

**DREYCE KISHOLLI BUENO**

**TEORES DE ELEMENTOS-TRAÇO EM SOLOS CONSTRUÍDOS PÓS-  
MINERAÇÃO DE CARVÃO NO SUL DE SANTA CATARINA**

Tese apresentada ao Curso de Pós-graduação em Ciência do Solo do Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciência do Solo.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Mari Lucia Campos.

**LAGES, SC**

**2017**

Ficha catalográfica elaborada pelo(a) autor(a), com  
auxílio do programa de geração automática da  
Biblioteca Setorial do CAV/UEDESC

Bueno, Dreyce Kisholli

Teores de elementos-traço em solos construídos pós-  
mineração de carvão no sul de Santa Catarina /

Dreyce Kisholli Bueno. - Lages , 2017.

65 p.

Orientadora: Mari Lucia Campos

Tese (Doutorado) - Universidade do Estado de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias,  
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Lages,  
2017.

1. Reabilitação. 2. Sulfurização. 3. Plantas. I.  
Campos, Mari Lucia. II. Universidade do Estado de  
Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias.  
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. III.  
Título.

**DREYCE KISHOLLI BUENO**

**TEORES DE ELEMENTOS-TRAÇO EM SOLOS CONSTRUÍDOS PÓS-  
MINERAÇÃO DE CARVÃO NO SUL DE SANTA CATARINA**

Tese apresentada ao Curso de Pós-graduação em Ciência do Solo do Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciência do Solo.

**Banca Examinadora**

Orientadora:

---

(Dr<sup>a</sup> Mari Lucia Campos)

Membros:

---

(Dr<sup>a</sup> Ariane Andreola)  
UDESC

---

(Dr<sup>a</sup> Andreia Patricia Andrade)  
UDESC

---

(Dr<sup>a</sup> Gessiane Ceola)  
UNIFACVEST

---

(Dr Luiz Paulo Rauber)  
UNOESC

**Lages, 12 de julho de 2017.**



Dedico a minha filha Maria Fernanda, que ainda nem nasceu e já dividiu comigo todas as emoções e sentimentos vividos para a conclusão desta tese e a minha mãe Marcia.



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus e a Nossa senhora Aparecida pela proteção e oportunidades.

À minha família, principalmente a minha mãe Marcia Bueno pela força e coragem. Pelas palavras certas nas horas em que pensei em desistir, por acreditar que sou capaz de vencer todos os obstáculos, que não foram poucos nessa caminhada.

À professora Mari Lucia Campos pela oportunidade concedida para realização do mestrado e doutorado, pela amizade desde que foi minha professora na graduação, conversas, apoio, sabedoria e, sobretudo pela paciência e carinho.

Ao professor David José Miquelluti por toda ajuda e pelo aceite na co-orientação deste trabalho.

A todos os professores e profissionais, lembro com muito carinho dos conselhos, ensinamentos, histórias, situações, exemplos de vida e de como viver a vida, sou grata ao CAV por essa experiência singular.

Ao Ministério Público Federal de Santa Catarina pelo recurso financeiro vinculado ao Processo de Cumprimento de Sentença nº 2000.72.04.002543-9. À FAPESC pela concessão da bolsa de estudo durante o doutorado.

Obrigada.





Mas é preciso ter força  
É preciso ter raça  
É preciso ter gana sempre  
Quem traz no corpo a marca  
Maria, Maria  
Mistura a dor e a alegria  
Mas é preciso ter manha  
É preciso ter graça  
É preciso ter sonho sempre  
Quem traz na pele essa marca  
Possui a estranha mania  
De ter fé na vida

Milton Nascimento



## RESUMO

BUENO, D.K. **Teores de elementos-traço em solos construídos pós-mineração de carvão no Sul de Santa Catarina.** 2017. 65p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Lages, 2017.

A mineração de carvão é responsável por gerar intensa contaminação ambiental, associada com a presença de elementos-traços, muitos dos quais são biologicamente nocivos e podem apresentar efeitos na cadeia trófica. Devido a este efeito, mesmo após a reabilitação de áreas degradadas pela mineração de carvão, com remoção ou isolamento dos materiais contaminantes, ainda resta insegurança quanto a presença de tais elementos-traço no solo e plantas, onde potencialmente poderiam assumir diferentes níveis tróficos. Os objetivos do presente estudo foram: (i) Determinar os teores de elementos-traço e sulfato solúvel em solos construídos de áreas reabilitadas pós-mineração de carvão destinadas a produção de pastagem; (ii) Determinar os teores de elementos-traço em plantas coletadas em áreas reabilitadas pós-mineração de carvão destinadas a produção de pastagem. O estudo foi realizado em três municípios da bacia carbonífera catarinense, onde foram selecionadas as áreas de estudo, seis áreas reabilitadas e duas áreas naturais. Foram amostrados entre cinco e vinte e dois pontos cada área. Em cada ponto foram realizadas coletas de solo nas profundidades de 0-20 cm e 20-40 cm e planta (parte aérea). As análises do solo foram conduzidas em laboratórios do CAV/UDESC, sendo que após os procedimentos de preparação do material, foi realizada caracterização química, teor de argila e análise dos elementos-traço. Os Teores de As e Ba obtidos para área C enquadram-na na classe 3 da resolução CONAMA 420/2009 requer controle das fontes de contaminação e monitoramento do solo. Os teores de Cr, Cu, Mn, Ni, e Zn para as áreas avaliadas encontram-se abaixo do VRQ para solos do estado de SC. Para plantas *Brachiaria* os teores As, Ba, Cr, Cu, Mn, Ni e Zn foram inferiores ao LDM para todas as áreas, com exceção de Cu e Zn nas plantas coletadas na área C. A área C apresentou altos teores de sulfatos solúveis, principalmente na camada de 20 - 40 cm. Houve correlação positiva entre sulfatos solúveis e teores de Ca, K, Ba, Sr e Zn.

**Palavras-chave:** Reabilitação. Sulfurização. Plantas.



## ABSTRACT

BUENO, D.K. **Trace elements contents in soils constructed after coal mining in the south of Santa Catarina.** 2017. 65p. Thesis (PhD in Soil - Area: Characterization, Conservation and Use of Natural Resources) - University of the State of Santa Catarina. Graduate Program in Agricultural Sciences, Lages, 2017.

Coal mining is responsible for generating intense environmental contamination associated with the presence of trace elements, many of which are biologically harmful and may have effects on the food chain. Due to this effect, even after the rehabilitation of areas degraded by coal mining, with removal or isolation of the contaminating materials, remains uncertainty as to the presence of trace elements in the soil and plants, where they could potentially assume different trophic levels. The objectives of the present study were: (i) To determine the contents of elements trace and soluble sulfate in soils constructed from rehabilitated post-coal mining areas for pasture production; (ii) To determine the contents of elements trace in plants collected in rehabilitated areas after coal mining for pasture production. The study was carried out in three municipalities of the Santa Catarina coal basin, where eight study areas were selected and sampled between five and twenty-two points each area. At each point were collect soil (at two depths) and plant samples. Soil analyzes were conducted in CAV / UDESC laboratories, and after the preparation procedures the material was characterized (chemical and physical) and analysis of the elements trace of interest. The As and Ba contents obtained for area C fit it into class 3 of resolution CONAMA 420/2009 requires control of sources of soil contamination and monitoring. The levels of Cr, Cu, Mn, Ni, and Zn for the evaluated areas are below the VRQ for soils of the SC state. For Brachiaria plants, the levels of As, Ba, Cr, Cu, Mn, Ni and Zn were lower than the LDM for all areas except Cu and Zn in the plants collected in area C. Area C presented high levels of soluble sulfates, especially in the 20-40 cm layer. There was a positive correlation between soluble sulfates and contents of Ca, K, Ba, Sr and Zn.

**Keywords:** Rehabilitation. Sulphurization. Plants.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema amostral utilizado para coletas de solo e planta nas áreas de estudo, no ano de 2014.....	38
--	----





## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de limite de detecção qualitativo instrumental (LDI) e teor recuperado e certificado para NIST SRM 2709a (San Joaquin soil) obtidos em ICP-OE, com exceção do As em EAA-FG.....	40
Tabela 2 - Valores de limite de detecção qualitativo instrumental (LDI) e do método (LDM); teor recuperado e certificado para NIST tomates (SRM 1573a) e NIST Pine (SRM 1575a) e NIST Pine (SRM 1575a).....	40
Tabela 3 - Caracterização física e química dos solos coletados nas áreas reabilitadas (A-F) e áreas naturais (G e H).....	43
Tabela 4 - Teor médio e desvio padrão de As para solos das áreas reabilitadas pós-mineração de carvão (A, B, C, D, E e F) e áreas naturais (G e H) determinados após abertura método USEPA 3050 B e quantificação em EAA-FG.....	45
Tabela 5 - Teores médios de Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Sr para solos das áreas reabilitadas pós-mineração de carvão (A, B, C, D, E e F) e áreas naturais (G e H) determinados após abertura método USEPA 3050 B e quantificação em ICP-OES.....	46
Tabela 6 - Teor médio de Zn para solos das áreas reabilitadas pós-mineração de carvão (A, B, C, D, E e F) e áreas naturais (G e H) coletados nas profundidades de 0-20 e 20-40 cm. Teores determinados após abertura método USEPA 3050 B e quantificação em ICP-OES. ....	47
Tabela 7 - Correlação de Pearson entre S-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e teores médio de Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Ga, Li, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr e Zn, para solos das áreas reabilitadas pós-mineração de carvão (C e E) e a área natural G, determinados após abertura método USEPA 3050 e quantificação em ICP-OES.....	49
Tabela 8 - Teores médios de Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Ga, Cu, Zn, Co, Pb, Ni e Mn para solos das áreas reabilitadas pós-mineração de carvão (C e E) e a área natural G, determinados após abertura método USEPA 3050 B e quantificação em ICP-OES.....	50
Tabela 9 - Correlação de Pearson entre S-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e teores médio de Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Ga, Cu, Zn, Co, Pb, Ni e Mn para solos das áreas reabilitadas pós-mineração de carvão (C,E) e área natural G, determinados após abertura pelo método USEPA 3050 e quantificação em ICP-OES.....	51



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	21
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	23
2.1	MINERAÇÃO DE CARVÃO .....	23
2.2	IMPACTOS AMBIENTAIS DA MINERAÇÃO DO CARVÃO .....	25
2.2.1	Drenagem ácida de mina (DAM) e a disponibilidade do elemento traço .....	27
2.2.2	Construção do solo e a reabilitação das áreas mineradas .....	30
2.2	Elementos-traço e a legislação .....	31
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	34
3.1	OBJETIVO GERAL .....	34
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	34
<b>4</b>	<b>HIPÓTESES</b> .....	34
<b>5</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	35
5.4	RELAÇÃO ENTRE TEORES DE SULFATOS SOLÚVEIS E ELEMENTOS-TRAÇO... 41	
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	42
6.1	ANÁLISE QUÍMICA E GRANULOMÉTRICA .....	42
6.3.	RELAÇÃO ENTRE TEORES DE SULFATOS SOLÚVEIS E ELEMENTOS –TRAÇO. 48	
<b>7</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	53
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	54
	<b>ANEXO</b> .....	65



## 1 INTRODUÇÃO

A maior fonte de energia para produção de eletricidade no mundo advém do carvão mineral, que responde por 41% da produção total (WEC, 2013). O Brasil possui uma das maiores reservas de carvão mineral da América Latina (ROADMAP, 2012) e seu uso vem reconquistando espaço no mercado de energia em razão da entrada de termoelétricas no sistema interligado nacional (CPRM/SGB, 2014).

A região da Bacia Carbonífera Catarinense é uma das mais importantes em termos de extração de carvão mineral no sul do Brasil, responsável por 3,4 bilhões de toneladas por ano (NASCIMENTO et al., 2002).

Apesar do desenvolvimento econômico da região ser devido a essa atividade, houveram severas transformações ao meio ambiente, causando grande degradação ambiental. A baixa qualidade do carvão extraível, que possui altos teores de cinzas (50%) e enxofre (2%) gera grandes quantidades de resíduos sólidos bem como efluentes ácidos (NASCIMENTO et al., 2002).

O pouco conhecimento existente na época, das implicações que esta prática pode ocasionar ao meio ambiente, o beneficiamento do carvão bruto (Run-of-Mine), cuidados com o manejo das áreas mineradas e seus arredores, juntamente com outras etapas do processo produtivo, como destino dos resíduos sólidos (estéreis de mina), que formaram grandes depósitos a céu aberto, onde há o processo de drenagem ácida de mina (DAM), são os principais fatores da degradação existente nessas áreas.

Os estéreis de mina do carvão contêm sulfetos, como a pirita ( $\text{FeS}_2$ ), que em contato com o ar e a água, oxidam-se, formando  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , promovendo a redução expressiva do pH de águas subterrâneas e superficiais, causando danos ao ecossistema local. A variação nos valores de pH encontrada nestes solos, principalmente na zona de crescimento das raízes, pode conter concentrações de elementos-traços, tais como: As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn.

Nos casos onde houve a construção de solos, pós-mineração de carvão, e que o material contaminante foi removido ou isolado, o risco de contaminação por estes elementos é menor. Entretanto, o descuidado com a construção do solo aliado ao uso da área para produção de pastagem pode conduzir ao aumento do risco de entrada de elementos-traço não essenciais na cadeia alimentar.

Alguns elementos-traço como Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn são considerados essenciais do ponto de vista biológico, porém, em grandes quantidades podem causar impactos negativos (ALLOWAY, 1995). Já o As, Cd, Hg, Pb e o Cr hexavalente não possuem funções biológicas (ALLOWAY, 1995).

Os termos contaminação e poluição são utilizados de forma indiscriminada, no entanto, existem diferenças entre ambos. A contaminação ocorre quando concentrações de determinada espécie química se encontram acima do esperado em condições naturais e poluição é quando concentrações de determinado contaminante chegam a afetar os componentes bióticos do ecossistema, comprometendo a funcionalidade e sustentabilidade deste (ACCIOLY e SIQUEIRA, 2000).

