



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA**

Josepha Manuela Leão

Metais potencialmente tóxicos e REE em sedimentos, raízes e folhas em áreas com influência de drenagem ácida de mina e área controle, na região carbonífera de Santa Catarina.

Salvador - BA

2023

Metais potencialmente tóxicos e REE em sedimentos, raízes e folhas em áreas com influência de drenagem ácida de mina e área controle, na região carbonífera de Santa Catarina.

Este manuscrito representa o trabalho de conclusão do Curso de Graduação em Oceanografia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia.

Orientadora: Profa. Dra. Vanessa Hatje

Salvador - BA

2023

Agradecimentos

A UFBA, a FAPESB e o CNPQ pelo apoio financeiro com as bolsas de iniciação científica durante a realização deste trabalho.

A minha orientadora Prof. Dra. Vanessa Hatje, por todas as oportunidades e apoio que me deu. Prof, você vai ser sempre o maior e melhor exemplo sobre o que é ser uma mulher cientista. Obrigada.

Ao CIENAM e ao Laboratório de Oceanografia Química. Aos meus colegas de laboratório, vocês fizeram meus dias mais leves e felizes. Este trabalho não chegaria nem perto de ser feito se não fosse a ajuda de vocês. Entre cafés, pães, fofocas, risos e muitas lágrimas eu aprendi que ninguém faz ciência sozinho e que é sempre bom ter alguém para dançar Shakira Shakira imitando a mesa agitadora.

A Oceanografia 2013. “Entre tantos anos, entre tantos outros, que sorte a nossa”. Que sorte a minha poder ter vivido a universidade, e a vida, com vocês. As aulas, os dias estudando, as festas, as viagens, as confusões não seriam nada se não fossem com vocês. Se eu sou um pouquinho melhor do que era antes, é porque eu tive a felicidade de encontrar vocês.

E para Bia, Bem, Will, Ana e Paula, vocês são tudo, eu realmente não tenho outra palavra para usar. “Embora não pareça, eu sempre estarei do seu lado, para ajudar e te ouvir reclamar...”. Obrigada por tanto.

Aos meus amigos e amigas, de oceano, do Geo, de Juazeiro. Eu sempre falo que não sou a pessoa mais sociável do mundo e que amo ficar quieta no meu canto, mas eu abriria mão de toda a calma de dias sozinha se eu pudesse ter vocês todos perto de mim sempre. Minhas maravilindas, as pessoas que me aguentam a mais tempo, meu sol e lua, obrigada por todo apoio e por não desistirem de mim mesmo quando eu ignoro mil mensagens no nosso grupo.

Ao meu padrinho. Eu não sei se mainha sabia, quando te escolheu, o tanto que você seria bom nesse papel. Muitas vezes eu acho que você foi um dos melhores presentes que ela deixou pra mim.

A minha tia. Na dedicatória da sua tese você colocou “para Manuela, que aos 4 anos já demonstra a mulher que vai ser”. Um dos meus maiores objetivos é ser tudo que você desde sempre acreditou que eu poderia ser. Obrigada por tornar meu sonho possível.

Ao meu pai. Você sempre me deu a escolha de ser quem eu quisesse ser, de fazer o que eu quisesse fazer. Eu tenho certeza que até hoje você não sabe o que é oceanografia, mas segue por ai me chamando de terror dos mares. Você acredita em mim de um jeito que nem eu mesma acredito. Te amo.

E finalmente as três mulheres da minha vida que não estão mais aqui. Minha mãe, minha avó e minha irmã. Todos os pensamentos, todas as ações, todas as escolhas são feitas pensando “elas estariam orgulhosas?”. Eu espero que sim. Obrigada.

Resumo

O carvão é uma das principais fontes energéticas em todo o mundo. O Brasil tem 6% da sua matriz energética proveniente do carvão e sua produção tem destaque na região Sul, com 13% das reversas nacionais. A degradação é um processo inerente à atividade de mineração do carvão e a sua intensidade depende do volume explorado, do tipo de mineração e dos rejeitos produzidos. Em 1980, a bacia carbonífera do sul de Santa Catarina foi classificada como a XIV área crítica nacional para fins de controle da degradação ambiental, a tornando uma área de prioridade para a recuperação do equilíbrio ecológico. O objetivo deste trabalho foi avaliar a concentração de metais potencialmente tóxicos e REE em amostras de sedimento, folha e raiz em Araranguá (Balneário de Ilhas), Urussanga (Barra do Torneiro) e Siriu (Garopaba), os dois primeiros com influência da drenagem ácida de mina (DAM) e o último como área controle, e avaliar se as espécies coletadas podem ser usadas para fitorremediação. A maior parte dos elementos teve uma concentração maior no sedimento em URU, seguido de ARA e depois SIR. Al, Cd, Ba, Cu e os REE tiveram uma variação significativa entre os 3 locais. Ara apresentou valores acima do aceitável para o órgão regulador para Co, Fe, Ni e Pb, SIR para Cd, Co e Pb, e URU para Co, Fe e Pb. Todos os ambientes apresentaram índices de Geoacumulação indicativos de contaminação para diferentes metais. O Σ REE variou de $17,99 \pm 2,27$ mg/kg em SIR até $37,94 \pm 15,28$ mg/kg em URU no sedimento e todos os ambientes apresentaram enriquecimento de elementos terras raras médios (MREE) e elementos terras raras pesados (HREE), que indicam influência de DAM. Foram encontrados valores não significativos para a correlação entre metais e REE nos ambientes, o que indica que eles podem ter fontes diferentes. Nas folhas e raízes foi encontrado uma variação no padrão de absorção dos elementos, mesmo para as amostras da mesma espécie, o que indica que características do ambiente podem influenciar na biodisponibilidade desses elementos. Nossos resultados mostram que os 3 ambientes, mesmo o considerado controle, apresentam enriquecimento de MREE e HREE o que indica influência da

mineração de carvão e a taxa de translocação e o índice de bioacumulação na vegetação, mostram que as duas espécies aqui estudadas podem ser usadas na fitoremediação.

Abstract

Coal is one of the main energy sources worldwide. Brazil has 6% of its energy from coal and its production is accentuated in the South region, with 13% of national energy. In 1980, the coal basin in the south of Santa Catarina was classified as the XIVth national critical area for management of the environmental degradation, making it a priority area for the recovery of ecological balance. The objective of this work was to evaluate the concentration of potentially toxic metals and REE in sediment, leaf and root samples in Araranguá (Balneário de Ilhas), Urussanga (Barra do Torneiro) and Siriu (Garopaba), the first two with influence of AMD and the last as a control area, and evaluate whether the collected species can be used for phytoremediation. Most of the elements had a higher concentration in the sediment in URU, followed by ARA and then SIR. Al, Cd, Ba, Cu and REE had significant variation between the 3 locations. Ara presented values above acceptable for Co, Fe, Ni and Pb, SIR for Cd, Co and Pb, and URU for Co, Fe and Pb. All environments presented Geoaccumulation indexes indicative of contamination for different metals. The Σ REE ranged from 17.99 ± 2.27 mg/kg in SIR to 37.94 ± 15.28 mg/kg in URU in the sediment and all environments showed enrichment of MREE and HREE, which indicate the influence of AMD. Non-significant values were found for the correlation between metals and REE in environments, which indicates that they may have different sources. In leaves and roots, a variation in the absorption pattern of elements was found, even for samples from the same species, which indicates that environmental characteristics can influence the bioavailability of these elements. Our results show that the 3 environments, even the one considered control, present enrichment of MREE and HREE, which indicates the influence of coal mining and the translocation rate and bioaccumulation index in the vegetation, show that the two species studied here can be used in phytoremediation.

Sumário

- 1. Introdução**
- 2. Objetivos**
- 3. Metodologia**
 - 3.1. Área de Estudo**
 - 3.2. Coleta e tratamento de amostras**
- 4. Resultados e Discussão**
 - 4.1. Composição e abundância de elementos traço em sedimento superficial**
 - 4.1.1. Metais**
 - 4.1.2. REE**
 - 4.2. Composição e abundância de elementos traço em Folhas e Raízes**
 - 4.2.1. Metais**
 - 4.2.2. REE**
 - 4.2.3. Taxas de Translocação e Habilidade de Fitorremediação**
- 5. Conclusão**
- 6. Referências**
- 7. Anexos**

Lista de Tabelas e Figuras

Figura 1- Produção total anual de produção de carvão em toneladas no estado de Santa Catarina. Fonte: modificado de Siecesc (2020).

Figura 2 - Localização dos pontos de coleta. Modificado de Atlas Geoquímico – Franzen, 2022.

Tabela 1- Concentração de metais na água superficial. Modificado de: Franzen, 2022; 10º relatório ACP do carvão e CONAMA 357/2005.

Tabela 2- Valores de recuperação do material certificado. A – BCR 667 para REE no sedimento. B – BCR 670 para REE nas folhas e raízes. C- BCR MESS-3 para metais no sedimento.

Tabela 3- Dados adicionais coletados no dia da amostragem para as diferentes localidades.

Figura 3 – (A) *S.americanus*; (B) *P.vaginatum*.

Figura 4- Média da concentração de metais no sedimento nas áreas de estudo. Onde ARA representa Araranguá, SIR representa Siriú e URU representa Urussanga.

Tabela 4 - Comparação entre as concentrações de metais em sedimento encontrados nesse estudo, no Atlas Geoquímico (Franzen, 2022) e valores de referência do CONAMA e NOAA .

Tabela 5 - Valores de background de amostra de sedimento, para ARA, SIR e URU.

Tabela 6 - Valores do índice de geoacumulação (Igeo), para ARA, SIR e URU.

Figura 5- Média do somatório da concentração de REE, REEY, LREE, MREE e HREE no sedimento nas áreas de estudo. Onde ARA representa Araranguá, SIR representa Siriú e URU representa Urussanga.

Figura 6- Concentração de REE normalizado por PASS em amostras de sedimento em ARA, SIR e URU. Onde ARA representa Araranguá, SIR representa Siriú e URU representa Urussanga.

Tabela 7- Razões de La/Yb, La/Gd e Gd/Yb para sedimento.

Figura 7- Concentrações de metais, no sedimento, folha e raiz nas áreas de estudo. Onde ARA representa Araranguá, SIR representa Siriú e URU representa Urussanga.

Figura 8- Média do somatório de REE em folhas e raízes.

Tabela 8- Razões normalizadas de La/Yb, La/Gd, Gd/Yb, para folhas (A) e raízes (B).

Figura 9- Média do somatório de REE de sedimento, folha e raiz.

Tabela 9- Taxa de translocação (TF) e Fator de bioacumulação (BCF) para metais.

Tabela 10- Taxa de translocação (TF) (A) e Fator de bioacumulação (BCF) (B) para REE.

1. Introdução

O carvão é uma das principais fontes energéticas em todo o mundo, representando aproximadamente 35% da matriz elétrica mundial. No Brasil sua produção tem destaque na região Sul, com 13% das reservas nacionais, cerca de 4,3 bilhões de toneladas, no estado de Santa Catarina (SC) (Schilickmann et al., 2018; Tavares, 2023). O carvão em SC foi descoberto em 1822 por tropeiros e no início sua exploração era manual. Teve grande importância durante as grandes guerras, pela dificuldade de importação e pelo desenvolvimento do setor portuário, que ajudou na distribuição da produção. Com a implantação da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), abrindo o mercado para a utilização do carvão metalúrgico nacional, a mineração teve seu pico, atingindo um máximo de aproximadamente 19 milhões de toneladas produzidas por ano (Vinhães, 2000; Siecesc, 2022). Hoje, o carvão é responsável por aproximadamente 6% da matriz energética brasileira (Tavares, 2023).

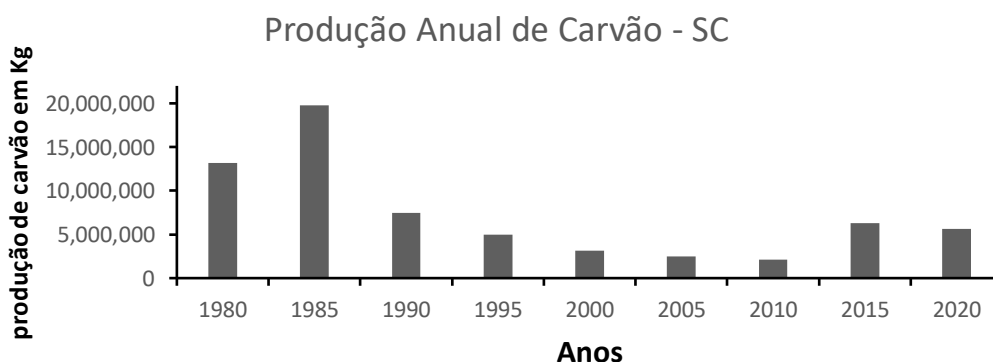


Figura 1- Produção total anual de produção de carvão em toneladas no estado de Santa Catarina. Fonte: modificado de Siecesc (2020).

O carvão encontra-se depositado no solo, podendo ser encontrado superficialmente ou a centenas de metros abaixo da superfície. Desta forma existem duas maneiras principais de extrair o carvão: mineração subterrânea e de superfície (Cosmo et al., 2020). As duas formas de extração envolvem

alterações no ambiente. Inicialmente, ocorre a retirada do solo (i.e., chamado de estéril) para se ter acesso as reservas de carvão. Este processo resulta em produtos que não tem valor comercial (i.e., rejeito) (Cosmo et al., 2020).

A degradação é um processo inerente à atividade de mineração e a sua intensidade depende do volume explorado, do tipo de mineração e dos rejeitos produzidos (Griffith, 1980; Anderson, Bento; Raso, 2022). À medida que as reservas são esgotadas e novas instalações de mineração são abertas, os mineradores abandonam as minas, deixando para trás pilhas de rejeitos expostas, depósitos e lagoas de decantação de resíduos, antigos pátios operacionais e poços de minas para acesso a depósitos subterrâneos, tornando-os um grande passivo ambiental para ser reparado (Lopes, Santo, Galatto, 2009). A mineração é considerada uma das atividades humanas que mais contribui para a alteração da superfície terrestre, gerando impactos negativos na água, no ar, no solo, no subsolo e na paisagem como um todo (Griffith, 1980; Libombo, 2023). Segundo Romano Neto et al. (2017), a mineração de carvão em SC causou impactos ambientais no solo, nos recursos hídricos e no ambiente biótico em ~ 5.800 hectares distribuídos nas bacias hidrográficas dos rios Araranguá, Urussanga e Tubarão.

Em 1980, a bacia carbonífera do sul de Santa Catarina foi classificada como a XIV área crítica nacional para fins de controle da degradação ambiental (Virtuoso, 2020). Esta classificação fez da região uma área de prioridade para ações de manejo para a recuperação do equilíbrio ecológico. Em 2000, as empresas carboníferas de Santa Catarina e a União foram condenadas a pagar pela recuperação da degradação ambiental causada pelo setor de carvão mineral em SC (Castilhos, 2007).

Milhões de toneladas de rejeitos e estéreis de carvão são gerados anualmente em empresas carboníferas filiadas ao sindicato (Vinhães, 2000). Para cada tonelada do carvão final extraído, são gerados cerca de 0,6 toneladas de resíduos sólidos e aproximadamente 1,5 m³ de efluentes ácidos, tanto em minas a céu aberto ou subterrâneas (Nascimento, 2002; Castilhos, 2007). O principal problema associado aos rejeitos de carvão é que, normalmente, o carvão mineral também contém pirita, e outros minerais sulfetados, que quando expostos ao oxigênio e à umidade, oxidam facilmente, gerando como principal

produto o ácido sulfúrico, responsável pela drenagem ácida de minas (DAM) (Hower, 1999; Campos, 2010; Seredin, 2012; Verplank, 2014).

A DAM é um dos principais impactos ambientais da mineração de carvão e é caracterizada pela lixiviação ácida dos rejeitos associados à mineração, gerando a solubilização de metais potencialmente tóxicos e contaminando ecossistemas terrestres e aquáticos adjacentes, além de diminuir drasticamente o pH do ambiente (Xia, 2023).

Os impactos ambientais decorrentes da drenagem ácida são, entre outros (Amaral, 2010):

- 1- Acidificação de bacias hidrográficas (superficiais e subterrâneas).
- 2- Diminuição da produtividade primária e da biodiversidade em ecossistemas aquáticos e terrestres.
- 3- Aumento nas concentrações de elementos terras raras (REE) biodisponíveis (Verplanck et al. 2004)
- 4- Aumento da concentração de metais (e.g., ferro total e manganês).
- 5- Aumento da contaminação e diminuição da disponibilidade de água para abastecimento público.
- 6- Aumento do potencial corrosivo da água (pH baixo).

A mineração causa estes impactos ao longo de toda a bacia de drenagem, passando por todos os seus ambientes e sofrendo alterações nos mesmos. Com a mudança nas características da água entre o rio e o estuário, principalmente a variação da salinidade, acontece o processo de floculação de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn que, neste processo, também removem possíveis contaminantes e REE, aumentando a abundância desses elementos no sedimento (Silvestrini, 2020). Os estuários tendem a se comportar de forma semelhante aos filtros, retendo a maior parte dos materiais dissolvidos e particulados que chegam pelos rios (Silvestrini, 2020).

Os REE são alguns dos metais que podem estar presente nos rejeitos e podem ser solubilizados com a DAM. Em contraste com as baixas concentrações de REE em águas naturais, estes elementos existem em altas concentrações nas águas ácidas (Åström e Corin 2003; Verplanck et al. 2004; Noack et al. 2014;). REE são descritos pela IUPAC como um grupo de 17 elementos, 15 da família dos lantanídeos mais o escândio (Sc) e o ítrio (Y), que apresentam características físico químicas similares e comportamentos consistentes e

previsíveis na natureza. Comumente, os REE podem ser divididos em três grupos: terras raras leves (LREE), terras raras médios (MREE) e terras raras pesados (HREE) (EPA 2012). Os REE foram identificados como metais críticos por várias agências internacionais e governos devido ao seu papel crucial nas indústrias de energia limpa, alta tecnologia e defesa nacional (Chu, 2011; Blengini et al, 2017). Isto levou a um aumento nas taxas de exploração, descarga, circulação e exposição humana a estes elementos (Tao, 2022).

Já existem trabalhos que mostram a presença de REE em áreas de mineração de carvão e que a sua concentração nessas áreas varia de local para local. Verplank (2004) encontrou valores variando de 0,05 mg/kg de Tm a 26 mg/kg de Ce na mina de carvão em Big Colorado, nos EUA. Stewart (2017) encontrou em amostras de precipitados sólidos de DAM, no oeste da Pensilvânia, concentrações de 5 mg/kg de Tb à 314 mg/kg de Nd. Li e Wu (2021) encontraram em minas e ao longo de um rio afetado pela DAM, valores de Σ REE entre 0,02 mg/kg até 8765 mg/kg, com valores mais altos mais próximos a mina e concentrações decrescentes ao longo do curso do rio. No Brasil, Viola (2021), encontrou para rejeitos de carvão, do CE, SC e RS, valores de Σ REE entre 350 mg/kg até 1205 mg/kg e Santos (2022) encontrou valores de até Σ REE 883 mg/kg em rejeitos de minas em SC.

