

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**  
**Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel**  
**Programa de Pós-Graduação em Manejo e Conservação do Solo e da Água**



**Mestrado**

**Elementos potencialmente poluidores em solo construído de mineração de  
carvão sob o cultivo de gramíneas perenes aos 8,6 e 20 anos**

**Bruna Lemons Brisolara**

**Pelotas, 2024**

**Bruna Lemons Brisolara**

**Elementos potencialmente poluidores em solo construído de mineração de  
carvão sob o cultivo de gramíneas perenes aos 8,6 e 20 anos**

Dissertação apresentada ao Programa de PósGraduação em Manejo e Conservação do Solo e da Água da Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

**Orientador: Dr. Luiz Fernando Spinelli Pinto**

**Coorientadoras: Dra. Jakeline Rosa de Oliveira**

**Dra. Lizete Stumpf**

**Pelotas, 2024**

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas  
Catalogação da Publicação

B859e Brisolara, Bruna Lemons

Elementos potencialmente poluidores em solo construído de mineração de carvão sob o cultivo de gramíneas perenes aos 8,6 e 20 anos [recurso eletrônico] / Bruna Lemons Brisolara ; Luiz Fernando Spinelli Pinto, orientador ; Jakeline Rosa de Oliveira, Lizete Stumpf, coorientadoras. – Pelotas, 2024.  
90 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Manejo e Conservação do Solo e da Água, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, 2024.

1. *Hemarthria altissima*. 2. *Cynodon dactylon*. 3. *Urochloa brizantha*. 4. Avaliação da poluição. 5. Metais pesados. I. Pinto, Luiz Fernando Spinelli, orient. II. Oliveira, Jakeline Rosa de, coorient. III. Stumpf, Lizete, coorient. IV. Título.

CDD 631.6

Bruna Lemons Brisolara

Elementos potencialmente poluidores em solo construído de mineração de carvão  
sob o cultivo de gramíneas perenes aos 8,6 e 20 anos

Dissertação de mestrado aprovada, como requisito parcial, para obtenção do título de Mestre em Ciências, Programa de Pós-Graduação em Manejo e Conservação do Solo e da Água, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 20 de dezembro, de 2024

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Fernando Spinelli Pinto (Orientador)

Doutor em Ciência do Solo pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof Dr. Pablo Miguel

Doutor em Ciência do Solo pela Universidade Federal de Santa Maria

Prof. Dr. Maurizio Silveira Quadro

Doutor em Ciência do Solo pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## Resumo

BRISOLARA, Bruna Lemons. **Elementos potencialmente poluidores em solo construído de mineração de carvão sob o cultivo de gramíneas perenes aos 8,6 e 20 anos.** Orientador: Luiz Fernando Spinelli Pinto. 2024. 90 f. Dissertação (Mestrado em Manejo e Conservação do Solo e da Água) – Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2024.

A mineração de carvão causa impactos ambientais consideráveis, incluindo a degradação do solo e a contaminação por elementos potencialmente tóxicos (EPTs). Este estudo investigou a dinâmica desses elementos em solos construídos de uma área minerada em Candiota, RS, cultivados com gramíneas perenes há 8,6 e 20 anos. Amostras de solo foram coletadas nas camadas de 0-0,10 m e 0,10-0,20 m, e os EPTs foram extraídos utilizando os métodos Mehlich-1, DTPA e USEPA 3050B. Além disso, foram analisados os teores de EPTs nos tecidos das gramíneas *Hemarthria altissima*, *Cynodon dactylon* e *Urochloa brizantha*. Os resultados indicaram que os teores de EPTs que excederam os valores de referência foram os de Cu, V, Ba e Cr. Para o Mn, que não possui valores de referência, observou-se que os métodos Mehlich-1 e DTPA extraíram mais do que o USEPA 3050B, sugerindo uma maior disponibilidade do elemento para as plantas. Os valores calculados para o fator de contaminação (FC) e o índice de carga poluente (ICP) indicaram uma poluição moderada nos solos estudados. Entre as gramíneas avaliadas, *Urochloa brizantha* apresentou os menores teores de EPTs no solo, destacando-se por seu potencial em reduzir a mobilidade desses elementos em áreas mineradas. Nos tecidos das plantas, não foram detectados teores de Zn e V, e, com exceção do Ba, não se observaram diferenças significativas nos teores de EPTs absorvidos entre as espécies vegetais. Esses resultados evidenciam que tanto a idade da restauração quanto a escolha das espécies vegetais têm um impacto substancial na dinâmica dos EPTs em solos construídos contribuindo para o desenvolvimento de estratégias mais eficazes e sustentáveis para a recuperação ambiental de áreas mineradas.

**Palavras-chave:** *Hemarthria altissima*, *Cynodon dactylon*, *Urochloa brizantha*, avaliação da poluição, metais pesados.

## Abstract

BRISOLARA, Bruna Lemons. **Potentially Polluting Elements in Reclaimed Mining Soils Cultivated with Perennial Grasses After 8.6 and 20 Years.** Advisor: Luiz Fernando Spinelli Pinto. 2024. 90 f. Dissertation (Master's Degree in Soil and Water Management and Conservation) – Eliseu Maciel Faculty of Agronomy, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2024.

Coal mining causes significant environmental impacts, including soil degradation and contamination by potentially toxic elements (PTEs). This study investigated the dynamics of these elements in constructed soils from a mined area in Candiota, RS, cultivated with perennial grasses for 8.6 and 20 years. Soil samples were collected from the 0–0.10 m and 0.10–0.20 m layers, and PTEs were extracted using the Mehlich-1, DTPA, and USEPA 3050B methods. Additionally, PTE contents were analyzed in the tissues of the grasses *Hemarthria altissima*, *Cynodon dactylon*, and *Urochloa brizantha*. The results indicated that Cu, V, Ba, and Cr levels exceeded the reference values. For Mn, which lacks reference values, the Mehlich-1 and DTPA methods extracted higher amounts than USEPA 3050B, suggesting greater availability of this element to plants. The calculated contamination factor (CF) and pollutant load index (PLI) values indicated moderate pollution in the studied soils. Among the evaluated grasses, *Urochloa brizantha* exhibited the lowest PTE levels in the soil, highlighting its potential for reducing the mobility of these elements in mined areas. No Zn or V was detected in plant tissues, and except for Ba, no significant differences were observed in the absorbed PTE levels among species. These results demonstrate that both restoration age and plant species selection substantially impact PTE dynamics in constructed soils, contributing to the development of more effective and sustainable strategies for the environmental recovery of mined areas.

**Keywords:** *Hemarthria altissima*, *Cynodon dactylon*, *Urochloa brizantha*, pollution assessment, heavy metals.

## LISTA DE SIGLAS

- **ABNT** - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- **CETESB** - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
- **CRM** - Companhia Riograndense de Mineração
- **DTPA** - Dietilenotriaminopentaacetato
- **EPA** - Environmental Protection Agency
- **EPTs** - Elementos Potencialmente Tóxicos
- **FAEM** - Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel
- **FEPAM** - Fundação Estadual de Proteção Ambiental
- **ICP** - Índice de Carga Poluente
- **ICP OES** - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
- **LOD** - Limite de Detecção
- **LOQ** - Limite de Quantificação
- **MIP OES** - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas
- **NPK** - Fósforo, Nitrogênio e Potássio
- **PNRS** - Política Nacional de Resíduos Sólidos
- **PRAD** - Plano de Recuperação de Áreas Degradadas
- **UFPEL** - Universidade Federal de Pelotas
- **USEPA** - United States Environmental Protection Agency
- **VRQ** - Valor de Referência de Qualidade

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1</b> - Solo construído em 2003 na Mina de carvão de Candiota.....                                              | 28 |
| <b>Figura 2</b> - Camada de Topsoil e de estéril (Overburden) que constituem o solo construído da área experimental ..... | 29 |
| <b>Figura 3</b> – Croqui da área experimental em 2003 .....                                                               | 30 |
| <b>Figura 4</b> - Teores de Zn extraídos pelo método USEPA 3050B .....                                                    | 41 |
| <b>Figura 5</b> - Teores de V extraídos pelo método USEPA 3050B .....                                                     | 46 |
| <b>Figura 6</b> - Teores de Ba extraídos pelo método USEPA 3050B .....                                                    | 50 |
| <b>Figura 7</b> - Teores de Cu extraídos pelo método USEPA 3050B.....                                                     | 55 |
| <b>Figura 8</b> - Teores de Ni extraídos pelo método Mehlich-1.....                                                       | 60 |
| <b>Figura 9</b> - Teores de Ni extraídos pelo método DTPA.....                                                            | 61 |
| <b>Figura 10</b> - Teores de Cr extraídos pelo método USEPA 3050B.....                                                    | 64 |
| <b>Figura 11</b> - Teores de Fe extraídos pelo método USEPA 3050B .....                                                   | 68 |
| <b>Figura 12</b> - Teores de Mn extraídos pelo método USEPA 3050B .....                                                   | 71 |
| <b>Figura 13</b> - Teores de Mn extraídos pelo método Mehlich-1 .....                                                     | 73 |
| <b>Figura 14</b> - Teores de Mn extraídos pelo método DTPA .....                                                          | 75 |
| <b>Figura 15</b> - Teores de Al extraídos pelo método USEPA 3050B .....                                                   | 77 |



## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1</b> - Valores médios de pH em água, COT e CTC na camada de 0.00-0.10 e 0.10-0.20 m de um minesoil sob revegetação com gramíneas perenes .....                                                                             | 29 |
| <b>Tabela 2</b> - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) dos elementos potencialmente tóxicos (EPTs).....                                                                                                                 | 33 |
| <b>Tabela 3</b> - Faixas de Interpretação do Fator de Contaminação (FC).....                                                                                                                                                          | 35 |
| <b>Tabela 4</b> - Faixas de Interpretação do Índice de Carga Poluente (ICP).....                                                                                                                                                      | 35 |
| <b>Tabela 5</b> - Elementos potencialmente tóxicos (ETP) extraídos de minesoil sob revegetação da <i>Hemarthria altissima</i> .....                                                                                                   | 36 |
| <b>Tabela 6</b> - Elementos potencialmente tóxicos (ETP) extraídos de minesoil sob revegetação da <i>Cynodon dactylon</i> .....                                                                                                       | 37 |
| <b>Tabela 7</b> - Elementos potencialmente tóxicos (ETP) extraídos de minesoil sob revegetação da <i>Urochloa brizantha</i> .....                                                                                                     | 38 |
| <b>Tabela 8</b> - Interpretação dos teores de Zn no solo .....                                                                                                                                                                        | 40 |
| <b>Tabela 9</b> - Fator de Contaminação para Zn .....                                                                                                                                                                                 | 44 |
| <b>Tabela 10</b> - Fator de Contaminação para Zn .....                                                                                                                                                                                | 48 |
| <b>Tabela 11</b> - Fator de Contaminação Ba .....                                                                                                                                                                                     | 53 |
| <b>Tabela 12</b> - Interpretação dos teores de Cu no solo .....                                                                                                                                                                       | 57 |
| <b>Tabela 13</b> - Fator de Contaminação Cu.....                                                                                                                                                                                      | 58 |
| <b>Tabela 14</b> - Fator de Contaminação para Cr.....                                                                                                                                                                                 | 66 |
| <b>Tabela 15</b> - Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs) em tecidos vegetais das gramíneas <i>Hemarthria altissima</i> , <i>Cynodon dactylon</i> e <i>Urochloa brizantha</i> aos 20 anos, extraído através método USEPA 3050B ..... | 86 |
| <b>Tabela 16</b> - Valores de Referência de Qualidade dos solos do Estado do Rio Grande do Sul .....                                                                                                                                  | 87 |
| <b>Tabela 17</b> - Valor orientador de Ba no solo .....                                                                                                                                                                               | 88 |
| <b>Tabela 18</b> - Elementos químicos potencialmente disponíveis na mina de carvão de Candiota-RS.....                                                                                                                                | 89 |
| <b>Tabela 19</b> - Elementos químicos potencialmente disponíveis em fragmentos de carvão da mina de Candiota-RS .....                                                                                                                 | 90 |

## Sumário

|                                                                          |           |
|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1 Introdução .....</b>                                                | <b>12</b> |
| 2 Revisão de literatura .....                                            | 14        |
| 2.1 Carvão .....                                                         | 14        |
| 2.2 Fontes de contaminação associadas ao uso do carvão .....             | 16        |
| 2.3 Dinâmica de elementos potencialmente poluidores no solo .....        | 19        |
| 2.4 Métodos de extração de metais .....                                  | 22        |
| 2.5 Legislação de poluentes no solo .....                                | 26        |
| <b>3 Material e Métodos.....</b>                                         | <b>27</b> |
| 3.1 Caracterização da área do estudo .....                               | 27        |
| 3.2 Delineamento experimental e tratamentos .....                        | 29        |
| 3.3 Amostragem de solo e análises .....                                  | 30        |
| 3.4 Preparo das soluções extratoras .....                                | 31        |
| 3.5 Procedimentos de preparo.....                                        | 32        |
| 3.6 Decomposição ácida de tecidos vegetais pelo método USEPA 3050B ..... | 33        |
| 3.7 Análise estatística dos dados .....                                  | 33        |
| 3.8 Elementos analisados e referências .....                             | 34        |
| 3.9 Índices de avaliação ambiental .....                                 | 34        |
| <b>4 Resultados e discussão .....</b>                                    | <b>35</b> |
| 4.1 Zinco .....                                                          | 39        |
| 4.2 Vanádio.....                                                         | 44        |

|                                         |           |
|-----------------------------------------|-----------|
| 4.3 Bário .....                         | 48        |
| 4.4 Cobre .....                         | 53        |
| 4.5 Níquel .....                        | 58        |
| 4.6 Cromo .....                         | 62        |
| 4.7 Ferro .....                         | 66        |
| 4.8 Manganês .....                      | 69        |
| 4.9 Alumínio .....                      | 76        |
| 4.10 Índice de carga poluente.....      | 78        |
| <b>5 Conclusões.....</b>                | <b>79</b> |
| <b>Referências bibliográficas .....</b> | <b>80</b> |
| <b>Anexos.....</b>                      | <b>85</b> |
| Anexo A .....                           | 86        |
| Anexo B .....                           | 87        |
| Anexo C .....                           | 88        |
| Anexo D .....                           | 89        |
| Anexo E .....                           | 90        |

## 1 Introdução

O solo é um componente essencial de um sistema dinâmico, interagindo de forma complexa e contínua com outros elementos fundamentais, como a atmosfera, a hidrosfera e a biosfera, para manter o equilíbrio necessário à sustentação da vida (Zhou e Gu, 2024). Ele desempenha um papel crucial regulando processos vitais, como o ciclo de nutrientes, a infiltração e a retenção de água, além de servir como habitat para uma vasta diversidade de organismos (Lal, 2015; Zhou e Gu, 2024). No entanto, as atividades humanas têm provocado alterações significativas nos processos naturais do solo, resultando em sua degradação e comprometendo sua capacidade de sustentar ecossistemas e serviços ambientais essenciais (Lal, 2015; Zhou e Gu, 2024).

A mineração de carvão no município de Candiota, realizada a céu aberto, envolve a remoção da vegetação e dos horizontes A, B e/ou C do solo original para permitir a extração do carvão (Stumpf, 2015). Após a extração, o solo é construído com estéreis, que são depositados no fundo da cava, nivelados e recobertos pela camada de topsoil (horizontes A e/ou B) previamente retirada (Stumpf, 2015). Durante esse processo, Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs) são trazidos à superfície, alterando as condições geoquímicas e facilitando seu transporte e redistribuição (Abliz *et al.*, 2023).

Segundo Thalassinós *et al.* (2023), os EPT incluem metais e metalóides que, em concentrações elevadas, se tornam tóxicos, podendo se acumular no solo e nas águas, gerando impactos ambientais negativos e riscos à saúde humana. Metais como ferro, zinco e cobre, que são micronutrientes essenciais para plantas e animais, mas tornam-se tóxicos quando suas concentrações ultrapassam os limites toleráveis, podendo se acumular tanto nos organismos quanto no ambiente (Thalassinós *et al.*, 2023). Essa transição de micronutrientes essenciais para poluentes ocorre devido a fatores como superexposição, mudanças nas condições ambientais (como o pH do solo) e interferência nos processos biológicos naturais (Thalassinós *et al.*, 2023).

A exposição de minerais sulfetados, como a pirita, a condições oxidantes, envolvendo ar e água, gera a formação de Drenagem Ácida de Mina (DAM). Esse processo resulta na acentuada redução do pH do solo devido à formação de ácido sulfúrico, o que favorece a solubilização de minerais e a liberação de elementos com potencial poluente (Bi *et al.*, 2022; Dutta *et al.*, 2017).

Os solos construídos em áreas de mineração de carvão apresentam uma capacidade de resiliência reduzida devido à compactação, perda de matéria orgânica e alteração na estrutura do solo (Stumpf, 2015). Esses fatores dificultam o desenvolvimento das raízes e comprometem a recuperação dos atributos físicos e químicos essenciais para o funcionamento do solo como um sistema produtivo e ecológico (Stumpf, 2015). Além disso, a ausência de vegetação e a interrupção dos processos biológicos naturais agravam a acumulação de EPTs, pois a vegetação e a matéria orgânica, que normalmente ajudariam a imobilizar esses poluentes, são escassas ou inexistem (Thalassinios *et al.*, 2023).

Nesse contexto, o uso de plantas de cobertura é fundamental para a recuperação de áreas degradadas, pois contribui para a redução da erosão, o aumento da matéria orgânica e a melhoria da ciclagem de nutrientes (Stumpf, 2015). De acordo com Stumpf (2015), as gramíneas perenes são especialmente eficazes em solos construídos após a mineração, pois ajudam a melhorar a estrutura do solo, reduzindo a compactação, aumentando a retenção de água e matéria orgânica e estabilizando o solo.

A hipótese central deste estudo é que o cultivo de gramíneas perenes em solos construídos, ao longo do tempo, promove alterações nas propriedades químicas do solo, influenciando a biodisponibilidade de EPTs e contribuindo para sua estabilização no sistema. Presume-se que a idade da restauração está diretamente associada à redução da biodisponibilidade de EPTs, em função do acúmulo de matéria orgânica e das melhorias na estrutura do solo proporcionadas pelas gramíneas.

O objetivo principal deste estudo é avaliar a dinâmica de EPTs em solos construídos de áreas de mineração de carvão sob cultivo de gramíneas perenes em dois estágios de restauração (8,6 e 20 anos). Para isso, são propostos os seguintes objetivos específicos: (1) Determinar as concentrações de EPTs nas camadas de 0,00-0,10 m e 0,10-0,20 m do solo em diferentes períodos de restauração; e (2) Analisar a biodisponibilidade de EPTs no solo utilizando métodos de extração química (Mehlich-1, DTPA e USEPA 3050B).

## 2 Revisão de literatura

### 2.1 Carvão

O carvão é uma das fontes de energia mais antigas e complexas utilizadas pela humanidade. Sua complexidade é refletida em sua composição heterogênea, devido a várias características intrínsecas e fatores que influenciam sua formação, composição e comportamento. O carvão, produto final do processo de carbonização, é uma rocha sedimentar, encontrada em abundância no mundo e que possui uma alta eficiência energética. No entanto, é a fonte de energia que mais polui (Caneppele, 2023).

A formação do carvão é um processo geológico que ocorre ao longo de milhões de anos e envolve a transformação gradual de matéria orgânica em um combustível fóssil rico em carbono (Schweinfurth; Orem e Finkelman, 2003). Além do carbono, a matéria orgânica do carvão também contém quantidades menores de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre (Schweinfurth; Orem e Finkelman, 2003).

Na fase biogênica do processo de formação do carvão, ocorre a incorporação inicial de elementos durante a formação da turfa (Ward, 2016). Durante essa fase, elementos são introduzidos no sistema de carvão através da atividade biológica e processos de deposição de sedimentos (Schweinfurth, 2003; Ward, 2016). Os elementos podem ser associados com a matéria orgânica, ocorrendo como parte da estrutura das plantas que formam a turfa, ou serem incorporados a partir da água circundante e sedimentos (Orem e Finkelman, 2003).

A deposição de turfa ocorre em ambientes pantanosos variados, influenciados por fatores como hidrologia, vegetação, clima e topografia, que impactam na composição e qualidade do carvão formado (Dai *et al.*, 2020). Os principais ambientes de deposição de turfa incluem pântanos ombrotróficos e minerotróficos (Dai *et al.*, 2020).

Pântanos ombrotróficos dependem exclusivamente da precipitação para a entrada de água e nutrientes, resultando em baixos níveis de minerais e matéria orgânica, formando assim carvões com baixo teor de cinzas e enxofre (Orem e Finkelman, 2003; Dai *et al.*, 2020). Em contrapartida, pântanos minerotróficos recebem água de fontes externas, como rios ou águas subterrâneas, que trazem minerais e nutrientes, resultando em carvões com maiores teores de cinzas e enxofre devido ao influxo adicional de minerais (Dai *et al.*, 2020).

Devido às condições favoráveis de saturação de água e baixa ou nenhuma oxigenação, a turfa acumula-se nessas zonas úmidas, retardando a decomposição da matéria orgânica. Trata-se de uma camada pouco consolidada de matéria vegetal e mineral (Schweinfurth, 2003). A turfa é caracterizada por uma alta proporção de celulose, hemicelulose e lignina, provenientes de plantas e restos vegetais (Schweinfurth; Orem e Finkelman, 2003). Com o passar do tempo, no período de formação diagênica, a turfa é soterrada sob sedimentos inorgânicos, e a pressão e o calor resultantes desse soterramento causam a compactação e a transformação química da matéria orgânica (Schweinfurth, 2003).

No decorrer desse processo de transformação, denominado de carbonização, a turfa sofre uma série de mudanças físicas e químicas (Schweinfurth; Orem e Finkelman, 2003). A pressão dos sedimentos sobrepostos e o calor do interior da Terra ou de fontes vulcânicas próximas fazem com que a turfa perca água e voláteis, concentrando o carbono e formando diferentes tipos de carvão, como lignito, carvão betuminoso e antracito (Schweinfurth, 2003).

Nesta etapa ocorre mudanças na composição química estrutural da turfa com a decomposição microbiana de biopolímeros vegetais, como lignocelulose e outros componentes estruturais das plantas e a coalificação inicial transformando a turfa em lignito (Schweinfurth; Orem e Finkelman, 2003). Fungos e bactérias desempenham um papel crucial na degradação destes compostos, resultando na formação de compostos orgânicos mais simples e liberando gases como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ) (Orem e Finkelman, 2003).

Posteriormente, na etapa epigênica da formação do carvão, ocorrem modificações significativas na composição mineral devido à introdução e alteração de matéria mineral, caracterizadas pela movimentação de fluidos através da camada de carvão (Ward, 2016; Dai *et al.*, 2020; Dai *et al.* 2021). Esses fluidos, oriundos de soluções hidrotermais, levam à precipitação e redistribuição de minerais como pirita, calcita e diversas argilas na matriz do carvão (Ward, 2016). Além disso, fatores externos como variações de temperatura e migração de fluidos promovem mudanças químicas e físicas, resultando na remobilização e concentração de minerais existentes, o que altera o perfil geoquímico do carvão (Orem e Finkelman, 2003; Ward, 2016; Dai *et al.*, 2020, 2021).

Associados à diagênese térmica, esses processos aumentam a complexidade mineralógica e afetam a qualidade e a utilização industrial do carvão (Ward, 2016).

Assim, a fase epigênica, ocorrendo após a formação inicial da turfa e sua transformação em carvão sob condições elevadas de pressão e temperatura, é crucial para definir as características finais do carvão, influenciando diretamente sua qualidade e utilidade industrial (Schweinfurth, 2003; Ward, 2016).

Durante a formação do carvão vários elementos com potencial poluidor são inseridos através de vários mecanismos. Na fase biogênica, eles são absorvidos pelas plantas e na turfa (Orem e Finkelman, 2003). Na fase diagênica, minerais como pirita e arsenopirita se formam e acumulam (Ward, 2016). Na fase epigênica, fluidos hidrotermais podem introduzir ou alterar minerais, aumentando a complexidade mineral (Schweinfurth, 2003; Orem e Finkelman, 2003; Ward, 2016). Além disso, o carvão pode ser contaminado por elementos externos, como sedimentos poluídos.

Desta forma, o carvão apresenta um grande potencial de poluição. Seu uso acarreta uma série de impactos significativos ao meio ambiente e à saúde humana, desde a extração até a queima, passando pelo transporte, processamento e armazenamento. As emissões de poluentes durante essas etapas contribuem para problemas como a acidificação do solo e da água, além da poluição atmosférica.

## **2.2 Fontes de contaminação associadas ao uso do carvão**

O carvão é um componente fundamental da economia global, abastecendo setores industriais e energéticos que impulsionam o crescimento econômico. No entanto, a mineração e o uso intensivo deste recurso acarretam sérias consequências ambientais. A sua composição química desempenha um papel crucial em sua natureza poluente, amplificando os impactos negativos sobre o meio ambiente.

O carvão é provavelmente o material natural (geológico) mais complexo, é composto por uma mistura variada de elementos orgânicos e inorgânicos, desde minerais cristalinos até minerais amorfos e complexos organo-minerais (Dai *et al.*, 2020). Além de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, ele contém metais pesados e elementos radioativos, como mercúrio, arsênio, cádmio, chumbo e selênio (Flues, 2008; Jovanovski e Makreski, 2023). Durante a mineração, o manuseio e a combustão do carvão, diversos elementos e compostos presentes em sua estrutura são liberados no ambiente.

No Brasil, a mineração a céu aberto é amplamente adotada em função da predominância de depósitos relativamente superficiais, o que facilita a exploração e reduz os custos operacionais em comparação com a mineração subterrânea



(MINERAÇÃO SUSTENTÁVEL, 2024). No Rio Grande do Sul, o município de Candiota, que abriga a maior jazida de carvão mineral do país, com reservas estimadas em cerca de 1 bilhão de toneladas, representando uma porção significativa das reservas nacionais (CRM, 2024).

Esse carvão é utilizado, sobretudo, para geração de energia elétrica em usinas termelétricas locais, devido ao alto teor de cinzas e sua classificação como carvão sub-betuminoso (CRM, 2024; Stumpf, 2011, 2015). O material contém inorgânicos como argilas e pirita, que, ao serem combustos, geram enxofre e aumentam o teor de cinzas (Stumpf, 2011).

A extração dos depósitos de carvão da mina de Candiota, sob concessão da companhia Riograndense de mineração (CRM), consiste na remoção dos horizontes A, B e/ou C, remoção de rochas com o uso de escavadeiras de alta capacidade (draglines) para a remoção dos bancos de carvão das camadas de solo (Stumpf, 2015). Posteriormente, na cava exaurida, o material estéril (overburden) (mistura de rochas e carvão não aproveitável) são depositados e aplainados por tratores durante a recomposição topográfica da área (Stumpf, 2015). Por fim, é aplicado a camada de “terra vegetal” (topsoil), ou seja, que é o horizonte A e/ou B, resultando em um “solo construído” (Stumpf, 2015), classificado com Technosol pela WRB (2022).