Considerando o exposto, o presente trabalho tem por objetivo avaliar os teores de elementos-traço em solos e em plantas coletadas em áreas construídas topograficamente e reabilitadas pós-mineração de carvão e que serão destinadas a produção de pastagem. Também se propõe a avaliar o teor de sulfato solúvel e de elementos-traço em solo com e sem a presença de estéreis de mina.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 MINERAÇÃO DE CARVÃO

A história do carvão mineral no Brasil teve início em 1795, com a descoberta por técnicos ingleses que construíam ferrovias na região do baixo Jacuí, Rio Grande do Sul. Em 1801 houve a primeira notícia sobre a existência de carvão na região de Candiota (RS), próximo à fronteira com o Uruguai (ARAMIS, 1998). Entre 1855 e 1963 iniciou-se a mineração nos municípios de Arroio dos Ratos e Hulha Negra, tendo como principal mercado as fábricas e as charqueadas da região.

Em Santa Catarina, o combustível fóssil foi identificado pela primeira vez no ano de 1827, na localidade de Guatá, onde hoje se localiza o município de Lauro Müller, sendo inicialmente explorado por uma empresa inglesa que construiu uma ferrovia ligando Lauro Müller ao porto de Laguna (FRANCO & MARIMON, 2008; CPRM, 2014). Apenas a partir da I e II Guerras Mundiais é que a indústria do carvão ganhou força no Brasil, tendo seu ápice na década de 70, devido à crise mundial do petróleo (MONTEIRO, 2004; ANDREOLA, 2015).

Os carvões brasileiros possuem elevados teores de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e elementos-traço, da mesma forma, os teores de cinza resultantes da queima são elevados, na ordem de 50% (BORMA et al., 2003). Os mesmos são classificados como betuminoso (carvões lustrosos, de cor negra ou cinza escura, de alta qualidade e conhecidos também como hulhas graxas) e sub-betuminoso (carvões combustíveis, porém com valor calorífico inferior ao do carvão betuminoso, ricos em hidrogênio e através da sua destilação obtém-se óleo) (FRANCO & MARIMON, 2008).

A maior parte do carvão do Rio Grande do Sul é do tipo betuminoso alto volátil C, que devido suas características mineralógicas e tecnológicas, é considerado de baixa qualidade, principalmente, em relação aos altos percentuais de cinzas e enxofre e os baixos teores de materiais voláteis quando comparado a outros carvões produzidos no mundo (REDIVO, 2002), enquanto o carvão catarinense é do tipo betuminoso alto volátil A considerado de melhor qualidade (FRANCO & MARIMON, 2008).

De acordo com Silva (1990), seus principais constituintes são o carbono, oxigênio e hidrogênio, permitindo classificar o carvão de acordo com sua qualidade em quatro tipos: turfa (com cerca de 60% de carbono), o linhito (70% de carbono),

hulha ou carvão betuminoso (80 a 85% de carbono) e antracito (90% de carbono) (DNPM, 2009; ANDREOLA, 2011).

O carvão mineral também é formado por materiais orgânicos denominados macerais (similares aos minerais de rochas ígneas) e inorgânicos formados por diversos tipos de rochas e minerais. Mesmo com as variações de local e com variações de uma camada para outra, certos minerais como os alumossilicatos (argilo-minerais) silicatados, carbonatos, fosfatos, sulfetos e sulfatos estão presentes em praticamente todos os carvões (TORREY, 1978).

As camadas mineradas em SC são predominantemente a Barro Branco (Betuminoso Alto Volátil) e a Bonito (Betuminoso Médio Volátil), que apresentam teores de pirita no rejeito do carvão, variando entre 10 a 12% e entre 12 a 17%, respectivamente. Essa classificação é baseada apenas na matéria volátil (MV), nela os carvões são classificados (em base seca) em alto voláteis ( $MV > 31\%$ ), médio voláteis ( $24\% < MV < 31\%$ ) e baixo voláteis ( $MV < 20\%$ ).

Os materiais de ambas as camadas enquadram-se em termos de periculosidade em Resíduo Não Perigoso do Tipo Não Inerte – Classe II, conforme a NBR 10004/2004, que classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente. Entretanto, apresentam um alto potencial de geração de acidez, com valores de “potencial de neutralização líquido” (NNP) da ordem de  $-250$  a  $-350$  kg de  $\text{CaCO}_3/\text{t}$  (EMPRESAS RIO DESERTO, 2004; VIGANICO, 2010).

A produção do carvão mineral ocorre através de três processos a extração, o beneficiamento e a combustão. O processo de extração pode ser realizado de duas formas distintas, a mineração subterrânea ou a céu aberto, ambas trazem problemas ambientais, pois modificam o meio ambiente, através da disposição inadequada dos estéreis, com contaminação de águas superficiais e subterrâneas, alterações na atmosfera ao redor das minas pela geração de gases e poeiras e perda de solo fértil (SANCHEZ & FORMOSO, 1990).

A mineração subterrânea implica em abertura de poços, planos inclinados, ou galerias de encosta, para extração do minério, transporte de materiais e de pessoal. O método de câmaras e pilares é o mais utilizado no Brasil e consiste na abertura de um eixo principal de transporte, constituído de duas ou mais galerias paralelas e



perpendiculares; a este são traçados os painéis de produção, onde são abertas galerias de produção (DNPM, 1987; ANDREOLA, 2015).

A lavra a céu aberto consiste nas operações de remoção da cobertura de rochas e a extração da camada de carvão. O método de lavra mais frequentemente utilizado no Brasil é a “Strip Mining” (em tiras). Normalmente a cobertura e o carvão são lavrados em sequência de cortes. O estéril removido de um corte é depositado dentro do vazio do corte anterior (DNPM, 1987; CAMPOS et al., 2010).

A segunda etapa é o beneficiamento do carvão, realizado por meio da britagem e lavagem, visando à redução do teor de matéria inorgânica (argila – formadora de cinzas) e do enxofre (pirita), a fim de melhorar sua qualidade. Esse procedimento geralmente ocorre logo após a extração do carvão, por meio de equipamentos que utilizam o princípio da diferença de densidades entre a matéria orgânica (menor densidade) e o rejeito, através da água, que posteriormente é filtrada ou espessada, e parcialmente reaproveitada (SAMPAIO, 2002; OSÓRIO et al., 2008).

Para finalizar, tem-se a combustão que corresponde à queima do carvão mineral, o qual possui alto teor de metano, usado principalmente para produção de energia elétrica nas termoelétricas, aquecimento de fornos de siderúrgicas, na indústria química, fabricação de explosivos, plásticos, medicamentos, fertilizantes, inseticidas, entre outros (OSÓRIO et al., 2008; ANDREOLA, 2015).

## 2.2 IMPACTOS AMBIENTAIS DA MINERAÇÃO DO CARVÃO

Em 1980 com o Decreto Federal nº 85.206/80, a região carbonífera de SC foi deliberada a 14ª Área Crítica Nacional para Efeitos de Controle da Poluição e Conservação da Qualidade Ambiental (BRASIL, 1980), sendo que na época já havia cerca de 4.700 hectares de áreas degradadas pela mineração de carvão (MMC, 1997). Com a homologação do decreto, as áreas degradadas pela atividade carbonífera receberiam assistência federal especial para a reparação dos danos ambientais. Porém, no ano de 2009, segundo dados do Grupo Técnico de Assessoramento (GTA), as áreas afetadas já haviam atingindo 6. 341,87 hectares e os recursos hídricos impactados pela DAM já totalizavam 8,9% da Bacia do Rio

Araranguá, 14,1% da Bacia do Rio Urussanga e 3,08% da Bacia do Rio Tubarão, alterando a qualidade da água e a integridade da fauna e flora (GTA, 2007).

A resolução 001 de 23/01/1986 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), que institui a obrigatoriedade de EIA/RIMA (Estudo de Impacto Ambiental/Relatório de Impacto Ambiental) para licenciamento de empreendimentos de mineração, o plano de lavra e o de reabilitação da área a ser minerada devem constar no projeto de mineração. A obrigação de reabilitar áreas degradadas encontra-se regulamentada pelo Decreto número 632, de 10 abril de 1989, que prevê o retorno do solo minerado com potencial de uso sustentável, não necessariamente agrícola, de acordo com um plano preestabelecido (SÁNCHEZ, 2010).

As etapas de construção topográfica e reabilitação das áreas degradadas pela mineração, assumidas atualmente como ambientalmente aceitas pelos órgãos de fiscalização e o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) como “plano de construção e reabilitação de área degradada pela mineração” devem seguir: (1) remoção do sólum no sentido perpendicular ao corte, para estocagem em local pré-determinado; (2) retirada do regolito argiloso e camadas subjacentes ao carvão no sentido do espaço criado pelo corte para último recobrimento; (3) após retirada do carvão, preenchimento da cava com o “estéril” piritoso e o arenito; (4) recobrimento do “estéril” repostado com parte do regolito argiloso proveniente do corte adjacente; (5) reposição do sólum previamente estocado sobre o corte já preenchido e recoberto; (6) conformação e drenagem do terreno, e (7) plantio e, ou, semeadura de espécies vegetais para fixação do solo (CAMPOS et al., 2003).

Em Santa Catarina, nos municípios de Siderópolis, Urussanga, Criciúma e Lauro Müller, existiam, até 1990, cerca de 2.100 ha de terras improdutivas, direta ou indiretamente, afetadas pelas atividades de mineração (SANTA CATARINA, 1990). Em 1997, o estéril proveniente da mineração do carvão já cobria um total de 4.700 ha, tendo sido incluídas neste cálculo as minas de carvão ativas ou não, e locais de lavagem do carvão (MMC, 1997; CAMPOS et al., 2003).

O levantamento realizado pelo Sindicato das Indústrias de Extração de Carvão Mineral do Estado de Santa Catarina (SIECESC, 2009) apontou que a produção de rejeitos acumulada no Brasil atingiu 300 milhões de toneladas entre os anos de 1925 a 2007, sendo responsável pela geração diária de 300.000 m<sup>3</sup> de drenagens ácidas.

Os resíduos gerados no processo de mineração do carvão são classificados em dois tipos, os estéreis, compostos pelos materiais de cobertura, camadas intermediárias ou circundantes do material de interesse extraído fisicamente através do uso de explosivos ou escavadeiras e os rejeitos propriamente ditos, compostos por resíduos sólidos resultantes das operações de beneficiamento e metalurgia extrativa, ambos quando dispostos inadequadamente provocam graves problemas ambientais, o mais conhecido é a drenagem ácida de mina que leva a degradação dos recursos hídricos, solo e ar (BORMA e SOARES, 2002; ANDREOLA, 2015). Neste estudo será utilizado o termo estéril de mina como sinônimo de resíduo e rejeito de mineração e beneficiamento.

### 2.2.1 Drenagem ácida de mina (DAM) e a disponibilidade do elemento traço

A mineração de carvão gera uma grande quantidade de rejeitos (estéreis de mina) depositados em pilhas ou barragens próximas às áreas mineradas. Estes depósitos, ricos em sulfetos, podem tornar-se fontes geradoras de drenagens com elevados níveis de elementos-traço. A pirita é reconhecida como a maior fonte de drenagem ácida, porém, esta pode também ser gerada por meio da oxidação de outros sulfetos, tais como a marcassita, esfarelita, arsenopirita e calcopirita (DAVIDSON ET AL., 1996; ORTIZ & TEIXEIRA, 2002).

A pirita na presença de água e oxigênio resulta em hidróxido férrico insolúvel e ácido sulfúrico. No entanto grande parte do Fe (II), hidrogênio e íons sulfatos liberados durante a oxidação da pirita participam de várias outras reações no solo, tais como alteração na troca de cátions e no intemperismo de minerais. O Fe (II) é oxidado formando óxidos de Fe (III), além de participar da estrutura química da jarosita  $\{KFe_3(SO_4)_2(OH)_6\}$  e de argilominerais (VAN BREEMEN, 1982).

Parte do sulfato ácido presente na solução do solo é removido pela lixiviação acompanhado de um cátion, principalmente Ca, Mg e Na oriundos da fase trocável e do intemperismo de minerais (VAN BREEMEN, 1982), resultando em perdas expressivas desses elementos. A velocidade da reação depende da quantidade e do tamanho das partículas de pirita (ORTIZ & TEIXEIRA, 2002), do suprimento de oxigênio e da catálise microbiana (DANIELS, 1996).

A razão de oxidação aumenta com o aumento da área superficial específica da partícula (WALACE & WALACE, 1995), e parece exercer maior influência nos

estágios iniciais da produção de sulfato ácido, porém perde sua importância quando o pH diminui para 3 ou menos (NORDSTROM, 1982).

Em pH neutro a alcalino, a razão de oxidação do Fe (II) aumenta rapidamente, enquanto o Fe (III) diminui devido à formação de óxido férrico. Entretanto, o aumento da acidez (pH < 4) resulta em aumento na solubilidade do Fe (III), que age como agente oxidante (NORDSTROM, 1982). A oxidação química do Fe (II) ocorre lentamente com o decréscimo do pH (ORTIZ & TEIXEIRA, 2002), porém nesta fase ocorre a participação das bactérias *Thiobacillus ferrooxidans*, catalisando a reação e assim aumentando a razão de oxidação em 5 a 6 vezes em relação à magnitude inicial (NORDSTROM, 1982; PINTO & KÄMPF, 2002).

O sulfato, gerado na oxidação da pirita, pode ser precipitado como jarosita, como sulfato de alumínio básico, ou ainda adsorvido, especialmente se o pH for baixo. Gesso e outros sulfatos solúveis podem ser formados, principalmente quando a evaporação exceder a precipitação (VAN BREEMEN, 1982). Quando a concentração de ácido sulfúrico é muito alta os aluminossilicatos tais como feldspatos, mica e esmectitas podem se intemperizar rapidamente para alunita, jarosita, haloisita, e silicatos amorfos (VAN BREEMEN, 1982; DIXON, 1982).

