

FÁBIO AURÉLIO DIAS MARTINS

**AVALIAÇÃO DE LIXIVIADOS DE SOLO, DE ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS E DA POSSIBILIDADE DE USO DA
FITORREMEDIAÇÃO EM ÁREAS CONTENDO SPL (*SPENT POT
LINING*)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientador

Prof. Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos
da
Biblioteca Central da UFLA**

Martins, Fábio Aurélio Dias

Avaliação de lixiviados de solo, de águas subterrâneas e da possibilidade de uso da fitorremediação em áreas contendo SPL (spent pot lining) / Fábio Aurélio Dias Martins. -- Lavras : UFLA, 2005.

155p. : il.

Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme.
Dissertação (Mestrado) – UFLA.
Bibliografia.

1. Química do solo. 2. Resíduo industrial sólido. 3. Especificação iônica. 4. Fitorremediação. 5. Flúor. 6. Alumínio. 7. Cianeto. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-631.41

FÁBIO AURÉLIO DIAS MARTINS

**AVALIAÇÃO DE LIXIVIADOS DE SOLO, DE ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS E DA POSSIBILIDADE DE USO DA
FITORREMEDIAÇÃO EM ÁREAS CONTENDO SPL (*SPENT POT
LINING*)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 6 de julho de 2005

Prof. Dr. Antônio Cláudio Davide (co-orientador)

Prof. Dr. Mário César Guerreiro

Prof. Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme
UFLA
(orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

A meus pais, Maria do Carmo e Fernando,
que me educaram e me tornaram apto a chegar aqui e a quem tudo devo,
OFEREÇO.

A Letícia, Thays e Vítor, que representam o futuro,
DEDICO.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras, pela oportunidade de realizar o curso e à Capes, pelas bolsas nos primeiros seis meses do curso.

À Alcoa Alumínio S.A. de Poços de Caldas, pelo irrestrito apoio, com total financiamento do projeto, apoio material e logístico, além do pagamento de bolsas para que eu pudesse realizar o curso e concluir o projeto de pesquisa com êxito. O apoio prestado por pessoas como o Sr. José Geraldo, André Hirose, Adriano Ribeiro, Milena, Cássia e Ézio, dentre outros, foi muito importante para que o projeto fosse realizado e as expectativas de todos fossem alcançadas a contento.

À Faepe, pela gestão dos recursos financeiros, em especial à Adenise e Vera, que foram muito atenciosas em atender às nossas requisições.

Ao meu orientador e, acima de tudo, professor, Luiz Roberto Guimarães Guilherme que, com toda sua competência e simpatia, forneceu total apoio para que o andamento das atividades fosse o melhor possível. O aprendizado que obtive com este ser humano sem igual foi muito além do aspecto didático e me será útil por toda a vida.

Aos professores Antônio Cláudio Davide e Mário César Guerreiro que foram primordiais no êxito desta tarefa com suas ricas sugestões e críticas ao trabalho. Às professoras Lisete Chamma Davide e Giovana Augusta Torres, que são responsáveis por minha iniciação científica e que serão eternamente minhas orientadoras e exemplos de conduta profissional.

Aos meus pais Fernando Martins e Maria do Carmo Dias Martins, que tiveram a nobreza de me dar apoio incondicional para que eu sempre alcançasse meus objetivos, me ensinam o que é ser uma pessoa digna e a ter no respeito e na honestidade a base para minha vida.

À Gisele, por todo afeto, pelo apoio incondicional e pela lição de fé que tem me dado, mostrando que a vida só vale a pena quando estamos apoiados em algo maior do que nós mesmos.

Aos grandes amigos Túllio, Antônio Claret, Alexandre Barberi, Adrianinha, Ênio, Felipe, Roberto Lelis, José Roberto (Pezão) e João Gualberto. Cada um com sua função e a seu modo foram essenciais para este trabalho. A convivência com estas pessoas me enriqueceu em alegria e aprendizado.

Aos meus colaboradores Rafael, Philipe, Simone e Juliana, que formaram uma equipe de trabalho brilhante.

Aos colegas de curso, de departamento e nas disciplinas. Aos professores que ministraram as disciplinas cursadas, a todos os funcionários do departamento de Ciência do Solo e a todas as pessoas que colaboraram, direta ou indiretamente, para que este trabalho fosse concluído.

Muito obrigado!

SUMÁRIO

RESUMO GERAL.....	i
ABSTRACT.....	ii
CAPÍTULO 1.....	1
1 INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO GERAL.....	3
2.1 Características do SPL (<i>spent pot lining</i>).....	3
2.2 Conceito de fitorremediação.....	7
2.3 Vantagens e desvantagens da fitorremediação.....	8
2.4 Estratégias de fitorremediação.....	10
2.5 Alumínio.....	13
2.5.1 Alumínio: generalidades.....	13
2.5.2 Alumínio no solo.....	14
2.5.3 Alumínio nas águas.....	16
2.5.4 Efeito do alumínio nas plantas.....	19
2.6 Flúor.....	24
2.6.1 Flúor e fluoretos: generalidades.....	24
2.6.2 Flúor no solo.....	25
2.6.3 Flúor nas águas.....	26
2.6.4 Efeito do flúor nas plantas.....	29
2.7 Cianeto.....	35
2.7.1 Cianeto: generalidades.....	35
2.7.2 Cianeto no solo.....	37
2.7.3 Cianeto nas águas.....	39
2.8 Especiação iônica.....	42
2.9 Espécies vegetais potencialmente fitorremediadoras para alumínio e fluoreto.....	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46
CAPÍTULO 2. Avaliação do comportamento do SPL no solo pela análise de lixiviado e especiação iônica de águas subterrâneas sob influência do resíduo.....	66
RESUMO.....	67
ABSTRACT.....	68
1 INTRODUÇÃO.....	69
2 OBJETIVO.....	70
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	70
3.1 Experimento em lisímetros.....	70

3.1.1 Caracterização do solo.....	70
3.1.2 Montagem dos lisímetros.....	72
3.1.3 Execução do experimento com lisímetros.....	74
3.1.4 Análises realizadas no lixiviado.....	74
3.1.5 Tratamento dos dados obtidos.....	75
3.2 Especiação iônica dos dados obtidos de amostras de poços de observação da Alcoa.....	76
3.2.1 Especiação com MINTEQA2.....	76
3.2.2 Princípio do modelo.....	76
3.2.3 Componentes do modelo.....	77
3.2.4 Fonte de dados para alimentação do programa.....	77
3.2.5 Dados analíticos utilizados na especiação.....	78
3.2.6 Tratamento dos dados.....	79
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	86
4.1 pH e condutividade.....	86
4.2 Fluoreto.....	89
4.3 Alumínio.....	92
4.4 Cianeto.....	94
4.5 Especiação iônica.....	96
4.5.1 Confiabilidade da especiação: força iônica estimada e balanço de carga.....	96
4.5.2 Distribuição das espécies.....	99
4.5.2.1 Alumínio.....	99
4.5.2.2 Fluoreto.....	103
4.5.2.3 Cianeto.....	107
5 Conclusões.....	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113
CAPÍTULO 3. Avaliação do comportamento de três espécies vegetais cultivadas em substrato contendo SPL.....	114
RESUMO.....	115
ABSTRACT.....	116
1 INTRODUÇÃO.....	117
2 OBJETIVO.....	118
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	118
3.1 Caracterização do solo.....	118
3.2 Espécies vegetais utilizadas.....	120
3.3 Características experimentais.....	120
3.4 Montagem do experimento.....	120

3.5 Produção das mudas das espécies nativas.....	121
3.6 Condução do experimento com plantas.....	122
3.7 Análises realizadas.....	123
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	124
4.1 Capacidade vegetativa das plantas.....	129
4.2 Alumínio no solo e nas plantas.....	132
4.3 Flúor.....	135
4.4 Efeito do SPL sobre os nutrientes nas plantas e no substrato.....	138
4.4.1 Fósforo.....	138
4.4.2 Cálcio.....	141
4.4.3 Potássio.....	143
4.4.4 Magnésio.....	145
4.4.5 Enxofre.....	147
4.4.6 Zinco.....	149
4.4.7 Ferro.....	151
5 CONCLUSÕES.....	153
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	154
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	155

RESUMO GERAL

MARTINS, Fábio Aurélio Dias. **Avaliação de lixiviados de solo, de águas subterrâneas e da possibilidade de uso da fitorremediação em áreas contendo SPL (*spent pot lining*)**. 2005. 155p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG*.

A fitorremediação é uma técnica limpa de despoluição de áreas contaminadas pelos mais diversos contaminantes. O SPL (*spent pot lining*) é um dos mais importantes resíduos gerados na fabricação do alumínio. É produzido em grande quantidade, tem constituição diversa, mas sempre rica em alumínio, flúor e cianeto. O objetivo deste trabalho foi avaliar a alteração de ambientes de solo e água em função da deposição do SPL no solo e verificar de forma inicial a capacidade que três espécies vegetais têm de fitorremediar substratos contaminados por SPL. Para tal foram realizadas, em uma primeira etapa do trabalho, avaliações químicas de lixiviados obtidos com o uso de lisímetros com e sem adição de SPL em diferentes proporções e duas diferentes granulometrias, bem como os dados obtidos da especiação iônica desses lixiviados, os quais foram comparados com aqueles obtidos de análises químicas efetuadas em poços de observação nas áreas onde ocorre deposição de SPL, na fábrica da Alcoa, em Poços de Caldas, Minas Gerais. Além disso, foram cultivadas três espécies vegetais a aroeira-pimenteira (*Schinus terebinthifolius* Raddi), o manacá-da-serra (*Tibouchina mutabilis* Cong.) e a braquiária (*Brachiaria brizantha* (Hochst. ex A. Rich.) Stapf) em substrato com adição de SPL em diferentes proporções e duas diferentes granulometrias. Concluiu-se que o cianeto é o elemento mais pernicioso dentre os contaminantes do SPL presentes no lixiviado e na água e que a espécie manacá da serra é promissora para estudos posteriores de avaliação de potencial uso em fitorremediação. Além disso, o SPL pode causar alterações químicas no substrato afetando a disponibilidade de nutrientes como P e Ca.

* Comitê Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme - UFLA (Orientador), Antônio Cláudio Davide (co-orientador) – UFLA, Mário César Guerreiro – UFLA

ABSTRACT

MARTINS, Fábio Aurélio Dias. **Evaluation of soil leachates and groundwater and of the possibility of using phytoremediation in areas containing SPL (spent pot lining)**. 2005. 155p. Dissertation (Master's degree in Soil Science and Plant Nutrition). Federal University of Lavras, Lavras, MG, Brazil*.

Phytoremediation is a clean technology for decontamination of polluted areas and can be used for several pollutants. The SPL (spent pot lining) is one of the most important residues generated during the production of aluminum. It is produced in great amounts and is rich in aluminum, fluoride, and cyanide. The objective of this work was to evaluate the alteration of soil and water as a function of the deposition of SPL in the soil and to assess the phytoremediation potential of three species in substrata contaminated with SPL. A first study evaluated the chemical composition of leachates collected in soil lysimeters with and without the addition of SPL in different proportions and with two different particle sizes. The composition as well as the ionic speciation of those leachates were then compared with that obtained in sampling wells located in SPL deposition areas nearby the Alcoa Plant, in Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil. Another study tested three plants: *Tibouchina mutabilis* Cong., *Schinus terebinthifolius* Raddi and *Brachiaria brizantha* (Hochst. ex A. Rich.) Stapf., for their potential as phytoremediating species in substratum containing SPL in different proportions and with two different particle sizes. Analysis of soil leachates and groundwater revealed that cyanide was found to be the most harmful element among the pollutants presented in the SPL. The *Tibouchina mutabilis* Cong. revealed as a promising species for further studies regarding phytoremediation of SPL contaminated areas. Besides, SPL can cause chemical alterations in the substratum affecting plant availability of P and Ca.

* Guidance Committee: Luiz Roberto Guimarães Guilherme-UFLA (advisor), Antônio Cláudio Davide-UFLA (co-advisor), Mário César Guerreiro-UFLA

CAPITULO 1

1 INTRODUÇÃO GERAL

A poluição dos principais ecossistemas terrestres é uma questão atual que preocupa a sociedade. Diariamente, toneladas de resíduos são depositadas nos corpos d'água e solos. Preocupa também a poluição atmosférica causada principalmente pelas emissões industriais. Tais fatores causam diversos impactos ambientais, como alterações nos ciclos biogeoquímicos dos elementos e na relação ecológica entre os seres vivos.

O SPL (*spent pot lining*), que se pode, numa tradução livre, chamar de descarte do revestimento de cubas é um resíduo sólido originado no processo da fabricação do alumínio. É constituído pelos tijolos refratários e cátodos que fazem parte das cubas de redução e que, em razão de sua intensa utilização por longo tempo, encontram-se esgotados e não mais cumprem suas funções, sendo, por isso, descartados. Possui uma constituição muito variada, no entanto, têm potencial para causar impactos ambientais, principalmente poluição do solo e da água, devido à sua riqueza em sais de fluoreto, cianeto e alumínio.

A redução do alumínio é realizada de forma eletroquímica, diferentemente de outros processos de redução, como no caso do ferro, porque se a alumina fosse reduzida a alumínio metálico em altas temperaturas, este imediatamente se re-oxidaria retornando ao estado original de alumina. Por isso o processo de redução é importante para tornar viável a produção de alumínio.

No processo de redução é utilizado como fundente a criolita, que é um mineral rico em fluoreto, o contato da criolita com o cátodo e os refratários ocasiona a contaminação do SPL com fluoreto. O cianeto é resultado da redução do nitrogênio atmosférico junto ao carbono do material refratário e do cátodo, devido, principalmente, à temperatura elevada do processo de redução. O

alumínio que impregna o SPL é resultado do contato com a alumina que é reduzida nas cubas.

Atualmente, o SPL é utilizado em processos de co-processamento na fabricação de cimento e, dessa forma, já é possível evitar a sua acumulação. Porém, durante décadas, as indústrias de alumínio, sem encontrar uma solução adequada para a disposição do SPL, seguiram diferentes estratégias. A Alcoa Alumínio S.A., de Poços de Caldas, depositou o SPL em trincheiras e gerenciou seu descarte em áreas abertas. Nas duas situações, sempre em contato direto com o solo. Houve, portanto, contato com águas superficiais e subsuperficiais, ocasionando, dessa forma, grande risco de que, por meio de lixiviação e carreamento, houvesse poluição das águas superficiais e do lençol freático, além da poluição do solo.

É justamente a natureza da poluição causada pelo contato direto do SPL com o solo e com a água que torna a fitorremediação uma alternativa para despoluição ou estabilização química de áreas onde é ou foi depositado o SPL.

Uma das estratégias possíveis para remediar solos, sedimentos e águas que foram contaminados por produtos oriundos de atividade antrópica é a utilização de plantas que, de alguma forma, retiram as substâncias químicas contaminantes do meio e as utilizam em seu metabolismo ou as armazenam em seus órgãos, processo este conhecido como fitorremediação.

A fitorremediação é um processo natural que está ligado à ação das plantas e sua eficiência depende de fatores diversos inerentes à planta, ao solo e ao poluente. Portanto, é importante avaliar inicialmente o comportamento do poluente no solo e qual sua capacidade poluidora. Em seguida, deve-se avaliar espécies com potencial para realizar a fitorremediação.

Uma correta avaliação do potencial poluidor do SPL passa pela avaliação do comportamento de seus principais constituintes poluentes. Assim, é importante avaliar o fluoreto, o cianeto e o alumínio, nos solos que estavam em

contato com o SPL, no lençol freático e nas plantas. Procura-se adicionalmente, com isso, verificar o potencial de lixiviação de cada um deles e comparar os dados obtidos com a legislação vigente.

Os objetivos deste trabalho foram: a) realizar uma revisão de literatura sobre os possíveis problemas ambientais relacionados à deposição do SPL no solo e apresentar alguns fundamentos da técnica da fitorremediação; b) avaliar o comportamento do SPL no solo por meio da análise de lixiviado e especiação iônica de águas subterrâneas sob influência do resíduo; c) avaliar o comportamento de três espécies vegetais, passíveis de utilização como fitorremediadoras, cultivadas em substrato contendo SPL.

2 REFERENCIAL TEÓRICO GERAL

2.1 Características do SPL (*spent pot lining*)

O SPL (Spent Pot Lining) é o resíduo sólido que tem origem na fabricação do alumínio nas células eletrolíticas (Silveira et al., 2002). Cerca de 35.000 toneladas deste resíduo foram geradas pelas indústrias de alumínio no território brasileiro no ano de 2002 (Silveira et al., 2003). É um resíduo de composição muito variável (e.g. cianetos, fluoretos, substâncias orgânicas e metais) como se pode constatar pelos dados das tabelas 3, 4, 5 e 6, mas os componentes que apresentam maior apelo ambiental são o cianeto e os sais solúveis de fluoreto (USEPA, 1991). Essa elevada capacidade poluidora se deve ao fato de o SPL, em contato com a água e com soluções ácidas, ter seus componentes mais tóxicos facilmente lixiviados (Silveira et al., 2002).

Basicamente, o SPL consiste da porção carbonácea que reveste as cubas eletrolíticas de redução de alumínio. Essa porção carbonácea é formada por tijolos e uma massa de carbono que é usada para assentá-los na estrutura metálica da cuba. Em um prazo que varia de 3 a 10 anos, esse material sofre

fadiga, devido ao efeito físico da temperatura e ao efeito químico dos constituintes da massa que dará origem ao alumínio. Após este período, o material tem de ser retirado e trocado para que o desempenho das cubas seja normalizado. Porém, tal material, quando retirado, já se apresenta rico nos constituintes que o tornam ambientalmente poluidor. Na literatura encontram-se relatos de que a composição do SPL é muito variável e, basicamente, depende do material refratário que lhe dá origem, da forma como é utilizado e qual seu ciclo de vida (Silveira et al., 2002).

De acordo com a ABNT, o SPL, devido à presença de cianeto e fluoreto, enquadra-se como resíduo perigoso (Classe I), segundo a norma NBR 10004 que trata de resíduos sólidos. Sua constituição média torna restrito seu armazenamento e deposição, sob a ótica das normas NBR 10005 (lixiviação de resíduos) e NBR 10006 (solubilização de resíduos).

Nas Tabelas 1 a 4 constam dados obtidos pela Alcoa Alumínio S.A. de Poços de Caldas sobre a variedade na composição do SPL. Além disso, mesmo constituindo-se em uma análise pontual, uma vez que a cada novo lote de SPL a constituição irá mudar, os dados evidenciam a elevada concentração de elementos com potencial poluidor.

TABELA 1 Metais sólidos na composição do SPL

Sólidos (%)	99
Alumínio (mg kg ⁻¹)	126000
Arsênio (mg kg ⁻¹)	< 21
Berílio (mg kg ⁻¹)	< 10
Cádmio (mg kg ⁻¹)	< 10
Cromo (mg kg ⁻¹)	91
Cobre (mg kg ⁻¹)	40
Chumbo (mg kg ⁻¹)	45
Mercúrio (mg kg ⁻¹)	< 0,2
Níquel (mg kg ⁻¹)	20
Selênio (mg kg ⁻¹)	< 15
Vanádio (mg kg ⁻¹)	35
Zinco (mg kg ⁻¹)	

(Análises realizadas a pedido da Alcoa Alumínio S.A de Poços de Caldas, MG, em outubro de 1999).

TABELA 2 Extrato solúvel lixiviável de não metais no SPL

Elemento	Concentração no lixiviado (mg L ⁻¹)
Cloreto	361
Cianeto total	15,0
Fluoreto	8300
Nitrato	34,7
Fenol total	< 0,10
Sulfato	245
Surfactantes	0,64

(análises realizadas a pedido da Alcoa Alumínio S.A., de Poços de Caldas, MG, em outubro de 1999).

TABELA 3 Extrato solúvel e lixiviável dos metais componentes do SPL em matriz aquosa

Elemento	Concentração no lixiviado (mg L ⁻¹)
Alumínio	< 0,10
Arsênio	< 0,05
Bário	< 0,20
Cádmio	< 0,005
Cromo	< 0,05
Cobre	< 0,20
Ferro	63,2
Chumbo	0,38
Manganês	< 0,10
Mercurio	< 0,001
Selênio	0,044
Prata	< 0,05
Sódio	838
Zinco	< 0,20

(Análises realizadas a pedido da Alcoa Alumínio S.A. de Poços de Caldas, MG, em outubro de 1999).

Tabela 4 Não metais sólidos na composição do SPL

Sólidos (%)	99
Cianeto total (mg kg ⁻¹)	2,3
Cromo hexavalente (mg kg ⁻¹)	< 0,5
Óleo e graxa (mg kg ⁻¹)	85
Fenol total (mg kg ⁻¹)	< 1,7

(Análises realizadas a pedido da Alcoa Alumínio S.A., de Poços de Caldas, MG, em outubro de 1999.)

2.2 Conceito de fitorremediação

O uso do termo fitorremediação aplica-se à utilização de sistemas vegetais (árvores, arbustos, plantas rasteiras e aquáticas) e de sua microbiota com o fim de remover, degradar ou isolar substâncias tóxicas do ambiente. A fitorremediação utiliza plantas como organismos descontaminantes de solos e água e pode ser usada em áreas contaminadas com substâncias orgânicas e inorgânicas (Cunningham et al., 1996). As substâncias xenobióticas geradas pelas diversas atividades humanas incluem compostos inorgânicos, elementos químicos radioativos, hidrocarbonetos derivados do petróleo, pesticidas, herbicidas, explosivos, solventes clorados e resíduos orgânicos industriais (Pletsch et al., 1999).

A fitorremediação baseia-se na tolerância que algumas espécies exibem a determinados produtos. A tolerância pode ser resultante de processos como a translocação diferencial (maior ou menor) de compostos para outros tecidos da planta, com subsequente volatilização, a degradação parcial ou completa, e a transformação em compostos menos tóxicos, combinados e ou ligados nos tecidos das plantas (Accioly & Siqueira, 2000; Scramin et al., 2001). Em geral, a maioria dos compostos orgânicos passa por alguma transformação nas células das plantas antes de ser isolados em vacúolos ou ligar-se a estruturas celulares insolúveis, como a lignina (Macek et al., 2000).

Esta área de estudo, embora não seja nova, tomou impulso nos últimos dez anos, quando se verificou que a zona radicular das plantas apresenta a capacidade de biotransformar moléculas orgânicas exógenas. A rizosfera, como é denominada esta zona, tem sido, desde então, estudada por sua importante função como fonte de nutrientes para os diversos microrganismos que coabitam nesta região, assim como a sua capacidade de estimular a degradação de pesticidas, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares e outras substâncias químicas. Está comprovado que os processos degradativos são mais acentuados

nos solos que apresentam cobertura vegetal do que naqueles caracterizados pela sua ausência (Araújo, 2000).

A idéia do uso de plantas que hiperacumulam metais para uma remoção seletiva ou reciclagem do excesso de metais no solo foi introduzida em 1983 (Chaney, 1983) e ganhou exposição pública em 1990 (Holden, 1990) e tem sido constatada como uma tecnologia de maior potencial prático e melhor custo-benefício que as técnicas ditas convencionais (substituição do solo, lavagem do solo e solidificação) utilizadas até então (Cunningham et al., 1995; Chaney et al., 1995). Uma vez que a biomassa vegetal representa 99% da biomassa viva do planeta Terra e como esse montante é 100 vezes superior à biomassa dos microrganismos, é natural que as plantas tenham uma íntima relação com processos que estão ligados ao destino dos resíduos químicos despejados no ambiente (Moreno & Corseuil, 2001).

2.3 Vantagens e desvantagens da fitorremediação

A fitorremediação, como qualquer outra tecnologia, apresenta várias vantagens e desvantagens (Tabela 1) que devem ser levadas em conta quando for aplicada (Glass, 1998; Cunningham et al., 1996). Se o baixo custo é uma vantagem, o tempo para que os resultados sejam observados pode ser longo, pois depende do ciclo vital da planta. Além disso, a concentração do poluente e a presença de outras toxinas devem estar dentro dos limites de tolerância da planta. Outra limitação é que as plantas usadas com o propósito de minimizar a poluição ambiental podem entrar na cadeia alimentar e resultar em conseqüências indesejáveis (Pletsch et al., 1999).

Plantas são seres vivos; suas raízes precisam de oxigênio, água e nutrientes. Contaminantes que são altamente solúveis em água podem ser lixiviados facilmente para fora da rizosfera, impedindo a ação das plantas. A despeito dessas limitações, nos casos em que os contaminantes são relativamente

imóveis na camada superficial do solo, a fitorremediação pode ser apropriada (Cunningham et al., 1995).

TABELA 5 Principais vantagens e desvantagens da fitorremediação (adaptado de Pletsch et al., 1999)

Vantagens da fitorremediação	Desvantagens da fitorremediação
É uma tecnologia barata e, por isso, pode ser aplicada a grandes áreas	As plantas são organismos vivos e suas raízes requerem oxigênio, água e nutrientes.
Os procedimentos são realizados <i>in situ</i>	A natureza do solo (pH, salinidade, textura) afeta o desenvolvimento das plantas.
É aplicável a um grande número de poluentes orgânicos e inorgânicos	A concentração dos poluentes deve estar dentro do limite de tolerância das plantas
Pode ser usada em conjunto com tecnologias mais tradicionais	Os contaminantes hidrossolúveis podem se alastrar para longe da zona radicular
É ecologicamente e socialmente Satisfatória	É um processo lento, cujos efeitos são observados em longo prazo
	Existe a possibilidade destas plantas entrarem na cadeia alimentar

Apesar dos problemas ainda não resolvidos, o mercado para a exploração dessa tecnologia é promissor. Estima-se que os gastos mundiais com a despoluição ambiental, no ano 2000 foram de US\$ 25 a 30 bilhões. No mesmo período, nos Estados Unidos, foram investidos de US\$ 55 a 103 milhões, somente em fitorremediação (Glass, 1998). No Brasil, embora não se tenha idéia dos investimentos globais com despoluição, pode-se dizer que o mercado tende a crescer em decorrência das exigências de uma sociedade mais esclarecida e à

medida que leis mais rígidas são aplicadas dentro e fora do país. Além disso, existem tecnologias mais baratas e que podem ser postas em prática em grandes áreas; são aquelas que devem ser consideradas em países como o Brasil, não somente para remediar, mas também para prevenir a contaminação ambiental. Nos últimos 10 anos, surgiram, nos EUA e na Europa, inúmeras empresas privadas que exploram a fitorremediação com fins lucrativos e , além disso, várias indústrias químicas multinacionais, centros de pesquisa e universidades passaram a desenvolver pesquisa básica e aplicada nessa área. No Brasil, sabe-se que algumas empresas estatais e privadas, bem como instituições acadêmicas, pesquisam e ou exploram os métodos de bioremediação (Pletsch et al., 1999).