Durante o processo de reconstrução topográfica, ocorre a mistura de materiais da coluna geológica na camada de estéril, e a mistura do horizonte A com o horizonte B e mesmo o uso direto desse para compor o topsoil, o que resulta na perda de carbono devido a diluição desse no topsoil e consequentemente no deslocamento da matéria orgânica dos horizontes do solo que deveriam permanecer na superfície (Stumpf, 2011). Com a ocorrência do processo de erosão do topsoil são expostos minerais sulfetados, especialmente a pirita ( $\text{FeS}_2$ ), presentes no carvão e nos materiais de cobertura (overburden), ao ar e à água. A exposição desses resulta na Drenagem Ácida de Mina (DAM), que é gerada através da formação de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ou ferro dissolvido ( $\text{Fe}^{2+}$ ) (Bi *et al.*, 2022; Dutta *et al.*, 2017).

A atividade metabólica de bactérias acidofílicas, como *Thiobacillus ferrooxidans*, catalisa a oxidação da pirita, resultando em uma maior produção de ácido (Bi *et al.*, 2022; Dutta *et al.*, 2017). Este processo reduz drasticamente o pH do solo, levando à solubilização de minerais e à liberação de elementos potencialmente poluentes (Bi *et al.*, 2022; Dutta *et al.*, 2017). A lixiviação subsequente mobiliza metais pesados e outros contaminantes, que se infiltram no solo (Bi *et al.*, 2022; Dutta *et al.*,

2017). Esta lixiviação resulta na perda de nutrientes essenciais, alterações nas propriedades químicas e físicas do solo, diminuição da sua fertilidade e redução de sua capacidade de suporte prejudicando a sucessão ecológica do solo (Bi *et al.*, 2022; Dutta *et al.*, 2017).

O carvão extraído das minas de Candiota é utilizado para geração de energia da usina termelétrica Presidente Médici localizada próximo às minas da CRM. As primeiras unidades da usina termelétrica Presidente Médici foram inauguradas em 1974, ao final de 1986 a usina já contava com 4 unidades (CGTEE, 2024). Atualmente apenas a Usina Termelétrica Candiota III (Fase C) está operando em distância relativamente curta da mineração (CGTEE, 2024).

O transporte de carvão na mina de Candiota é realizado por caminhões basculantes (ou caçambas) (BBC News Brasil, 2024). Durante o percurso, a movimentação do caminhão e a influência do vento resultam na dispersão de poeira superficial do carvão e partículas PM 2.5 (partículas de poeira muito finas) no ar (Trilling, 2017; Zhang *et al.*, 2018).

Diferente das emissões de poluentes que se dispersam amplamente na atmosfera durante a queima em usinas, as partículas de PM2.5 tendem a permanecer próximas ao nível do solo, impactando diretamente as áreas ao redor dos locais de transporte e armazenamento de carvão (Trilling, 2017). De acordo com Trilling (2017), a concentração dessas partículas é "altamente localizada", resultando em impactos mais intensos nas áreas próximas aos pontos de transporte e armazenamento de carvão.

A utilização do carvão como material combustível nas usinas termelétricas resulta na geração de energia e na produção de resíduos, incluindo cinzas pesadas e leves (Flues *et al.*, 2008). Esses resíduos tendem a concentrar elementos inorgânicos, metais e radionuclídeos (Flues *et al.*, 2008; Habib *et al.* 2018). As cinzas pesadas são depositadas na base dos fornos, enquanto as cinzas leves, ou volantes, são carregadas pela chaminé e são liberadas na atmosfera e na biosfera durante a combustão do carvão, sendo dispersas por grandes distâncias devido aos processos de convecção atmosférica, e se depositam na superfície do solo (Habib *et al.*, 2018).

Flues *et al.* (2008), verificou o incremento dos elementos As, Cd, Mo, Pb e Zn no solo a uma distância de 1 km da usina termelétrica de Figueira (Paraná) na direção transversal de predominância dos ventos (Flues *et al.* 2008). Dentre os elementos, o As apresentou uma concentração acima do valor de intervenção estabelecido pela

CETESB (Flues *et al.* 2008). Nas cinzas volantes dispersas pela usina termelétrica a carvão Barapukuria (BTP) mostraram-se significativamente enriquecidas com radionuclídeos em comparação ao solo natural (Habib *et al.*, 2018). As concentrações de radionuclídeos (U-238, Ra-226, Th-232 e K-40) nas cinzas volantes eram dramaticamente mais altas do que no carvão de alimentação e no solo ao redor da usina, apresentando riscos potenciais de contaminação a longo prazo (Habib *et al.*, 2018).

Mesmo após a recuperação do solo minerado para extração de carvão, a sucessão ecológica permanece comprometida devido às diversas fontes de contaminação associadas ao carvão (Dias, 2024). Grandes depósitos desse mineral nas proximidades aumentam a vulnerabilidade das áreas em regeneração à bioacumulação de metais pesados e outros poluentes. Como também, o processo de Drenagem Ácida de Mina (DAM), a dispersão de partículas durante o transporte e manuseio do carvão e as cinzas volantes das operações termelétricas contribuem para uma contaminação persistente e impactam negativamente a recuperação ambiental do solo.

### **2.3 Dinâmica de elementos potencialmente poluidores no solo**

Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs) incluem metais e metalóides que, embora sejam necessários em pequenas quantidades para o desenvolvimento de plantas e organismos, tornam-se prejudiciais em concentrações elevadas. Esses elementos, como cádmio, chumbo, mercúrio, níquel e cobre, podem se acumular no solo e nas águas, gerando toxicidade para o meio ambiente e riscos à saúde humana (Thalassinos *et al.* 2023).

Certos metais, como ferro, zinco e cobre são micronutrientes necessários para plantas e animais em quantidades muito pequenas (Thalassinos *et al.* 2023). Eles desempenham papéis cruciais em várias funções biológicas, como a formação de enzimas e proteínas, a fotossíntese e a respiração celular (Thalassinos *et al.* 2023). No entanto, quando a concentração desses elementos excede os limites toleráveis, eles podem se acumular nos organismos e no ambiente, tornando-se tóxicos (Thalassinos *et al.* 2023). A transição de micronutrientes essenciais para poluentes ocorre devido a fatores como a superexposição de minerais sulfetados causando mudanças nas condições ambientais (como pH do solo) e interferência em processos biológicos normais (Thalassinos *et al.* 2023).

A mineração de carvão é uma atividade industrial que frequentemente resulta na liberação de EPTs no ambiente. Em áreas onde a mineração é cessada, como em cavas exauridas, ocorre um processo natural de sucessão ecológica, onde o ecossistema tenta se regenerar. Este processo pode ser gravemente impactado pela presença de EPTs (Li *et al.*, 2023; Mishra e Lal, 2024).

Durante a mineração de carvão, grandes quantidades de EPTs são trazidas à superfície a partir de depósitos subterrâneos (Abliz *et al.* 2023). Esses elementos podem ser mobilizados pela exposição ao oxigênio e à água, resultando em sua dispersão no solo (Mishra e Lal, 2024). A mineração a céu aberto, expõe grandes áreas de solo e promove a oxidação de minerais, liberando metais pesados no ambiente (Abliz *et al.* 2023).

Em solos construídos, subproduto da mineração de carvão, a acumulação de EPTs pode ser exacerbada pela falta de vegetação e de processos biológicos normais que normalmente mitigariam a dispersão desses elementos (Mishra e Lal, 2024). A estrutura do solo nesses locais pode ser compactada e pobre em matéria orgânica, o que reduz a capacidade do solo de imobilizar esses poluentes e aumenta sua mobilidade e bioacessibilidade (Thalassinos *et al.* 2023).

A presença de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) em áreas de sucessão ecológica após a exaustão de minas de carvão pode alterar significativamente a estrutura e a função do solo, comprometendo sua capacidade de se regenerar (Mishra e Lal, 2024). A compactação do solo é uma das consequências mais notáveis, já que os EPTs afetam as plantas no seu papel de agregação do solo, diminuindo sua capacidade de retenção de água e ar, o que o torna mais suscetível à compactação (Mishra e Lal, 2024).

Além disso, os EPTs podem competir com nutrientes essenciais, como cálcio e magnésio, reduzindo sua disponibilidade para as plantas e, assim, alterando a fertilidade do solo (Thalassinos *et al.*, 2023; Mishra e Lal, 2024). Essa competição não só prejudica o crescimento das plantas, mas também contribui para a toxicidade do solo, que é exacerbada pela presença de metais pesados, tóxicos para muitos organismos do solo, incluindo bactérias, fungos e minhocas (Thalassinos *et al.*, 2023; Mishra e Lal, 2024). Esses organismos são cruciais para a decomposição da matéria orgânica e a manutenção da estrutura do solo; portanto, sua ausência ou diminuição pode levar a um solo ainda mais degradado e menos capaz de sustentar a vida vegetal

e a biodiversidade associada (Guangyuan *et al.*, 2021; Thalassinós *et al.*, 2023; Mishra e Lal, 2024).

A dinâmica dos EPTs em solos construídos, especialmente em áreas de mineração de carvão, é influenciada por diversos fatores que determinam sua mobilidade, disponibilidade e impacto ambiental. O comportamento desses elementos no solo é complexo, sendo controlado por uma interação de condições físico-químicas e biológicas.

A influência do pH do solo na solubilidade e mobilidade dos EPTs é um fator determinante na dinâmica desses contaminantes em ambientes de mineração de carvão. Solos com pH baixo, ou seja, ácidos, tendem a aumentar a solubilidade de metais pesados como cádmio (Cd) e chumbo (Pb), facilitando sua mobilidade e absorção por plantas e micro-organismos (Mishra e Lal, 2024).

Por outro lado, em solos alcalinos (pH alto), o aumento do pH favorece a estabilidade dos compostos metálicos, diminuindo sua mobilidade e potencial de contaminação (Mishra e Lal, 2024). Os compostos metálicos sequestram os elementos potencialmente tóxicos da solução do solo, tornando-os menos disponíveis para absorção pelas raízes das plantas (Guangyuan *et al.* 2021; Thalassinós *et al.* 2023).

A estabilização do pH em níveis alcalinos contribui para diminuir a lixiviação desses metais, promovendo sua precipitação limitando sua movimentação e, assim, mitigando o risco de contaminação das águas subterrâneas (Guangyuan *et al.* 2021; Thalassinós *et al.* 2023; Mishra e Lal, 2024). Estudos indicam que o pH pode ser influenciado por processos de oxidação e redução, que são comuns em ambientes de mineração de carvão, onde a oxidação de minerais sulfurosos, como a pirita, pode resultar em acidificação do solo (Guangyuan *et al.* 2021; Mishra e Lal, 2024).

A condutividade elétrica (CE) do solo é outro fator significativo. A CE reflete a concentração de íons solúveis no solo, o que pode indicar a presença de EPTs (Mishra e Lal, 2024). Solos com alta CE, que indicam uma alta concentração de sais dissolvidos, facilitam a mobilidade desses elementos, aumentando o risco de contaminação das águas subterrâneas (Guangyuan *et al.* 2021). A CE e o pH do solo estão inter-relacionados, sendo que ambos os fatores juntos determinam a capacidade do solo de reter ou liberar EPTs, afetando a saúde das plantas e dos organismos do solo (Guangyuan *et al.* 2021).

A matéria orgânica presente no solo também desempenha um papel importante na dinâmica dos EPTs. Ela pode se ligar a esses elementos, formando complexos que inicialmente reduzem sua mobilidade (Thalassinos *et al.* 2023). Contudo, a decomposição da matéria orgânica pode liberar os EPTs, aumentando sua disponibilidade para absorção (Thalassinos *et al.* 2023).

A capacidade de troca catiônica (CTC) do solo reflete a habilidade do solo em reter e trocar íons positivos (cátions), permite que solos com alta CTC retenham mais EPTs, limitando sua mobilidade (Thalassinos *et al.* 2023). No entanto, essa retenção também significa que esses elementos estão potencialmente disponíveis para serem absorvidos por plantas quando trocados na solução do solo (Thalassinos *et al.* 2023).

Além disso, a atividade microbiana no solo pode alterar a forma química dos EPTs através de processos de oxidação-redução, afetando sua mobilidade e toxicidade (Thalassinos *et al.* 2023). Micro-organismos podem transformar metais pesados em formas menos tóxicas ou mais móveis, influenciando sua distribuição no solo (Thalassinos *et al.* 2023).

Processos físicos como erosão e sedimentação também afetam a dinâmica dos EPTs. A erosão pode dispersar partículas de solo contaminadas, enquanto a sedimentação pode enterrar esses contaminantes, potencialmente isolando-os temporariamente, mas também criando novas áreas de contaminação (Teixeira *et al.*, 2017). A presença de plantas e suas raízes pode mitigar esses efeitos, pois as raízes podem absorver EPTs, removendo-os do solo, ou exsudar compostos que alteram a mobilidade desses elementos (Thalassinos *et al.* 2023).

A presença de EPTs, combinada com características físicas e químicas desfavoráveis em solos artificialmente reconstruídos após a mineração de carvão, dificulta a recuperação ecológica natural e o restabelecimento do ecossistema original. Torna-se necessária, portanto, a adoção de técnicas de manejo que promovam características mais favoráveis ao solo.

## **2.4 Métodos de extração de metais**

Os extratores químicos são soluções utilizadas na análise de solos para avaliar a fertilidade do solo, a disponibilidade de nutrientes e o monitoramento ambiental. Essas soluções reagem com o solo, extraíndo nutrientes e elementos presentes, permitindo a quantificação de teores de nutrientes disponíveis para as plantas e a

identificação de potenciais riscos ambientais relacionados à presença de elementos como metais pesados (Mantovani, *et al.* 2004).

O Mehlich-1 é um extrator utilizado para avaliar a disponibilidade de nutrientes no solo, composto por uma mistura de ácidos fortes em baixas concentrações, incluindo ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a  $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) a  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , com um pH variando entre 2 e 3 (Mehlich, 1953; UFSM, 2010). Esse extrator age principalmente por dissolução ácida parcial dos coloides inorgânicos do solo, incluindo minerais de argila e óxidos de ferro e alumínio (Santos *et al.*, 2015). Os ácidos presentes na solução promovem a liberação de nutrientes fortemente ligados a minerais e compostos do solo, como P e K, além de micronutrientes como Fe, Zn, Cu e Mn, todos extraídos em um único extrato (Raij *et al.*, 2001).

O Mehlich-1 também provoca um efeito secundário de troca iônica, no qual o íon hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) da solução pode substituir outros cátions adsorvidos nas superfícies das partículas de solo, como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , facilitando a liberação de outros nutrientes (Raij *et al.*, 2001; UFSM, 2010). Esse processo contribui para a liberação de nutrientes adicionais, tornando-os mais disponíveis para as plantas (Raij *et al.*, 2001; UFSM, 2010). O Mehlich-1 é eficaz para extrair nutrientes da fração lábil do solo, oferecendo uma avaliação prática da disponibilidade de nutrientes essenciais para o crescimento vegetal.

No entanto, o Mehlich-1 apresenta algumas limitações na avaliação da disponibilidade de micronutrientes, especialmente em solos com alto poder tampão, como os solos argilosos e altamente intemperizados (Raij *et al.* 2001; UFSM, 2010). A sua capacidade de extração diminui com o aumento dos teores de argila e do grau de intemperização do solo, devido à maior retenção de nutrientes pelos coloides do solo e à maior resistência à dissolução, o que ocorre principalmente em solos com elevados teores de óxidos de ferro e alumínio (UFSM, 2010; CQFS, 2016). Essa diminuição da capacidade de extração pode comprometer a precisão na avaliação da disponibilidade de elementos como Zn, Fe e Mn (UFSM, 2010; CQFS, 2016).

Além disso, o Mehlich-1 pode ser menos sensível a variações de pH no solo, especialmente quando o pH é alterado por práticas como a calagem, o que também impacta na disponibilidade desses micronutrientes (Raij *et al.*, 2001). Nesse contexto, outros extratores, como o DTPA, têm se mostrado mais eficazes, pois demonstram maior sensibilidade às características do solo relacionadas ao poder tampão,

oferecendo uma avaliação mais precisa da disponibilidade de micronutrientes (Oliveira *et al.*, 1999).

O extrator DTPA (ácido dietilenotriaminopentacético) também é utilizado para avaliar a disponibilidade de micronutrientes no solo, como Cu, Fe, Mn e Zn, devido à sua capacidade de formar complexos solúveis com esses metais. Desenvolvido por Lindsay e Norvell (1978), o método de extração baseia-se na complexação desses íons metálicos com o agente quelante DTPA, formando complexos que reduzem a atividade dos metais livres em solução.

Isso resulta na dessorção ou dissolução de íons metálicos da superfície do solo ou da fase sólida, reabastecendo a solução do solo e tornando os nutrientes mais disponíveis para as plantas (Abreu *et al.*, 1997; Embrapa, 2009). A quantidade de metais quelatados que se acumula na solução de DTPA depende da atividade dos íons metálicos na solução do solo (fator intensidade), da capacidade do solo de reabastecer esses íons (fator capacidade), da estabilidade do quelato e da competição do quelante com a matéria orgânica pelo íon (Raij *et al.* 2001).

Esse método tem se mostrado eficiente, principalmente em solos que apresentam pH 7,3, sendo eficaz para determinar a disponibilidade de micronutrientes em solos com diferentes características (Lindsay; Norvell, 1978). Segundo Abreu *et al.* (1997), seu uso foi expandido para a maioria dos solos onde deficiências de micronutrientes e pH do solo baixo são frequentes.

Em comparação com outros extratores, como o Mehlich-1, o DTPA tem se mostrado mais eficaz em situações onde a disponibilidade de zinco e cobre é alterada pela calagem (Raij *et al.*, 2001). Em solos que receberam adubação com óxidos de manganês, o DTPA também tem mostrado ser uma opção superior para a avaliação da disponibilidade de Mn (Abreu *et al.*, 1997). O extrator DTPA, além de ser mais sensível às variações de pH no solo, tem se destacado por sua eficiência na extração de metais pesados como cádmio, chumbo, cromo e níquel, sendo utilizado também para monitoramento ambiental (Soil and Plant Analysis Council, 1999).

Além dos extratores utilizados para avaliação da fertilidade do solo e da disponibilidade de micronutrientes, métodos de digestão ácida são amplamente empregados na determinação de elementos potencialmente tóxicos. O método 3050, desenvolvido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA), é um dos principais procedimentos utilizados para avaliar a presença de metais pesados



em solos e sedimentos contaminados por atividades antrópicas, incluindo rejeitos industriais e minerários (Raij *et al.*, 2001; Embrapa, 2009).

Esse método consiste na digestão da amostra com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), promovendo a oxidação da matéria orgânica e a liberação de metais ligados à fração de óxidos e outras frações minerais, com exceção da silicatada (Raij *et al.*, 2001; Embrapa, 2009; CQFS, 2016). Dessa forma, ele não fornece o teor total absoluto dos metais no solo, mas sim a fração considerada ambientalmente disponível, ou seja, aquela que pode ser mobilizada e representar risco de contaminação para os ecossistemas (Raij *et al.*, 2001; Embrapa, 2009; CQFS, 2016).

O método 3050 é amplamente utilizado no monitoramento ambiental de solos contaminados, principalmente em áreas impactadas pela mineração e por atividades industriais. O método 3050B permite a determinação dos elementos Al, As, Ba, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, Na, Pb, Se, Tl, V e Zn (Raij *et al.*, 2001; Embrapa, 2009). Além disso, esse método auxilia na definição de passivos ambientais e no suporte à legislação ambiental, sendo um dos procedimentos adotados para estabelecer valores de referência de qualidade para solos no Brasil, conforme regulamentado pelo CONAMA (Brasil, 2009; CQFS, 2016). Sua utilização também possibilita a comparação com valores de referência internacionais, o que contribui para a padronização das análises ambientais e para o desenvolvimento de estratégias de remediação de áreas contaminadas (Brasil, 2009; CQFS, 2016).

Diferentemente do método 3051, que utiliza digestão assistida por micro-ondas, o método 3050 realiza a digestão em placa de aquecimento sob refluxo, o que pode resultar em um tempo de extração mais longo e maior risco de perdas de elementos voláteis (Embrapa, 2009; CQFS, 2016). No entanto, ele continua sendo amplamente adotado devido à sua simplicidade operacional e ao menor custo, sendo viável para laboratórios de rotina que realizam o monitoramento ambiental de solos (Raij *et al.*, 2001).

A aplicação do método 3050 na avaliação de contaminação por metais pesados em solos minerados auxilia na identificação de áreas degradadas e na avaliação da eficácia de processos de recuperação ambiental, como a estabilização química de metais e a revegetação de áreas impactadas. Dessa forma, esse método desempenha um papel fundamental no diagnóstico ambiental de solos contaminados, permitindo a

definição de estratégias para mitigação de impactos ambientais e reabilitação de áreas degradadas (Raij *et al.*, 2001; CQFS, 2016).

A utilização conjunta dos métodos Mehlich-1, DTPA e 3050B na análise de solos antrópicos em áreas em recuperação permite uma avaliação abrangente da fertilidade e dos riscos ambientais. Enquanto o Mehlich-1 e o DTPA são fundamentais para determinar a disponibilidade de nutrientes essenciais para as plantas, o método 3050B é crucial para monitorar elementos potencialmente tóxicos e diagnosticar contaminações. Essa abordagem integrada possibilita um acompanhamento mais preciso da qualidade do solo, auxiliando na definição de estratégias eficazes para a recuperação e uso sustentável dessas áreas.

## **2.5 Legislação de poluentes no solo**

A legislação brasileira sobre poluentes no solo, especialmente no contexto da mineração de carvão, é estruturada por um conjunto de normas e resoluções que visam garantir a proteção do meio ambiente e da saúde pública. Essas normas estabelecem critérios claros para a qualidade do solo, gestão de resíduos e remediação de áreas contaminadas, reconhecendo a importância de prevenir e controlar a poluição causada por Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs).

A Resolução CONAMA nº 420/2009 é uma das principais regulamentações a respeito da qualidade do solo, abordando diretamente a presença de substâncias químicas, como os EPTs (Brasil, 2009). Ela define Valores de Referência de Qualidade (VRQ), Valores de Prevenção (VP) e Valores de Investigação (VI), que são parâmetros essenciais para identificar e gerenciar áreas contaminadas (Brasil, 2009). No caso da mineração de carvão, esses valores ajudam a determinar quando os níveis de EPTs no solo representam um risco significativo à saúde humana ou ao meio ambiente, orientando a necessidade de intervenções e remediação.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída pela Lei nº 12.305/2010 desempenha um papel fundamental na gestão dos resíduos gerados pela mineração de carvão, que frequentemente são fontes de EPTs (Brasil, 2010). Ela estabelece diretrizes para o manejo adequado e a disposição final dos resíduos sólidos, promovendo a reciclagem, reutilização e remediação de áreas degradadas (Brasil, 2010). Especificamente no contexto da mineração de carvão, a PNRS incentiva a adoção de práticas que minimizem a geração de resíduos tóxicos e a contaminação do solo (Brasil, 2010).

O Código de Mineração, estabelecido pelo Decreto-Lei nº 227/1967, regula a exploração mineral no Brasil, incluindo a mineração de carvão (Brasil, 1967). Esse código impõe às empresas mineradoras a obrigação de adotar medidas preventivas e corretivas para evitar a degradação ambiental. Além disso, a resolução Conama 001 de 1986 exige a apresentação de um Plano de Recuperação de Áreas Degradadas (PRAD), que deve incluir ações específicas para remediar solos contaminados por EPTs, assegurando que as áreas mineradas sejam devidamente recuperadas para evitar impactos ambientais persistentes (Brasil, 1986). Contudo, na prática, a realidade diverge das expectativas legislativas.

De acordo com o relatório da ONU (2019) “Crescem as leis para proteger o meio ambiente, mas há falhas graves de implementação” (UNEP, 2019). O Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP), agência da ONU responsável por coordenar atividades ambientais e apoiar países na implementação de políticas ambientais, publicou o relatório “Environmental Rule of Law: First Global Report”, onde ressalta que a simples existência de um arcabouço legislativo amplo não garante sua efetividade sem uma implementação adequada (UNEP, 2019).

O relatório menciona que um dos maiores desafios para a efetividade das leis ambientais é sua implementação inadequada, causada por fatores como falta de recursos financeiros, falta de capacitação técnica, e a ausência de mecanismos eficazes de aplicação e fiscalização (UNEP, 2019). Como também destaca desafios como a corrupção, resistência às regulamentações e a necessidade de fortalecimento institucional (UNEP, 2019).

### **3 Material e Métodos**

#### **3.1 Caracterização da área do estudo**

O presente estudo foi conduzido em uma área de mineração de carvão sob concessão da Companhia Riograndense de Mineração (CRM), localizada em Candiota, RS, nas coordenadas 31° 33' 56" S e 53° 43' 30" W. O solo foi construído no início do ano de 2003 (Figura 1), e o experimento com gramíneas perenes foi instalado entre novembro e dezembro do mesmo ano. A camada de topsoil utilizada na área experimental foi retirada do horizonte B do solo natural da área pré-minerada (Argissolo Vermelho Eutrófico típico), caracterizado por sua textura argilosa (46,5%) e pelo baixo teor de matéria orgânica (1,5%).

Figura 1 - Solo construído em 2003 na Mina de carvão de Candiota.



Fonte: Stumpf, 2015.

Antes da implantação das gramíneas perenes, a área foi escarificada com uma patrola até uma profundidade aproximada de 0,15 m. Em seguida, foi realizada a aplicação de calcário dolomítico na dose de  $10,4 \text{ Mg ha}^{-1}$  com PRNT de 100% e a adubação inicial de  $900 \text{ kg ha}^{-1}$  da fórmula NPK de 5-20-20, de acordo com o resultado da análise de fertilidade do topsoil. Entre 2003 e 2023, foram aplicadas anualmente  $250 \text{ kg ha}^{-1}$  da fórmula NPK 5-30-15 e  $250 \text{ kg ha}^{-1}$  de sulfato de amônio em todas as parcelas da área experimental.

O solo construído da área experimental apresenta 2 camadas: uma camada de Topsoil, com espessura média de 40 cm e constituído de 46,5% argila e uma camada de estéril (overburden) constituída de rejeitos de rochas e carvão (Figura 2).

Figura 2 - Camada de Topsoil e de estéril (Overburden) que constituem o solo construído da área experimental.



Fonte: Stumpf; Lizete, 2015.

Tabela 1. Valores médios de pH em água, COT e CTC na camada de 0.00-0.10 e 0.10-0.20 m de um minesoil sob revegetação com gramíneas perenes aos 8,6 anos (2012\*) e aos 20 anos (2023).