Como resultado da larga variação nos valores de pH encontrados nos solos construídos, a zona de crescimento das raízes pode conter níveis tóxicos de Al, Cu, Ni, Zn, Mn, Fe, S (BARNHISEL et al., 1982; DANIELS, 1996; REDDY ET AL., 1995; BUSSLER ET AL., 1984; WEIXING ET AL., 1994), e deficiência de Mo, B (BARNHISEL Et al., 1982). Os elementos-traço As, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Sb e Zn tem sido reportados como sendo associados a sulfetos (DAVIDSON, 1996) e podem estar presentes no solo e corpos d'água em áreas de mineração após dissociação desses. Essas reações químicas podem ocorrer tanto nos solos construídos como nas cavas abertas para extração e nas pilhas de rejeitos oriundas do processo de beneficiamento de carvão (PINTO e KÄMPF, 2002), gerando a liberação de acidez para as águas de drenagem (BITENCOURT et al., 2015).

A contaminação do solo por elementos-traço, além de prejudicar o desenvolvimento normal de muitas espécies de plantas e da microbiota do solo, contaminam os cursos de água naturais e o lençol freático (KABATA-PENDIAS, 2011). A mobilidade e disponibilidade dos elementos-traço são dependentes de inúmeros fatores que se relacionam tanto com as propriedades químicas, físicas e processos químico-físicos do solo relacionados ao pH, textura, competição com

outros elementos pelos sítios de adsorção, complexação (EJREJA FILHO & PEREIRA NETO, 1995; SANTOS, 1989; MARQUES, 1997), precipitação como sulfetos insolúveis, carbonatos, fosfatos ou óxidos (McBRIDE 1994). O pH, dentre todos os fatores do solo é o que possui efeito mais significativo na mobilidade dos elementos.

Os solos possuem a capacidade de coordenar a mobilidade de contaminantes, ou seja, apresentam-se como um tampão natural que controla o transporte de elementos químicos e outras substâncias para a atmosfera, a hidrosfera e a biota (KABATAS-PENDIAS & PENDIAS, 2001). Porém, uma vez que, seu poder tampão é excedido, as águas superficiais, subterrâneas e a biosfera passam a ser atingidas devido à transferência de poluentes.

Em condições de acidez, ou seja, pH baixo, elementos-traço catiônicos como, Cd, Cu, Ba, Sr, Ni e Zn tem maior mobilidade e formam ligações eletrostáticas com minerais de argila e matéria orgânica, tendo suas formas trocáveis e solúveis favorecidas o que pode ocasionar perdas por lixiviação. Porém, nestes ambientes há formação de óxidos de Fe, Mn e Al que podem adsorvê-los especificamente tornando-os insolúveis (McBRIDE, 1994). Enquanto os aniônicos, Cr, As, Se e Co, ficam retidos na superfície dos minerais, são menos móveis, podendo ser complexados pela matéria orgânica, quimiossorvidos em óxidos e minerais silicatados e precipitados como carbonatos, hidróxidos ou fosfatos (McBRIDE, 1994), tornando-se abundantes e tóxicos (FINKELMAN, 1994; BORGES et al., 2006; SILVA et al., 2010).

Dos elementos-traços avaliados por Tozsin (2014) no solo e no carvão da mina no distrito de Oltu na Turquia, o teor de Cr foi o mais preocupante. O teor de Cr e a sua associação com compostos solúveis em água, relativamente móveis e facilmente disponível para a absorção biológica, conduz a um elevado risco ambiental.

Os autores Bhuiyan et al. (2009) determinaram as concentrações de elementos-traço nos solos de áreas agrícolas que foram contaminados por drenagem de mina, advinda da área de mineração de carvão Barapukuria. O teor de Ti, Mn, Zn, Pb, As, Fe, Rb, Sr, Zr e Nb excederam os valores tidos como normais quando comparados com a legislação brasileira. Os solos agrícolas que recebem drenagem ácida de mina contêm níveis muito elevados de elementos potencialmente tóxicos.

## 2.2.2 Construção do solo e a reabilitação das áreas mineradas

Após o processo de mineração a céu aberto, a reabilitação de áreas mineradas envolve a reposição dos materiais estéreis e do saprólito na cava minerada e a cobertura destes com o solo retirado no início do processo, visando à reconstrução topográfica (GAIVIZZO et al., 2002). Essas camadas passam a ser denominadas de “solos construídos”, pois ocorrem mudanças nas características originais do solo e sobre os quais passam a atuar processos pedogenéticos (KÄMPF et al., 1997; CAMPOS et al., 2003).

As características dos solos construídos após mineração de carvão dependem da variabilidade herdada dos materiais geológicos e dos diferentes processos construtivos usados, determinando a espessura e o grau de compactação das camadas, bem como a diferente disposição dos materiais, aos quais os processos pedogênicos irão se sobrepor (KÄMPF et al., 1997). As operações de mineração a céu aberto tendem a misturar materiais de várias partes da coluna geológica. Essa é a razão por que as propriedades dos solos construídos após mineração de carvão variam muito em escalas de distâncias menores do que as do solo natural (SCHAFER et al., 1980), determinando que em cada local se faça um estudo específico. O conhecimento dessas variações é fundamental como subsídio para definição de esquemas mais apropriados de amostragem, para explicação das respostas diferenciadas obtidas após implantação de espécies vegetais e para melhor definição de opções de uso e manejo dessas áreas (CAMPOS et al., 2003).

Os atributos físicos comumente avaliados nos solos minerados em processo de reabilitação são a granulometria, densidade do solo, distribuição de poros, distribuição de agregados estáveis em água e diâmetro médio ponderado dos agregados (ZHANG et al., 2015; STUMPF et al., 2014; MAHARANA & PATEL, 2013; WICK et al., 2009). No entanto, não é comum determinar a resistência tênsil nas avaliações da qualidade de solos minerados, mesmo este atributo sendo utilizado como indicador da qualidade física de solos agrícolas (ABDOLLAHI et al., 2014; SANTOS et al., 2013; PILLON et al., 2011; FERREIRA et al., 2011; BAVOSO et al., 2010; FRAZÃO et al., 2010; ABID & LAL, 2009; PORTUGAL et al., 2008; TORMENA et al., 2008; IBARRA et al., 2005; ROSCOE & BUURMAN, 2003; IMHOFF et al., 2002; STUMPF et al., 2016a). A resistência tênsil refere-se a energia necessária para quebrar os agregados em partes menores, podendo refletir a

capacidade das raízes das plantas em penetrar no solo (IBARRA et al., 2005; STUMPF et al., 2016a).

O alto grau de compactação do solo construído resultante da utilização de máquinas pesadas no processo de extração de carvão, a recomposição topográfica da área minerada e a falta de sistemas de drenagem, são considerados sérios problemas para a reabilitação de áreas degradadas por mineração, no Brasil e no mundo, pois o solo fica exposto a ação erosiva e com dificuldade para estabelecer a vegetação (WICK et al., 2009; SHEORAN et al., 2010; BORUVKA et al., 2012; STUMPF et al., 2014c; STUMPF et al., 2016a).

Avaliação de risco ecológico de misturas de elementos-traço no solo é dificultada pela complexidade das relações elementos-traço-solo-organismo (CALAMARI e ALABASTER, 1980), embora muitos trabalhos usem a contaminação de um único metal. Assim, a extrapolação para misturas, organismos ou condições de exposição é dificultada pela falta de conhecimento sobre a interação das relações elementos-traço versus solos versus organismo (OLIVEIRA FILHO et al., 2017).

Os diferentes processos de lavra utilizados pelas empresas mineradoras, aliados às dificuldades na fiscalização, conduzem na prática a deficiências no processo de construção, resultando normalmente na contaminação das camadas superficiais do solo construído com os resíduos do carvão (CAMPOS et al., 2003).

## 2.2 Elementos-traço e a legislação

Os órgãos de monitoramento ambiental necessitam de indicadores de referência para a avaliação continuada dos impactos ambientais e da extensão da poluição de uma área, para atender requisitos impostos pela legislação vigente. Estes indicadores são obtidos por meio da comparação dos teores totais de elementos traços de um local, um solo, com valores determinados em condições naturais (não poluídos) ou com valores de referência (PAYE, 2008; MARTA).

A determinação dos valores de referência de qualidade (VRQ) nas diferentes classes de solos em toda a extensão do território brasileiro é muito importante na proteção da qualidade dos solos, além disso, na implementação de políticas regionais de conservação e uso do solo, contribuindo nas decisões referentes ao controle das áreas poluídas, contaminadas e, ou, suspeitas de contaminação (COSTA, 2013) (SOUZA, 2015). Áreas poluídas podem gerar contaminação da

água, de lençóis freáticos ou da superfície do solo (LINHARES et al., 2009), além da entrada na cadeia alimentar gerando toxicidade aos animais e aos humanos.

No Brasil, a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), propôs valores orientadores em 1995, porém os dados foram publicados em 2001, (CETESB, 2001), com atualizações em 2005 (CETESB, 2005) e em 2014 (CETESB, 2014). Esses valores auxiliam no gerenciamento de áreas contaminadas, em normas técnicas e em legislações federais e estaduais, a partir das suas publicações (SOUZA, 2015).

A Resolução nº 420/2009 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) dispõe critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas e determina que todos os Estados estabeleçam seus próprios VRQ, em virtude de suas peculiaridades geomorfológicas, pedológicas e geológicas (Anexo 1) (SOUZA, 2015).

Três valores orientadores são importantes: Valores de Referência de Qualidade (VRQ), de Prevenção (VP) e de Investigação (VI) (CONAMA, 2009).

Valor de Referência de Qualidade (VRQ): é a concentração de determinada substância definindo a qualidade natural do solo, definida através de interpretação estatística de análises físico-químicas de diversos tipos de solos (SOUZA, 2015).

Valor de Prevenção (VP): é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais.

Valor de Investigação (VI): é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado (CONAMA, 2009).

Ainda de acordo com a Resolução nº 420 do Conama de 2009, Art. 13, ficam estabelecidas as seguintes classes de qualidade dos solos, segundo a concentração de substâncias químicas:

I - Classe 1 - Solos que apresentam concentrações de substâncias químicas menores ou iguais ao VRQ;

II - Classe 2 - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior do que o VRQ e menor ou igual ao VP;

III - Classe 3 - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VP e menor ou igual ao VI; e



IV - Classe 4 - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VI.

Segundo o Art. 20. após a classificação do solo deverão ser observados os seguintes procedimentos de prevenção e controle da qualidade do solo:

I - Classe 1: não requer ações;

II - Classe 2: poderá requerer uma avaliação do órgão ambiental, incluindo a verificação da possibilidade de ocorrência natural da substância ou da existência de fontes de poluição, com indicativos de ações preventivas de controle, quando couber, não envolvendo necessariamente investigação;

III - Classe 3: requer identificação da fonte potencial de contaminação, avaliação da ocorrência natural da substância, controle das fontes de contaminação e monitoramento da qualidade do solo e da água subterrânea; e

IV - Classe 4: requer as ações estabelecidas no Capítulo IV.

Art. 22. O gerenciamento de áreas contaminadas deverá conter procedimentos e ações voltadas ao atendimento dos seguintes objetivos:

I - eliminar o perigo ou reduzir o risco à saúde humana;

II - eliminar ou minimizar os riscos ao meio ambiente;

III - evitar danos aos demais bens a proteger;

IV - evitar danos ao bem estar público durante a execução de ações para reabilitação; e

V - possibilitar o uso declarado ou futuro da área, observando o planejamento de uso e ocupação do solo.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar os teores de elementos-traço nas plantas e nos solos coletados em áreas reabilitadas pós-mineração de carvão destinadas a produção de pastagem. Além do teor de sulfato solúvel em solo construído com presença de esteril piritoso.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar os teores de As, Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr e Zn em plantas e solo coletadas em áreas reabilitadas pós-mineração de carvão destinadas a produção de pastagem;
- Comparar o teor de sulfato solúvel e de elementos-traço em solo com e sem a presença de estéreis de mina.

### **4 HIPÓTESES**

Solos construídos pós-mineração de carvão que foram contaminados por estéreis de minas apresentam teores de elementos-traço acima do valor de prevenção apresentados na Resolução CONAMA 420/2009 e elevados teores de sulfato solúvel.

## 5 MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi conduzido em seis áreas reabilitadas pós-mineração, sendo quatro áreas em Lauro Müller e duas em Siderópolis, municípios integrantes da Associação dos Municípios da Região Carbonífera (AMREC).

A geologia da região, onde encontram-se as áreas de estudo, enquadra-se no Grupo Guatá que engloba sedimentos não-glaciais e camadas de carvão, constituindo-se por duas formações, a Rio Bonito (inferior) de origem fluvial, lacustre, palustre, com seção arenosa (basal), argilosa (intermediária) e areno-argilosa (superior) contendo camadas de carvão; e a formação Palermo (superior), formada por sítios arenosos, siltitos e folhelhos silticos. A unidade geomorfológica denomina-se Bacia Carbonífera Catarinense e ocupa uma área de 1.659 km<sup>2</sup>, situada no extremo sul do estado em uma faixa alongada na direção N-S.

A classe de solo que predomina no município de Lauro Müller/SC pré-mineração é classificado como Argissolo Vermelho-Amarelo Alítico. Pode ser caracterizado por apresentar textura média/argilosa com coloração bruno-amarelada e bruno forte, tendo como formação de origem derivados de siltitos, com alguma contribuição de arenitos e a profundidade do sólum inferior a 1,5 m (CAMPOS et al. 2003). A cidade de Siderópolis encontra-se vários tipos de solos dentre eles Cambissolos, Cambissolos Distróficos, Gleissolos, Argissolos Vermelho- Amarelo, Argissolos Vermelho e Neossolos (Justus, et al. (1986; 1990) *apud* Freitas, 2007).