2.4 Estratégias de fitorremediação

A fitorremediação é uma ferramenta que se encontra dividida em diferentes estratégias. A denominação das mesmas está diretamente ligada à sua forma de atuação, ou seja, de que forma a planta, por meio de seus processos fisiológicos, realiza uma ação sobre o contaminante. A escolha da estratégia depende da natureza química e propriedades do contaminante, se o mesmo é inerte, volátil ou passível de degradação na planta ou no solo. A fitorremediação divide-se em:

(a) fitoextração: envolve a absorção, pelas raízes, dos contaminantes do solo, os quais são nelas armazenados ou transportados e acumulados nas partes aéreas. É aplicada principalmente aos metais e não-metais (Cd, Ni, Cu, Zn, Pb e Se), podendo ser usada também para outros compostos inorgânicos e até mesmo orgânicos. Esta técnica utiliza plantas chamadas hiperacumuladoras, que têm a capacidade de armazenar altas concentrações de metais específicos (0,1% a 1% do peso seco, dependendo do metal). As espécies de *Brassica juncea*, *Aeolanthus biformifolius*, *Alyssum bertolonii* e *Thlaspi caerulescens* são

exemplos de plantas acumuladoras de Pb, Cu/Co, Ni e Zn, respectivamente (McGrath, 1998);

(b) fitovolatilização: alguns íons de elementos dos grupos 12, 15 e 16 da tabela periódica, mais especificamente mercúrio, arsênio e selênio, são absorvidos pelas raízes, convertidos a formas não tóxicas e depois liberados na atmosfera (Brooks, 1998). Variedades transgênicas de *Arabidopsis thaliana*, resistentes ao HgCl₂, foram obtidas por Rugh et al. (1996) por meio da inserção de uma seqüência modificada do gene merA bacteriano, que codifica a enzima íon mercúrio redutase. As plantas transgênicas foram capazes de converter o tóxico Hg²⁺ em mercúrio metálico Hg⁰, que é volátil e relativamente inerte;

(c) fitodegradação: os contaminantes orgânicos são degradados ou mineralizados pelas células vegetais por meio de enzimas específicas. Entre essas enzimas, destacam-se as nitroredutases (degradação de nitroaromáticos), desalogenases (degradação de solventes clorados e pesticidas) e lacases (degradação de anilinas). *Populus sp.* e *Myriophyllum spicatum* são exemplos de plantas que possuem tais sistemas enzimáticos (Cunningham et al., 1995; Schnoor et al., 1995; Newman et al., 1997). Genes que codificam enzimas degradativas podem ser introduzidos e expressos em plantas transgênicas, resultando no melhoramento da capacidade de bioconversão. Neste caso, a produção e a liberação das plantas transgênicas no meio ambiente devem ser autorizadas pelo órgão governamental competente que, no Brasil, é o Ministério da Ciência e Tecnologia, por meio da Comissão Técnica Nacional de Biossegurança (CTNBio), além de outros órgãos fiscalizadores ministeriais;

(d) fitoestimulação: as raízes em crescimento (extremidades e ramificações laterais) promovem a proliferação de microrganismos degradativos

na rizosfera, os quais usam os metabólitos exsudados da planta como fonte de carbono e energia. Em muitos casos, as plantas atuam apenas como suporte para a comunidade microbiana, aumentando sua densidade e favorecendo a troca de material genético (plasmídeos contendo genes degradativos). A população microbiana na rizosfera é heterogênea devido à distribuição espacial variável dos nutrientes nesta zona, porém, os *Pseudomonas* são os organismos predominantes associados às raízes (Crowley et al., 1997; Felsot & Dzantor, 1997). A introdução de genes que influenciam a multiplicação da microflora pode contribuir para melhorar a performance deste método. A aplicação da fitoestimulação limita-se aos contaminantes orgânicos;

(e) fitoestabilização: os contaminantes orgânicos ou inorgânicos são incorporados à lignina da parede vegetal (lignificação) ou ao húmus do solo (humificação) e os metais são precipitados sob formas insolúveis, sendo, posteriormente, aprisionados na matriz do solo. Este método tem por objetivo evitar a mobilização das substâncias contaminantes e limitar sua difusão no solo, através da cobertura vegetal (Cunningham et al., 1995; Brooks et al., 1998). Exemplos de plantas cultivadas com este fim são as espécies de *Haumaniastrum*, *Eragrostis*, *Ascolepis*, *Gladiolus* e *Alyssum*;

(f) rizofiltração: é o método que emprega plantas terrestres para absorver, concentrar e ou precipitar os contaminantes de um meio aquoso, particularmente metais pesados ou elementos radiativos, por meio do seu sistema radicular. As plantas são mantidas num reator hidropônico, através do qual os efluentes passam, sendo as substâncias contaminantes absorvidas e concentradas pelas raízes. Plantas terrestres com grande biomassa radicular, como *Helianthus annuus* e *Brassica juncea*, podem ser utilizadas como

hiperacumuladores aquáticos e já provaram ser satisfatórias e ter potencial para esta tecnologia (Raskin, 1996; Glass, 1998);

(g) barreiras hidráulicas: algumas árvores de grande porte, particularmente aquelas com raízes profundas (ex., *Populus* sp.), removem grande quantidade de água do subsolo ou dos lençóis aquáticos subterrâneos, a qual é evaporada através das folhas. Os contaminantes presentes na água são metabolizados pelas enzimas vegetais, vaporizados junto com a água ou simplesmente aprisionados nos tecidos vegetais (Araújo, 2000);

(h) capas vegetativas: são coberturas vegetais, constituídas de ervas ou árvores, feitas sobre aterros sanitários (industriais e municipais), usadas para minimizar a infiltração de água da chuva e conter a disseminação dos resíduos poluentes. As raízes incrementam a aeração do solo, promovendo biodegradação, evaporação e transpiração (Glass, 1998).

Cabe salientar que, neste trabalho, existe a possibilidade de que tenha ocorrido a fitoextração, a fitodegradação e a fitoestabilização, que são os processos que mais se relacionam com a forma como o experimento foi conduzido.

2.5 Alumínio

2.5.1 Alumínio: generalidades

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre (8,13%), sendo precedido apenas por oxigênio e silício. Devido à sua elevada afinidade com o oxigênio, não é costume encontrá-lo como substância

elementar, mas sim em formas combinadas, tais como óxidos ou silicatos (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

É extensivamente usado na moderna vida cotidiana e, a despeito de sua onipresença, não é conferida a ele essencialidade ou, sequer, há utilidade conhecida nos sistemas biológicos. Este metal não essencial foi considerado durante muito tempo inócuo para os humanos (Sorrenson et al., 1974).

Nas rochas, a presença do alumínio varia de 0,45% até 10%. O único íon freqüente e estável é o Al^{3+} , que está sempre coordenado ao ligante oxigênio (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). O impacto do alumínio nos sistemas biológicos foi motivo de controvérsia nas últimas décadas (Campbell & Bondy, 2000). A riqueza da pesquisa agora mostra que o alumínio é tóxico para as plantas, alguns animais aquáticos e humanos (Garnot, 1986; Chadwick & Whelan, 1992; Yokel, 2000; Nayak & Chattterjee, 2000; Pineros & Kochian, 2001).

Na atmosfera, o Al é principalmente encontrado na forma de aluminossilicatos associados ao material particulado e os níveis de Al na atmosfera são da ordem de 0,005 a 0,18mg m⁻³ (Sorrenson et al., 1974).

2.5.2 Alumínio no solo

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante nos solos, constituindo cerca de 8% dos minerais. É também o cátion mais abundante na crosta terrestre e participa da estrutura de inúmeros minerais primários (Lindsay, 1972). Pode ser oriundo naturalmente do intemperismo dos minerais das rochas ou pode ser adicionado ao solo também pela presença de resíduos sólidos e particulados oriundos da queima de carvão, redução da alumina e outras operações de obtenção de metais (Krishnaswamy, 1984; Gabler & Stroll, 1983).

Durante o intemperismo dos minerais primários, uma série de hidróxidos de alumínio, de variadas cargas e composições, é formada, tornando-se

componentes estruturais dos minerais de argila. Em geral, a solubilidade dos hidróxidos de alumínio é baixa, principalmente em pHs que variam de 5 a 8, como é o caso dos solos.

A liberação de Al da fase sólida para a fase líquida do solo é função do processo de acidificação do solo. Na solução do solo, ocorre a hidrólise dos íons Al^{3+} . Isso causa a formação de hidróxidos incompletos, que são ainda solúveis, e, portanto, tóxicos para as plantas. Assim, a hidrólise constitui-se em importante fonte de prótons, logo, geradora de acidez. Já para valores de pH maiores que 5,8, o alumínio aparece insolúvel sob a forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$, portanto, atóxico para as plantas (Marschner, 1986). Os íons do Al na solução do solo dependem do pH. A forma livre Al^{3+} predomina em valores entre 4 e 5, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ em pH que varia de 5 a 7 e, em pH com valor entre 7 e 8, predomina o $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Mundialmente, estima-se que 40% do solo arável têm como característica acidez elevada e, portanto, possuam toxidez por alumínio às plantas (World Food Nutrition Study, 1977). A fitotoxidez do alumínio é o efeito mais pernicioso da acidez do solo. Além desse efeito fitotóxico inerente às formas catiônicas solúveis do alumínio, o elemento está implicado na redução da disponibilidade e absorção de P do solo e também causa a inibição competitiva da absorção dos nutrientes catiônicos e dos micronutrientes (Marschner, 1986).

O total do Al presente nos solos é inerente à constituição mineral das rochas parentais, no entanto, apenas a fração do alumínio que é móvel e facilmente trocável tem atuação importante na fertilidade do solo (Mc Lean, 1976). No caso dos solos ácidos com pH abaixo de 5,5, a mobilidade do alumínio aumenta rapidamente e também a competição com outros cátions por sítios de troca. Um aumento súbito na solubilidade do Al é observado, principalmente quando o pH se aproxima dos valores entre 4,0 e 4,5. Para exemplificar, uma solução de solo neutra contém cerca de $400\mu\text{g L}^{-1}$ de alumínio

solúvel, enquanto uma solução do solo a pH 4,4 contém $5700\mu\text{g L}^{-1}$. (Gough et al., 1979).

2.5.3 Alumínio nas águas

O Al é considerado um poluente não prioritário em águas de superfície nos EUA. As formas de Al que apresentam carga (ex. Al^{+3}) podem ser particularmente danosas para peixes e espécies de vida selvagem em pH ácido. O critério de qualidade para concentração máxima de Al na água doce nos EUA é dependente de pH (descrito para a faixa de pH de 6,5 a 9,0) e estabelece dois limites, a saber (USEPA, 2002):

- $\text{CMC} = 0,750 \text{ mg de Al L}^{-1}$ – é uma estimativa da máxima concentração de um contaminante na água de superfície, à qual uma comunidade aquática pode ficar exposta brevemente sem que isso resulte num efeito inaceitável;
- $\text{CCC} = 0,087 \text{ mg de Al L}^{-1}$ - é uma estimativa da concentração de um contaminante na água de superfície, à qual uma comunidade aquática pode ficar exposta indefinidamente sem que isso resulte num efeito inaceitável.

Ambos os valores são expressos em termos de Al total recuperável na coluna d'água.

Inexistem trabalhos que forneçam uma visão geral sobre o problema de Al em águas brasileiras. Destaca-se, entretanto, o Projeto “Águas de Minas” realizado em Minas Gerais pelos órgãos estaduais FEAM, IGAM e CETEC .

Neste projeto, amostras de água de 242 locais estratégicos em todo o estado de Minas Gerais têm sua qualidade avaliada trimestralmente, desde 1997. Entre 18 e 50 parâmetros de qualidade são avaliados nessas amostras, o que permite uma visão bastante completa da qualidade da água no estado

De acordo com as informações levantadas, a Bacia do Rio Grande é a que apresenta maior índice de contaminação por substâncias tóxicas em Minas Gerais, incluindo elementos-traço e outros.

A situação é particularmente séria no caso de Al, pois todos os pontos amostrados nesta bacia mostraram concentrações superiores ao limite de 0,2 mg Al L⁻¹ estabelecido pela legislação brasileira (RESOLUÇÃO CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005) para cursos d'água enquadrados na classe 2, sendo o máximo recomendado para água potável igual a 0,2 mg Al L⁻¹. Resultados semelhantes foram também observados em outros estudos realizados no Rio das Velhas (Bacia do São Francisco), em Minas Gerais (Veado et al., 2000).

Adicionalmente, um trabalho realizado na Itália (Schintu et al., 2000) utilizando o fracionamento revelou que mais de 80% do Al presente em águas naturais estava na forma particulada e que aquele Al presente na fração dissolvida estava predominantemente na forma orgânica (média de 26%). O tratamento da água fez com que esta fração dissolvida apresentasse Al predominantemente na forma inorgânica (média de 71%). A maioria do Al dissolvido presente em águas naturais estava fortemente ligado ou na forma de polímeros coloidais, enquanto que as formas monoméricas de Al variaram de 40% a 62% em amostras de água tratadas. A forma polimérica $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{+7}(\text{aq})$ (Al_{13}) é reconhecida como tóxica para peixes. Porém, sua presença tem sido identificada apenas em rios afetados por drenagem ácida de mineração ou por chuva ácida (Furrer et al., 2002).

O alumínio ocorre em águas naturais como resultado do intemperismo de rochas e minerais. A toxicidade e a mobilidade geoquímica em sistemas aquáticos naturais dependem fortemente da forma química na qual o alumínio se apresenta (Driscoll et al., 1980; Ulrich et al., 1980; Rengel, 1992). A mobilização de alumínio de ecossistemas terrestres para ambientes aquáticos é um fenômeno geoquímico conhecido como acidificação ambiental (Campbell et

al., 1992). Esta mobilização de alumínio é, freqüentemente, um episódio recorrente na natureza e é associado com depressões de pH (acidificação), acontecendo durante o derretimento do gelo de primavera ou associado com erosão de eventos de tempestade específicos (Campbell et al., 1992; O Nelson & Campell, 1991; Rosseland et al., 1990)

A concentração do alumínio nas águas naturais é normalmente baixa, porém, tende a ser maior nas áreas urbanas (Nayak, 2001). O nível de alumínio nas águas superficiais pode ser aumentado diretamente ou indiretamente por atividades humanas, por descargas industriais e municipais, enxurrada, influxo de tributários e deposição atmosférica seca e úmida atmosférico (Eisenreich, 1980). O alumínio pode também ser lançado nas águas por meio do efluente de bauxita em instalações industriais que processam alumínio em concentrações que podem ser tóxicas à vida aquática (His et al., 1996; Trieff et al., 1995). Porém, os efluentes destas instalações contêm tipicamente não só alumínio, mas uma mistura complexa de metais, além de minerais, sílica e outros. O efeito da combinação destes elementos não pode ser desprezado (Miller et al., 1984; Qureshi & Malmberg, 1984).

O intemperismo de minérios de sulfetos expostos à atmosfera em minas inativas libera grandes quantidades de ácido sulfúrico e metais como alumínio (Filipek et al., 1987). É crescente o número de ambientes ácidos causados por tal drenagem ácida das minas ou através de chuva ácida, causando um aumento subsequente no conteúdo de alumínio dissolvido das águas circunvizinhas (Brusewitz, 1984; Filipek et al., 1987). Além disso, a deposição atmosférica é uma fonte de contribuição de alumínio para as águas. É o caso do Lago Michigan, onde a deposição de alumínio é estimada em 5 milhões de kg ano^{-1} , dos quais 74% eram da bacia sul, onde a influência de atividade agrícola e industrial (ex. fabricação de aço e produção de cimento) era maior (Eisenreich, 1980).

2.5.4 Efeitos do alumínio nas plantas

Em condições naturais, para as plantas, possivelmente o elemento tóxico mais típico seja o alumínio (Malavolta, 1994). Em solos muito ácidos ocorre a dissolução de Al, que passa a ser um componente da acidez, tanto da trocável (Al^{3+}), quanto da potencial ($\text{H}+\text{Al}$).

Sinais de toxidez por Al aparecem primeiro no sistema radicular, o qual vem a ser o resultado da inibição da elongação de raízes axiais e laterais. A severidade da inibição do crescimento da raiz é um indicador adequado de diferenças genótípicas na tolerância ao Al (Marschner, 1986).

Estudando os efeitos diferenciais de baixas concentrações de Al no crescimento de diferentes genótipos de trevo branco, Jarvis & Hatch (1987) observaram que o crescimento das plantas foi notória e progressivamente diminuído com o aumento da concentração de Al. Sintomas de deficiência de P e N ocorreram em todas as cultivares testadas a 25 e 50 mmol L^{-1} de Al. Além disso, houve uma restrita elongação das raízes, havendo redução da absorção de Ca. O Al e o Mn são dois dos mais abundantes metais na crosta terrestre e sua solubilidade e especiação são decisivamente afetadas pelo pH do solo (Blair & Taylor, 1997).

Kabata-Pendias & Pendias (2001) afirmaram que a toxicidade do Al ainda é discutida, sendo relatada principalmente no prejuízo da absorção e transporte de nutrientes essenciais às plantas, além de desbalancear a proporção entre cátions e ânions. O excesso de Al normalmente afeta a divisão celular, bem como as propriedades do protoplasma e da parede celular. Alguns efeitos fitotóxicos adicionais envolvem ainda a redução na elongação das raízes e na produção de biomassa das mesmas, redução da fluidez da membrana plasmática e alterações na síntese de DNA.

Concentrações elevadas de Al^{3+} afetam o desenvolvimento das raízes, influenciando em suas funções bioquímicas, por meio da complexação do alumínio com ácidos nucléicos (Sobral & Guimarães, 1992).

As espécies de plantas e mesmo cultivares da mesma espécie podem possuir grande diversidade na habilidade de absorver e translocar alumínio, o que interfere decisivamente na tolerância destas plantas ao excesso desse elemento no solo (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). A toxidez do Al influi no desenvolvimento do sistema radicular e interfere na absorção de nutrientes, causando baixa produtividade na cana-de-açúcar, sendo os sintomas foliares da fitotoxidez de Al em geral confundidos com os sintomas que demonstram a deficiência em P e Ca (Sobral & Guimarães, 1992).

Liu & Luan (2001) afirmam que o Al tem a capacidade de inibir a alongação radicular com apenas minutos de exposição das raízes a um ambiente com sua presença, afetando, durante longos períodos de tempo, a divisão e a alongação celular. Mesmo com a realização de extensivos estudos, os mecanismos moleculares da toxidez do Al ainda são pouco conhecidos, sendo certo, porém, que um dos primeiros efeitos desta toxidez é a dramática redução da absorção de K, Ca e compostos ricos em NH.

Sobral & Guimarães (1992) relatam que, devido à toxidez do Al, as raízes apresentaram-se curtas e engrossadas, quebradiças e com coloração anormal, apresentando, de forma geral, manchas escuras. A parte mais afetada foi a extremidade dessas raízes, ocorrendo, assim, na maior parte delas, ausência de ramificações finais, o que contribui fortemente para uma diminuição drástica da área superficial do sistema radicular, ocasionando um aproveitamento muito inferior das plantas na absorção de água e nutrientes.

Portanto, é possível correlacionar a redução da absorção de cátions com a inibição da alongação e correto desenvolvimento do sistema radicular, devido, talvez, à acumulação de cátions (especialmente K^+), contribuindo para uma

excessiva expansão do volume celular, iniciando a chamada alongação celular induzida por turgor, inibindo os canais de íons e transportadores da membrana plasmática, levando a uma conseqüente redução da absorção de íons (Liu & Luan, 2001).

Os sintomas de toxidez do Al primeiro se manifestam nas raízes e o Al normalmente se concentra nas raízes de muitas plantas. A quantidade absorvida de Al de forma passiva pelas plantas e translocada para a parte aérea da mesma reflete a tolerância da espécie à presença do alumínio. Porém, a habilidade de acumular Al nas raízes não está relacionada à tolerância (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Malavolta (1985), citado por Sobral & Guimarães (1992), afirma que, em princípio, há dois enfoques destinados ao controle da fitotoxidez de Al: a adaptação da planta ao solo, utilizando-se da tolerância de algumas espécies e cultivares de se desenvolverem em condições de acidez do solo ou a adaptação das condições do solo à planta, pela neutralização da acidez do solo, por meio do uso de corretivos da acidez.

Outro fato que enriquece grandemente a discussão científica acerca da toxidez do alumínio às plantas é o fato de o Al ser um elemento que interage com uma série de outros compostos químicos presentes no meio ambiente e, conseqüentemente, nos solos. A complexidade do comportamento fisiológico da toxidez do alumínio nas plantas reflete em muitas interações com a absorção de muitos nutrientes minerais, tais como, P, Ca, Mg, K e N. Em geral a absorção de cátions é reduzida no caso do excesso de alumínio (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Há, surpreendentemente, pouca informação disponível sobre os efeitos do Al e do Mn no crescimento e desenvolvimento das plantas, quando ambos estão presentes no ambiente. Porém, alguns estudos documentam que existem interações de outros elementos com Al e ou o Mn e, inclusive, já se sabe que

concentrações elevadas de Ca, P e Mg podem aliviar a toxicidade do alumínio.

Com relação ao P, diversos trabalhos procuram explicar sua correlação com a presença de Al em excesso no solo. Abichequer et al. (2003) explicam que o Al pode prejudicar a absorção do fósforo de duas formas:

- efeito indireto, devido à redução da área superficial do sistema radicular;
- efeito direto, pela ligação do Al ao P, tanto na superfície quanto no interior da célula, formando compostos de baixa solubilidade.

Sobral & Guimarães (1992) citam que o alumínio provoca a fixação do P em formas menos disponíveis, diminui as taxas de respiração e interfere em reações enzimáticas responsáveis pela deposição de polissacarídeos na parede celular, bem como provoca alterações na absorção e transporte de vários nutrientes, principalmente Ca, Mg e P.

O alumínio pode afetar a absorção de fósforo diretamente por meio da precipitação de fosfato de alumínio na superfície das raízes e ou no espaço livre, sendo freqüentemente observada, ainda, a inibição da absorção de cálcio e magnésio, o que advém, principalmente, da inibição competitiva e do bloqueio de sítios de ligação (Marschner, 1986).

Já Kabata-Pendias & Pendias (2001) afirmam que a interação do Al com o P é caracterizada pela formação de fosfatos de alumínio que são sais em geral muito pouco solúveis. A toxidez de Al é, muitas vezes, manifestada como uma deficiência de P, sendo que tanto o P quanto o Si podem ser utilizados para desintoxicar solos com excesso de Al.

O Ca e Mg interagem de forma interessante com o Al no solo e na planta. O trabalho de Chibiliti & Byrne (1990) trata deste assunto e mostra fatos interessantes. Existe antagonismo entre as absorções de Ca e Al, pois altos níveis de alumínio, resultam em baixas absorções de Ca em pessegueiro. Isto em estudo em que ambos, Al e Ca foram avaliados simultaneamente. O Ca reduz a toxidez do Al apenas quando este se apresenta em níveis moderados e uma das

hipóteses para o Ca ter alcançado tal efeito é de que a absorção de alumínio pode ter sido reduzida também pelo incremento do suplemento interno de P. O Ca também apresentou a capacidade de aliviar a inibição induzida por Al sobre a absorção de K, mas, além disso, teve a capacidade de manter a integridade da membrana celular e inibir a ação nociva do alumínio sobre esta. O alumínio, segundo afirmam os autores, induz deficiência de macro e micronutrientes das plantas, o que explica o pequeno crescimento das plantas em solos ácidos. O Ca, por sua vez, pode reduzir a absorção de Al e, por isso, diferentes níveis de Ca no solo podem induzir diferentes respostas de uma mesma planta a um determinado nível de Al no solo.

Mas, se o excesso de alumínio induz à deficiência de Ca e ou leva à redução do transporte do mesmo, o Mg também é fortemente afetado, ocorrendo seu decréscimo na planta em função da presença do Al em excesso no solo. Este decréscimo é, em grande parte, responsável pela existência de plantas sensíveis ao Al. Ainda assim, o acréscimo de Ca e Mg reduz as taxas de absorção do Al do solo (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Outros nutrientes citados, talvez de forma menos incisiva anteriormente, também já foram objetos de estudo no que se refere às suas interações com o Al. O Al, por exemplo, tem capacidade de bloquear canais de K⁺ nas células das raízes chamadas capilares, o que vem a confirmar a observação de que o Al inibe a absorção de K e a elongação das raízes. Nas células guarda dos estômatos epidérmiais, o K é um dos principais componentes do controle do movimento estomatal e a inibição da absorção do K provocada pelo Al em células-guarda tem sido documentada e pode estar correlacionada com a inibição da abertura de estômatos induzida por luz (Liu & Luan, 2001).

A toxidez do Al é freqüentemente associada também com incrementos nos níveis de Fe e Mn, podendo este incremento ocorrer também com metais pesados que, muitas vezes, estão prontamente disponíveis em solos ácidos.

Espera-se que essa toxidez esteja acompanhada de baixos níveis de Ca e Mg, tanto no solo quanto na planta (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Outro fato conhecido com relação ao alumínio é o de que este apresenta facilidade para formar complexos orgânicos e, por isso, pode precipitar ácidos nucléicos (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

2.6 Flúor

2.6.1 Flúor e fluoretos: generalidades

O flúor é o elemento que apresenta maior reatividade entre todos os não metálicos, reagindo com inúmeras substâncias orgânicas e inorgânicas. Forma com o alumínio, compostos de alta estabilidade. Maiores concentrações encontram-se em algumas formações minerais e em diversos rejeitos industriais, manifestando-se, muitas vezes, como um sério problema ambiental (Amaral, 1998).

Embora constituindo somente 0,065% da crosta terrestre, o flúor (F) pode ser considerado um elemento ubíquo, distribuindo-se desde vulcões e suas emanções, passando por diferentes rochas, oceanos, lagos, rios e outras formas de água natural. Além disso, o F está presente nos ossos, dentes e sangue dos mamíferos e em todas as partes das plantas (Amaral, 1998).

Os principais minerais contendo F são fluorita (CaF_2), fluorapatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$] e criolita (Na_3AlF_6). O F está sempre presente em plantas, solos e fertilizantes fosfatados, com concentrações respectivas da ordem de 3×10^0 , 3×10^2 e $3 \times 10^4 \text{ mg kg}^{-1}$ (Larsen & Widdowson, 1971).

Além das fontes naturais, como o vulcanismo, transporte aéreo através da poeira e liberação de aerossóis marinhos, que podem introduzir na atmosfera quantidades consideráveis de partículas e gases contendo flúor, ele pode também se originar de diversas atividades humanas (Arndt et al., 1995). As principais

atividades industriais que utilizam ou produzem como resíduo o F são: fertilizantes, metalurgia, vidro, esmalte, porcelana, higiene, limpeza, polifluorcarbonos, processamento de urânio, gás refrigerante, aerossol, inseticida esterilizante, fluoretação de água (combate da cárie dental) e ainda, em menor quantidade, na combustão do carvão, bem como na catálise de algumas reações orgânicas, como a produção de dodecilbenzeno (Haag, 1985).

A emissão antropogênica de flúor nos Estados Unidos foi estimada para o ano de 1968, em cerca de 119.000 toneladas (NAS/NRC, 1971; Lacase & Treshow, 1976) e, para o ano de 1980, em 90.000 toneladas (Misenheimer et al., 1985).

2.6.2 Flúor no solo

Considerado um elemento ubíquo, o flúor ocorre no solo em muitas formas combinadas, principalmente como fluorita (CaF_2), criolita (Na_3AlF_6) e apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) (Smith, 1983).

Segundo Noemmik (1953), as concentrações de F variam amplamente no mesmo pedon, mas aumentam, com frequência, em profundidade (sendo maior próximo do regolito). A concentração de F natural cresce em profundidade no solo e somente 5% a 10% do F total encontram-se na solução do solo. Sob condições naturais, esta concentração raramente ultrapassa 1 mg L^{-1} , no entanto, em solos de regiões altamente poluídas, pode atingir 10 mg L^{-1} .

Gilpin & Johnson (1980), trabalhando com diversos solos da Pensilvânia (EUA), encontraram valores médios, em mg kg^{-1} , de 377; 0,4 e 21,7; respectivamente para F total, solúvel e fracamente adsorvido (resina), considerado lábil. Esses resultados discordam dos resultados obtidos por Noemmik (1953), sendo essa discrepância devido a diferenças nas metodologias de determinação empregada entre esses autores.

Grewal & Dahiya (1992) estudaram a variação espacial da concentração de F solúvel em água em diferentes zonas agroclimáticas do estado de Haryana, Índia. Esses autores encontraram os seguintes valores de F, em mg kg^{-1} : na região quente e árida: 4,42; na região quente e seca: 4,60; na região quente e semi-seca: 4,23; na região quente e subúmida: 2,47 e na região quente e úmida: 2,12, sendo o valor médio de 4,19 para todo o estado. Esta distribuição das concentrações de F foi relacionada, principalmente, com o pH do solo, ou seja, inversamente relacionada com o fator de intemperização.

A disponibilidade de F não se relaciona obrigatoriamente com seu conteúdo total no solo. Há diversos fatores que controlam sua disponibilidade para as plantas, entre estes: pH, tipo de solo e quantidade de argila, concentrações de Ca e P no solo (Brewer, 1965; Mengel & Kirkby, 1982). Em solos ácidos, mesmo quando os níveis de F solúveis são elevados, este não é prontamente absorvível pelas raízes das plantas.

2.6.3 Flúor nas águas

De todos os elementos químicos presentes na tabela periódica, o flúor é o mais eletronegativo e o mais reativo (Greenwood & Earnshaw, 1984; Gillespie et al., 1989). Devido a essa alta reatividade, normalmente o flúor não é encontrado na natureza em seu estado elementar. As formas sob as quais ele se apresenta normalmente são os fluoretos orgânicos e inorgânicos, sempre exibindo o valor -1 como número de oxidação (Camargo, 2003). No ambiente, fluoretos inorgânicos são muito mais abundantes que os orgânicos (Greenwood & Earnshaw, 1984; Gillespie et al., 1989).

Concentrações extremamente altas de fluoreto (1000mg dm^{-3}) têm sido encontradas em regiões onde rochas ricas em fluoretos são comuns (Hecky & Kilham, 1973). O conteúdo de fluoreto nas águas depende não somente dos fatores geoquímicos e fatores climato-biológicos como da condição hidrológica,

forma do relevo, precipitação e evaporação, mas também da adsorção e lixiviação do fluoreto no solo (Wang et al., 2002). Os processos de adsorção e lixiviação afetam diretamente a migração e a troca do solo para a água. Estudos em adsorção e dessorção de fluoreto têm mostrado que as naturezas do solo e da rocha influem na liberação do fluoreto para a solução do solo, dependendo de fatores como mineralogia e características químicas (Wang & Reardon, 2001; Haidouti, 1995).