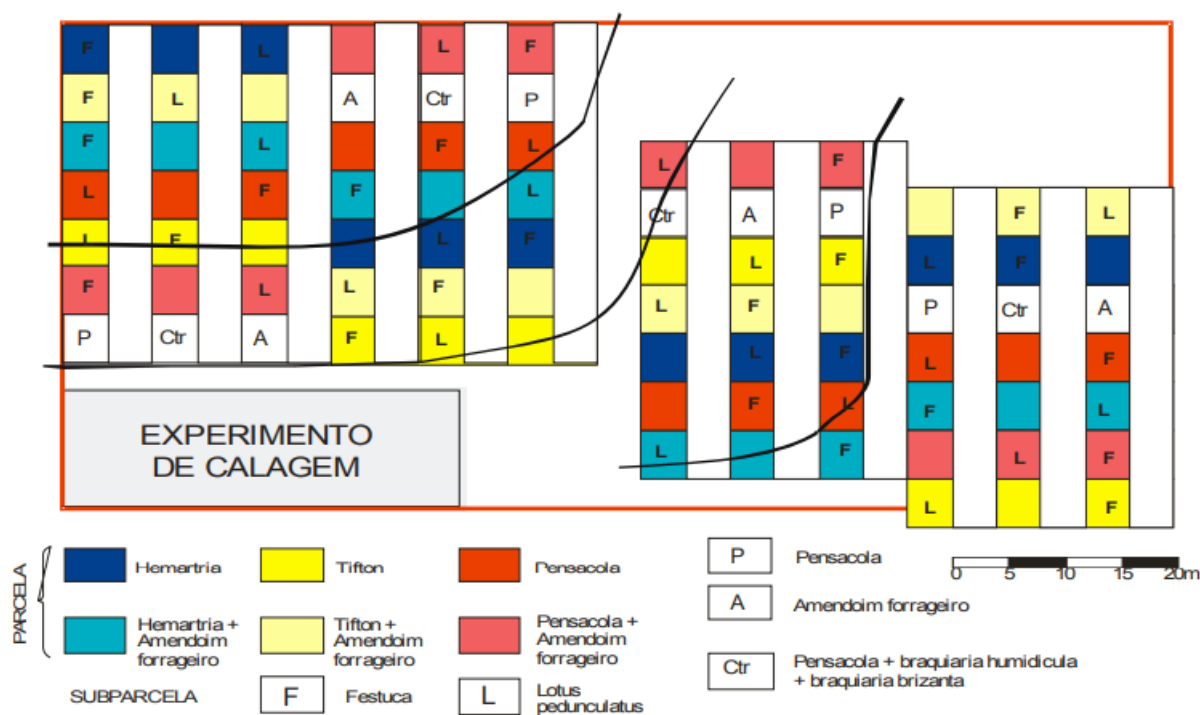
| Gramíneas perenes de verão  | pH em água   |      | COT (g kg <sup>-1</sup> ) |      | CTC pH7 (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> ) |      |
|-----------------------------|--------------|------|---------------------------|------|-----------------------------------------------|------|
|                             | 2012         | 2023 | 2012                      | 2023 | 2012                                          | 2023 |
| Camada                      | 0,00 – 0,10m |      |                           |      |                                               |      |
| <i>Hemarthria altissima</i> | 6,2          | 5,9  | 8,4                       | 21,1 | 10,7                                          | 16,9 |
| <i>Cynodon dactylon</i>     | 5,7          | 5,9  | 8,4                       | 20,1 | 10,7                                          | 18,3 |
| <i>Urochloa brizantha</i>   | 6,1          | 5,5  | 10,4                      | 24,3 | 11,6                                          | 25,4 |
| Camada                      | 0,10 – 0,20m |      |                           |      |                                               |      |
| <i>Hemarthria altissima</i> | 5,3          | 6,1  | 5,9                       | 14,0 | 10,3                                          | 15,0 |
| <i>Cynodon dactylon</i>     | 5            | 5,6  | 4,81                      | 9,6  | 11,0                                          | 16,9 |
| <i>Urochloa brizantha</i>   | 5,5          | 5,7  | 8,34                      | 13,9 | 11,4                                          | 20,1 |

Fonte: Elaborado pela autora Adaptado de Stumpf (2015).

### 3.2 Delineamento experimental e tratamentos

O delineamento experimental foi constituído de blocos ao acaso, utilizando parcelas de 20 m<sup>2</sup> (5 m x 4 m). Três espécies vegetais foram avaliadas neste estudo, sendo elas: *Hemarthria altissima*, *Cynodon dactylon* e *Urochloa brizantha* (Figura 3).

Figura 3 – Croqui da área experimental em 2003.



Fonte: Stumpf, 2011.

### 3.3 Amostragem de solo e análises

No ano de 2012 e 2023, quando o solo construído estava com 8,6 anos e 20 anos de restauração com gramíneas perenes respectivamente, foram realizadas a coleta de amostras de solo nas camadas de 0,00-0,10 e 0,10-0,20 m para a determinação dos elementos potencialmente tóxicos (EPTs). Em 2023 também foram coletadas amostras das gramíneas usadas no experimento para a determinação dos EPTs em seus tecidos.

As amostras de solo foram encaminhadas para o Laboratório do Departamento de Solos FAEM/UFPEL, e foram secas ao ar e peneiradas em malha de abertura de 2 mm. Posteriormente, uma porção desse material foi macerada em almofariz de ágata e peneirada novamente, com uma peneira de aço inoxidável com abertura de 0,3 mm (ABNT nº 50). Após o preparo, as amostras foram submetidas a três métodos de digestão do solo, sendo eles: Mehlich-1, DTPA e USEPA 3050B.

### 3.4 Preparo das soluções extratoras

O preparo das soluções extratoras foi realizado no Laboratório de Química do Solo, do Departamento de Solos da FAEM/UFPEL, utilizando as soluções Mehlich-1, DTPA e USEPA 3050B, cada uma representando frações distintas do solo e com capacidades específicas para extrair diferentes elementos químicos.

A solução Mehlich-1, composta por ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), é particularmente indicada para solos ácidos e é eficaz na extração de elementos como fósforo, potássio e metais pesados. Esse extrator mobiliza elementos que estão mais disponíveis em solos ácidos, sendo amplamente utilizado em estudos relacionados a esses nutrientes e contaminantes (Teixeira *et al.*, 2017)

A solução DTPA, formulada com DTPA (ácido dietilenotriaminopentaacético), trietanolamina (TEA) e  $\text{CaCl}_2$ , é mais adequada para solos neutros a ligeiramente alcalinos, sendo capaz de extrair metais como zinco, ferro, cobre e manganês. Essa solução é ideal para avaliar a disponibilidade de metais em solos com pH mais elevado, onde a solubilização desses elementos é reduzida (NORVELL e LINDSAY, 1972).

O método USEPA 3050B, que envolve digestão ácida com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), é uma técnica robusta e eficaz para a extração de elementos potencialmente mobilizáveis no ambiente. Embora esse método não seja uma digestão total para a maioria das amostras, ele dissolve uma grande parte dos elementos presentes no solo, exceto aqueles fortemente ligados às estruturas de silicatos, que são pouco móveis e não afetam significativamente os processos ambientais (EPA, 1996).

Cada uma dessas soluções extratoras representa frações diferentes do solo, permitindo uma análise abrangente da biodisponibilidade de diversos elementos, com ênfase nos mais suscetíveis à mobilização em diferentes condições de solo. As análises dos elementos biodisponíveis foram realizadas no Laboratório de Metrologia Química (LabMeQui) da UFPEL, utilizando a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES). Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) são apresentados na Tabela 2.

### 3.5 Procedimentos de preparo

#### Mehlich-1

Para o preparo da solução extratora Mehlich-1, utilizou-se uma mistura de 12,5 mmol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e 50 mmol L<sup>-1</sup> de ácido clorídrico (HCl). Em seguida, foram adicionados 25 mL da solução preparada a 5 g de solo. As suspensões foram agitadas por 5 minutos em uma agitadora horizontal para promover a interação completa entre o solo e a solução extratora. Após a agitação, a solução foi decantada e o conteúdo filtrado usando papel de filtro de filtração lenta (Whatman #42), para garantir que apenas os componentes dissolvidos fossem analisados.

#### DTPA

A solução extratora DTPA foi preparada com 5 mmol L<sup>-1</sup> de DTPA, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de trietanolamina (TEA) e 0,01 mol L<sup>-1</sup> de cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>), ajustando o pH para 7,3. Para a extração, foram adicionados 25 mL da solução a 4 g de solo, e as amostras foram agitadas em uma agitadora horizontal por 2 horas, proporcionando um contato adequado entre o solo e o extrator. Após esse período, as amostras foram deixadas em repouso por 12 horas para sedimentação. Em seguida, o conteúdo foi filtrado com papel de filtro Whatman #42 para separar o extrato das partículas sólidas.

#### USEPA 3050B

Para a solução USEPA 3050B, pesaram-se 0,5 g de solo em um béquer de teflon, ao qual foram adicionados 10 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) a 50%. As amostras foram aquecidas a 95°C ± 5°C em uma chapa aquecedora por 2 horas, com um vidro de relógio sobre o béquer para controlar a evaporação e evitar ebulição, até que o volume se reduzisse a 5 mL. Em seguida, foram adicionados 2 mL de água ultrapura e 3 mL de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a 30% em alíquotas de 1 mL, adicionadas lentamente para controlar a efervescência. A mistura foi aquecida novamente por 2 horas, até que o volume fosse reduzido a cerca de 5 mL. Por fim, foram adicionados 10 mL de HCl concentrado, e a solução foi aquecida por mais 15 minutos. Após esfriar à temperatura ambiente, foram adicionados 10 mL de água destilada e o conteúdo foi filtrado usando papel de filtro de filtração lenta (Whatman #42).



### 3.6 Decomposição ácida de tecidos vegetais pelo método USEPA 3050B

O procedimento para extração de metais em tecidos vegetais foi realizado por meio de decomposição ácida em sistema semiaberto com dedo frio (Pereira *et al.* 2016). Para isso, aproximadamente 500 mg de amostras de tecido vegetal de gramíneas perenes foram pesados em tubos de digestão, aos quais foram adicionados 9,0 mL de HNO<sub>3</sub> bidestilado.

Em seguida, o sistema de refluxo foi acoplado aos tubos de digestão, e a mistura foi submetida a aquecimento em bloco digestor a 220 °C por 2 horas. Após o resfriamento à temperatura ambiente, adicionou-se 1,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30%, seguido de um novo aquecimento a 220 °C por 1 hora. Após o resfriamento final, o volume foi ajustado para 50 mL com água ultrapura, preparando as amostras para análises subsequentes.

Tabela 2 - limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ), expressos em mg/kg, para os elementos potencialmente tóxicos (EPTs) Zn, V, Ba, Cu, Ni, Fe, Mn e Al, determinados pela técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES).

**Limites de Detecção (LOD) e de Quantificação (LOQ) dos Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs) por MIP OES**

| EPTs | LOD(m) mg/Kg | LOQ(m) mg/Kg |
|------|--------------|--------------|
| Zn   | 2,03891511   | 6,7963837    |
| V    | 1,943618542  | 6,478728473  |
| Ba   | 7,438649217  | 24,79549739  |
| Cu   | 0,079555862  | 0,265186207  |
| Ni   | 444,5433739  | 1481,811246  |
| Fe   | 6,164001792  | 20,54667264  |
| Mn   | 0,044035068  | 0,14678356   |
| Al   | 9,179193122  | 30,59731041  |

Fonte:Elaborado pela autora, em colaboração com a pós-graduação de Química, com cálculos realizados pelo doutorando Charlie Guimarães Gomes, 2025.

### 3.7 Análise estatística dos dados

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ), para identificar o extrator mais adequado para cada elemento. Após a definição do melhor extrator, foi aplicado o teste t pareado ( $p < 0,10$ ) para avaliar a variação nos teores dos elementos ao longo dos períodos de 8,6 e 20 anos, permitindo maior sensibilidade na detecção de mudanças.

### 3.8 Elementos analisados e referências

Os elementos analisados foram Zn, V, Ba, Cu, Ni, Cr, Fe, Mn e Al. Os resultados foram comparados com os valores de referência de qualidade estabelecidos pela FEPAM (2014) e CETESB (2021) que estão nos Anexos B e C.

Utilizaram-se como referência os valores orientadores para Zn, V, Cu, Ni e Cr (Anexo B), conforme a PORTARIA FEPAM Nº 85/2014, considerando que a área de estudo abrange duas províncias geomorfológicas: (3) Rochas sedimentares pelíticas da Depressão Periférica e (4) Rochas sedimentares areníticas do Planalto, Escudo Sul-riograndense e Depressão Periférica.

Para o elemento Ba (Anexo C), foi adotado o valor orientador presente na DECISÃO DE DIRETORIA Nº 125/2021/E, de 09 de dezembro de 2021, da CETESB, válido para o estado de São Paulo. Já os elementos Fe, Mn e Al não possuem regulamentação específica.

### 3.9 Índices de avaliação ambiental

Os índices de Fator de Contaminação (FC) e Índice de Carga Poluente (ICP) foram calculados para avaliar a extensão da contaminação no solo. O FC foi determinado dividindo-se a concentração de cada elemento na amostra de solo ( $C_{\text{solo}}$ ) pelo seu valor de referência ( $C_{\text{referência}}$ ), conforme a fórmula:

$$FC = \frac{\text{Concentração do EPT no solo}}{\text{Valor de Referência de Qualidade (VRQ)}}$$

Este cálculo foi repetido para cada elemento, identificando quais elementos apresentam níveis elevados de contaminação. Em seguida, o ICP foi calculado como uma média dos valores de FC obtidos, conforme a fórmula:

$$ICP = (FC_1 \times FC_2 \times FC_3 \times FC_4)^{1/n}$$

Em que  $n$  representa o número total de elementos analisados. Esse índice global permite uma visão integrada da carga poluente, sendo essencial para a interpretação do impacto ambiental cumulativo na área de estudo.

Tabela 3 – Faixas de Interpretação do Fator de Contaminação (FC)

| Fator de contaminação |                          |
|-----------------------|--------------------------|
| $FC < 1$              | Sem contaminação         |
| $1 \leq FC < 3$       | Contaminação moderada    |
| $3 \leq FC < 6$       | Contaminação forte       |
| $FC \geq 6$           | Contaminação muito forte |

Fonte: Hakanson (1980); Teixeira *et al.* (2017).

Tabela 4 – Faixas de Interpretação do Índice de Carga Poluente (ICP)

| Índice de carga poluente |                                    |
|--------------------------|------------------------------------|
| $ICP < 1$                | Área não poluída ou baixa poluição |
| $ICP = 1$                | Nível de referência                |
| $ICP > 1$                | Área poluída                       |

Fonte: Teixeira *et al.* (2017).

#### 4 Resultados e discussão

Os valores de elementos potencialmente tóxicos (ETPs) extraídos com Mehlich 1, DTPA e USEPA 3050B para as gramíneas *Hemarthria altissima*, *Cynodon dactylon* e *Urochloa brizantha* são apresentados nas tabelas 5,6 e 7, respectivamente.

Tabela 5 - Elementos potencialmente tóxicos (ETP) nas camadas de 0-0,10 m e 0,10-0,20 m de um minesoil sob revegetação da *Hemarthria altissima* aos 8,6 e 20 anos extraídos por Mehlich-1, DTPA e USEPA 3050B.

|               |                 | Extratores           |                 |                |                  |                 |                 |
|---------------|-----------------|----------------------|-----------------|----------------|------------------|-----------------|-----------------|
|               |                 | Mehlich-1            |                 | DTPA           |                  | USEPA 3050B     |                 |
| Camada<br>(m) | ETPs<br>(mg/kg) | Tempo de recuperação |                 |                |                  |                 |                 |
|               |                 | 8,6 anos             | 20 anos         | 8,6 anos       | 20 anos          | 8,6 anos        | 20 anos         |
| 0,00-<br>0,10 | Zn              | 3,0 ± 0,6 B          | nd              | 2,1 ± 0,4 B    | 3,2 ± 0,8 B      | 28 ± 7 A        | 31,5 ± 19 A     |
|               | V               | 1,6 ± 1,9 B          | 0,01 ± 0 B      | nd             | 0,05 ± 0,01 B    | 93,1 ± 7 A      | 110,6 ± 38,3 A  |
|               | Ba              | 0,7 ± 0,3 B          | 0,13 ± 0,3 B    | 4,2 ± 1,5 B    | 4,1 ± 1,2 B      | 120,8 ± 12 A    | 122,5 ± 45,2 A  |
|               | Cu              | 1,3 ± 0,5 B          | nd              | 2,5 ± 0,3 B    | 4,6 ± 1,7 B      | 21,4 ± 3,5 A    | 23,1 ± 7 A      |
|               | Ni              | 0,5 ± 0,2 A          | 0,1 ± 0,01 B    | 0,1 ± 0,1 B    | 0,8 ± 0,4 A      | nd              | nd              |
|               | Cr              | nd                   | nd              | nd             | nd               | 28,4 ± 3,5 A    | 33,6 ± 12,1 A   |
|               | Fe              | 184 ± 158 B          | 216 ± 117,5 B   | 132,5 ± 61,8 B | 1093,8 ± 571,9 B | 51109 ± 6412 A  | 54705 ± 6233 A  |
|               | Mn              | 285 ± 128 A          | 160 ± 47,4 B    | 109,6 ± 26,8 B | 647,1 ± 233,7 A  | 175 ± 70 AB     | 192,5 ± 35 B    |
|               | Al              | 1717 ± 1164 B        | 1484 ± 391,1 B  | 11,7 ± 13,2 B  | 731,7 ± 542,6 B  | 55545 ± 10645 A | 69247 ± 67189 A |
| 0,10-<br>0,20 | Zn              | 4,7 ± 2,9 B          | nd              | 2,7 ± 1,7 B    | 4,9 ± 4,8 B      | 22,8 ± 6,7 A    | 22,8 ± 12 A     |
|               | V               | 1,3 ± 0,5 B          | nd              | nd             | nd               | 84,3 ± 6,7 A    | 89,6 ± 28 ns    |
|               | Ba              | 0,6 ± 0,3 B          | 0,05 ± 0,07 B   | 1,6 ± 1,7 B    | 5,2 ± 0,7 B      | 138,3 ± 15,5 A  | 112 ± 24,3 A    |
|               | Cu              | 2,5 ± 1,1 B          | nd              | 2,3 ± 0,8 B    | 5,3 ± 2,9 B      | 19,6 ± 0,01 A   | 21,4 ± 8,8 A    |
|               | Ni              | 0,7 ± 0,7 ns         | 0,05 ± 0,01 ns  | 0,3 ± 0,4 ns   | 1,6 ± 2,2 ns     | nd              | nd              |
|               | Cr              | nd                   | nd              | nd             | nd               | 26,6 ± 4 A      | 28,4 ± 3,5 A    |
|               | Fe              | 248,5 ± 143,1 B      | 76 ± 68 B       | 112,5 ± 27,8 B | 657,5 ± 573 B    | 51371 ± 2871 A  | 50925 ± 19402 A |
|               | Mn              | 228,8 ± 69,7 ns      | 63,8 ± 61,3 B   | 99,6 ± 27,4 ns | 323,4 ± 226,3 A  | 245 ± 121,2 ns  | 122,5 ± 67 AB   |
|               | Al              | 2285 ± 134,2 B       | 961,5 ± 646,8 B | 31,7 ± 34 B    | 222,9 ± 207,7 B  | 50400 ± 6490 A  | 52395 ± 25039 A |

Valores seguidos pela mesma letra na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Fonte: Elaborado pela autora, em colaboração com a coorientadora Lizete Stumpf.

Tabela 6 - Elementos potencialmente tóxicos (ETP) nas camadas de 0-0,10 m e 0,10-0,20 m de um minesoil sob revegetação da *Cynodon dactylon* aos 8,6 e 20 anos extraídos por Mehlich-1, DTPA e USEPA 3050B.

|            |              | Extratores           |                 |                 |                 |                 |                   |
|------------|--------------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|
|            |              | Mehlich-1            |                 | DTPA            |                 | USEPA 3050B     |                   |
|            |              | Tempo de recuperação |                 |                 |                 |                 |                   |
| Camada (m) | ETPs (mg/kg) | 8,6 anos             | 20 anos         | 8,6 anos        | 20 anos         | 8,6 anos        | 20 anos           |
| 0,00-0,10  | Zn           | 3 ± 0,09 B           | 2,7 ± 0,5 B     | 2,2 ± 0,1 B     | 3,1 ± 0,7 AB    | 35 ± 21,8 A     | 17,5 ± 12,8 A     |
|            | V            | 2,9 ± 1,4 B          | 1,3 ± 0,3 B     | 0,01 ± 0,03 B   | 0,01 ± 0,03 B   | 79,1 ± 9 A      | 93,1 ± 9 A        |
|            | Ba           | 0,6 ± 0,3 B          | 3,3 ± 0,4 B     | 4,6 ± 0,4 B     | 3,5 ± 0,4 B     | 96,3 ± 16,5 A   | 101,5 ± 7 A       |
|            | Cu           | 1,8 ± 0,6 B          | 1,3 ± 0,3 B     | 3,3 ± 0,6 B     | 3 ± 0,3 AB      | 21,4 ± 3,5 A    | 16,1 ± 4 A        |
|            | Ni           | 0,3 ± 0,2 A          | 0,3 ± 0,2 ns    | 0,2 ± 0,2 AB    | 0,3 ± 0,3 ns    | nd              | nd                |
|            | Cr           | nd                   | nd              | nd              | nd              | 23,1 ± 5,7 A    | 28,4 ± 6,7 A      |
|            | Fe           | 156 ± 60,3 B         | 154,8 ± 96,6 B  | 482,5 ± 370,3 B | 1364 ± 874,7 B  | 42997 ± 4318 A  | 57172 ± 6678 A    |
|            | Mn           | 87,5 ± 13,2 B        | 120 ± 50,5 B    | 132,1 ± 32,8 AB | 580,9 ± 237,5 A | 157,5 ± 35 A    | 192,5 ± 67 B      |
|            | Al           | 1728 ± 269,3 B       | 1456,5 ± 70,4 B | 59,4 ± 66,5 B   | 339,2 ± 359,2 B | 56122 ± 22690 A | 64653 ± 17865 A   |
| 0,10-0,20  | Zn           | 6,4 ± 8 B            | 2,06 ± 0,4 B    | 3,3 ± 3,8 B     | 2,1 ± 0,2 B     | 26,3 ± 13,3 A   | 19,3 ± 13,3 A     |
|            | V            | 1,1 ± 0,9 B          | 1,7 ± 0,5 B     | nd              | nd              | 87,9 ± 6,7 A    | 91,4 ± 8,8 A      |
|            | Ba           | 0,5 ± 0,2 B          | 3,4 ± 0,9 ns    | 2,9 ± 2,7 B     | 3,3 ± 2 ns      | 154 ± 31,8 A    | 126 ± 20,6 ns     |
|            | Cu           | 2 ± 0,3 AB           | 1,7 ± 0,1 B     | 1,8 ± 0,2 B     | 7,8 ± 11,1 AB   | 19,6 ± 0 A      | 19,6 ± 0 A        |
|            | Ni           | 2 ± 0,3 ns           | 0,1 ± 0,2 AB    | 0,8 ± 1,7 ns    | 0,3 ± 0,2 A     | nd              | nd                |
|            | Cr           | nd                   | nd              | nd              | nd              | 26,6 ± 9 A      | 24,85 ± 3,5 A     |
|            | Fe           | 202,3 ± 73,9 B       | 158,5 ± 35,2 B  | 115 ± 36,8 B    | 916,3 ± 473 B   | 51214 ± 5375 A  | 54495 ± 10906,7 A |
|            | Mn           | 268,8 ± 279 ns       | 57,5 ± 40,9 ns  | 115,9 ± 120 ns  | 235,9 ± 215 ns  | 140 ± 99 ns     | 157,5 ± 88,1 ns   |
|            | Al           | 2024,6 ± 427 B       | 1459 ± 145,4 B  | 66,7 ± 40,9 B   | 540,4 ± 446,7 B | 43863 ± 5245 A  | 60296 ± 14286 A   |

Valores seguidos pela mesma letra na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Fonte: Elaborado pela autora, em colaboração com a coorientadora Lizete Stumpf.

Tabela 7 - Elementos potencialmente tóxicos (ETP) nas camadas de 0-0,10 e 0,10-0,20 m de um minesoil sob revegetação da *Urochloa brizantha* aos 8,6 e 20 anos extraídos por Mehlich-1, DTPA e USEPA 3050B.

|            |              | Extratores           |                  |                 |                  |                     |                     |
|------------|--------------|----------------------|------------------|-----------------|------------------|---------------------|---------------------|
|            |              | Mehlich-1            |                  | DTPA            |                  | USEPA 3050B         |                     |
|            |              | Tempo de recuperação |                  |                 |                  |                     |                     |
| Camada (m) | ETPs (mg/kg) | 8,6 anos             | 20 anos          | 8,6 anos        | 20 anos          | 8,6 anos            | 20 anos             |
| 0,00-0,10  | Zn           | 2,9 ± 0,9 B          | 3,7 ± 2,2 B      | 1,8 ± 0,4 B     | 3,3 ± 2,8 B      | 22,17 ± 10,7 A      | 24,5 ± 0 A          |
|            | V            | 1,9 ± 1,2 B          | 1,6 ± 0,4 B      | nd              | nd               | 98,9 ± 21,4 A       | 66,9 ± 20,9 A       |
|            | Ba           | 0,6 ± 0,2 B          | 3,6 ± 0,7 B      | 2,9 ± 0,6 B     | 1,7 ± 1,4 B      | 140 ± 18,5 A        | 91 ± 23,6 A         |
|            | Cu           | 1,8 ± 0,9 B          | 2,1 ± 0,3 B      | 2,6 ± 0,2 B     | 6,6 ± 8,8 AB     | 21,9 ± 4 A          | 17,9 ± 3,5 A        |
|            | Ni           | 0,6 ± 0,6 ns         | 1,04 ± 0,7 ns    | 0,2 ± 0,2 ns    | 0,8 ± 1 ns       | nd                  | nd                  |
|            | Cr           | nd                   | nd               | nd              | nd               | 32,4 ± 8,1 A        | 26,6 ± 4 A          |
|            | Fe           | 221 ± 127,5 AB       | 238,5 ± 126,4 B  | 134,6 ± 80,8 B  | 456,3 ± 222,6 AB | 46707,5 ± 941,1 A   | 50242,5 ± 8554,8 A  |
|            | Mn           | 300 ± 18 A           | 183,8 ± 59,1 B   | 142,9 ± 34 C    | 782,1 ± 220,1 B  | 210 ± 0 B           | 227,5 ± 35 A        |
|            | Al           | 2146,5 ± 394,3 B     | 2069 ± 386,6 B   | 12,8 ± 14,9 B   | 732,9 ± 531,8 B  | 50950,9 ± 5414,4 A  | 65125,9 ± 21165,4 A |
| 0,10-0,20  | Zn           | 4,7 ± 1,5 B          | 2 ± 1,6 ns       | 2,4 ± 0,6 B     | 1,7 ± 1,3 ns     | 15,2 ± 4 A          | 16,6 ± 21,7ns       |
|            | V            | 1,7 ± 1 B            | 1,90 ± 1,3 ns    | nd              | nd               | 82,6 ± 7 A          | 32,6 ± 20,1 ns      |
|            | Ba           | 0,5 ± 0,3 B          | 3,8 ± 0,04 ns    | 1,9 ± 2,9 B     | 3,8 ± 2,6 ns     | 179,7 ± 71,8 A      | 35 ± 61 ns          |
|            | Cu           | 2 ± 0,4 B            | 2 ± 0,5 ns       | 2,2 ± 0,6 B     | 2,1 ± 0,6 ns     | 17,3 ± 4 A          | 3,2 ± 6,3 ns        |
|            | Ni           | 1,1 ± 1 ns           | 0,6 ± 0,7 AB     | 0,4 ± 0,3 ns    | 0,8 ± 0,8 A      | nd                  | nd                  |
|            | Cr           | nd                   | nd               | nd              | nd               | 23,1 ± 7 A          | 28,4 ± 3,5 A        |
|            | Fe           | 297,7 ± 196,2 B      | 252,3 ± 120,5 B  | 127,9 ± 112,5 B | 831,3 ± 560,8 B  | 64102,5 ± 26403,3 A | 52158,8 ± 4901 A    |
|            | Mn           | 221,7 ± 141,1 ns     | 146,3 ± 65,4 B   | 87,9 ± 55,1 ns  | 507,1 ± 253 A    | 140 ± 70 ns         | 210 ± 57,2 AB       |
|            | Al           | 2376,5 ± 198,1 B     | 2106,5 ± 513,3 B | 87,8 ± 144,2 B  | 505,4 ± 145,9 B  | 67015,9 ± 23545,3 A | 70900,9 ± 7071,2 A  |

Valores seguidos pela mesma letra na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Fonte: Elaborado pela autora, em colaboração com a coorientadora Lizete Stumpf.