Adicionalmente, foi demonstrado que os REE podem ser utilizados como traçadores de processos geoquímicos na DAM (Olías et al. 2005; Zhao et al. 2007; Pérez-López et al. 2010; Sahoo et al. 2012; Grawunder et al. 2014; Migaszewski et al. 2014; Migaszewski et al. al. 2014). No entanto, a toxicidade e biodisponibilidade dos REE são em grande parte desconhecidas (Zhao e Wilkinson, 2015; Rowell et al, 2018).

Apesar do já reconhecido uso dos REE para aplicação comercial na agricultura (Xiong, 1995; Guo, 1993; d'Áquino, 2009; Maksimovic, 2014; Oliveira, 2015; Ramos 2016), estes elementos não são considerados essenciais para as plantas (Liang, 2014). A concentração de REE em plantas é bastante variável, mas geralmente baixas em condições naturais (Turra, 2010; Tao, 2022).

Pesquisadores realizaram estudos sobre plantas hiperacumuladoras de REE, que podem acumular teores muito elevados especialmente nas partes aéreas. O conteúdo de REE nas partes aéreas das plantas é geralmente usado como um indicador de hiperacumuladores, que precisam ser superiores a 1 mg/kg

(Garbisu et al. 2001; Liang, 2014). Segundo Baker (1987) a sobrevivência das espécies que crescem em solos contaminados está relacionada a capacidade destas de tolerar, e não de anular, a toxicidade do metal.

O aumento da solubilização e biodisponibilidade de metais e REE, que são características da presença da DAM, podem ser observadas nas concentrações encontradas desses elementos nas plantas. Silva (2015), constatou que a macrófita *Eleocharis laevigulumis*, retém grande parte dos metais nas raízes e rizomas, impedindo maior translocação dos mesmos para as partes aéreas, que aparecem em menor quantidade e que pode ser considerada uma espécie tolerante à DAM, pois apresenta características adaptativas ao ambiente contaminado. Em outro estudo com metais, Zocche (2010), mostrou que *Typha domingensis Pers* concentrou Zn em maiores valores na raiz, enquanto Mn nas folhas, apresentando maiores concentrações de Zn na área minerada do que na área controle. A mineração de carvão, portanto, disponibilizou Zn e Mn em concentrações mais elevadas na área minerada do que aquelas encontradas na área não minerada, comprometendo assim a biota.

Zocche (2014) também mostrou que na *E. acutangula* a concentração de Mn na raiz é 20 vezes maior que nas folhas, demonstrando baixa taxa de translocação de Mn na planta. Zocche (2010) conclui que estas espécies se comportam como acumuladoras de metais e, como resultado, podem controlar a acidez e os metais em solução, levando à atenuação natural do impacto ambiental da DAM.

A capacidade das plantas de acumular metais torna-as um objeto de pesquisa interessante para testar e modelar teorias ecológicas sobre o ciclo de nutrientes, metais e REE (Vardanyan e Ingole, 2006). Apesar das condições extremas geradas nos ecossistemas aquáticos das áreas de mineração de carvão no sul de Santa Catarina, observou-se que uma série de macrófitas aquáticas se desenvolvem espontaneamente nestes ambientes. Estas plantas são o ponto de partida para o desenvolvimento de projetos de biorremediação (Zocche, 2005).

Por outro lado, os materiais relacionados com o carvão, incluindo resíduos de carvão, cinzas de carvão e drenagem de minas, foram identificados como uma fonte potencialmente promissora de REE (Xie, 2020).

A recuperação de REE de materiais relacionados ao carvão tem várias vantagens em relação aos minérios comerciais de terras raras (Seredin, 2012; Seredin, 2013; Honaker, 2017; Dai, 2017; Dai, 2018; Zhang, 2018; Vass, 2019; Sarswat, 2020; Zhang, 2020):

- 1- Os materiais relacionados ao carvão contêm mais HREE do que os LREE.
- 2- Os custos de mineração são insignificantes, uma vez que os REE podem ser produzidos como subprodutos dos processos de produção e utilização de carvão.
- 3- Os materiais à base de carvão, especialmente a drenagem das minas, tendem a ter concentrações mais baixas de radionuclídeos quando comparados aos depósitos de minério tradicionais.
- 4- A recuperação de REE a partir de materiais de carvão tem o potencial de mitigar ou eliminar problemas ambientais herdados pelo histórico da mineração.

A grande área já explorada pela mineração de carvão ao longo dos anos em SC pode ser uma importante fonte de REE.

2. OBJETIVO

O objetivo desse trabalho foi quantificar a concentração de metais (Cd, Cu, Co, Ni, Pb, Zn, Ba, Mn, Fe e REE), no sedimentos, nas folhas e raízes de plantas em áreas com influência de rejeito de mina de carvão e área controle. Calculamos também a taxa de translocação e o fator de bioconcentração para avaliar a biodisponibilidade dos elementos e saber se as espécies estudadas podem ser usadas para fitoremediação desses elementos.

3. Metodologia

3.1. Área de Estudo

O distrito mineral de carvão ocupa ~ 1,900 m² na região Sul do estado de Santa Catarina e está localizado entre os paralelos de 28°48'25'' e 28°23'54'' e meridianos de 49°33'38'' e 49°15'11'', incluindo uma área que engloba cerca de 10 cidades (Nascimento, 2002).

O clima na região é Cfa – Clima Subtropical, de acordo com a classificação Koeppen, mesotérmico úmido com verões quentes e invernos frios e úmidos, sem uma época de seca definida. A temperatura varia entre 4.6°C (mínima) e 42°C (máxima) com média anual de 19.2° C (Klein, 2006).

As chuvas são bem distribuídas durante as estações do ano, e não causam longos períodos de seca e nem cheias significativas. O índice pluviométrico é de 1.540 mm/ano e a umidade relativa do ar é de 82% em média (Santa Catarina, 1991).

A pedologia foi obtida pelo mapeamento exploratório de solos do Projeto RADAMBRASIL e na área de estudo a predominância é do tipo Quartzarênico Órtico, assentado sobre sedimento muito arenoso e encontrados na planície costeira. E é considerado frágil e muito suscetível a erosão hídrica e eólica.

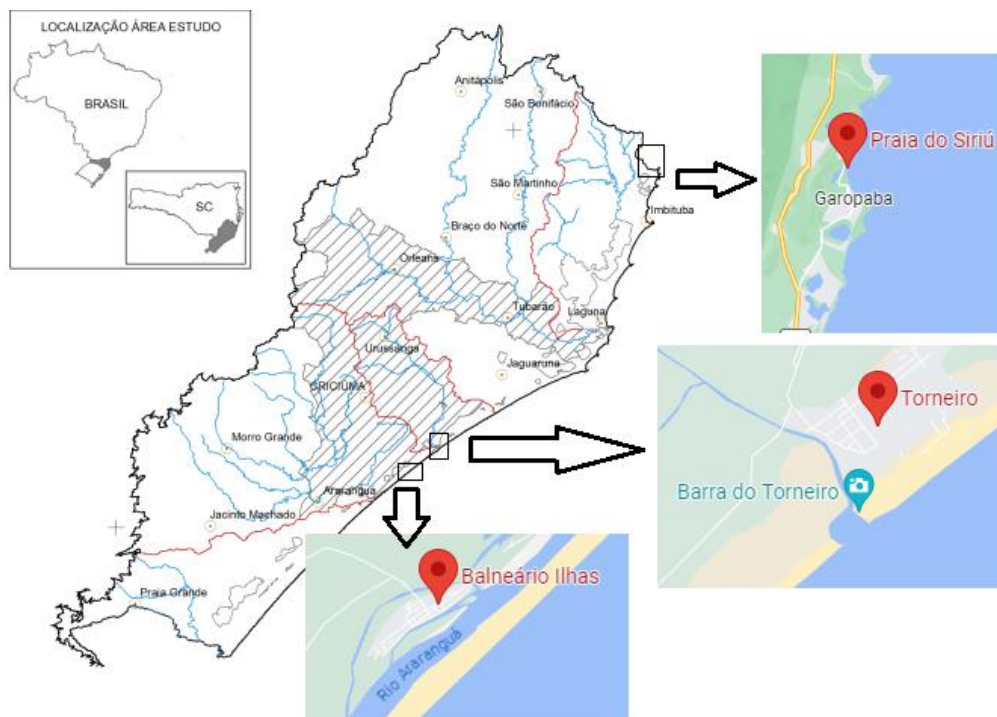


Figura 2 – Localização dos pontos de coleta. Modificado de Atlas Geoquímico – Franzen, 2022.

Nossas amostras foram coletadas em três diferentes locais. Na foz dos rios Araranguá (Balneário de Ilhas) e Urussanga (Barra do Torneiro), áreas com histórico de impacto por DAM pela atividade carbonífera. E em Garopaba – Siriú, área controle sem influência do rejeito da mineração.

As bacias dos rios Araranguá e Urussanga possuem elevados níveis de comprometimento, causados por agrotóxicos, esgotos urbanos e industriais, criação animal e principalmente extração de carvão (Franzen, 2022). Eles também são responsáveis pela drenagem de extensas zonas de cultivo de arroz, e suas águas são usadas para a irrigação, que normalmente é feita sob manejo de solo irrigado, que consiste em manter a área da plantação alagada em momentos específicos e depois de um tempo “parada” essa água é disponibilizada novamente para o curso do rio.

O rio Araranguá, tem aproximadamente 37 km² de área degradada pela mineração de carvão, um pouco mais de 1% da sua área total. O efeito causado por essa atividade pode ser observado por toda a sua extensão, até a sua foz (Jica, 1998; Alexandre, 2000; Santa Catarina, 2018; Franzen, 2022).

O rio Urussanga, por ser menor quando comparada as outras bacias da região carbonífera, tem a maior porcentagem de área impactada, 161 km², aproximadamente 13% do total da bacia, pela drenagem ácida proveniente das minas de carvão (Castilhos, 2011; Franzen, 2022).

Outros estudos já foram realizados na área, e a partir dos últimos publicados, temos os seguintes resultados para os parâmetros na água superficial:

Tabela 1- Concentração de metais na água superficial. Modificado de: Franzen, 2022; 10º relatório ACP do carvão e CONAMA 357/2005 (Conama, 2005). (Limite de Quantificação – LQ)

| Elemento | Unidade | 10º Relatório ACP Carvão 2015 | | Atlas Geoquímico 2022 | | CONAMA 357/2005 |
|-----------|---------|-------------------------------|------|-----------------------|---------------|-----------------|
| | | ARA | URU | ARA | URU | |
| pH | | 6,85 | 4,4 | 6 - 7 | 3 - 5 | - |
| Al | mg/L | 0,083 | 3 | <0,010 | 0,9 - 28 | 0,01 |
| Ba | mg/L | - | - | 0,003 - 0,009 | 0,031- 0,060 | 0,7 |
| Cd | mg/L | <LQ | <LQ | - | - | 0,001 |
| Co | mg/L | - | - | 0,001-0,05 | 0,001- 0,05 | 0,05 |
| Cr | mg/L | - | - | - | - | 0,05 |
| Cu | mg/L | <LQ | <LQ | 0,001 - 0,005 | 0,001 - 0,005 | 0,009 |
| Fe | mg/L | 0,581 | 3,2 | 0,026 - 0,146 | 0,254 - 0,515 | 0,3 |
| Mn | mg/L | 0,042 | 0,4 | 0,077 - 0,610 | 0,61 - 2,330 | 0,1 |
| Ni | mg/L | - | - | <0,001 | <0,001 | 0,0025 |
| Pb | mg/L | - | - | - | - | 0,01 |
| Zn | mg/L | <LQ | 0,05 | 0,003 - 0,016 | 0,061 -1,1 | 0,18 |

O 10º relatório da ação civil pública do carvão, publicado em 2016, divide seus pontos de coleta em grupos para a classificação de qualidade da água. Os pontos que coincidem, ou são mais próximos dos pontos de coleta desse estudo são o AR- 91 e UR-45 e eles estão, respectivamente, no grupo verde (apresenta ferro, alumínio e manganês acima do nível aceitável para a referência utilizada (CONAMA). Qualidade da água – boa) e amarelo (apresenta pH fora do padrão aceitável do CONAMA, além de ferro, alumínio e manganês acima do nível aceitável para a referência utilizada (CONAMA). Qualidade da água – moderada).

3.2. Coleta e tratamento de amostras

A coleta das amostras (folhas, raízes e sedimento), foi feita na região marginal dos estuários, no marisma. Todas com uma distância de 10 metros entre elas, para que pudessem ser usadas como réplicas, para a caracterização do ambiente. Para cada amostra de planta, foram feitas duas amostras de sedimento. Uma coletada na mesma localização, e outra correspondente a ela, numa área sem vegetação.

As amostras foram coletadas, lavadas, secas e guardadas em eppendorfs. Depois enviadas para Salvador – Ba, para o início do pré tratamento. Já em Salvador elas foram novamente molhadas com água ultrapura e congeladas para que pudessem ser liofilizadas (Thermo Scientific modelo MicroModuly 1,5 L, a). Depois de secas, as amostras foram moídas, em um moinho de bolas (8000M da Spex Sample Prep, USA), pesadas e guardadas novamente.

A análise foi feita com fração total do sedimento, sem fracionamento granulométrico. Para a determinação de elementos traço e REE, as amostras foram digeridas de acordo com de Freitas, et al, 2021 e de Sena, et al, 2022. Aproximadamente 100 mg de cada amostra foi digerida em micro-ondas (Multiwave PRO, Anton Paar, Austria) usando 5 ml de HNO₃ (ácido bidestilado, Merck, Alemanha) 2.5 ml de HCl (ácido bidestilado, Merck, Alemanha) e 1 ml de HF (40%, Merck Suprapur, Alemanha). Após a digestão foi feita uma complexação com 6mL de solução saturada de H₃BO₃.

As amostras foram analisadas no ICP-MS (iCAP RQ, Thermo Scientific, Germany para os REE (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) e no ICP OES (Dual View, ICAP XP, Thermo Scientific) para Al, Zn, Cd, Pb, Co, Ni, Ba, Fe, Mn, Cr e Cu. Para o controle de qualidade todas as análises de sedimento foram feitas em duplicatas, enquanto as de folhas e raízes foram feitas em duplicatas as amostras que tinham massa suficiente para isso. Foram usados diferentes materiais certificados, BCR 667 para REE no sedimento, BCR 670 para REE na vegetação e BCR MESS- 3 para metais no sedimento.

Suas recuperações podem ser vistas na tabela 2. Para o controle de qualidade de metais nas plantas foram usados os valores suplementares de metais presentes no BCR 670, mas eles ficaram abaixo do limite de detecção do ICP OES. Importante citar que Cd, Pb e Zn, no BCR MESS-3, ficaram abaixo do Limite de Detecção do equipamento, provavelmente por conta da diluição feita para análises das amostras e que no material usado não tínhamos valor de Ba disponível.

Tabela 2: Valores de recuperação do material certificado. A – Teores de REE em sedimentos para o material certificado BCR 667. B – Teores de REE em folhas e raízes do material certificado BCR 670. C- Teores de metais em sedimentos para o material certificado BCR MESS-3.

(A)

| N=2 | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb |
|----------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| BCR 667 | 102% | 108% | 90% | 107% | 95% | 101% | 98% | 101% | 107% | 107% | 108% | 106% | 94% | 106% |
| SD | 3 | 4 | 0 | 7 | 5 | 6 | 6 | 8 | 15 | 0 | 0 | 1 | 5 | 7 |

(B)

| N=3 | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb |
|----------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| BCR 670 | 102% | 103% | 95% | 104% | 103% | 103% | 106% | 100% | 109% | 103% | 97% | 107% | 109% | 96% |
| SD | 11 | 6 | 4 | 6 | 5 | 19 | 5 | 7 | 5 | 7 | 3 | 6 | 20 | 5 |

(C)

| N = 3 | Co | Fe | Mn | Cr | Al | Cu | Ni |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| BCR MESS-3 | 92% | 105% | 95% | 89% | 109% | 101% | 104% |
| SD | 7 | 4 | 4 | 2 | 2 | 6 | 19 |

Todos os materiais do laboratório que tiveram contato com as amostras passaram por um processo de descontaminação. Foram lavados com água destilada e detergente neutro, submergidas em banho de 2% de Extran por um período de 24h, depois lavadas e submergidos novamente, desta vez em um banho de 10% de HCl por 48h e depois novamente em um banho de 10% de HNO₃, também por 48h. Quando retirados do banho ácido, o material foi lavado com água Milli-Q pelo menos três vezes, e colocados para secar em um

compartimento livre de poeira. Todos ficaram guardados em sacos plásticos até o uso.

4. Resultados e Discussão

Durante a coleta foram medidos in situ alguns dados adicionais (Tabela 3) para caracterizar a água. Os teores indicam que as águas eram oxicas, com pH levemente alcalino e salinidade variando entre 7,5 e 19. As espécies de plantas coletas variaram em cada região conforme descrito na tabela 3.

Tabela 3- Dados adicionais coletados no dia da amostragem para as diferentes localidades.

| Local | pH | O ₂ (unidade) | Salinidade | Espécie avaliada |
|-------|------|--------------------------|------------|----------------------|
| ARA | 7,98 | 7,23 | 7,5 | <i>S. americanus</i> |
| SIR | 7,92 | 6,86 | 19 | <i>P. vaginatum</i> |
| URU | 8,29 | 6,76 | 8,9 | <i>S. americanus</i> |

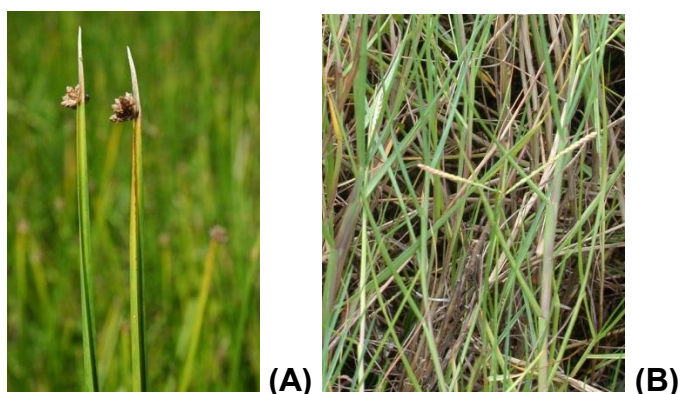


Figura 3 – (A) *S.americanus*; (B) *P.vaginatum*.