Fluoreto na água dita potável pode ser benéfico ou causar problemas dependendo da concentração e quantidade total ingerida. É benéfico especialmente quando presente nos limites permissíveis de 1,0 a 1,5mg F⁻ L⁻¹, auxiliando na calcificação dentária (Srimurali et al., 1998). Em geral, porém, a concentração de fluoreto nas águas superficiais não excede 0,3mg L⁻¹ (Barnett et al., 1969). Excesso de fluoretos na água potável causa fluorose dental e dos ossos (Sorg, 1978). Na água, fluoretos inorgânicos geralmente permanecem em solução (como íons fluoreto) sob condições de pH e dureza relativamente baixos (CEPA, 1994; Pickering et al., 1988). A remoção dos fluoretos inorgânicos em solução pode ocorrer devido à precipitação dos carbonatos e fosfatos de cálcio, fluoreto de cálcio e mesmo fluoreto de magnésio (Stumm & Morgan, 1996).

O nível de fluoreto nas águas superficiais varia de acordo com o local, principalmente devido à proximidade de fontes de emissão (Camargo, 2003). Concentrações de fluoreto em águas doces não poluídas variam geralmente de 0,01 a 0,3 mg de F⁻ L⁻¹, enquanto que, em águas marinhas livres de contaminação, variam de 1,2 a 1,5 mg de F⁻ L⁻¹ (Datta et al., 2000; Camargo et al., 1996; CEPA, 1994; Camargo et al., 1992; Fuge & Adrews, 1988; Nriagu, 1986; Martin & Salvadori, 1983; Dobbs, 1974). Contudo, níveis elevados de fluoretos inorgânicos podem ser encontrados em regiões onde existem atividades geotérmicas e vulcânicas (Camargo, 2003).

Pesquisa de campo (Neuhold & Sigler, 1960) mostra que as fontes quentes e os gêiseres do parque nacional norte-americano de Yellowstone contêm de 25 a 50mg de $F^- L^{-1}$, enquanto os rios Madison e Firehole, ambos no mesmo parque, podem conter de 1 a 14 mg de $F^- L^{-1}$. As águas termais naturais da Nova Zelândia têm concentração variando de 1 a 12mg de $F^- L^{-1}$ (Mahon, 1964). Em amostras de água obtidas nos lagos Walker e Pymamid, no estado de Nevada, Estados Unidos, foram encontrados teores acima de 13mg de $F^- L^{-1}$ (Sigler & Neuhold, 1972). Concentrações de fluoreto também podem ser elevadas em águas subsuperficiais de regiões onde não há atividade vulcânica ou geotérmica (Sarma & Rao, 1997; CEPA, 1994; Rajagopal & Tabin, 1991).

Atividades humanas podem levar a incrementos locais nos níveis de fluoreto nas águas superficiais (Camargo, 2003). Warrington (1992), estudando as águas do rio Kitimat, no Canadá, na proximidade de uma fábrica de alumínio metálico, relatou que foram encontradas concentrações dez vezes superiores ao que é encontrado naturalmente nos solos daquela região. Situação semelhante foi encontrada no rio Saguenay, também próximo a uma fábrica de alumínio no Canadá, por Roy et al. (2000).

Outras atividades humanas estão causando incrementos significativos (mais de cem vezes a concentração considerada natural) na concentração de fluoretos nas águas superficiais, como é o caso da adubação fosfatada das plantas (Somashekar & Ramaswamy, 1983; Van Craenenbroeck & Marivoet, 1987), das unidades industriais produtoras de produtos químicos à base de fluoretos, como é o caso do fluoreto de hidrogênio, fluoreto de sódio, de cálcio e hexafluoreto sulfúrico (Zingde & Mandalia, 1988; Karunagaran & Subramanian, 1992; CEPA, 1994), das fábricas de tijolos, cerâmica e vidros (CEPA, 1994; Camargo, 1996) e do uso de pesticidas contendo fluoretos (Fuge & Andrews, 1988; CEPA 1994).

Descargas de águas residuárias urbanas também podem causar incrementos significativos (cerca de cinco vezes a concentração considerada natural) na concentração de fluoretos nos rios que as recebem (Sparks et al., 1983; Camargo et al., 1992). Além disso, embora com menor risco para a vida aquática, fábricas de alumínio metálico e outras indústrias ao longo da costa marinha podem causar aumento na concentração do fluoreto na água marinha (CEPA, 1994; Ares et al., 1983; Oliveira et al., 1978; Wright & Davison, 1975).

A despeito do fato de o fluoreto ser considerado um sério poluente, uma vez que vem ocorrendo um incremento em sua concentração em uma série de ecossistemas, como consequência das atividades humanas, pouco se sabe a respeito da toxicidade do fluoreto para a vida aquática.

2.6.4 Efeito do flúor nas plantas

O F não é essencial para as plantas e sua absorção, particularmente pela via foliar, durante períodos prolongados e com excessivas doses, pode provocar sintomas de toxicidade em plantas, produzindo necrose marginal nas folhas e redução do crescimento. Entretanto, esses sintomas não são específicos para a toxicidade do F. Muitas enzimas podem ser inibidas pelo F, entre estas a enolase, a fosfoglucomutase, a desidrogenase succínica, as fosfatases e as hexoquinases. A distribuição e a concentração do F na célula podem determinar tanto o tipo quanto o grau do efeito a ser produzido (Weinstein, 1977).

Embora o F seja reconhecidamente importante na área de toxicologia ambiental, sua determinação quantitativa na vegetação ainda é problemática. Atualmente, os métodos mais utilizados para a determinação de F nas plantas são os de fusão alcalinos, seguidos pela determinação com eletrodo seletivo (Baker, 1972; McQuaker & Gurney, 1977; Keerthisinghe et al., 1991; Frankenberger Jr. et al., 1996). Contudo, diversos trabalhos têm relatado que

esse método pode apresentar erros na determinação de F (Shortland, 1972; Keerthisinghe et al., 1991).

As plantas geralmente acumulam pequenas quantidades de F, variando fundamentalmente com a espécie vegetal e seu estágio de crescimento. Plantas crescidas em solos ou em outros meios (ex. solução nutritiva) com a mesma concentração de F, podem apresentar diferenças na concentração desse elemento nas folhas ou em outra parte aérea analisada, mostrando a existência de capacidades distintas de absorção de F pelas raízes e ou transporte e distribuição dentro da planta. Nas plantas crescidas em ambientes naturais (sem adição de qualquer fonte de F), a concentração média de F encontrada nas folhas varia de traços a $<10\text{mg kg}^{-1}$ (Davison et al., 1983; Adriano, 1982). Segundo Lu & Zhao (1992), a concentração de F aumenta nos órgãos mais velhos. Nos alimentos de origem vegetal, segundo Dabeka & McKenzie (1995), a concentração natural de F é bastante variável, podendo atingir 1.020mg kg^{-1} nos grãos de trigo e 4.970mg kg^{-1} no chá inglês. De modo geral, acredita-se que o F possa ser tóxico quando presente em qualquer composto orgânico, principalmente naqueles participantes do ciclo de Krebs (Meyer & O'Hagan, 1992), enquanto na forma inorgânica, mesmo em altas concentrações, provavelmente não seja tóxico. No caso de algumas espécies da família Theaceae (Camellia-Thea), que são reconhecidamente uma das principais plantas acumuladoras de F e Al, têm sido encontradas concentrações de F superiores a 4.000 mg kg^{-1} , sem problemas de toxicidade.

A biodisponibilidade do F para as plantas é relativamente pequena. A absorção pelas raízes do F^- na solução do solo ou solução nutritiva ocorre passivamente, sendo esse elemento aparentemente de fácil absorção (Treshow, 1971). Peters & Shorthouse (1964), trabalhando com plântulas de gramíneas em solução nutritiva, não encontraram níveis de absorção apreciável de F para concentrações superiores a 19 mg L^{-1} . Não houve formação de compostos

orgânicos fluoretados nas plantas, mesmo nas concentrações próximas a 140 mg L⁻¹ de F em solução.

Böszörményi & Cseh (1961) verificaram que a ordem de absorção de ânions durante um período de 24 horas foi a seguinte: Br⁻ > Cl⁻ > I⁻ > F⁻, tanto nas raízes como na parte aérea de plantas de trigo.

Venkateswarlu et al. (1965), avaliando as diferenças na absorção de Cl⁻ e F⁻ por raízes de cevada, constataram que, em baixas concentrações (0,01 e 0,1mmol L⁻¹), a absorção de Cl⁻ pelas raízes foi cerca de cem vezes superior àquela do F⁻. Por outro lado, aumentando-se a concentração do halogênio (1,0mmol L⁻¹), o Cl⁻ foi absorvido vinte e cinco vezes mais do que o F⁻.

No Canadá, Sheppard & Evenden (1992), avaliando a resposta de alguns vegetais (milho doce, repolho e beterraba) a quatro halogênios, verificaram que a adsorção no solo foi na seguinte ordem: F⁻ > I⁻ > Br⁻ > Cl⁻. Por outro lado, as concentrações nas plantas foram geralmente no sentido inverso, Cl⁻ > Br⁻ >> F⁻ > I⁻. Houve evidência de interação competitiva entre os halogênios testados e ânions do solo, como sulfato e fosfato. A competição reduziu a toxicidade do I e afetou a concentração de P, S e dos halogênios no tecido vegetal.

De acordo com Takmaz-Nisancioglu & Davison (1988), o F⁻ não é prontamente absorvido quando fornecido como NaF, devido à exclusão do F⁻ pelos sítios de absorção de mesma polarização encontrados na raiz. Quando o F⁻ é fornecido como AlF₃, sua absorção na forma catiônica é facilitada pela diminuição da exclusão de Donnan e, portanto, maior acúmulo no apoplasto. Nesse trabalho, a absorção de F⁻ ligado ao Al, em relação ao ligado ao Na, foi o dobro para raízes e o quádruplo para as primeiras folhas de feijão. Por outro lado, MacLean et al. (1992) constataram que plantas em solução contendo Al-F absorveram menos F que aquelas cultivadas na ausência de Al.

Geoghegan & Sprent (1996), analisando diversas espécies nativas do cerrado brasileiro que são consideradas acumuladoras de Al, incluindo algumas

leguminosas noduladoras, encontraram concentrações de Al significativamente elevadas e discrepantes, com um máximo de 16.390mg kg^{-1} em *Chamaecrista repens*. Esses autores acreditam que esta acumulação não seja propriamente devido à alta tolerância do tecido vegetal, mas devido à quelatação do Al na rizosfera por ácidos orgânicos, com o conseqüente transporte e deposição no apoplasto foliar. Esse mecanismo de acumulação de Al é, provavelmente, semelhante ao mecanismo de acumulação de F, conforme sugerido por Takmaz-Nisancioglu & Davison (1988).

Os poluentes atmosféricos constituem-se na principal fonte de F que originam desordens nas plantas. O HF é um dos maiores poluentes, com relação às injúrias foliares, assim como ozônio, dióxido de enxofre e outros oxidantes que não ozônio, por exemplo, óxidos de nitrogênio e pesticidas. Estudos comparativos com vários gases contendo F (HF, F_2 , SiF_4 e H_2SiF_6) têm revelado que eles são igualmente tóxicos e provocam sintomas semelhantes, consistindo geralmente de clorose e, posteriormente, necrose das bainhas foliares (Weinstein, 1977). A absorção foliar do F, que é dependente da concentração e do tempo de exposição (Malavolta, 1980), é similar à de outros poluentes gasosos, feita através da cutícula quando depositado na superfície da folha. A clorose causada pelo F pode ser explicada pela aparente dissolução da estrutura dos cloroplastos (McNulty & Newman, 1961).

Trabalhos com diferentes espécies vegetais (Treshow, 1971; Weinstein, 1977; Maftoun & Sheibany, 1979; Mason, 1981) têm relatado a ocorrência de necroses e até mesmo abscisão foliar, causando reduções no crescimento e na produção vegetal como resultado da atmosfera enriquecida com HF ou de aplicações foliares com soluções contendo F e, ainda, de irrigação com água rica em F. Por outro lado, o efeito favorável do F (como, por exemplo, aumento da produção de matéria seca e aumento do diâmetro da planta) ou, pelo menos, não prejudicial deste para o crescimento das plantas, tem sido relatado para

diferentes plantas, crescidas sob condições controladas com atmosfera enriquecida com HF ou que receberam aplicação foliar de fertilizantes contendo F (Doley, 1989; Sikora et al., 1992). Weinstein (1977) relatou que plantas expostas à atmosfera enriquecida com HF apresentaram diminuição na incidência de pragas (pulgão) e algumas doenças (principalmente fúngicas, como o míldio), levando, inclusive, como ação indireta, à maior produção vegetal.

Silva Filho (1988) verificou a existência de injúrias nas plantas desenvolvidas em áreas altamente poluídas de Cubatão, constatando que o F presente na atmosfera foi absorvido pelas folhas, acumulando-se nos bordos, e que a absorção pelas raízes do F do solo foi pequena e não contribuiu para essas injúrias. Klumpp et al. (1997), ainda na região de Cubatão, encontraram fitotoxicidade em diversos cultivares de gladiolo, reconhecidamente uma das melhores indicadoras da poluição atmosférica deste elemento, quando efluentes industriais enriqueceram continuamente a atmosfera com HF, NH₃ e compostos sulfurosos. Esses autores, entretanto, não conseguiram distinguir o grau de injúria vegetal devido a cada poluente distintamente.

Arnesen (1997), trabalhando com solos próximos a metalúrgicas, os quais recebiam deposições atmosféricas de F, verificou que a concentração de F na parte aérea das plantas cultivadas era proveniente de absorção via estômatos e não via solo. Em outro experimento, com dois solos isentos de F, um franco-arenoso e outro arenoso, em que foram aplicadas diversas doses de NaF e cultivadas gramíneas e leguminosas, verificou-se que a absorção via solo não foi proporcional à concentração de F no solo e que a leguminosa absorveu mais que a gramínea, mas em concentrações abaixo do nível máximo tolerável na dieta animal de bovinos e caprinos (40mg kg⁻¹). Constatou-se ainda maior absorção de Al, indicando redução da fitotoxicidade dos dois elementos. O autor não considera que houve efeito depressivo do Na, apesar da condutividade

elétrica ter superado $5,0 \text{ dS m}^{-1}$ quando foi aplicada a dose de 1.768 mg de NaF por kg de solo.

Treshow (1971) relatou que plantas que se desenvolveram em solos de áreas contaminadas por F apresentaram concentrações de F quatro vezes superior ao normal, comparadas com valores de 22 a 200 vezes naquelas que se desenvolveram em atmosfera enriquecida com F. O F aplicado na forma de NaF, em doses elevadas no substrato, pode inibir tanto a germinação quanto o crescimento de espécies sensíveis. Por outro lado, em pequenas doses, o F pode estimular a germinação em algumas espécies tolerantes.

Hansen et al. (1958) estudaram o efeito da aplicação de NaF e Na_2SiF_6 em quatro solos sobre a absorção de F em plantas de alfafa e nabo. Esses resultados de acumulação de F via solo nessas plantas foram comparados com a acumulação ocorrida nelas em regiões com elevada concentração de F na atmosfera. Esses autores concluíram que houve diminuição geral da produção quando a concentração de F na parte aérea foi superior ao nível crítico. Todavia, a absorção foi bem menor nos solos argilosos, calcariados, com maior concentração de matéria orgânica e tratados com Na_2SiF_6 .

Allaway (1986) relatou que a adição de fonte fluoretada de baixa solubilidade em solos variando de moderadamente ácidos a moderadamente alcalinos, não aumentou a concentração de F nas plantas, não causando, portanto, danos às mesmas. Segundo esse autor, quando o F está presente na forma orgânica, seu risco é diminuído e limitado às formas solúveis e, mesmo assim, quando aplicado em solos fortemente ácidos. Portanto, qualquer prejuízo decorrente da aplicação no solo de F poderia ser substancialmente corrigido pela calagem.

Beresin et al. (1991), num estudo em que o gesso agrícola foi aplicado para diminuir a saturação por Na em solos sódicos na Rússia, verificaram que as concentrações de F nas plantas de aveia e cevada foram baixas e independentes

das práticas agrícolas e de melhoramento do solo. Em condições de cultivo, a concentração de F nas plantas crescidas em solos alcalinos de pradaria foi inferior a 10mg kg^{-1} . Em anos muito chuvosos, essa concentração nas plantas aumentou para 40mg kg^{-1} , enquanto em anos secos, reduziu-se para 2mg kg^{-1} . Não houve associação significativa entre a concentração de F no solo e F nas plantas e também não ocorreu acúmulo de F nos grãos de aveia e cevada. O acúmulo (passivo) de F nas plantas cultivadas em solos salinos pode ser atribuído à melhoria das condições de fertilidade e do aumento da porosidade do solo devido ao uso do gesso agrícola.

2.7 Cianeto

2.7.1 Cianeto: generalidades

Os cianetos, como sais simples ou como sais complexos, têm sido utilizados em diversos segmentos industriais, como nos processos de sínteses, em revestimentos e em processos metalúrgicos (extração e refino de ouro). O cianeto é usado na produção de uma vasta gama de produtos, como plásticos, adesivos, componentes eletrônicos, cosméticos, medicamentos, dentre outros (Larsen et al., 2004). O cianeto é um dos poluentes ambientais, e tem pelo menos duas origens principais: a indústria (química, metalúrgica, farmacêutica) e a mineração (Souren, 2000). Devido às características tóxicas, o efluente contendo cianeto deve ser destruído, pois não pode ser lançado para o ambiente.

Os principais tratamentos industriais que visam à eliminação do cianeto (CN^-) transformando-o em cianato (CNO^-) e seqüencialmente convertido em produtos inócuos como o carbonato (CO_3^{2-}) e nitrogênio (N_2). Esses métodos de descontaminação de cianetos são baseados na oxidação utilizando oxidantes energéticos como cloro, peróxido de sódio e peróxido de hidrogênio (Mainier, 2002). Naturalmente, o cianeto é produzido também por muitos organismos.

Cerca de 2000 espécies de plantas produzem cianeto (principalmente sob a forma de glucosídeos) como uma forma de defesa química (Larsen et al., 2004). São as chamadas plantas cianogênicas, como, por exemplo, a mandioca.

O ácido cianídrico (HCN), um dos produtos químicos mundialmente mais famosos por sua toxicidade, é produzido em quantidades elevadas. Estima-se que, anualmente, sejam manufaturados mundialmente cerca de 2,6 milhões de toneladas de produtos de cianeto. Aproximadamente 20% da produção mundial de cianeto, ou seja, cerca de 0,6 milhão de toneladas, são utilizado na mineração. A maior parte desta, cerca de 95%, é empregada na extração de ouro e prata. Os 5% restantes são utilizados, em grande parte, como agente depressor em operações de flotação, visando à separação de metais como cobre, chumbo, molibdênio e zinco. Os 80% restantes da produção mundial de cianeto são utilizados nas indústrias de corantes, quelantes, tintas e pigmentos, indústrias de plásticos, fibras e detergentes, na produção de fármacos, pesticidas e herbicidas, na preparação de alimentos e nas indústrias metalúrgicas para processos de acabamento superficial de metais (Yu et al., 2004; Yong, 2001).

A intoxicação por cianeto pode ocorrer na inalação de HCN que pode resultar na morte em questão de minutos ou de sais inorgânicos ou por compostos orgânicos quando ingeridos, os quais podem resultar em morte dentro de algumas horas, dependendo da dose absorvida. Segundo Robbins et al. (1986), cerca de 100mg de cianeto de sódio absorvível podem ser letais para mamíferos. Ele age como um asfixiante celular combinando-se com o ferro trivalente (Fe^{3+}) da citocromo-oxidase, rompendo a respiração oxidativa. Entretanto, o cianeto não é cumulativo e é desintoxicado no organismo na forma de tiocianato e, assim, os níveis tóxicos dependem dos índices de absorção e desintoxicação para cada ser humano.

Ainda segundo Robbins et al. (1986), o primeiro sintoma a aparecer é uma dispnéia progressiva relacionada como o estrangulamento literal de cada

célula no organismo. O envenenamento crônico por cianeto pode ocorrer pela absorção prolongada, crônica, de pequenas quantidades de cianeto durante dias. As alterações, que se desenvolvem lentamente, afetam o fígado, o cérebro e os rins.

Os cianetos pertencem às substâncias venenosas mais perigosas, que precisam ter sua presença reduzida a níveis aceitáveis nos ambientes. Os processos mais utilizados para o tratamento de cianeto são: formação e precipitação de ferrocianetos, oxidação promovida por cloro e oxidação promovida por peróxido de hidrogênio (Mainier, 2002).

2.7.2 Cianeto no solo

Cianetos nos solos serão dependentes da concentração do próprio cianeto, do pH, teor de metais, população microbiana, disponibilidade de nutrientes e aclimatação dos microrganismos. O cianeto pode ocorrer como HCN, sais de metais alcalinos ou complexos cianeto-metálicos imóveis (ATSDR, 1997). Nos solos, cianeto presente em baixas concentrações biodegradaria sob condição aeróbia, com as formações iniciais de amônia, que seria convertida a nitrito e, posteriormente, nitrato na presença de bactérias nitrificantes. Sob condições anaeróbias, os cianetos iriam desnitrificar para nitrogênio gasoso (Richards & Shieh, 1989). Para limites superiores a 200 e 2 mg kg⁻¹ CN⁻, respectivamente, têm sido relatadas biodegradação aeróbia e anaeróbia no solo (Fueller, 1984). Entretanto, estes limites não foram confirmados em outros estudos (Thomas & Lester, 1993). Os íons de cianeto nos solos não estão envolvidos em reações de óxido-redução, mas podem sofrer complexação com íons metálicos (Towill et al., 1978).

Cianeto na forma de complexos formados com o ferro, ferricianeto e ferrocianeto não ocorre naturalmente nos solos (Fuller, 1985). Atividades industriais, no entanto, têm levado a incrementos destes componentes nos solos

(Rennert & Mansfeldt, 2002). Em sítios contaminados, os complexos de Fe-CN dissolvidos são encontrados na solução do solo e parcialmente nas águas subterrâneas (Meeusen et al., 1994). Substâncias químicas ricas em cianeto como o azul de berlim e o ferrocianeto de sódio, são adicionadas aos sais usados no controle de neve nas rodovias, devido à sua ação como agentes antiendurecimento (Paschka et al., 1999). Conseqüentemente, estes sais são fonte potencial para complexos de Fe-CN nos solos.

Complexos de Fe-CN estão presentes em solos desenvolvidos a partir de depósitos de escória de alto-forno (Mansfeldt & Dohrmann, 2001). Tanto o Fe (III) quanto o Fe (II) formam complexos muito estáveis com o cianeto, e ambos são cineticamente aproximadamente inertes (Sharpe, 1976). Porém, são classificados como perigosos, porque eles podem ser convertidos a formas extremamente tóxicas, como o cianeto livre (CN⁻) e o HCN_{g, aq}, quando transportados à superfície das águas devido à exposição à luz solar (Meeussen et al., 1992).

A mobilidade dos complexos dissolvidos de Fe-CN nos solos de sítios contaminados é controlada pela precipitação e dissolução de sais e adsorção nos minerais do solo, caso as concentrações forem pequenas demais para ocorrência da precipitação (Meeussen, 1992). A adsorção é o possível mecanismo de retenção dos complexos de Fe-CN em solos não contaminados, uma vez que os complexos mais importantes são os ferrocianetos que possuem cargas negativas. Geralmente, a sorção de ânions nos solos depende da quantidade de constituintes minerais de carga positiva nos solos, com exceção dos ânions que podem formar complexos de esfera interna em superfícies negativamente carregadas. Independentemente da força iônica, as cargas variáveis são função da reação do solo e, assim, solos ácidos devem sorver ânions em quantidade muito maior que os solos neutros e alcalinos (Rennert & Mansfeldt, 2002). Óxidos de ferro e

alumínio, além dos minerais de argila, são possíveis sorventes de complexos Fe-CN no solo (Scheffer & Schachtschabel, 1998).

Complexos de ferro-cianeto são sorvidos aos constituintes inorgânicos dos solos por meio de vários mecanismos. O ferricianeto é móvel nos solos e os fatores que influenciam a sua sorção são o pH e os teores de óxidos de ferro e de minerais da fração argila (Fuller, 1985). O decréscimo do pH do solo gera um incremento na capacidade de sorção de complexos de Fe-CN do solo (Ohno, 1990). De forma similar aos sulfatos, ferricianeto foi sorvido através de complexos de esfera externos e, mais fracamente, de complexos de esfera interna, em goetita, enquanto o ferrocianeto foi sorvido via complexos de esfera interna e pela precipitação de sais (Rennert & Mansfeldt, 2001).

2.7.3 Cianeto nas águas

O cianeto ocorre muito comumente na forma de HCN na água, embora também possa ocorrer como íon cianeto livre, sais de cianeto com metais alcalinos e alcalino-terrosos (cianeto de sódio, potássio e cálcio), complexo cianeto-metálico relativamente estável (complexo ferricianeto), complexo cianeto-metálico moderadamente estável (complexos de cianeto com níquel e cobre) ou complexos cianeto metálicos facilmente decomponíveis (complexos com zinco e cádmio). HCN e CN^- combinados são comumente chamados de cianeto livre (ATSDR, 1997). O destino destes componentes do cianeto no ambiente varia amplamente (Calam et al., 1979).

A oxidação, a hidrólise e a fotólise são os três processos químicos predominantes que podem ocasionar redução de cianetos simples no meio aquático. Os cianetos são oxidados a isocianatos por agentes oxidantes fortes; os isocianatos podem ser hidrolisados e formar amônia e dióxido de carbono (Towill et al., 1978). Porém, ainda não foi bem determinado se tal oxidação e

subseqüente hidrólise do isocianato é um processo de destino significativo em águas naturais conhecidas por conter peroxi-radicais (ATSDR, 1997).

Na água, o HCN e o CN^- coexistem em equilíbrio com suas concentrações relativas dependentes do pH e da temperatura. Os cianetos de metais alcalinos são muito solúveis na águas, e, como resultado, eles se dissociam prontamente em seus respectivos ânions e cátions quando em contato com a água (ATSDR, 1997). Dependendo do pH da água, o íon cianeto formado pode se ligar ao hidrogênio ou reagir com vários metais. A proporção de HCN formado a partir de cianetos solúveis aumenta com a diminuição do pH. Em pH menor que 8, mais de 93% do cianeto livre presente na água estará na forma de HCN e, em pH menor que 7, mais de 99% dos íons cianeto na água é convertido a HCN (Towill et al., 1978). Com o aumento do pH, os íons cianeto na água podem formar complexo cianeto-metálico se houver excesso de cianetos, embora, se os metais prevalecem, ligações simples de cianeto a metais sejam formadas, diferente dos cianetos solúveis de metais alcalinos e cianetos metálicos insolúveis que não são degradados a HCN (Callahan et al., 1979).

O HCN é hidrolisado a formamida que é subseqüentemente hidrolisada a amônio e íons de formato (Callahan et al., 1979). Por outro lado, as taxas de hidrólise relativamente lentas relatadas para HCN em soluções ácidas (ATSDR, 1997) e de outros cianetos sob condições alcalinas (Wiegand e Tremelling, 1972) indicam que a hidrólise é não competitiva com a biodegradação e a volatilização na remoção de cianetos livres do ambiente aquático (Callahan et al., 1979).

A significância da fotólise no destino dos cianetos na água não é ainda bem esclarecida (ATSDR, 1997). O HCN e os íons livres de cianeto em solução aquosa têm sido considerados bastante resistentes a fotólise pela luz solar, exceto sob condições fotocatalíticas heterogêneas (Callahan et al., 1979; Frank & Bard 1977). Em águas claras, ou em águas superficiais, alguns cianetos

metálicos, tais como ferricianetos e ferrocianetos, podem ser decompostos a íons cianeto pela chamada fotodissociação, formando, subseqüentemente, HCN (ATSDR, 1997). Devido à adsorção do ferrocianeto às superfícies dos minerais do solo e dos sedimentos das águas superficiais, e ao espalhamento da luz solar devido à turbidez de certas águas, a taxa de formação de cianetos livres, devido à fotólise de ferrocianetos na enxurrada e águas superficiais que sofrem influência dos sais de degelo utilizados nas rodovias de países temperados, é muito menor que a taxa obtida em laboratório com água limpa (Callahan et al., 1979).