O clima predominante da região, segundo Köppen, é classificado como Cfa (Mesotérmico, úmido e com verões quentes) com variações significativas na precipitação e temperatura. De acordo com o Zoneamento Agroecológico de Santa Catarina (EPAGRI, 1999) que adota o zoneamento baseado em combinações de vegetação, geomorfologia e características climáticas, conforme Braga e Ghellere (1999), para os municípios da região AMREC abrangidos neste estudo, tem-se clima do tipo Cfa para Criciúma, Forquilha e Urussanga e clima do tipo Cfa e Cfb para Lauro Müller, Siderópolis e Treviso.

A temperatura e a precipitação média anual para os municípios com clima predominante do tipo Cfa varia de 17 - 19,3 °C e 1220-1660 mm e para os municípios com clima do tipo Cfa e Cfb a variação é de 11,4 - 19,3 °C e 1220-1820 mm, respectivamente. Em geral a umidade relativa média mensal é superior a 80% e

o número de geadas é de 0,3-11 para os municípios com clima do tipo Cfa e de 0,3-36 para os municípios com clima do tipo Cfa e Cfb (BACK, 2009).

## 5.1 DESCRIÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDO

A reabilitação da área A iniciou em 2011. Situada na localidade de Santa Rosa, no município de Lauro Müller, pertence à bacia hidrográfica do Rio Tubarão. Seu subsolo é composto por estéreis de mineração coberto com uma camada, com espessura em torno de 50 cm de material argilo-arenoso e solo de Horizonte A. Recebeu cama de ave como adubo e plantio de braquiária e gramíneas nativas.

A área B situa-se na localidade de Santa Rosa, no município de Lauro Müller, pertence à bacia hidrográfica do Rio Tubarão. Sua reabilitação teve início em 2009. Tem o subsolo composto por estéreis de mineração cobertos por material argilo-arenoso. Para cobertura final foi utilizado turfa. Vegetação composta por braquiárias e espécies gramíneas nativas.

Em 2003 teve início a reabilitação da área C. Situada na localidade de Santa Rosa, no município de Lauro Müller, pertence à bacia hidrográfica do Rio Tubarão. O subsolo é composto por estéreis de mineração. Esta área passou por conformação topográfica sem isolamento dos estéreis de mina e recebeu uma camada de 20 cm de solo e turfa. Para adubação foi utilizado cama de aves. Plantio de braquiária e espécies nativas de gramínea

A área D situa-se na localidade de Siderópolis, no município de Siderópolis, pertence à bacia hidrográfica do Rio Araranguá. Sua reabilitação teve início em 2008. O subsolo é composto de finos de carvão e rejeitos de carvão, pois se tratava de um depósito de rejeitos, encapsulado com uma camada material argilo-arenoso compactado. A camada superficial é composta por solo (Horizonte A) e turfa, como fonte de adubação foi utilizado cama de aves. A área é coberta por braquiárias e espécies nativas de gramíneas

Situada na localidade de Forquilha, no município de Siderópolis, pertence à bacia hidrográfica do Rio Araranguá, área E possui um subsolo composto por estéreis de mina. A camada superficial é composta por material argilo-arenoso. Foi adubada com cama de aves e revegetada braquiárias. Sua reabilitação teve início em 2009.

A área F situa-se na localidade de Santa Rosa, no município de Lauro Müller, pertence à bacia hidrográfica do Rio Tubarão. O subsolo é composto por estéreis, a camada superficial é composta por material argilo-arenoso e turfa, utilizou-se cama de aves como adubo. Foi vegetada com braquiárias e espécies de gramíneas nativas. Sua reabilitação teve início em 2009. No momento da coleta observou-se que existia drenagem ácida de mina (DAM) em alguns pontos da área.

As áreas G e h são áreas naturais e foram coletadas como testemunhas. A área G situa-se na localidade no município de Siderópolis e pertence à bacia hidrográfica do Rio Araranguá. A área H situa-se na localidade de Santa Rosa, no município de Lauro Müller e pertence à bacia hidrográfica do Rio Tubarão.

As áreas A B, C, D e F no momento da coleta apresentavam erosão laminar e acúmulo de água em alguns pontos. Essas mesmas áreas encontravam-se vegetadas por *Brachiaria decumbens*, enquanto a área E por *Brachiaria brizantha*.

A única área que apresentou cobertura vegetal acima de 90% foi a área E enquanto que a D apresentou baixa cobertura vegetal devido ao pastoreio de bovinos presentes na área. A área C era a única área em que havia menos que 20 cm de solo.

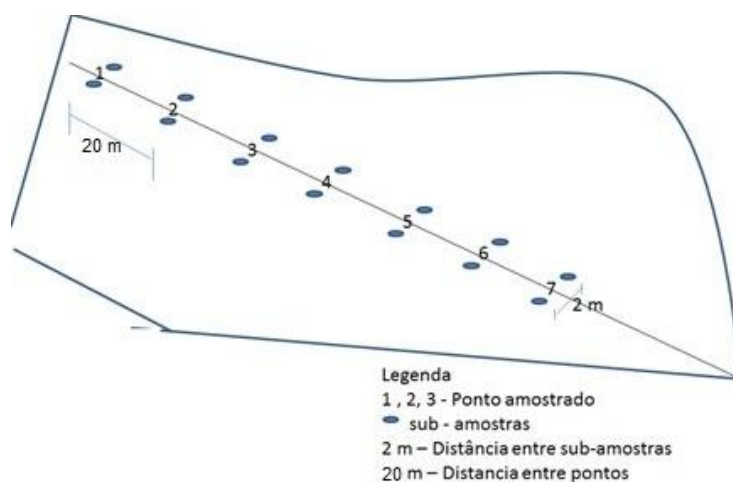
## 5.2 COLETA E ANÁLISE DE SOLO E PLANTA

As amostras de solo e planta foram coletadas ao longo de uma transecção disposto no sentido da maior diagonal em cada área, sendo que os pontos de coletas equidistavam 20 metros entre si. As amostras de solo foram compostas de duas sub-amostras, distantes entre si, aproximadamente 2 m. Em cada ponto foram coletadas amostras nas profundidades de 0-20 e 20-40 cm (Figura 1). O número de pontos amostrados foram: 5 pontos para área A, 6 pontos para área B, 8 pontos para área C, 9 pontos para a D, 22 pontos para área E e 6 pontos para área F. Para as áreas naturais foram coletados 5 pontos para área G e 7 para a área H. O número de pontos variou com o tamanho da área.

O solo foi coletado com auxílio de trado holandês e pá reta. Para a coleta das plantas, realizadas em cada ponto amostral, utilizou-se o auxílio de uma tesoura de poda, a parte aérea de todas as plantas numa área de 100 cm<sup>2</sup> foram coletadas. O corte ocorreu a 5 cm do solo.

As análises foram conduzidas no laboratório de Levantamento e Análise Ambiental do Departamento de Solos e Recursos Naturais, localizado no Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina (CAV-UDESC), no ano de 2014/2016.

Figura 1 - Esquema amostral utilizado para coletas de solo e planta nas áreas de estudo, no ano de 2014.



Fonte: produção do próprio autor, 2017.

As amostras de solo e planta foram secas a  $60 \pm 5$  °C em estufa com circulação de ar forçada até peso constante por 24 horas. Após a secagem, as amostras de plantas foram pesadas e moídas. O solo, foram peneiradas a dimensões inferiores a 2 mm após a secagem. Retirou-se 20 g de solo (na dimensão de 2 mm), essas foram trituradas e homogeneizadas em um almofariz de ágata até pó fino, e peneiradas a dimensões inferiores a 145  $\mu$ m.

As amostras de solo foram submetidas à análise química de: pH em água, utilizando-se uma relação solo/solução de 1:1, teores de P, K pelo método Mehlich, Ca, Mg, Al com solução KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , e matéria orgânica (MO) de acordo com a metodologia de Tedesco et al. (1995). A quantificação do teor de Ca, Mg foi realizada em espectrômetro de absorção atômica, P e MO por fotolorímetria, e K por fotometria de chama. A determinação dos teores de argila, silte e areia seguiram a metodologia proposta por (DAY, 1965; GEE e BAUDER, 1986).

### 5.3 TEORES DE ELEMENTOS-TRAÇO EM SOLOS E PLANTAS COLETADAS EM ÁREAS REABILITADAS PÓS-MINERAÇÃO DE CARVÃO

As amostras de solos e plantas (tamisadas a 145 mm) foram submetidas à digestão ácida conforme método da USEPA 3050 B em bloco digestor. O método propõe a proporção de 1 g da amostra de solo para 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado em tubos de digestão, no bloco digestor aberto, por 10 minutos a 95 ± 5 °C. Após resfriamento por 15 minutos, adicionou-se 5 mL de HNO<sub>3</sub>. As mesmas foram conduzidas ao bloco digestor para aquecimento a 95 ± 5°C por 3 minutos. Repetiram-se as duas etapas anteriores: adição de 5 mL de HNO<sub>3</sub> e aquecimento em bloco digestor a 95 ± 5°C por 3 minutos. Após estas etapas, os tubos permanecem em aquecimento no bloco digestor a 95 ± 5°C por mais 2 horas. Após resfriamento de 30 minutos, adicionou-se 2 mL de água ultra-pura e 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30%. No momento em que a efervescência cessou, adicionou-se mais 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, as amostras voltam ao bloco digestor por mais 2 horas a 95 ± 5°C. Por fim as amostras foram resfriadas e receberam 10 mL de HCl concentrado, foram aquecidas por 15 minutos a 95 ± 5°C. As alíquotas foram resfriadas, filtradas e armazenadas em recipiente plástico.

A confiabilidade dos métodos analíticos empregados foi avaliada utilizando-se amostras de solo e planta de referência certificadas pelo National Institute of Standards and Technology (NIST). Para as análises em questão, utilizou-se como referência de solo SRM 2709a (San Joaquin), e para referência de planta SRM 1573a (tomato leaves) e SRM 1575a (pine needles). Também foram calculados os limites de detecção qualitativo instrumental (LDI) de acordo com APHA (1998). Todas as análises foram realizadas em duplicata. As tabelas 1 e 2 apresentam o LDI e os valores recuperados e certificados para as amostras NIST.

Os elementos Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr e Zn foram quantificados em espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). A determinação dos teores de As foi realizada na profundidade de 0-20 cm, em metade das amostras coletadas, de forma que os pontos passaram a equidistar 40 m. Essa redução no número de amostra foi necessária devido ao custo elevado da determinação em espectrofotometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (EAA-FG CONTRAA 700 ANALYTIK JENA). A condição de leitura

utilizada para As foi a temperatura de pirólise de 700 a 1100°C e como modificador químico Pd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 1% conforme recomendação do fabricante.

Tabela 1 - Valores de limite de detecção qualitativo instrumental e teor recuperado e certificado para NIST SRM 2709a (San Joaquin) obtidos em ICP-OES, com exceção do As em EAA-FG.

Elementos mg kg <sup>-1</sup>	LDI	NIST SRM 2709 A	
		Certificado	Recuperado
As	0,009	17,7	15,5
Ba	1,5	398	383,72
Co	0,24	12	8,6
Cr	0,7	79	44,43
Cu	0,4	32	29,80
Mn	0,5	470	401,60
Ni	0,2	78	49,36
Pb	0,41	13	6,24
Sr	0,01	101	64,48
Zn	0,22	100	81,98

Fonte: produção do próprio autor, 2017.

Tabela 2 – Valores de limite de detecção qualitativo instrumental (LDI) e limite de detecção do método (LDM); teor recuperado e certificado para NIST SRM 1573a (tomatos leaves) e NIST SRM 1575a (pine needles).

Elementos mg kg <sup>-1</sup>	LDI	LDM	NIST SRM 1573 <sup>a</sup>		NIST SRM 1575a	
			Certificado	Recuperado	Certificado	Recuperado
As	Nd	Nd	nd	Nd	nd	nd
Cd	0,05	1,5	1,5	< LDM	0,2	< LDM
Cr	0,51	15,3	1,9	< LDM	2,8	< LDM
Cu	0,19	5,7	4,7	6,0	2,8	< LDM
Ni	1,3	39	1,6	< LDM	-	-
Pb	0,69	17,8	nd	Nd	10,8	< LDM
Zn	0,7	18,7	30,9	19,0	38	28,9

nd: não determinado

Fonte: produção do próprio autor, 2017.



As análises estatísticas foram conduzidas utilizando-se o programa SAS® (Statistical Analysis System, 2003). Os resultados foram submetidos à análise de variância e Scott-Knott. Aplicou-se a transformação logarítmica para as variáveis, teor de Ba, Cu, Mn e Sr conforme a análise descritiva dos dados, para atender as pressuposições teóricas dos testes. Todas as análises foram conduzidas, usando-se o procedimento MIXED (LITTEL et al, 2006) do software SAS® (SAS, 2003). Para todos os testes efetuados, foi considerado o nível mínimo de significância de 5 %.

#### 5.4 RELAÇÃO ENTRE TEORES DE SULFATOS SOLÚVEIS E ELEMENTOS-TRAÇO

Para avaliação do teor de sulfato solúvel ( $S-SO_4^{2-}$ ) no solo foram selecionadas as áreas reabilitadas C, E e a área natural G. A área C foi reabilitada em 2003, para construção do solo os estéreis de mina não foram isolados com uma camada de argila, a área recebeu apenas uma camada de solo (Horizonte A) de aproximadamente 20 cm e turfa. A área E foi reabilitada em 2009, os estéreis de mina foram isolados com camada de argila compactada, sobre esta foi construído o solo que possui mais de 50 cm de espessura. Esta área apresentava no momento da coleta a melhor cobertura de solo, boas condições de drenagem e poucas evidências de erosão laminar, quando comparada as outras áreas. A área G se trata de um remanescente florestal pertencente ao bioma mata atlântica.