Fonte: <https://gobotany.nativeplanttrust.org/species/schoenoplectus/americanus/>; Tropicos.org . Missouri Botanical Garden (2014)

4.1. Composição e abundância de metais em sedimento superficial

4.1.1. Metais

As concentrações de contaminantes nos sedimentos tornam-se várias ordens de grandeza maiores do que nas águas correspondentes, o que possibilita o uso dos sedimentos como bons indicadores de poluição ambiental (Godoy e Moreira, 1998).

Foi feito um teste de análise de variância (ANOVA) e entre os elementos estudados (Al, Cd, Pb, Co, Ni, Ba, Fe, Mn, Cr e Cu), apenas Al, Cd, Ba e Cu apresentaram uma variação significativa entre os ambientes ($p < 0,05$) (Tabela S8) para as amostras de sedimentos.

O Al variou entre $2,50 \pm 0,52$ % em SIR até $8,7 \pm 4$ % em URU, o Cd variou entre $0,56 \pm 0,18$ mg/kg em URU até $0,94 \pm 0,07$ mg/kg em SIR, o Ba variou de 184 ± 7 mg/kg em SIR até 260 ± 21 mg/kg em URU, e o Cu variou entre $15,9 \pm 2,8$ mg/kg em SIR até $19,7 \pm 3,0$ mg/kg em URU.

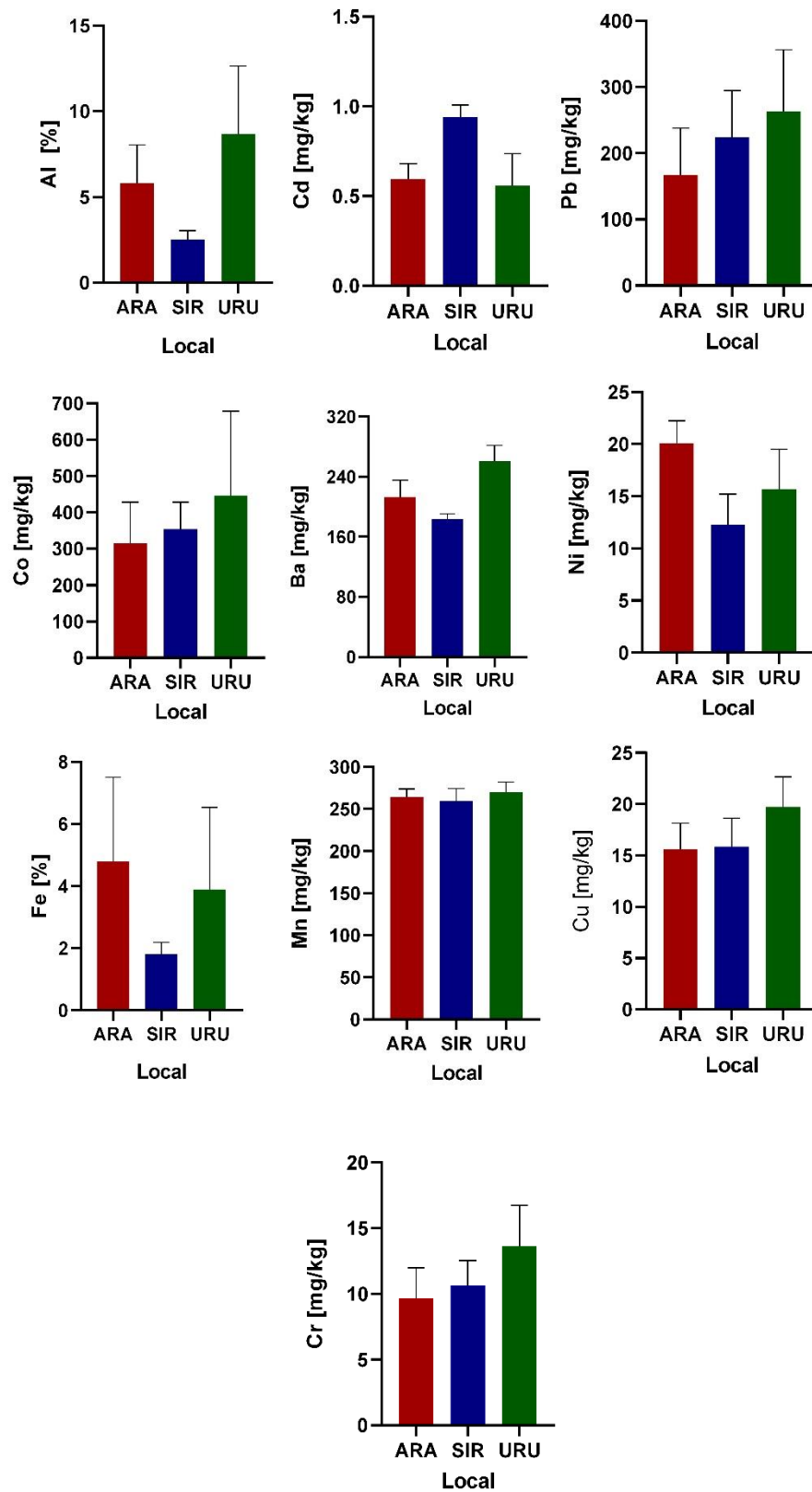


Figura 4- Médias e desvio padrão das concentrações de metais em sedimentos. Onde ARA representa Araranguá, SIR representa Siriú e URU representa Urussanga.

Para os outros elementos, apesar de não ser encontrada uma variação significativa ($p > 0,05$) (Tabela S8) entre os locais, é possível enxergar alguns pontos importantes. Para o Pb a maior concentração foi em Urussanga (263 ± 93 mg/kg) e a menor foi em Araranguá (167 ± 71 mg/kg), sendo esses dois ambientes onde se esperava encontrar os maiores impactos da mineração, enquanto que em Siriú, o local onde se esperava menor impacto, a concentração foi de 224 ± 70 mg/kg.

O Co, Mn e Cr tiveram suas maiores concentrações (447 ± 232 mg/kg; 271 ± 12 mg/kg; $13,6 \pm 3,1$ mg/kg, respectivamente) em Urussanga, enquanto o Fe e o Ni em Araranguá ($4,80 \pm 2,71$ % e $20,09 \pm 2,15$ mg/kg). As menores concentrações foram observadas para Co (314 ± 47 mg/kg), Cr ($9,66 \pm 9,32$ mg/kg) e Cu ($15,9 \pm 2,8$ mg/kg) em Araranguá e Ba (183 ± 7 mg/kg), Mn (260 ± 14 mg/kg), Fe ($1,80 \pm 0,39$ %) em Siriú.

A maior parte dos elementos teve maiores concentrações nos sedimentos em URU. Isso era esperado pois, a bacia do rio Urussanga é pequena e impactada pela mineração desde suas nascentes. Ademais, não tem afluentes importantes para diluir a carga de efluentes ao longo do curso do rio. Logo, os metais são carreados até encontrar barreiras geoquímicas, como variações de pH e de salinidade, que aumentam a chance de floculação e conseqüentemente de deposição (Hatje, 2009). Abaixo, pode ser vista uma tabela de comparação entre as médias encontradas nesse estudo e o estudo feito pela CPRM para a criação do Atlas Geoquímico da região carbonífera de Santa Catarina, além dos valores de referência para sedimento.

Tabela 4 - Comparação entre as concentrações de metais em sedimento encontrados nesse estudo, no Atlas Geoquímico (Franzen, 2020) e valores de referência do CONAMA (Conama, 2012) e NOAA (NOAA, 2008).

| Elemento | Unidade | Este trabalho | | | Atlas Geoquímico 2022 | | CONAMA 454/2012 | Referência |
|----------|---------|---------------|------|------|-----------------------|-------------|-----------------|------------|
| | | SIR | ARA | URU | ARA | URU | | |
| Al | % | 2,51 | 5,81 | 8,68 | 2 - 3 | 1 - 2 | - | |
| Ba | ppm | 184 | 213 | 261 | 74 - 100 | 146 - 254 | - | |
| Cd | ppm | 0,94 | 0,60 | 0,56 | 0,12 - 0,20 | 0,12 - 0,20 | 0,6 | |
| Co | ppm | 354 | 314 | 446 | 25 - 38 | 1 - 6 | - | |
| Cr | ppm | 11 | 10 | 14 | 14 - 18 | 18 - 28 | 37 | |
| Cu | ppm | 16 | 16 | 20 | 41 - 90 | 9 - 17 | 36 | |
| Fe | % | 2 | 5 | 4 | 4 - 8 | 8 - 15 | 2 | |
| Mn | ppm | 260 | 264 | 270 | 295 - 465 | 76 - 295 | 460 | |

| | | | | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----------|----------|-----|
| Ni | ppm | 12 | 20 | 16 | 13 - 19 | 5 – 8 | 18 |
| Pb | ppm | 224 | 167 | 263 | 13 - 17 | 29 – 68 | 35 |
| Zn | ppm | | | | 144 – 281 | 86 – 144 | 123 |

Em ARA encontramos valores de Al, Ba, Co, Cd, Ni, e Pb em amostras de sedimento, acima do encontrado antes para esta região, enquanto para Cu e Mn, os valores foram mais baixos. Co, Fe, Ni, e Pb foram encontrados em valores acima do aceitável para o órgão regulador.

EM URU encontramos teores de Al, Ba, Cd, Co, Cu, Ni, e Pb acima dos valores encontrados anteriormente para a região. Já no caso do Cr e Fe, os teores medidos foram inferiores. Co, Fe e Pb apresentaram valores acima do aceitável, segundo CONAMA 457/2012 (CONAMA, 2012). Da mesma forma, para a região SIR, os valores de Cd, Co e Pb estão acima dos valores de referência.

O Pb foi um elemento encontrado acima dos valores de referência em todos os ambientes avaliados. Uma das fontes de Pb para a região é o decaimento radioativo de urânio e tório, que são encontrados na região, como mostrado por Hoff (2004) e citado por Franzen (2022), outra fonte possível é o uso de fertilizantes, fungicidas e pesticidas utilizados no cultivo de arroz (de Arruda Furtado, 2000). A soma dessas fontes nas regiões pode explicar os altos valores encontrados.

Entre outros elementos, o Fe foi encontrado acima do nível de referência, segundo CONAMA 457/2012 (REF) para ARA e URU, e isso é uma indicação de contaminação por influência de DAM.

Para locais mais próximos das minas e das áreas de formação de drenagem ácida, os níveis de contaminação costumam ser maiores, mas como explicado por Franzen, 2022, à medida que nós afastamos das áreas de impacto, os teores de metais, provenientes da DAM, tendem a diminuir. Por exemplo, baixo pH e o aumento da acidez, costumam ser uma forte indicação para presença de DAM, mas esse indicador pode ser alterado ao longo do curso do rio e sofrer mudanças pela presença de outros compostos, pela diluição da água, entre outros.

Suppi, 2022 encontrou os teores naturais para os solos característico das regiões e com esses valores e as concentrações encontradas nesse trabalho, foi possível avaliar a contaminação do sedimento fazendo o cálculo do índice de Geoacumulação (IGeo) (Muller, 1969), conforme mostrado abaixo:

$$I_{geo} = \log_2 (C_n / 1,5 \cdot B_n),$$

onde C_n é a concentração do metal na amostra e B_n é a concentração natural ('background') no solo/sedimento. Os valores de I_{GEO} indicam: $I_{Geo} < 0$: não poluído; $0 < I_{Geo} < 1$: não poluído a poluição moderada; $1 < I_{Geo} < 2$: moderado; $2 < I_{Geo} < 3$: moderado a muito poluído; $3 < I_{Geo} < 4$: muito poluído; $4 < I_{Geo} < 5$: muito a extremamente poluído; $I_{Geo} > 5$: extremamente poluído.

Foi feito cálculo para os elementos com valores background conhecidos e com a média do I_{Geo} para nossos locais de estudos. Os resultados mostraram que todos os locais estudados apresentam algum grau de contaminação (tabela 6).

Tabela 5 - Valores de background de amostras de sedimento para ARA, SIR e URU, em Mg/Kg.

| Suppi, 2022 | Cd | Pb | Co | Ni | Ba | Mn | Cr | Cu |
|-----------------------|------|-------|-----|-------|-------|--------|-------|------|
| Background (ARA; URU) | 0,11 | 34,36 | 8,8 | 10,52 | 23,52 | 506,79 | 24,48 | 3,58 |
| Background (SIR) | 19,6 | 3,7 | 8,9 | 14,2 | 19,6 | 99,1 | 48,3 | 6,9 |

Tabela 6 - Índices de geoacumulação (I_{geo}) estimados para ARA, SIR e URU.

| I_{geo} | Cd | Pb | Co | Ni | Ba | Mn | Cr | Cu |
|---------------|-----|-----|-----|------|-----|------|------|-----|
| I_{geo} ARA | 1,9 | 1,7 | 4,6 | 0,3 | 2,6 | -1,5 | -1,9 | 1,5 |
| I_{geo} URU | 1,8 | 2,4 | 5,1 | 0,0 | 2,9 | -1,5 | -1,4 | 1,9 |
| I_{geo} SIR | 2,6 | 5,3 | 4,7 | -0,8 | 2,6 | 0,8 | -2,8 | 0,6 |

ARA, URU são consideradas moderadamente poluídas por Cd e Cu e moderadamente a muito poluídas por Ba. Enquanto ARA é moderadamente poluída em Pb, URU é moderadamente a muito poluída. Para Co, ARA e URU são consideradas de muito a extremamente poluídas e extremamente poluído, respectivamente. Para Ni, Mn e Cr, ARA e URU não apresentaram sinal de poluição, tendo inclusive valores negativos (Mn e Cr), que mostram que os teores encontrados por esse trabalho foram menores do que o valor considerado natural.

SIR, a região teoricamente controle em relação aos impactos da mineração de carvão, apresentou índices de poluição para mais elementos (Cu, Mn, Ba, Cd, Co e Pb) variando entre moderado e extremamente poluído. O trabalho foi feito com

sedimento de superfície, numa área de elevada dinâmica e com influência tanto terrestre como marinha. O aporte de sedimento, tanto terrestre como marinho, o contato com a água, e outros fatores, podem fazer com que os valores de background variem e não sejam iguais aos valores encontrados para o solo característico da região. A granulometria e presença de material orgânico também podem fazer com que exista essa variação nos valores naturais. Isso poderia explicar os valores negativos encontrados no índice de geoacumulação, que mostram que no trabalho, as concentrações encontradas foram menores do que a concentração natural.

O rio Araranguá, apesar de não ter, naturalmente, um tempo de residência suficiente para depurar as cargas com alta influência de DAM que recebe, tem afluentes importantes, que ajudam na diluição dessa carga. Além disso ele passa por uma planície ocupada pela plantação de arroz, o que também pode influenciar nas concentrações desses elementos. O rio Urussanga tem uma menor bacia de captação e poucos afluentes que possam contribuir para a melhora da sua qualidade, por meio de diluição. Por outro lado, sua vazão é bem menor, o que pode ajudar que uma parte da concentração desses elementos sejam retirados da coluna d'água antes de alcançar a foz, além de também ter no seu curso áreas de rizicultura.

Os motivos citados acima podem explicar por que não existem uma variação significativa ($p > 0,5$) (tabela S8) entre, Pb, Co, Ni, Fe, Mn e Cr nas áreas consideradas impactadas e na área controle. As características citadas podem ajudar na diluição/retirada de parte das cargas provenientes da DAM do curso do rio e fazer com que elas não cheguem na foz numa concentração maior.

SIR não recebe aporte de água com histórico de contaminação por DAM, mas ainda assim apresenta altos valores para elementos considerados tóxicos, e isso pode estar vindo de outra fonte de contaminação. Uma fonte possível é a alta urbanização que é encontrada próximo a esse local. O problema da urbanização na região de Garopaba - Siriú já foi discutido em outros trabalhos como os de Scherer, 2006; Munari, 2018; Souza, 2021. Outra fonte que pode ser considerada é o aporte de cinzas de carvão. Já é bem estabelecido que minas de carvão, e indústrias que tenham a queima de carvão como fonte principal de energia, podem ser uma fonte de partículas ultrafinas em suspensão no ar vindas da queima desse material

(Iordanidis et al., 2008; Bhanarkar et al., 2008). Essas cinzas podem ser levadas até locais distantes da sua fonte, através do transporte aéreo, e quando depositadas podem liberar ali todos os compostos presentes nelas. Vários trabalhos já demonstraram que elementos traço podem ter como fonte o aporte pela deposição aérea. Martinello et al, 2014, mostram a grande abundância de elementos (Al, Cr, Fe, Ni, As, Cd, Co, Cu, Hg, Li, Mn, Pb, entre outros) que fazem parte da composição das cinzas provenientes da queima de carvão e dos seus rejeitos. Liu et al, 2020, discutem a especiação e a caracterização dos elementos presentes nas cinzas e como eles podem ficar disponíveis no ambiente, agindo como fonte desses elementos.

4.1.2. Elementos Terra Rara

Os níveis de REE no ambiente podem ser afetados pelas propriedades físicas e químicas do solo, pela geologia da bacia de drenagem, pela presença de outros elementos e por diversas atividades humanas (McLennan and Stuart, 2012; Fiket et al., 2018).

Cério foi o elemento mais abundante em todos os ambientes estudados, enquanto Lu foi o menos abundante, similar ao encontrado em amostras de sedimento expostos a DAM, por Zhao (2007) na China, Galhardi, (2020) em Santa Catarina, entre outros. Além de seguir a abundância natural dos REE na crosta terrestre (Tao, 2022).

O somatório total de REE (Σ) (Tabelas S2, S3 e S4) variou de $17,99 \pm 2,27$ mg/kg em SIR até $37,94 \pm 15,28$ mg/kg em URU.

O teste de ANOVA realizado mostrou uma variação significativa ($p < 0,05$) (Tabela S9) entre os ambientes para os teores de REE em amostra de solo. É possível observar que as áreas que tem histórico de contaminação pela mineração de carvão, apresentam uma concentração maior de REE (Figura 5).