#### 4.1 Zinco

O zinco é um micronutriente essencial no solo, necessário em pequenas quantidades para assegurar o crescimento e desenvolvimento adequado das plantas, no entanto em teores mais elevados se torna tóxico. Desta forma, através dos extratores Mehlich-1, DTPA será avaliado a disponibilidade de nutrientes disponíveis para as plantas e, por meio do extrator 3050B da USEPA, será avaliado a concentração pseudo total de Zn a fim de identificar possíveis riscos de contaminação ambiental e o nível desse metal em relação aos padrões ambientais de qualidade.

No contexto ambiental, a qualidade natural do solo é avaliada com base no Valor de Referência de Qualidade (VRQ), que é dado pela metodologia de extração USEPA 3050B (Rio Grande do Sul, 2014). Sendo assim, para o solo em estudo, que abrange a província geomorfológica da Depressão Periférica, os valores de referência são: 31 mg kg<sup>-1</sup> referente a rochas sedimentares pelíticas da Depressão Periférica (3), e de 29 mg kg<sup>-1</sup> para rochas sedimentares areníticas do Planalto, do Escudo Sul-riograndense e da Depressão Periférica (4) (Rio Grande do Sul, 2014).

Nas amostras de solo coletadas aos 8,6 anos (oito anos e seis meses) após o início da restauração, as concentrações de zinco extraídas pelo método 3050B foram de 22,17 mg kg<sup>-1</sup>, 35,00 mg kg<sup>-1</sup> e 28,00 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, *Cynodon dactylon* e *Hemarthria altissima*, respectivamente, na camada de 0-0,10 m. Na camada de 0,10-0,20 m, os valores foram 15,20 mg kg<sup>-1</sup>, 26,30 mg kg<sup>-1</sup> e 22,80 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Após 20 anos, as concentrações de zinco na camada de 0-0,10 m foram de 24,50 mg kg<sup>-1</sup>, 17,50 mg kg<sup>-1</sup> e 31,50 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, *Cynodon dactylon* e *Hemarthria altissima*. Já na camada de 0,10-0,20 m, os valores extraídos foram 16,60 mg kg<sup>-1</sup>, 19,30 mg kg<sup>-1</sup> e 22,80 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

O extrator Mehlich-1 obteve teores significativamente menores, representando a fração que está facilmente disponível para a absorção das plantas. No período de 8,6 anos de restauração do solo, os tratamentos *Urochloa brizantha*, *Cynodon dactylon* e *Hemarthria altissima* apresentaram a concentração de 2,9 mg kg<sup>-1</sup>, 3 mg kg<sup>-1</sup> e 3 mg kg<sup>-1</sup> de zinco na camada de 0-0,10 m, e 4,7 mg kg<sup>-1</sup>, 6,4 mg kg<sup>-1</sup> e 4,7 mg kg<sup>-1</sup> na camada de 0,10-0,20 m. Aos 20 anos, as concentrações de zinco extraídas foram de 3,7 mg kg<sup>-1</sup>, 2,7 mg kg<sup>-1</sup> e não detectado na camada de 0-0,10 m, e 2 mg kg<sup>-1</sup>, 2,06 mg kg<sup>-1</sup> e não detectado na camada de 0,10-0,20 m, respectivamente.

O extrator DTPA, assim como o Mehlich-1, representa a fração lábil do solo, avaliando a disponibilidade de metais para as plantas. Aos 8,6 anos, os teores de zinco extraídos pelo DTPA foram de 1,8 mg kg<sup>-1</sup>, 2,2 mg kg<sup>-1</sup> e 2,1 mg kg<sup>-1</sup> na camada de 0-0,10 m e 2,4 mg kg<sup>-1</sup>, 3,3 mg kg<sup>-1</sup> e 2,7 mg kg<sup>-1</sup> na camada de 0,10-0,20 m para os tratamentos com *Urochloa brizantha*, *Cynodon dactylon* e *Hemarthria altissima*, respectivamente. Após 20 anos, as concentrações extraídas foram de 3,3 mg kg<sup>-1</sup>, 3,1 mg kg<sup>-1</sup> e 3,2 mg kg<sup>-1</sup> na camada de 0-0,10 m e 1,7 mg kg<sup>-1</sup>, 2,1 mg kg<sup>-1</sup> e 4,9 mg kg<sup>-1</sup> na camada de 0,10-0,20 m.

Os resultados obtidos pelos métodos Mehlich-1 e DTPA refletem as variações no pH do solo ao longo do tempo e entre os diferentes tratamentos e camadas analisadas, conforme apresentado na Tabela 1. As frações lábeis do solo, representadas pelos extratores Mehlich-1 e DTPA, apresentaram teores elevados de Zn, indicando, no mínimo, um suprimento adequado desse micronutriente. De acordo com a Comissão de Química e Fertilidade do Solo (CQFS, 2016), os níveis de zinco no solo dos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina são classificados em três faixas de concentração: baixa, média e alta, conforme demonstrado na Tabela 5 a seguir.

Tabela 8 - Interpretação dos teores de Zn no solo.

| Classes de | Zinco (mg kg <sup>-1</sup> ) |
|------------|------------------------------|
| Baixo      | < 0,2                        |
| Médio      | 0,2 – 0,5                    |
| Alto       | > 0,5                        |

Fonte: CQFS, 2016

Além disso, as concentrações extraídas pelo DTPA evidenciam um aumento significativo na camada de 0-0,10 m em todos os tratamentos e na camada de 0,10-0,20 m sob cultivo da *Hemarthria altissima* aos 20 anos de restauração do solo, possivelmente associado a bioacumulação de Zn pelas gramíneas.

A análise dos extratores de zinco no solo sob o cultivo de gramíneas perenes revelou que o método USEPA 3050B, como esperado, apresentou o maior potencial de extração de Zn nas duas camadas avaliadas (0-0,10 m e 0,10-0,20 m), tanto aos 8,6 quanto aos 20 anos de instalação do experimento. Dessa forma, as concentrações de Zn obtidas por esse método foram utilizadas para avaliar a significância estatística e determinar o nível de contaminação do solo.

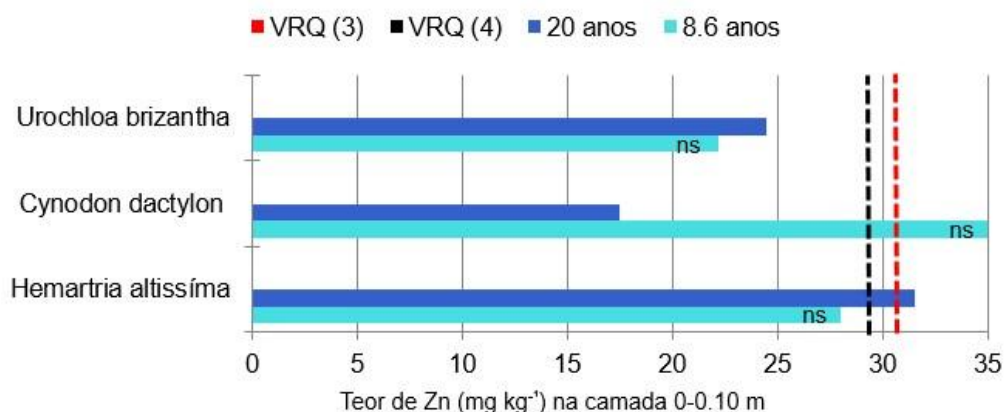
As análises de significância estatística realizadas por meio do teste t pareado ( $P < 0,10$ ) para avaliar as diferenças nos teores de zinco extraídos pelo método USEPA



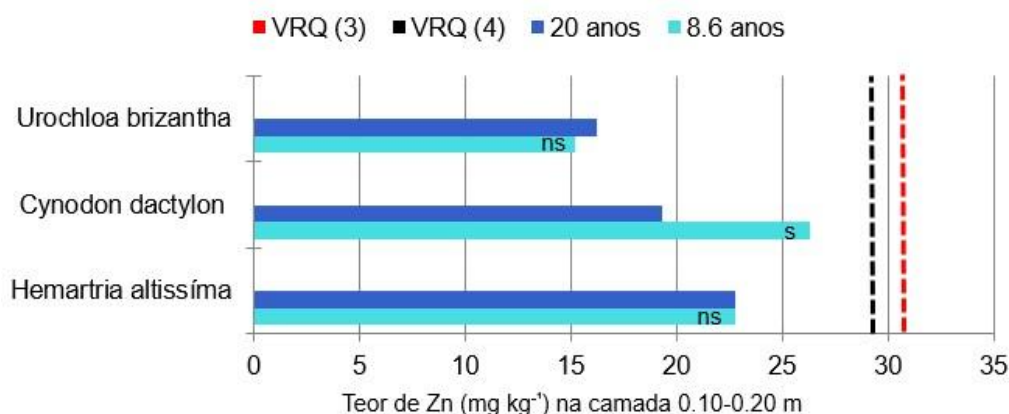
3050B em solos sob cultivo de diferentes gramíneas ao longo de 8,6 e 20 anos apresentaram resultados distintos (Figura 4).

Figura 4 - Teores de Zn extraídos pelo método USEPA 3050B nas camadas de 0-0,10 m (a) e 0,10-0,20 m (b) de um minesoil sob revegetação de gramíneas perenes aos 8,6 e 20 anos.

a)



b)



Os valores de referência de qualidade (VRQ) estão indicados como: (3) rochas sedimentares pelíticas da Depressão Periférica e (4) rochas sedimentares areníticas do Planalto, do Escudo Sul-riograndense e da Depressão Periférica.

Fonte: Elaborado pela autora.

Sob o cultivo de *Urochloa brizantha*, os valores de P foram de 0,630 na camada de 0-0,10 m e 0,862 na camada de 0,10-0,20 m, ambos superiores ao critério de significância, indicando que não houve diferenças estatisticamente significativas entre os dois períodos de estudo para este tratamento.

Sob o cultivo da gramínea *Hemarthria altissima*, os testes t pareados também não indicaram diferenças significativas nos teores de zinco ao longo do tempo. Os valores de P obtidos foram 0,769 na camada de 0-0,10 m e 0,875 na camada de 0,10-0,20 m, ambos não significativos para  $P < 0,10$ . Na camada de 0,10-0,20 m, o teste de normalidade falhou.

Para o cultivo de *Cynodon dactylon*, não foram observadas mudanças significativas na concentração de zinco na camada de 0-0,10 m ( $P = 0,374$ ). Entretanto, na camada de 0,10-0,20 m, o valor de  $P = 0,092$  indicou uma diferença estatisticamente significativa entre os dois períodos de estudo.

A ausência de significância estatística observada em muitos dos resultados é comum em solos de áreas mineradas, como aponta Chen *et al.* (2021), devido à alta variabilidade e complexidade desses solos. A mistura de materiais geológicos variados, o uso intensivo de maquinário e as diferentes camadas de solo reconstruído aumentam a inconsistência na distribuição de metais pesados, dificultando a detecção de padrões consistentes em análises estatísticas convencionais (Chen *et al.* 2021).

Estudos anteriores conduzidos por Silva (2012) na mesma área, utilizando a metodologia 3050B, relataram variações nos teores de zinco ao longo do perfil do solo, com concentrações de 13 mg/kg na camada de 0-0,10 m (topsoil), 32 mg/kg na camada de 0,60-0,70 m (estéril), 42 mg/kg na camada de 0,100-0,110 m (estéril) e 37 mg/kg na camada de 0,190-0,200 m (estéril). Nas camadas mais profundas do estéril, foram encontrados fragmentos de carvão, os quais foram analisados separadamente. Nessas amostras, as concentrações de Zn foram de 57 mg/kg na camada de 0,60-0,70 m, 106 mg/kg na camada de 0,100-0,110 m e 43 mg/kg na camada de 0,190-0,200 m.

No presente estudo, os valores obtidos para o Zn com a metodologia USEPA 3050B foram similares aos de Silva (2012), corroborando a ausência de contaminação do topsoil pelo estéril. Diferentemente, os métodos Mehlich-1 e DTPA apresentaram menores concentrações extraídas, indicando menor biodisponibilidade do elemento. Assim, os resultados reforçam que a mobilidade do Zn no solo reconstruído da área minerada é limitada, o que reduz o risco de contaminação ambiental e absorção pelas gramíneas perenes cultivadas.

Observações complementares feitas por Bitencourt *et al.* (2015) indicaram que, nas subáreas onde ocorreram intervenções de recuperação, como a aplicação de camadas de topsoil e argila, o controle das concentrações de zinco foi mais eficiente e associado a melhorias no pH e na CTC. Em contraste, as subáreas de mineração mais antigas, dentro da mesma área de estudo e sem práticas de recuperação, exibiram menor estabilidade na concentração de zinco e maior variabilidade nas propriedades químicas do solo (Bitencourt *et al.*, 2015).

Após 20 anos de restauração do solo, aproximadamente 80% do zinco presente foi estabilizado em formas menos biodisponíveis, indicando que o elemento está predominantemente ligado a componentes orgânicos ou minerais do solo. No entanto, o solo sob cultivo de *Hemarthria altissima* aos 20 anos apresentou um teor de 32 mg/kg de Zn, ultrapassando ligeiramente o valor de referência de qualidade (VRQ) para zinco, que é de 31 mg/kg. Esse resultado sugere um potencial de contaminação ambiental a longo prazo ou uma possível variação natural do solo, já que a camada de 0,10-0,20 m não demonstrou níveis acima do VRQ.

Os tecidos vegetais das gramíneas *Urochloa brizantha*, *Cynodon dactylon* e *Hemarthria altissima* também foram submetidos ao método de decomposição ácida USEPA 3050B, mas não foram detectadas concentrações de zinco nos tecidos de nenhuma das espécies analisadas (Anexo A). Esse resultado pode estar relacionado à baixa disponibilidade do elemento no solo, conforme indicado pelos extratores Mehlich-1 e DTPA, ou ainda à limitada absorção e acúmulo pelas gramíneas, mesmo na presença de zinco total no solo. Além disso, é possível que os teores presentes nos tecidos estejam abaixo do limite de detecção ( $2,04 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e quantificação ( $6,80 \text{ mg kg}^{-1}$ ) do método analítico utilizado (Tabela 2), o que também pode justificar a ausência de resultados detectáveis.

A avaliação do índice de contaminação (FC) revelou que apenas o tratamento com *Hemarthria altissima* apresentou um potencial de contaminação moderada por Zn na camada superficial (0-0,10 m), com valores superiores a 1 para ambos os materiais geológicos analisados. Por outro lado, os tratamentos com *Cynodon dactylon* e *Urochloa brizantha* não indicaram contaminação nessa camada, apresentando valores de FC inferiores a 1. Já na camada de 0,10-0,20 m, nenhum dos tratamentos mostrou evidências de contaminação, com todos os fatores de contaminação permanecendo abaixo do limite indicativo de poluição. Esses resultados reforçam a influência da espécie vegetal na estabilização de elementos potencialmente poluidores ao longo do tempo, sendo os valores detalhados apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Fator de Contaminação para Zn

| Gramíneas perenes de verão  | FC – Pelíticas (3) | FC – Areníticas (4) |
|-----------------------------|--------------------|---------------------|
| Camada                      |                    | 0,00 – 0,10m        |
| <i>Hemarthria altissima</i> | 1,02               | 1,09                |
| <i>Cynodon dactylon</i>     | 0,56               | 0,60                |
| <i>Urochloa brizantha</i>   | 0,79               | 0,84                |
| Camada                      |                    | 0,10 – 0,20m        |
| <i>Hemarthria altissima</i> | 0,74               | 0,79                |
| <i>Cynodon dactylon</i>     | 0,62               | 0,67                |
| <i>Urochloa brizantha</i>   | 0,54               | 0,57                |

Fonte: Elaborado pela autora.

## 4.2 Vanádio

O vanádio é encontrado naturalmente no ambiente, com concentrações no solo que variam de acordo com a geologia local. Os valores de referência de qualidade natural do solo para o vanádio são de 56 mg kg<sup>-1</sup> na província geomorfológica de rochas sedimentares pelíticas da Depressão Periférica (3) e de 76 mg kg<sup>-1</sup> para a província de rochas sedimentares areníticas do Planalto, do Escudo Sul-riograndense e da Depressão Periférica (4) (Rio Grande do Sul, 2014).

O extrator USEPA 3050B foi o método que apresentou maior potencial de extração de vanádio nas camadas de 0-0,10 m e 0,10-0,20 m após 8,6 anos, e na camada de 0-0,10 m após 20 anos, mas nenhum extrator foi significativo na camada de 0,10-0,20 m após 20 anos nos tratamentos *Urochloa brizantha* e *Hemarthria altissima*.

Após 8,6 anos de restauração com gramíneas perenes, o método USEPA 3050B apresentou concentrações de vanádio de 98,9 mg kg<sup>-1</sup>, 79,1 mg kg<sup>-1</sup> e 93,1 mg kg<sup>-1</sup> nos tratamentos *Urochloa brizantha*, *Cynodon dactylon* e *Hemarthria altissima*, respectivamente, na camada de 0-0,10 m. Na camada de 0,10-0,20 m, os teores de vanádio foram 82,6 mg kg<sup>-1</sup>, 87,9 mg kg<sup>-1</sup> e 84,3 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Aos 20 anos, as concentrações extraídas pelo USEPA 3050B foram de 66,9 mg kg<sup>-1</sup>, 93,1 mg kg<sup>-1</sup> e 110,6 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, *Cynodon dactylon* e *Hemarthria altissima* na camada de 0-0,10 m. Na camada de 0,10-0,20 m, os valores foram de 32,6 mg kg<sup>-1</sup>, 91,4 mg kg<sup>-1</sup> e 89,6 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Aos 8,6 anos, utilizando o método Mehlich-1 para análise dos teores de vanádio, os tratamentos com *Urochloa brizantha*, *Cynodon dactylon* e *Hemarthria altissima* apresentaram concentrações de 1,9 mg kg<sup>-1</sup>, 2,9 mg kg<sup>-1</sup> e 1,6 mg kg<sup>-1</sup> na camada de 0-0,10 m, e 1,7 mg kg<sup>-1</sup>, 1,1 mg kg<sup>-1</sup> e 1,3 mg kg<sup>-1</sup> na camada de 0,10-0,20 m, respectivamente. Aos 20 anos, as concentrações extraídas foram de 1,6 mg

$\text{kg}^{-1}$ ,  $1,3 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$  na camada de 0-0,10 m, e  $1,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $1,7 \text{ mg kg}^{-1}$  e valores não detectados na camada de 0,10-0,20 m, respectivamente.

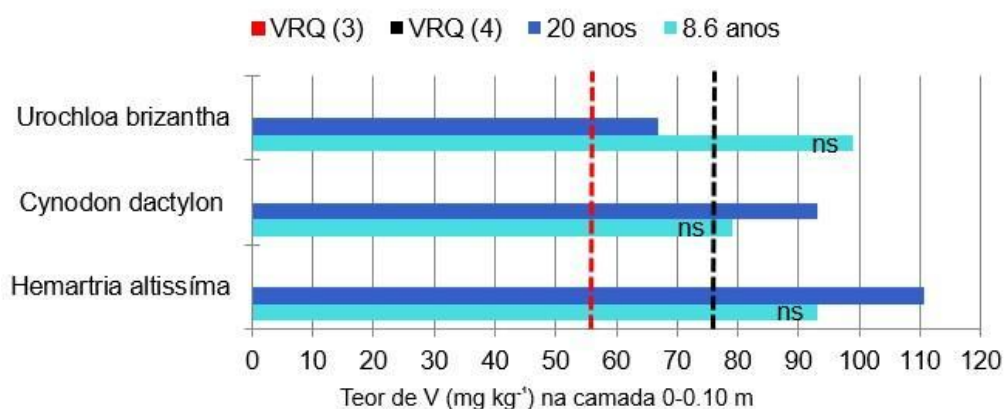
O extrator DTPA revelou concentrações muito baixas ou não detectáveis de vanádio. Aos 8,6 anos de restauração, o vanádio no solo tratado com *Cynodon dactylon* apresentou teor de  $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$  na camada de 0-0,10 m, enquanto para *Urochloa brizantha* e *Hemarthria altissima* não foram detectados teores de vanádio. Na camada de 0,10-0,20 m, nenhum tratamento apresentou concentrações detectáveis de vanádio.

Aos 20 anos, os valores extraídos pelo DTPA foram de  $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$  para *Hemarthria altissima* e  $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$  para *Cynodon dactylon*; *Urochloa brizantha* não apresentou teores detectáveis. Na camada de 0,10-0,20 m, novamente, nenhuma concentração de vanádio foi detectada para qualquer tratamento. Dessa forma, aparentemente as plantas não bioacumularam esse elemento.

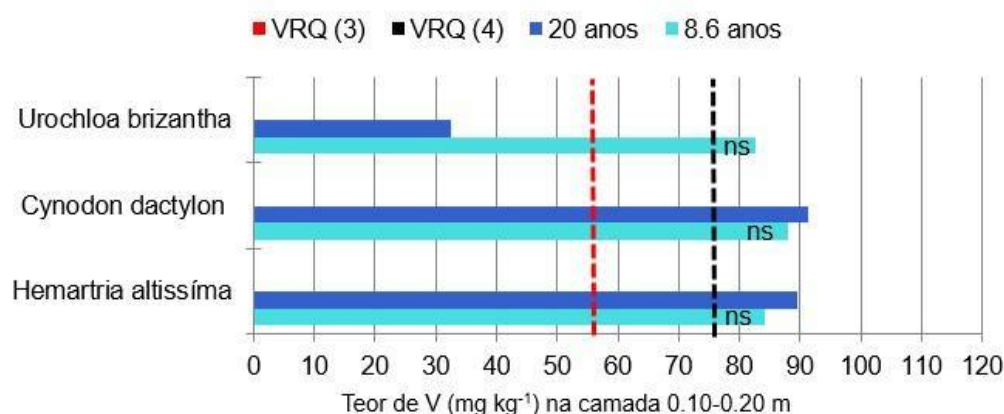
As análises de significância estatística entre os dois períodos de estudo, realizadas com os dados obtidos pela metodologia USEPA 3050B, utilizando o teste t pareado, não indicaram diferenças significativas em nenhum dos tratamentos (Figura 5).

Figura 5 - Teores de V extraídos pelo método USEPA 3050B nas camadas de 0-0,10 m (a) e 0,10-0,20 m (b) de um minesoil sob revegetação de gramíneas perenes aos 8,6 e 20 anos.

a)



b)



\*Os valores de referência de qualidade (VRQ) estão indicados como: (3) rochas sedimentares pelíticas da Depressão Periférica e (4) rochas sedimentares areníticas do Planalto, do Escudo Sul-riograndense e da Depressão Periférica.

Fonte: Elaborado pela autora.

Na camada de 0-0,10 m, a gramínea *Urochloa brizantha* apresentou um valor de  $P=0,153$ , e na camada de 0,10-0,20 m, o valor de  $P=0,104$ , ambos superiores ao critério de significância adotado ( $P<0,10$ ). Assim, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre os dois períodos de estudo para os valores de vanádio extraídos pelo método USEPA 3050B em solo sob cultivo de *Urochloa brizantha*.

Sob a gramínea *Hemarthria altissima*, também não houve diferenças significativas entre os períodos de 8,6 e 20 anos para ambas as camadas de solo analisadas. Na camada de 0-0,10 m, o valor de  $P=0,396$ , enquanto na camada de 0,10-0,20 m, o valor foi  $P=0,764$ , ambos não significativos para  $P<0,10$ .

Para a gramínea *Cynodon dactylon*, o teste t pareado, considerando  $P < 0,10$ , revelou que na camada de 0-0,10 m o teste de normalidade falhou ( $P < 0,050$ ), indicando que os dados não seguem uma distribuição normal. Além disso, o valor de  $P = 0,500$  sugere que a mudança observada não foi suficiente para excluir a possibilidade de ser aleatória. Na camada de 0,10-0,20 m, o valor de  $P = 0,495$ , indicando, novamente, a ausência de mudanças significativas entre os períodos analisados.

As concentrações extraídas pelo método USEPA 3050B indicam a presença pseudo total de vanádio no solo, incluindo as frações menos móveis e aquelas fortemente ligadas à matriz mineral, com exceção dos silicatos (EPA, 1996; Raij *et al.* 2001; CQFS, 2016). No entanto, isso não significa que o elemento esteja ambientalmente disponível para absorção imediata, mas sim que pode ser mobilizado em condições específicas do solo, como mudanças no pH ou processos redox.

Em contrapartida, os resultados obtidos pelo Mehlich-1 demonstram que apenas uma pequena parte do vanádio está efetivamente disponível para absorção pelas plantas, pois esse método extrai principalmente a fração trocável do elemento. Já o DTPA, que reflete as formas quelatáveis e potencialmente biodisponíveis, revelou concentrações ainda menores, indicando que a maior parte do vanádio no solo se encontra em formas não biodisponíveis para as plantas e está predominantemente retido em constituintes minerais mais estáveis.