Os teores de sulfato foram determinados pelo método proposto por Cantarella e Prochnow (2001), consiste na extração com fosfato de cálcio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e a quantificação foi realizada em espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Foram determinados também Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Ga, Li, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr e Zn, pelo método USEPA 3050 B em bloco digestor e a quantificação foi realizada em espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

As análises estatísticas foram conduzidas utilizando-se o programa SAS® (Statistical Analysis System, 2003). Os dados foram submetidos a correlação de Pearson. Para todos os testes efetuados, foi considerado o nível mínimo de significância de 5 %.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 ANÁLISE QUÍMICA E GRANULOMÉTRICA

Os solos construídos apresentaram valores baixos de pH e altos teores de Al trocável (Tabela 3). Uma estratégia importante nos processos de reabilitação de áreas que serão destinadas a pastagem, as quais o solo possui pH baixo é a calagem, que promove a diminuição da acidez, logo a disponibilidade de  $Al^{+3}$  e de outros elementos-traço (Cd, Pb, Mn, Cr, entre outros) também diminuem. A correção da acidez do solo na maioria dos casos é necessária em solos construídos, seguida de adição de nutrientes, material orgânico e vegetação da área com espécies adaptadas a este ambiente (NETO, 2006).

Os teores de P (Tabela 3) das áreas reabilitadas foram bem superiores aos teores dos solos das áreas naturais, o que pode estar relacionado ao uso de adubação com cama de aves. A área C apresentou os maiores teores de P, porém foi reabilitada em 2003 quando sofreu adubação com cama de aves, este teor mais elevado não é efeito da adubação, devido o tempo que a mesma ocorreu, e sim devido a contaminação da camada superficial com os estéreis de mina.

Os teores de matéria orgânica (MO) das áreas reabilitadas B, C, D e F são considerados médios (SBCS, 2004) e refletem o uso de turfas e taxa de entrada de material advindo da braquiária. Os teores das áreas A e E foram muito baixos e isso pode ser resultado da não utilização de turfa na construção do solo. Nestas áreas havia uma camada de material vegetal (liteira) sobre o solo que apresentava baixo grau de decomposição.

A área C foi construída utilizando-se estéreis de mina que contém carvão, ou seja, o teor de MO desta área foi superestimado pelo carbono do carvão. Segundo Roberts et al. (1988) a estimativa da matéria orgânica dos solos que contém estéreis de mina é complicada pela oxidação e redução dos compostos de Fe e Mn, e pela contribuição do carbono proveniente dos fragmentos de carvão. Os autores afirmam que o método de combustão úmida de Walkelly-Black superestima os níveis de carbono em solos onde ainda ocorre processo de oxidação, porém o erro diminui com o tempo, devido aos processos de intemperismo e oxidação nos solos construídos que contenham estéreis de mina de carvão.

As áreas reabilitadas apresentaram teores de areia superiores às áreas naturais. As áreas naturais possuem textura franco argilo siltosa, enquanto as áreas reabilitadas variam de franco siltosa a argilo siltosa. Esta variação reflete o uso de materiais argilo-arenosos na reabilitação.

As áreas G e H apresentam propriedades químicas semelhantes, tendo baixos teores de cátions básicos (Ca, Mg e K), baixos valores de pH e altos valores de Al trocável (Tabela 3), demonstrando que os solos da região são pobres quimicamente, com caráter alítico, ou seja, com baixa saturação por bases e alta por Al, argila de atividade alta, teores de Al trocável superior a  $4,0 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  (CAMPOS et al., 2003).

Tabela 3 - Caracterização química e granulométrica dos solos coletados nas áreas reabilitadas (A-F) e áreas naturais (G e H), médias entre as duas profundidades (0-20 cm e de 20-40cm).

Área	Areia	Argila	Silte	pH	P	K	Ca	Mg	Na	Al	M.O.
	g kg <sup>-1</sup>				mg dm <sup>-3</sup>			cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>			g dm <sup>-3</sup>
<b>A</b>	189	379	431	4,3	10,3	0,24	2,13	1,37	0,06	7,97	5,0
<b>B</b>	181	422	395	4,6	28,35	0,37	5,35	2,98	0,07	7,33	18,25
<b>C</b>	320	90	580	3,5	150,8	0,19	4,36	2,01	0,04	8,54	38,34
<b>D</b>	226	252	522	3,5	50,49	0,34	4,82	1,77	0,08	11,41	16,23
<b>E</b>	167	309	523	4,4	1,22	0,19	4,83	1,97	0,17	3,29	4,83
<b>F</b>	225	308	466	4,1	55,79	0,18	3,15	1,05	0,03	5,99	23,32
<b>G</b>	83	390	526	3,5	2,94	0,14	0,86	0,59	0,06	12,53	33,12
<b>H</b>	79	378	541	3,8	1,22	0,2	1,91	1,79	0,13	12,6	22,74

Fonte: produção do próprio autor, 2017.

## 6.2 TEORES DE ELEMENTOS-TRAÇO EM SOLOS E PLANTAS DE ÁREAS REABILITADAS PÓS-MINERAÇÃO DE CARVÃO

Não houve diferença significativa entre as áreas para teores de As, mesmo após retirado o efeito de variabilidade entre os pontos amostrais. Os teores médios de As para as áreas naturais G e H (Tabela 4) assemelham-se aos teores relatados

por Souza et al. (2016) para as regiões Litoral Sul de  $<0,48 \text{ mg kg}^{-1}$ , Metropolitana de  $5,55 \text{ mg kg}^{-1}$  e Planalto Sul Catarinense de  $6,79 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Considerando os teores médios de As e o desvio padrão, as áreas A, C, E e F apresentaram pontos com teores acima do reportado por FITZ & WENZEL (2002) e SMEDLEY & KINNIBURGH (2002) de  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  para solos não contaminados. Sendo que alguns pontos das áreas A e C apresentaram teores de 16 e  $18 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente, que é superior ao valor de prevenção (VP) de  $15 \text{ mg kg}^{-1}$  da Resolução CONAMA 420/2009.

O processo de reabilitação da área C iniciou em 2003 e a conformação dos estéreis de mina foi o procedimento usado para realizar a construção do solo dessa área, juntamente com a adição de uma camada de horizonte A (20 cm) e turfa. A presença de estéreis de mineração pode explicar os teores de As. Os estéreis de mina contêm sulfetos, como a pirita ( $\text{FeS}_2$ ), e outros elementos calcófilos. Os elementos calcófilos são os metais e não metais mais pesados com baixa afinidade com o oxigênio, que preferem ligar-se ao enxofre, formando sulfetos altamente insolúveis. São calcófilos As, Cu, Zn, Cd, Hg, Ag, Se, In, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi (COMIN-CHIARAMONTI e MANTOVANI, 2015).

A mineração de carvão gera uma quantidade enorme de rejeitos depositados em pilhas ou barragens próximas às áreas mineradas. Estes depósitos, ricos em sulfetos, podem tornar-se fontes geradoras de drenagens com elevados níveis de metais. A pirita é reconhecida como a maior fonte de drenagem ácida, porém, esta pode também ser gerada por meio da oxidação de outros sulfetos, tais como a marcassita, esfarelita, arsenopirita e calcopirita (DAVIDSON ET AL., 1996; ORTIZ & TEIXEIRA, 2002).

Os teores de As das áreas A, E e F podem revelar que no processo de construção do solo houve contaminação com estéreis de minas. Apenas as áreas B e D apresentaram teores de As semelhantes as áreas naturais G e H.

Tabela 4 - Teor médio e desvio padrão de As para solos das áreas reabilitadas pós - mineração de carvão (A, B, C, D, E e F) e áreas naturais (G e H), na profundidade de 0-20cm, determinados após abertura método USEPA 3050 B e quantificação em EAA-FG.

<b>Áreas</b>	<b>As (mg kg<sup>-1</sup>)</b>
A	9,5 ± 7,1
B	6,5 ± 2,2
C	11,6 ± 7,1
D	5,5 ± 2,3
E	8,4 ± 6,6
F	9,4 ± 4,2
G	6,8 ± 3,9
H	4,7 ± 3,8

Fonte: produção do próprio autor, 2017.

Os autores Bitencourt et al. (2015) avaliaram áreas de mineração sem reabilitação com diferentes idades de lavra e encontraram seis áreas com teor de As acima do VP da resolução CONAMA 420/2009 e relacionaram esse resultado aos materiais geológicos do estéril de mina. Portanto, esses solos construídos são enquadrados na classe 3 (Conama, 2009), assim como as áreas A e C do presente estudo, o que requer controle das fontes de contaminação e monitoramento do solo.

Os teores médios de Ba e Sr foram superiores na área C em comparação com as demais áreas (Tabela 5). O teor de Ba da área C de 180,7 mg kg<sup>-1</sup> foi superior ao valor de referência de qualidade (VRQ) proposto para solos de Santa Catarina por Souza (2015) de 106,5 mg kg<sup>-1</sup>. O teor de Ba da área C ultrapassa o VP de 150 mgkg<sup>-1</sup> da Resolução CONAMA, o que novamente a enquadra-a na classe 3 (CONAMA, 2009).

Tabela 5 - Teores médios de Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Sr para solos das áreas reabilitadas pós-mineração de carvão (A, B, C, D, E e F) e áreas naturais (G e H) determinados após abertura método USEPA 3050 B e quantificação em ICP-OES.

Área	Ba	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sr
----- mg kg <sup>-1</sup> -----								
<b>A</b>	53,7 b	7,9 a	23,6 a	16,4 b	101,2 a	13,2 a	14,2 a	1,8 c
<b>B</b>	85,0 b	8,5 a	23,3 a	15,2 b	157,0 a	13,6 a	13,8 a	6,5 b
<b>C</b>	180,7 a	8,6 a	24,6 a	21,5 a	183,0 a	15,8 a	13,6 a	12,6 a
<b>D</b>	75,6 b	8,0 a	23,8 a	15,2 b	103,0 a	14,5 a	15,0 a	5,3 b
<b>E</b>	84,5 b	8,7 a	26,0 a	26,8 a	100,6 a	17,9 a	13,7 a	4,2 b
<b>F</b>	70,9 b	7,9 a	23,1 a	15,6 b	46,9 b	13,5 a	15,5 a	7,3 b
<b>G</b>	68,1 b	7,8 a	22,7 a	13,5 b	24,4 c	16,5 a	13,3 a	1,6 c
<b>H</b>	80,0 b	8,0 a	23,5 a	13,4 b	116,9 a	13,3 a	13,7 a	4,3 b

Letras minúsculas comparam áreas.

Fonte: produção do próprio autor, 2016.

A área C também apresentou os maiores teores de Cu e Mn (Tabela 5), entretanto esses teores são inferiores aos reportados na literatura para solos sem contaminação. Os teores de Mn e Cu encontram-se abaixo do teor médio observado por Suppi (2017) para solos de Lauro Muller para Mn de 712 mg kg<sup>-1</sup>, e ao valor de referência de qualidade propostos por Hugen (2010) para solos de Santa Catarina para Cu 111 mg kg<sup>-1</sup>.

Os teores obtidos para Co, Cr, Pb e Ni, para as áreas naturais e reabilitadas não diferiram estatisticamente e se encontram abaixo dos teores encontrados por Suppi (2017) para Co de 11,5 mg kg<sup>-1</sup> para solos de Lauro Muller e dos VRQ para solos de SC de Hugen (2010) para Cr (112 mg kg<sup>-1</sup>) e Ni (32 mg kg<sup>-1</sup>). Para Pb os teores encontrados são semelhantes ao VRQ de 12 mg kg<sup>-1</sup> (HUGEN, 2010).

O estudo realizado por Andreola (2015) avaliou depósitos de estéreis de mina e fino e ultra-fino de carvão e encontrou teores que variaram entre 29,8 – 73,9 mg kg<sup>-1</sup> para Pb e 1,6 – 10,7 mg kg<sup>-1</sup> para Ni. Os teores observados para área C para Ni foram superiores ao reportado pela autora, porem os teores de Pb foram inferiores.

Para teor de Zn houve diferença estatística entre áreas e profundidades, sendo a área C na profundidade de 20-40 cm a que apresenta o maior teor de Zn (Tabela 6). Esse ultrapassa o VRQ para SC de 61 mg kg<sup>-1</sup> (Hugen, 2010), porém é inferior a VP da Resolução CONAMA 420/2009.

Tabela 6 - Teor médio de Zn para solos das áreas reabilitadas pós-mineração de carvão (A, B, C, D, E e F) e áreas naturais (G e H) coletados nas profundidades de 0-20 e 20-40 cm. Teores determinados após abertura método USEPA 3050 B e quantificação em ICP-OES.

Área	0-20 cm	20-40 cm
	mg kg <sup>-1</sup>	
A	26,7 a	33,6 a
B	37,4 a	31,4 a
C	36,4 b	79,8 a
D	29,2 a	31,8 a
E	41,9 a	30,5 b
F	19,3 a	19,4 a
G	9,3 a	10,6 a
H	33,8 a	33,2 a

Letras minúsculas compara profundidades  
 Fonte: produção do próprio autor, 2017.

Os teores de elementos-traço na massa seca das plantas foram inferiores ao LDM (Tabela 1), com exceção do teor de Cu e Zn nas plantas da área C. As plantas da área C apresentaram teores médios de 7,0 mg kg<sup>-1</sup> para Cu e 19 mg kg<sup>-1</sup> para Zn. Esses teores de Cu e Zn foram superiores ao reportado por Silva et al. (2011) para *B. decumbens* de 5,5 e 11,50 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, cultivada em solo não contaminado.

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é o órgão responsável pelo estabelecimento de normas e padrões sobre os limites de contaminantes, resíduos tóxicos, desinfetantes, elementos-traço e outras substâncias que envolvam risco à saúde humana. Os valores máximos permissíveis de elementos-traço, em algumas classes de alimentos, foram estabelecidos pela Portaria n° 685, de 27 de agosto de 1998 (BRASIL, 1998), no entanto, ainda não foram definidos níveis críticos de elementos-traço em alimentos utilizados na

nutrição animal. Tais limites foram estabelecidos na diretiva 2002/32/CE do parlamento europeu para a União Europeia, em que é vedada a utilização ou a entrada em circulação de produtos destinados à alimentação animal com uma concentração de substâncias indesejáveis que exceda limites máximos. Nesta diretiva, para forragens verdes (12% de umidade), esse limite para Cu é de 40 mg kg<sup>-1</sup> e não é informado o limite para Zn.