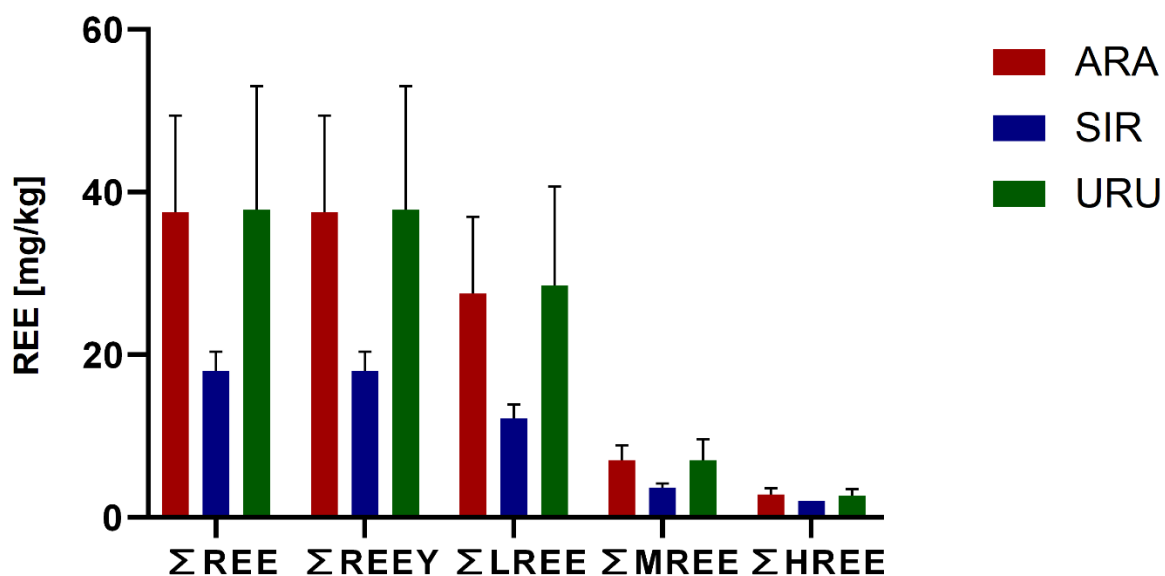


Figura 5- Média do somatório da concentração de REE, REEY, LREE, MREE e HREE no sedimento nas áreas de estudo. Onde ARA representa Araranguá, SIR representa Siriú e URU representa Urussanga.

O xisto chamado '*Post Archean Australian Shale (PASS)*' é comumente utilizado como agente normalizador, para eliminar o efeito Oddo-Harkins (que é caracterizado pela maior abundância de elementos com número atômico par, quando comparados aos seus vizinhos de número atômico ímpar) e identificar anomalias nas amostras.

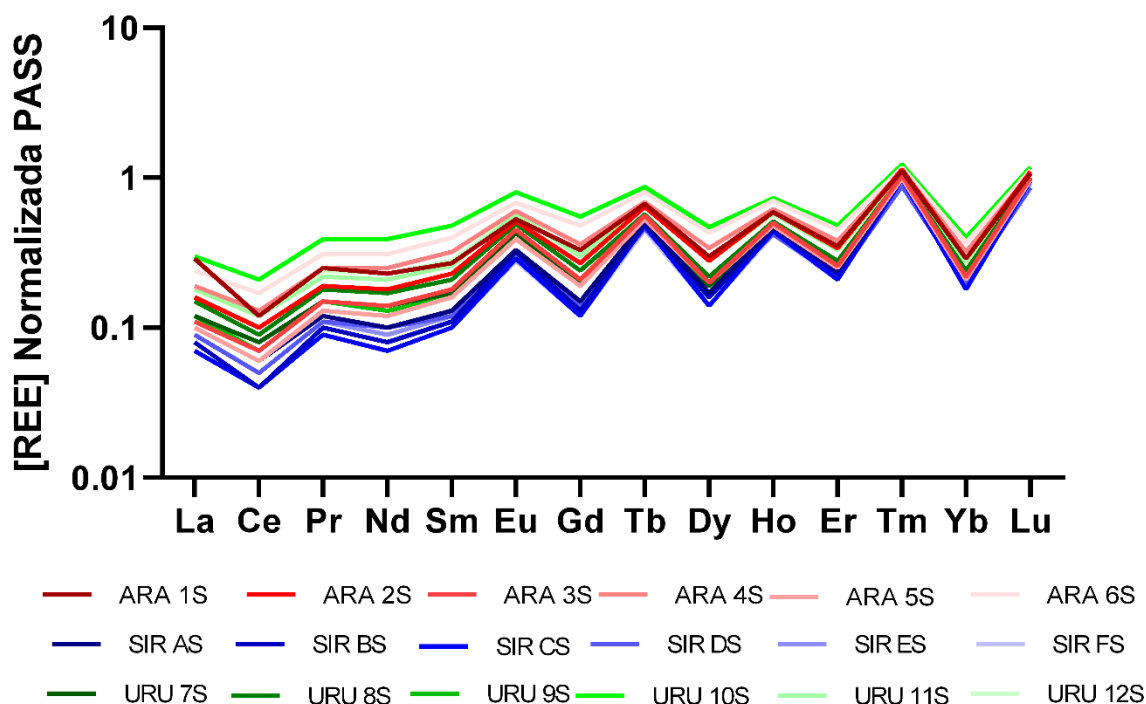


Figura 6- Concentração de REE normalizado por PASS em amostras de sedimento em ARA, SIR e URU. Onde ARA representa Araranguá, SIR representa Siriú e URU representa Urussanga.

As abundâncias encontradas após a normalização com PASS, mostram que existe um enriquecimento de HREE e MREE em relação aos LREE, e isso é confirmado com a média das razões de La/Yb, La,Gd e Gd/Yb entre todos os ambientes (Figura 5 e Tabela 7).

Tabela 7 – Razões de La/Yb, La/Gd e Gd/Yb para sedimento.

| | ARA | SIR | URU |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| (La/Yb) pass | 0,63 ± 0,19 | 0,42 ± 0,05 | 0,65 ± 0,07 |
| (La/Gd) pass | 0,63 ± 0,19 | 0,62 ± 0,03 | 0,61 ± 0,03 |
| (Gd/Yb) pass | 1,06 ± 0,16 | 0,68 ± 0,05 | 1,08 ± 0,17 |

Esse enriquecimento em HREE e MREE em amostras relacionados a mineração de carvão já foi encontrado por Seredin (2011), Soltani (2014), Li (2017), Zhang (2018),

Zhang (2020), entre outros. Lembrando que, como dito anteriormente, rejeitos de carvão e ambientes impactados pela mineração de carvão tendem a ter um enriquecimento de MREE e HREE, como visto nos nossos resultados. A presença de enriquecimento de MREE e HREE, em dados normalizados, é típico de águas naturalmente mais ácidas que podem circular nas bacias carboníferas, em alguns casos até com presença de soluções hidrotermais já ricas em MREE e HREE (Seredin, 2011) e é ainda mais acentuado com a lixiviação das rochas ao longo do curso do rio, que também podem ser fontes de REE.

A normalização para concentrações de REE resulta em padrões sem anomalias de concentração, reflete a eliminação do efeito Oddo-Harkins. No entanto, após a normalização, foi observado o enriquecimento para MREE e HREE e picos que podem representar anomalias para alguns elementos. Esse padrão não convencional já foi encontrado em outros trabalhos com materiais relacionados a rejeitos de carvão, como Zhao (2007), Seredin (2011), Dai (2017), Li (2021), Li (2023), entre outros. Seredin (2011), diz que para materiais relacionados ao carvão, encontrar padrões de distribuição sem anomalias são relativamente raros. E que o enriquecimento de MREE e HREE é normalmente encontrado em ambientes expostos a intemperismo mais ácido, como acontece em ambientes de mina de carvão com a DAM.

Poucos são os trabalhos que mostram a concentração de REE em sedimentos com influência de DAM que sejam feitos a uma distância maior de onde é gerada a contaminação. Li e Wu (2017) fizeram um estudo com coletas na fonte da contaminação e ao longo do rio. O que descobriram foi que seguindo o fluxo do rio, quanto maior a distância da fonte, menor a concentração não só de REE, mas também de outros metais como Fe, Al e Mn, mas que mesmo com a distância, a característica de enriquecimento de MREE e HREE ainda pode ser observada.

A normalização também pode ser usada para identificar anomalias nas concentrações de elementos em relação aos seus elementos vizinhos. O cálculo de anomalia é feito usando os valores dos seus elementos vizinhos, que em teoria não apresentam anomalias. Para que esses cálculos sejam condizentes é preciso saber se os elementos usados para a normalização não apresentam anomalias. Como o trabalho não apresentou a linearização do gráfico com a normalização, não se pode afirmar com confiança quais os elementos que não apresentam anomalias, logo os cálculos poderiam não representar a realidade.

Foram feitas correlações de Person entre todos os elementos estudados (tabela S11) e os resultados mostraram que para ARA (Tabela S11A) existe uma correlação positiva entre Al, Cd, Fe e Cu com todos os REE e de Mn apenas com MREE e HREE.

Em SIR (Tabela S11B) não existe correlação entre nenhum dos metais com o somatório de REE, mas Co, Fe, Mn, apresentam correlação apenas com Eu, Tb, Ho, Tm, Lu. Em SIR, no geral os REE não apresentam uma boa correlação entre si. O Tb, Ho, Tm e Lu (HREE) não apresentam uma boa correlação com outros REE.

Em URU (Tabela S11C) existe correlação entre Al, Ba, Fe com todos os REE.

Correlações positivas podem indicar que os elementos têm a mesma fonte ou características geoquímicas parecidas. As correlações negativas encontradas em SIR podem indicar a influência das minas de carvão, seja por água subterrânea ou pelas cinzas que carvão sofrer deposição atmosférica. Sreenivas et al (2021), mostrou que as cinzas de carvão não só podem ser fonte de REE para o ambiente, como também podem ser usadas para extração desses REE para fins comerciais. Seredin (2011) diz que áreas com enriquecimento de HREE são típicas de cinzas de carvão ricas em REE. Como pode ser visto na Tabela 7, a razão La/Yb = 0,42 em SIR, mostrando que existe esse enriquecimento de HREE, indicando a potencial associação com cinzas de carvão.

4.2. Composição e abundância de metais em Folhas e Raízes

4.2.1. Metais

As gramas coletadas em Araranguá e Urussanga são da espécie *S. americanus*, e em Siriú da espécie *P. vaginatum*.

A Figura 7 mostra os valores médios das concentrações encontradas nas folhas e nas raízes da mesma planta, assim como no sedimento correspondente ao local da mesma.

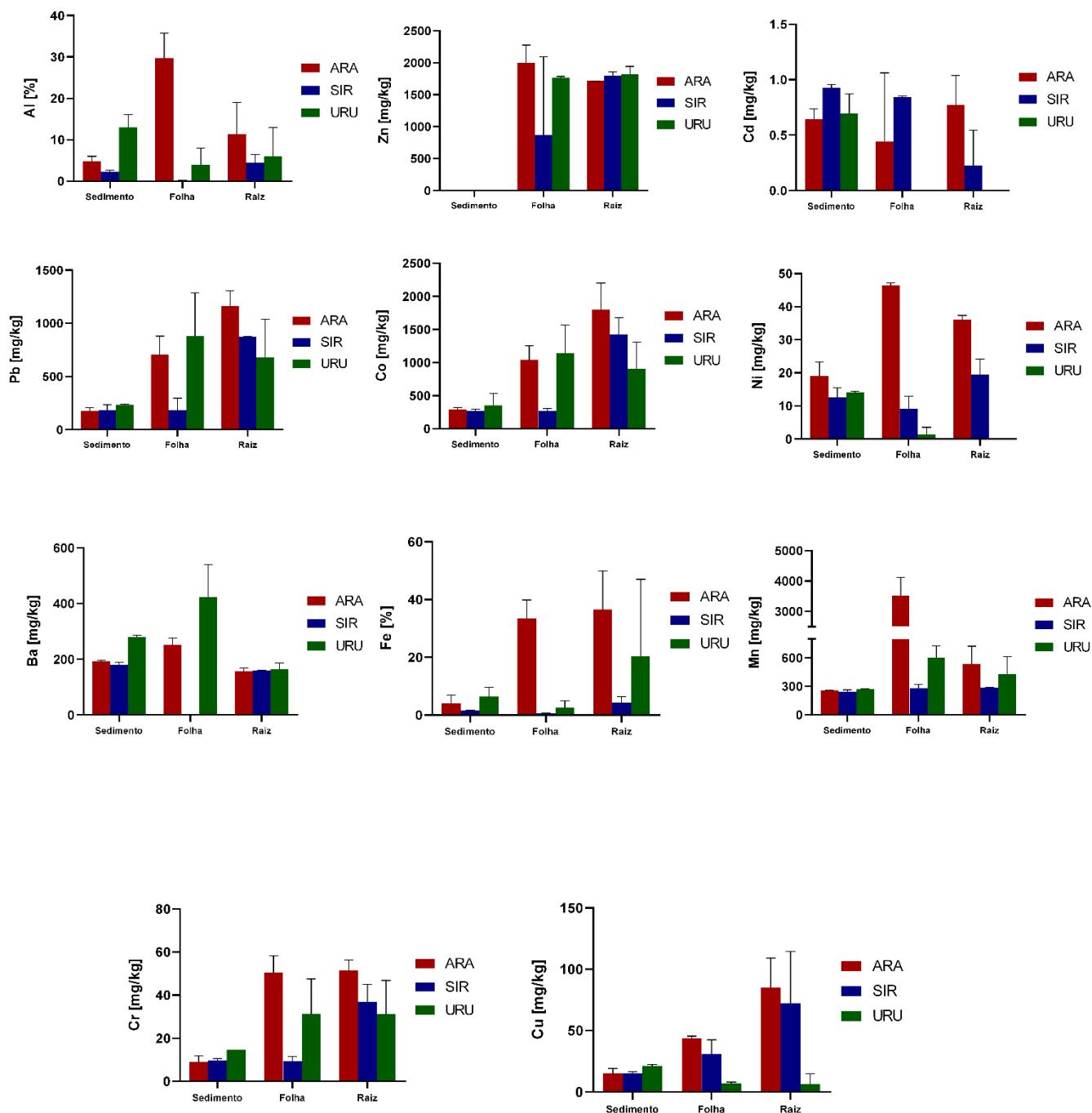


Figura 7- Concentrações de metais, nos sedimentos, folhas e raízes nas áreas de estudo. Onde ARA representa Araranguá, SIR representa Siriú e URU representa Urussanga.

É possível observar uma concentração maior de Al nas folhas em ARA, seguido pela raiz e sedimento, enquanto que nos outros dois ambientes as concentrações nas folhas são menores, e maiores nas raízes.

Para o Zn, por um problema analítico, não foi possível calcular a concentração no sedimento, mas podemos ver que em ARA ele é mais abundante nas folhas, em SIR é mais abundante nas raízes. Em URU a diferença entre a raiz e as folhas é mínima. As concentrações de Ni foram maiores em ARA em todas as matrizes analisadas, com maior valor nas folhas, depois raízes e menor no sedimento. Para SIR, a concentração foi maior para raiz, seguido do sedimento e depois nas folhas. Em URU a concentração foi maior no sedimento, depois nas folhas.

O Cd apresenta maior concentração nas folhas em ARA e no sedimento em SIR. O Ni apresentou valores menores que o limite de detecção para folhas e raízes, e o Cd para raízes, em URU, e por isso não puderam ser quantificados.

O Cu tem maior concentração nas raízes em ARA e SIR e no sedimento em URU. Apenas em URU a concentração entre as folhas e raízes é similar. O Pb e o Co têm comportamentos similares, com concentração menor no sedimento em ARA e muito próxima entre sedimento e folha em SIR e URU, maior nas raízes em Araranguá e Siriú e nas folhas em Urussanga. O Mn apresenta, maior concentração nas folhas em ARA E URU, seguidos pelas raízes e depois o sedimento e em SIR apresenta concentração muito próxima para os 3 ambientes. O Cr tem concentração muito próxima entre folhas e raízes em ARA e URU, enquanto que em SIR a concentração nas raízes é maior e próxima entre sedimento e folha. O Ba tem maiores concentrações nas folhas em ARA e URU e nos 3 locais a concentração nas raízes é menor do que no sedimento. O Fe tem picos de maiores concentrações nas folhas de ARA seguido pelas raízes de ARA e URU. Em SIR e URU as concentrações no sedimento são maiores do que nas folhas, mas nunca maiores do que nas raízes.

Essa variação entre os ambientes pode ser explicada por que existe diferenças entre a forma de acumular metais entre as plantas. A taxa de acumulação depende da planta, de qual metal está sendo acumulado, de parâmetros físico-químicos, de fatores biológicos, entre outros (Naila, 2019).

Alguns metais como Mn, Fe e Cu são nutrientes essenciais, porém se ocorrerem em concentrações suficientemente altas, podem se tornar tóxicos tanto para a biota,

como para os seres humanos. Já outros metais, como o Hg e Pb não apresentam função biológica e são tóxicos para aos organismos (Esteves, 1998; Vulcano, 2008). Um dos problemas com a presença concomitante de contaminantes metálicos e outros elementos é que eles podem competir. Por exemplo, em um ambiente contaminando, uma planta pode absorver um elemento tóxico que pode então afetar seu desenvolvimento ao invés do elemento que ela realmente precisa. (Ângulo-Bejarano, 2021). Boa parte do dano é vista na primeira zona de contato do organismo com esses contaminantes, a raiz. Danos como alterações anatômicas e fisiológicas do sistema da raiz, como comprometimento do crescimento (Yadav, 2021) podem ser observados.

A exposição aos contaminantes não implica, necessariamente, em contaminação, visto que podem existir mecanismos de tolerância específicos. No geral o objetivo para as plantas é evitar que a entradas desses metais potencialmente tóxicos no seu tecido fotossintético, mas nem sempre isso é possível (Clemens, 2016). As plantas desenvolveram diversos mecanismos para que pudessem sobreviver em diversos ambientes, inclusive os contaminados. Esses mecanismos podem ser “ativados” quando acontecem mudanças, como o aumento da concentração de metais, e usados para que essas plantas lidem com o perigo dessas variações (Fryzova, 2017). Entre estes mecanismos estão, por exemplo: a capacidade de algumas espécies de complexar com agentes quelantes e compartimentalizar dentro das suas células os metais, como por exemplo o Cd (Guimarães, 2008). Ademais, a capacidade de controlar o pH da rizosfera, o que ajuda na precipitação do Al, reduzindo a solubilidade e a biodisponibilidade deste elemento (de Souza, 2011), entre outros.

Normalmente plantas que acumulam metais são divididas entre acumuladoras, hiperacumuladoras e hipoacumuladoras. Uma planta hiperacumuladora, é capaz de acumular de 1 a 5% de sua massa em metal (Schat & Kalff, 1992) e apresentar concentrações até 100 vezes maiores do que plantas não acumuladoras (Moosavi, 2013). Em geral, estas plantas tem uma concentração maior nas áreas superiores a raiz, porém a razão da concentração de metais entre o corpo da planta e a raiz é maior do que em plantas que acumulam poucos metais (Kramer, 2010).

As famílias que as espécies aqui estudadas pertencem, *Cyperaceae* e *Poaceae*, estão em 'A review on Global metal accumulators' (Naila, 2019) como algumas das famílias principais em acumulação de metal.

S. americanus, da família *Cyperaceae*, e *P. vaginatum*, da família *Poaceae*, já foram analisadas em outros trabalhos e sua capacidade de acumular metais já foi relatada por Carranza-Álvarez (2008), Santos-Díaz and Barrón-Cruz (2011), Doni, S., et al (2015), Alfaro-Saldaña (2016) entre outros.