As características químicas do solo após 20 anos favorecem a retenção de V (Tabela 1). De acordo com Suppi (2021), o vanádio é um elemento redox-sensível, existindo em pelo menos seis estados de oxidação: -1, 0, +2, +3, +4, +5. Diferentemente de outros elementos, solos alcalinos favorecem a mobilização de  $V^{+5}$ , a forma mais solúvel, móvel e tóxica em condições oxigenadas (Suppi, 2021). Em condições de pH ácido, o vanádio é reduzido a estados de oxidação inferiores como o  $V^{4+}$  e  $V^{5+}$  pode ser imobilizado devido à adsorção em minerais (Suppi, 2021).

Apesar dos extratores Mehlich-1 e DTPA indicarem concentrações de vanádio facilmente disponíveis para as gramíneas, os tecidos vegetais de *Urochloa brizantha*, *Cynodon dactylon* e *Hemarthria altissima* não apresentaram concentrações detectáveis de vanádio após a aplicação do método de decomposição ácida USEPA 3050B (Anexo A).

Embora grande parte do vanádio não esteja disponível para absorção, os tratamentos com *Hemarthria altissima* e *Cynodon dactylon* demonstraram um

potencial de contaminação ambientalmente moderado em rochas pelíticas, conforme mostrado na Tabela 10. Na camada de 0-0,10 m, os fatores de contaminação foram 1,98, 1,66 e 1,19 para *Hemarthria altissima*, *Cynodon dactylon* e *Urochloa brizantha*, respectivamente. Na camada de 0,10-0,20 m, os valores de FC foram 1,60 para *Hemarthria altissima*, 1,63 para *Cynodon dactylon* e 0,58 para *Urochloa brizantha*.

Para rochas areníticas (Tabela 10), apenas o tratamento com *Urochloa brizantha* não apresentou contaminação em ambas as camadas do solo, enquanto os outros tratamentos indicaram contaminação moderada. Na camada de 0-0,10 m, os valores de FC foram 1,46, 1,23 e 0,88 para *Hemarthria altissima*, *Cynodon dactylon* e *Urochloa brizantha*, respectivamente. Na camada de 0,10-0,20 m, os fatores de contaminação foram 1,18, 1,20 e 0,43 para os mesmos tratamentos, respectivamente.

Tabela 10: Fator de Contaminação para V

| Gramíneas perenes de verão  | FC – Pelíticas (3) | FC – Areníticas (4) |
|-----------------------------|--------------------|---------------------|
| Camada                      | 0,00 – 0,10m       |                     |
| <i>Hemarthria altissima</i> | 1,98               | 1,46                |
| <i>Cynodon dactylon</i>     | 1,66               | 1,23                |
| <i>Urochloa brizantha</i>   | 1,19               | 0,88                |
| Camada                      | 0,10 – 0,20m       |                     |
| <i>Hemarthria altissima</i> | 1,60               | 1,18                |
| <i>Cynodon dactylon</i>     | 1,63               | 1,20                |
| <i>Urochloa brizantha</i>   | 0,58               | 0,43                |

Fonte: Elaborado pela autora.

### 4.3 Bário

O bário é um elemento químico pertencente ao grupo dos metais alcalino-terrosos, com valor de referência de qualidade de 75 mg kg<sup>-1</sup> para solos, conforme as diretrizes ambientais vigentes para o estado de São Paulo (São Paulo, 2021). Esse elemento pode ocorrer em solos com concentrações variáveis, influenciadas por fatores geológicos e atividades antrópicas, que podem elevar seus níveis ambientais.

O extrator USEPA 3050B foi utilizado para determinar as concentrações pseudo totais de Ba, permitindo a comparação com os teores naturais desse elemento no solo. Na camada de 0-0,10 m, aos 8,6 anos do experimento com gramíneas perenes, o extrator obteve concentrações de 140 mg kg<sup>-1</sup> de bário para *Urochloa brizantha*, 120,8 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* e 96,3 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon*. Na camada de 0,10-0,20 m, as concentrações foram de 179,7 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 138,3 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* e 154 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon*.



Após 20 anos, na camada de 0-0,10 m, as concentrações diminuíram para 91 mg kg<sup>-1</sup> em *Urochloa brizantha*, 122,5 mg kg<sup>-1</sup> em *Hemarthria altissima* e 101,5 mg kg<sup>-1</sup> em *Cynodon dactylon*. Na camada de 0,10-0,20 m, os valores extraídos foram de 35 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 112 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* e 126 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon*. Esses dados indicam uma tendência de estabilização e imobilização do bário ao longo do tempo, com uma redução gradual de sua presença em formas mais móveis.

As concentrações obtidas pelo método Mehlich-1, que representam a fração de bário disponível para absorção pelas plantas, foram substancialmente mais baixas. Aos 8,6 anos de restauração do solo, o Mehlich-1 extraiu 0,6 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 0,7 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* e 0,6 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon* na camada de 0-0,10 m. Na camada de 0,10-0,20 m, as concentrações foram de 0,5 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 0,6 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* e 0,5 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon*.

Após 20 anos, na camada de 0-0,10 m, os valores extraídos foram de 3,6 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 0,13 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* e 3,3 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon*. Na camada de 0,10-0,20 m, os valores extraídos foram de 3,8 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 0,05 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* e 3,4 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon*.

O método DTPA, que extrai a fração quelatável do bário, refletindo formas potencialmente biodisponíveis, obteve concentrações intermediárias. Aos 8,6 anos, o DTPA extraiu 2,9 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 4,2 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* e 4,6 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon* na camada de 0-0,10 m. Na camada de 0,10-0,20 m, as concentrações foram de 1,9 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 1,6 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* e 2,9 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon*.

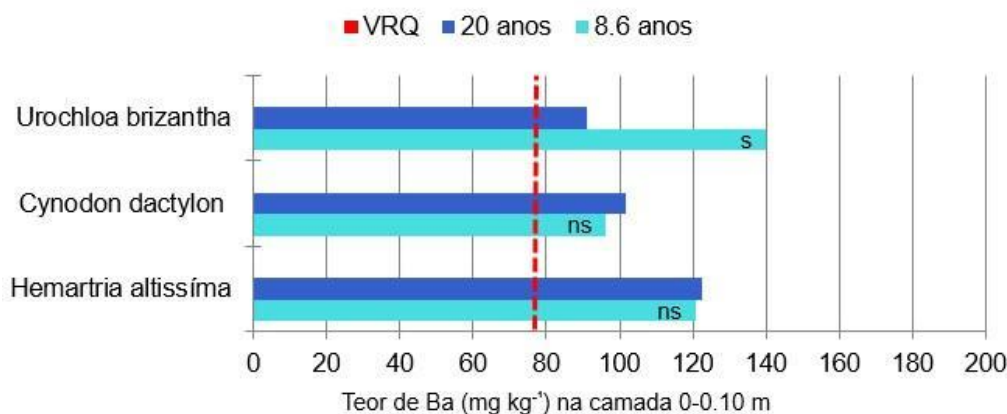
Após 20 anos, na camada de 0-0,10 m, o DTPA extraiu 1,7 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 4,1 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* e 3,5 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon*. Na camada de 0,10-0,20 m, os valores extraídos foram de 3,8 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 5,2 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* e 3,3 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon*.

As análises de significância estatística entre os dois períodos de estudo, realizadas com os dados obtidos pela metodologia USEPA 3050B e utilizando o teste t pareado, indicaram diferenças significativas na concentração de bário em solo sob

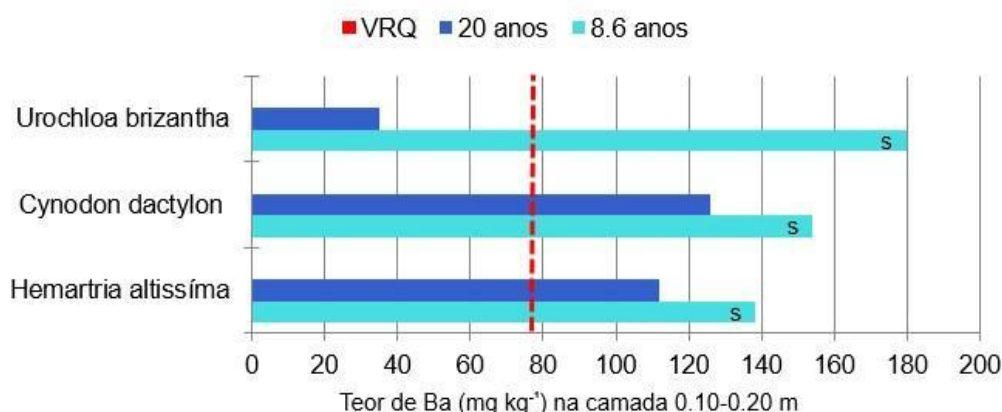
cultivo de *Urochloa brizantha* em ambas as profundidades. Para *Hemarthria altissima* e *Cynodon dactylon*, as diferenças significativas foram observadas apenas na camada de 0,10-0,20 m (Figura 6).

Figura 6 - Teores de Ba extraídos pelo método USEPA 3050B nas camadas de 0-0,10 m (a) e 0,10-0,20 m (b) de um minesoil sob revegetação de gramíneas perenes aos 8,6 e 20 anos

a)



b)



Valor orientador de Ba para o estado de São Paulo.

Fonte: Elaborado pela autora.

Para *Urochloa brizantha*, o teste t pareado revelou diferenças estatisticamente significativas entre os períodos de 8,6 e 20 anos em ambas as camadas analisadas. Na camada de 0-0,10 m, o valor de P foi de 0,031, e na camada de 0,10-0,20 m, o valor de P foi de 0,058, ambos inferiores ao critério de significância de  $P < 0,10$ . Esses resultados indicam variações significativas na disponibilidade de bário ao longo do tempo em solo cultivado com *Urochloa brizantha*, de acordo com as concentrações extraídas pelo método USEPA 3050B.

Para *Hemarthria altissima*, o teste t pareado não indicou diferenças estatisticamente significativas entre os períodos na camada de 0-0,10 m,

apresentando um valor de P de 0,176, superior ao limite de significância adotado ( $P < 0,10$ ). No entanto, na camada de 0,10-0,20 m, foi detectada uma diferença significativa, com um valor de P de 0,040, sugerindo que, para essa gramínea, as concentrações de bário variaram ao longo do tempo em profundidades mais profundas.

No caso de *Cynodon dactylon*, o teste t pareado indicou que, na camada de 0-0,10 m, o valor de P foi de 0,608, não evidenciando mudanças significativas entre os períodos de 8,6 e 20 anos. Contudo, na camada de 0,10-0,20 m, o valor de P foi de 0,047, o que indica uma diferença significativa para  $P < 0,10$ , apontando uma variação relevante nas concentrações de bário ao longo do tempo nessa profundidade.

Após 20 anos de restauração, as concentrações pseudo totais de Ba, determinadas pelo método de extração USEPA 3050B, ainda excedem os VRQ. Esses resultados sugerem que o bário, extraído como fração potencialmente disponível, pode ser liberado no ambiente, representando um risco de mobilização para camadas mais profundas do solo ou para corpos hídricos. A mobilização do bário está diretamente relacionada às características químicas do solo, como pH, capacidade de troca catiônica, conteúdo de matéria orgânica e presença de minerais argilosos, que influenciam sua solubilidade, adsorção e transporte no ambiente (Martins *et al.*, 2011).

Na área de estudo, Silva (2012), utilizando a metodologia USEPA 3050B, identificou uma concentração de  $74 \text{ mg kg}^{-1}$  de bário na camada superficial do solo (0-0,10 m), composta por topsoil. Já nas camadas mais profundas, classificadas como estéril, as concentrações foram de  $52 \text{ mg kg}^{-1}$  na camada de 0,60-0,70 m,  $80 \text{ mg kg}^{-1}$  na profundidade de 1,00-1,10 m e  $52 \text{ mg kg}^{-1}$  entre 1,90-2,00 m.

No presente estudo, os valores extraídos pelo método USEPA 3050B indicam que a maior parte do bário se encontra retida em formas menos biodisponíveis. De acordo com a CQFS (2016), a retenção de elementos no solo ocorre por meio de sua adsorção em compostos orgânicos e minerais amorfos, além de processos como precipitação e complexação com substâncias orgânicas. Em solos argilosos, essa retenção é ainda mais significativa devido ao alto teor de coloides minerais e matéria orgânica, o que contribui para a imobilização dos elementos e reduz sua mobilidade, minimizando perdas por lixiviação e absorção excessiva pelas plantas (CQFS, 2016).

De acordo com Bitencourt (2015), em profundidade, o bário está associado principalmente aos materiais geológicos das áreas mineradas, especialmente aos

estéreis derivados de siltitos, argilitos e folhelhos carbonosos. Além disso, os fragmentos de carvão presentes em profundidade apresentaram teores de  $34 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $82 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $29 \text{ mg kg}^{-1}$  de bário, nas camadas de 0,60-0,70 m, 1,00-1,10 m e 1,90-2,00 m, respectivamente, indicando que o carvão não é a principal fonte de contaminação por Ba.

De modo geral, o método Mehlich-1 extraiu baixas concentrações de bário, apresentando teores ainda menores que os obtidos pelo DTPA. Após 20 anos de restauração do solo, o aumento do carbono orgânico total (COT) nas camadas de 0-0,10 m e 0,10-0,20 m pode ter favorecido a adsorção do bário à matéria orgânica, reduzindo sua disponibilidade no solo.

O método DTPA, utilizado para avaliar a fração quelatável do bário, revelou concentrações significativamente menores em comparação aos teores pseudo totais determinados pelo método 3050B, evidenciando sua baixa biodisponibilidade. Esses resultados sugerem que a maior parte do bário está retida em formas pouco solúveis, como minerais secundários, óxidos e matéria orgânica, o que limita sua mobilização e absorção pelas plantas.

Além disso, os dados indicam que o estéril não atua como uma fonte primária de contaminação do topsoil, uma vez que as concentrações extraídas demonstram o predomínio de formas pouco móveis no perfil do solo, reduzindo os riscos de dispersão e impacto ambiental.

Através do método de decomposição ácida USEPA 3050B, ambas as espécies de gramíneas analisadas apresentaram concentrações de bário nos tecidos vegetais (Anexo A). *Urochloa brizantha* apresentou uma concentração de  $52,7 \text{ mg kg}^{-1}$ , enquanto *Cynodon dactylon* e *Hemarthria altissima* apresentaram teores de  $27,6 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $24,9 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Os resultados do teste de Tukey indicaram que as concentrações de bário em *Urochloa brizantha* foram significativamente superiores às observadas nas outras duas espécies, as quais não apresentaram diferenças significativas entre si ( $p < 0,10$ ).

Apesar dessa tendência de estabilização, algumas gramíneas apresentaram índices de fator de contaminação (FC) que indicam um potencial moderado de contaminação na camada de 0-0,10 m. Os valores de FC foram de 1,21 para *Urochloa brizantha*, 1,35 para *Cynodon dactylon* e 1,63 para *Hemarthria altissima*, sugerindo que, embora o bário esteja em grande parte imobilizado, a camada superficial ainda possui um risco de contaminação em condições ambientais que favoreçam sua

mobilização. Na camada de 0,10-0,20 m, apenas *Urochloa brizantha* não apresentou contaminação (FC = 0,47), enquanto os tratamentos com *Cynodon dactylon* e *Hemarthria altissima* exibiram um risco potencial de contaminação moderada, com FC de 1,68 e 1,49, respectivamente.

Tabela 11: Fator de Contaminação para Ba

| Gramíneas perenes de verão  | FC – São Paulo |
|-----------------------------|----------------|
| Camada                      | 0,00 – 0,10m   |
| <i>Hemarthria altissima</i> | 1,63           |
| <i>Cynodon dactylon</i>     | 1,35           |
| <i>Urochloa brizantha</i>   | 1,21           |
| Camada                      | 0,10 – 0,20m   |
| <i>Hemarthria altissima</i> | 1,49           |
| <i>Cynodon dactylon</i>     | 1,68           |
| <i>Urochloa brizantha</i>   | 0,47           |

Fonte: Elaborado pela autora.

#### 4.4 Cobre

O cobre é um micronutriente essencial para o solo, necessário em pequenas quantidades para garantir o crescimento e o desenvolvimento adequado das plantas. No entanto, em concentrações elevadas, pode se tornar tóxico.

No Rio Grande do Sul, o valor de referência de qualidade para o cobre no solo é de 13 mg kg<sup>-1</sup> em áreas de rochas sedimentares pelíticas da Depressão Periférica e de 11 mg kg<sup>-1</sup> em áreas de rochas sedimentares areníticas do Planalto, Escudo Sul-riograndense e Depressão Periférica (Rio Grande do Sul, 2014). Para comparar os teores de cobre com esses valores de referência, utilizou-se o método de extração USEPA 3050B, que determina a concentração pseudo total desse elemento no solo.

Após 8,6 anos de restauração do solo sob o cultivo de gramíneas perenes, as concentrações obtidas na camada de 0-0,10 m foram de 21,9 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 21,4 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon* e 21,4 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima*, enquanto na camada de 0,10-0,20 m os teores de cobre foram de 17,3 mg kg<sup>-1</sup>, 19,6 mg kg<sup>-1</sup> e 19,6 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Após 20 anos, na camada de 0-0,10 m, os valores extraídos foram de 17,9 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 16,1 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon* e 23,1 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima*, enquanto na camada de 0,10-0,20 m, o USEPA 3050B apresentou 3,2 mg kg<sup>-1</sup>, 19,6 mg kg<sup>-1</sup> e 21,4 mg kg<sup>-1</sup>. Dessa forma, os dados de cobre apresentam-se, à exceção da *Urochloa brizantha* na camada de 0,10-0,20 m, em valores acima do VRQ.

No entanto, apenas uma parte de cobre está facilmente disponível para a absorção das gramíneas. Após 8,6 anos de restauração do solo, a metodologia Mehlich-1 apresentou os teores disponíveis para a absorção das gramíneas *Urochloa brizantha*, *Cynodon dactylon* e *Hemarthria altissima* de 1,8 mg kg<sup>-1</sup>, 1,8 mg kg<sup>-1</sup> e 1,3 mg kg<sup>-1</sup> de cobre na camada de 0-0,10 m, e 2 mg kg<sup>-1</sup>, 2 mg kg<sup>-1</sup> e 2,5 mg kg<sup>-1</sup> na camada de 0,10-0,20 m, respectivamente.

Após 20 anos, as concentrações de cobre extraídas foram de 2,1 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 1,3 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon* e nenhuma detecção para *Hemarthria altissima* na camada de 0-0,10 m, e 2 mg kg<sup>-1</sup>, 1,7 mg kg<sup>-1</sup> e sem detecção na camada de 0,10-0,20 m, respectivamente.

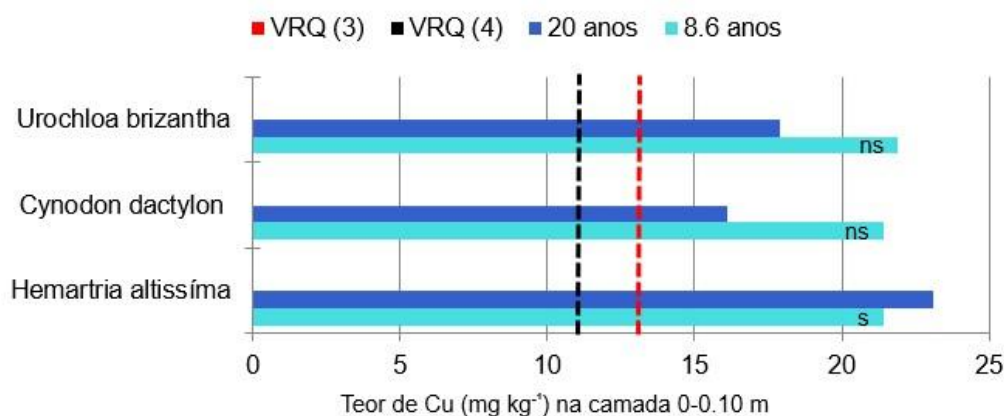
O método de extração DTPA revelou concentrações de cobre mais elevadas do que o Mehlich em ambas as camadas do solo, refletindo a fração quelatável, que engloba tanto a porção facilmente disponível quanto a moderadamente disponível, podendo se tornar acessível às plantas com mudanças nas condições ambientais. Com 8,6 anos de restauração do solo, os teores de cobre extraídos pelo DTPA foram de 2,6 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 3,3 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon* e 2,5 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* na camada de 0-0,10 m, enquanto na camada de 0,10-0,20 m os valores foram de 2,2 mg kg<sup>-1</sup>, 1,8 mg kg<sup>-1</sup> e 2,3 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Após 20 anos, as concentrações extraídas aumentaram para 6,6 mg kg<sup>-1</sup> em *Urochloa brizantha*, 3 mg kg<sup>-1</sup> em *Cynodon dactylon* e 4,6 mg kg<sup>-1</sup> em *Hemarthria altissima* na camada de 0-0,10 m. Na camada de 0,10-0,20 m, as concentrações foram de 2,1 mg kg<sup>-1</sup>, 7,8 mg kg<sup>-1</sup> e 5,3 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

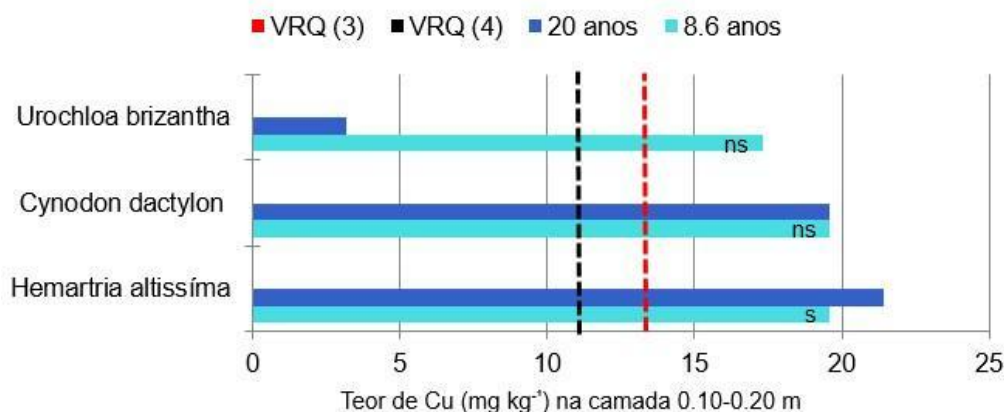
Os resultados das concentrações pseudo totais de cobre ao longo do tempo revelam uma dinâmica distinta entre as duas camadas do solo, variando conforme a gramínea cultivada, conforme ilustrado na Figura 7. A análise das concentrações e a aplicação do teste t indicaram que apenas *Hemarthria altissima* apresentou uma diferença estatisticamente significativa nas concentrações de cobre, em ambas as camadas do solo (Figura 7).

Figura 7 - Teores de Cu extraídos pelo método USEPA 3050B nas camadas de 0-0,10 m (a) e 0,10-0,20 m (b) de um minesoil sob revegetação de gramíneas perenes aos 8,6 e 20 anos.

a)



b)



Os valores de referência de qualidade (VRQ) estão indicados como: (3) rochas sedimentares pelíticas da Depressão Periférica e (4) rochas sedimentares areníticas do Planalto, do Escudo Sul-riograndense e da Depressão Periférica.

Fonte: Elaborado pela autora.

Na camada de 0-0,10 m para *Urochloa brizantha*, o valor de p foi de 0,103, indicando que a redução nas concentrações de cobre ao longo do tempo não foi estatisticamente significativa. Na camada de 0,10-0,20 m, o teste de normalidade não foi satisfeito ( $p < 0,016$ ), e o valor de p foi de 0,250, o que também não indicou uma diferença significativa para essa gramínea. Esses resultados sugerem que a diminuição do cobre em ambas as camadas sob *Urochloa brizantha* ocorreu de forma não significativa do ponto de vista estatístico.

No caso de *Hemarthria altissima*, o teste t pareado indicou uma diferença estatisticamente significativa nas concentrações de cobre entre 8,6 e 20 anos para ambas as profundidades, com valores de p de 0,019 para as camadas de 0-0,10 m e 0,10-0,20 m. Esses resultados sugerem uma retenção crescente de cobre ao longo

do tempo no solo sob *Hemarthria altissima*, indicando uma dinâmica de acúmulo estatisticamente relevante que difere das outras gramíneas.

Para *Cynodon dactylon*, o teste de normalidade também não foi cumprido na camada de 0,10-0,20 m ( $p < 0,050$ ). Na camada de 0-0,10 m, o teste t pareado apresentou um valor de p de 0,215, indicando que não houve mudanças estatisticamente significativas nas concentrações de cobre ao longo do tempo. Na camada de 0,10-0,20 m, o valor de p foi de 1,000, confirmando a ausência de variação significativa entre os períodos para essa gramínea.

Os valores de cobre extraídos por meio da metodologia USEPA 3050B nas camadas de solo (0-0,10 m e 0,10-0,20 m) frequentemente ultrapassaram os valores de VRQ. Isso sugere que, ao longo dos anos, as concentrações de cobre no solo permaneceram elevadas, possivelmente devido ao acúmulo desse micronutriente.

Após 20 anos de cultivo, as concentrações de cobre extraídas do tecido vegetal (Anexo A) também indicaram um acúmulo substancial desse micronutriente nas gramíneas analisadas. De acordo com os dados obtidos pela metodologia USEPA 3050B, *Hemarthria altissima* apresentou uma concentração de  $11,8 \text{ mg kg}^{-1}$  de cobre no tecido vegetal, enquanto *Cynodon dactylon* e *Urochloa brizantha* apresentaram concentrações de  $7,9 \text{ mg kg}^{-1}$ . Esses resultados evidenciam uma diferença significativa na absorção e acúmulo de cobre entre as espécies.

Embora o cobre seja essencial para o desenvolvimento das plantas, sua acumulação em níveis elevados pode ter efeitos tóxicos, tanto sobre a microbiota do solo quanto sobre o crescimento das plantas. No caso observado, *Hemarthria altissima* mostrou o maior aumento de cobre na camada de 0-0,10 m, com  $23,1 \text{ mg kg}^{-1}$  após 20 anos. Isso sugere que essa gramínea pode estar contribuindo para o acúmulo de cobre no solo, possivelmente devido à sua maior capacidade de absorver e acumular esse micronutriente em níveis mais elevados.