Vários trabalhos apresentam plantas forrageiras como acumuladoras de elementos-traço, como por exemplo *Avena sativa* (DAN, 2015), para o Ni; *Avena strigosa* para o Cd (URAGUCHI et al., 2009; LIMA, 2008), Pb e Zn (ANDRADE, 2008); *Brachiaria decumbens* e *Chloris gayana* para o Pb e Cd (KOPITTKKE, 2007); *Chloris gayana* para Zn (KEELING; WERREN, 2005); *Festuca arundinacea* e *Festuca pratensis* para o Cd (SOLEIMANI et al., 2015). Esses trabalhos estudam o potencial de fitoextração e fitoestabilização dessas espécies, porém, a atividade agropastoril em áreas potencialmente contaminadas pode ampliar substancialmente o potencial de biomagnificação de elementos-traço na cadeia alimentar e, conseqüentemente, o número de pessoas expostas (OGUNDIRAN, 2012).

Mesmo que os teores dos outros elementos-traço tenham ficado abaixo do LDM não há como afirmar que os mesmos não sejam iguais ou superiores ao reportado como limite máximo na resolução 2002/32/CE e que não há risco de entrada daqueles elementos na cadeia alimentar. Para obtenção dos reais teores dos outros elementos-traço nas pastagens coletadas neste estudo seria necessário utilizar a técnica de quantificação com forno de grafite.

### 6.3. RELAÇÃO ENTRE TEORES DE SULFATOS SOLÚVEIS E ELEMENTOS – TRAÇO

A área C apresentou os maiores teores de S-SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> nas duas profundidades, sendo que o teor na camada de 20-40 cm (2832 mg kg<sup>-1</sup>) é três vezes superior ao da camada de 0-20 cm (827 mg kg<sup>-1</sup>). Enquanto que as áreas E e G apresentaram teor médio de 76,7 e 72,74 mg kg<sup>-1</sup> de S-SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, respectivamente. Na área C os estéreis de mina não foram isolados, e acabaram por compor o solo construído (Tabela 7).

Áreas onde os estéreis de mina foram utilizados na construção do solo em Lauro Muller (SC) foram avaliadas por Campos (2000) e Maçaneiro (2001) que encontraram a necessidade de mais de 100 toneladas de calcário por hectare



(camada de 0-20 cm). Esta quantidade de calcário indica pirita nos estéreis de mina nas áreas avaliadas.

Conforme Inda et al. (2010) que estudaram solos em duas áreas reabilitadas pós-mineração de carvão em 1978 (SA-24) e 2000 (SA-2) e observou que os teores de sulfato solúvel ( $S-SO_4^{2-}$ ) diferiram significativamente entre as áreas, com valores médios de  $0,17g\ kg^{-1}$  para SA-24 e  $0,38g\ kg^{-1}$ , para a SA-2. Esses autores afirmam que áreas com menor tempo de reabilitação e que tenham presença de estéreis de mina em sua composição apresentam sulfurização ativa, em que a liberação de sais para a solução do solo é intensa. Solos construídos mais antigos, em estágio de pós sulfurização, tendem a um esgotamento das fontes de sais, da lixiviação destes (SCHAFER et al., 1980) e da precipitação de novas fases minerais pela neogênese (KÄMPF et al., 1997).

Tabela 7 - Teor médio de  $S-SO_4^{2-}$  para solos das áreas reabilitadas pós-mineração de carvão (C e E) e a área natural G coletados nas profundidades de 0 - 20 e 20-40 cm. Teores determinados pelo método Cantarella e Prochnow (2001) e quantificação em ICP-OES.

Áreas	$S-SO_4^{2-}$ ( $mg\ kg^{-1}$ )	
	0 – 20 cm	20 – 40 cm
C	827	2832
E	85	67
G	143	73

Fonte: produção do próprio autor, 2017.

Os teores de sulfato solúvel observados neste estudo para a área C são superiores aos observados por Inda et al. (2010) para área com dois anos de reabilitação. O potencial de neutralização resultado da presença de ilhas de carbonatos no perfil geológico do carvão do Rio Grande do Sul pode explicar essa diferença no teor de sulfatos solúveis. O teor de  $S-SO_4^{2-}$  da área C pode indicar processo de sulfurização e presença de pirita. Como o início do processo de reabilitação da área C iniciou em 2003 há possibilidade de que o processo de compactação da área, no momento da construção do solo, pode ter retardado o início do processo de oxidação.

Altos teores de  $S-SO_4^{2-}$  indicam processo de sulfurização, ou seja, de oxidação da pirita, que está presente nos estéreis. Os íons sulfatos liberados durante a oxidação da pirita participam de várias outras reações no solo, tais como alteração na troca de cátions e no intemperismo de minerais. Parte do sulfato ácido presente na solução do solo é removido pela lixiviação acompanhado de cátion, principalmente Ca, Mg e Na oriundos da fase trocável e do intemperismo de minerais (VAN BREEMEN, 1982), resultando em perdas expressivas desses elementos. A área C contém os maiores teores de Ca e Mg totais (Tabela 8) e disponíveis (Tabela 3) o que reforça a possibilidade de que a compactação da área retardou o processo de sulfurização e por consequência a lixiviação. O teor de Ca e Mg total relacionam-se diretamente ao material utilizado para sua construção do solo e os teores disponíveis refletem o que está na CTC mais a fração solúvel.

Houve correlação positiva entre  $S-SO_4^{2-}$  e os elementos Ca e K (Tabela 9). O Ca é o íon acompanhante do  $S-SO_4^{2-}$  (VAN BREEMEN, 1982) neste formato acabam por serem lixiviados. Em sistemas onde o solo encontra-se em sulfurização ativa e que atingiram  $pH \leq 3,5$  e com mais de  $500 \text{ mg kg}^{-1}$  de  $S-SO_4^{2-}$  há possibilidade de formação de jarosita, mineral que contém K (Souza Junior et al, 2001). Também são íons acompanhantes de  $S-SO_4^{2-}$ , o Mg e o Na, mas esses não apresentaram correlação com o ânion em questão.

Tabela 8 – Teores médios de Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Ga, Cu, Zn, Co, Pb, Ni e Mn para solos das áreas reabilitadas pós-mineração de carvão (C e E) e a área natural G, determinados após abertura método USEPA 3050 B e quantificação em ICP-OES.

Áreas	Li	Na	K	Mg	Ca	Sr	Ba	Ga	Cu	Zn	Co	Pb	Ni	Mn
	mg kg <sup>-1</sup>													
C	16,4	247	2.181	955	1.877	14,1	191	19,0	27,2	73,8	7,3	7,2	13,6	306
E	23,6	233	619	674	708	4,5	57	47,1	40,2	58,7	8,0	8,8	9,3	216
G	14,2	242	1.006	363	231	14,9	10	19,3	16,8	41,4	3,2	4,9	2,6	99

Fonte: produção do próprio autor, 2017.

Os teores de Ba, Ni, Zn e Sr apresentaram correlação positiva com o teor de sulfatos solúveis (Tabela 9). A área C apresentou os maiores teores de Ba, Ni, Zn e Sr (Tabelas 5 e 6). Estudos de geoquímica dos carvões no mundo e no Brasil tem apontado a presença de As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb e Zn nos estéreis, nas cinzas e no próprio carvão.

Segundo Pires e Texeira (1992) que estudaram o carvão Leão utilizado na usina Jacui I (350 MW), Rio Grande do Sul, Brasil. O elemento Zn apresentou alta concentração na fração sulfetos mineral e associações secundárias nas frações orgânica e não sulfurada. O elemento Ni estava associado preferencial com a fração inorgânica e concentrações mais baixas na fração orgânica. Estudo com 20 amostras de carvão do estado de SC, Oliveira et al. (2012) encontraram teores que variaram entre 70 – 1375 mg kg<sup>-1</sup> para Ba, 9 - 27,7 mg kg<sup>-1</sup> de Ni, 60 – 376 mg kg<sup>-1</sup> para Zn, e 26 – 116 mg kg<sup>-1</sup> para Sr.

Tabela 9 - Correlação de Pearson entre S-SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> e teores médio de Li, Na, K, Mg, Ca Sr, Ba, Ga, Cu, Zn, Co, Pb, Ni e Mn para solos das áreas reabilitadas pós-mineração de carvão (C,E) e área natural G, determinados após abertura pelo método USEPA 3050 e quantificação em ICP-OES.

Elementos	S-SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
S-SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1
Li	-0,45076
K	0,841697
Na	-0,10851
Ca	0,64377
Mg	0,120956
Ba	0,659064
Sr	0,451277
Cu	-0,07211
Mn	0,278793
Zn	0,52783
Co	0,051748
Pb	-0,13867
Ga	-0,56899
Ni	0,231326

Fonte: produção do próprio autor, 2017.

Vinte e quatro carvões do Reino Unido foram analisados para 46 elementos-traço. O elemento Ga estava presente principalmente nos minerais de argila, enquanto As e Pb estavam provavelmente presente na pirita. O Sr e Ba estavam presentes em um número restrito de amostras e tinham relação com a presença de fosfato (SPEARS e ZHENG, 1999).

A presença de sulfetos na área C pode explicar o maior teor de Zn nas camadas de solos avaliados, já que este elemento é calcófilo. Os teores de Sr e Ba podem estar relacionado a presença de fosfatos no estéril de mina, sendo que a área C apresentou o maior teor de P de todas as áreas. Andreola (2015) encontrou em área de deposição de estéril de mina teores de P de  $81 \text{ mg kg}^{-1}$  o que reforça a possibilidade de que o teor P da área C tenha relação com o estéril de mina.

Os resultados obtidos para área C reforçam a necessidade de isolar que os estéreis de mina devido ao seu grande potencial poluidor.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os Teores de As e Ba obtidos para área C enquadram-na na classe 3 da resolução CONAMA 420/2009 requer controle das fontes de contaminação e monitoramento do solo.

Os teores de Cr, Cu, Mn, Ni, e Zn para as áreas avaliadas encontram-se abaixo do VRQ para solos do estado de SC.

Para plantas *Brachiaria* os teores As, Ba, Cr, Cu, Mn, Ni e Zn foram inferiores ao LDM para todas as áreas, com exceção de de Cu e Zn nas plantas coletadas na área C.

Teores de Cu e Zn observados nas plantas da área C foram semelhantes ao relatado na literatura para gênero *Brachiaria* cultivados em solos sem contaminação

A área C apresentou altos teores de sulfatos solúveis, principalmente na camada de 20 -40 cm. Houve correlação positiva entre sulfatos solúveis e teores de Ca, K, Ba, Sr e Zn.

## REFERÊNCIAS

ACCIOLY A. M. A. & SIQUEIRA, J. O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. A.; SCHAEFER, C. E. G. R. (eds). Tópicos em Ciência do Solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 299 – 315, 2000.

ANDRADE, J.C.M.; TAVARES, R.S.L.; MAHLER, C.F. Fitorremediação: o uso de plantas na melhoria da qualidade ambiental. São Paulo: Oficina de Textos, 2007. 176 p

ABDOLLAHI, L.; SCHJØNNING, P.; ELMHOLT, S.; MUNKHOLM, L.J. The effects of organic matter application and intensive tillage and traffic on soil structure formation and stability. *Soil & Tillage Research*, v.136, p.28-37, 2014. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.still.2013.09.011>>.

ABID, M.; LAL, R. Tillage and drainage impact on soil quality: II. Tensile strength of aggregates, moisture retention and water infiltration. *Soil & Tillage Research*, v.103, n.2, p.364-372, 2009. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.still.2008.11.004>>.

ALMEIDA, R.O.P.O, SANCHES,L.E. Revegetação em áreas de mineração: critérios de monitoramento e avaliação do desempenho. *Revista Árvore*. v.29, n.1. p.47-54, 2005.

ANDREOLA, A. Avaliação dos atributos químicos de um solo construído pós-mineração de carvão no município de Lauro Müller, SC. 2011. 71 f. Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages. 2011.

ANDREOLA, A. Relação entre a presença de samambaias e licófitas e o teor de elementos-traço em áreas degradadas pela mineração de carvão em Santa Catarina, sul do Brasil. 2015. 157 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo)- Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages. 2015.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AWWA –AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WEF – WATER ENVIRONMENT FEDERATION. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. USA: United Book Press, Inc. Baltimore, Maryland. 1998.

ARAMIS PEREIRA GOMES, A. P.; FERREIRA, J. A. F.; ALBUQUERQUE, L. de F.; SÜFFERT, T. Carvão fóssil. *Estudos avançados* 12 (33), 1998.

BACK, A.J. Caracterização climática. In: BACK, A.J. Mineração de carvão, meio ambiente e desenvolvimento sustentável no sul de Santa Catarina: uma abordagem interdisciplinar. Ed. Afiliada, 2009.

BARNHISEL, R. I.; POWELL, J. L; AKIN, G. W.; EBELHAR, M. W. Characteristics and reclamation of “acid sulfate” mine spoils. In: Kittrick JA, Fanning DS, Hossner LR, editors. Acid sulfate weathering. Madison: Soil Science Society of America;

1982. p.225-34.

BAVOSO, M.A.; GIAROLA, N.F.B.; TORMENA, C.A.; PAULETTI, V. Preparo do solo em áreas de produção de grãos, silagem e pastejo: efeito na resistência tênsil e friabilidade de agregados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.34, n.1, p.227-234, 2010. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832010000100023>>.

BHUIYAN, M.A., PARVEZ, L., ISLAM, M.A., DAMPARE, S.B., SUZUKI, S., 2010. Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh. *J. Hazard. Mater.* 173, 384e392.

BITENCOURT, D. G. B.; PINTO, L. F. S.; PAULETTO, E. A.; SILVA, M. T.; GARCIA, G.F. Geração de drenagem Ácida e de contaminação por elementos-traço pesados em perfis de solos construídos em Área de mineração de carvão. *R. Bras. Ci. Solo*, 39:1821-1834, 2015

BORMA, L. De S. et al. Utilização de cinza no contexto da reabilitação de áreas de mineração de carvão. Contribuição Técnica elaborada para o V Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental, Porto Alegre - RS, maio 2003. Disponível em:<<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2003-025-00.pdf>>. Acesso em 12 de dez. 2016.