4.2.2. REE

O elemento de maior abundância nas plantas é o Ce ($0,46 \pm 0,08$ em SIR até $13,29 \pm 15,54$ mg/kg em ARA – Folhas e $4,01 \pm 1,55$ em SIR e $14,29 \pm 6,41$ em ARA mg/kg – Raízes) e o elemento de menor abundância é o Lu ($0,20 \pm 0,01$ em SIR - $0,42 \pm 0,13$ em ARA – Folhas e $0,22 \pm 0,01$ – $0,25 \pm 0,04$ mg/kg em URU- Raízes) (Tabelas S2, S3, S4), seguindo o padrão que foi encontrado no sedimento. Os valores médios das concentrações podem ser vistos nas Tabelas S2, S3 e S4 no material suplementar.

Assim como no sedimento, os REE apresentaram maiores concentrações nas folhas e raízes de ARA e URU (Figura 8).

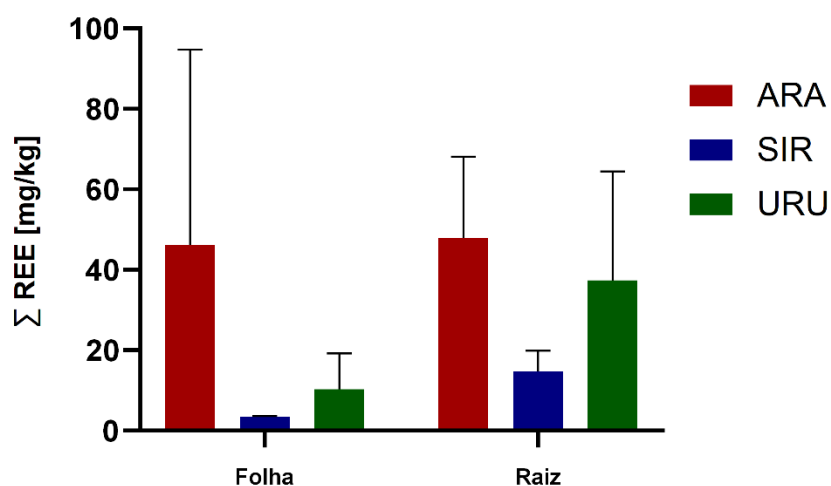


Figura 8- Média do somatório de REE em folhas e raízes.

A normalização pelo PASS também foi feita e a tendência de enriquecimento de MREE e HREE em relação aos LREE foi observada nas folhas de todos os ambientes e nas raízes de URU. Foi também observado um enriquecimento de MREE em relação aos LREE nas raízes de SIR e ARA. Porém, existe um enriquecimento dos LREE em relação aos HREE nas raízes de Araranguá e Siriú.

Tabela 8 – Razões normalizadas de La/Yb, La/Gd, Gd/Yb, para folhas (A) e raízes (B).

(A)

| Folhas | ARA | SIR | URU |
|---------------------|------------|------------|------------|
| (La/Yb) pass | 0,7 ± 0,1 | 0,1 ± 0,0 | 0,4 ± 0,2 |
| (La/Gd) pass | 0,5 ± 0,6 | 0,3 ± 0,0 | 0,4 ± 0,1 |
| (Gd/Yb) pass | 1,2 ± 0,2 | 0,5 ± 0,0 | 0,9 ± 0,4 |

(B)

| Raízes | ARA | SIR | URU |
|---------------------|------------|------------|------------|
| (La/Yb) pass | 1,3 ± 0,1 | 1,2 ± 0,0 | 0,8 ± 0,5 |
| (La/Gd) pass | 0,6 ± 0,0 | 0,6 ± 0,1 | 0,5 ± 0,1 |
| (Gd/Yb) pass | 1,7 ± 0,2 | 0,6 ± 0,1 | 1,5 ± 0,7 |

Em ARA e SIR isso pode ser explicado por que os HREE, com sua habilidade de formar complexos mais estáveis, podem não estar biodisponíveis para a planta. URU é o único ambiente onde existe enriquecimento de HREE nas raízes. Diferentes espécies respondem aos estímulos ambientais de forma diferente. Isso explicaria as variações entre ARA/URU e SIR, mas para as amostras de ARA e URU, que são da mesma espécie, as diferenças encontradas provavelmente são o resultado de outros fatores como as características do solo, pH, quantidade de matéria orgânica, granulometria, entre outros (Galhardi, 2020).

Galhardi (2020), fez um estudo da biodisponibilidade de metais e REE em solos contaminados pela mineração de carvão, e mostrou que as plantas conseguem acumular REE e que essa capacidade depende de fatores físico-químicos e

biológicos, e que no geral a concentração desses elementos nas plantas tem correlação com as concentrações no sedimento.

Quando comparamos a média das concentrações no sedimento, nas folhas e nas raízes (Tabelas S2, S3 e S4, e figura 9) de cada local estudado, é possível observar que existe uma variação na concentração de REE para cada ambiente.

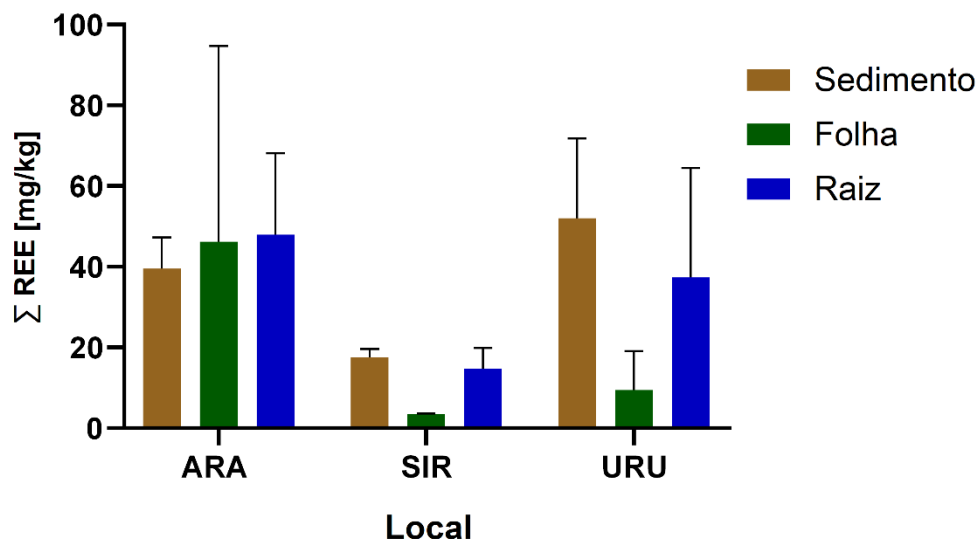


Figura 9- Média do somatório de REE de sedimento, folha e raiz.

Em ARA, a raiz tem uma quantidade maior do que no sedimento. Ao contrário, em SIR e URU, o sedimento tem maior concentração.

Dois cenários podem ser observados, um onde a concentração na folha pode ser maior do que na raiz que é maior que no sedimento. Isso pode mostrar que existe uma biodisponibilidade para a planta maior do que nos outros ambientes, e junto a isso uma capacidade maior da planta em translocar esses elementos para sua parte aérea, aumentando a concentração nas folhas, mostrando que a espécie apresenta um comportamento hiperacumulador, pois apresenta concentração maior na parte aérea das plantas. E outro onde a concentração no sedimento e na raiz seguem o mesmo padrão com maior concentração no sedimento do que na raiz e são consideravelmente maiores do que nas folhas. Mostrando que esses elementos estão no ambiente e estão biodisponíveis, mas que a planta não tem uma facilidade de translocá-los para suas partes aéreas.

Foi feita a análise de correlação de Pearson entre os elementos estudados (tabela S13). Não foi possível realizar o teste para as folhas de ARA e URU e para raízes de SIR, pois não apresentavam amostras suficientes para a tal.

O observado é que nas raízes em ARA (Tabela S13A) existe uma correlação positiva entre Al, Fe e Cu para com todos os REE exceto Tm e Lu; entre Ba e Eu, Tb, Ho, Tm, Yb e Lu; e entre Cd e Tm e Lu.

Em SIR (Tabela S13B), para as folhas: existe uma correlação positiva entre Al, Mn e Cu para todos os REE exceto Sm, Tb, Ho, Tm e Lu; do Pb, Fe e Cr com La, Ce, Pr, Nd e Gd e no caso de Ni, apenas Tm estava correlacionado.

Para URU (Tabela S13C) para as raízes, existe uma correlação positiva entre Al, Zn, Ba e Cu com todos os REE, de Fe, Mn e Cr com todos menos Tm e Lu. E também entre Pb e La, Ce, Pr, Nd e Co e La e Ce.

Assim como no sedimento, variações nas correlações dos metais com os diferentes REE podem mostrar que os LREE, MREE e HREE podem ter fontes diferentes em cada ambiente e que elementos de diferentes fontes e com diferentes características são acumulados pela planta de diferentes formas.

4.2.3. Taxas de Translocação e Habilidade de Fitorremediação

Os fatores de translocação e bioacumulação são índices usados para avaliar a eficiência do processo de fitoextração. O fator de translocação e de bioconcentração foram calculados com as equações abaixo:

Fator de Translocação (TF) = C_{mf}/C_{ms}

Fator de bioconcentração (BCF) = C_{ml}/C_{ms}

Onde C_{mf} é a concentração de metal nas folhas, C_{ms} é a concentração de metal no sedimento e C_{ml} é a concentração do metal nas folhas + raiz.

Segundo Fitz e Wenzel (2002) plantas com $TF > 1$ e especialmente, $BCF > 1$ são capazes de biorremediação.

Tabela 9- Fator de translocação (TF) e Fator de bioacumulação (BCF) para metais.

| TF | Al | Zn | Cd | Pb | Co | Ni | Ba | Fe | Mn | Cr | Cu |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| ARA | 5,15 | 1,28 | 1,48 | 0,66 | 0,57 | 1,28 | 1,83 | 1,40 | 5,90 | 1,03 | 0,65 |
| SIR | 0,03 | 0,47 | 1,89 | 0,21 | 0,19 | 0,46 | | 0,16 | 0,98 | 0,25 | 0,46 |
| URU | 3,11 | 0,98 | | 1,69 | 1,50 | | 2,56 | 1,41 | 1,50 | 1,30 | 0,51 |

| BCF | Al | Zn | Cd | Pb | Co | Ni | Ba | Fe | Mn | Cr | Cu |
|------------|------|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| ARA | 1,80 | | 1,02 | 8,26 | 7,48 | 1,68 | 0,75 | 13,4 | 2,66 | 8,21 | 5,80 |
| SIR | 1,88 | | 1,14 | 6,00 | 6,26 | 2,39 | 0,88 | 3,16 | 2,32 | 4,81 | 7,08 |
| URU | 0,76 | | | 6,69 | 6,77 | | 2,10 | 3,00 | 3,78 | 4,28 | 0,63 |

ARA e URU apresentaram, no geral, TF e BCF > 1 para a maior parte dos elementos. Isso mostra que as plantas da espécie *S.Americanus* em ARA e URU, não só acumulam esses compostos, como tem a capacidade de translocar eles para sua parte aérea.

SIR apresentou TF < 1 para todos os elementos, menos Cd, e BCF > 1 para todos, exceto Ba. Isso mostra que as plantas da espécie *P. vaginatum* também tem a capacidade de acumular esses elementos, mas não apresenta a mesma facilidade para translocá-los para suas partes aéreas.

É importante lembrar que alguns fatores, como pH, biodisponibilidade do elemento, e características do ambiente podem controlar a capacidade da planta de absorver os metais.

Tabela 10- Fator de translocação (TF) (A) e Fator de bioacumulação (BCF) (B) para REE.

(A)

| TF | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| ARA | 1,4 | 2,6 | 2,7 | 2,6 | 2,7 | 2,6 | 2,2 | 2,5 | 2,0 | 2,4 | 2,0 | 2,2 | 1,7 | 2,3 | 1,6 |
| SIR | 1,0 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,2 | 0,6 | 0,3 | 0,7 | 0,4 | 0,7 | 0,5 | 0,8 | 0,5 | 0,8 |
| URU | 1,3 | 2,1 | 2,3 | 1,9 | 2,4 | 1,7 | 1,1 | 1,7 | 1,0 | 1,3 | 1,0 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 |

(B)

| BCF | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| ARA | 0,9 | 5,5 | 5,8 | 4,8 | 5,5 | 4,9 | 2,8 | 4,9 | 2,1 | 3,7 | 2,0 | 2,7 | 1,3 | 2,4 | 1,3 |
| SIR | 1,3 | 0,9 | 1,1 | 1,0 | 1,0 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,0 | 1,1 | 1,0 | 1,1 | 0,9 | 1,1 |
| URU | 1,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,9 | 0,8 | 0,8 | 0,9 | 0,8 | 0,9 | 0,8 | 1,0 | 0,8 | 0,9 |

Para os REE, ARA e URU apresentaram $TF > 1$ para todos os elementos. ARA apresentou $BCF > 1$ para todos os REE e URU apresentou $BCF < 1$ para todos os elementos, exceto Tm e Y. Isso mostra que mesmo sendo a mesma espécie, a capacidade de absorver esses elementos varia significativamente com o ambiente.

SIR apresentou $TF < 1$ e $BCF > 1$ (com exceção do La e do Tm), logo a *P. vaginatum* em SIR apresentou capacidade de acumular esses compostos, mas não de translocar eles.

Os dados mostram que ambas as espécies podem ser usadas para fitoremediação de diferentes elementos, dependendo das condições do ambiente. Isso pode ser uma vantagem, pois ajuda a diminuir as concentrações desses compostos no ambiente. No seu trabalho Santos (2023) mostrou que existem indícios de que acontece a biodiluição dos REE ao longo da cadeia alimentar, mas outros metais, como Cr, Pb, Zn, mostram um comportamento de bioacumulação e o processo de fitorremediação pode ser uma forma de inserir esses elementos na cadeia alimentar, gerando um novo problema.

5. Conclusão

Urussanga é a área com maior concentração de contaminantes. Mas, com base no índice de geoacumulação, é possível observar que as três áreas amostradas apresentam, incluindo Siriú que era considerada área controle, apresentam algum nível de contaminação. Ademais, todas as áreas estudadas apresentaram concentrações acima do aceitável pelo órgão regulador (ARA: Co, Fe, Ni e Pb; SIR: Cd, Co e Pb; URU: Co, Fe e Pb). Todos os ambientes apresentaram altos níveis de contaminação por Pb, indicando a existência de um aporte antrópico considerável desse elemento. As correlações de Pearson,

entre metais e REE, variaram de maneira diferente em cada ambiente, indicando que pode existir mais de uma fonte desses elementos.

Os valores encontrados para as concentrações de REE seguem a abundância da crosta terrestre, porém com a normalização podemos observar um enriquecimento de MREE e HREE em relação aos LREE para todas as áreas estudadas, isso é característico de fontes pela mineração de carvão. Esse enriquecimento é bem acentuado em SIR, porém não existe uma boa correlação dos REE entre si, indicando que eles podem ter fontes diferentes nesse ambiente. Ou seja, apesar de considerada uma área controle sem influência da mineração de carvão, Siriú apresenta um enriquecimento característico de ambientes com essa influência, o que mostra que esse ambiente pode sim ter fontes de REE advindos da mineração de carvão.

Todas as folhas e raízes coletadas apresentam variadas concentrações dos elementos estudados, inclusive os não essenciais e potencialmente tóxicos. Além de apresentarem comportamento hiperacumulador para alguns desses elementos (Al, Zn, Co, Fe e Mn), com variações entre os ambientes nesse comportamento, inclusive para a mesma espécie, o que pode indicar que outros fatores ambientais controlam a biodisponibilidade.

Para os REE foi observado um enriquecimento de HREE nas folhas e raízes de URU e de LREE nas raízes de ARA e SIR. Era esperado que ARA e URU apresentassem um comportamento similar, pois as amostras são da mesma espécie e tem fontes de contaminação similares. Entretanto, este resultado não foi observado, indicando que outros fatores ambientais, como características do solo, pH e granulometria, entre outros, podem controlar a biodisponibilidade de diferentes elementos. Também foi vista uma variação entre a correlação dos metais e dos REE, sendo também mais uma indicação de que podem existir fontes diferentes.

O Fator de Translocação e o Fator de Bioconcentração mostram que nos três ambientes estudados, as duas espécies podem ser usadas para fito remediação de diferentes elementos. Em ARA a *S. americanus* acumula e tem capacidade de translocar metais e REE, em SIR a *P. vaginatum* acumula metais mas eles não são translocados eficientemente para parte aérea das

plantas. Em URU, a *S. americanus* acumula e transloca metais e os REE são facilmente translocados pra as folhas, mas não tem capacidade de concentrar muito nas raízes.

Os resultados indicam impacto característicos da mineração como o elevado teor de Fe, Al e REE em ARA e URU e impactos dos outros metais estudados, que podem ter fontes diferentes além da mineração de carvão. A área mais impactada foi Urussanga, seguido de Araranguá e Siriú.

Siriú, área inicialmente considerada como controle, apresentou níveis de contaminação para Cd, Pb, Co, Ba, Mn e Cu, além de enriquecimento de REE característico de áreas com influência de DAM.

Existem ainda várias questões que precisam ser respondidas, por exemplo, a respeito das fontes de metais e HREE em SIR e quanto das concentrações de metais encontradas em ARA E URU tem como fonte o impacto da mineração de carvão. Essas novas questões só podem ser respondidas com novos trabalhos nessa região.

6. Referências

1. Schlickmann, M. B., Dreyer, J. B., Spiazzi, F. R., Vieira, F. S., Nascimento, B., Nicoleite, E. R., ... & Aguiar, J. T. D. (2018). Impact assessment from coal mining area in southern Brazil. *Journal of Agricultural Science*, 10(8), 426.
3. Tavares, L. A. (2023). MATRIZ ELÉTRICA BRASILEIRA E AS TENDÊNCIAS FUTURAS. *RECIMA21-Revista Científica Multidisciplinar-ISSN 2675-6218*, 4(5), e453135-e453135.
4. Vinhaes, P. (18/01/2002) Mineradoras de SC vão Recuperar Áreas Degradadas. *Gazeta Mercantil*. Rio de Janeiro.
5. SINDICATO DA INDÚSTRIA DE EXTRAÇÃO DE CARVÃO DO ESTADO DE SANTA CATARINA – SIECESC. Carvão Mineral - Dados Estatísticos - Ano 2021. 2022. Disponível em: https://www.siecesc.com.br/pdf/dados_estatisticos_ano_2020.pdf. Acesso em abril, 2022.
6. Guimarães, M. D. A., Santana, T. A., Silva, E. V., Zenzen, I. L., & Loureiro, M. E. (2008). Toxicidade e tolerância ao cádmio em plantas. *Revista Trópica-Ciências Agrárias e Biológicas*, 2, 58-68.
7. de Souza, E. P., da Silva, I. D. F., & Ferreira, L. E. (2011). Mecanismos de tolerância a estresses por metais pesados em plantas. *Current Agricultural Science and Technology*, 17(2).
8. Cosmo, B. M. N., Galeriani, T. M., Novakoski, F. P., & Ricini, B. M. (2020). Carvão mineral. *Revista Agronomia Brasileira*, 4, 1-10.
9. GRIFFITH, J. J. Recuperação conservacionista da superfície de áreas mineradas: uma revisão de literatura. Viçosa: Sociedade de Investigações Florestais, UFV, 1980. 106p.
10. Lopes, R. P., SANTO, E. L., & Galatto, S. L. (2009). Mineração de carvão em Santa Catarina: geologia, geoquímica e impactos ambientais. *Mineração de carvão, meio ambiente e desenvolvimento sustentável no sul de Santa Catarina: uma abordagem interdisciplinar*. Curitiba: Juruá, 51-70.
11. Campos, M. L., de Almeida, J. A., da Silveira, C. B., Gatiboni, L. C., Albuquerque, J. A., Mafra, Á. L., ... & Santos, J. C. P. (2010). Impactos no solo provocados pela mineração e depósito de rejeitos de carvão mineral. *Revista de Ciências Agroveterinárias*, 9(2), 198-205.
12. LIBOMBO, SE (2023). Extração mineral e seus impactos socioambientais em Moçambique.