Na mesma área de estudo, Silva (2012) utilizando a metodologia USEPA 3050B, obteve a concentração de  $14 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cu no topsoil (camada de 0-0,10 m). Nas camadas de estéril as concentrações de cobre foram  $16 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $18 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $18 \text{ mg kg}^{-1}$ , referente as profundidades de 0,60-0,70 m, 0,100-0,110 m e 0,190-0,200 m, (Anexo D) respectivamente. Nas camadas que contêm estéril, também foi avaliado os elementos químicos potencialmente disponíveis dos fragmentos de carvão encontrados, com teores de  $15 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $11 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $8 \text{ mg kg}^{-1}$ , nas profundidades



de 0,60-0,70 m, 0,100-0,110 m e 0,190-0,200 m, respectivamente. Estes dados indicam que o estéril não representa a fonte de contaminação do Cu no topsoil.

O extrator Mehlich-1 indicou concentrações de cobre no solo relativamente baixas, refletindo a fração do elemento prontamente disponível para a absorção pelas plantas. No entanto, essas concentrações ainda são consideradas elevadas em termos de fertilidade, conforme a interpretação dos teores de Cu no solo estabelecida pela CQFS (2016) (Tabela 12).

Tabela 12 - Interpretação dos teores de Cu no solo.

| Classes de | Cobre (mg kg <sup>-1</sup> ) |
|------------|------------------------------|
| Baixo      | < 0,2                        |
| Médio      | 0,2 – 0,4                    |
| Alto       | > 0,4                        |

Fonte: CQFS, 2016.

O extrator DTPA revelou variações na dinâmica do cobre (Cu) no solo ao longo de 20 anos, influenciadas pelas propriedades químicas do solo e pelo tipo de gramínea. *Urochloa brizantha* reteve mais Cu na camada superficial (0,00-0,10 m), acompanhando o aumento do COT e da CTC. *Cynodon dactylon* apresentou redistribuição do Cu, com pouca variação na superfície e aumento expressivo em profundidade (0,10-0,20 m), indicando maior mobilidade do metal nesse sistema. *Hemarthria altissima* mostrou aumento do Cu em ambas as camadas, sugerindo influência da matéria orgânica e da adsorção catiônica. A disponibilidade do Cu foi determinada não apenas pelo tempo, mas também pelas interações entre pH, COT e CTC, que variaram conforme a gramínea analisada.

Após 20 anos de restauração, os resultados pseudo totais obtidos através do extrator 3050B indicaram um potencial de contaminação moderada (Tabela 13) na camada de 0-0,10 m em todos os tratamentos para áreas de rochas sedimentares pelíticas, com valores de FC de 1,38 para *Urochloa brizantha*, 1,24 para *Cynodon dactylon* e 1,78 para *Hemarthria altissima*. Na camada de 0,10-0,20 m, apenas o tratamento com *Urochloa brizantha* não apresentou contaminação (FC = 0,25), enquanto *Cynodon dactylon* e *Hemarthria altissima* exibiram níveis moderados de contaminação, com FC de 1,51 e 1,65, respectivamente.

Para áreas de rochas sedimentares areníticas (Tabela 13), a camada de 0-0,10 m também apresentou contaminação moderada, com valores de FC de 1,63, 1,46 e 2,10 para *Urochloa brizantha*, *Cynodon dactylon* e *Hemarthria altissima*,

respectivamente. Na camada de 0,10-0,20 m, *Urochloa brizantha* permaneceu sem contaminação (FC = 0,20), enquanto os cultivos de *Cynodon dactylon* e *Hemarthria altissima* mantiveram contaminação moderada, com FC de 1,78 e 1,95, respectivamente.

Tabela 13: Fator de Contaminação para Cu

| Gramíneas perenes de verão  | FC – Pelíticas (3) | FC – Areníticas (4) |
|-----------------------------|--------------------|---------------------|
| Camada                      | 0,00 – 0,10m       |                     |
| <i>Hemarthria altissima</i> | 1,78               | 2,10                |
| <i>Cynodon dactylon</i>     | 1,24               | 1,46                |
| <i>Urochloa brizantha</i>   | 1,38               | 1,63                |
| Camada                      | 0,10 – 0,20m       |                     |
| <i>Hemarthria altissima</i> | 1,65               | 1,95                |
| <i>Cynodon dactylon</i>     | 1,51               | 1,78                |
| <i>Urochloa brizantha</i>   | 0,25               | 0,20                |

Fonte: Elaborado pela autora.

#### 4.5 Níquel

O elemento níquel possui um valor de referência de qualidade no solo de 10 mg kg<sup>-1</sup>, referente à província geomorfológica de rochas sedimentares pelíticas da Depressão Periférica, e de 7 mg kg<sup>-1</sup> para a província de rochas sedimentares areníticas do Planalto, do Escudo Sul-riograndense e da Depressão Periférica.

O extrator USEPA 3050B não demonstrou eficácia na detecção de níquel nas camadas de solo avaliadas. Em ambos os períodos de estudo e profundidades do solo, o método não detectou concentrações de Ni para nenhum dos tratamentos. A ausência de detecção pode estar associada à metodologia de análise empregada, uma vez que a técnica MIP-OES exigiu altas diluições dos extratos provenientes do 3050B, reduzindo a sensibilidade para a detecção de baixas concentrações de níquel.

Além disso, outros fatores podem ter contribuído para essa limitação. Os teores extraídos pelos métodos Mehlich-1 e DTPA foram baixos, variando entre 0,05 e 2 mg kg<sup>-1</sup>, o que pode ter resultado em valores abaixo do limite de detecção do USEPA 3050B (Tabela 2). Outro fator potencial é a volatilização ou precipitação do níquel durante o processo de digestão, uma vez que o aquecimento prolongado e o uso de peróxido de hidrogênio podem levar a perdas do metal na forma de compostos insolúveis ou voláteis.

Contudo, utilizando a metodologia 3050B na mesma área de estudo e a técnica analítica ICP-OES (que oferece maior sensibilidade e precisão em comparação ao MIP-OES), os dados de Silva (2012) indicaram a presença de níquel no topsoil

(camada de 0-0,10 m), com concentrações superiores ao VRQ nas camadas de estéril (Anexo D). No entanto, a ausência de níquel nos extratos do 3050B sugere que o elemento pode estar fortemente associado a minerais resistentes à digestão ácida utilizada no método.

O extrator Mehlich-1 apresentou maior potencial de extração na camada de 0-0,10 m aos 8,6 de revegetação do solo com gramíneas perenes. Após 8,6 anos do experimento, na camada de 0-0,10 m, o Mehlich-1 extraiu teores de  $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$  para *Urochloa brizantha*,  $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$  para *Cynodon dactylon* e  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  para *Hemarthria altissima*. Na camada de 0,10-0,20 m, os valores foram de  $1,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $2 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $0,7 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente.

Após 20 anos, na camada de 0-0,10 m, o Mehlich-1 extraiu  $1,04 \text{ mg kg}^{-1}$  para *Urochloa brizantha*,  $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$  para *Cynodon dactylon* e  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$  para *Hemarthria altissima*. Na camada de 0,10-0,20 m, os valores extraídos foram de  $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente.

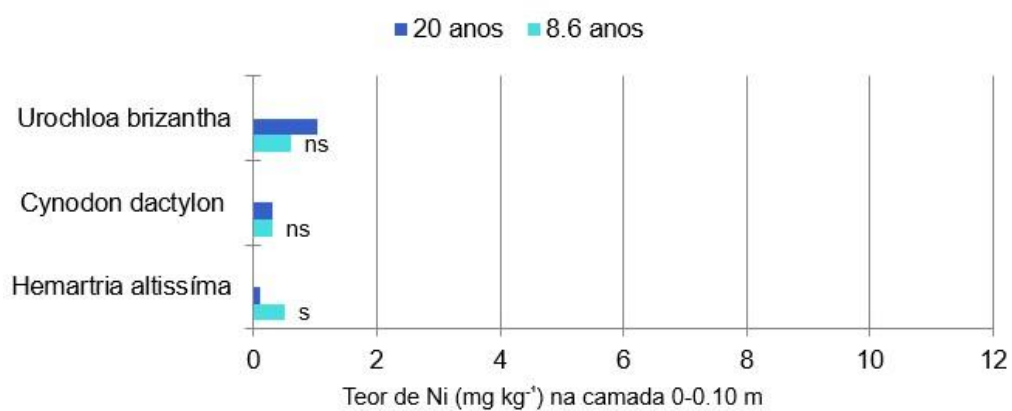
O extrator DTPA foi identificado como o de maior potencial de extração na camada de 0,10-0,20 m após 20 anos. Aos 8,6 anos do experimento, na camada de 0-0,10 m, o DTPA extraiu  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$  de níquel para *Urochloa brizantha*,  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$  para *Cynodon dactylon* e  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$  para *Hemarthria altissima*. Na camada de 0,10-0,20 m, os valores extraídos foram de  $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente.

Após 20 anos, na camada de 0-0,10 m, o DTPA extraiu  $0,8 \text{ mg kg}^{-1}$  para *Urochloa brizantha*,  $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$  para *Cynodon dactylon* e  $0,8 \text{ mg kg}^{-1}$  para *Hemarthria altissima*. Na camada de 0,10-0,20 m, as concentrações foram de  $0,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $1,6 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente.

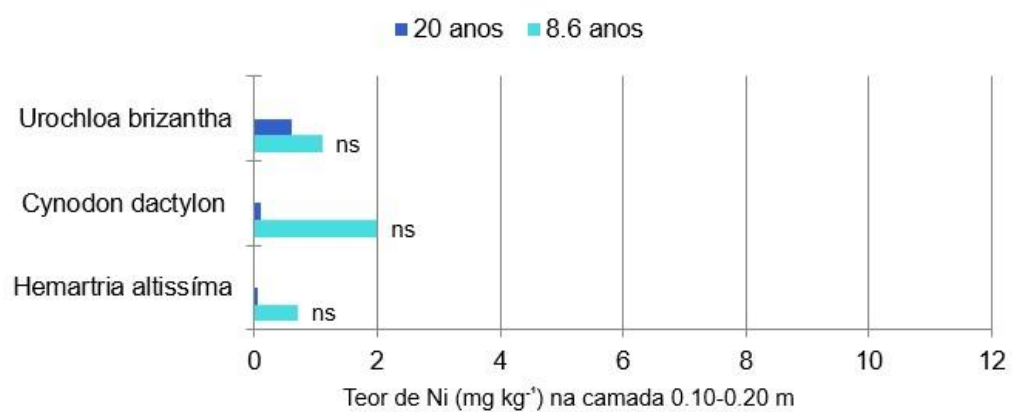
As análises estatísticas para as concentrações de níquel extraídas pelos métodos Mehlich-1 (Figura 8) e DTPA (Figura 9) mostraram variações entre os períodos de 8,6 e 20 anos, com diferenças significativas apenas em alguns tratamentos e camadas de solo.

Figura 8 - Teores de Ni extraídos pelo método Mehlich-1 nas camadas de 0-0,10 m (a) e 0,10-0,20 m (b) de um minesoil sob revegetação de gramíneas perenes aos 8,6 e 20 anos.

a)



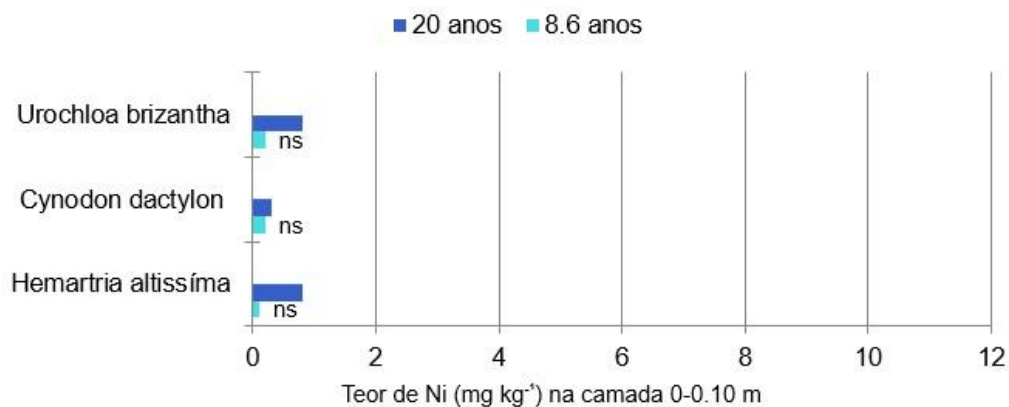
b)



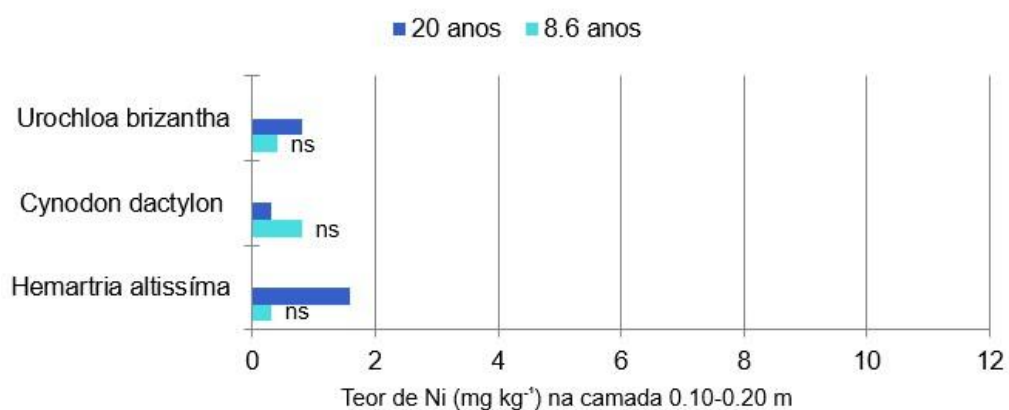
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 9 - Teores de Ni extraídos pelo método DTPA nas camadas de 0-0,10 m (a) e 0,10-0,20 m (b) de um minesoil sob revegetação de gramíneas perenes aos 8,6 e 20 anos.

a)



b)



Fonte: Elaborado pela autora.

Para o método Mehlich-1, *Urochloa brizantha* nas camadas de 0-0,10 m e 0,10-0,20 m não apresentou diferenças estatisticamente significativas ao longo do tempo, com valores de p de 0,396 e 0,469, respectivamente. Em *Hemarthria altissima*, foi observada uma mudança significativa na camada de 0-0,10 m, com  $p = 0,019$  e alto poder do teste (0,844), indicando uma variação estatisticamente relevante para esse tratamento.

No entanto, para a camada de 0,10-0,20 m, não houve significância estatística ( $p = 0,150$ ). Para *Cynodon dactylon*, tanto nas camadas de 0-0,10 m quanto 0,10-0,20 m, os resultados foram não significativos, com  $p = 0,952$  e falha no teste de normalidade na camada de 0,10-0,20 m, reforçando a estabilidade das concentrações de níquel para essa gramínea.

No método DTPA, *Urochloa brizantha* também não apresentou diferenças significativas entre os períodos nas camadas de 0-0,10 m ( $p = 0,244$ ) e 0,10-0,20 m ( $p = 0,270$ ), ambos com baixo poder de teste, indicando que a extração de níquel permaneceu estável. Para *Hemarthria altissima*, a camada de 0-0,10 m falhou no teste de normalidade, e o valor de  $p$  de 0,125 indica que a variação não foi estatisticamente significativa; o mesmo ocorreu na camada de 0,10-0,20 m ( $p = 0,320$ ). Em *Cynodon dactylon*, ambas as camadas de 0-0,10 m e 0,10-0,20 m apresentaram resultados não significativos, com valores de  $p$  de 0,679 e 0,875, respectivamente.

Embora o método USEPA 3050B não tenha detectado níquel no solo, os tecidos vegetais de *Hemarthria altissima* e *Urochloa brizantha* apresentaram concentrações de  $3,9 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $7,9 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Além disso, os dados de Silva (2012) indicaram a presença de níquel no topsoil (0-0,10 m), com concentrações superiores ao VRQ nas camadas de estéril. Além disso, o fato de os extratores Mehlich-1 e DTPA terem identificado quantidades detectáveis do elemento indica que uma fração do níquel está presente em formas biodisponíveis.

Silva (2012), analisou os teores de níquel utilizando o método 3050B, encontrando uma concentração de  $3 \text{ mg kg}^{-1}$  na camada de topsoil. Nas camadas de estéril, as concentrações variaram entre  $11 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $17 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $16 \text{ mg kg}^{-1}$  nas profundidades de 0,60-0,70 m, 0,10-0,11 m e 0,19-0,20 m, respectivamente.

Os fragmentos de carvão nas camadas de estéril apresentaram teores de níquel mais elevados, com valores de  $12 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $46 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  nas mesmas profundidades (Silva, 2012). Com base nesses dados, pode-se concluir que a fonte de níquel é, em grande parte, o carvão presente nas camadas de estéril, que contém concentrações significativamente mais altas do elemento.

#### 4.6 Cromo

O elemento cromo possui um valor de referência de qualidade no solo de  $25 \text{ mg kg}^{-1}$ , referente à província geomorfológica de rochas sedimentares pelíticas da Depressão Periférica, e de  $21 \text{ mg kg}^{-1}$  para a província de rochas sedimentares areníticas do Planalto, do Escudo Sul-riograndense e da Depressão Periférica.

O extrator USEPA 3050B demonstrou ser eficaz na extração de cromo em ambas as camadas de solo e períodos de estudo. Aos 8,6 anos do experimento, na camada de 0-0,10 m, o USEPA 3050B obteve uma concentração de  $32,4 \text{ mg kg}^{-1}$  de cromo para *Urochloa brizantha*,  $23,1 \text{ mg kg}^{-1}$  para *Cynodon dactylon* e  $28,4 \text{ mg kg}^{-1}$

para *Hemarthria altissima*. Na camada de 0,10-0,20 m, o extrator USEPA 3050B obteve uma concentração de 23,1 mg kg<sup>-1</sup>, 26,6 mg kg<sup>-1</sup> e 26,6 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

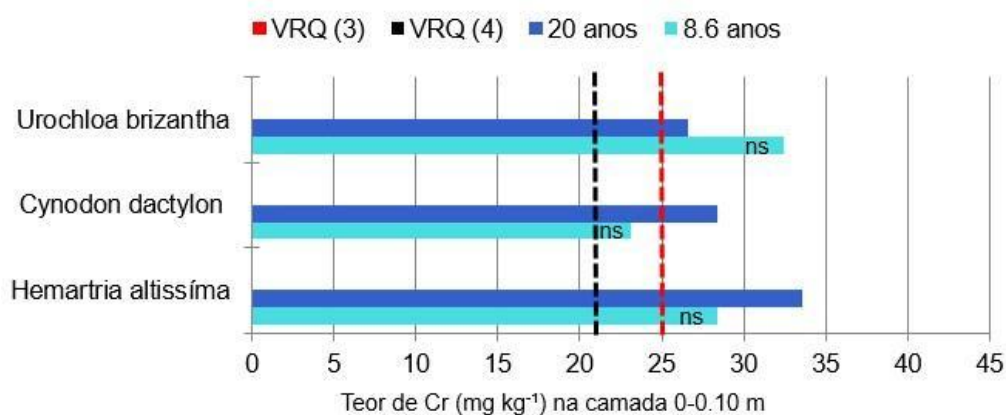
Após 20 anos da instalação do experimento, na camada de 0-0,10 m, o USEPA 3050B obteve uma concentração de 26,6 mg kg<sup>-1</sup> de cromo para *Urochloa brizantha*, 28,4 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon* e 33,6 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima*. Na camada de 0,10-0,20 m, o extrator USEPA 3050B obteve uma concentração de 28,4 mg kg<sup>-1</sup>, 24,9mg kg<sup>-1</sup> e 28,4 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Nos testes realizados, os extratores Mehlich-1 e DTPA não detectaram concentrações de cromo no solo, o que indica que o cromo presente se encontra em formas mais estáveis e menos acessíveis para esses métodos de extração mais brandos. No entanto, os tecidos vegetais de ambas as gramíneas apresentaram concentrações de cromo, as quais foram determinadas pelo método 3050B (Anexo A). *Urochloa brizantha* apresentou 19,6 mg kg<sup>-1</sup>, *Cynodon dactylon* 11,8 mg kg<sup>-1</sup> e *Hemarthria altissima* 19,5 mg kg<sup>-1</sup> de cromo em seus tecidos.

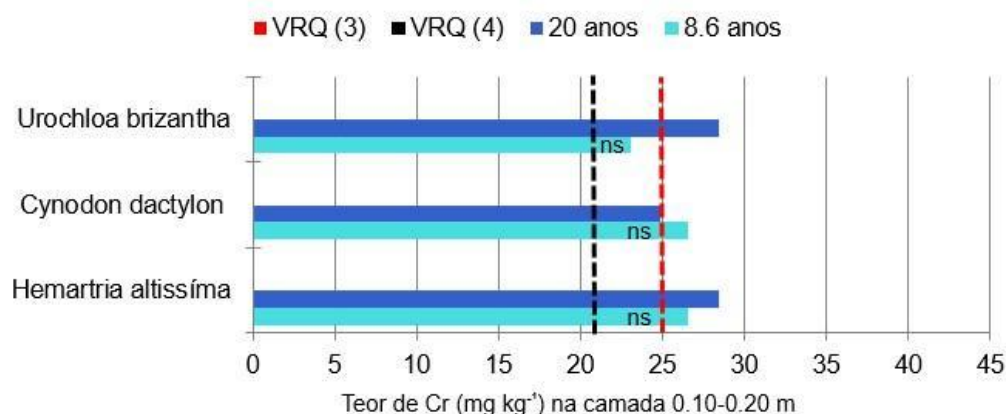
Embora tenham ocorrido variações nas concentrações de Cr ao longo dos 20 anos de estudo, os resultados estatísticos das análises do elemento indicaram que não houve mudanças significativas nas concentrações ao longo do tempo em nenhum dos tratamentos avaliados, conforme indicado na Figura 10.

Figura 10 - Teores de Cr extraídos pelo método USEPA 3050B nas camadas de 0-0,10 m (a) e 0,10-0,20 m (b) de um minesoil sob revegetação de gramíneas perenes aos 8,6 e 20 anos.

a)



b)



Os valores de referência de qualidade (VRQ) estão indicados como: (3) rochas sedimentares pelíticas da Depressão Periférica e (4) rochas sedimentares areníticas do Planalto, do Escudo Sul-riograndense e da Depressão Periférica.

Fonte: Elaborado pela autora.

Para *Urochloa brizantha* na camada de 0-0,10 m, o teste t apresentou um valor de  $p = 0,288$ , o que foi considerado não significativo, e o teste teve baixo poder (0,091). Na camada de 0,10-0,20 m, o teste de normalidade falhou ( $p = 0,01$ ), e o valor de  $p$  do teste t foi de 0,250, indicando também ausência de significância estatística.

Em *Hemarthria altissima*, a camada de 0-0,10 m também falhou no teste de normalidade ( $p = 0,01$ ), e o valor de  $p$  foi de 1,000, confirmando ausência de mudança significativa. Na camada de 0,10-0,20 m, o teste t resultou em  $p = 0,638$ , com baixo poder de teste (0,052), não sendo estatisticamente significativo. Para *Cynodon dactylon*, os resultados foram igualmente não significativos. Na camada de 0-0,10 m, o teste t resultou em  $p = 0,391$ , com baixo poder (0,052), e na camada de 0,10-0,20 m, o valor de  $p$  foi de 0,718, também com baixo poder de teste (0,052).



Na mesma área de estudo, utilizando a metodologia USEPA 3050B, Silva (2012) encontrou 21 mg kg<sup>-1</sup> de cromo na camada de topsoil. Nas camadas mais profundas, observou-se uma redução nos teores de Cr, com concentrações de 7 mg kg<sup>-1</sup> na camada de 0,60-0,70 m, 8 mg kg<sup>-1</sup> na camada de 0,10-0,11 m, e 6 mg kg<sup>-1</sup> na camada de 0,19-0,20 m. Esses resultados indicam que o cromo está presente em níveis significativamente mais baixos nas camadas de estéril, indicando que ele tende a se concentrar no topsoil.

Silva (2012) identifica que os fragmentos de carvão e minerais são fontes potenciais de cromo, porém em valores menores do que os encontrados no topsoil. A exposição dessas partículas à oxidação e à degradação no solo pode liberar o cromo lentamente. Os fragmentos de carvão encontrados na camada de 0,60-0,70 m apresentaram 7 mg kg<sup>-1</sup> de cromo, em profundidade de 0,100-0,110 m os teores de cromo foram 15 mg kg<sup>-1</sup> e na camada de 0,190-0,200 m 21 mg kg<sup>-1</sup> de Cr.

Contudo, Silva (2012) não encontrou fragmentos de carvão na camada de 0-0,10 m, sugerindo que a fonte de cromo nas camadas superficiais pode estar relacionada a fatores externos. De acordo com Dias (2024) a contaminação dos minesoils com cromo está diretamente influenciada por atividades humanas, como a queima de carvão e a dispersão de poeira gerada durante operações de mineração.

Apesar de o elemento Cr estar presente em formas menos disponíveis no solo, as concentrações obtidas para os tratamentos ultrapassaram ou chegaram próximas ao VRQ, indicando um potencial de contaminação (Tabela 14). A partir dessas concentrações, o índice de fator de contaminação (FC) revelou contaminação moderada para os tratamentos *Urochloa brizantha*, *Cynodon dactylon* e *Hemarthria altissima* na camada de 0-0,10 m em áreas de rochas sedimentares pelíticas, com valores de FC de 1,06, 1,14 e 1,34, respectivamente. Na camada de 0,10-0,20 m, apenas o tratamento com *Cynodon dactylon* não apresentou contaminação (FC = 0,99), enquanto *Urochloa brizantha* e *Hemarthria altissima* indicaram contaminação moderada, ambas com FC de 1,14.

Para áreas de rochas sedimentares areníticas, todos os tratamentos apresentaram contaminação moderada em ambas as camadas do solo. Na camada de 0-0,10 m, os tratamentos com *Urochloa brizantha*, *Cynodon dactylon* e *Hemarthria altissima* exibiram valores de FC de 1,26, 1,35 e 1,60, respectivamente. Na camada de 0,10-0,20 m, *Urochloa brizantha* e *Hemarthria altissima* mantiveram o índice de contaminação moderada, com FC de 1,35, enquanto *Cynodon dactylon* apresentou

um FC de 1,18, todos indicando contaminação moderada para o cromo nas áreas de rochas areníticas.

Tabela 14: Fator de Contaminação para Cr

| Gramíneas perenes de verão  | FC – Pelíticas (3) | FC – Areníticas (4) |
|-----------------------------|--------------------|---------------------|
| Camada                      | 0,00 – 0,10m       |                     |
| <i>Hemarthria altissima</i> | 1,34               | 1,60                |
| <i>Cynodon dactylon</i>     | 1,14               | 1,35                |
| <i>Urochloa brizantha</i>   | 1,06               | 1,26                |
| Camada                      | 0,10 – 0,20m       |                     |
| <i>Hemarthria altissima</i> | 1,14               | 1,35                |
| <i>Cynodon dactylon</i>     | 0,99               | 1,18                |
| <i>Urochloa brizantha</i>   | 1,14               | 1,35                |

Fonte: Elaborado pela autora.