A biodegradação é um importante processo de transformação do cianeto em águas superficiais e depende de fatores, como concentração de cianetos, pH, temperatura, disponibilidade de nutrientes e aclimatação dos microrganismos (ATSDR, 1997). Entretanto, dados adicionais têm de ser levantados para comprovar a significância deste processo em determinar o destino dos cianetos na água (Callahan et al., 1979). Embora o cianeto seja tóxico para os microrganismos em baixas concentrações, como, 5 a 10mg L⁻¹, a aclimatação dos microrganismos pode aumentar a tolerância (Klecka et al., 1985; Raef et al., 1977).

A maior parte da informação disponível sobre os mecanismos de biodegradação de cianetos na água advém de estudos que avaliam processos que são usados como meios de desintoxicação de resíduos que contêm cianeto (ATSDR, 1997).

A biodegradação é um processo importante na transformação de tiocianatos em águas naturais. Entretanto, dados adicionais são necessários para comprovar esse processo (ATSDR, 1997). Assim como o cianeto, o tiocianato é tóxico aos microrganismos em altas concentrações e a aclimatação desses pode levar ao aumento da tolerância a tais concentrações (Boucabeille et al., 1994a). Alguns estudos documentam a biodegradação de misturas de cianeto e tiocianato presentes em águas residuárias (Boucabeille et al., 1994b; Mudder & Whitlock,

1994; Paruchuri et al., 1990; Shirvaraman et al., 1985). Sob condições aeróbias, a biodegradação de cianetos e tiocianatos inicialmente produz amônia, que é convertida a nitrito e nitrato, posteriormente, pelas bactérias nitrificantes. Sob condições anaeróbias, no entanto, a condição pode ser inversa e a denitrificação causa uma biodegradação e gera nitrogênio (Richards & Shieh, 1989).

Cianeto tem sido detectado em águas residuárias oriundas de plantas industriais em concentrações superiores a 100.000mg L^{-1} (Chen et al., 1994; Grosse 1986).

2.8 Especiação iônica

Especiação é o processo em que se determina sob qual(is) forma(s) uma substância, espécie ou elemento ocorre em uma determinada amostra, sempre em função das interações existentes com outros componentes da solução. Em amostras de água e da solução do solo, é possível determinar a concentração total dos cátions e ânions por meio de diversas técnicas analíticas. Estas técnicas, porém, não informam sob que formas ou espécies estes íons ocorrem na solução, ou seja, se estão ou não ligados a outros íons, formando, assim, compostos e complexos, e a especiação destes íons (Meurer & Anghinoni, 2004).

Enquanto a concentração total de íons (soma dos íons livres e complexados) da solução do solo é mensurada por técnicas analíticas, como espectrometria, cromatografia e colorimetria, a especiação fornece informações importantes quanto às quantidades de íons disponíveis para serem absorvidas pelas plantas e quanto ao movimento destes íons no perfil do solo. Portanto, a especiação iônica é importante para identificar as formas ou espécies de íons formados, quer sejam livre ou complexados, uma vez que, na solução do solo, um grande número de espécies químicas podem ser formado por meio de reações como hidrólise, complexação e oxi-redução (Sparks, 1995).

O conhecimento da atividade do metal livre em solução é muito importante na inferência de seu comportamento no meio ambiente por meio de sua disponibilidade para as plantas e mobilidade no perfil do solo (Costa et al., 2004). Analiticamente, não é possível determinar todas as espécies iônicas que podem ocorrer na solução solo. Para tal determinação, são aplicados modelos de especiação ou de associação iônica, utilizando-se os dados de concentração total de metais e ligantes presentes na solução do solo (Sparks, 1995).

Para obter a especiação de um elemento na solução do solo não basta conhecer qual a composição desta solução; é preciso determinar a concentração total dos metais e dos ligantes, as constantes condicionais de estabilidade dos complexos formados e a equação do balanço de massa para a concentração total do elemento, o que é um trabalho demorado. Programas para computadores, como o Geochem e o MinteqA2, além de vários outros (Tabela 7), facilitam essa tarefa, fornecendo, em poucos minutos, uma estimativa das espécies e suas atividades na solução do solo ou na água (Meurer & Anghinoni, 2004).

A escolha adequada de um modelo para a realização da especiação iônica é passo importante para o sucesso deste tipo de análise e essa escolha deve considerar aspectos relacionados ao programa, como facilidade de uso, precisão do resultado e repetibilidade do mesmo, associadas à quantidade e qualidade dos dados obtidos em análise para alimentar o modelo.

TABELA 7 Alguns modelos computacionais usados para previsão de especiação iônica, adaptado de Sparks (1995).

Modelos	Autores
REDEQL	Morel & Morgan, 1972
REDEQL2	McDuff et al., 1973
MINEQL	Westall et al., 1976
GEOCHEM	Sposito & Mattigod, 1980
GEOCHEM-PC	Parker et al., 1995
REDEQL.EPA	Ingle et al., 1978
MICROQL	Westall, 1979
REDEQL.UMD	Harris et al., 1981
MINTEQ	Zelmy et al., 1984
SOILCHEM	Sposito & Coves, 1988
WATCHEM	Barnes & Clarcke, 1969
SOLMNEQ	Kharaka & Barnes, 1973
WATEQ	Truesdall & Jones, 1974
WATEQ 2	Ball et al., 1979
WATEQ 3	Ball et al., 1981

2.9 Espécies potencialmente fitorremediadoras para alumínio e fluoreto

A espécie denominada *Brachiaria brizantha* (Hochst. ex A. Rich.) Stapf. foi escolhida por ser planta agressiva e de grande produção de massa. Possui a praticidade de ser propagada por sementes e, embora seja um pouco mais exigente em nutrientes do que as demais espécies de braquiárias, esse fator não constituiu limitação para sua utilização. É uma espécie largamente distribuída em regiões mais ou menos úmidas (precipitações maiores que 760mm), desde o nível do mar até 2.000 metros de altitude, sendo resistente à seca e crescendo bem em solos secos e úmidos (Alcântara & Bufarah, 1988).

A espécie *Schinus terebinthifolius* Raddi, vulgarmente conhecida como aroeira-pimenteira, foi utilizada por ser espécie nativa, com excelente caráter ambiental, é do ponto de vista ecológico, é uma espécie pioneira, com condições de crescimento em solos secos e pobres (Lorenzi, 1992).

A terceira e última espécie utilizada é vulgarmente conhecida como manacá-da-serra (*Tibouchina mutabilis* Cong.), considerada espécie pioneira (Lorenzi, 1992). Foi escolhida, pois, segundo informação pessoal de Heitor Cantarella, pesquisador científico do IAC (Campinas), constitui-se em espécie com potencial de acumulação de flúor e alumínio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABICHEQUER, A. D.; BOHNEN, H.; ANGHINONI, I. Absorção, translocação e utilização de fósforo por variedades de trigo submetidas à toxidez de alumínio. **Revista Brasileira de Ciência de Solo**, Viçosa, v. 27, n. 2, p. 373-378, mar./abr. 2003.

ACCIOLY, A. M. A.; SIQUEIRA, J. O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V.; V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v. 1. p. 299-352.

ADRIANO, D. C.; DONER, H. E. Bromine, chlorine, and fluorine. In: PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D. R. (Ed.) **Methods of soil analysis: Part 2** – Chemical and microbiological properties. Madison: Soil Science Society of America, 1982. p. 449-483.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for cyanide**. Atlanta:U. S. Department of Health and Human Service, Public Health Service, 1997. 255 p.

ALLAWAY, W. H. Food chain aspects of the use of organic residues. In: ELLIOTT, L. F.; STEVENSON, F. J. (Ed.) **Soils for management of organic wastes and wastes waters**. Madison: American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, 1986. p. 283-298.

AMARAL, F. C. S. do **Efeito do flúor sobre o alumínio e o fósforo em podzólico vermelho-amarelo e sua acumulação em algumas espécies vegetais**. 1998. 118 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; CLESSERI, L. S.; GREENBERG, A. E. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 17. ed. Washington, 1991. v. 1, 144 p.

ARAÚJO, B. S. de. **Fitorremediação : Tolerância e metabolismo de compostos xenobióticos por raízes de *Daucus carota* transformadas pela *Agrobacterium rhizogenes***. 2000. 73 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

ARES, J.; VILLA, A.; GAYOSO, A. M. Chemical and biological indicators of fluoride input in the marine environment near an industrial source (Argentina). **Archives Environmental Contamination Toxicology**, New York, v. 12, n. 5, p. 589-602, 1983.

ARNDT, U.; FLORES, F.; WEINSTEIN, L. **Efeitos do flúor sobre as plantas: diagnose de danos na vegetação do Brasil**. Porto Alegre: Editora da Universidade – UFRGS, 1995. 155 p.

ARNESSEN, A. K. M. Availability of fluoride to plants grown in contaminated soils. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 191, n. 1, p. 13-25, Apr. 1997.

BAKER, R. L. Determination of fluoride in vegetation using the specific ion electrode, **Analytical Chemistry**, Washington, v. 44, n. 7, p. 1326-1327, 1972.

BALL, J. W.; JENNE, E. A.; CANTRELL, M. W. **WATEQ3: a geochemical model with uranium added**. U. S. Geol. Surv. Open File Rep. p. 81-1183, 1981.

BALL, J. W.; JENNE, E. A.; NORDSTROM, D. K. WATEQ2 - a computerized chemical model for trace and major elements speciation and mineral equilibria of natural waters. In: JENNE, E. A. (Ed.) **Chemical Models in Aquatic Systems, Am. Chemistry Soc. Symp. Series No. 93**. p. 815-835, Am. Chemistry Soc. , Washington, DC, 1979.

BARNES, I.; CLARCKE, F. E. **Chemical properties of ground water and their corrosion and encrustation effects on wells**. U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 498-D, 1969.

BARNETT, P. R.; SKOUGSTAD, M. W.; MILLER, K. J. Chemical characterization of public water supply, **Journal American Water Work Association**, Denver, v. 61, n. 2, p. 2-61, 1969.

BERESIN, L. V.; TOKAREVA, T. M.; SABAIEVA, O. V. Investigation of fluorine accumulation and standard strontium in plants in relation to melioration of sodic soils. **Izvestiya Sibirskogo Otdeleniya Akademii Nauk SSSR. Sibirski i Biologicheskii Zhurnal**, n. 3, p. 52-59, 1991./Resumo em CAB Abstracts on CD-ROM, 1992

BLAIR, L. M.; TAYLOR, G. J.; The nature of interaction between aluminum and manganese on growth and metal accumulation in *Triticum aestivum*. **Environmental Experimental Botany**, Oxford, v. 37, n. 1, p. 25-37, May 1997.

BÖSZÖRMÉNYI, Z.; CSEH, E. The uptake of halide ions and their relationships in absorption. **Physiologia Plantarum**, Copenhagen, v. 14, n. 2, p. 242-252, Apr. 1961.

BOUCABEILLE, C.; BORIES, A.; OLLIVIER, P. Degradation of thiocyanate by a bacterial culture. **Biotechnology Letters**, London, v. 16, n. 4 p. 425-430, Apr. 1994a

BOUCABEILLE, C.; BORIES, A.; OLLIVIER P. Microbial degradation of metal complexed cyanides and thiocyanate from mining wastewaters. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 84, n. 1, p. 59-67, Jan. 1994b

BREWER, R. F. In: CHAPMAN, H. D. (Ed.) **Diagnostic criteria for plants and soils**. Abilene, TX: Quality, 1965. p. 180-196.

BROOKS R. R. Phytoremediation by volatilization. In: BROOKS, R. R. (Ed.). **Plants that hyperaccumulate heavy metals**. Wallingford: CAB International, 1998. p. 289-312.

BROOKS, R. R.; CHIARUCCI, A.; JAFFRE, T. Revegetation and stabilization of mine dumps and other degraded terrain. In: BROOKS, R. R. (Ed.). **Plants that hyperaccumulate heavy metals**. Wallingford: CAB International, 1998. p. 227-247.

BRUSEWITZ, S. **Aluminum Vol. 203**. Stockholm Sweden: University of Stockholm Institute of Theoretical Physics, 1984. 138 p.

CALLAHAN M. A.; SLIMAK M. W.; GABEL N. W. **Water-related environmental fate of 129 priority pollutants**. EPA, Office of Water Planning and Standards, Office of Water and Waste Management, Washington, DC, 1979. v. 1.

CAMARGO, J. A. Comparing levels of pollutants in regulated rivers with safe concentrations of pollutants for fishes: a case study. **Chemosphere**, Oxford, v. 33, n. 1, p. 81-90, July 1996.

CAMARGO, J. A. Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review. **Chemosphere**, Oxford, v. 50, n. 3, p. 251-264, Jan. 2003.

CAMARGO, J. A.; WARD, J. V.; MARTIN, K. L. The relative sensitivity of competing hydropsychid species to fluoride toxicity in the Cache la Poudre

River (Colorado). **Archives Environmental Contamination Toxicology**, New York, v. 22, n. 1, p. 107-113, Jan. 1992.

CAMPBELL, A.; BONDY, S. C. Aluminum induced oxidative vents and its relation to inflammation: A role for the metal in Alzheimer's disease. **Cell Molecular Biology**, Oxford, v. 46, n. 4, p. 721-730, June 2000.

CAMPBELL, P. G. C.; HANSEN H. J.; DUBREUIL, B. Geochemistry of Quebec north shore salmon rivers during snowmelt: organic acid pulse and aluminum mobilization. **Canadian Journal Fisheries Aquatic Science**, Montreal, v. 49, n. 9, p. 938-1952, Sept. 1992.

CANADIAN ENVIRONMENTAL PROTECTION ACT. **Priority substances list supporting document for inorganic fluorides**. Prepared by Eco-Health Branch & Environment Canada, Ottawa (Ontario), 1994.

CHADWICK, D. J.; WHELAN, J. **Aluminum in biology and medicine**. New York: Ciba Foundations Symposium Wiley, 1992. v. 169.

CHANEY, R. L. Plant uptake of inorganic waste constituents. In: PARR, J. F.; MARSH, P. D.; KLA, J. M. **Land treatment of hazardous waste**. Park Ridge, NJ: Noyes Data Corporation, 1983. p. 50-76.

CHANEY, R. L.; BROWN, S. L.; LI, Y. M.; ANGLE, J. S.; HORNER, F. A.; GREEN, C. E. Potential use of metal hyper accumulators. **Min. Environmental Magazine**, v. 3, p. 9-11, 1995.

CHEN, S. H.; WU, S. M.; KOU, H. S. Electron-capture gas chromatographic determination of cyanide, iodide, nitrite, sulfide and thiocyanate anions by phase-transfer-catalyzed derivatization with pentafluorobenzyl bromide. **Journal Analytical Toxicology**, Miles, v. 18, n. 2, p. 81-85, Mar./Apr. 1994.

CHIBILITI, G. B.; BYRNE, D. H.; Interaction of aluminum and calcium on 'Nemaguard' peach seedling nutrient contents and growth in sand culture. **Scientia Horticulturae**, Amsterdam, v. 43, n. 1/2, p. 29-36, June 1990.

COSTA, C. N.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A.; SELBACH, P. A. Contaminates e poluentes do solo e do ambiente. In: MEURER, E. J. (Ed.) **Fundamentos de química do solo**. 2. ed. Porto Alegre: Gênese, 204. 290 p.

CROWLEY, D. E.; ALVEY, S.; GILBERT E. S. Rhizosphere ecology of xenobiotic-degrading microorganisms. In: KRUGER, E. L.; ANDERSON, T. A.; COATS, J. R. (Ed.). **Phytoremediation of soil and water contaminants**. Washington: ACS, 1997. p. 20-36.

CUNNINGHAM, S. D.; ANDERSON, T. A.; SCHWAB, A. P. Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants. **Advances Agronomy**, New York, v. 56, p. 55-114, 1996.

CUNNINGHAM, S. D.; BERTI, W. R.; HUANG, J. W. Phytoremediation of contaminated soils. **Trends biotechnology**, Oxford, v. 13, n. 9, p. 393-397, Sept. 1995.

DABEKA, R. W.; MCKENZIE, A. D. Survey of lead, cadmium, fluoride, nickel, and cobalt in food composites and estimation of dietary intakes of these elements by Canadians in 1986-1988. **Journal of AOAC International**, Gaithersburg, v. 78, n. 4, p. 897-909, July/Aug. 1995.

DATTA, D. K.; GUPTA, L. P.; SUBRAMANIAN, V. Dissolved fluoride in the lower Ganges, Brahmaputra, Meghna River system in the Bengal Basin, Bangladesh. **Environmental Geology**, New York, v. 39, n. 10, p. 1163-1168, Sept. 2000.

DAVISON, A. W.; TAKMAZ-NISANCIOGLU, S.; BAILEY, I. F. The dynamics of fluoride accumulation by vegetation. In: CONFERENCE OF THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR FLUORIDE RESEARCH, 13., Nova Deli, 1983. **Proceedings....** Nova Delhi: ISFR, 1983. p. 30-46.

DOBBS, G. G. Fluoride and the environment. **Fluoride**, v. 7, p. 123-135, 1974.

DOLEY, D. Fluoride-induced enhancement and inhibition of shoot growth in four taxa of *Pinus*. **New Phytologist**, Cambridge, v. 112, n. 4, p. 543-552, Aug. 1989.

DRISCOLL, C. T.; BAKER, J. P.; BISOGNI, J. J.; SCHOFIELD, C. L. Effects of aluminum speciation on fish in dilute acidified waters. **Nature, London**, v. 284, n. 5752, p. 161-164, Mar. 1980.

EISENREICH, S. J. Atmospheric input of trace metals to Lake Michigan (USA). **Water Air Soil Pollution**, Dordrecht, v. 13, p. 287-302, 1980.

- FELSOT, A. S.; DZANTOR, E. K. Potential of biostimulation to enhance dissipation of aged herbicide residues in land-farmed waste. In: KRUGER, E. L.; ANDERSON T. A.; COATS, J. R. (Ed.). **Phytoremediation of soil and water contaminants**. Washington: ACS, 1997. p. 77-91.
- FILIPEK, L. H.; NORDSTROM, D. K.; FICKLIN, W. H. Interaction of acid mine drainage with waters and sediments of West Squaw Creek in the West Shasta mining district, California. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 21, n. 4, p. 388-396, Apr. 1987.
- FRANK, S. N.; BARD, A. J. Heterogeneous photocatalyst oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. **Journal of the American Chemistry Society**, Washington, v. 99, n. 1, p. 303-304, 1977.
- FRANKENBERGER JR. , W. T.; TABATABAI, M. A.; ADRIANO, D. C.; DONER, H. E. Bromine, chlorine, and fluorine. In: BINGHAM, J. M. (Ed.) **Methods of soil analysis. Part 3. chemical methods**. Madison: Soil Science Society of America, 1996. p. 833-867. (SSSA Book Series 5)
- FUELLER, W. H. Cyanides in the environment with particular attention to the soil. In: CONFERENCE ON CYANIDE AND THE ENVIRONMENT, 1984, Tucson, AZ, Colorado State University, 1984. p. 19-46.
- FUGE, R.; ANDREWS, M. J. , Fluorine in the UK environment. **Environmental GeoChemistry Health**, London, v. 10, n. 3/4, p. 96-104, Dec. 1988.
- FULLER, W. H. Cyanides in the environment with particular attention to the soil. In: Van ZYL, D. (Ed.). **Cyanide and the environment**. Fort Collins: Colorado State University, 1985. p. 19-44.
- FURRER, G.; PHILLIPS, B. L.; ULRICH, K.; PÖTHIG, R.; CASE, W. H. The origin of aluminum flocs in polluted streams. **Science**, Washington, v. 297, n. 5590, p. 2245-2247, Sept. 2002.
- GABLER, R. C. JR; STOLL R. L. **Removal of leachable metals and recovery of alumina from utility coal ash**. Washington, DC: US Department of the Interior, Bureau of Mines. NTIS/PB83-191650, 1983.

GANROT, P. O. Metabolism and possible health effects of aluminum.

Environmental Health Perspect, Perspectives, Triangle, v. 65, p. 363-441, Mar. 1986.

GEOGHEGAN, I. E.; SPRENT, J. I. Aluminum and nutrient concentrations in species native to Central Brazil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 27, n. 18/20, p. 2925-2934, 1996.

GILLESPIE, R. J.; HUMPHRIES, D. A.; BAIRD, N. C.; ROBINSON, E. A.; **Chemistry**. 2. ed. Boston: Allyn and Bacon, 1989.

GILPIN, L.; JOHNSON, A. H. Fluorine in agricultural soils of Southeastern Pennsylvania. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 44, p. 255-258, 1980.

GLASS, D. J. **The 1998 United States market for phytoremediation**. Needham: D. Glass Associates, 1998. 139 p.

GONZÁLEZ-MELER, M. A.; RIBAS-CARBO, M.; GILES, L.; SIEDOW, J. N. The Effect of Growth and Measurement Temperature on the Activity of the alternative Respiratory Pathway. **Plant Physiology**, Rockville, v. 120, n. 3, p. 765-772, July 1999.

GOUGH, L. P.; SHACKLETTE, H. T.; CASE, A. A. **Element concentrations toxic to plants, animals, and man**. Iowa, 1979. 80 p. (United State Geology Survery Bulletin, n. 1466).

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. Toronto: Pergamon Press, 1984.

GREWAL, M. S.; DAHIYA, I. S. Evaluation on spatial variation in water soluble fluorine content of the soils of different agro-climatic zones of Haryana, India. **Fluoride**, Auckland, v. 25, n. 3, p. 135-142, 1992.

GROSSE D. W. Treatment technologies for hazardous wastes part IV. A review of alternative treatment processes for metal-bearing hazardous waste streams. **Journal Air Pollution Control Association**, Pittsburgh, v. 36, n. 5^a, p. 603-614, 1986.

HAAG, H. P. **Chuvás Ácidas**. Campinas: Fundação Cargill, 1985. 77 p.

HAIDOUTI, C. Effects of fluoride pollution on the mobilization and leaching of aluminum in soils. **Science Total Environmental**, Amsterdam, v. 166, n. 1/3, p. 157-160, Apr. 1995.

HANSEN, E. D.; WIEBE, H. H.; THORNE, W. Air pollution with relation to agronomic crops: VII. Fluoride uptake from soils. **Agronomy Journal**, Madison, v. 50, n. 9, p. 565-568, Sept. 1958.

HARRIS, D. K.; INGLE, S. E.; MAGNUNSON, V. R.; TAYLOR, D. K. **REDQL. UMD**. Duluth: university of Minnesota. Department of Chemistry, 1981.

HECKY, R. E.; KILHAM, P. Diatoms in alkaline, saline lakes: ecology and geochemical implications. **Limnology Oceanography**, Waco, v. 18, n. 1, p. 1-53, 1973.

HIS, E.; BEIRAS, R.; SEAMAN, M. N. Sublethal and lethal toxicity of aluminum industry effluents to early developmental stages of the crassostrae gigas oyster. **Archives Environmental Contamination Toxicology**, New York, v. 30, n. 3, p. 335-339, 1996.

HOLDEN, C. NEA dumps on science. **Science**, Washington, v. 250, n. 4987, p. 1515, Dec. 1990.

INGLE, S. E.; SCHULLT, M. D.; SHULTS, D. W. **A user's guide for REDQL. EPA**. Corvallis, OR. : U. S. Environmental Protection Agency, 1978.

JARVIS, S. C.; HATCH, D. J. Differential effects of low concentrations of aluminum on the growth of four genotypes of wuite clover. **Plant and Soil**, Ddordrecht, v. 99, n. 2/3, p. 241-253, 1987.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 2001. 315 p.

KARUNAGARAN, V. M.; SUBRAMANIAN, A. Fluoride pollution in the Uppanar Estuary, Cuddalore, South India. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 24, n. 10, p. 515-517, Oct. 1992.

KEERTHISINGHE, G.; McLAUGHLIN, M. J.; RANDALL, P. J. Improved recovery of fluoride in plant material using a low temperature sealed chamber digestion technique in conjunction with a fluoride ion-specific electrode. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 22, n. 17-18, p. 1831-1846, 1991b.

KHARAKA, Y. K.; BARNES, J. **SOLMNEQ: Solution–Mineral equilibrium computation**. Washington: U. S. Geology Survey Water Research Investment, 1973.

KLECKA, G. M.; LANDI, L. P.; BODNER, K. M. Evaluation of the OECD activated sludge, respiration inhibition test. **Chemosphere**, Oxford, v. 14, n. 9, p. 1239-1251, 1985.

KLUMPP, A.; MODESTO, I.; DOMINGOS, M.; KLUMPP, G. Susceptibility of various gladiolus cultivars to fluoride pollution and their suitability for bioindication. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 32, n. 3, p. 239-247, mar. 1997.

KÖSTER, H. W. Risk Assessment of Historical Soil Contamination with Cyanides: Origin, Potential Human Exposure and Evaluation of Intervention Values. **RIVM report 711701019**. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (National Institute of Public Health and the Environment). Bilthoven, The Netherlands. 2001.

KRISHNASWAMY, R. Study of availability and composition of metal bearing wastes (generated in titanium extraction and fabrication, aluminum smelters, chromite bearing refractory and foundry sands and mercury battery industries). **Report to US Bureau of Mines**, Washington, DC, by NH Parker, PE and Associates, La Crescenta, CA. NTIS No. PB84-207091, 1984.

LACASSE, N. L.; TRESHOW, M. (Ed.) **Diagnosing vegetation injury caused by air pollution**. Air Pollution Training Institute, EPA, Research Triangle Park NC, 1976.

LARSEN, M.; TRAPP, S.; PIRANDELLO, A. Removal of cyanide by woody plants. **Chemosphere**, Oxford, v. 54, n. 3, p. 325-333, Jan. 2004.

LARSEN, S.; WIDDOWSON, A. E. Soil fluorine. **Journal of Soil Science**, London, v. 22, n. 2, p. 210-221, June 1971.

LINDSAY, W. L. Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J. J.; GIORDANO, P. M.; LINDSAY, W. L. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. Madison: Soil Science Society of America, 1972. p. 41-57.

LIU, K.; LUAN, S.; Internal aluminum block of plant inward K channels. **The Plant Cell**, Rockville, v. 13, n. 6, p. 1453-1465, June 2001.

LORENZI, H. **Arvores brasileiras : manual de identificacao e cultivo de plantas arboreas nativas do Brasil / Harri Lorenzi**. Nova Odessa: Plantarum, 1992. 352 p.

LU, J. G.; ZHAO, X. M. Effects of soil development on the fluorine contents in soils and tea leaves. **Journal of Tea Science**, Dordrecht, v. 12, n. 1, p. 33-38, 1992.

MACEK, T.; MACKOVÁ, M.; KÁŠ, J. Exploitation of plants for the removal of organics in environmental remediation. **Biotechnology Advances**, Oxford, v. 18, n. 1, p. 23-34, Mar. 2000.

MAFTOUN, M.; SHEIBANY, B. Effect of fluorine content of irrigation water on the growth of four plant species in relation to soil salinity. **Tropical Agriculture**, Trinidad, v. 56, n. 3, p. 213-218, Sept. 1979.

MAHON, W. A. J. Fluorine in the natural thermal waters of New Zealand. **New Zealand Journal Science**, Wellington, v. 7, n. 1, p. 3-28, 1964.

MAINIER, R. J. As contaminações provocadas por cianeto no meio ambiente. In: CONGRESSO NACIONAL DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO, 2002, Niterói. **Anais...** Niterói, RJ: Universidade Federal Fluminense – Centro Tecnológico – Escola de Engenharia – LATEC, 2002.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 1980. 251 p.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificações e fatos**. São Paulo: Produquímica, 1994. 153 p.

MANSFELDT, T. , DOHRMANN, R. Identification of a crystalline cyanide-containing compound in blast furnace sludge deposits. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n. 6, p. 1927-1932, Nov./Dec. 2001.

- MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. London: Academic Press, 1986. 674 p.
- MARTIN, J. M.; SALVADORI, F. Fluoride pollution in French rivers and estuaries. **Estuarine Coastal Shelf Science**, London, v. 17, n. 3, p. 231-242, 1983.
- MASON, J. W. Accumulation of fluoride by the soybean (*Glycine max* L. Merrill var Dare). Part I: Visible injury and related effects on seed yield. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 3, n. 1/4, p. 429-440, 1981.
- MCLEAN, D. C.; HANSEN, K. S.; SCHNEIDER, R. E. Amelioration of aluminium toxicity in wheat by fluoride. **New Phytologist**, Cambridge, v. 121, n. 1, p. 81-88, May 1992.
- MC LEAN, E. D. Chemistry of soil aluminium. **Communication of Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 7, n. 619, 1976.
- MCDUFF, R. E.; MOREL, F. M. M.; MORGAN, J. J. **Description and use of the chemical equilibrium program REDEQL2**. California Institute of Technology, Pasadena, 1973.
- MCGRATH S. P. Phytoextraction for soil remediation. In: BROOKS, R. R. (Ed.). **Plants that hyper accumulate heavy metals**. Wallington: CAB International, 1998. p. 261-287.
- MCNULTY, I. B.; NEWMAN, D. W. Mechanism(s) of fluoride induced chlorosis. **Plant Physiology**, Rockville, v. 36, n. 4, p. 385-388, Apr. 1961.
- MCQUAKER, N. R.; GURNEY, M. Determination of total fluoride in soil and vegetation using an alkali fusion-selective ion electrode technique. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 49, n. 1, p. 53-56, 1977.
- MEEUSSEN, J. C. L. **Chemical speciation and behavior of cyanide in contaminated soils**. 1992. Dissertation. (Ph. D.) - Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.
- MEEUSSEN, J. C. L.; KEIZER, M. G.; de HAAN, F. A. M. Chemical stability and decomposition rate of iron cyanide complexes in soil solutions. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 26, n. 3, p. 511-516, Mar. 1992.

- MEEUSSEN, J. C. L.; KEIZER, M. G. ; VAN RIEMSDIJK, W. H. ; DE HAAN, F. A. M. Solubility of cyanide in contaminated soils. **Journal Environmental Quality**, Madison, v. 23, n. 4, p. 785-792, July/Aug. 1994.
- MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. **Principles of plant nutrition**. 3. ed. Bern: International Potash Institute, 1982. 655 p.
- MEURER, E. J.; ANGHINONI, I. A solução do solo. In: MEURER, E. J. (Ed.) **Fundamentos de química do solo**. 2. ed. Porto Alegre: Gênese, 2004. 290 p.
- MEYER, M.; O' HAGAN, D. Rare fluorinated natural products. **Chemistry in Britain**, Cambridge, v. 28, n. 9, p. 785-788, Sept. 1992.
- MILLER, R. G.; KOPFLER, F. C.; KELTY K. C. The occurrence of aluminum in drinking water. **Journal of the American Water Works Association**, Denver, v. 76, n. 1, p. 84-91, 1984.
- MISENHEIMER, D.; BATTYE, R.; CLOWERS, M. R.; WERNER, A. S. Hydrogen chloride and hydrogen fluoride emission factors for the NAPAP emission inventory. **EPA/600/7-85/041**. October, 1985.
- MOREL, F. M. M.; MORGAN, J. J. A numerical method for computing equilibrium in aqueous chemical systems. **Environmental Science Technology**, n. 6, p. , 58-67, 1972.
- MORENO, F. N.; CORSEUIL, H. X. Fitorremediação de aquíferos contaminados por gasolina. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, São Apulo, v. 6, n. 1/2, p. 1-7, 2001.
- MUDDER, T. I.; WHITLOCK, J. L. Biological treatment of cyanidation waste waters. **Minerals Metallurgical Processing**, Littleton, p. 161-165, 1984.
- NAS/NRC. **Fluorides**. Committee on Biological Effects of Atmospheric Pollutants. Washing ton D. C. : National Academy of Sciences, 1971. 295 p.
- NAYAK, P. Aluminum: Impact and Disease. **Environmental Research**, San Diego, v. 89, n. 2, p. 101-115, June 2001.
- NAYAK, P.; CHATTERJEE, A. K. Differential responses of brain phosphoesterases to aluminum in dietary protein adequacy and inadequacy. **Food Chemistry Toxicology**, v. 39, n. 6, p. 587-592, June 2000.

NEUHOLD, J. M.; SIGLER, W. F. Effects of sodium fluoride on carp and rainbow trout. **Transactions of the American Fisheries Society**, New York, n. 89, p. 358-370, 1960.

NEWMAN, L. A.; STRAND, S. E. ; CHOE, N.; DUFFY J.; EKUAN, G.; RUSXAJ, M.; SHURTLEFF, R. B.; WILMOTH, J.; HEILMAN, P.; GORDON, M. Uptake and biotransformation of trichloroethylene by hybrid poplars. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 31, n. 4, p. 1062-1067, Apr. 1997.

NOEMMIK, H. Fluorine in Swedish agricultural products, soils and drinking water. **ActaPolytechnica**, Stockholm, v. 127, p. 1-121, 1953.

NRIAGU, J. O. Chemistry of the river Niger: I. Major ions. **Science Total Environmental**, Amsterdam, v. 58, n. 1/2, p. 81-88, Dec. 1986.

OHNO, T. Levels of total cyanide and NaCl in surface waters adjacent to road salt storage facilities. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 67, n. 2, p. 123-132, 1990.

OLIVEIRA, L.; ANTIA, N. J.; BISALPUTRA, T. Culture studies on the effects from fluoride pollution on the growth of marine phytoplankters. **Journal Fish Research Board Canadian**, Ottawa, v. 35, p. 1500-1504, 1978.

PARKER, D. R.; CHANEY, R. L.; NORVELL, W. A. Chemical equilibrium models: application to plant nutrition. In: LOEPPERT, R. H.; SCHWAB, A. P.; GOLDBERG, S. (Ed.) **Chemical equilibrium and reaction models**. Madison: Soil Science Society of America, 1995. p. 163-200.

PARUCHURI Y, L.; SHIVARAMAN, N.; KUMARAN, P. Microbial transformation of thiocyanate. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 68, n. 1/2, p. 15-28, 1990.

PASCHKA, M. G.; GHOSH, R. S.; DZOMBAK, D. A. Potential water-quality effects from iron-cyanide anticaking agents in road salts. **Water Environmental Research**, Alexandria, v. 71, n. 6, p. 1235-1239, Sept./Oct. 1999.

PETERS, R.; SHORTHOUSE, M. Fluoride metabolism in plants. **Nature**, London, v. 202, n. 4927, p. 21-22, 1964.

PICKERING, W. F.; SLAVEK, J.; WALLER, P. The effect of ion exchange on the solubility of fluoride compounds. **Water Air Soil Pollution**, Dordrecht, v. 39, n. 3/4, p. 323-336, June 1988

PINEROS, M. A.; KOCHIAN, L. V. A patch-clamp study on the physiology of aluminum toxicity and aluminum tolerance in maize: Identification and characterization of Al(3)- induced anion channels. **Plant Physiology**, Rockville, v. 125, n. 1, p. 292-305, Jan. 2001.

PLETSCH, M.; ARAÚJO, B. S. de; CHARLWOOD, B. V. Novel Biotechnological approaches in environmental remediation reseArchives **Biotechnology Advances**, Oxford, v. 17, n. 8, p. 679-687, Dec. 1999.

QURESHI, N.; MALMBERG, R. H. Reducing aluminum residuals in finished water. **Journal of the America Water Works Association**, Denver, v. 77, n. 10, p. 101-108, Oct. 1985.

RAEF, S. F.; CHARACKLIS, W. G.; KESSICK, M. A. et al. Fate of cyanide and related compounds in aerobic microbial systems--II. Microbial degradation. **Water Research**, Oxford, v. 11, n. 6, p. 485-492, Dec. 1977a.

RAJAGOPAL, R.; TABIN, G. Fluoride in drinking water. A survey of expert opinions. **Environmental Geochemistry Health**, London, v. 13, n. 1, p. 3-13, Mar. 1991.

RASKIN I. Plant genetic engineering may help with environmental cleanup. **Proceeding National Academic Science of the United States of America**, Washington, v. 93, p. 3164-3166, 1996.

RENGEL, J. Role of calcium in aluminum toxicity. **New Phytologist**, Cambridge, v. 121, n. 4, p. 499, 1992.

RENNERT, T.; MANSFELDT, T. Sorption of iron-cyanide complexes in soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 66, n. 3, p. 437-444, May/June 2002.

RENNERT, T.; MANSFELDT, T. Sorption of iron-cyanide complexes on goethite. **European Journal Soil Science**, Oxford, v. 52, n. 1, p. 121-128, Mar. 2001.

RICHARDS, D. J.; SHIEH, W. K. Anoxic-oxic activated-sludge treatment of cyanides and phenols. **Biotechnology Bioengineering**, New York, v. 33, n. 1, p. 32-38, Jan. 1989.

ROBBINS, S. L.; COTRAN, R. S.; KUMAR, V. **Patologia estrutural e funcional**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1986.

ROSSELAND, B. O.; EIDHUSET, T. D.; STAURNES, M. Environmental effects of aluminum **Environmental Geochemistry Health**, London, v. 12, n. 1/2, p. 17-27, Mar. 1990.

ROY, R. L.; CAMPBELL, P. G. C.; PREMONT, S.; LABRIE, J. Geochemistry and toxicity of aluminium in the Saguenay River, Quebec, Canada, in relation to discharges from an aluminium smelter. **Environmental Toxicology Chemistry**, Penscola, v. 19, n. 10, p. 2457-2466, Oct. 2000.

RUGH, C. L.; WILDE, H. D.; STACK, N. M.; THOMPSON, D. M.; SUMMERS, A. O. & MEAGHER, R. B. Mercuric ion reduction and resistance in transgenic Arabidopsis thaliana plants expressing a modified bacterial merA gene. **Proceeding National Academy Science of the United State of America**, Washington, v. 93, n. 8, p. 3182-3187, Apr. 1996.

SARMA, D. R.; RAO, S. L. N. Fluoride concentrations in ground waters of Visakhapatnam, **India Bulletin Environmental Contamination Toxicology**, New Delhi, v. 58, p. 241-247, 1997.

SCHINTU, M.; MELONI, P.; CONTU, A. Aluminun fractions in drinking water from reservoirs. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v. 46, n. 1, p. 29-33, May 2000.

SCHNOOR, J. L.; LICHT, L. A.; MCCUTCHEON, S. C.; WOLFE, N. L.; CARREIRA, L. H. Phytoremediation of organic and nutrient contaminants. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 29, n. 7, p. 318A-323A, July 1995.

SCRAMIN, S.; SKORUPA, L. A.; MELO, I. S. Utilização de plantas na remediação de solos contaminados por herbicida – levantamento da flora existente em áreas de cultivo de cana-de-açúcar. In: MELO, I. S.; SILVA, C. M. M. S.; SCRAMIN, S.; SPESSOTO, A. **Biodegradação**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2001. p. 369-371.

SHARPE, A. G. **The chemistry of cyano complexes of the transition iron metals**. London: Academic Press, 1976.

SHEPPARD, S. C.; EVENDEN, W. G. Response of some vegetable crops to soil-applied halides. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 72, n. 4, p. 555-567, Dec. 1992.

SHIVARAMAN, N.; KUMARAN, P.; PANDEY, R. A.; Microbial degradation of thiocyanate, phenol and cyanide in a completely mixed aeration system. **Environmental Pollution**, Ser A, Oxford, v. 39, n. 2, p. 141-150, 1985.

SHORTLAND, J. W. Fluorine. In: McKENZIE, H. A.; SMYTHE, L. E. (Ed.). SIGLER, W. F.; NEUHOLD, J. M. Fluoride intoxication in fish: A review. **Journal Wildlife Diseases**, Lawrence, v. 8, p. 252-254, 1972.

SIKORA, F. J.; COPELAND, J. P.; DILLARD, E. F.; BURNELL, J. R. Corn growth as affected by suspension fertilizers containing fluorosilic acid. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 56, n. 3, p. 961-966, May/June 1992.

SILVA FILHO, N. L. **Recomposição da cobertura vegetal de um trecho degradado da Serra do Mar, Cubatão, SP**. Campinas: Fundação Cargill, 1988. 53 p.

SILVEIRA, B. I.; DANTAS, A. E.; BLASQUEZ, J. E.; SANTOS, R. K. P. Characterization of inorganic fraction of spent pot liners: evaluation of the cyanides and fluorides content. **Journal Hazardous Material**, Amsterdam, v. 89, n. 2/3, p. 175-181, Jan. 2002.

SILVEIRA, B. I.; DANTAS, A. E.; BLASQUEZ, J. E.; SANTOS, R. K. P. Effectiveness of cement-based systems for stabilization and solidification of spent pot liner inorganic fraction. **Journal Hazardous Material**, Amsterdam, v. 98, n. 2/3, p. 183-190, Jan. 2003.

SMITH, F. A. Overview of fluorides in everyday life. In: SHUPE, J. L.; PETERSON, H. B.; LOW, J. B. **Fluoride – Effects on vegetation, animals and humans**. Salt Lake City: Paragon Press, 1983. 368 p. .

SOBRAL, A. F. de; GUIMARÃES, V. O. S.; Relação entre a toxidez do alumínio e a produção da cana-de-açúcar (*Saccharum Spp.*). **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 27, p. 287-292, fev. 1992.

SOMASHEKAR, R. K.; RAMASWAMY, S. N. Fluoride concentration in the water of the river Cauvery, Karnataka, India. **International Journal Environmental Studies**, Reading, v. 21, n. 3/4, p. 325-327, 1983.

SORG, T. J.; Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics. **Journal American Water Works Association**, Denver, v. 70, n. 2, p. 105-111, 1978.

SORRENSEN, J. R. J.; CAMPBELL, I. R.; TEPPER, L. B.; LINGG, R. D. Aluminum in the environment and human health. **Environmental Health Perspect**, Oxford, v. 8, n. 1, p. 3-95, 1974.

SOURN, A. W. M. G. Living with cyanide. **The Geochemical News**, Michigan, v. 105, p. 16-26, 2000.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego, California: Academic Press, 1995. 267 p.

SPARKS, R. E.; SANDUSKY, M. J.; PAPARO, A. A. **Identification of the water quality factors which prevent fingernail clams from recolonizing the Illinois River phase III**. Urbana, IL: Water Resource Centre, University of Illinois at Urbana-Champaign, 1983.

SPOSITO, G.; COVES, J. **SOILCHEM**: a computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solution and other natural water systems. Riverside: Kearney Foundation of Soil Science, University of California, 1988.

SPOSITO, G.; MATTIGOD, S. V. **Geochem**: a computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solution and other natural water systems. Kearney Foundation of Soil Science, University of California, Riverside. 1980.

SRIMURALI, M.; PRAGATHI, A.; KARTHIKEYAN, J. A study on removal of fluoride from drinking water by adsorption onto low cost materials. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 99, n. 2, p. 285-289, 1998.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry**. 3. ed. New York: John Wiley, 1996.

TAKMAZ-NISANCIOGLU, S.; DAVISON, A. W. Effects of aluminium on fluoride uptake by plants. **New Phytologist**, Cambridge, v. 109, n. 2, p. 149-155, Feb. 1988.

THOMAS, A. O.; LESTER, J. N. The microbial remediation of former gasworks sites a Review. **Environmental Technology**, London, v. 14, n. 1, p. 1-24, Jan. 1993.

TOWILL, L. E.; DRURY, J. S.; WHITFIELD, B. L. et al. **Reviews of the environmental effects of pollutants**. V. Cyanide. Cincinnati, HO: EPA Health Effects Research Laboratory, Office of Research and Development, NTIS PB28-9920, 1978.

TRESHOW, M. Fluorides as air pollutants affecting plants. **Annual Review of Phytopatology**, Palo Alto, v. 9, p. 21-44, 1971.

TRIEFF, N. M.; ROMANA, L. A.; ESPOSITO A. Effluent from bauxite factory induces developmental and reproductive damage in sea urchins. **Archives Environmental Contamination Toxicology**, New York, v. 28, n. 2, p. 173-177, Feb. 1995.

TRUESDALL, A. H.; JONES, B. F. WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. **Journal Research U. S. Geology Surveries**, n. 2, p. 223, 1974.

U. S. PUBLIC HEALTH SERVICE. **Toxicological Profile for Aluminum and Compounds**, (Contact No. 205-88-0608). Prepared by Clement International Corp. , 1992.

ULRICH, B.; MAYER, R.; KHANNA, P. K. Chemical changes due to acid precipitation in a Loes-derived soil in a Central Europe. **Soil Science**, Baltimore, v. 130, n. 4, p. 193-199, 1980.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY/OFFICE OF WATER/OFFICE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (4304T). **National Recommended Water Quality Criteria:2002**. EPA-822-R 02-047, November 2002.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, OFFICE OF RESEARCH AND DEVELOPMENT, **Characterization for Spent Pot liners from the Primary Reduction of Aluminum**. Cincinnati, HO: US Environmental Protection Agency, 1991.

VAN CRAENENBROECK, W.; MARIVOET, J. A comparison of simple methods for estimating the mass flow of fluoride discharged into rivers. **Water Science Technology**, Oxford, v. 19, n. 5/6, p. 729-740, 1987.

VEADO, M. A. R. V.; OLIVEIRA, A. H.; REVEL, G.; PINTE, G.; AYRAULT, S.; TOULHOAT, P. **Wat**. n. 26 p. 255-261, 2000.

VENKATESWARLU, P.; ARMSTRONG, W. P.; SINGER, L. Absorption on fluoride and chloride by barley roots. **Plant Physiology**, Rockville, v. 40, n. 1, p. 255-261, 1965.

WANG, W.; LI, R.; TAN, J.; LUO, K.; YANG, L.; LI, H.; LI, Y. Adsorption and leaching of fluoride in soils of China. **Fluoride**, Detroit, v. 35, n. 2, p. 122-129, 2002.

WANG, Y. X.; REARDON, E. J. Activation and regeneration of a soil sorbent for defluoridation of drinking water. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 16, n. 5, p. 531-539, Apr. 2001.

WARRINGTON, P. D. **Lower Kitimat River and Kitimat Arm: water quality assessment and objectives**. Canada: Ministry of Environment and Parks, 1992.

WEINSTEIN, L. H. Fluoride and plant life. **Journal of Occupational Medicine**, Baltimore, v. 19, n. 1, p. 49-78, 1977.

WESTALL, J. C. **MICROQL – A chemical equilibrium program in BASIC**. Swiss Federal Institute, Duebendorf, Suíça, 1979.

WESTALL, J. C.; ZACHARY, J. L.; MOREL, F. M. M. A computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems. Cambridge, MA. Dept. of Civil Eng. , Massachusetts Institute of Technology, 1976. (Technical Note , n. 18).

WIEGAND, G. H.; TREMELLING, M. The kinetics and mechanism of the decomposition of potassium cyanide in aqueous alkaline medium. Hydrolysis of the simplest nitrile. **Journal Organic Chemistry**, Washington, v. 37, n. 6, p. 914-916, 1972.

WORLD FOOD AND NUTRITION STUDY. **Supporting papers**. Washington: National Academy Science, 1977. v. 11, p. 74-84.

WRIGHT, D. A.; DAVISON, A. W. The accumulation of fluoride by marine and intertidal animals. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 8, n. 2, p. 1-13, 1975.

YOKEL, R. A. The toxicology of aluminum in the brain: A review. **Neurotoxicology**, Little Rock, v. 21, n. 5, p. 813-828, Oct. 2000.

YONG, C. A. Cyanide: just the facts. In: **Cyanide**: social, industrial and economic aspects. New Orleans, 2001. p. 97-113.

YU, X.; TRAPP, S.; ZHOU, P.; WANG, C.; ZHOU, X. Metabolism of cyanide by chinese vegetation. **Chemosphere**, Oxford, v. 56, n. 2, p. 121-126, 2004.

ZELMY, A. R.; GIRVIN, D. C.; JENNE, E. A. **MINTEQ**: a computer program for calculating aqueous geochemical equilibrium. Sprigfield, VA: National Technical Information Service, 1984.

ZINGDE, M. D.; MANDALIA, A. V. Study of fluoride in polluted and unpolluted estuarine environments. **Estuarine Coastal Shelf Science**, London, v. 27, n. 6, p. 707-712, Dec. 1988.

CAPITULO 2

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO SPL NO SOLO PELA ANÁLISE DE LIXIVIADO E ESPECIAÇÃO IÔNICA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS SOB INFLUÊNCIA DO RESÍDUO

RESUMO

MARTINS, Fábio Aurélio Dias. Avaliação do comportamento do SPL no solo pela análise de lixiviado e especiação iônica de águas subterrâneas sob influência do resíduo. In: _____. **Avaliação de lixiviados de solo, de águas subterrâneas e da possibilidade de uso da fitorremediação em áreas contendo SPL (*spent pot lining*)**. 2005. 155p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.*

Para se avaliar a possibilidade de usar a fitorremediação como técnica para descontaminação de uma determinada área, a primeira questão que deve ser respondida é qual o comportamento de um determinado poluente alvo no sistema, principalmente no solo e na água subsuperficial que está diretamente influenciada por este solo. O objetivo deste capítulo foi avaliar a capacidade poluidora do SPL em um solo oxidico da região de Poços de Caldas, por meio do uso de lisímetros e comparar os dados obtidos com a especiação iônica de dados obtidos *in situ* pela utilização de poços de observação do lençol freático. Coletou-se, durante um período determinado, o lixiviado de 48 lisímetros com diferentes doses de SPL em duas diferentes granulometrias e avaliaram-se as concentrações de alumínio, flúor e cianeto. O resultado foi comparado ao resultado obtido na especiação iônica realizada a partir de dados obtidos da leitura de amostras retiradas em poços de observação do lençol freático em áreas sob influência de depósitos de SPL na fábrica da Alcoa em Poços de Caldas. Os fluoretos de alumínio e o íon cianeto são as espécies iônicas encontradas em maior quantidade após a realização da especiação iônica. Conclui-se, basicamente, que áreas mais antigas influem mais na contaminação e que o cianeto é o componente poluidor mais preocupante quando se trata de uma contaminação causada por SPL.

* Comitê Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme - UFLA (Orientador), Antônio Cláudio Davide (co-orientador) – UFLA, Mário César Guerreiro – UFLA

ABSTRACT

MARTINS, Fábio Aurélio Dias. Effect of soil deposition of SPL as evaluated by analysis of soil leachates and ionic speciation of groundwaters. In: _____. **Evaluation of soil leachates and groundwater and of the possibility of using phytoremediation in areas containing SPL (spent pot lining)**. 2005. 155p. Dissertation (Master's degree in Soil Science and Plant Nutrition). Federal University of Lavras, Lavras, MG, Brazil*.

An adequate knowledge of the behavior of a target pollutant in the environment, mainly in the soil and in the water, is the first step on studies regarding the use of phytoremediation as a technology for soil decontamination. This study tried to assess the pollutant potential of SPL (spent pot lining) in an oxidic soil, by analyzing water samples collected in soil lysimeters and in sampling wells located in SPL deposition areas nearby the Alcoa Plant, in Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil. Data regarding aluminum, fluoride and cyanide analyzed in leachates of 48 lysimeters incubated with increasing doses of SPL of two different particle size where compared with data obtained by the ionic speciation of solutions collected in sampling wells in the field. The ionic speciation revealed that aluminum fluorides and the free cyanide ion where the species found in greatest amounts in most samples. Besides, the results from soil lysimeters indicated that cyanide was found to be the most harmful element among the pollutants presented in the SPL.

* Guidance Committee: Luiz Roberto Guimarães Guilherme-UFLA (advisor), Antônio Cláudio Davide-UFLA (co-advisor), Mário César Guerreiro-UFLA

1 INTRODUÇÃO

O SPL (*spent pot lining*) é um resíduo que preocupa as autoridades ambientais e é alvo de severas restrições da legislação vigente devido a sua capacidade de liberar, em contato com a água, alumínio, fluoreto e cianeto para o ambiente. Portanto, se depositado no solo ou misturado a este, o SPL irá contribuir com estes poluentes para a solução do solo, acarretando lixiviação e, possivelmente, afetando o lençol freático.

Uma forma mais rápida e econômica de avaliar o comportamento químico do SPL em contato com um solo oxidico, verificando qual a liberação de fluoreto, cianeto e alumínio para o lixiviado, é aplicar o mesmo em diferentes proporções e granulometrias em lisímetros. Dessa forma, pode-se obter uma radiografia da capacidade que o resíduo possui de liberar o elemento poluente, porém numa condição em que existe a capacidade natural do solo de reter o poluente, em condições controladas, construindo um modelo de avaliação.

A Alcoa Alumínio S.A., de Poços de Caldas, Minas Gerais, possui uma rede de poços para monitoramento do lençol freático em suas instalações, inclusive nas áreas de deposição e manejo de SPL, e realiza análises químicas detalhadas na água que retira destes poços. É uma estratégia complementar realizar a especiação iônica destes dados. Dessa forma, pode-se conhecer quais as espécies químicas predominantes nas águas subterrâneas sob influência do SPL e assim entender melhor seu efeito poluidor.

Estas duas avaliações associadas, seja em condições de campo ou em condições controladas, nos dão uma resposta sobre o comportamento do SPL no solo.

2 OBJETIVO

O objetivo deste capítulo foi avaliar qual a capacidade poluidora do SPL, no que se refere a alumínio, fluoreto e cianeto em um solo oxidico da região de Poços de Caldas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Basicamente, este capítulo trata da avaliação química de meios líquidos. Alguns deles são os lixiviados obtidos a partir de lisímetros com diferentes proporções da mistura de solo com SPL. Os outros meios são as amostras das águas subterrâneas na fábrica da Alcoa que estão sob influência direta de diferentes depósitos de SPL. Procura-se, dessa forma, avaliar o comportamento do solo e de sua solução sob efeito do SPL. Os experimentos constaram da avaliação básica de flúor, alumínio e cianeto, que são os principais componentes poluidores do SPL. Adicionalmente, a avaliação de pH e condutividade eletrolítica da solução é importante, pois dá uma visão mais completa do comportamento químico do SPL no solo e em solução.

3.1 Experimento em lisímetros

3.1.1 Caracterização do solo

O solo utilizado para a coleta de lisímetros que foram considerados indeformados e montagem dos lisímetros deformados foi o mesmo, coletado no mesmo local, nas dependências da fábrica da Alcoa Alumínio S.A., em Poços de Caldas, Minas Gerais.

Trata-se de um solo com caráter oxidico, que foi caracterizado por meio de análises químicas e física (textura) nos laboratórios do Departamento de

Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras, segundo a metodologia proposta pela EMBRAPA (1999). Nas tabelas 8 e 9 encontram-se os resultados obtidos nas análises. Nas análises químicas foram avaliados pH do solo em água, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e alumínio trocáveis, acidez potencial, saturação por bases, a CTC potencial, a soma de bases e a saturação por alumínio.

TABELA 8 Resultado de análise química do solo utilizado nos lisímetros (realizada no laboratório de análise de solo do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras).

Parâmetro	Unidade	Valor	Avaliação
pH (H ₂ O)	-	6,35	-
P	mg dm ⁻³	0,75	Muito baixo
K	mg dm ⁻³	19,5	Baixo
Ca ⁺²	cmol _c dm ⁻³	1,2	Baixo
Mg ⁺²	cmol _c dm ⁻³	0,65	Médio
Al ³⁺	cmol _c dm ⁻³	0,0	Muito baixo
H + Al	cmol _c dm ⁻³	1,7	Baixo
SB	cmol _c dm ⁻³	1,95	Médio
(t)	cmol _c dm ⁻³	1,95	Baixo
(T)	cmol _c dm ⁻³	3,65	Baixo
V	%	53	Médio
m	%	0,0	Muito baixo
MO	dag kg ⁻¹	0,5	Muito baixo
P-rem	mg L ⁻¹	5,4	-

TABELA 9 Resultado da análise granulométrica do solo utilizado nos lisímetros (realizada no laboratório de física do solo do Departamento de Ciência do Solo da universidade Federal de Lavras).

Areia	Silte	Argila	Classe textural
	dag kg ⁻¹		
35	21	44	Argilosa

3.1.2 Montagem dos lisímetros

Foram utilizados tubos de PVC brancos, com diâmetro de 100 mm e comprimento de 1 metro, fechados, na sua extremidade inferior, com a utilização de uma “cap” apropriada. Todos os tubos foram preenchidos com solo não contaminado, deformado ou indeformado, nos 60cm inferiores de seu comprimento (tubos colocados na posição vertical) e nos 30cm acima destes foi acondicionado solo misturado a diferentes proporções de SPL, com exceção das parcelas testemunha, nas quais foi adicionado apenas solo não contaminado.

Os lisímetros utilizados foram divididos em duas classes: os compostos por solo considerado indeformado e os compostos a partir de solo deformado. De um total de 48 lisímetros, 16 são indeformados, ou seja, os tubos de PVC foram cravados no solo durante a coleta, mantendo uma melhor representação da estrutura física do perfil de solo avaliado. Os outros 32 são os ditos deformados, que foram montados com o acondicionamento de solo coletado no local de estudo.