13. Virtuoso, J. C., MENEZES, C., & Assunção, V. K. (2020). As dinâmicas de poder na apropriação dos recursos hídricos: estudo de caso da bacia hidrográfica do rio Urussanga, SC. *Gaia Scientia*, 14(4).
14. Castilhos, Z. C., Egler, S. G., Ramos, A. S., Cesar, R. G., Silva, L. C. C. P., & Alexandre, N. Z. (2007). AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS ASSOCIADOS À DRENAGEM DE MINAS EM TRÊS BACIAS HIDROGRÁFICAS DA REGIÃO CARBONÍFERA SUL CATARINENSE. *simpósio Experiências em gestão dos recursos hídricos por bacia hidrográfica. Rio de Janeiro, Brazil: CETEM/MCTI*.
15. NASCIMENTO, F. M. F., MENDONÇA, R. M. G., MACEDO, M. I. F., & SOARES, P. S. (2002). Impactos ambientais nos recursos hídricos da exploração de carvão em Santa Catarina.
16. Dias, C. L., Oliveira, M. L., Hower, J. C., Taffarel, S. R., Kautzmann, R. M., & Silva, L. F. (2014). Nanominerals and ultrafine particles from coal fires from Santa Catarina, South Brazil. *International Journal of Coal Geology*, 122, 50-60.
17. Hower, JC, Ruppert, LF e Eble, CF (1999). Anomalias de lantanídeos, ítrio e zircônio na camada de carvão Fire Clay, leste de Kentucky. *Jornal Internacional de Geologia do Carvão* , 39 (1-3), 141-153.
18. Moosavi, S. G., & Seghatoleslami, M. J. (2013). Phytoremediation: a review. *Advance in Agriculture and Biology*, 1(1), 5-11.
19. Naila, A., Meerdink, G., Jayasena, V., Sulaiman, A. Z., Ajit, A. B., & Berta, G. (2019). A review on global metal accumulators—Mechanism, enhancement, commercial application, and research trend. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 26449-26471.
20. Galhardi, J. A., Leles, B. P., de Mello, J. W., & Wilkinson, K. J. (2020). Bioavailability of trace metals and rare earth elements (REE) from the tropical soils of a coal mining area. *Science of the Total Environment*, 717, 134484.
21. Xia, S., Song, Z., Zhao, X., & Li, J. (2023). Review of the recent advances in the prevention, treatment, and resource recovery of acid mine wastewater discharged in coal mines. *Journal of Water Process Engineering*, 52, 103555.
22. Turra, C. (2010). *Impacto dos elementos terras raras no agroecossistema citrícola* (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).
23. Tao, Y., Shen, L., Feng, C., Yang, R., Qu, J., Ju, H., & Zhang, Y. (2022). Distribution of rare earth elements (REEs) and their roles in plant growth: A review. *Environmental Pollution*, 298, 118540.

24. Zhao, F., Cong, Z., Sun, H., & Ren, D. (2007). The geochemistry of rare earth elements (REE) in acid mine drainage from the Sitai coal mine, Shanxi Province, North China. *International Journal of Coal Geology*, 70(1-3), 184-192.
25. Dai, S., Xie, P., Ward, C. R., Yan, X., Guo, W., French, D., & Graham, I. T. (2017). Anomalies of rare metals in Lopingian super-high-organic-sulfur coals from the Yishan Coalfield, Guangxi, China. *Ore Geology Reviews*, 88, 235-250.
26. Li, X., Qiao, W., Chen, D., Wu, P., Xie, Y., & Chen, X. (2023). Anomalous concentrations of rare earth elements in acid mine drainage and implications for rare earth resources from late Permian coal seams in northern Guizhou. *Science of The Total Environment*, 879, 163051.
27. Li, X., Zhang, R., Li, Q., Wu, P., & Ye, H. (2021). Rare earth elements and yttrium (REY) in coal mine drainage from Southwest China: Geochemical distribution and resource evaluation. *Science of The Total Environment*, 782, 146904.
28. Santos, A. C., Souza, L. A., Araujo, T. G., de Rezende, C. E., & Hatje, V. (2023). Fate and trophic transfer of rare earth elements in a tropical estuarine food web. *Environmental Science & Technology*, 57(6), 2404-2414.
29. de Arruda Furtado, S. M., Scheibe, L. F., & Lopes, L. J. (2000). RIZICULTURA E POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO D'UNA, SC. *Geografia*, 5-21
30. Hatje, V., Bicego, M. C., Carvalho, G. C. D., & Andrade, J. B. (2009). Contaminação química. *Baía de Todos os Santos. Aspectos oceanográficos. Salvador, Edufba*, 245-297.
31. NOAA Screening Quick Reference Tables Personal Author(s) : Buchman, Michael F.
32. Liu, P., Yang, L., Wang, Q., Wan, B., Ma, Q., Chen, H., & Tang, Y. (2020). Speciation transformation of rare earth elements (REEs) during heating and implications for REE behaviors during coal combustion. *International Journal of Coal Geology*, 219, 103371.
33. Romano Neto, R., Garavaglia, L., Vicente, R., Barbosa, V. C., & Krebs, A. S. J. (2017). Monitoramento de indicadores ambientais na bacia carbonífera de Santa Catarina. In *CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL* (Vol. 5).
34. Seredin, V. V., & Dai, S. (2012). Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium. *International Journal of Coal Geology*, 94, 67-93.
35. Seredin, V. V., Dai, S., Sun, Y., & Chekryzhov, I. Y. (2013). Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and energy-efficient technologies. *Applied Geochemistry*, 31, 1-11.

36. Hower, J. C., Ruppert, L. F., & Eble, C. F. (1999). Lanthanide, yttrium, and zirconium anomalies in the Fire Clay coal bed, Eastern Kentucky. *International Journal of Coal Geology*, 39(1-3), 141-153.
37. AMARAL, J. E. D., & KREBS, A. S. J. (2010). Drenagem ácida da mineração de carvão e sua interrelação com metais pesados e recarga de aquíferos na bacia carbonífera do estado de Santa Catarina.
38. Silvestrini, T. A. M. (2020). Drenagens ácidas da mineração de carvão e sua influência no comportamento do ph estuarino do Rio Araranguá.
39. Åström M, Corin N (2003) Distribution of rare earth elements in anionic, cationic and particulate fractions in boreal humus-rich streams affected by acid sulphate soils. *Water Res* 37:273–280
40. Noack CW, Dzombak DA, Karamalidis AK (2014) Rare earth element distributions and trends in natural waters with a focus on groundwater. *Environ Sci Technol* 48:4317–4326
41. Blengini, G. A., Blagoeva, D., Dewulf, J., Torres de Matos, C., Nita, V., Vidal-Legaz, B., ... & Ciupagea, C. (2017). Assessment of the methodology for establishing the EU list of critical raw materials: Background report. *JRC Technical Reports*.
42. Stewart, B. W., Capo, R. C., Hedin, B. C., & Hedin, R. S. (2017). Rare earth element resources in coal mine drainage and treatment precipitates in the Appalachian Basin, USA. *International Journal of Coal Geology*, 169, 28-39.
43. Viola, V. O., Estevam, S. T., Aquino, T., Biléssimo, L., Bonetti, B., & Zanuz, M. (2021). DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM CINZAS DE CARVÃO E DRENAGEM ÁCIDA DE MINA.
44. Santos, B. (2022). INVESTIGAÇÃO DA PRESENÇA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM CINZAS DE CARVÃO A PARTIR DE BENEFICIAMENTOS FÍSICOS. *Mineração, cinzas de carvão, terras raras*.
45. Olías M, Cerón J, Fernández I, De la Rosa J (2005) Distribution of rare earth elements in an alluvial aquifer affected by acid mine drainage: the Guadiamar aquifer (SW Spain). *Environ Pollut* 135:53–64
46. Pérez-López R, Delgado J, Nieto JM, Márquez-García B (2010) Rare earth element geochemistry of sulphide weathering in the São Domingos mine area (Iberian Pyrite Belt): a proxy for fluid–rock interaction and ancient mining pollution. *Chem Geol* 276:29–40
47. Sahoo P, Tripathy S, Equeenuddin SM, Panigrahi M (2012) Geochemical characteristics of coal mine discharge vis-à-vis behavior of rare earth elements at Jaintia Hills coalfield, northeastern India. *J Geochem Explor* 112:235–243

48. Grawunder A, Merten D, Büchel G (2014) Origin of middle rare earth element enrichment in acid mine drainage-impacted areas. *Environ Sci Pollut Res* 21:6812–6823
49. Migaszewski Z, Gałuszka A, Migaszewski A (2014) The study of rare earth elements in farmer's well waters of the Podwiśniówka acid mine drainage area (south-central Poland). *Environ Monit Assess* 186:1609–1622. doi:10.1007/s10661-013-3478-7
50. Zhuang, M., Wang, L., Wu, G., Wang, K., Jiang, X., Liu, T., ... & Chu, Z. (2017). Health risk assessment of rare earth elements in cereals from mining area in Shandong, China. *Scientific Reports*, 7(1), 9772.
51. Rowell, J. A., Fillion, M. A., Smith, S., & Wilkinson, K. J. (2018). Determination of the speciation and bioavailability of samarium to *Chlamydomonas reinhardtii* in the presence of natural organic matter. *Environmental toxicology and chemistry*, 37(6), 1623-1631.
52. Guo, F., Wang, Y., Sun, J., & Chen, H. (1996). REE bound proteins in natural plant fern *Dicranopteris dichitoma* by MAA. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 209(1), 91-99.
53. d'Aquino, L., De Pinto, M. C., Nardi, L., Morgana, M., & Tommasi, F. (2009). Effect of some light rare earth elements on seed germination, seedling growth and antioxidant metabolism in *Triticum durum*. *Chemosphere*, 75(7), 900-905.
54. Maksimovic, I., Kastori, R., Putnik-Delic, M., & Borišev, M. (2014). Effect of yttrium on photosynthesis and water relations in young maize plants. *Journal of Rare Earths*, 32(4), 372-378.
55. de Oliveira, C., Ramos, S. J., Siqueira, J. O., Faquin, V., de Castro, E. M., Amaral, D. C., ... & Guilherme, L. R. (2015). Bioaccumulation and effects of lanthanum on growth and mitotic index in soybean plants. *Ecotoxicology and environmental safety*, 122, 136-144.7
56. Ramos, S. J., Dinali, G. S., Oliveira, C., Martins, G. C., Moreira, C. G., Siqueira, J. O., & Guilherme, L. R. (2016). Rare earth elements in the soil environment. *Current Pollution Reports*, 2, 28-50.
57. Garbisu, C., & Alkorta, I. (2001). Phytoextraction: a cost-effective plant based technology for the removal of metals from the environment.
58. Liang, H. M., Lin, T. H., Chiou, J. M., & Yeh, K. C. (2009). Model evaluation of the phytoextraction potential of heavy metal hyperaccumulators and non-hyperaccumulators. *Environmental Pollution*, 157(6), 1945-1952.
59. Baker, J. V., & Van Bavel, C. H. M. (1987). Measurement of mass flow of water in the stems of herbaceous plants.

60. SILVA, Camilla Reis Augusto da et al. Efeitos da drenagem ácida de mina de carvão (DAM) sobre a morfoanatomia, ultraestrutura e ecofisiologia de *Eleocharis laeviglumis* (Cyperaceae). 2015.
61. ZOCCHÉ, Jairo José; FREITAS, Micheli; QUADROS, Karin Esemann de. Concentração de Zn e Mn nos efluentes do beneficiamento de carvão mineral e em *Typha domingensis* PERS (TYPHACEAE). **Revista Árvore**, v. 34, p. 177-188, 2010.
62. VARDANYAN, Lilit G.; INGOLE, Baban S. Studies on heavy metal accumulation in aquatic macrophytes from Sevan (Armenia) and Carambolim (India) lake systems. *Environment international*, v. 32, n. 2, p. 208-218, 2006.
63. COSTA, S.; ZOCCHÉ, J. J. Metais pesados (Zn e Pb) em áreas degradadas pela mineração de carvão a céu aberto no município de Treviso (SC). In: Brasil. In: SIMPÓSIO NACIONAL E CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS. 2005.
- 64.
65. XIE, Lifeng et al. Mining and restoration monitoring of rare earth element (REE) exploitation by new remote sensing indicators in southern Jiangxi, China. *Remote Sensing*, v. 12, n. 21, p. 3558, 2020. Seredin, V.V.; Dai, S. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium. *Int. J. Coal Geol.* 2012, 94, 67–93.
66. Honaker, R.Q.; Groppo, J.; Yoon, R.-H.; Luttrell, G.H.; Noble, A.; Herbst, J. Process evaluation and flowsheet development for the recovery of rare earth elements from coal and associated byproducts. *Miner. Metall. Process.* 2017
67. Dai, S.; Yan, X.; Ward, C.R.; Hower, J.C.; Zhao, L.; Wang, X.; Zhao, L.; Ren, D.; Finkelman, R.B. Valuable elements in Chinese coals: A review. *Int. Geol. Rev.* 2018
68. Zhang, W.; Honaker, R.Q. Rare earth elements recovery using staged precipitation from a leachate generated from coarse coal refuse. *Int. J. Coal Geol.* 2018

69. Vass, C.R.; Noble, A.; Ziemkiewicz, P.F. The occurrence and concentration of rare earth elements in acid mine drainage and treatment by-products: Part 1—Initial survey of the Northern Appalachian Coal Basin. *Min. Metall. Explor.* 2019
70. Sarswat, P.K.; Leake, M.; Allen, L.; Free, M.L.; Hu, X.; Kim, D.; Noble, A.; Luttrell, G.H. Efficient recovery of rare earth elements from coal based resources: A bioleaching approach. *Mater. Today Chem.* 2020
71. KLEIN, Alecsandro Schardosim et al. Regeneração natural em área degradada pela mineração de carvão em Santa Catarina, Brasil. *Rem: Revista Escola de Minas*, v. 62, p. 297-304, 2009.
72. SENA, Ingrid CM et al. Environmental settings of seagrass meadows control rare earth element distribution and transfer from soil to plant compartments. *Science of the Total Environment*, v. 843, p. 157095, 2022.
73. de Freitas, T. O., Pedreira, R. M., & Hatje, V. (2021). Distribution and fractionation of rare earth elements in sediments and mangrove soil profiles across an estuarine gradient. *Chemosphere*, 264, 128431.
74. FRANZEN, M. (2022). Atlas geoquímico da mesorregião sul de Santa Catarina.
75. de Arruda Furtado, S. M., Scheibe, L. F., & Lopes, L. J. (2000). RIZICULTURA E POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO D'UNA, SC. *Geografia*, 5-21.
76. Muller, G. (1969) Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geol. J.*, 2, 108–118.
77. Iordanidis, A., Buckman, J., Triantafyllou, A. G., & Asvesta, A. (2008). Fly ash–airborne particles from Ptolemais–Kozani area, northern Greece, as determined by ESEM-EDX. *International Journal of Coal Geology*, 73(1), 63-73.
78. Bhanarkar, A. D., Gavane, A. G., Tajne, D. S., Tamhane, S. M., & Nema, P. (2008). Composition and size distribution of particules emissions from a coal-fired power plant in India. *Fuel*, 87(10-11), 2095-2101.
79. McLennan, S. M., & Ross Taylor, S. (2011). Geology, Geochemistry and Natural Abundances. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*.

80. Fiket, Ž., Medunić, G., Turk, M. F., & Kniewald, G. (2018). Rare earth elements in superhigh-organic-sulfur Raša coal ash (Croatia). *International journal of coal geology*, 194, 1-10.
81. Sreenivas, T., Serajuddin, M., Moudgil, R., & Anand Rao, K. (2021). Developments in characterization and mineral processing of coal Fly ash for recovery of rare earth elements. In *Clean Coal Technologies: Beneficiation, Utilization, Transport Phenomena and Prospective* (pp. 431-471). Cham: Springer International Publishing.
82. de Assis Esteves, F. (1998). *Fundamentos de limnologia*. Interciência.
83. Vulcano, I. R. C., Silveira, J. N., & Alvarez-Leite, E. M. (2008). Teores de chumbo e cádmio em chás comercializados na região metropolitana de Belo Horizonte. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 44, 425-431.
84. Naila, A., Meerdink, G., Jayasena, V., Sulaiman, A. Z., Ajit, A. B., & Berta, G. (2019). A review on global metal accumulators—Mechanism, enhancement, commercial application, and research trend. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 26449-26471.
85. Angulo-Bejarano, P. I., Puente-Rivera, J., & Cruz-Ortega, R. (2021). Metal and metalloid toxicity in plants: An overview on molecular aspects. *Plants*, 10(4), 635.
86. Yadav, B., Jogawat, A., Lal, S. K., Lakra, N., Mehta, S., Shabek, N., & Narayan, O. P. (2021). Plant mineral transport systems and the potential for crop improvement. *Planta*, 253, 1-30.
87. Clemens, S., & Ma, J. F. (2016). Toxic heavy metal and metalloid accumulation in crop plants and foods. *Annual review of plant biology*, 67, 489-512.
88. Guimarães, M. D. A., Santana, T. A., Silva, E. V., Zenzen, I. L., & Loureiro, M. E. (2008). Toxicidade e tolerância ao cádmio em plantas. *Revista Trópica-Ciências Agrárias e Biológicas*, 2, 58-68.
89. de Souza, E. P., da Silva, I. D. F., & Ferreira, L. E. (2011). Mecanismos de tolerância a estresses por metais pesados em plantas. *Current Agricultural Science and Technology*, 17(2).
90. Schat, H., & Kalff, M. M. (1992). Are phytochelatins involved in differential metal tolerance or do they merely reflect metal-imposed strain?. *Plant Physiology*, 99(4), 1475.
91. Krämer, U. (2010). Metal hyperaccumulation in plants. *Annual review of plant biology*, 61, 517-534.
92. Moosavi, S. G., & Seghatoleslami, M. J. (2013). Phytoremediation: a review. *Advance in Agriculture and Biology*, 1(1), 5-11.