#### 4.7 Ferro

O elemento ferro não possui um valor de referência de qualidade no solo estabelecido pela legislação, o que dificulta a definição de padrões para sua avaliação. O método USEPA 3050B, por sua vez, revelou concentrações significativamente mais altas de ferro, sugerindo que, em sua maioria, o Fe se encontra em formas menos disponíveis para as plantas, o que pode afetar sua absorção e aproveitamento no processo de crescimento.

Aos 8,6 anos do experimento, na camada de 0-0,10 m, o USEPA 3050B obteve uma concentração de 46.707,5 mg kg<sup>-1</sup> de ferro para *Urochloa brizantha*, 42.997 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon* e 51.109 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima*. Na camada de 0,10-0,20 m, o extrator USEPA 3050B obteve uma concentração de 64.102,5 mg kg<sup>-1</sup>, 51.214 mg kg<sup>-1</sup> e 51.371 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Após 20 anos da instalação do experimento, na camada de 0-0,10 m, o USEPA 3050B obteve uma concentração de 50.242,5 mg kg<sup>-1</sup> de ferro para *Urochloa brizantha*, 57.172 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon* e 54.705 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima*. Na camada de 0,10-0,20 m, o extrator USEPA 3050B obteve uma concentração de 52.158,8 mg kg<sup>-1</sup>, 54.495 mg kg<sup>-1</sup> e 50.925 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Aos 8,6 anos do experimento, na camada de 0-0,10 m, o Mehlich-1 extraiu 221 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 156 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon* e 184 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima*. Na camada de 0,10-0,20 m, o Mehlich-1 obteve uma concentração de 297,7 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 202,3 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon* e 248,5 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima*.

Após 20 anos, na camada de 0-0,10 m, o Mehlich-1 extraiu 238,5 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 154,8 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon* e 216 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima*. Na camada de 0,10-0,20 m, os valores extraídos foram de 252,3 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 158,5 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon* e 76 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima*.

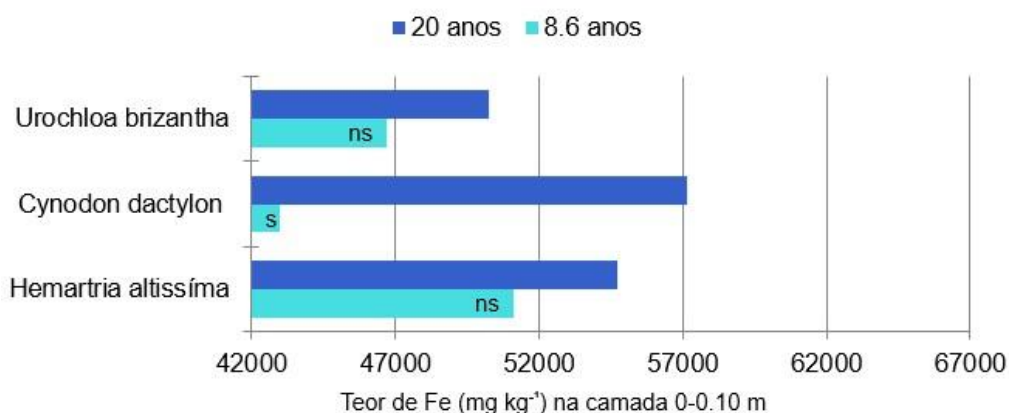
O extrator DTPA também apresentou concentrações de ferro menores do que o USEPA 3050B, porém na maioria dos casos mais elevado que o Mehlich-1. Aos 8,6 anos do experimento, na camada de 0-0,10 m, o DTPA extraiu 134,6 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 482,5 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon* e 132,5 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima*. Na camada de 0,10-0,20 m, o DTPA obteve uma concentração de 127,9 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 115 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon* e 112,5 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima*.

Após 20 anos, na camada de 0-0,10 m, o DTPA extraiu 456,3 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 1.364 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon* e 1.093,8 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima*. Na camada de 0,10-0,20 m, os valores obtidos foram de 831,3 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 916,3 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon* e 657,5 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima*.

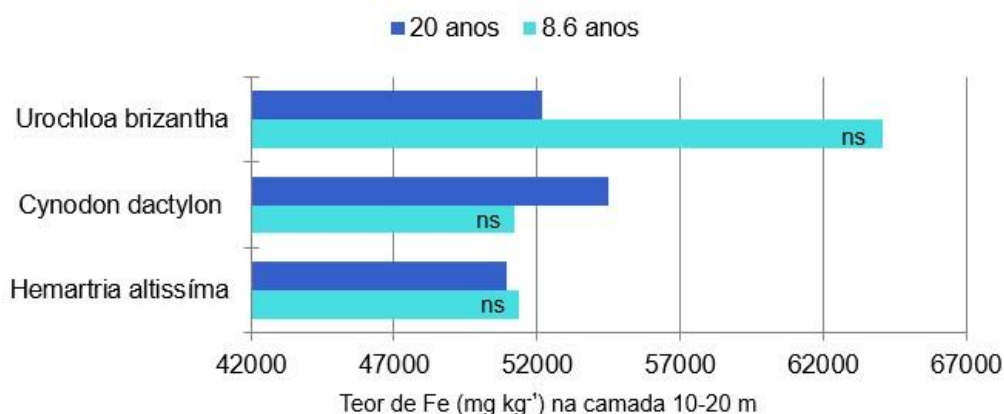
As análises estatísticas indicaram um aumento na concentração de Fe no solo, determinado pelo método USEPA 3050B, após 20 anos de restauração, com destaque para a camada superficial (0-0,10 m). Embora tenha ocorrido um incremento no teor de Fe, exceto para *Cynodon dactylon* (camada de 0-0,10 m), nenhum dos tratamentos demonstrou uma mudança estatisticamente significativa (Figura 11).

Figura 11 - Teores de Fe extraídos pelo método USEPA 3050B nas camadas de 0-0,10 m (a) e 0,10-0,20 m (b) de um minesoil sob revegetação de gramíneas perenes aos 8,6 e 20 anos.

a)



b)



Fonte: Elaborado pela autora.

A análise das diferenças significativas nas concentrações de ferro no solo entre os períodos de 8,6 e 20 anos, realizada por meio do teste t pareado, revelou que apenas o tratamento com *Cynodon dactylon* (camada de 0-0,10 m) apresentou uma diferença significativa nas concentrações de ferro ao longo do tempo.

Sob o cultivo da gramínea *Cynodon dactylon*, na camada de 0-0,10 m, o valor de p foi 0,067, indicando uma diferença significativa entre os períodos, o poder do teste foi moderado (0,440). Na camada de 0,10-0,20 m, o valor de p foi 0,612, sem diferença significativa, com baixo poder do teste (0,052).

Sob o cultivo de *Urochloa brizantha*, na camada de 0-0,10 m, o valor de p foi 0,476, indicando que não houve diferença significativa entre os dois períodos. O poder do teste foi baixo (0,052), sugerindo que a análise teve pouca capacidade para detectar diferenças. Na camada de 0,10-0,20 m, o valor de p foi 0,372, também sem diferença significativa, com poder do teste de 0,058.

Sob o cultivo de *Hemarthria altissima*, na camada de 0-0,10 m, o valor de p foi 0,489, sem diferença significativa. O poder do teste foi baixo (0,052). Na camada de 0,10-0,20 m, o valor de p foi 0,970, indicando que não houve diferença significativa, também com baixo poder do teste (0,052).

Sob condições ambientalmente disponíveis a metodologia USEPA 3050B obteve elevados teores de Fe no solo aos 20 anos. Ao comparar os resultados com os 8,6 anos de experimento, as concentrações aumentaram nas camadas superficiais (0-0,10 m) e diminuíram na camada de 0,10-0,20 m, com execução do *Cynodon dactylon*.

Na mesma área de estudo, mas fora do delineamento experimental, utilizando o método de extração 3050B, Silva (2012) obteve 18.474 mg kg<sup>-1</sup> de Fe na camada de 0-0,10 m (topsoil) e nas camadas de estéril ocorreu o declínio em profundidade. Na camada de 0,60-0,80 m foi obtido 8.371 mg kg<sup>-1</sup> de Fe, em 0,100-0,110 m 6.867 mg kg<sup>-1</sup> e em 0,190-0,200 m a concentração de Fe foi de 5.951 mg kg<sup>-1</sup>. Nas camadas de estéril os fragmentos apresentaram 38.285 mg kg<sup>-1</sup>, 41.708 mg kg<sup>-1</sup> e 45.075 mg kg<sup>-1</sup> de ferro, respectivamente.

De acordo com Bitencourt (2015), o ferro presente no solo construído pode originar-se tanto da oxidação da pirita (FeS<sub>2</sub>) quanto dos óxidos de ferro encontrados nas camadas de argila e topsoil. Bitencourt (2015) descreve o perfil analisado (MVII-T3), (Anexo D) como apresentando uma intensa liberação de ferro na solução do solo, devido ao processo de sulfurização da pirita, que favorece a mobilização de ferro solúvel.

As gramíneas também apresentaram Fe em seus tecidos vegetais, utilizando o método USEPA 3050B. Os tratamentos com *Urochloa brizantha*, *Cynodon dactylon* e *Hemarthria altissima*, apresentaram 356,1 mg kg<sup>-1</sup>, 393 mg kg<sup>-1</sup> e 432,7 mg kg<sup>-1</sup> de Fe, respectivamente, em seus tecidos vegetais.

#### 4.8 Manganês

O elemento manganês não possui valor de referência de qualidade do solo estabelecido no estado do Rio Grande do Sul. Durante as análises, os métodos Mehlich-1 e DTPA demonstraram maior potencial para extração de Mn em condições diferentes.

O método USEPA 3050B não demonstrou eficácia na extração de manganês do solo, indicando que apenas uma fração do manganês está presente em formas

pouco solúveis, que poderiam ser liberadas sob condições ambientalmente favoráveis. O manganês insolúvel, ou em estados de oxidação mais elevados (como  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ , ou em formas como  $\text{MnO}_2$  e  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), tende a ser retido na fração sólida do solo, particularmente na fase de óxidos e hidróxidos (Millaleo *et al.*, 2010).

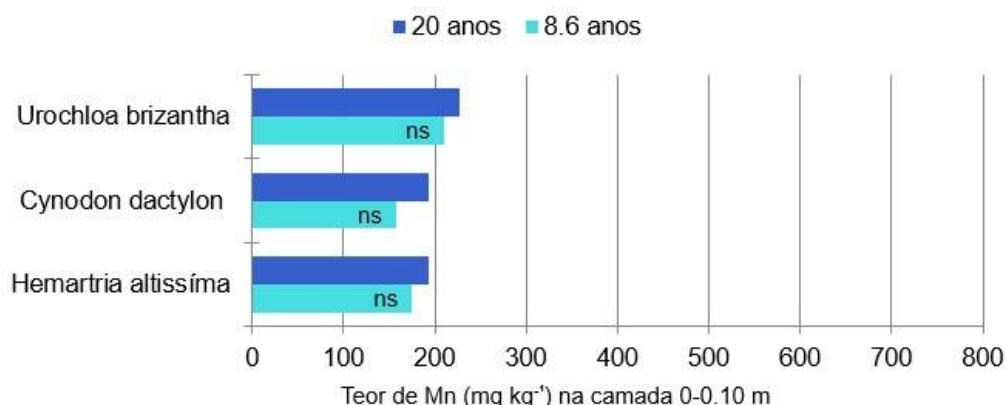
Aos 8,6 anos de revegetação no solo, o extrator USEPA 30500B obteve concentrações de  $210 \text{ mg kg}^{-1}$  para *Urochloa brizantha*,  $175 \text{ mg kg}^{-1}$  para *Hemarthria altissima* e  $157,5 \text{ mg kg}^{-1}$  para *Cynodon dactylon*. Na camada de 0,10-0,20 m, o USEPA 3050B extraiu  $140 \text{ mg kg}^{-1}$  de manganês para *Urochloa brizantha*,  $245 \text{ mg kg}^{-1}$  para *Hemarthria altissima* e  $140 \text{ mg kg}^{-1}$  para *Cynodon dactylon*.

Após 20 anos, os teores de manganês na camada de 0-0,10 m foram de  $227,5 \text{ mg kg}^{-1}$  para *Urochloa brizantha*,  $192,5 \text{ mg kg}^{-1}$  para *Hemarthria altissima* e  $192,5 \text{ mg kg}^{-1}$  para *Cynodon dactylon*. Na camada de 0,10-0,20 m, as concentrações foram de  $210 \text{ mg kg}^{-1}$  sob *Urochloa brizantha*,  $122,5 \text{ mg kg}^{-1}$  sob *Hemarthria altissima* e  $157,5 \text{ mg kg}^{-1}$  sob cultivo de *Cynodon dactylon*.

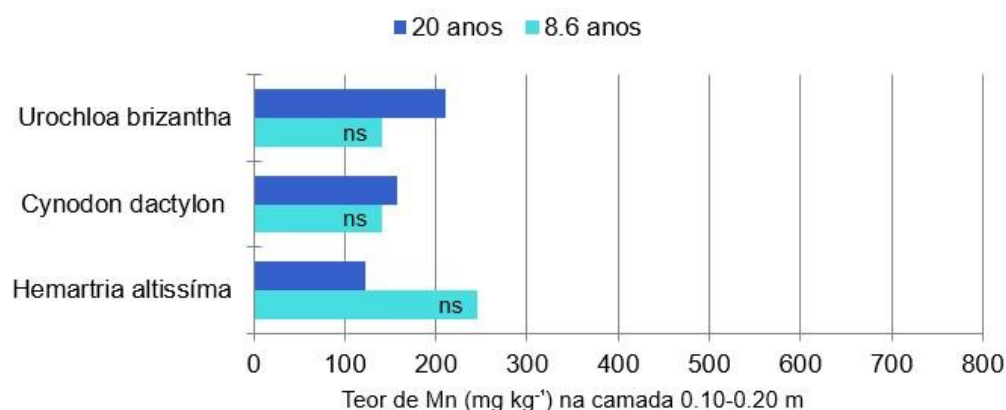
A análise de significância estatística, realizada por meio do teste t, para verificar as diferenças nos teores de manganês após 20 anos de revegetação do solo com o cultivo de gramíneas perenes, não identificou diferenças estatisticamente significativas nos períodos analisados (Figura 12).

Figura 12 - Teores de Mn extraídos pelo método USEPA 3050B na camada de 0-0,10 m 0-0,10 m (a) e 0,10-0,20 m (b) de um minesoil sob revegetação de gramíneas perenes aos 8,6 e 20 anos.

a)



b)



Fonte: Elaborado pela autora.

O tratamento com *Urochloa brizantha*, na camada de 0-0,10 m, o teste de normalidade falhou ( $P = 0,001$ ). Além disso, o valor de  $P$  para a comparação entre os grupos foi de 1,000, indicando que a mudança observada não é significativa e pode ser atribuída ao acaso. Na camada de 0,10-0,20 m, o valor de  $P$  foi 0,252, o que também indica que não há diferença estatisticamente significativa entre os grupos analisados.

Sob cultivo de *Cynodon dactylon*, tanto na camada de 0-0,10 m quanto na camada de 0,10-0,20 m, o teste de normalidade também falhou ( $P = 0,001$ ) e o valor de  $P$  nas comparações foi 0,789, reforçando a falta de significância estatística. Sob *Hemarthria altissima*, o teste de normalidade também falhou em ambas camadas analisadas (0-0,10 m e 0,10-0,20 m), e o valor de  $P$  foi de 1,000 na primeira camada e 0,213 na segunda, ambos sem indicar significância estatística.

Os dados de Silva (2012), utilizando o extrator 3050B da USEPA, indicaram teores menores de manganês, com um declínio observado em profundidade. Na

camada de topsoil (0-0,10 m), a concentração de Mn foi de 104 mg kg<sup>-1</sup>, enquanto nas camadas de estéril (0,60-0,70 m; 0,10-0,11 m e 0,19-0,20 m), os teores variaram entre 55 mg kg<sup>-1</sup> e 58 mg kg<sup>-1</sup>. Nos fragmentos de carvão das camadas de estéril, as concentrações de Mn foram de 35 mg kg<sup>-1</sup>, 43 mg kg<sup>-1</sup> e 24 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. A partir da análise dos fragmentos de carvão e da terra fina, observou-se que o manganês está mais fortemente associado aos minerais da matriz na terra fina (Silva, 2012).

Os tecidos vegetais das gramíneas também foram analisados utilizando a metodologia USEPA 3050B. Os resultados indicaram que *Urochloa brizantha* apresentou 188,6 mg kg<sup>-1</sup> de Mn, *Cynodon dactylon* teve 240,3 mg kg<sup>-1</sup>, e *Hemarthria altissima* apresentou 65,6 mg kg<sup>-1</sup>.

A fração mais solúvel de manganês (Mn<sup>2+</sup>), extraída pelo método Mehlich-1, que reflete a parte do solo imediatamente disponível para a absorção pelas plantas, apresentou o maior potencial de extração aos 8,6 anos, na camada de 0-0,10 m, sob cultivo das gramíneas *Urochloa brizantha* e *Hemarthria altissima* (Figura 12). Isso indica que o manganês estava, em grande parte, disponível para a absorção pelas plantas.

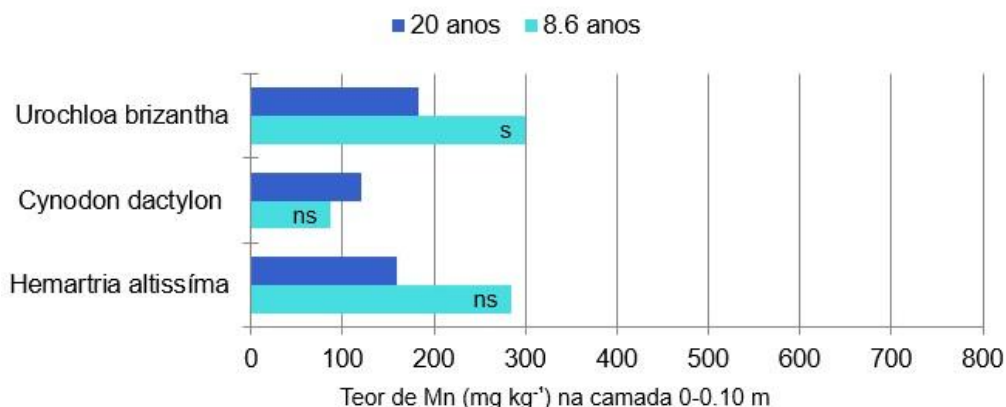
Com 8,6 anos do experimento, na camada de 0-0,10 m, o extrator Mehlich-1 obteve uma concentração de 300 mg kg<sup>-1</sup> de manganês para *Urochloa brizantha* e 285 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima*. O tratamento *Cynodon dactylon* obteve uma concentração de 87,5 mg kg<sup>-1</sup> nesta camada. Na camada de 0,10-0,20 m, o extrator Mehlich-1 obteve 221,7 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 228,8 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* e 268,8 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon*.

Após 20 anos, na camada de 0-0,10 m, o extrator Mehlich-1 extraiu 183,8 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 160 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* e 120 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon*. Na camada de 0,10-0,20 m, os valores extraídos foram de 146,3 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 63,8 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* e 57,5 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon*.

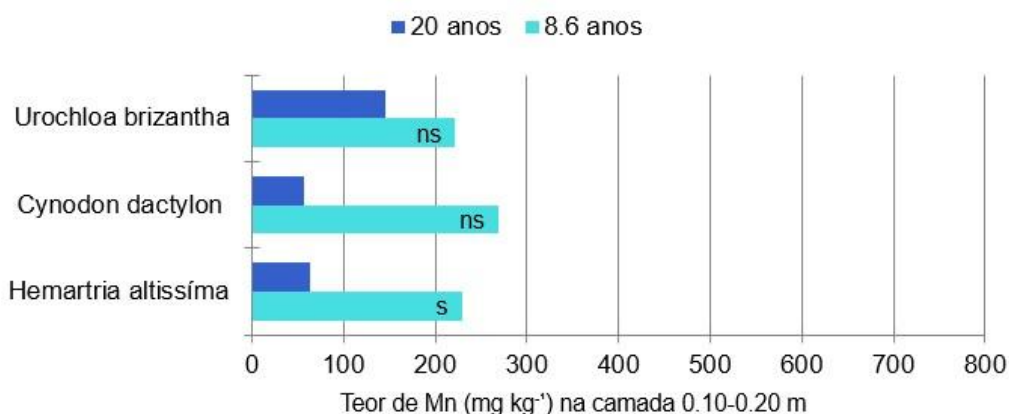


Figura 13 - Teores de Mn extraídos pelo método Mehlich-1 na camada de 0-0,10 m 0-0,10 m (a) e 0,10-0,20 m (b) de um minesoil sob revegetação de gramíneas perenes aos 8,6 e 20 anos.

a)



b)



Fonte: Elaborado pela autora.

Para *Urochloa brizantha* na profundidade de 0-0,10 m com o extrator Mehlich-1, a mudança observada foi estatisticamente significativa ( $P = 0,039$ ), embora o poder do teste tenha sido baixo (0,623), sugerindo que a probabilidade de detectar diferenças reais ainda é limitada. Para a profundidade de 0,10-0,20 m, também com Mehlich-1, a alteração não foi significativa ( $P = 0,560$ ), indicando que a diferença observada pode ser atribuída ao acaso.

No caso de *Cynodon dactylon* na profundidade de 0-0,10 m com Mehlich-1, o  $P$  foi 0,382, indicando que a mudança não foi significativa, e o poder do teste foi muito baixo (0,055). Para a profundidade de 0-0,10-0,20 m com Mehlich-1, o teste de normalidade falhou.

Em *Hemarthria altissima*, na profundidade de 0-0,10 m com Mehlich-1, a mudança não foi significativa ( $P = 0,244$ ), e o poder do teste foi baixo (0,116), sugerindo que a alteração pode ser atribuída ao acaso. Para a profundidade de 0-

0,10-0,20 m, também com Mehlich-1, o P foi 0,001, com um poder do teste de 1,000, indicando uma mudança estatisticamente significativa e apresentou alto poder.

O DTPA foi identificado como o método mais eficaz em liberar maiores quantidades de manganês, na camada de 0-0,10 m, aos 20 anos de regeneração sob cultivo de ambas gramíneas, e na camada de 0,10-0,20 m sob *Urochloa brizantha* (Figura 11). Isso sugere que, em grande parte, o Mn está disponível em formas que podem ser mobilizadas e utilizadas pelas plantas ao longo do tempo, sendo influenciado pelas condições do solo.

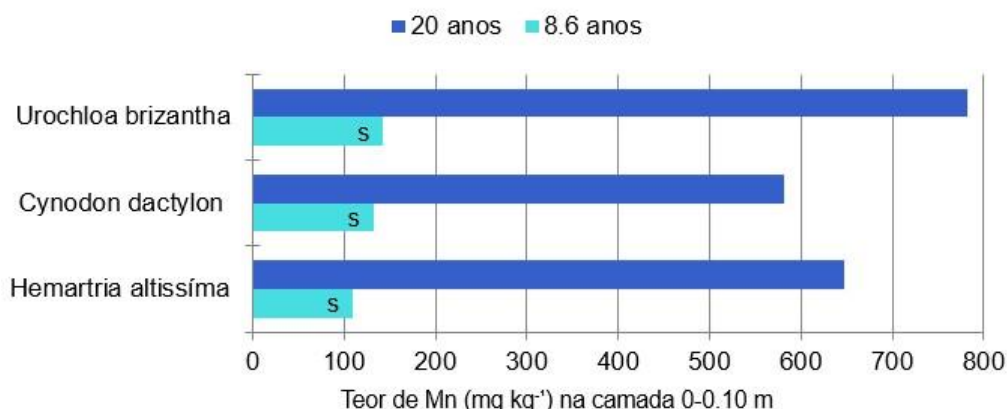
Aos 8,6 anos do experimento, na camada de 0-0,10 m, o DTPA extraiu 142,9 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 109,6 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* e 132,1 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon*. Na camada de 0,10-0,20 m, o DTPA obteve uma concentração de 87,9 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 99,6 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* e 115,9 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon*.

Após 20 anos, na camada de 0-0,10 m, o DTPA extraiu 782,1 mg kg<sup>-1</sup> de manganês para *Urochloa brizantha*, 647,1 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* e 580,9 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon*. Na camada de 0,10-0,20 m, o DTPA extraiu 507,1 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 323,4 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* e 235,9 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon*.

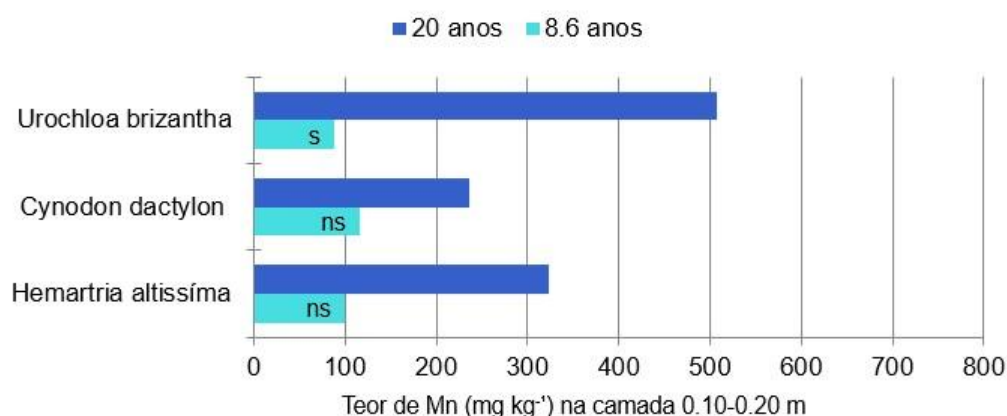
O método DTPA indicou um aumento no manganês moderadamente disponível no solo. A análise estatística, realizada pelo teste t, revelou diferenças significativas entre os períodos de estudo, com exceção das espécies *Cynodon dactylon* e *Hemarthria altissima* na camada de 0,10-0,20 m (Figura 14).

Figura 14 - Teores de Mn extraídos pelo método DTPA na camada de 0-0,10 m 0-0,10 m (a) e 0,10-0,20 m (b) de um minesoil sob revegetação de gramíneas perenes aos 8,6 e 20 anos.

a)



b)



Fonte: Elaborado pela autora.

A análise do manganês moderadamente disponível no solo, extraído pelo método DTPA, revelou resultados estatisticamente significativos em alguns casos. Para *Urochloa brizantha* na camada de 0-0,10 m, observou-se uma diferença significativa com um valor de  $p = 0,013$ . Na camada de 0,10-0,20 m de *Urochloa brizantha*, a diferença também foi significativa ( $p = 0,060$ ), embora com um poder do teste relativamente baixo (0,476).

