDOM, H. et al. Trace metal transport in a tropical estuary. **Marine Chemistry**, [online], v. 24, p. 293-305, 1988.

ZHENG, G. et al. Iron speciation and mineral characterization of contaminated sediments by coal mining drainage in Neath Canal, South Wales, United Kingdom. **Geochemistry**, [online], v. 41, p. 463-47, 2007.

ZIMMER, M. A., LAUTZ, L.K. Temporal and spatial response of hyporheic zone geochemistry to a storm event. **Hydrological Processes**, [online], v. 28, n. 4, p. 2324–2337, 2014.

## APÊNDICE A - Publicações geradas durante a realização da Dissertação

### Periódicos

1. DUTTA, M. et al. Environmental assessment and nano-mineralogical characterization of coal, overburden and sediment from Indian coal mining acid drainage. **Geoscience Frontiers**, [online], v. 1, p. 1-13, 2017.
2. RODRIGUEZ-IRURETAGOIANA, A. et al. The mobilization of hazardous elements after a tropical storm event in a polluted estuary. **Science of the Total Environment**, [online], v. 565, p. 721-729, 2016.
3. HOOD, M. M. et al. Influence of Coal-Fired Power Plant Emissions Regulations and Consequent Engineering Controls and Coal-Supply Modifications on Fly Ash Chemistry and Petrology: Examples from Kentucky Power Plants. **Coal Combustion and Gasification Products**, [online], v. 8, p. 8-18, 2016.

### Eventos Científicos

1. MEDEIROS, D. et al. Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry and High-Resolution Transmission Electron Microscopy/ Energy Dispersive Spectroscopy: A Study of the Distribution of Hazardous Elements in Coal Ashes. In: International Pittsburgh Coal Conference (PCC, Cape Town. Thirty-Third Annual International Pittsburgh Coal Conference, 2016.
2. MEDEIROS, D. et al. Hazardous Particles from Coal Fires from Santa Catarina, South Brazil. In: International Pittsburgh Coal Conference (PCC), Cape Town. Thirty-Third Annual International Pittsburgh Coal Conference, 2016.
3. WAANDERS, F. et al. Environmental Pollution and Nano-Mineralogical Characterization of Coal, Overburden and Sediment from Assam (India) Coal Mining Acid Drainage. In: International Pittsburgh Coal Conference (PCC), Cape Town. Thirty-Third Annual International Pittsburgh Coal Conference, 2016.
4. MEDEIROS, D. et al. Coal Cleaning Rejects and Sulphide Oxidation by Fenton's Reaction. In: International Pittsburgh Coal Conference (PCC), Cape Town. Thirty-Third Annual International Pittsburgh Coal Conference, 2016.

5. MEDEIROS, D. et al. Geochemical Mobility of Potential Hazardous Elements of Coal Cleaning Rejects. In: International Pittsburgh Coal Conference (PCC), Cape Town. Thirty-Third Annual International Pittsburgh Coal Conference, 2016
6. MEDEIROS, D. et al. Occurrence of the Hazardous Elements in Agricultural Soils Surrounding a Coal Power Plant Complex From Santa Catarina (Brazil). In: International Pittsburgh Coal Conference (PCC), Cape Town. Thirty-Third Annual International Pittsburgh Coal Conference, 2016.
7. MEDEIROS, D. et al. Coal Cleaning Residues and Fe-Ultrafine Particles and Fe-Minerals Consequences. In: International Pittsburgh Coal Conference (PCC), Cape Town. Thirty-Third Annual International Pittsburgh Coal Conference, 2016.
8. MEDEIROS, D. et al. Zinc Occurrence in Coal Power Plant Burning Combinations of Coal and Tires. In: International Pittsburgh Coal Conference (PCC), Cape Town. Thirty-Third Annual International Pittsburgh Coal Conference, 2016.
9. MEDEIROS, D. et al. Orbitrap Analysis of Fullerene on Surface Soils and River Sediments from Santa Catarina (Brazil) Coal Area. In: International Pittsburgh Coal Conference (PCC), Cape Town. Thirty-Third Annual International Pittsburgh Coal Conference, 2016.