93. Carranza-Álvarez, C., Alonso-Castro, A. J., Alfaro-De La Torre, M. C., & García-De La Cruz, R. F. (2008). Accumulation and distribution of heavy metals in *Scirpus americanus* and *Typha latifolia* from an artificial lagoon in San Luis Potosí, México. *Water, air, and soil pollution*, 188, 297-309.
94. Santos-Díaz, M. D. S., & Barrón-Cruz, M. D. C. (2011). Lead, Chromium and Manganese Removal by in Vitro Root Cultures of Two Aquatic Macrophytes Species: *Typha Latifolia* L. and *Scirpus Americanus* Pers. *International journal of phytoremediation*, 13(6), 538-551.
95. Doni, S., Macci, C., Peruzzi, E., Iannelli, R., & Masciandaro, G. (2015). Heavy metal distribution in a sediment phytoremediation system at pilot scale. *Ecological Engineering*, 81, 146-157.
96. Alfaro-Saldaña, E. F., Pérez-Molphe-Balch, E., & Santos-Díaz, M. D. S. (2016). Generation of transformed roots of *Scirpus americanus* Pers. and study of their potential to remove Pb²⁺ and Cr³⁺. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture (PCTOC)*, 127, 15-24.



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA

Josepha Manuela Leão

Material Suplementar

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| BCR 667 | 102 | 108 | 90 | 107 | 95 | 101 | 98 | 101 | 107 | 107 | 108 | 106 | 94 | 106 | 110 |
| R | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % |
| SD | 0,03 | 0,04 | 0,00 | 0,07 | 0,05 | 0,06 | 0,06 | 0,08 | 0,15 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,05 | 0,07 | 0,08 |

(B)

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| N=3 | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| BCR 670 | 102% | 103% | 95% | 104% | 103% | 103% | 106% | 100% | 109% | 103% | 97% | 107% | 109% | 96% | 110% |
| SD | 0,11 | 0,06 | 0,04 | 0,06 | 0,05 | 0,19 | 0,05 | 0,07 | 0,05 | 0,07 | 0,03 | 0,06 | 0,20 | 0,05 | 0,01 |

(C)

| | | | | | | | |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| N = 3 | Co | Fe | Mn | Cr | Al | Cu | Ni |
| BCR MESS-3 | 92% | 105% | 95% | 89% | 109% | 101% | 104% |
| SD | 0,07 | 0,47 | 0,04 | 0,02 | 0,02 | 0,06 | 0,19 |

Tabela S2. Concentração (mg/kg) média REE, Σ REE Σ REEY e razão LREE, HREE no sedimento, folhas e raízes, em Araranguá.

| | Sedimento | Folha | Raiz |
|-----------|------------------|---------------|--------------|
| Y | 0,05 ± 0,00 | 0,05 ± 0,02 | 0,02 ± 0,00 |
| La | 8,10 ± 3,18 | 9,81 ± 11,66 | 10,49 ± 4,55 |
| Ce | 9,70 ± 3,49 | 13,29 ± 15,54 | 14,29 ± 6,41 |

| | | | |
|------------------|---------------|---------------|---------------|
| Pr | 2,16 ± 0,69 | 2,59 ± 2,74 | 2,72 ± 1,09 |
| Nd | 7,63 ± 2,73 | 9,67 ± 11,27 | 10,50 ± 4,54 |
| Sm | 1,80 ± 0,61 | 2,20 ± 2,29 | 2,34 ± 0,98 |
| Eu | 0,64 ± 0,13 | 0,65 ± 0,34 | 0,58 ± 0,20 |
| Gd | 1,85 ± 0,64 | 2,34 ± 2,34 | 2,41 ± 0,97 |
| Tb | 0,58 ± 0,09 | 0,59 ± 0,12 | 0,45 ± 0,12 |
| Dy | 1,55 ± 0,47 | 1,72 ± 1,38 | 1,67 ± 0,61 |
| Ho | 0,61 ± 0,08 | 0,60 ± 0,08 | 0,44 ± 0,11 |
| Er | 1,04 ± 0,23 | 1,06 ± 0,54 | 0,90 ± 0,28 |
| Tm | 0,49 ± 0,03 | 0,45 ± 0,12 | 0,27 ± 0,04 |
| Yb | 0,85 ± 0,18 | 0,80 ± 0,40 | 0,67 ± 0,21 |
| Lu | 0,46 ± 0,03 | 0,42 ± 0,13 | 0,24 ± 0,03 |
| LREE | 27,59 ± 9,63 | 35,36 ± 41,22 | 38,01 ± 16,57 |
| MREE | 7,03 ± 2,02 | 8,11 ± 6,55 | 7,898 ± 2,98 |
| HREE | 2,85 ± 0,46 | 2,74 ± 0,69 | 2,08 ± 0,55 |
| ΣREE | 37,47 ± 12,02 | 46,21 ± 48,46 | 47,99 ± 20,09 |
| ΣREE+Y | 37,52 ± 12,02 | 46,26 ± 48,44 | 48,01 ± 20,10 |
| LREE/HREE | 9,45 ± 2,06 | 11,38 ± 12,19 | 17,73 ± 2,97 |

Tabela S3. Concentração (mg/kg) média REE, ΣREE ΣREEY e razão LREE, HREE no sedimento, folhas e raízes, em Siriú.

| | Sedimento | Folha | Raiz |
|-----------|------------------|--------------|-------------|
| Y | 0,05 ± 0,00 | 0,03 ± 0,00 | 0,03 ± 0,00 |
| La | 3,75 ± 0,56 | 0,38 ± 0,05 | 3,17 ± 1,43 |

| | | | |
|------------------|--------------|-------------|--------------|
| Ce | 4,23 ± 0,70 | 0,46 ± 0,08 | 4,01 ± 1,55 |
| Pr | 1,03 ± 0,14 | 0,18 ± 0,02 | 0,86 ± 0,31 |
| Nd | 3,15 ± 0,52 | 0,31 ± 0,06 | 2,80 ± 1,07 |
| Sm | 0,78 ± 0,10 | 0,17 ± 0,00 | 0,68 ± 0,19 |
| Eu | 0,37 ± 0,02 | 0,15 ± 0,01 | 0,23 ± 0,02 |
| Gd | 0,82 ± 0,09 | 0,19 ± 0,01 | 0,68 ± 0,16 |
| Tb | 0,43 ± 0,02 | 0,20 ± 0,01 | 0,25 ± 0,02 |
| Dy | 0,83 ± 0,07 | 0,25 ± 0,02 | 0,58 ± 0,13 |
| Ho | 0,47 ± 0,02 | 0,21 ± 0,01 | 0,27 ± 0,03 |
| Er | 0,69 ± 0,04 | 0,25 ± 0,01 | 0,43 ± 0,09 |
| Tm | 0,43 ± 0,02 | 0,22 ± 0,01 | 0,24 ± 0,02 |
| Yb | 0,60 ± 0,04 | 0,20 ± 0,01 | 0,35 ± 0,09 |
| Lu | 0,41 ± 0,02 | 0,20 ± 0,01 | 0,22 ± 0,01 |
| LREE | 12,16 ± 1,93 | 1,37 ± 0,17 | 10,84 ± 4,36 |
| MREE | 3,69 ± 0,29 | 1,18 ± 0,04 | 2,70 ± 0,55 |
| HREE | 2,14 ± 0,11 | 0,88 ± 0,03 | 1,24 ± 0,21 |
| ΣREE | 17,99 ± 2,27 | 3,43 ± 0,24 | 14,78 ± 5,12 |
| ΣREE+Y | 18,03 ± 2,28 | 3,46 ± 0,24 | 14,81 ± 5,12 |
| LREE/HREE | 5,66 ± 0,77 | 1,56 ± 0,15 | 8,55 ± 2,10 |

Tabela S4. Concentração (mg/kg) média REE, ΣREE ΣREEY e razão LREE, HREE no sedimento, folhas e raízes, em Urussanga.

| | Sedimento | Folha | Raiz |
|--|------------------|--------------|-------------|
|--|------------------|--------------|-------------|

| | | | |
|------------------|---------------|--------------|---------------|
| Y | 0,05 ± 0,00 | 0,05 ± 0,00 | 0,04 ± 0,01 |
| La | 7,91 ± 2,96 | 1,76 ± 1,79 | 7,63 ± 5,88 |
| Ce | 10,24 ± 4,67 | 2,66 ± 2,85 | 11,16 ± 8,57 |
| Pr | 2,25 ± 0,92 | 0,60 ± 0,55 | 2,18 ± 1,59 |
| Nd | 7,95 ± 3,64 | 1,94 ± 2,11 | 8,33 ± 6,41 |
| Sm | 1,79 ± 0,81 | 0,58 ± 0,46 | 1,87 ± 1,32 |
| Eu | 0,67 ± 0,17 | 0,22 ± 0,09 | 0,47 ± 0,25 |
| Gd | 1,80 ± 0,80 | 0,54 ± 0,45 | 1,86 ± 1,32 |
| Tb | 0,57 ± 0,11 | 0,24 ± 0,05 | 0,40 ± 0,16 |
| Dy | 1,45 ± 0,55 | 0,46 ± 0,28 | 1,28 ± 0,81 |
| Ho | 0,59 ± 0,10 | 0,25 ± 0,04 | 0,39 ± 0,14 |
| Er | 0,98 ± 0,26 | 0,35 ± 0,13 | 0,72 ± 0,37 |
| Tm | 0,48 ± 0,04 | 0,23 ± 0,01 | 0,27 ± 0,04 |
| Yb | 0,80 ± 0,21 | 0,27 ± 0,10 | 0,55 ± 0,29 |
| Lu | 0,46 ± 0,04 | 0,21 ± 0,01 | 0,25 ± 0,04 |
| LREE | 28,34 ± 12,19 | 6,95 ± 7,30 | 29,30 ± 22,42 |
| MREE | 6,88 ± 2,55 | 2,28 ± 1,38 | 6,27 ± 4,00 |
| HREE | 2,72 ± 0,55 | 1,07 ± 0,25 | 1,79 ± 0,73 |
| ΣREE | 37,94 ± 15,28 | 10,30 ± 8,93 | 37,35 ± 27,11 |
| ΣREE+Y | 37,99 ± 15,28 | 10,35 ± 8,93 | 37,39 ± 27,10 |
| LREE/HREE | 10,06 ± 2,11 | 5,75 ± 4,83 | 14,10 ± 9,32 |

Tabela S5. Concentração (mg/kg) média de metais no sedimento, folhas e raízes, em Araranguá.

| | Sedimento | Folha | Raiz |
|-------------|------------------|------------------|------------------|
| Al % | 5,81 ± 2,24 | 16,76 ± 23,67 | 6,89 ± 7,08 |
| Zn | | 2001,31 ± 276,28 | 1745,04 ± 49,64 |
| Cd | 0,60 ± 0,09 | 0,44 ± 0,62 | 0,93 ± 0,32 |
| Pb | 167,43 ± 70,84 | 708,04 ± 172,40 | 860,82 ± 530,42 |
| Co | 314,47 ± 113,38 | 1041,38 ± 211,20 | 1429,58 ± 700,76 |
| Ni | 20,09 ± 2,15 | 46,54 ± 0,83 | 35,29 ± 1,56 |
| Ba | 213,07 ± 22,59 | 251,14 ± 24,00 | 161,81 ± 13,79 |
| Fe % | 4,80 ± 2,71 | 33,58 ± 6,13 | 32,43 ± 11,98 |
| Mn | 264,44 ± 9,78 | 3519,88 ± 604,87 | 487,09 ± 158,44 |
| Cr | 9,66 ± 2,32 | 50,60 ± 7,73 | 40,52 ± 18,82 |
| Cu | 15,64 ± 2,50 | 43,22 ± 1,86 | 73,67 ± 26,01 |

Tabela S6. Concentração (mg/kg) média de metais no sedimento, folhas e raízes, em Siriu.

| | Sedimento | Folha | Raiz |
|-------------|------------------|-------------------|-----------------|
| Al % | 2,51 ± 0,52 | 0,22 ± 0,26 | 4,40 ± 2,01 |
| Zn | | 1157,16 ± 1002,13 | 1801,45 ± 52,94 |

| | | | |
|-------------|----------------|----------------|------------------|
| Cd | 0,94 ± 0,07 | 0,81 ± 0,07 | 0,23 ± 0,32 |
| Pb | 224,19 ± 70,15 | 167,08 ± 84,85 | 874,23 ± 1,98 |
| Co | 353,67 ± 74,19 | 245,45 ± 46,46 | 1428,47 ± 250,95 |
| Ni | 12,27 ± 2,92 | 11,50 ± 4,86 | 19,39 ± 4,78 |
| Ba | 183,76 ± 6,73 | | 158,82 ± 2,06 |
| Fe % | 1,80 ± 0,39 | 0,60 ± 0,09 | 4,40 ± 1,93 |
| Mn | 259,97 ± 14,32 | 283,97 ± 27,52 | 286,79 ± 2,41 |
| Cr | 10,65 ± 1,89 | 8,84 ± 1,79 | 36,90 ± 8,21 |
| Cu | 15,87 ± 2,75 | 30,22 ± 8,13 | 72,39 ± 42,04 |

Tabela S7. Concentração (mg/kg) média de metais no sedimento, folhas e raízes, em Urussanga.

| | Sedimento | Folha | Raiz |
|-------------|------------------|------------------|-----------------|
| Al % | 8,68 ± 3,97 | 3,95 ± 4,07 | 9,35 ± 7,58 |
| Zn | | 1770,21 ± 15,45 | 1829,34 ± 91,88 |
| Cd | 0,56 ± 0,18 | | |
| Pb | 263,08 ± 93,31 | 878,98 ± 405,46 | 608,04 ± 281,47 |
| Co | 446,54 ± 231,76 | 1141,66 ± 428,85 | 797,42 ± 343,67 |
| Ni | 15,69 ± 3,83 | 1,46 ± 2,06 | |
| Ba | 260,63 ± 20,99 | 423,14 ± 116,79 | 173,22 ± 23,26 |
| Fe % | 3,89 ± 2,65 | 2,61 ± 2,27 | 18,46 ± 19,14 |
| Mn | 270,46 ± 11,75 | 604,38 ± 119,99 | 409,77 ± 134,51 |
| Cr | 13,64 ± 3,08 | 31,46 ± 16,08 | 30,81 ± 11,11 |
| Cu | 19,72 ± 2,96 | 7,07 ± 1,02 | 8,06 ± 6,99 |

Tabela S8. ANOVA fator único (valores significativos de p) foi feita entre cada ambiente para os teores de metais no sedimento. Variação foi testada no nível de 0,05.

| | P value | | | | | | | | | |
|--------------------------|---------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------|---------------|---------------|---------------|
| | Al % | Cd (mg/kg) | Pb (mg/kg) | Co (mg/kg) | Ba (mg/kg) | Ni (mg/kg) | Fe (%) | Mn (mg/kg) | Cu (mg/kg) | Cr (mg/kg) |
| ARA vs SIR vs URU | <0.01 | < 0.01 | > 0.05 | > 0.05 | < 0.01 | > 0.05 | > 0.05 | > 0.05 | < 0.05 | > 0.05 |

Tabela S9. ANOVA fator único (valores significativos de p) foi feita entre cada ambiente para os teores de REE no sedimento Variação foi testada no nível de 0,05.

| | P value | | | |
|--------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | \sum REE mg/kg | \sum LREE mg/kg | \sum MREE mg/kg | \sum HREE mg/kg |
| ARA vs SIR vs URU | <0.01 | < 0.01 | < 0.01 | < 0.01 |

Tabela S10 – Razões de La/Yb, La/Gd e Gd/Yb para sedimento.

| | ARA | SIR | URU |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| (La/Yb) pass | 0,63 ± 0,19 | 0,42 ± 0,05 | 0,65 ± 0,07 |
| (La/Gd) pass | 0,63 ± 0,19 | 0,62 ± 0,03 | 0,61 ± 0,03 |
| (Gd/Yb) pass | 1,06 ± 0,16 | 0,68 ± 0,05 | 1,08 ± 0,17 |

| ARA | Al | Cd | Pb | Co | Ni | Ba | Fe | Mn | Cr | Cu | Y | La | Ce | Pr |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|

Tabela S11: Teste de correlação entre todos os elementos estudados, em amostras de sedimento para (A) - ARA, (B) - SIR e (C) – URU. A variação das cores esta ligada aos valores da correlação. Quanto mais intenso o tom de vermelho, menor é a correlação e quanto mais intenso o tom de verde, maior é a correlação.