Para *Hemarthria altissima* na camada de 0-0,10 m, também foi observada uma diferença significativa, com  $p = 0,024$ , e um poder do teste de 0,787. Entretanto, na camada de 0,10-0,20 m de *Hemarthria altissima*, a diferença não foi significativa ( $p = 0,122$ ), com um poder do teste de 0,262, indicando uma menor precisão nos resultados dessa camada. No caso de *Cynodon dactylon*, na camada de 0-0,10 m, os resultados foram significativos ( $p = 0,038$ ), mas com um poder de teste baixo (0,636). Na camada de 0,10-0,20 m de *Cynodon dactylon*, o teste de normalidade falhou ( $p < 0,050$ ), sugerindo que os dados não seguiram a distribuição esperada.

#### 4.9 Alumínio

O elemento alumínio não possui um valor de referência de qualidade do solo estabelecido no estado do Rio Grande do Sul. O extrator USEPA 3050B apresentou o maior potencial de extração de alumínio em ambos os tratamentos e períodos de estudo.

Aos 8,6 anos de restauração do solo com gramíneas perenes, o extrator USEPA 3050B obteve concentrações de 50.950,9 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 55.545 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* e 56.122 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon*, na camada de 0-0,10 m. Na camada de 0,10-0,20 m, as concentrações foram de 67.015,9 mg kg<sup>-1</sup>, 50.400 mg kg<sup>-1</sup> e 43.863 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Após 20 anos, na camada de 0-0,10 m, o USEPA 3050B extraiu 65.125,9 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 69.247 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* e 64.653 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon*. Na camada de 0,10-0,20 m, obteve 70.900,9 mg kg<sup>-1</sup>, 52.395 mg kg<sup>-1</sup> e 60.296 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Os valores relativamente elevados devem estar sendo extraídos dos argilominerais do solo.

O extrator Mehlich-1 também apresentou resultados significativos, especialmente na camada de 0-0,10 m. Após 8,6 anos, as concentrações extraídas foram de 2.146,5 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 1.717 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* e 1.728 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon*. Na camada de 0,10-0,20 m, os valores foram de 2.376,5 mg kg<sup>-1</sup>, 2.285 mg kg<sup>-1</sup> e 2.024,6 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Após 20 anos, na camada de 0-0,10 m, o Mehlich-1 extraiu 2.069 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 1.484 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* e 1.456,5 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon*. Na camada de 0,10-0,20 m, os valores foram de 2.106,5 mg kg<sup>-1</sup>, 961,5 mg kg<sup>-1</sup> e 1.459 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

O método de extração DTPA revelou concentrações significativamente menores de alumínio indicando que o DTPA extraiu menos dos argilominerálias do que o Mehlich 1. Com 8,6 anos de restauração do solo, na camada de 0-0,10 m, obteve concentrações de 12,8 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 11,7 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* e 59,4 mg kg<sup>-1</sup> para *Cynodon dactylon*. Na camada de 0,10-0,20 m, as concentrações foram de 87,8 mg kg<sup>-1</sup>, 31,7 mg kg<sup>-1</sup> e 66,7 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

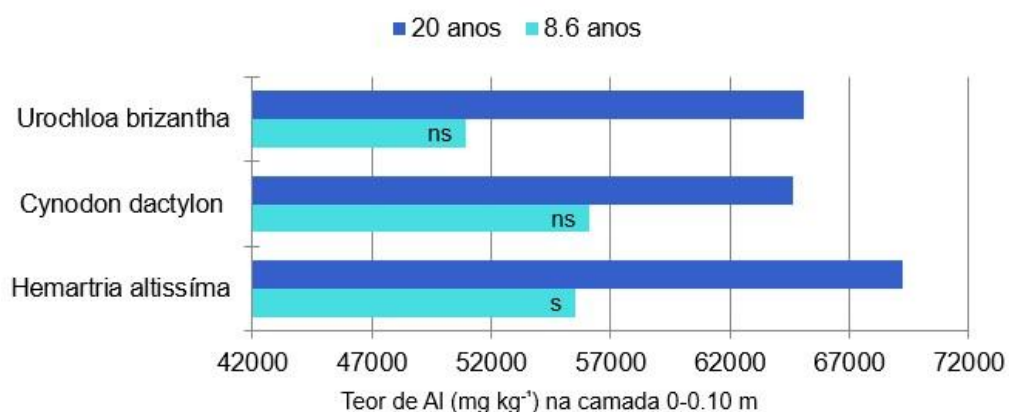
Após 20 anos, na camada de 0-0,10 m, o DTPA extraiu 732,9 mg kg<sup>-1</sup> para *Urochloa brizantha*, 731,7 mg kg<sup>-1</sup> para *Hemarthria altissima* e 339,2 mg kg<sup>-1</sup> para

*Cynodon dactylon*. Na camada de 0,10-0,20 m, obteve 505,4 mg kg<sup>-1</sup>, 222,9 mg kg<sup>-1</sup> e 540,4 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

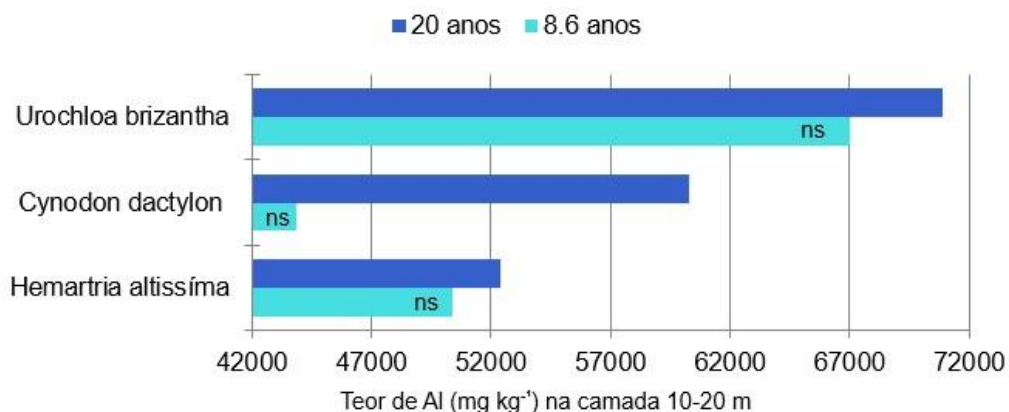
A análise estatística (teste t) indicou que, embora os teores de Al tenham apresentado um aumento considerável, com exceção de *Hemarthria altissima* (camada de 0-0,10 m), nenhum dos tratamentos resultou em mudanças estatisticamente significativas (Figura 15)

Figura 15 - Teores de Al extraídos pelo método USEPA 3050B nas camadas de 0-0,10 m (a) e 0,10-0,20 m (b) de um minesoil sob revegetação de gramíneas perenes aos 8,6 e 20 anos.

a)



b)



Fonte: Elaborado pela autora.

Os testes t pareados para a concentração de alumínio não indicaram diferenças significativas entre os períodos de 8,6 e 20 anos em nenhuma das camadas de solo para *Urochloa brizantha*. Na camada de 0-0,10 m, o valor de P foi 0,228, e na camada de 0,10-0,20 m, o valor de P foi 0,787, ambos não significativos, com baixo poder do teste (0,128 e 0,052, respectivamente).

Ao comparar os dois períodos de estudo para *Hemarthria altissima*, na camada de 0-0,10 m, observou-se uma diferença significativa na concentração de alumínio, com valor de P de 0,081, embora o poder do teste tenha sido baixo (0,380). Na camada de 0,10-0,20 m, o valor de P foi 0,204, indicando que não houve diferença significativa entre os períodos, também com baixo poder do teste (0,148). No caso de *Cynodon dactylon*, o teste t pareado também não indicou diferenças significativas. Na camada de 0-0,10 m, o valor de P foi 0,698 e, na camada de 0,10-0,20 m, o valor de P foi 0,155, ambos não significativos, com poder do teste baixo (0,052 e 0,205, respectivamente).

Silva (2012), utilizando o método 3050B, obteve uma concentração de 13.338 mg kg<sup>-1</sup> de alumínio na camada de topsoil (0-0,10 m). Nas camadas de estéril, as concentrações variaram, com 4.064 mg kg<sup>-1</sup> na profundidade de 0,60-0,70 m, 3.797 mg kg<sup>-1</sup> entre 0,100-0,110 m e 1.969 mg kg<sup>-1</sup> na faixa de 0,190-0,200 m. Nos fragmentos de carvão das camadas de estéril, as concentrações de alumínio foram de 1.473 mg kg<sup>-1</sup>, 1.109 mg kg<sup>-1</sup> e 1.186 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, nas profundidades mencionadas, indicando os argilominerais como fonte de extração do Al.

O uso do extrator USEPA 3050B também revelou a presença de alumínio nos tecidos vegetais das gramíneas estudadas. As concentrações observadas foram de 290 mg kg<sup>-1</sup> em *Urochloa brizantha*, 192,8 mg kg<sup>-1</sup> em *Cynodon dactylon* e 82,7 mg kg<sup>-1</sup> em *Hemarthria altissima*.

#### 4.10 Índice de carga poluente

Os tratamentos apresentaram índices de poluição (ICP) superiores a 1, com exceção de *Urochloa brizantha* na camada de 0,10-0,20 m, indicando potencial contaminação. No entanto, a interpretação desses valores deve considerar que a maior parte dos elementos pode estar em formas estáveis e pouco biodisponíveis, reduzindo seu risco ambiental imediato. Na camada de 0-0,10 m, os valores de ICP foram de 1,21 para *Urochloa brizantha*, 1,35 para *Cynodon dactylon* e 1,63 para *Hemarthria altissima*. Já na camada de 0,10-0,20 m, os valores foram 0,47, 1,68 e 1,49, respectivamente.

## 5 Conclusões

Os resultados obtidos confirmaram que os teores de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) nos solos estudados ultrapassaram os valores de referência estabelecidos pela Portaria Fepam nº 85/2014 para Cu, V e Cr. Além disso, o Ba excedeu os valores orientadores conforme a Decisão da Diretoria nº 125/2021 da Cetesb, São Paulo. Esses achados indicam a persistência de elementos poluentes em solos construídos após a mineração, reforçando a necessidade de estratégias eficazes de manejo ambiental.

A análise dos fatores de contaminação (FC) e do índice de carga poluente (ICP) revelou que a contaminação nos solos foi classificada como moderada, corroborando a hipótese inicial de que a idade da restauração influencia a estabilização dos EPTs no sistema. Entre as gramíneas avaliadas, *Urochloa brizantha* apresentou os menores teores de EPTs no solo, sugerindo seu potencial para reduzir a mobilidade desses elementos em áreas mineradas.

Nos tecidos das plantas, não foram detectados teores de Zn e V, enquanto, com exceção do Ba, não houve diferenças significativas entre as espécies vegetais quanto aos teores absorvidos de EPTs. Esse resultado reforça que, mesmo após décadas de revegetação, a bioacessibilidade de alguns metais permanece reduzida, impactando sua absorção pelas plantas.

Dessa forma, os objetivos do estudo foram alcançados ao avaliar a dinâmica dos EPTs em solos reconstruídos de mineração e sua relação com a restauração ecológica. Além disso, a hipótese foi respondida, uma vez que os resultados indicaram que a idade da restauração e a escolha das espécies vegetais desempenham um papel crucial na dinâmica dos EPTs, influenciando sua mobilidade e biodisponibilidade. Os achados evidenciam a necessidade de aprimorar estratégias de revegetação e monitoramento ambiental contínuo para áreas mineradas, garantindo sua recuperação de forma sustentável.

## Referências

- ABLI, Abdugheni; IMIN, Bilal; ASADULI, Halidan. **Spatial patterns, possible sources, and risks assessment of soil potentially toxic elements in an open pit coal mining area in a typical arid region.** Sustainability, v. 15, n. 12432, p. 1-15, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/su151612432>. Acesso em: ago. 2024.
- ABREU, C.A. de; ABREU, M.F. de; HARADA, L.S.; ANDRADE, J.C. de. **The effects of the DTPA extraction conditions on the determination of micronutrients in Brazilian soils.** Communications in Soil Science and Plant Analysis, New York, v.28, n.1/2, p.1-11, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00103629709369767>. Acesso em: jan. 2025.
- BBC NEWS BRASIL. **O futuro incerto da cidade gaúcha movida ao combustível mais poluente do mundo: "Não somos contra o planeta".** BBC News Brasil, 2024. Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/articles/c6ppppq40vvyo>. Acesso em: jul. 2024.
- BI, Y.; LI, J.; WEN, S.; BAI, S. **Resource utilization of acid mine drainage (AMD): A review.** Water, v. 14, n. 15, p. 2385, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/w14152385>. Acesso em: jul. 2024.
- BITENCOURT, D. G. B. *et al.* **Geração de drenagem ácida e de contaminação por metais pesados em perfis de solos construídos em área de mineração de carvão.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 39, n. 6, p. 1821-1834, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/01000683rbc20140810>. Acesso em: abr. 2024.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA nº 001, de 23 de janeiro de 1986. **Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para o Relatório de Impacto Ambiental (RIMA).** Diário Oficial da União, Brasília, DF, 17 fev. 1986.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009. **Estabelece diretrizes para o gerenciamento de resíduos de serviços de saúde.** Diário Oficial da União, Brasília, DF, 30 dez. 2009.
- BRASIL. Decreto-Lei nº 227, de 28 de fevereiro de 1967. **Aprova o Código de Mineração e dá outras providências.** Diário Oficial da União, Brasília, DF, 1 mar. 1967.
- BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. **Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos e dá outras providências.** Diário Oficial da União, Brasília, DF, 3 ago. 2010.
- CANEPPELE, Fernando de Lima. **Carvão mineral compõe apenas 3% da matriz elétrica brasileira.** Jornal da USP, 24 jul. 2023. Disponível em: <https://jornal.usp.br/atualidades/carvao-mineral-compoe-apanas-3-da-matriz-eletrica-brasileira/>. Acesso em: jul. 2024.



CGT ELETROSUL. **Histórico da CGTEE**. [2024]. Disponível em: <https://www.cgteletrosul.com.br/a-empresa/quem-somos/historico/cgtee>. Acesso em: ago. 2024.

CHEN, G. *et al.* **Spatial distribution characteristics of heavy metals in surface soil of Xilinguole coal mining area based on semivariogram**. ISPRS International Journal of Geo-Information, v. 10, n. 5, p. 290, 2021. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/351565041\\_Spatial\\_Distribution\\_Characteristics\\_of\\_Heavy\\_Metals\\_in\\_Surface\\_Soil\\_of\\_Xilinguole\\_Coal\\_Mining\\_Area\\_Based\\_on\\_Semivariogram](https://www.researchgate.net/publication/351565041_Spatial_Distribution_Characteristics_of_Heavy_Metals_in_Surface_Soil_of_Xilinguole_Coal_Mining_Area_Based_on_Semivariogram). Acesso em: out. 2024.

COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO (CQFS). **Manual de adubação e calagem para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. 10. ed. Porto Alegre: SBCSNRS, 2004. 400 p.

CRM - CONSELHO REGIONAL DE MEDICINA DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. Minas. Disponível em: <https://www.crm.rs.gov.br/minas>. Acesso em: jul. 2024.

DAI, S. *et al.* **Modes of occurrence of elements in coal: A critical evaluation**. Earth-Science Reviews, v. 222, p. 103815, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103815>. Acesso em: ago. 2024.

DAI, S. *et al.* **Organic associations of non-mineral elements in coal: A review**. International Journal of Coal Geology, v. 218, p. 103347, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103347>. Acesso em: ago. 2024.

DAI, S. *et al.* **Recognition of peat depositional environments in coal: A review**. International Journal of Coal Geology, v. 219, p. 103383, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103383>. Acesso em: ago. 2024.

DIAS, Sérgio da Costa. **Estudo pioneiro da restauração de solos minerados em uma cronosequência de 10,6 anos na mina de carvão de Moatize - Moçambique**. 2024. 111 f. Tese (Doutorado em Manejo e Conservação do Solo e da Água) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2024. Disponível em: <https://guaiaca.ufpel.edu.br/handle/prefix/14559>. Acesso em: [data].

DUTTA, M. *et al.* **Environmental assessment and nanomineralogical characterization of coal, overburden and sediment from Indian coal mining acid drainage**. Geoscience Frontiers, v. 8, n. 6, p. 1285-1301, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1674987117300777>. Acesso em: set. 2024.

EMBRAPA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2009. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/330496>. Acesso em: jul. 2024.

EPA. **Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils.** Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 1996. Disponível em: <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3050b-acid-digestion-sediments-sludges-and-soils>. Acesso em: abr. 2024.

FLUES, M. *et al.* **Avaliação da influência da operação da termoeletrica a carvão na concentração dos metais e As no solo de Figueira, PR - Brasil.** Química Nova, v. 31, n. 1, p. 25-30, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170040>. Acesso em: set. 2024.

HABIB, Md A. *et al.* **Distribution of naturally occurring radionuclides in soil around a coal-based power plant and their potential radiological risk assessment.** Radiochimica Acta, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/ract-2018-3044>. Acesso em: out. 2024.

HAKANSON, L. **An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach.** *Water Research*, [s. l.], v. 14, n. 8, p. 975-1001, 1980. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8). Acesso em: ago. 2024.

JOVANOVSKI, G.; BOEV, B.; MAKRESKI, P. **Química e geologia do carvão: natureza, composição, coque, gaseificação, liquefação, produção de produtos químicos, formação, turfação, coalificação, tipos de carvão e classificações.** ChemTexts, v. 9, n. 2, p. 1-16, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40828-022-00177-y>. Acesso em: ago. 2024.

LAL, R. **Restoring soil quality to mitigate soil degradation.** *Sustainability*, v. 7, n. 5, p. 5875-5895, 2015. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/277355348\\_Restoring\\_Soil\\_Quality\\_to\\_Mitigate\\_Soil\\_Degradation](https://www.researchgate.net/publication/277355348_Restoring_Soil_Quality_to_Mitigate_Soil_Degradation). Acesso em: nov. 2024.

LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. **Development of DTPA soil for zinc, iron, manganese and copper.** *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.42, p.421-428, 1978.

MILLALEO, R. *et al.* **Manganese as essential and toxic element for plants: transport, accumulation and resistance mechanisms.** *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, v. 10, n. 4, p. 470-481, 2010. Disponível em: [https://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0718-95162010000200008](https://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-95162010000200008). Acesso em: nov. 2024.

MISHRA, A.; LAL, B. **Fate of potentially toxic elements derived from coal mining in soil.** *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 235, n. 298, p. 1-32, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-024-07116-2>. Acesso em: set. 2024.

OLIVEIRA, M.F.G.; NOVAIS, R.F.; NEVES, J.C.L.; VASCONCELLOS, C.A; ALVES, V.M.C. **Relação entre o zinco “disponível”, por diferentes extratores, e as frações de zinco em amostras de solos.** *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.23, p.827-836, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-06831999000400009>. Acesso em: jan. 2025.

OREM, W. H.; FINKELMAN, R. B. **Coal formation and geochemistry**. *Treatise on Geochemistry*, v. 7, p. 407-453, 2003. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/234549888\\_Coal\\_Formation\\_and\\_Geochemistry](https://www.researchgate.net/publication/234549888_Coal_Formation_and_Geochemistry). Acesso em: ago. 2024.

PEREIRA, C. C. *et al.* **Acid decomposition of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) using a reflux system for the evaluation of Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb and Zn contents by atomic spectrometric techniques**. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 27, n. 4, p. 685-693, 2016. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/jbchs/a/JsjTXrZkS6k8FRG3WcyqkTF/>. Acesso em: mai. 2024.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**. Campinas, Instituto Agrônomo, 285p. 2001.

SANTOS, L. D. S.; SILVA, L. S. D.; CARGNELUTTI FILHO, A.; GRIEBELER, G. **Quantidade de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3 em razão de diferentes velocidades de agitação, tempos de contato e temperaturas**. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 39, n. 1, p. 109-119, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/01000683rbcs20150037>. Acesso em: jan. 2025.

SILVA, M. T. **Potencial de acidificação e contaminação por metais em solos construídos na área de mineração de carvão em Candiota-RS**. 2012. 58 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) — Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2012.

SOIL AND PLANT ANALYSIS COUNCIL. **Soil analysis handbook of reference methods**. London, CRC Press, 1999. 247p.

STUMPF, L. **Atributos físicos e mecânicos de um solo construído em área de mineração de carvão em Candiota-RS, cultivado com diferentes espécies vegetais**. 2011. 124 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) — Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2011.

STUMPF, L. **Desenvolvimento radicular de gramíneas perenes e sua eficiência na recuperação de atributos físicos de um solo construído compactado em área de mineração de carvão**. 2015. 122 f. Tese (Doutorado em Agronomia) — Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

SUPPIA, I. M. *et al.* **Vanadium, molybdenum and antimony contents in soils of different lithologies in Santa Catarina**. *Química Nova*, v. 44, n. 8, p. 947-953, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170768>. Acesso em: out. 2024.

THALASSINOS, G. *et al.* **Potentially toxic elements: a review of soil behavior and plant mitigation mechanisms against their toxicity**. *Agriculture*, v. 13, n.

1684, p. 1-21, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/agriculture13091684>. Acesso em: ago. 2024.

UFMS. **Fertilidade do solo e nutrição de plantas**. 1. ed. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2010.

UNEP – UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. **Environmental Rule of Law: First Global Report**. Nairobi: UNEP, 2019. Disponível em: <https://www.unep.org/resources/assessment/environmental-rule-law-first-global-report>. Acesso em: set. 2024.

WRB. **World Reference Base for Soil Resources: international soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps**. 4. ed. Vienna: International Union of Soil Sciences (IUSS), 2022.

ZHANG, B. *et al.* **Análise do impacto ambiental ecológico da exploração e utilização do carvão**. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, v. 121, p. 032002, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/121/3/032002>. Acesso em: ago. 2024.

ZHOU, Y.; GU, B. **The impacts of human activities on earth critical zone**. Earth Critical Zone, p. 100004, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecz.2024.100004>. Acesso em: out. 2024.

## **Anexos**

## Anexo A

Tabela 15 – Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs) em tecidos vegetais das gramíneas *Hemarthria altissima*, *Cynodon dactylon* e *Urochloa brizantha* aos 20 anos, extraído através do método USEPA 3050B.

| EPTs (mg/kg) | Tecido vegetal              |                         |                           |
|--------------|-----------------------------|-------------------------|---------------------------|
|              | <i>Hemarthria altissima</i> | <i>Cynodon dactylon</i> | <i>Urochloa brizantha</i> |
| Zn           | 0 ns                        | 0 ns                    | 0 ns                      |
| V            | 0 ns                        | 0 ns                    | 0 ns                      |
| Ba           | 24,9 ± 2,4 B                | 27,6 ± 3,8 B            | 52,7 ± 1,9 A              |
| Cu           | 11,8 ± 0,1 ns               | 7,9 ± 2,2 ns            | 7,9 ± 0,06 ns             |
| Ni           | 3,9 ± 0,03 ns               | 0 ns                    | 7,9 ± 0,06 ns             |
| Cr           | 19,5 ± 2,3 ns               | 11,8 ± 2,2 ns           | 19,6 ± 2,1 ns             |
| Mn           | 65,6 ± 2,2 ns               | 240,3 ± 26,3 ns         | 188,6 ± 5,5 ns            |
| Fe           | 432,7 ± 65,9 ns             | 393 ± 134,8 ns          | 356,1 ± 2,9 ns            |
| Al           | 82,7 ± 13,3 ns              | 192,8 ± 5,8 ns          | 290 ± 20,2 ns             |

Fonte: Elaborado pela autora e Charlie Guimarães Gomes.

## Anexo B

Tabela 16 - Valores de Referência de Qualidade dos solos para cinco elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul.

| Grupos de solos originados das províncias geomorfológicas/geológicas do RS |     |     |
|----------------------------------------------------------------------------|-----|-----|
| Elementos (mg kg <sup>-1</sup> )                                           | (3) | (4) |
| Zn                                                                         | 31  | 29  |
| Cu                                                                         | 13  | 11  |
| Cr                                                                         | 25  | 21  |
| Ni                                                                         | 10  | 7   |
| V                                                                          | 56  | 76  |

Fonte: Rio Grande do Sul, 2014.

Onde:

(3) Rochas sedimentares pelíticas da Depressão Periférica;

(4) Rochas sedimentares areníticas do Planalto, do Escudo Sul-riograndense e da Depressão Periférica.

**Anexo C**

Tabela 17 – Valor orientador de Ba no solo.

| <b>VALORES ORIENTADORES PARA SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA NO ESTADO DE SÃO PAULO – 2021</b> |                                  |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-----------|
| <b>Substância</b>                                                                      | <b>Solo (mg kg<sup>-1</sup>)</b> |           |
|                                                                                        | <b>VRQ</b>                       | <b>VP</b> |
| Bário                                                                                  | 75                               | 120       |

Fonte: São Paulo, 2021.



## Anexo D

Tabela 18 - Elementos químicos potencialmente disponíveis obtidos da terra fina das amostras de solo, em diferentes localizações e profundidades da mina de carvão de Candiota-RS, obtidas pela metodologia US-EPA 3050.

| Perfil/Idade | profundidade | Zn                        | Ba | Cu | Ni | Cr | Fe    | Mn  | Al    |
|--------------|--------------|---------------------------|----|----|----|----|-------|-----|-------|
|              | Cm           | ..... mg kg <sup>-1</sup> |    |    |    |    |       |     |       |
|              |              | .....                     |    |    |    |    |       |     |       |
| MVII-T3      | 0-10         | 13                        | 74 | 14 | 3  | 21 | 18474 | 104 | 13338 |
| (10 anos)    | 60-70        | 32                        | 52 | 16 | 11 | 7  | 8371  | 58  | 4064  |
|              | 100-110      | 42                        | 80 | 18 | 17 | 8  | 6867  | 58  | 3797  |
|              | 190-200      | 37                        | 52 | 18 | 16 | 6  | 5951  | 55  | 1969  |

Fonte: Silva, 2012.

## Anexo E

Tabela 19 - Elementos químicos potencialmente disponíveis obtidos dos fragmentos de carvão das amostras de solo da mina de carvão de Candiota-RS, obtidas pela metodologia US-EPA 3050.

| Perfil/Idade         | profundidade | Zn                        | Ba | Cu | Ni | Cr | Fe     | Mn | Al    |
|----------------------|--------------|---------------------------|----|----|----|----|--------|----|-------|
|                      | Cm           | ..... mg kg <sup>-1</sup> |    |    |    |    |        |    |       |
| MVII-T3<br>(10 anos) | 60-70        | 57                        | 34 | 15 | 12 | 7  | 38.285 | 35 | 1.473 |
|                      | 100-110      | 106                       | 82 | 11 | 46 | 15 | 41.708 | 43 | 1.109 |
|                      | 190-200      | 43                        | 29 | 8  | 50 | 21 | 45.075 | 24 | 1.186 |

Fonte: Silva, 2012.