Nos lisímetros com solo indeformado, foram adicionados três diferentes tratamentos nos 30cm superiores: solo não contaminado; ii) solo misturado a SPL na proporção de 5%, em massa, na granulometria < 2 mm de diâmetro e iii) solo + 5% de SPL com diâmetro entre 4,76 e 9,51mm, portanto, uma fração fina e outra grosseira. Os lisímetros com solo deformado tiveram maior diversidade de tratamentos. Foram aplicados, além do solo não contaminado nas testemunhas, frações com 5%, 10% e 25% de SPL misturado ao solo, também na fração granulométrica de diâmetro fino (< 2mm) e grosseiro (4,76 a 9,51mm).

Todos os lisímetros receberam uma camada de lã de vidro na sua parte inferior, visando filtrar as amostras de lixiviado, evitando que particulados em excesso fizessem necessária filtragem posterior das alíquotas, além de uma camada de brita fina lavada, que visou melhorar a drenagem dos lisímetros. Foi colocada a “cap”, que foi perfurada lateralmente para que fosse introduzido um

tubo plástico transparente, por onde foi drenada a solução que percorreu o lisímetro. O aspecto final dos lisímetros é apresentado na Figura 1.



FIGURA 1 Aspecto do experimento de lisímetros durante sua montagem.

Antes da adição do solo da camada superior, contendo ou não o SPL, dependendo do tratamento, os lisímetros foram estabilizados com a adição de água, do dia 6 de abril até o dia 30 de abril de 2004. No dia 1º de maio, foi adicionado o solo da camada superior, sendo então realizada uma incubação que consistiu em manter o solo a 60% da umidade equivalente à capacidade de campo, incubação essa que durou até 17 de agosto. Em 18 de agosto, foram realizadas aplicações de água nos lisímetros, com a finalidade de coletar lixiviado.

3.1.3 Execução do experimento com lisímetros

Foram realizadas, no total, seis aplicações de um litro de água, seguidas de seis coletas de alíquotas de lixiviado, num período que durou de 18 de agosto a 3 de novembro do ano de 2004, conforme esquematizado na Tabela 10.

A cada coleta eram separadas quatro alíquotas de 25mL cada para análise de fluoreto solúvel e alumínio total, além de pH e condutividade eletrolítica. As alíquotas para análise de alumínio foram acidificadas com três gotas de ácido nítrico, visando sua melhor conservação. As alíquotas destinadas à leitura de fluoreto foram mantidas em suas condições naturais. Ficaram armazenadas por um período mínimo de um mês, antes da realização das análises laboratoriais.

As análises de cianeto foram realizadas em coletas posteriores, uma vez que seu tempo de conservação é muito restrito. Foram realizadas três coletas mensais, uma em outubro, outra em novembro e uma última em dezembro. As alíquotas eram maiores e constavam de amostras compostas pela soma de volumes iguais das repetições do mesmo tratamento, totalizando dez amostras compostas. Estas foram enviadas a Poços de Caldas e as análises foram realizadas nos laboratórios da Alcoa.

3.1.4 Análises realizadas no lixiviado

A solução percolada nos lisímetros, denominada lixiviado, foi avaliada segundo sua condutividade eletrolítica, pH, alumínio total, flúor solúvel e cianeto total. A condutividade foi medida com a utilização de um condutivímetro potenciométrico, do Laboratório de Física do Solo do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras. O pH foi mensurado pelo uso de um medidor potenciométrico de íons, em que foi ligado um eletrodo de leitura de pH.

Tabela 10 Esquema das datas e avaliações realizadas a cada coleta de lixiviado.

Coletas	Data	Avaliações
01	18/08/2004	pH, condutividade, flúor (EIS), alumínio (ICP)
02	01/09/2004	pH, condutividade, flúor (EIS), alumínio (ICP)
03	15/09/2004	pH, condutividade, flúor (EIS), alumínio (ICP)
04	27/09/2004	pH, condutividade, flúor (EIS), alumínio (ICP)
05	14/10/2004	pH, condutividade, flúor (EIS), alumínio (ICP)
06	03/11/2004	pH, condutividade, flúor (EIS), alumínio (ICP)

EIS: análise com eletrodo de íon seletivo, ICP: análise por espectrometria de emissão com plasma induzido de argônio.

A metodologia utilizada para leitura do fluoreto solúvel, foi a de Frankenberger et al. (1996), adaptada por pesquisadores do Instituto Agrônomo de Campinas, na qual a leitura é realizada por meio da utilização de um eletrodo de íon seletivo para F^- . O alumínio total foi obtido pela leitura do lixiviado por meio da utilização da espectrometria por emissão de plasma, realizado nos laboratórios do Centro de Análises Agrícolas da CAMPO, em Paracatu, Minas Gerais. As análises de cianeto foram realizadas pelo método titulométrico do cianeto total após destilação (4500CN D/4500CN C) do *Standard Methods of Water and Waste Water* (APHA, 1991).

3.1.5 Tratamento dos dados obtidos:

Os dados obtidos das análises realizadas nas amostras de lixiviado foram organizados em planilhas e, posteriormente, foram construídos gráficos para que pudesse haver comparação entre as médias dos tratamentos e, portanto, compreensão do efeito do SPL no solo e sua solução.

3.2 Especificação iônica dos dados obtidos de amostras dos poços de observação da Alcoa

3.2.1 Especificação com MINTEQA2

A especificação de Al neste estudo foi realizada com auxílio do programa MINTEQA2, um modelo de equilíbrio químico e especificação de metais para águas superficiais e subsuperficiais. O software está disponível na internet em versão DOS e Windows (Visual Minteq) e pode ser usado para calcular a composição química, no equilíbrio, de soluções diluídas (força iônica $\leq 0,5 \text{ mol L}^{-1}$) preparadas em laboratório ou provenientes de sistemas aquáticos naturais, como é o caso das amostras obtidas nos poços de observação. Pode ser usado também para calcular a distribuição entre fases dissolvidas, adsorvidas e sólidas, sob diversas condições.

3.2.2 Princípio do modelo

MINTEQA2 é um modelo de especificação baseado no equilíbrio geoquímico para ser usado em sistemas aquosos diluídos (força iônica $\leq 0,5 \text{ mol L}^{-1}$). O software pode ser usado para calcular a composição química, no equilíbrio, de soluções preparadas em laboratório ou provenientes de sistemas aquáticos naturais. Para resolver um problema envolvendo equilíbrio químico, o MINTEQA2 usa uma primeira estimativa da atividade de cada componente para calcular a concentração de cada espécie, de acordo com a Lei da Ação das Massas, escrita em termos da atividade dos componentes do sistema. A massa total de cada componente é, então, calculada a partir da concentração de cada espécie que contém aquele componente, a massa total calculada para cada componente (MT) é comparada com o valor que foi colocado no arquivo de entrada de dados (ME). Se MT diferir de ME acima de um nível pré-selecionado de tolerância, uma nova estimativa da atividade do componente é feita e todo o

processo se repete. A composição da solução de equilíbrio é considerada aquela que fornece um desbalanço de massa menor que o tolerável. Depois de equilibrada a fase aquosa, MINTEQA2 computa o índice de saturação ($\log \text{PAI}/K_{ps}$) para cada sólido possível de ser formado em equilíbrio com a solução. Se for permitida a precipitação ou dissolução de fases sólidas na concepção do problema, então MINTEQA2 usará o índice de saturação como um guia para adicionar ou subtrair massa da solução aquosa. A fase aquosa é então equilibrada novamente.

3.2.3 Componentes do modelo

Existem diversos componentes inorgânicos e orgânicos no MINTEQA2. Componentes com finalidade especial para sítios de adsorção, potencial eletrostático e matéria orgânica dissolvida estão inclusos. Os componentes químicos incluem íons normalmente encontrados em maiores quantidades em sistemas aquosos (Ca, Fe, S, etc.), metais de interesse ambiental (Ag, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, Zn), outros metais e ligantes orgânicos de interesse na complexação de metais. O programa MINTEQA2 é acompanhado por uma base termodinâmica com mais de 1.400 espécies, cada uma envolvendo dois ou mais componentes.

3.2.4 Fonte dos dados para alimentação do programa

Em geral, os dados necessários para "rodar" o programa consistem de uma análise química de uma solução aquosa a ser modelada, contendo a concentração total dos componentes de interesse e outras medidas relevantes como pH, p_e , e ou a pressão parcial de vapor de um ou mais gases. Valores de pH ou p_e (potencial redox) medidos podem ser especificados como invariáveis no modelo, ou então, calculados pelo MINTEQA2.

Adicionalmente, uma determinada quantidade de um mineral pode ser especificada como presente inicialmente e sujeita à dissolução, no equilíbrio, caso as condições permitam, ou um mineral pode ser especificado como existente no equilíbrio, não estando, porém, sujeito à dissolução. Soluções diluídas (força iônica $\leq 0,5 \text{ mol L}^{-1}$) preparadas ou provenientes de sistemas aquáticos naturais, soluções de solo, soluções padrão, análises de águas (monitoramento), como é caso em questão, são exemplos de fontes de dados para o programa.

3.2.5 Dados analíticos utilizados na especiação

Os dados analíticos utilizados para se efetuar o cálculo da especiação em cada amostra são aqueles constantes nas Tabelas 11 a 13, os quais foram fornecidos pela Alcoa Alumínios S.A. os quais foram inseridos no modelo em “mg L⁻¹” e considerando-se a temperatura de 25°C. Nos casos em que o valor informado para o elemento era menor que o limite de detecção do método (todos os casos em que aparece o sinal “<” antes do valor numérico), optou-se por utilizar o valor limite (ex. $F^- < 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ foi computado como $F^- = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$). A sílica dissolvida foi computada como ácido silícico, o arsênio, como arsenato, o boro como ácido bórico, o cromo como cromato, e o molibdênio, como molibdato. Os demais metais catiônicos constantes nas Tabelas 11 a 16 foram computados no modelo como se estivessem na sua forma mais oxidada (ex. Fe^{+3} , Mn^{+3}). O valor do pH foi informado (invariável) e não calculado pelo programa. A condutividade eletrolítica (CE) foi usada apenas para estimar a força iônica das amostras, por meio da fórmula: força iônica (mol L^{-1}) = $0,0127 * CE$ (dS m^{-1}) (Meurer et al., 2004). Uma boa correlação entre os valores obtidos pelo emprego desta fórmula com aqueles calculados pelo programa e mais a informação gerada no balanço de carga da especiação proporcionam mais segurança e confiabilidade aos resultados da especiação iônica.

3.2.6 Tratamento dos dados

Os dados obtidos na especiação foram organizados em planilhas eletrônicas e, a seguir, foram construídos gráficos, visando uma melhor compreensão da participação de cada espécie obtida no total das espécies.

TABELA 11 Dados obtidos de leituras em amostra de água dos poços de observação representativos das áreas antigas de deposição de SPL

Parâmetro analítico	Identificação da amostra					
	PFA-136 21-07-00	PFA-137 27-07-00	PFA-138 20-07-00	PFA-159 20-07-00	PFA-130a 20-07-00	PFA-139 20-07-00
pH	6,65	6,62	6,38	7,04	6,47	7,58
Condutividade ($dS m^{-1}$)	0,598	0,036	0,736	0,730	0,134	1,245
	mg L⁻¹					
Alcalinidade (HCO ₃)	340	18,0	425	430	62,7	715
Sílica (dissolvida)	3,68	3,47	4,18	3,93	28,2	5,21
Cloreto	<2,00	<2,00	2,23	2,98	<2,00	<2,00
Fluoreto	<0,05	<0,50	0,62	0,73	<0,50	6,20
Cianeto	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	0,21
Nitrato	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30
Nitrito	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Sulfato	20,2	<5,00	9,00	7,73	6,24	<5,00

continua....

TABELA 12 Dados obtidos de leituras em amostra de água dos poços de observação representativos dos diques que contém SPL

Parâmetro analítico	Identificação da amostra					
	PFA-119 18-08-00	PFA-120 26-08-00	PFA-121 26-08-00	PFA-122 27-08-00	PFA-123 26-07-00	PFA-123a 26-07-00
PH	6,08	6,23	6,18	6,42	6,16	6,22
Condutividade ($dS m^{-1}$)	0,792	0,077	0,079	0,946	0,061	0,040
	mg L⁻¹					
Alcalinidade (HCO ₃)	285	37,1	43,6	220	32,5	22,4
Sílica (dissolvida)	8,48	4,22	4,43	3,35	4,80	4,92
Cloreto	71,5	4,22	4,71	<2,00	<2,00	<2,00
Fluoreto	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
Cianeto	<0,01	0,016	<0,010	2,91	0,03	<0,01
Nitrato	0,38	<0,30	<0,30	6,54	<0,30	<0,30
Nitrito	<0,02	<0,02	<0,02	0,04	<0,02	<0,02
Sulfato	60,9	<5,00	<5,00	166	<5,00	<5,00

continua...

TABELA 12, cont.

Elementos	PFA-119	PFA-120	PFA-121	PFA-122	PFA-123	PFA-123a
	18-08-00	26-08-00	26-08-00	27-08-00	26-07-00	26-07-00
	mg L ⁻¹					
Alumínio (Al)	<0,10	0,31	0,52	0,15	0,24	0,16
Arsênio (As)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Boro (B)	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20
Cálcio (Ca)	43,6	11,4	9,30	15,4	10,5	5,41
Cromo (Cr)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Gálio (Ga)	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30
Ferro (Fe)	<0,30	<0,30	0,33	1,62	<0,30	1,58
Magnésio (Mg)	0,97	0,44	<0,30	<0,30	0,56	0,58
Manganês (Mn)	0,11	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	16,3
Molibdênio (Mo)	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Potássio (K)	2,50	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	4,39
Sódio (Na)	4,57	11,7	9,87	150	1,48	131
Vanádio (V)	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Zinco (Zn)	0,29	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20

TABELA 13 Dados obtidos de leituras em amostra de água dos poços de observação representativos das áreas ativas de deposição de SPL

Parâmetro analítico	Identificação da amostra			
	PFA-104 22-07-00	PFA-102 24-07-00	PFA-102a 24-07-00	PFA-103 24-07-00
pH	7,14	5,66	6,13	5,43
Condutividade ($dS m^{-1}$)	0,068	0,022	0,030	0,015
	mg L⁻¹			
Alcalinidade (HCO ₃)	37,5	11,2	16,2	9,52
Sílica (dissolvida)	3,43	2,69	15,8	2,85
Cloreto	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00
Fluoreto	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
Cianeto	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Nitrato	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30
Nitrito	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Sulfato	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00

continua...

TABELA 13,cont.

Elementos	PFA-104	PFA-102	PFA-102a	PFA-103
	22-07-00	24-07-00	24-07-00	24-07-00
	mg L ⁻¹			
Alumínio (Al)	0,50	<0,10	<0,10	<0,10
Arsênio (As)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Boro (B)	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20
Cálcio (Ca)	12,4	3,31	3,94	0,52
Cromo (Cr)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Gálio (Ga)	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30
Ferro (Fe)	0,82	<0,30	<0,30	<0,30
Magnésio (Mg)	<0,30	0,30	<0,30	<0,30
Manganês (Mn)	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Molibdênio (Mo)	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Potássio (K)	<2,00	2,22	6,79	<2,00
Sódio (Na)	1,96	1,40	0,39	2,72
Vanádio (V)	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Zinco (Zn)	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação dos lixiviados que foram coletados nos lisímetros é muito importante para se conhecer o comportamento do SPL apresenta misturado ao solo, simulando em um ambiente controlado, a situação que ocorre em muitos casos reais nas indústrias produtoras de alumínio em todo o mundo.

4.1 pH e condutividade

O gráfico da Figura 2 mostra o resultado obtido para o pH do lixiviado obtido dos lisímetros. Fica demonstrado que existe uma tendência de que o pH sofra um aumento em seu valor até a quarta coleta, mesmo nas testemunhas; esse aumento tende a se manter até a sexta coleta nos demais tratamentos. Apesar de haver uma tendência no aumento do pH, com o aumento da dose de SPL, os valores não mostram uma diferença entre os diferentes tratamentos, como pode ser observado comparando-se as barras de erro. A exceção é o tratamento com 5% de SPL de granulometria fina e a testemunha, ambos em lisímetro de solo indeformado, que demonstrou valores de pH nominais mais elevados, fugindo à tendência geral apresentada. É possível notar que, mesmo nos tratamentos em que o solo não teve aplicação de SPL, o pH medido é elevado, acima de 8,5. Tal fato ocorre porque o pH é lido no lixiviado, onde o fator de diluição é maior que o utilizado na avaliação do pH realizada na análise química do solo feita no laboratório de fertilidade.

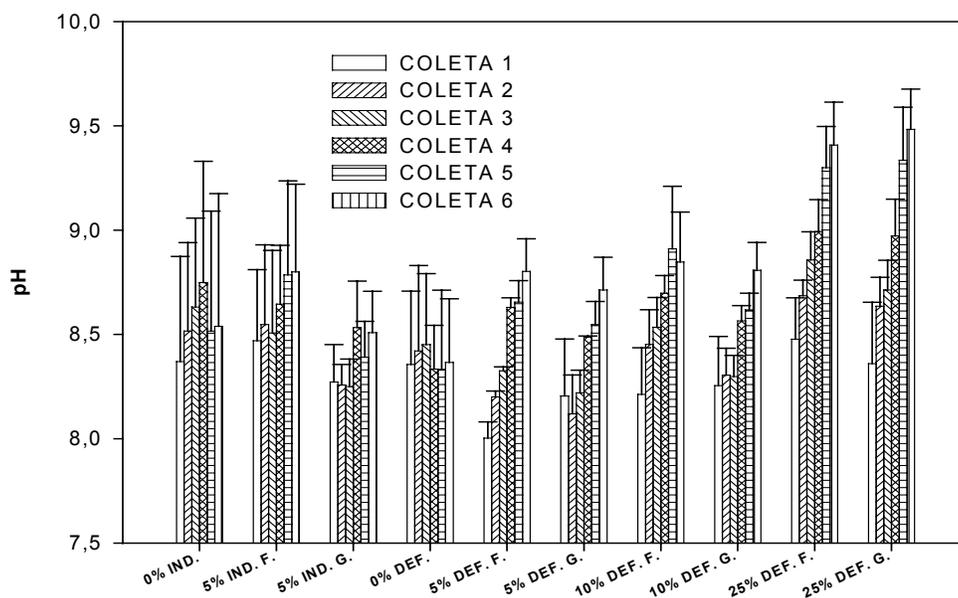


FIGURA 2 Valores de pH do lixiviado obtido dos lisímetros (deformados e indeformados) submetidos a diferentes concentrações e granulometrias de SPL (0% IND = solo não contaminado, indeformado; 5% IND. F. = solo indeformado, com 5% de SPL fração fina (< 2mm); 5% IND. G. = solo indeformado com 5% de SPL fração grosseira (4,76 – 9,51mm); 0% DEF. = solo não contaminado, deformado; 5% DEF. F. = solo deformado com 5% de SPL na fração fina; 5% DEF. G. = solo deformado com 5% de SPL na fração grosseira; 10% DEF. F. = solo deformado com 10% de SPL na fração fina; 10% DEF. G. = solo deformado com 10% de SPL na fração grosseira; 25% DEF. F. = solo deformado com 25 % de SPL na fração fina; 25% DEF. G. = solo deformado com 25% de SPL na fração grosseira).

O gráfico da Figura 3, por sua vez, mostra o comportamento da condutividade eletrolítica do lixiviado com o passar do tempo, com as seguidas coletas. De forma geral, observa-se que, dentro dos diferentes tratamentos, existe

uma tendência no aumento dos valores de condutividade até a segunda ou terceira coleta, com sucessivas quedas nos valores posteriores. Este fato indica que há uma tendência inicial em liberação dos íons com uma posterior estabilização do sistema.

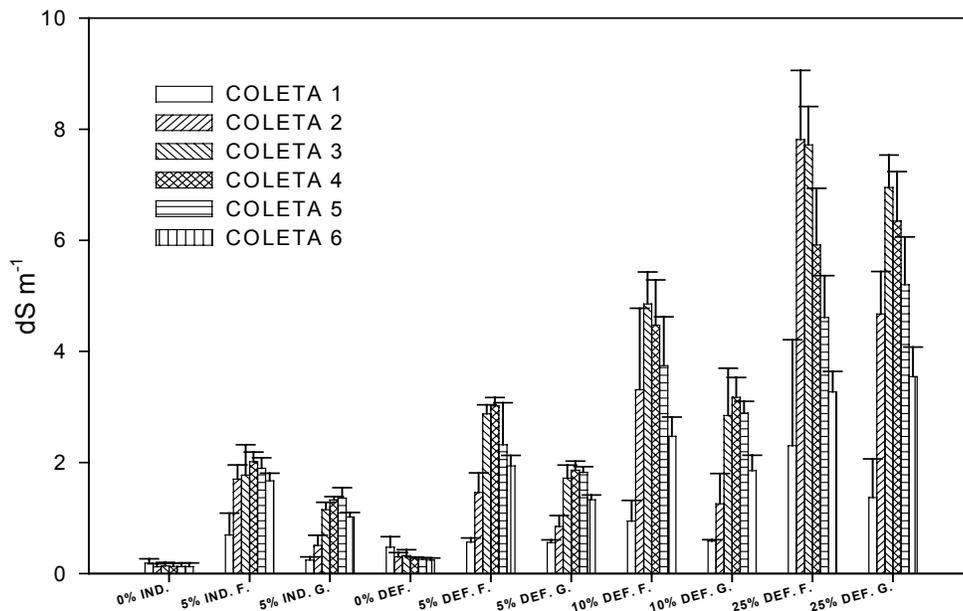


FIGURA 3 Condutividade eletrolítica do lixiviado obtido dos lisímetros (deformados e indeformados) submetidos a diferentes concentrações e granulometrias de SPL (0% IND = solo não contaminado, indeformado; 5% IND. F. = solo indeformado, com 5% de SPL fração fina (< 2mm); 5% IND. G. = solo indeformado com 5% de SPL fração grosseira (4,76 – 9,51mm); 0% DEF. = solo não contaminado, deformado; 5% DEF. F. = solo deformado com 5% de SPL na fração fina; 5% DEF. G. = solo deformado com 5% de SPL na fração grosseira; 10% DEF. F. = solo deformado com 10% de SPL na fração fina; 10% DEF. G. = solo deformado com 10% de SPL na fração grosseira; 25% DEF. F. = solo deformado com 25 % de SPL na fração fina; 25% DEF. G. = solo deformado com 25% de SPL na fração grosseira).

Entre os tratamentos percebe-se a tendência de ocorrerem maiores condutividades quanto maiores forem as doses de SPL aplicadas. Também é possível observar que a granulometria mais fina ($< 2\text{mm}$) do SPL ocasionou maiores condutividades no lixiviado. A elevada concentração de sódio que é liberada pelo SPL é responsável pelas condutividades altas; caso o sódio tivesse sido excluído da composição da condutividade, seria possível concluir que a lixiviação dos demais sais seria mais baixa.

4.2 Fluoreto

As alíquotas amostradas nos lisímetros destinadas à leitura do fluoreto solúvel, por consequência biodisponível, resultaram em um gráfico de barras que mostra resultados interessantes, conforme se pode verificar no gráfico da Figura 4.

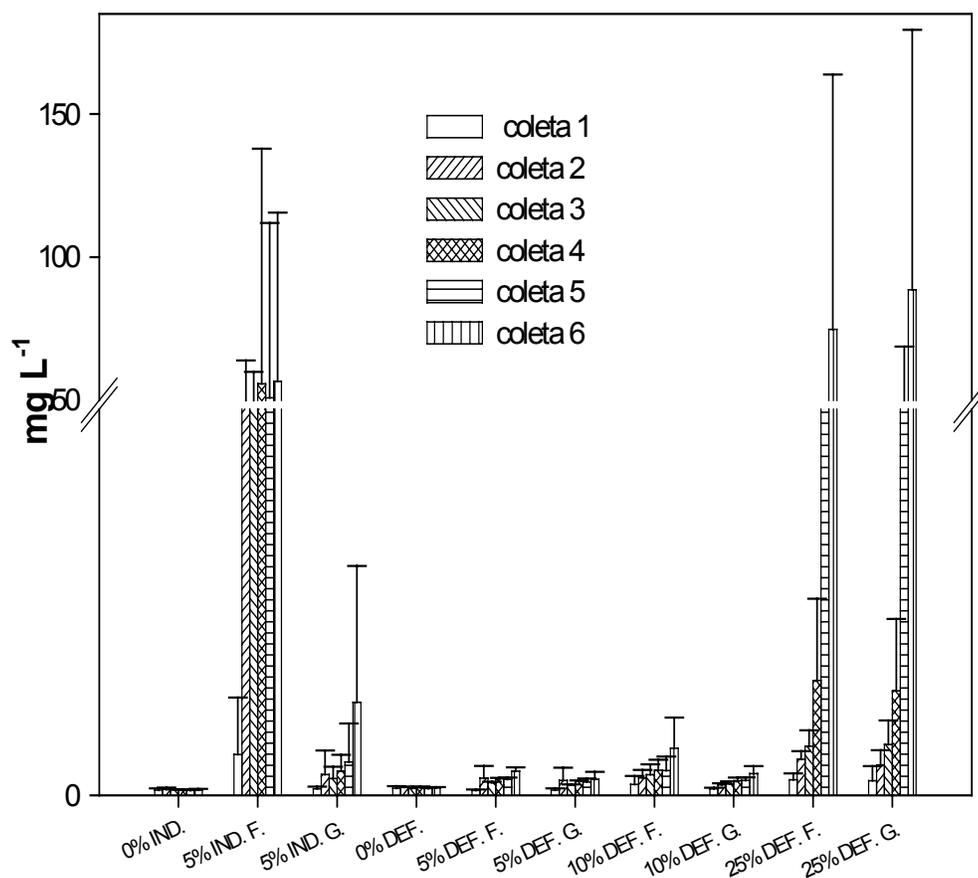


FIGURA 4 Concentração de F^- no lixiviado obtido dos lisímetros (deformados e indeformados) submetidos a diferentes concentrações e granulometrias de SPL (0% IND = solo não contaminado, indeformado; 5% IND. F. = solo indeformado, com 5% de SPL fração fina (< 2mm); 5% IND. G. = solo indeformado com 5% de SPL fração grosseira (4,76 – 9,51mm); 0% DEF. = solo não contaminado, deformado; 5% DEF. F. = solo deformado com 5% de SPL na fração fina; 5% DEF. G. = solo deformado com 5% de SPL na fração grosseira; 10% DEF. F. = solo deformado com 10% de SPL na fração fina; 10% DEF. G. = solo deformado com 10% de SPL na fração grosseira; 25% DEF. F. = solo deformado com 25 % de SPL na fração fina; 25% DEF. G. = solo deformado com 25% de SPL na fração grosseira).

Com exceção do tratamento de 5% de SPL, com granulometria fina em lisímetros com solo indeformado, e ambos os tratamentos com 25% de SPL, que apresentaram uma tendência a concentrações mais elevadas de fluoreto no lixiviado, os demais tratamentos apresentaram valores muito parecidos. Não ocorreu uma tendência clara, mas, na maior parte dos tratamentos, ocorreu um aumento na liberação de fluoreto com o passar das coletas, indicando que o SPL vai liberando o fluoreto para a solução do solo de acordo com uma possível desestruturação de sua constituição física.

A maior presença de fluoreto nos lisímetros de solo indeformado, quando comparados com os lisímetros com solo deformado, mesmo em menores doses de SPL adicionado, pode estar relacionada ao fluxo preferencial da solução percolada pelas paredes do lisímetro. Isso reduz a possível interação do fluoreto presente no SPL com a matriz do solo, a qual poderia reduzir a concentração de fluoreto no lixiviado por meio da adsorção do F^- , conforme é bem conhecido para o caso dos solos que contêm óxidos de Fe e Al (Wang et al., 2002).

Uma vez que o lixiviado representa a solução do solo que em última instância, abastece o lençol freático e, portanto, irá mais cedo ou mais tarde aflorar nas nascentes, é crucial que seja feita uma correlação com a legislação ambiental vigente. Como não existe uma norma específica para lixiviados, essa comparação é feita com a Resolução CONAMA n° 357 de 17 de março de 2005.

A citada Resolução estabelece que águas que se enquadram na classe 3 podem servir ao abastecimento doméstico após o tratamento convencional ou avançado. Nesta classe, o limite máximo de concentração de fluoreto é de $1,4 \text{ mg L}^{-1}$. O gráfico da Figura 4 mostra que quatro tratamentos superaram esta concentração, os de 5% de SPL em lisímetros com solo indeformado e também os com 25% de SPL. Este resultado é bom e indica que o solo está apresentando uma boa capacidade de reter o fluoreto.