BORMA, L. S.; SOARES, P. S. M. Resíduos sólidos de mineração e drenagens ácidas. In: TRINDADE, R. B. E.; BARBOSA FILHO, O. Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente. CETEM/MCT, Rio de Janeiro: 344p. 2002.

BORŮVKA, L.; KOZÁK, J.; MÜHLHANSELOVÁ, M.; DONÁTOVÁ, H.; NIKODEM, A.; NĚMEČEK, K. Effect of covering with natural topsoil as a reclamation measure on brown-coal mining dumpsites. *Journal of Geochemical Exploration*, v.113, p.118-123, 2012. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.11.004>>.

BRAGA,H.J.;GHELLERE, R. Proposta da diferenciação climática para o Estado de Santa Catarina. In: Congresso Brasileiro de Agrometeorologia, 11; Reunião Latino Americana de Agrometeorologia, 2. 1999, Florianópolis. Anais... Florianópolis: Sociedade Brasileira de Agrometeorologia-SBA, 1999. 1CD-ROM.

BUSSLER, B.H. et al. Properties of minesoil reclaimed for forest land use. *Soil Science Society of America Journal*, Madison. v.48, p.178-184, 1984.

BRASIL. Decreto Federal nº 85.206, de 25 de setembro de 1980. Altera o artigo 8º do Decreto nº 76.389, de 3 de outubro de 1975, que dispõe sobre as medidas de prevenção e controle da poluição Industrial. Disponível em: <<http://www6.senado.gov.br/sicon/index.jsp#>> Acesso em: maio de 2016.

CALAMARI, D.; ALABASTER, J. S. An approach to theoretical models in evaluating the effects of mixtures of toxicants in the aquatic environment. *Chemosphere*, v. 9, p. 533-538, 1980.

CAMPANER, V. P. Dispersão geoquímica elementar e isotópica na atmosfera e no solo em área com atividade minerária e termoelétrica a carvão. 2013.125p. Tese

(doutorado)-Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências, Campinas, SP.

CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, J. A. A.; SILVEIRA, C. B.; GATIBONI, L. C.; ALBUQUERQUE, J. A.; MAFRA, A. L.; MIQUELLUTI, D. J.; KLAUBERG, O. F.; SANTOS, J. C.P. Impactos no solo provocados pela mineração e depósito de rejeitos de carvão mineral. Revista de Ciências Agroveterinárias. Lages, v.9, n.2, p. 198-205, 2010.

CAMPOS, M. L.; GUILHERME, L.R.G.; LOPES, R. S.; ANTUNES, A. S.; SÁ, J. J. G.; MARQUES, M.; CURI, N. Teor e capacidade máxima de adsorção de arsênio em latossolos brasileiros. R. Bras. Ci. Solo, 31:1311-1318, 2007

CAMPOS, M.L. Caracterização de três áreas de solo construídos após mineração de carvão a céu aberto em Lauro Müller, Santa Catarina. 2000 p. 101. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) Universidade do Estado de Santa Catarina.

CAMPOS, M.L. et al. Avaliação de três áreas de solo construídos após mineração de carvão a céu aberto em Lauro Müller, Santa Catarina. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 27, p. 1123-1137, 2003.

CANTARELLA, H.; PROCHNOW, L. I. Determinação de sulfatos em solos. In: B. Van Raij / J. C. de Andrade / H. Cantarella e J. A. Quaggio.. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais, cap 14, p. 224-230, 284p. instituo agrônômico de campinas, 2001.

CASTRO, J.P.C. Reabilitação de áreas degradadas – aspectos legais. In: DIAS, L.E.; MELLO, J.W.V., eds. Recuperação de áreas degradadas. Viçosa, Folha de Viçosa, 1998. p.9- 15. 251p.

CASTRO, R.C. de. Avaliação temporal de atributos físicos de um solo construído em área de mineração de carvão recuperado com gramíneas perenes. 2012. 101p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

COLLARES, J. E. R. Mapa de Biomas do Brasil. In: CONGRESSO NACIONAL DE BOTÂNICA, 57. Anais... Porto Alegre: Sociedade Botânica do Brasil, p. 306-309, 2006.

COMIN, C. P.; MANTOVANI, M. S. Tópicos especiais de petrologia magmática. Geol. USP, Sér. didát., São Paulo, v. 4, p. -73, Novembro 2015. DOI: 10.11606/issn.2316-9109.v4i0p3-73

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 420, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620> Acesso em: Maio. 2014.

CPRM/SGB. COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS (Brasil)/SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. Relatório anual 2014. Rio de Janeiro:



Serviço Geológico do Brasil, 2014. 210p. Disponível em: <[http://www.cprm.gov.br/publique/media/rel\\_anual\\_2014.pdf](http://www.cprm.gov.br/publique/media/rel_anual_2014.pdf)>. Acesso em: 5 nov. 2015.

CPRM/SGB. COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS (Brasil)/SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. Relatório anual 2014. Rio de Janeiro: Serviço Geológico do Brasil, 2014. 210p. Disponível em: <[http://www.cprm.gov.br/publique/media/rel\\_anual\\_2014.pdf](http://www.cprm.gov.br/publique/media/rel_anual_2014.pdf)>. Acesso em: 5 nov. 2015.

DAN, T. et al. Toxicity thresholds for oat (*Avena sativa* L.) grown in Ni-impacted agricultural soils near Port Colborne, Ontario, Canada. *Canadian Journal of Soil Science*, v.88, p.389-398, 2008.

DANIELS, W.L. Manipulating the chemical properties of soil and mining wastes. In: ALVAREZ V.H. et al. O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Universidade Federal de Viçosa, 1996. p. 869 – 897.

DAVIDSON, R.L. Trace elements in fly ash dependence of concentration on particle size. *Environmental Science Technology*, Easton, v.8, p. 1107-1113, 1996.

DAY, P. R. Particle fractionation and particle-size analysis. In: BLACK, C. A. *Methods of soil analysis*. American Society of Agronomy, v. 1, p. 545-566, 1965.

DIXON, J. B.; HOSSNER, L. R.; SEKAYI, A. L. & EGASHIRA, K. Mineralogical properties of lignite overburden as they relate to mine spoil reclamation. In:

DNPM. Departamento Nacional da Produção Mineral. Perfil analítico do carvão. 2 ed. Porto Alegre. 1987. 140 p. (Boletim, 6).

DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. CANO, T.M. Carvão Mineral, 2009. Disponível em: <[https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3970](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3970)> Acesso em: 21 maio. 2013.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análise do solo. Rio de Janeiro, Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo, 1997. 212p.

EPAGRI. EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E DE EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA. Zoneamento agroecológico e socioeconômico do estado de Santa Catarina. Florianópolis: EPAGRI, 1999. 1 CD ROM.

SOARES, E. R.; MELLO, J. W. V.; SCHAEFER, C. E. G. R.; COSTA, L. M.. Cinza e carbonato de cálcio na mitigação de drenagem ácida em estéril de mineração de carvão. *R. Bras. Ci. Solo*, 30:171-181, 2006.

EVANGELOU, V.P. Pyrite oxidation and it's control. New York, CRC Press, 1995. 293p.

Ferreira, A.D.O.; Sá, J.C.D.M.; Giarola, N.F.B.; Harms, M.G.; Miara, S.; Bavoso, M.A.; Netto, C.Q. Variação na resistência tênsil de agregados em função do conteúdo de carbono em

FINKELMAN, R. B. Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: Levels of confidence. *Fuel Processing Technology*, v. 39, p. 21, 1994.

FITZ, W.J.; WENZEL, W.W. Arsenic transformations in soil-rhizosphere-plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *J. Biotechnol.*, 99:259-278, 2002.

FRANCO, V.A.C., MARIMON, C.M.P. Tecnologias de Recuperação de Áreas Degradadas pela Mineração de Carvão e Usos Futuros do Solo. Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC. Departamento de Geografia da UDESC, 2008.

FRAZÃO, L.A.; SANTANA, I.K.D.S.; CAMPOS, D.V.B.D.; FEIGL, B.J.; CERRI, C.C. Estoques de carbono e nitrogênio e fração leve da matéria orgânica em Neossolo Quartzarênico sob uso agrícola. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.45, n.10, p.1198-1204, 2010. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-204X2010001000020>>.

GAIVIZZO, L. B. et al. Potencial poluidor de rejeitos carboníferos. II – efeitos da recuperação com camadas de solo sobre as plantas e a população microbiana. *Ciência Rural*, v.32, n.6, p. 955-961, 2002.

GEE, G.W. & BAUDER, W. Particle-size analysis. In: BLACK C.A., ed. *Methods of soil analysis*. Part 1. Madison, American Society of Agronomy, 1986. (Agronomy, 9)

GTA – Grupo Técnico de Assessoramento à Execução da Sentença. Primeiro Relatório de Monitoramento dos Indicadores Ambientais. ACP N° 2000.72.04.002543-9/SC. GTA: CRICIÚMA, 162p, 2007.

HUGEN, C. Valores de Referência para Teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em Solos do Estado de Santa Catarina. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Agroveterinárias / UDESC. Lages – SC. 2010. 70p

IBARRA, S.Y.; MCKYES, E.; BROUGHTON, R.S. Measurement of tensile strength of unsaturated sandy loam soil. *Soil & Tillage Research*, v.81, n.1, p.15-23, 2005. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.still.2004.04.002>>.

IBGE. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Manuais Técnicos em Geociências 1: Manual técnico da vegetação brasileira. Rio de Janeiro: IBGE. 275p, 2012.

IMHOFF, S.; SILVA, A.P.; DEXTER, A. Factors contributing to the tensile strength and friability of Oxisols. *Soil Science Society American Journal*, v.66, n.5, p.1656-1661, 2002. <<http://dx.doi.org/10.2136/sssaj2002.1656>>.

INDA, A.V.; QUINONES, O.R.G.; GIASSONI, E.; BISSANI, C.A.; DICK, D.P.; NASCIMENTO, P.C. do. Atributos químicos relacionados ao processo de

sulfurização em solos construídos após mineração de carvão. *Ciência Rural*, v.40, p.1060-1067, 2010. DOI: 10.1590/S0103-84782010000500010.

INDÚSTRIA CARBONÍFERA RIO DESERTO LTDA. Análise do Potencial de Acidificação e de Neutralização em Rejeitos de Beneficiamento do Carvão Mineral da Região Carbonífera. Relatório Técnico, Empresas Rio Deserto, Criciúma, SC, 58p., 2004.

JUSTUS, J. O.; MACHADO, M. L. A.; FRANCO, M. S. M. Geomorfologia. In: Levantamento de Recursos Naturais, v.33, f. SH 22, Porto Alegre e parte das f. SH 21 Uruguaiana e SI 22, Rio de Janeiro: SEPLAN e IBGE, 1986. p.313-404.

KABATA-PENDIAS, A. Trace elements in soils and plants. 4th. ed. Boca Raton: CRC; 2011.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413p.

KÄMPF, N. et al. Propriedades, pedogênese e classificação de solos construídos em áreas de mineração na bacia carbonífera do baixo Jacuí (RS). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v.21, p.79-88, 1997.

KEELING, S.M.; WERREN, G. Phytoremediation: The Uptake of Metals and Metalloids by Rhodes Grass Grown on Metal-Contaminated Soil. *Remediation*, v.2, p.53-61, 2005.

KITTRICK, J.A.; FANNING, D.S. & HOSSNER, L.R., eds. Acid sulfate weathering. Madison, Soil Science Society America, 1982. p.169-192.

KOPITTKE, P.M. et al. Toxic effects of Pb<sup>2+</sup> on the growth and mineral nutrition of Signal grass (*Brachiaria decumbens*) and Rhodes grass (*Chloris gayana*). *Plant and Soil*, v.300, p.127-136, 2007.

LIMA, C. V. S. Potencial de fitoextração do nabo forrageiro e da aveia preta em argissolo contaminado por cádmio. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

KRÜMMELBEIN, J.; RAAB, T. Development of soil physical parameters in agricultural reclamation after brown coal mining within the first four years. *Soil and Tillage Research*, v.125, p.109- 115, 2012. DOI: 10.1016/j.still.2012.06.013.

LITTEL, R.C.; MILLIKEN, G.A.; STROUP, W.W.; WOLFINGER, R.D. & SCHABENBERGER, O. SAS® for Mixed Models. 2.ed. Cary, 2006. 834p.

MAÇANEIRO, K.C. Efeito da calagem e da adubação orgânica no estabelecimento de gramíneas em áreas de solo construído após mineração de carvão a céu aberto em Lauro Müller, Santa Catarina. 2001. 66p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages.

MAHARANA, J.K.; PATEL, A.K. Characterization of physicochemical properties and their impact on enzyme activities in a chronosequence coal mine overburden spoil as biomarker for

MARQUES, V.S. Efeitos de zinco e cádmio em arroz (*Oryza sativa* L.) cultivado em solução nutritiva e em solo tratado com lodo de esgoto enriquecido. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – UFRRJ, Rio de Janeiro, 1997.

McBRIDE, M.B. Environmental chemistry of soil. New York, Oxford University Press, 406p. 1994.

MINERVA MATERIALS CORPORATION - MMC. Interim report for the feasibility study on recuperation of mined out areas in south region of Santa Catarina in the Federative Republic Brazil. Japan International Cooperation Agency (JICA), Criciúma, Fundação de Meio Ambiente-FATMA, 1997. 248p.

MONTEIRO, K. V. Carvão o combustível de ontem. Porto Alegre : Núcleo Amigos da Terra Brasil.CDU. 622.33 : p. 504.03, 2004.