(A)

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|--|--|--|--|
| Al | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cd | 0,24 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Pb | -0,77 | -0,39 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Co | -0,73 | -0,51 | 0,96 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | |
| Ni | 0,06 | -0,46 | -0,42 | -0,23 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | |
| Ba | -0,17 | -0,61 | 0,43 | 0,66 | 0,29 | 1,00 | | | | | | | | | | | | |
| Fe | 0,86 | 0,63 | -0,75 | -0,71 | -0,08 | -0,21 | 1,00 | | | | | | | | | | | |
| Mn | 0,36 | 0,11 | -0,15 | 0,07 | 0,14 | 0,66 | 0,55 | 1,00 | | | | | | | | | | |
| Cr | -0,23 | -0,09 | 0,66 | 0,74 | -0,46 | 0,70 | -0,07 | 0,59 | 1,00 | | | | | | | | | |
| Cu | 0,25 | 0,62 | 0,07 | 0,07 | -0,63 | 0,12 | 0,59 | 0,64 | 0,65 | 1,00 | | | | | | | | |
| Y | -0,02 | 0,51 | -0,48 | -0,53 | 0,30 | -0,51 | 0,24 | -0,14 | -0,61 | -0,07 | 1,00 | | | | | | | |
| La | 0,56 | 0,83 | -0,33 | -0,45 | -0,67 | -0,45 | 0,78 | 0,25 | 0,13 | 0,79 | 0,13 | 1,00 | | | | | | |
| Ce | 0,85 | 0,59 | -0,71 | -0,70 | -0,11 | -0,26 | 0,97 | 0,47 | -0,12 | 0,57 | 0,32 | 0,79 | 1,00 | | | | | |
| Pr | 0,83 | 0,64 | -0,67 | -0,67 | -0,20 | -0,28 | 0,97 | 0,46 | -0,07 | 0,63 | 0,28 | 0,84 | 1,00 | 1,00 | | | | |
| Nd | 0,86 | 0,58 | -0,71 | -0,70 | -0,11 | -0,25 | 0,97 | 0,47 | -0,12 | 0,57 | 0,30 | 0,79 | 1,00 | 1,00 | | | | |
| Sm | 0,87 | 0,53 | -0,73 | -0,70 | -0,04 | -0,22 | 0,96 | 0,48 | -0,15 | 0,52 | 0,31 | 0,73 | 1,00 | 0,9 | | | | |
| Eu | 0,88 | 0,45 | -0,67 | -0,62 | -0,04 | -0,10 | 0,95 | 0,56 | -0,05 | 0,56 | 0,22 | 0,71 | 0,98 | 0,9 | | | | |
| Gd | 0,85 | 0,58 | -0,74 | -0,72 | -0,06 | -0,27 | 0,96 | 0,45 | -0,17 | 0,53 | 0,36 | 0,76 | 1,00 | 0,9 | | | | |
| Tb | 0,80 | 0,58 | -0,67 | -0,63 | -0,09 | -0,17 | 0,96 | 0,55 | -0,05 | 0,62 | 0,34 | 0,76 | 0,99 | 0,9 | | | | |
| Dy | 0,84 | 0,56 | -0,74 | -0,70 | -0,02 | -0,20 | 0,97 | 0,52 | -0,13 | 0,54 | 0,35 | 0,73 | 0,99 | 0,9 | | | | |
| Ho | 0,78 | 0,58 | -0,65 | -0,59 | -0,06 | -0,10 | 0,96 | 0,62 | 0,01 | 0,65 | 0,33 | 0,74 | 0,98 | 0,9 | | | | |
| Er | 0,81 | 0,57 | -0,70 | -0,64 | -0,02 | -0,13 | 0,97 | 0,60 | -0,05 | 0,60 | 0,33 | 0,73 | 0,99 | 0,9 | | | | |
| Tm | 0,59 | 0,53 | -0,38 | -0,30 | -0,17 | 0,14 | 0,85 | 0,78 | 0,32 | 0,82 | 0,21 | 0,71 | 0,87 | 0,8 | | | | |
| Yb | 0,82 | 0,56 | -0,70 | -0,63 | -0,01 | -0,10 | 0,98 | 0,63 | -0,03 | 0,61 | 0,31 | 0,72 | 0,98 | 0,9 | | | | |
| Lu | 0,57 | 0,52 | -0,36 | -0,27 | -0,15 | 0,17 | 0,84 | 0,80 | 0,34 | 0,82 | 0,20 | 0,69 | 0,85 | 0,8 | | | | |

(B)

| SIR | Al | Cd | Pb | Co | Ni | Ba | Fe | Mn | Cr | Cu | Y | La | Ce | Pr |
|-----|------|------|------|-----|------|------|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|----|
| Al | 1,0 | | | | | | | | | | | | | |
| Cd | 0,1 | 1,0 | | | | | | | | | | | | |
| Pb | 0,6 | -0,2 | 1,0 | | | | | | | | | | | |
| Co | 0,5 | -0,2 | 0,7 | 1,0 | | | | | | | | | | |
| Ni | 0,6 | 0,3 | -0,2 | 0,0 | 1,0 | | | | | | | | | |
| Ba | 0,9 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,7 | 1,0 | | | | | | | | |
| Fe | 0,8 | -0,1 | 0,5 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 1,0 | | | | | | | |
| Mn | 0,4 | -0,1 | 0,7 | 0,9 | -0,1 | 0,3 | 0,6 | 1,0 | | | | | | |
| Cr | 0,7 | 0,1 | 1,0 | 0,6 | -0,1 | 0,5 | 0,4 | 0,6 | 1,0 | | | | | |
| Cu | 0,0 | 0,0 | -0,3 | 0,3 | 0,5 | 0,0 | 0,6 | 0,3 | -0,4 | 1,0 | | | | |
| Y | -0,2 | -0,2 | 0,0 | 0,6 | 0,0 | -0,1 | 0,4 | 0,6 | -0,2 | 0,8 | 1,0 | | | |
| La | 0,1 | -0,6 | -0,3 | 0,1 | 0,4 | 0,2 | 0,4 | -0,2 | -0,5 | 0,4 | 0,3 | 1,0 | | |
| Ce | 0,1 | -0,6 | -0,3 | 0,1 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | -0,2 | -0,5 | 0,4 | 0,3 | 1,0 | 1,0 | |
| Pr | 0,1 | -0,5 | -0,3 | 0,2 | 0,4 | 0,2 | 0,4 | -0,2 | -0,5 | 0,4 | 0,3 | 1,0 | 1,0 | |
| Nd | 0,1 | -0,6 | -0,3 | 0,1 | 0,4 | 0,2 | 0,3 | -0,2 | -0,5 | 0,4 | 0,3 | 1,0 | 1,0 | |
| Sm | 0,1 | -0,6 | -0,3 | 0,2 | 0,4 | 0,2 | 0,4 | -0,2 | -0,5 | 0,4 | 0,3 | 1,0 | 1,0 | |
| Eu | 0,1 | -0,3 | -0,1 | 0,6 | 0,2 | 0,3 | 0,5 | 0,4 | -0,2 | 0,6 | 0,8 | 0,7 | 0,7 | |
| Gd | 0,0 | -0,6 | -0,3 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 0,3 | -0,2 | -0,5 | 0,4 | 0,4 | 1,0 | 1,0 | |
| Tb | 0,3 | -0,2 | 0,3 | 0,9 | 0,1 | 0,4 | 0,6 | 0,7 | 0,1 | 0,5 | 0,8 | 0,5 | 0,5 | |
| Dy | -0,2 | -0,5 | -0,5 | 0,0 | 0,2 | 0,0 | 0,1 | -0,3 | -0,7 | 0,4 | 0,4 | 0,9 | 1,0 | |
| Ho | 0,1 | -0,2 | 0,2 | 0,8 | 0,0 | 0,3 | 0,5 | 0,7 | 0,0 | 0,5 | 0,9 | 0,4 | 0,4 | |
| Er | -0,2 | -0,4 | -0,4 | 0,3 | 0,1 | 0,0 | 0,3 | 0,1 | -0,6 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,8 | |
| Tm | 0,3 | 0,0 | 0,4 | 0,9 | 0,0 | 0,4 | 0,6 | 0,9 | 0,3 | 0,5 | 0,8 | 0,1 | 0,1 | |
| Yb | -0,3 | -0,4 | -0,5 | 0,2 | 0,2 | -0,1 | 0,2 | 0,1 | -0,6 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,7 | |
| Lu | 0,2 | 0,0 | 0,4 | 0,9 | 0,0 | 0,3 | 0,5 | 0,9 | 0,3 | 0,5 | 0,8 | 0,1 | 0,1 | |

(C)

| URU | Al | Cd | Pb | Co | Ni | Ba | Fe | Mn | Cr | Cu | Y | La | Ce | Pr | |
|-----|------|------|------|------|------|-----|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|----|--|
| Al | 1,0 | | | | | | | | | | | | | | |
| Cd | 0,6 | 1,0 | | | | | | | | | | | | | |
| Pb | -0,2 | -0,4 | 1,0 | | | | | | | | | | | | |
| Co | -0,5 | -0,3 | 0,9 | 1,0 | | | | | | | | | | | |
| Ni | -0,5 | -0,4 | 0,4 | 0,5 | 1,0 | | | | | | | | | | |
| Ba | 0,8 | 0,9 | -0,4 | -0,5 | -0,7 | 1,0 | | | | | | | | | |
| Fe | 1,0 | 0,4 | -0,2 | -0,5 | -0,5 | 0,7 | 1,0 | | | | | | | | |
| Mn | 0,1 | 0,3 | -1,0 | -0,9 | -0,2 | 0,2 | 0,2 | 1,0 | | | | | | | |
| Cr | 0,2 | -0,1 | 0,9 | 0,7 | 0,3 | 0,0 | 0,2 | -0,9 | 1,0 | | | | | | |
| Cu | 0,3 | 0,5 | -0,9 | -0,8 | -0,6 | 0,5 | 0,3 | 0,8 | -0,7 | 1,0 | | | | | |
| Y | 0,3 | 0,1 | -0,7 | -0,8 | -0,8 | 0,4 | 0,4 | 0,6 | -0,7 | 0,8 | 1,0 | | | | |
| La | 1,0 | 0,4 | -0,2 | -0,5 | -0,4 | 0,7 | 1,0 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 1,0 | | | |
| Ce | 1,0 | 0,4 | -0,2 | -0,5 | -0,4 | 0,7 | 1,0 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 1,0 | 1,0 | | |
| Pr | 1,0 | 0,4 | -0,2 | -0,5 | -0,4 | 0,7 | 1,0 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 1,0 | 1,0 | | |
| Nd | 1,0 | 0,4 | -0,2 | -0,5 | -0,4 | 0,7 | 1,0 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 1,0 | 1,0 | | |
| Sm | 1,0 | 0,4 | -0,2 | -0,5 | -0,4 | 0,7 | 1,0 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 1,0 | 1,0 | | |
| Eu | 1,0 | 0,5 | -0,3 | -0,5 | -0,4 | 0,7 | 1,0 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 1,0 | 1,0 | | |
| Gd | 1,0 | 0,4 | -0,2 | -0,5 | -0,4 | 0,7 | 1,0 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 1,0 | 1,0 | | |
| Tb | 1,0 | 0,4 | -0,3 | -0,6 | -0,4 | 0,7 | 1,0 | 0,2 | 0,1 | 0,3 | 0,3 | 1,0 | 1,0 | | |
| Dy | 1,0 | 0,4 | -0,2 | -0,5 | -0,4 | 0,7 | 1,0 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 1,0 | 1,0 | | |
| Ho | 1,0 | 0,4 | -0,3 | -0,6 | -0,4 | 0,7 | 1,0 | 0,3 | 0,1 | 0,4 | 0,3 | 1,0 | 1,0 | | |
| Er | 1,0 | 0,4 | -0,3 | -0,5 | -0,4 | 0,7 | 1,0 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 1,0 | 1,0 | | |
| Tm | 1,0 | 0,5 | -0,4 | -0,7 | -0,5 | 0,8 | 1,0 | 0,4 | 0,0 | 0,5 | 0,4 | 0,9 | 0,9 | | |
| Yb | 1,0 | 0,4 | -0,2 | -0,5 | -0,4 | 0,7 | 1,0 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 1,0 | 1,0 | | |
| Lu | 1,0 | 0,5 | -0,5 | -0,7 | -0,5 | 0,8 | 0,9 | 0,4 | 0,0 | 0,5 | 0,4 | 0,9 | 0,9 | | |

Tabela S12 – Razões normalizadas de La/Yb, La/Gd, Gd/Yb, para folhas (A) e raízes (B).

| | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|------|------|------|
| Zn | 0,23 | 1,00 | | | | | | | | | | | | |
| Cd | -0,93 | -0,58 | 1,00 | | | | | | | | | | | |
| Pb | -0,03 | -0,98 | 0,40 | 1,00 | | | | | | | | | | |
| Co | -0,63 | -0,90 | 0,87 | 0,79 | 1,00 | | | | | | | | | |
| Ni | 0,64 | 0,90 | -0,88 | -0,79 | -1,00 | 1,00 | | | | | | | | |
| Fe | -0,18 | -1,00 | 0,54 | 0,99 | 0,88 | -0,87 | 1,00 | | | | | | | |
| Mn | 0,42 | -0,78 | -0,05 | 0,89 | 0,44 | -0,43 | 0,81 | 1,00 | | | | | | |
| Cr | -0,10 | -0,99 | 0,47 | 1,00 | 0,84 | -0,83 | 1,00 | 0,86 | 1,00 | | | | | |
| Cu | 0,10 | -0,94 | 0,28 | 0,99 | 0,71 | -0,70 | 0,96 | 0,94 | 0,98 | 1,00 | | | | |
| Y | -0,50 | -0,96 | 0,79 | 0,88 | 0,99 | -0,99 | 0,94 | 0,57 | 0,91 | 0,81 | 1,00 | | | |
| La | 0,67 | -0,57 | -0,34 | 0,72 | 0,16 | -0,14 | 0,61 | 0,96 | 0,67 | 0,81 | 0,31 | 1,00 | | |
| Ce | 0,77 | -0,44 | -0,48 | 0,61 | 0,01 | 0,00 | 0,48 | 0,90 | 0,55 | 0,71 | 0,16 | 0,99 | 1,00 | |
| Pr | 0,77 | -0,45 | -0,47 | 0,62 | 0,02 | 0,00 | 0,49 | 0,91 | 0,56 | 0,72 | 0,17 | 0,99 | 1,00 | 1,00 |
| Nd | 0,76 | -0,46 | -0,46 | 0,64 | 0,04 | -0,02 | 0,51 | 0,91 | 0,57 | 0,73 | 0,19 | 0,99 | 1,00 | 1,00 |
| Sm | 1,00 | 0,16 | -0,90 | 0,05 | -0,57 | 0,58 | -0,11 | 0,49 | -0,03 | 0,17 | -0,44 | 0,72 | 0,82 | 0,81 |
| Eu | 0,91 | -0,20 | -0,68 | 0,40 | -0,24 | 0,26 | 0,25 | 0,76 | 0,32 | 0,51 | -0,09 | 0,92 | 0,97 | 0,97 |
| Gd | 0,80 | -0,40 | -0,52 | 0,58 | -0,03 | 0,05 | 0,45 | 0,88 | 0,51 | 0,68 | 0,12 | 0,98 | 1,00 | 1,00 |
| Tb | 0,92 | -0,16 | -0,71 | 0,36 | -0,28 | 0,29 | 0,21 | 0,74 | 0,29 | 0,48 | -0,13 | 0,90 | 0,96 | 0,96 |
| Dy | 0,91 | -0,20 | -0,69 | 0,39 | -0,25 | 0,26 | 0,24 | 0,76 | 0,32 | 0,51 | -0,10 | 0,92 | 0,97 | 0,97 |
| Ho | 0,93 | -0,13 | -0,73 | 0,33 | -0,31 | 0,32 | 0,18 | 0,72 | 0,26 | 0,45 | -0,16 | 0,89 | 0,95 | 0,95 |
| Er | 0,91 | -0,19 | -0,69 | 0,39 | -0,25 | 0,26 | 0,24 | 0,76 | 0,32 | 0,50 | -0,10 | 0,92 | 0,97 | 0,96 |
| Tm | 0,97 | -0,02 | -0,80 | 0,22 | -0,41 | 0,43 | 0,07 | 0,64 | 0,15 | 0,35 | -0,27 | 0,83 | 0,91 | 0,90 |
| Yb | 0,90 | -0,22 | -0,67 | 0,42 | -0,22 | 0,23 | 0,27 | 0,78 | 0,35 | 0,53 | -0,07 | 0,93 | 0,97 | 0,97 |
| Lu | 0,95 | -0,07 | -0,77 | 0,28 | -0,36 | 0,38 | 0,12 | 0,68 | 0,20 | 0,40 | -0,22 | 0,86 | 0,93 | 0,93 |

(C)

| Raiz URU | Al | Zn | Pb | Co | Ba | Fe | Mn | Cr | Cu | Y | La | Ce | Pr | Nd |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
| Al | 1,00 | | | | | | | | | | | | | |
| Zn | 0,81 | 1,00 | | | | | | | | | | | | |
| Pb | 0,25 | 0,78 | 1,00 | | | | | | | | | | | |
| Co | 0,09 | 0,66 | 0,99 | 1,00 | | | | | | | | | | |
| Ba | 1,00 | 0,85 | 0,33 | 0,17 | 1,00 | | | | | | | | | |
| Fe | 0,50 | 0,92 | 0,96 | 0,91 | 0,57 | 1,00 | | | | | | | | |
| Mn | 0,46 | 0,90 | 0,97 | 0,93 | 0,53 | 1,00 | 1,00 | | | | | | | |
| Cr | 0,60 | 0,96 | 0,92 | 0,85 | 0,67 | 0,99 | 0,99 | 1,00 | | | | | | |
| Cu | 0,93 | 0,97 | 0,60 | 0,46 | 0,95 | 0,79 | 0,76 | 0,86 | 1,00 | | | | | |
| Y | -1,00 | -0,77 | -0,19 | -0,03 | -0,99 | -0,45 | -0,41 | -0,55 | -0,90 | 1,00 | | | | |
| La | 0,88 | 0,99 | 0,69 | 0,56 | 0,91 | 0,86 | 0,83 | 0,91 | 0,99 | -0,85 | 1,00 | | | |
| Ce | 0,90 | 0,98 | 0,65 | 0,51 | 0,93 | 0,83 | 0,80 | 0,89 | 1,00 | -0,87 | 1,00 | 1,00 | | |
| Pr | 0,93 | 0,97 | 0,58 | 0,44 | 0,96 | 0,78 | 0,75 | 0,85 | 1,00 | -0,91 | 0,99 | 1,00 | 1,00 | |
| Nd | 0,93 | 0,96 | 0,58 | 0,44 | 0,96 | 0,78 | 0,75 | 0,85 | 1,00 | -0,91 | 0,99 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| Sm | 0,92 | 0,97 | 0,61 | 0,47 | 0,95 | 0,80 | 0,77 | 0,86 | 1,00 | -0,90 | 0,99 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| Eu | 0,95 | 0,95 | 0,54 | 0,40 | 0,97 | 0,75 | 0,72 | 0,82 | 1,00 | -0,93 | 0,98 | 0,99 | 1,00 | 1,00 |
| Gd | 0,93 | 0,97 | 0,58 | 0,44 | 0,96 | 0,78 | 0,75 | 0,85 | 1,00 | -0,91 | 0,99 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| Tb | 0,97 | 0,92 | 0,47 | 0,32 | 0,99 | 0,69 | 0,66 | 0,77 | 0,99 | -0,96 | 0,97 | 0,98 | 0,99 | 0,99 |
| Dy | 0,95 | 0,95 | 0,55 | 0,41 | 0,97 | 0,76 | 0,72 | 0,83 | 1,00 | -0,92 | 0,99 | 0,99 | 1,00 | 1,00 |
| Ho | 0,99 | 0,89 | 0,41 | 0,26 | 1,00 | 0,64 | 0,60 | 0,73 | 0,98 | -0,97 | 0,94 | 0,96 | 0,98 | 0,99 |
| Er | 0,97 | 0,92 | 0,46 | 0,31 | 0,99 | 0,69 | 0,65 | 0,77 | 0,99 | -0,96 | 0,96 | 0,98 | 0,99 | 0,99 |
| Tm | 0,96 | 0,61 | -0,02 | -0,18 | 0,94 | 0,25 | 0,20 | 0,36 | 0,79 | -0,98 | 0,71 | 0,75 | 0,80 | 0,80 |
| Yb | 0,99 | 0,89 | 0,40 | 0,25 | 1,00 | 0,63 | 0,60 | 0,72 | 0,97 | -0,98 | 0,94 | 0,96 | 0,98 | 0,99 |
| Lu | 0,92 | 0,51 | -0,15 | -0,31 | 0,88 | 0,12 | 0,08 | 0,24 | 0,70 | -0,94 | 0,62 | 0,66 | 0,72 | 0,72 |