A Resolução nº 357 do CONAMA também faz referência à concentração permitida para lançamento de efluentes e, no caso do fluoreto, essa concentração máxima é de 10 mg L^{-1} . O gráfico da Figura 4 mostra que apenas os tratamentos com 5% de SPL em granulometria fina em lisímetro de solo indeformado e ambos os tratamentos com 25% de SPL apresentaram leituras que superem essa concentração. Isso mostra que, para que o SPL cause problemas ao lençol freático com relação ao fluoreto, a concentração do SPL no solo deve ser elevada. Estas considerações levam em consideração apenas a concentração do fluoreto. Existem outros parâmetros importantes e que devem ser previamente avaliados antes do lançamento de efluentes a corpos d'água, como pH, temperatura, etc.

4.3 Alumínio

O alumínio detectado por espectrometria por emissão de plasma, é o total contido na solução. O gráfico da Figura 5 mostra as médias obtidas por tratamento e permite comparar o resultado para os diferentes tratamentos.

Dentro de cada tratamento, o comportamento tende a ser o de aumento das concentrações com o passar do tempo a cada coleta, com exceção do tratamento com 5% de SPL, em lisímetro com solo indeformado, em que o comportamento foi um aumento até a terceira coleta e posterior diminuição progressiva. Esse comportamento, provavelmente, está ligado à alta densidade do SPL, o que demandaria maior tempo e necessidade de contato com água para que ocorra a liberação dos íons que o compõem.

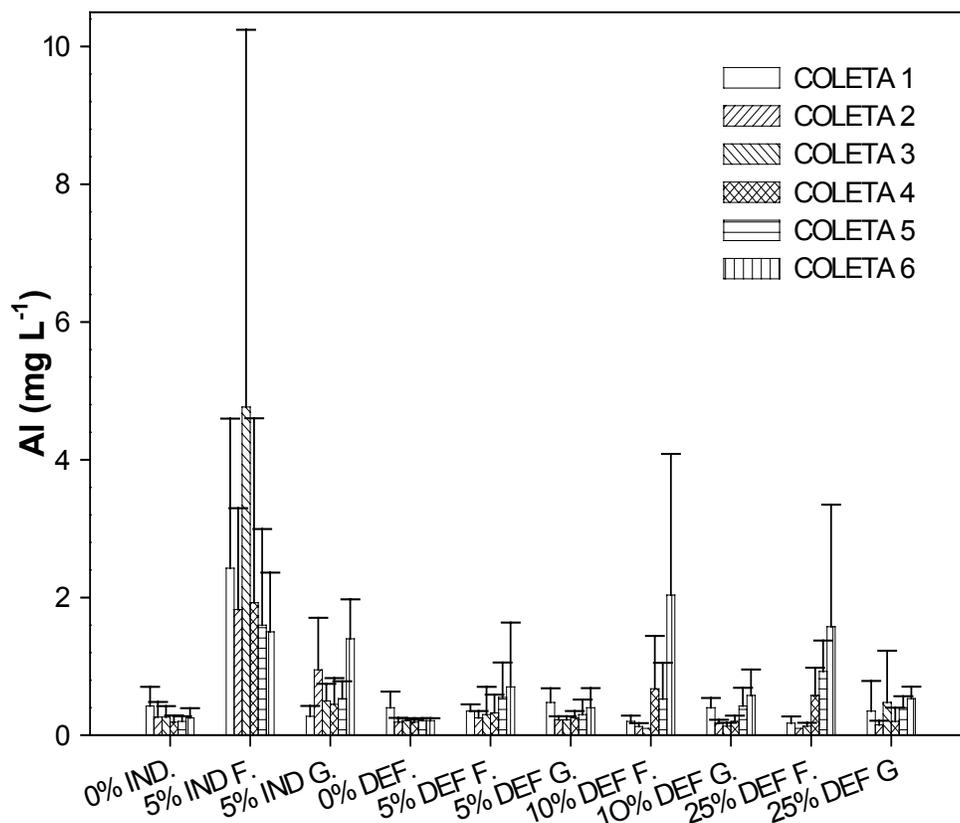


FIGURA 5 Concentração de Al no lixiviado obtido dos lisímetros (deformados e indeformados) submetidos a diferentes concentrações e granulometrias de SPL (0 IND = solo não contaminado, indeformado; 5% IND. F. = solo indeformado, com 5% de SPL fração fina (< 2mm); 5 IND. G. = solo indeformado com 5% de SPL fração grossa (4,76 – 9,51mm); 0% DEF. = solo não contaminado, deformado; 5% DEF. F. = solo deformado com 5% de SPL na fração fina; 5% DEF. G. = solo deformado com 5% de SPL na fração grossa; 10% DEF. F. = solo deformado com 10% de SPL na fração fina; 10% DEF. G. = solo deformado com 10% de SPL na fração grossa; 25% DEF. F. = solo deformado com 25 % de SPL na fração fina; 25% DEF. G. = solo deformado com 25% de SPL na fração grossa).

Entre os tratamentos não há diferenças estatísticas, nem mesmo com relação às testemunhas, o que demonstra que a liberação foi baixa, o que era esperado, uma vez que o pH do solo é elevado, o que faz com que grande parte do alumínio disponível esteja insolúvel sob a forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e até mesmo $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (Marschner, 1986; Kabata-Pendias & Pendias, 2001). A exceção, mais uma vez, é o tratamento com 5% de SPL em granulometria fina (<2mm) em lisímetro de solo indeformado, que mostra liberações mais elevadas de alumínio, tendendo a diferenciar-se dos demais tratamentos.

A Resolução CONAMA nº 357 estabelece que, para as águas de Classe 3, a concentração máxima permitida para alumínio é $0,2 \text{ mg L}^{-1}$. Esta concentração é superada por todos os tratamentos, inclusive as testemunhas, porém, não há uma concentração estabelecida para efluentes. Como é óbvio que uma eventual concentração acima de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ observada no lixiviado seria diluída ao entrar em contato com as águas do lençol freático, não se pode afirmar com certeza que as concentrações encontradas no lixiviado são potencialmente poluidoras.

4.4 Cianeto

Devido à dificuldade com relação à realização das análises, que deveriam ser realizadas em quantidades limitadas, os resultados são apresentados em valores absolutos e não médias, sem a possibilidade de utilização das barras de erro. Dessa forma, só poderão ser observadas tendências quanto ao comportamento dos lisímetros quanto à liberação de cianeto para o lixiviado.

O gráfico da Figura 6 mostra que, na maior parte dos tratamentos, ocorreu uma redução na concentração de cianeto medida com o passar do tempo. As concentrações iniciais foram sensivelmente maiores que as observadas na terceira coleta, com exceção apenas do tratamento com 5% de SPL com

granulometria fina em lisímetro de solo indeformado. O comportamento observado nas leituras pode ser explicado por uma possível degradação rápida do cianeto, quando este passou a entrar em contato com a solução do solo (ATSDR, 1997).

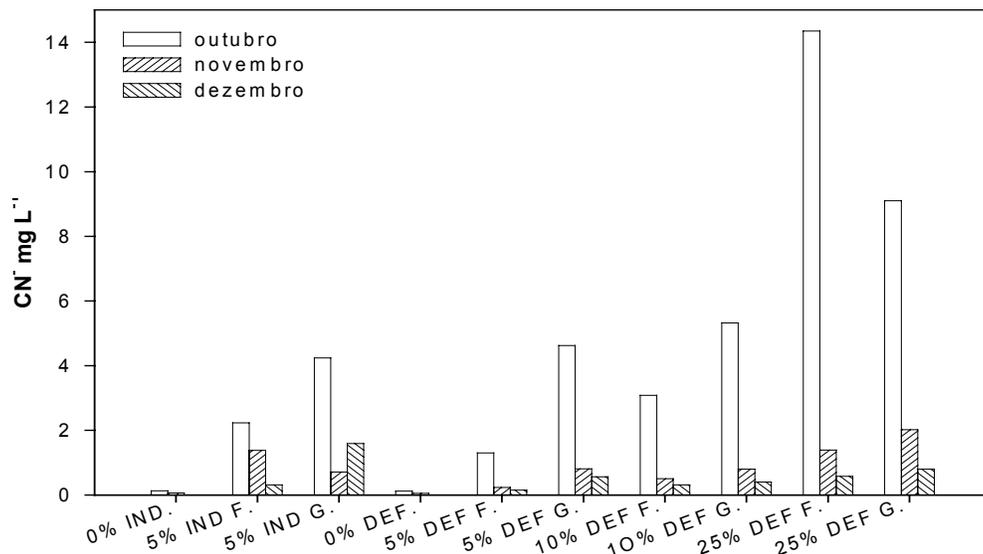


FIGURA 6 Concentração de CN^- no lixiviado obtido dos lisímetros (deformados e indeformados) submetidos a diferentes concentrações e granulometrias de SPL (0 IND = solo não contaminado, indeformado; 5% IND. F. = solo indeformado, com 5% de SPL fração fina (< 2mm); 5 IND. G. = solo indeformado com 5% de SPL fração grosseira (4,76 – 9,51mm); 0% DEF. = solo não contaminado, deformado; 5% DEF. F. = solo deformado com 5% de SPL na fração fina; 5% DEF. G. = solo deformado com 5% de SPL na fração grosseira; 10% DEF. F. = solo deformado com 10% de SPL na fração fina; 10% DEF. G. = solo deformado com 10% de SPL na fração grosseira; 25% DEF. F. = solo deformado com 25 % de SPL na fração fina; 25% DEF. G. = solo deformado com 25% de SPL na fração grosseira).

Com relação ao cianeto, a Resolução CONAMA nº 357 admite concentração máxima de $0,022 \text{ mg L}^{-1}$ de cianeto livre para águas da Classe 3 e de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ para lançamento de efluentes. O resultado apresentado, portanto, mostra que qualquer uma das doses aplicadas liberou inicialmente concentrações superiores às permitidas, porém os tratamentos com lisímetros com solo deformado e concentrações de 5% e 10% de SPL tenderam a alcançar valores mais baixos, próximos ou até inferiores ao limite. É possível observar, ainda, que, com o passar do tempo, as concentrações de cianeto liberadas pelo SPL ao solo podem se tornar muito baixas e até nulas. Esse fenômeno, provavelmente, se deve aos diversos modos de degradação que podem atuar no cianeto no solo e na água (ATSDR, 1997).

4.5 Especiação iônica

4.5.1 Confiabilidade da especiação: força iônica estimada e balanço de carga

Uma das maneiras de se checar a confiabilidade da especiação é pela comparação de parâmetros calculados com aqueles determinados experimentalmente, o que pode ser feito pela avaliação da força iônica (FI) da solução, a qual está estreitamente relacionada com a condutividade eletrolítica (CE) da amostra. Assim, nota-se pelo gráfico da Figura 7, que houve uma boa correlação entre os valores de FI calculados na especiação e aqueles estimados pela CE para valores baixos de força iônica e que esta correlação foi muito pior para valores mais altos de força iônica. Isso indica que o modelo matemático utilizado, o Visualminetq, faz uma boa estimativa da força iônica para soluções com menores forças iônicas; quando estas são maiores a estimativa não é confiável. A única forma de se alterar esta característica é alterando-se a base de dados do modelo, o que não foi feito no caso deste trabalho.

Correlação Forças Iônicas

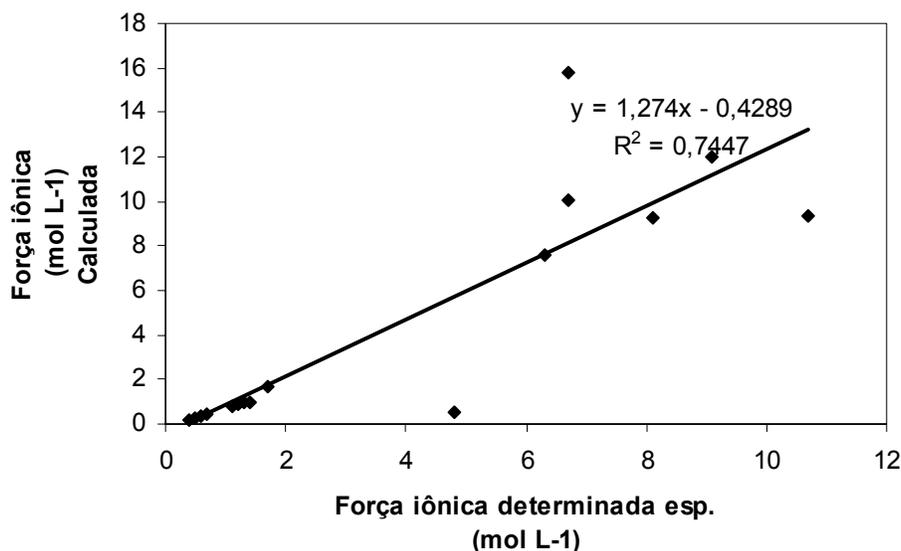


FIGURA 7 Correlação entre a força iônica (FI) calculada a partir dos dados utilizados na especiação pelo Visual Minteq e a FI estimada por meio da condutividade eletrolítica (CE) (força iônica estimada, $\text{mol L}^{-1} = 0,0127 * \text{CE}$, dS m^{-1}).

Outra forma de aferir a confiabilidade dos dados obtidos por meio de uma especiação iônica é verificar qual foi o balanço de cargas calculado pelo programa de especiação. Balanço de cargas é a diferença entre o número de espécies aniônicas e catiônicas obtidas pela especiação.

Valores acima de 30% de desbalanço de carga indicam que os dados fornecidos ao programa são insuficientes para que o resultado obtido seja confiável. O gráfico da Figura 8 nos ilustra este parâmetro.

Balanço de cargas

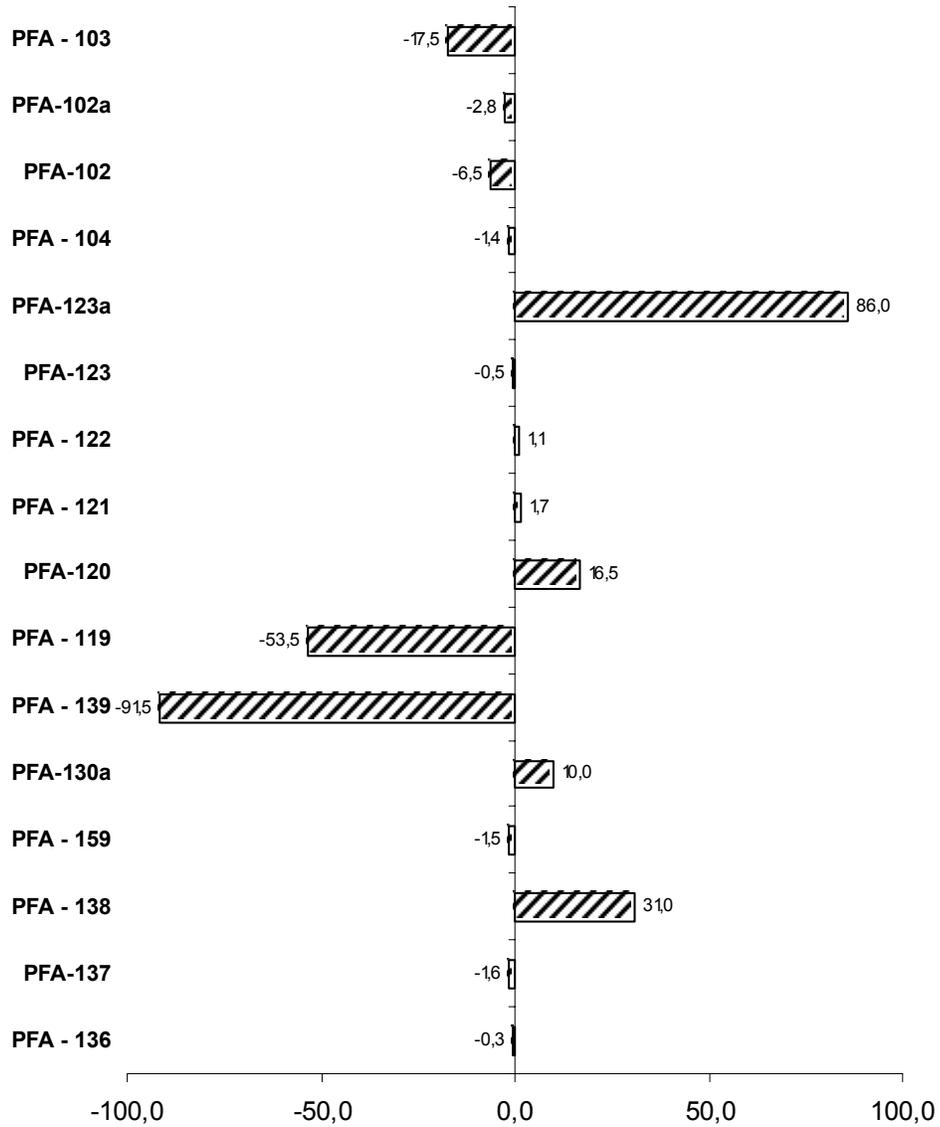


FIGURA 8 Balanço de carga dos poços avaliados pela Alcoa em áreas sob influência dos diferentes depósitos de SPL, calculado pelo Visual Minteq. (valores expressos em porcentagem no eixo X)

Nas áreas ditas de disposição ativa no mês de julho de 2000, que são monitoradas pela observação dos poços PFA-102, PFA-102a, PFA-103 e PFA-104, o resultado das análises pode ser considerado muito bom, uma vez que o resultado de desbalanço de carga é menor que os 30% aceitáveis, sendo possível afirmar. Portanto, é possível afirmar que as análises deste grupo de poços foi a de melhor resultado para realização da especiação e que, dessa forma, o resultado da especiação foi confiável.

Nos poços que se encontravam sob influência dos diques onde foi enterrado SPL em julho e agosto de 2000, o resultado foi pior. Dois seis poços avaliados (PFA-119, PFA-120, PFA-121, PFA-122, PFA-123 e PFA-123a), dois tinham desbalanço entre as cargas maiores que 30%, mas os demais tinham valores muito baixos, o que pode caracterizar problemas pontuais de amostragem ou erro na análise.

O resultado obtido nas denominadas áreas antigas de deposição em julho de 2000 também mostra alguns resultados ruins, pois dois poços, dos seis avaliados (PFA-130a, PFA-136, PFA-137, PFA-138, PFA-139, PFA-159), apresentaram desbalanço superior a 30%. Os demais apresentam bom balanço de carga, porém, o poço que apresentou o maior desbalanço (PFA-139), de 91,5%, encontra-se nesse grupo.

4.5.2 Distribuição de espécies

A distribuição qualitativa e quantitativa das espécies obtidas pela especiação é mostrada pelos gráficos das Figuras 9 a 17.

4.5.2.1 Alumínio

Nas Figuras, 9, 10 e 11, os gráficos mostram o resultado da distribuição de espécies de alumínio obtida a partir da especiação iônica dos poços sob

influência das diferentes áreas de deposição de SPL, entre julho e agosto de 2000.

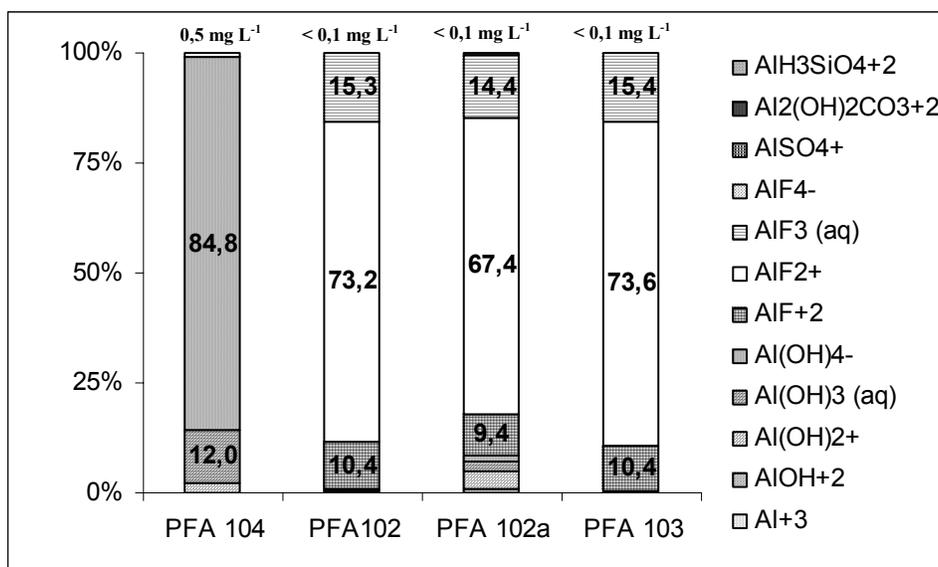


FIGURA 9 Distribuição de espécies de alumínio, obtida pela especiação iônica realizada pelo programa Visualminetq em dados obtidos de amostras dos poços de observação de água subterrânea sob influência de áreas de deposição ativa de SPL, em julho de 2000 (o valor acima das colunas indica a concentração total de alumínio presente nas amostras retiradas dos poços).

O gráfico da Figura 9 revela um comportamento muito parecido no resultado obtido para os poços PFA-102, 102a e 103, porém, distinto do resultado do poço PFA-104. É justamente a amostra do PFA-104 que apresenta uma concentração de alumínio total superior à permitida para águas superficiais pela Resolução CONAMA n° 357, que apresenta esse comportamento distinto. Nesta amostra, a espécie Al(OH)_4^- é a predominante, representando 84% do total da concentração de alumínio, ou seja, $0,42 \text{ mg L}^{-1}$.

estão com concentração de Al acima do permitido para águas superficiais, pela Resolução CONAMA n° 357.

Já nos resultados da especiação de alumínio dos dados obtidos nos poços sob influência das áreas de deposição antiga do SPL, conforme se podemos ver observar no gráfico da Figura 11, é fácil notar que, para a especiação, cada um dos poços resultou em um comportamento.

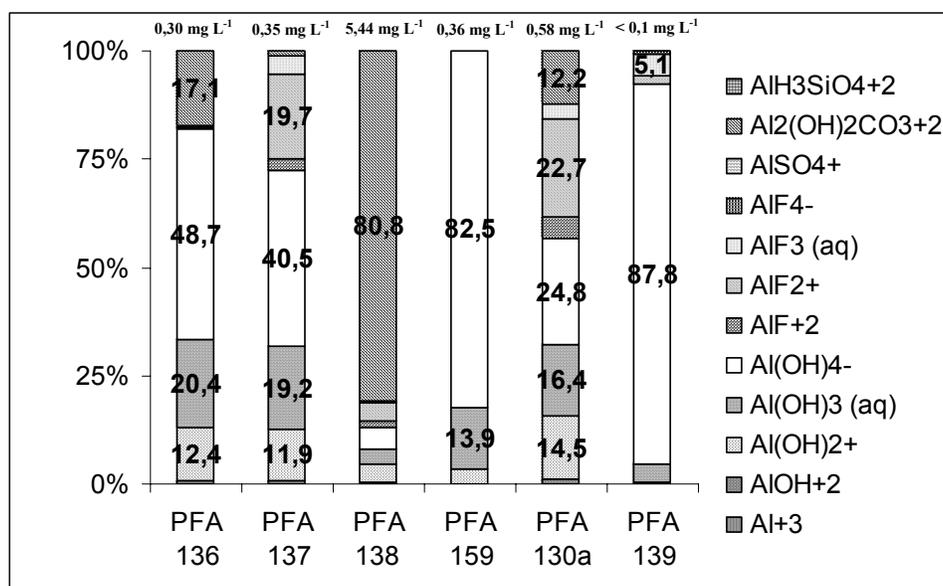


FIGURA 11 Distribuição de espécies de alumínio obtida pela especiação iônica realizada pelo programa Visualminetq em dados obtidos de amostras dos poços de observação de água subterrânea sob influência das áreas de deposição antigas de SPL em julho de 2000 (o valor acima das colunas indica a concentração total de alumínio presente nas amostras retiradas dos poços).

Apenas a amostra do poço PFA-139 apresentou concentração total de Al dentro do padrão da Resolução CONAMA n° 357; todas as demais todas superaram a concentração permitida para águas superficiais. Curiosamente o poço PFA-138 apresentou o comportamento mais distinto; nele, a espécie

predominante foi $Al_2(OH)_2CO_3^{+2}$, ao contrário dos demais poços nos quais a espécie predominante foi $Al(OH)_4^-$. Este comportamento pode estar ligado ao fato de a concentração total de alumínio na amostra do poço PFA-138 ser muito elevada.

O resultado da análise desse grupo de poços, quando calculada sua especiação, também resultou em 12 espécies, mostrando um quadro mais próximo ao dos poços das áreas de deposição ativa de SPL.

4.5.2.2 Fluoreto

A especiação de F^- encontra-se representada na forma de gráficos nas Figuras 12, 13 e 14.

Os dados da especiação relativos às amostras das áreas ativas de deposição de SPL, em julho de 2000, apresentam, predominantemente a espécie F^- (íon livre). Três dos poços têm comportamento muito semelhante, com distribuições praticamente iguais das três principais espécies e um deles, o poço PFA-104, tem quase que na sua totalidade, a concentração total do fluoreto sob a espécie F^- , como ilustra o gráfico da Figura 12.

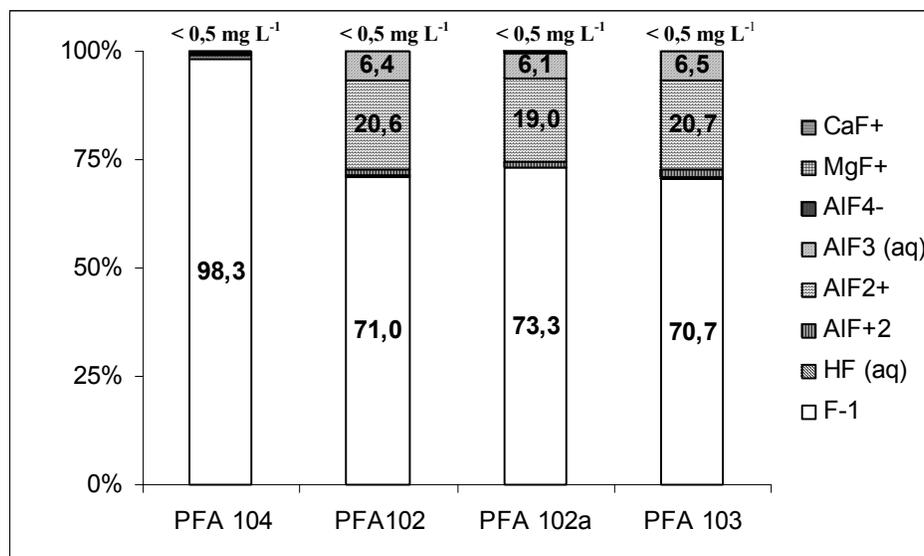


FIGURA 12 Distribuição de espécies de fluoreto, obtida pela especiação iônica realizada pelo programa Visualminetq em dados obtidos de amostras dos poços de observação de água subterrânea sob influência de áreas de deposição ativa de SPL, em julho de 2000 (o valor acima das colunas indica a concentração total de fluoreto presente nas amostras retiradas dos poços).

A especiação dos dados dos poços da área de deposição ativa de SPL resultou num total de 8 espécies. Todas as amostras dos 4 poços estavam com concentração total de fluoreto baixa ($< 0,5 \text{ mg L}^{-1}$), que é mais baixa que os limites determinados pela Resolução CONAMA nº 357, que são de $1,4 \text{ mg L}^{-1}$ para águas superficiais da classe 3, e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ para lançamento de efluentes. Verifica-se, então, quanto ao fluoreto, que não é necessária ação efetiva de controle, pois o monitoramento atual já mostra que este elemento não é causa de problemas.

No caso dos poços sob influência das áreas de diques de deposição de SPL, a situação não se altera muito com relação ao resultado da especiação.

Existe uma espécie predominante (F⁻) em cinco dos poços e em apenas um esse quadro se altera, porém, as quatro principais espécies apresentadas são as mesmas em todos os poços.