NASCIMENTO, F. M. F.; MENDONÇA, R. M. G.; MACÊDO, M. I. F.; SOARES, P. S. M. Impactos Ambientais nos Recursos Hídricos da Exploração de Carvão em Santa Catarina. CONGRESSO BRASILEIRO DE MINA A CÉU ABERTO & II CONGRESSO BRASILEIRO DE MINA SUBTERRÂNEA, 2., 2002 – Belo Horizonte, Anais.

NETO, A. L. Métodos para reabilitação de solo reconstruído após mineração de carvão. (Dissertação de Mestrado) Universidade do Estado de Santa Catarina. 2006.

NORDSTROM, D.K. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron mineral. In: KITTRICK, J.A.; FANNING, D.S. & HOSSNER, L.R., eds. Acid sulfate weathering. Madison, Soil Science Society America, 1982. p.37-56.

NORDSTROM, D.K. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron mineral. In : KITTRICK, J. A. et al. Acid sulfate weathering. Madison, Soil Science Society America, 1982. p.3756.

OLIVEIRA FILHO, L. C. I.; BARETTA, D.; ZORTÉA, T.; CASAROTTO, K.; DORS, P.; 2015....

CAMPOS, M. L.; SANTOS, J. C. P. Avaliação ecotoxicológica do resíduo de mineração de carvão. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 39, p. 1806-1813, 2015b.

OLIVEIRA FILHO, L. C. I.; BARETTA, D.; ZORTÉA, T.; OLIVEIRA, J. P. M. SANTOS, J. C. P. Resíduo piritoso provoca toxicidade aguda e crônica em collembola e oligochaeta. Revista Scientia Agraria. versão On-line ISSN 1983-2443 Versão Impressa ISSN 1519-1125 SA vol. 18 n°. 1 Curitiba Jan/Mar. 2017 p. 64-75.

- ORTIZ, L.; TEIXEIRA, E.C. (2002) Influência das atividades de processamento do carvão sobre a qualidade dos recursos hídricos superficiais. In: TEIXEIRA, E.C.; PIRES, M.J.R.P. Meio ambiente e carvão: impactos da utilização e exploração. Cadernos de Planejamento e Gestão Ambiental, n. 2, Porto Alegre: Fepam. p. 301-340.
- OSÓRIO, M.T.M.; OSÓRIO, J.C.S.; SILVA SOBRINHO, A.G. Avaliação instrumental da carne ovina. In: SILVA SOBRINHO, A.G.; SAÑUDO, C.; OSÓRIO, J.C.S.; ARRIBAS, M.M.C.; OSÓRIO, M.T.M. Produção de carne ovina. Jaboticabal, p. 129 – 148, 2008.
- PILLON, C.N.; SANTOS, D.C.D.; LIMA, C.L.R.D.; ANTUNES, L.O. Carbono e nitrogênio de um Argissolo Vermelho sob floresta, pastagem e mata nativa. Ciência Rural, v.41, n.3, p.447-453,2011.<<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-84782011000300013>>.
- PINTO, L.F.S.; KÄMPF, N. Contaminação dos solos construídos. In: TEIXEIRA, E.C.; PIRES, M.J.R. (Ed.). Meio ambiente e carvão: impactos da exploração e utilização. Porto Alegre: FEPAM, 2002. p.69-92.
- PIRES, M; TEIXEIRA, E. C. Geochemical distribution of trace elements in Leao coal, Brazil Fuel. Volume 71, Issue 10, October 1992, Pages 1093-1096
- PORTUGAL, A.F.; JUCKSCH, I.; SCHAEFER, C.E.G.; WENDLING, B. Determinação de estoques totais de carbono e nitrogênio e suas frações em sistemas agrícolas implantados em Argissolo vermelho-amarelo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.32, n.5, p.2091-2100. 2008. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832008000500030>>.
- REDDY, K.J. et al. Solubility and mobility of copper, zinc and lead in acidic environments. Plant and Soil, The Hague, n.171, p. 53-58, 1995.
- REDIVO, R.V. Caracterização tecnológica do carvão das camadas barro branco e bonito para fins enérgicos na região de Criciúma - SC. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, 81p., 2002.
- ROADMAP tecnológico para produção, uso limpo e eficiente do carvão mineral nacional: 2012 a 2035. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2012. 132p. (CGEE. Série documentos técnicos, 14).
- ROBERTS, J.A. et al. Early stages of mines soil genesis in Southwest Virginia spoil lithosequence. Soil Science Society of America Journal, Madison, v. 52, p.716-723, 1988.
- ROSCOE, P.; BUURMAN, P. Tillage effects on soil organic matter in density fractions of a Cerrado Oxisol. Soil & Tillage Research, v.70, n.2, p.107-119, 2003. <[http://dx.doi.org/10.1016/S0167-1987\(02\)00160-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-1987(02)00160-5)>.
- SAMPAIO, H.C. 2002. Processo de Lavra e Beneficiamento de Carvões, Beneficiamento. Pp. 20-43. In: C.E. Teixeira and R.J.M. Pires (eds.). Meio Ambiente e Carvão: Impactos de Exploração e Utilização. Fepam, Porto Alegre, RS. 498p.

SANCHEZ, J. C. D.; FORMOSO, M. L. L. Utilização do carvão e meio ambiente. Porto Alegre: CIENTEC, 1990. 34p.

SÁNCHEZ, L.E. Planejamento e gestão do processo de recuperação de áreas degradadas. In: ALBA, J.M.F. (Ed.). Recuperação de áreas mineradas. 2.ed. rev. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2010. p.103-121.

SANTA CATARINA (Estado). Atlas de Santa Catarina. Rio de Janeiro: Aerofoto Cruzeiro, 1986. 176p (Gabinete de Planejamento e Coordenação Geral – Subchefia de Estatística de Cartografia e de Informática).

SANTA CATARINA. SECRETARIA DE ESTADO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, DAS MINAS E ENERGIA. Diagnóstico do carvão mineral catarinense. Florianópolis, 1990. 77p.

SANTOS, D.C.; OLIVEIRA FARIAS, M.; LIMA, C.L.R.; KUNDE, R.J.; PILLON, C.N.; FLORES, C.A. Fracionamento químico e físico da matéria orgânica de um Argissolo Vermelho sob diferentes.

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

SCHAFER, W.M. et al. Minesoil genesis and morphology in a spoil chronosequence in Montana. Soil Science Society of America Journal, Madison, v.44, p.802-807, 1980.

SHEORAN, V.; SHEORAN, A.S.; POONIA, P. Soil reclamation of abandoned mine land by revegetation: a review. International Journal of Soil, Sediment and Water, v.3, p.2-13, 2010.

SIECESC. Sindicato da Indústria de Extração de Carvão Mineral do Estado de Santa Catarina. 2009. Disponível em: <http://www.siecesc.com.br/>. Acesso em: 14 de maio de 2017.

SILVA, L.F.O.; WOLLENSCHLAGER, M.; OLIVEIRA, M.L.S. A preliminary study of coal mining drainage and environmental health in the Santa Catarina region, Brazil. Environ Geochem Health. P. 33:55-5, 2010.

SMEDLEY, P.L. & KINNIBURGH, D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Appl. Geochem., 17:517-568, 2002.

SOUZA, L. C.; CAMPOS, M. L.; REICHERT, G.; MOURA, C. N. Teores de Arsênio em solos de três regiões do estado de Santa Catarina. Rev. Ambient. Água vol. 11 n. 1 Taubaté – Jan. / Mar. 2016. doi:10.4136/ambi-agua.1746

SOUZA, L.C. Teores naturais de Arsênio, Bário, Cádmiio e Níquel para solos do estado de Santa Catarina. Tese doutorado, 2015, 147 p.

SOLEIMANI, M. et al. Effect of endophytic fungi on cadmium tolerance and bioaccumulation by *Festuca arundinacea* and *Festuca pratensis*. *International Journal of Phytoremediation*, v.12, p.535-549. 2010.

SPEARS, D. A; ZHENG, Y. *International Journal of Coal Geology* Volume 38, Issues 3 4, January 1999, Pages 161-179. Geochemistry and origin of elements in some UK coals

SILVA, T. S.; PINTO, M. A. B.; TUCHTENHAGEN, I. K. Condição física e desenvolvimento radicular de gramíneas em solo construído após mineração de carvão. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, v.51, n.9, p.1078-1087, set. 2016. DOI: 10.1590/S0100-204X2016000900007

SUPPI, I.M. Teores naturais de cobalto e manganês para solos de Santa Catarina. 2017. 65p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Lages, 2017.

STUMPF, L.; PAULETTO, E.A.; CASTRO, R.C. de; PINTO, L.F.S.; FERNANDES, F.F.; BARBOZA, F. da S.; FRANCO, Â.M.P.; GONCALVES, F.C. Estrutura de um solo construído cultivado com diferentes espécies de poáceas. *Ciência Rural*, v.44, p.2171-2177, 2014a. DOI: 10.1590/0103-8478cr20131514.

STUMPF, L.; PAULETTO, E.A.; FERNANDES, F.F.; SUZUKI, L.E.A.S.; SILVA, T.S. da; PINTO, L.F.S.; LIMA, C.L.R. de. Perennial grasses for recovery of the aggregation capacity of a reconstructed soil in a coal mining area in southern Brazil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.38, p.327-335, 2014c. DOI: 10.1590/S0100-06832014000100033.

STUMPF, L.; PINTO, M. A. B; PAULETTO, E. A.; PINTO, L. F. S.; JUNIOR, L. A. D. Recuperação de solos degradados por mineração de carvão: indicadores de qualidade e espécies vegetais. *Agrária*, Recife, v.11, n.3, p.210-217, 2016a.

TEDESCO, M. J.; BASSANI, C. A. ;BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S.J. Análises de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre: Faculdade de Agronomia. Departamento de Solos Universidade Federal do Rio Grande do Sul. RS, p. 174, 1995.

TORMENA, C.A.; ARAÚJO, M.A.; FIDALSKI, J.; IMHOFF, S.; SILVA, A.P. Quantificação da resistência tênsil e da friabilidade de um Latossolo Vermelho distroférico sob plantio direto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.32, n.3, p.943-952, 2008. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832008000300004>>.

TORREY, S. Trace contaminants from coal. Park Ridge, Napes. Data Corporation. 1978.

TOZSI, G. 2014. Hazardous elements in soil and coal from the Oltu coal mine district, Turkey. *Internacional Journal Of Coal Geology*. 131:1-6.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Ecological soil screening levels for barium. Washington: EPA, 2005. 80p.

URAGUCHI, S. et al. Contributions of apoplasmic cadmium accumulation, antioxidative enzymes and induction of phytochelatins in cadmium tolerance of the cadmium-accumulating cultivar of black oat. (*Avena strigosa* Schreb.). *Planta*, v.230, p.267-276. 2009.

VAN BREEMEN, N. Genesis, morphology, and classification of acid sulfate soil in coast plains. In : KITTRICK, J. A. et al. *Acid sulfate weathering*. Madison: SSSA Special Publication, 1982. n. 10, p.37-56.

VIGÂNICO EM. Produção de sulfato ferroso a partir de rejeitos da mineração de carvão. Prêmio jovem cientista tema: energia e meio ambiente – soluções para o futuro categoria: graduado. Porto Alegre. 2010.

WALLACE, A.; WALLACE, G. A. Factors influencing oxidation of iron pyrite in soil. *Journal of Plant Nutrition*, New York, v.15, p. 1579-1582, 1992.

WEC. WORLD ENERGY COUNCIL. *World energy resources: 2013 survey*. London: World Energy Council, 2013. 468p. Available at: <[http://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2013/09/Complete\\_WER\\_2013\\_Survey.pdf](http://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2013/09/Complete_WER_2013_Survey.pdf)>. Accessed on: 17 Jan. 2017.

WEIXING, G. et al. The role of thermal convection in resupplying O<sub>2</sub> to strip coal – mine spoil. *Soil Science*. Baltimore, v.158, p.47-55, 1994.

WICK, A.F.; INGRAM, L.J.; STAHL, P.D. Aggregate and organic matter dynamics in reclaimed soils as indicated by stable carbon isotopes. *Soil Biology and Biochemistry*, v.41, p.201-209, 2009. DOI: 10.1016/j.soilbio.2008.09.012.

ZHANG, L.; WANG, W.; BAI, Z.; CHUNJUAN, L.V. Effects of vegetation on runoff and soil erosion on reclaimed land in an opencast coal-mine dump in a loess area. *Catena*, v.128, p.44-53, 2015. DOI: 10.1016/j.catena.2015.01.016.



## ANEXO

Anexo A - Lista de valores orientadores para solos e para águas subterrâneas (CONAMA, 2009).

Substâncias	CAS nº	Solo (mg.kg-1 de peso seco) (1)					Água Subterrânea (µg.L-1)
		Referência de qualidade	Prevenção	Investigação			Investigação
				Agrícola APMax	Residencial	Industrial	
<b>Inorgânicos</b>							
Alumínio	7429-90-5	E	-	-	-	-	3.500**
Antimônio	7440-36-0	E	2	5	10	25	5*
Arsênio	7440-38-2	E	15	35	55	150	10*
Bário	7440-39-3	E	150	300	500	750	700*
Boro	7440-42-8	E	-	-	-	-	500
Cádmio	7440-48-4	E	1,3	3	8	20	5*
Chumbo	7440-43-9	E	72	180	300	900	10*
Cobalto	7439-92-1	E	25	35	65	90	70
Cobre	7440-50-8	E	60	200	400	600	2.000*
Cromo	7440-47-3	E	75	150	300	400	50*
Ferro	7439-89-6	E	-	-	-	-	2.450**
Manganês	7439-96-5	E	-	-	-	-	400**
Mercurio	7439-97-6	E	0,5	12	36	70	1*
Molibdênio	7439-98-7	E	30	50	100	120	70
Níquel	7440-02-0	E	30	70	100	130	20
Nitrato (como N)	797-55-08	E	-	-	-	-	10.000*
Prata	7440-22-4	E	2	25	50	100	50
Selênio	7782-49-2	E	5	-	-	-	10*
Vanádio	7440-62-2	E	-	-	-	1000	-
Zinco	7440-66-6	E	300	450	1.000	2.000	1.050**