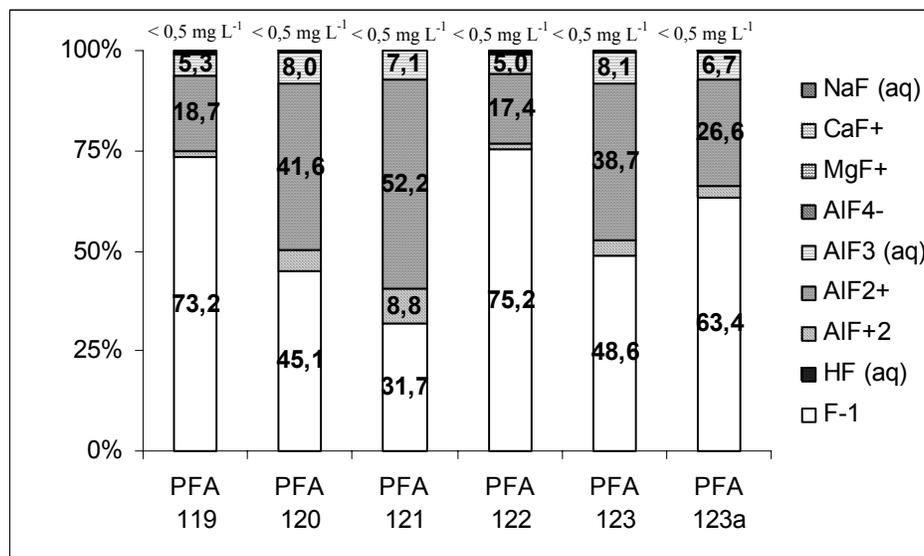


FIGURA 13 Distribuição de espécies de fluoreto, obtida pela especiação iônica realizada pelo programa Visualminetq em dados obtidos de amostras dos poços de observação de água subterrânea sob influência de diques de deposição de SPL, em julho e agosto de 2000 (o valor acima das colunas indica a concentração total de fluoreto presente nas amostras retiradas dos poços).

A concentração total de todos os poços também é baixa, abaixo dos limites mais rigorosos da legislação. Assim como na especiação de alumínio, a especiação de fluoreto dos dados obtidos das amostras dos poços da área de diques apresentou um número maior de espécies, indicando que, provavelmente, os depósitos do tipo dique, que são mais profundos, estão influenciando de forma mais significativa a pluma do lençol freático.

A especiação de fluoreto dos dados obtidos dos poços de observação, sob influência das áreas ditas de deposição antiga de SPL, em julho de 2000, assim como no caso do alumínio, apresentou as maiores discrepâncias na especiação, como se pode ser observar no gráfico da Figura 14.

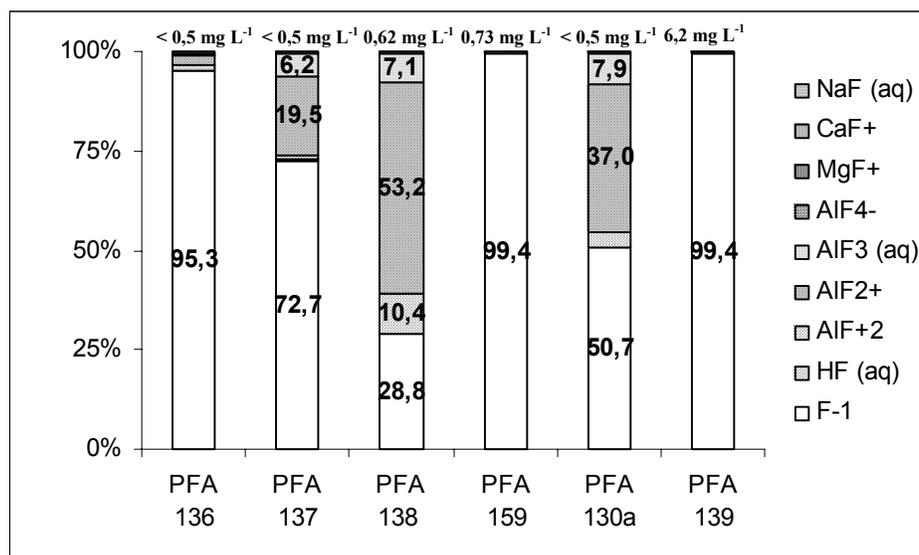


FIGURA 14 Distribuição de espécies de fluoreto obtida pela especiação iônica realizada pelo programa Visualminiteq em dados obtidos de amostras dos poços de observação de água subterrânea sob influência das áreas de deposição antiga de SPL em julho de 2000 (o valor acima das colunas indica a concentração total de fluoreto presente nas amostras retiradas dos poços).

Cinco dos seis poços apresentaram concentrações totais nas amostras muito baixas de flúor, abaixo de 1,4 mg L⁻¹, que é o limite mais restritivo da Resolução CONAMA n^o 357. A amostra do poço PFA-139 apresentou concentração total muito superior aos demais (6,2 mg L⁻¹), porém, ainda assim, é uma concentração menor que os 10 mg L⁻¹ estabelecidos como limite para lançamento de efluentes pela mesma resolução.

A espécie predominante na maior parte dos poços, mais uma vez, é o íon fluoreto livre (F^-), que só não é predominante no poço PFA-138, onde o AlF_2^- é predominante; nos poços PFA-136 e PFA-139 o F^- constitui praticamente toda a concentração de flúor da amostra.

4.5.2.3 Cianeto

Os resultados da especiação realizada com os dados obtidos a partir das amostras retiradas dos poços de observação da Alcoa, influenciados pelas áreas de deposição de SPL, nos mostram que com relação à concentração total de cianeto nas amostras, os poços mais problemáticos estão nas áreas ditas de diques e de deposição antiga.

Nas Figuras 15, 16 e 17, os gráficos ilustram também a pequena quantidade de espécies obtidas e sempre uma espécie é amplamente significativa em relação às demais, representando sempre mais de 97% da concentração total de cianeto da amostra.

Nas áreas de deposição ativas em julho de 2000, o resultado das análises dos poços mostrou que as concentrações obtidas eram muito baixas, e estavam inferiores mesmo à baixíssima concentração restritiva da Resolução CONAMA nº 357, que é de $0,022\text{mg L}^{-1}$ de cianeto livre para águas superficiais da Classe 3 e de $0,2\text{ mg L}^{-1}$ de cianeto total para lançamento de efluentes. É possível ver estes dados ilustrados no gráfico da Figura 15.

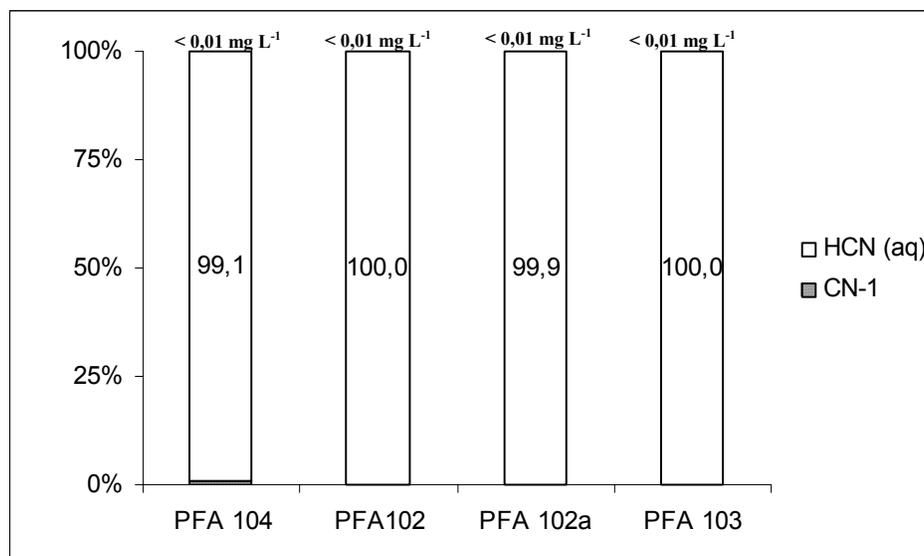


FIGURA 15 Distribuição de espécies de cianeto, obtida pela especiação iônica realizada pelo programa Visualminiteq em dados obtidos de amostras dos poços de observação de água subterrânea sob influência das áreas de deposição ativa de SPL, em julho de 2000 (o valor acima das colunas indica a concentração total de cianeto presente nas amostras retiradas dos poços).

É possível verificar também que o resultado da especiação para os quatro poços mostra a ampla predominância da espécie HCN sobre o íon livre CN^- , uma vez que apenas essas duas espécies foram obtidas pela especiação. A menor parcela de HCN no resultado da especiação dos quatro poços foi 99,1% do total da concentração total de cianeto na amostra. Isso é resultado do fato de o pH das amostras ter um valor abaixo do valor do pKa para HCN.

Assim como ocorreu para alumínio e fluoreto, a especiação do cianeto para os poços da área dita sob influência dos diques de deposição de SPL foi aquela que resultou no maior número de espécies. Como característica própria

das especiações de cianeto neste projeto, em cada poço, uma espécie é amplamente predominante sobre as demais.

Como era de se esperar, pois nesses diques o SPL se encontrava enterrado há algum tempo, três poços apresentam concentração total de cianeto mais elevada em suas amostras – o PFA-120 com $0,16 \text{ mg L}^{-1}$ e o PFA-123 com $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ – concentrações estas superiores ao limite para águas superficiais, mas inferiores ao de lançamento de efluentes. Já o poço PFA-122 apresentou a mais alta concentração, com $2,91 \text{ mg L}^{-1}$, a qual é mais de dez vezes superior ao máximo permitido para lançamento de efluentes.

O gráfico da Figura 16 ilustra o resultado e mostra que a discrepância de resultado na especiação se encontra justamente no poço PFA-122, que tem elevada concentração total de cianeto em sua amostra.

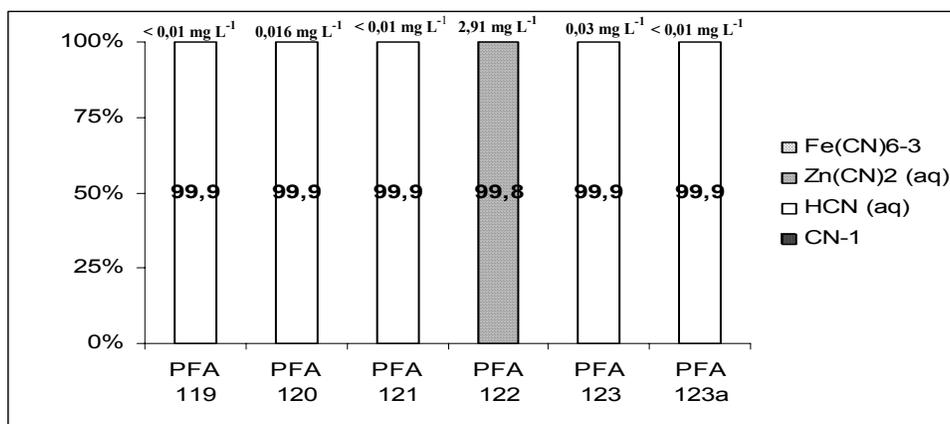


FIGURA 16. Distribuição de espécies de cianeto, obtida pela especiação iônica realizada pelo programa Visualminetq em dados obtidos de amostras dos poços de observação de água subterrânea sob influência dos diques de deposição de SPL, em julho e agosto de 2000 (o valor acima das colunas indica a concentração total de cianeto presente nas amostras retiradas dos poços).

A espécie predominante em cinco poços é o HCN, porém, no poço que teve amostra com concentração mais alta de cianeto total, a espécie predominante foi o $\text{Zn}(\text{CN})_2$, mostrando que o excesso de cianeto em solução favorece a ligação com cátions metálicos disponíveis em solução. Apesar de ocorrer em proporção muito pequena, na especiação destes poços foi estimada a presença de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$, que é o cianeto ligado a outro cátion metálico.

Nos poços que, em julho de 2000, estavam sob influência da área de deposição antiga de SPL, o quadro apresentado pela especiação é diferente das outras duas áreas. A especiação mostrou que, em cinco dos seis poços, a espécie predominante foi o $\text{Zn}(\text{CN})_2$, ao contrário dos resultados anteriores que mostravam o HCN como espécie predominante na quase totalidade dos poços. Apenas o poço PFA-139 tem prevalência da espécie HCN. Não há uma correspondência lógica deste resultado nem com a concentração de cianeto nem de zinco nas amostras, uma vez que as concentrações de zinco são muito baixas em todas elas.

O gráfico da Figura 17 mostra o resultado obtido e confirma a característica apresentada até aqui da especiação de cianeto, poucas espécies e absoluta predominância de uma espécie sobre as demais em cada uma das amostras.

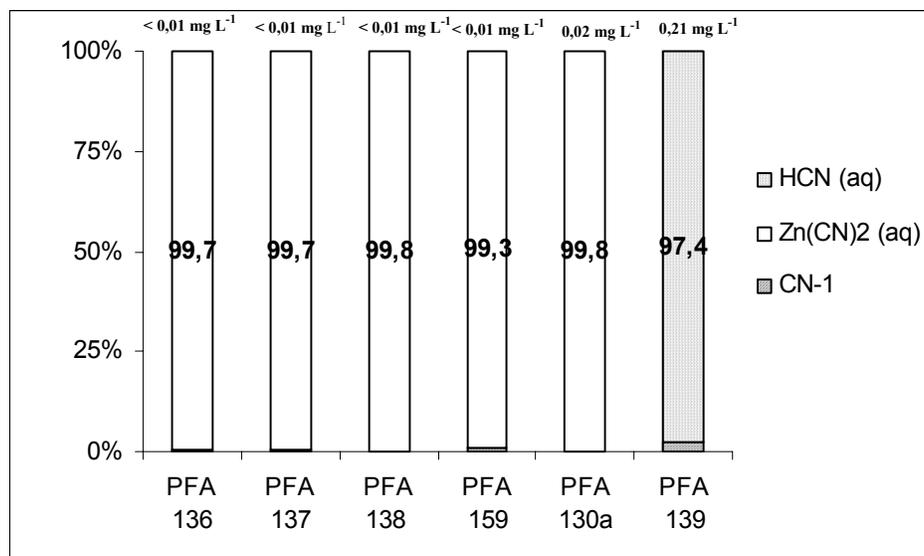


FIGURA 17 Distribuição de espécies de cianeto, obtida pela especiação iônica realizada pelo programa Visualminetq em dados obtidos de amostras dos poços de observação de água subterrânea sob influência das áreas de deposição antiga de SPL, em julho e agosto de 2000 (o valor acima das colunas indica a concentração total de cianeto presente nas amostras retiradas dos poços).

Apenas os poços PFA-130a e PFA-139 têm concentração de cianeto nas amostras maior que $0,022 \text{ mg L}^{-1}$ que é o limite para cianeto livre em águas superficiais da Classe 3, segundo a resolução CONAMA n° 357, e apenas o poço PFA 139 tem concentração pouco superior ao limite estabelecido para lançamento de efluentes.

O fato de o resultado da especiação sempre ser alterado nos poços da área de deposição antiga indica claramente que o tempo de exposição do sítio contaminado ao SPL é um parâmetro importante a ser avaliado.

5 CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos foi possível chegar as seguintes conclusões:

Pode-se estabelecer uma ordem na preocupação com os componentes poluentes do SPL, em que o cianeto é o mais preocupante, o alumínio em seguida e o fluoreto merece menor preocupação;

O efeito salino do SPL é muito preocupante, quanto maior a adição de SPL ao solo, maior a tendência de problemas por salinidade, devido ao excesso de sódio em sua constituição;

Os lisímetros com solos ditos indeformados provavelmente apresentaram um fluxo preferencial e, por isso, tenderam a resultar numa menor retenção de fluoreto, alumínio e cianeto em seus lixiviados;

O modelo de especiação utilizado mostrou-se bom para soluções com forças iônicas mais baixas, tendo os resultados obtidos sido melhores que os obtidos em soluções com força iônica mais elevada; este fato pode ser corrigido com a utilização de uma base de dados mais completa para o modelo;

Os dados de especiação dos poços PFA-119, PFA-123a, PFA-138, PFA-139, apesar de apresentarem resultados de certa forma coerentes, não podem ser considerados confiáveis, pois o desbalanço de cargas apresentado pela especiação dos mesmos é maior que 30%, o que resulta do fato de as soluções avaliadas apresentarem uma força iônica mais elevada, o que faz com que o modelo não represente com precisão a previsão de especiação iônica.;

os poços das áreas de deposição antiga e de diques são muito mais afetados pelos constituintes poluidores do SPL, o que é comprovado pelo cruzamento dos dados de concentração total com o resultado das especiações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY.
Toxicological profile for cyanide. Atlanta: U. S. Department of Health and Human Service, Public Health Service, 1997. 255 p.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; CLESSERI, L.S.;
GREENBERG, A.E. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 17. ed. Washington, 1991. 1 v, 144 p.

FRANKENBERGER JR., W. T.; TABATABAI, M. A.; ADRIANO, D. C.;
DONER, H. E. Bromine, chlorine, and fluorine. In: BINGHAM, J. M. (Ed.)
Methods of soil analysis. Part 3. chemical methods. Madison: Soil Science Society of America, 1996. p. 833-867. (SSSA Book Series 5)

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants.**
Boca Raton: CRC Press, 2001. 315 p.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants.** London: Academic Press, 1986. 674 p.

MEURER, E. J.; ANGHINONI, I. A solução do solo. In: MEURER, E. J. (Ed.).
Fundamentos de química do solo. 2. ed. Porto Alegre: Gênese, 2004. 290 p.

WANG, W.; LI, R.; TAN, J.; LUO, K.; YANG, L.; LI, H.; LI, Y. Adsorption and leaching of fluoride in soils of China. **Fluoride**, v. 35, n. 2, p. 122-129, 2002.

CAPITULO 3

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE TRÊS ESPÉCIES VEGETAIS CULTIVADAS EM SUBSTRATO CONTENDO SPL

RESUMO

MARTINS, Fábio Aurélio Dias. Avaliação do comportamento de três espécies vegetais cultivadas em substrato contaminado com SPL. In: _____. **Avaliação de lixiviados de solo, de águas subterrâneas e da possibilidade de uso da fitorremediação em áreas contendo SPL (*spent pot lining*)**. 2005. 155p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.*

Fitorremediação é uma técnica limpa de descontaminação de áreas poluídas onde espécies vegetais são utilizadas com o intuito de extrair ou estabilizar o componente químico que causa a contaminação. Com o intuito de realizar uma avaliação inicial de três espécies vegetais quanto ao seu potencial fitorremediador, este capítulo objetivou avaliar o comportamento das espécies *Brachiaria brizantha* (Hochst. ex A. Rich.), *Schinus terebinthifolius* Raddi e *Tibouchina mutabilis* Cong. em solos que receberam diferentes doses de SPL (1, 5, 10 e 25%) em duas granulometrias (fina: < 2 mm; grosseira: entre 4,76 e 9,51 mm). Foram avaliadas as concentrações de flúor e alumínio, além das análises nutricionais no substrato e na planta. O excesso de sódio que o SPL liberou no substrato acondicionado em vasos ocasionou a morte de grande número de plantas do experimento, sendo possível avaliar, para fins de potencial fitorremediador, somente as plantas cultivadas em substrato sem SPL e com 1% de SPL nas granulometrias fina e grosseira. Foi possível concluir que a espécie manacá tem potencial como planta fitorremediadora de flúor, o que poderá ser comprovado com estudos posteriores em condições de campo ou até mesmo com lisímetros. O cálcio foi o nutriente mais afetado pela presença de SPL no substrato.

* Comitê Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme - UFLA (Orientador), Antônio Cláudio Davide (co-orientador) – UFLA, Mário César Guerreiro – UFLA

ABSTRACT

MARTINS, Fábio Aurélio Dias. Assessing the development of three plant species in SPL contaminated substratum. In: _____. **Evaluation of soil leachates and groundwater and of the possibility of using phytoremediation in areas containing SPL (spent pot lining)**. 2005. 155p. Dissertation (Master's degree in Soil Science and Plant Nutrition). Federal University of Lavras, Lavras, MG, Brazil*.

Phytoremediation, which uses plants with the intention of extracting or stabilizing the chemical component that causes the contamination, is a clean technology for decontamination of polluted areas and can be used for several pollutants. This study tested three plants, *Tibouchina mutabilis* Cong., *Schinus terebinthifolius* Raddi, and *Brachiaria brizantha* (Hochst. ex A. Rich.) Stapf., for their potential as phytoremediating species in substratum containing SPL (spent pot lining) in different proportions (1, 5, 10, and 25%) and with two different particle sizes (fine = < 2 mm, coarse = between 4.76 and 9.51 mm). Data on fluoride, aluminum, and the most relevant parameters regarding plant nutrition were collected both in the soil in the plant. Results showed that the excess sodium presented in the SPL caused the death of a great number of plants during the experiment. Therefore, only those plants growing on substratum without SPL and with 1% SPL in both particle sizes – fine and coarse – were evaluated with respect to their phytoremediation potential. The *Tibouchina mutabilis* Cong. revealed as a promising species for further studies regarding phytoremediation of SPL contaminated areas. Besides, SPL can cause chemical alterations in the substratum affecting plant availability of P and Ca.

* Guidance Committee: Luiz Roberto Guimarães Guilherme-UFLA (advisor), Antônio Cláudio Davide-UFLA (co-advisor), Mário César Guerreiro-UFLA

1 INTRODUÇÃO

A técnica de fitorremediação baseia-se no uso de plantas, as quais, quando cultivadas em um solo que contém algum poluente, são capazes de reduzir ou estabilizar a concentração desse poluente no solo. Quando se pretende avaliar a capacidade fitorremediadora de uma determinada espécie vegetal, deve-se cultivá-la em um solo contaminado com o poluente o qual se quer remediar, preferencialmente em diferentes concentrações e em um ambiente livre de lixiviação, para que seja possível mensurar uma eventual redução do poluente no solo.

Outra possibilidade oriunda do cultivo das espécies vegetais em um solo contaminado é a avaliação química e visual das plantas, fechando assim o ciclo e determinando se ocorreu efeito fitorremediador por meio da avaliação da planta e do solo e, se possível, do processo biológico da planta que possibilita a fitorremediação, caso ela ocorra.

Este trabalho visou fazer uma inferência inicial sobre o comportamento de três espécies vegetais cultivadas em solo contaminado por diferentes concentrações de SPL. Foram cultivados a *Brachiaria brizantha* (Hochst. ex A. Rich.) Stapf o manacá-da-serra (*Tibouchina mutabilis* Cong.) e a aroeirinha-pimenteira (*Schinus terebinthifolius* Raddi).

Um trabalho com essas características visa iniciar a busca por espécies com potencial fitorremediador para um determinado poluente, no caso o *spent pot lining*, oriundo das salas de cubas da Alcoa Alumínio S.A., de Poços de Caldas (MG). Procura-se, com a avaliação da concentração de alumínio e fluoreto totais nas plantas, bem como a avaliação de alumínio e fluoreto solúvel no solo, retratar inicialmente quais os efeitos do SPL em um solo no qual crescem plantas e qual o efeito do SPL sobre essas plantas, que são os principais componentes em um processo de fitorremediação.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento de três espécies vegetais (*Brachiaria brizantha*, *Schinus terebinthifolius* e *Tibouchina mutabilis*) cultivadas em condições de solo contaminado com diferentes proporções de SPL, visando, em última análise, verificar o potencial destas espécies como plantas fitorremediadoras.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Caracterização do solo

O solo utilizado para coleta montagem do experimento em vasos foi coletado nas dependências da fábrica de alumínio da Alcoa Alumínio S.A., em Poços de Caldas, Minas Gerais.

Trata-se de um solo com caráter oxidico, que foi caracterizado por meio de análises químicas (pH do solo em água, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e alumínio trocáveis, acidez potencial, saturação por bases, CTC potencial, soma de bases, saturação por alumínio, zinco, ferro, manganês e cobre) e física (textura) nos laboratórios do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras, segundo a metodologia proposta pela EMBRAPA (1999). Os resultados obtidos nas análises estão especificadas nas Tabelas 14 e 15.

TABELA 14 Resultado de análise química do solo utilizado nos lisímetros (realizada no laboratório de análise de solo do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras).

Parâmetro	Unidade	Valor	Avaliação
pH (H ₂ O)	-	6,4	-
P	mg dm ⁻³	1,2	Muito baixo
K	mg dm ⁻³	26,5	Baixo
Ca ⁺²	cmol _c dm ⁻³	1,85	Baixo
Mg ⁺²	cmol _c dm ⁻³	0,2	Médio
Al ³⁺	cmol _c dm ⁻³	0,0	Muito baixo
H + Al	cmol _c dm ⁻³	1,7	Baixo
SB	cmol _c dm ⁻³	2,15	Médio
(t)	cmol _c dm ⁻³	2,15	Baixo
(T)	cmol _c dm ⁻³	3,85	Baixo
V	%	56	Médio
m	%	0,0	Muito baixo
MO	dag kg ⁻¹	1,1	Muito baixo
P-rem	mg L ⁻¹	2,9	-
Zn	mg dm ⁻³	3,55	-
Fe	mg dm ⁻³	21,7	-
Mn	mg dm ⁻³	21,8	-
Cu	mg dm ⁻³	0,7	-

TABELA 15 Resultado da análise granulométrica do solo utilizado nos lisímetros (realizada no laboratório de física do solo do Departamento de Ciência do Solo da universidade Federal de Lavras).

Areia	Silte	Argila	Classe textural
	dag kg ⁻¹		
45,5	25	30,5	Textura Média

3.2 Espécies vegetais cultivadas

Foram utilizadas três diferentes espécies vegetais para o cultivo em vasos e realização dos experimentos (aroeirinha-pimenteira, braquiária e manacá-da-serra). A escolha de cada uma delas seguiu critérios baseados em rusticidade, menor exigência nutricional ou capacidade de acumulação.

3.3 Características experimentais

Os experimentos foram montados em vasos com capacidade máxima de 3dm³. Foram utilizados, no total, 145 vasos divididos em três experimentos com 45 parcelas cada. O substrato foi colocado nos vasos dentro de um saco plástico com capacidade máxima de 4kg, para que o substrato não sofresse perda por percolação.

Com relação ao substrato, todos os três experimentos (cada planta representando um experimento) apresentaram a mesma organização. Foram montadas cinco repetições de cada tratamento, sendo um deles constituído de testemunha livre de SPL e mais oito tratamentos adicionais formados por quatro diferentes concentrações de SPL (1%, 5%, 10% e 25% na proporção em massa com relação ao solo utilizado), em duas diferentes granulometrias (menor que 2mm de diâmetro médio das partículas, e com diâmetro médio entre 4,76 e 9,51mm). Foram constituídas, dessa forma, 45 parcelas por experimento.

3.4 Montagem do experimento

O primeiro passo foi pesar, previamente, as doses de SPL a serem aplicadas no solo; pesaram-se também as doses de corretivo, o qual foi aplicado na forma de CaCO₃ p.a. Os vasos foram devidamente identificados e o solo foi pesado de forma que, somada a quantidade de SPL que seria aplicada no tratamento, o substrato como um todo tivesse um peso total 2.750 gramas.

O solo foi misturado ao SPL e ao CaCO_3 , homogeneizado e colocado dentro do saco plástico que estava devidamente disposto dentro dos vasos.

A partir de então, os vasos foram incubados com a aplicação de 200mL de água deionizada por dia, durante trinta dias. Foram avaliados semanalmente o pH em H_2O e a condutividade eletrolítica do substrato, em um método adaptado em que 5cm^3 de solo são coletados e diluídos em 50mL de água destilada, levemente agitados, sendo o pH avaliado por potenciometria e a condutividade avaliada em condutivímetro de mesa.

3.5 Produção das mudas das espécies nativas

As mudas de manacá-da-serra e de aroeira-pimenteira foram produzidas no viveiro de mudas florestais da Universidade Federal de Lavras. As sementes de manacá-da-serra foram coletadas por funcionários da Alcoa em áreas de mineração em Poços de Caldas e as sementes de aroeira-pimenteira foram obtidas no laboratório de sementes florestais do Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de Lavras.

As sementes de manacá foram semeadas em número de 3 a 5, devido a seu tamanho diminuto, em tubetes e as sementes de aroeira pimenteira foram semeadas uma a uma em tubetes. O substrato utilizado é o padrão para tubetes do Viveiro Florestal do Departamento de Ciências Florestais da UFLA, que é constituído de 60 litros de composto orgânico, 20 litros de vermiculita média e 20 litros de subsolo. Para cada 100 litros de substrato foram adicionados 1,0kg de superfosfato simples, 0,2kg de sulfato de amônio, 0,05kg de cloreto de potássio e 0,05kg de FTE-BR9. Foram feitas adubações nitrogenadas de cobertura mensalmente (Davide, 1995).

As mudas ficaram no viveiro por 120 dias e aos 45 dias após a semeadura, foi feito desbaste nos tubetes onde foi semeado o manacá-da-serra.

Para a espécie aroeira pimenteira, foi semeada uma semente por tubete, não sendo necessário o desbaste.

3.6 Condução do experimento com plantas

Após os 30 dias de incubação, as mudas preparadas foram plantadas nos vasos. No caso da braquiária, foram semeadas três sementes pré-selecionadas por vaso e, 30 dias após o semeio, foi feito o desbaste nos vasos, deixando-se apenas uma planta por vaso.

No dia do plantio, foi realizada a adubação, de acordo com a recomendação usualmente utilizada em experimentos conduzidos em casa de vegetação pela professora Janice Guedes Carvalho. Esta sugeriu que fossem fornecidos, a cada vaso 300mg de nitrogênio em aplicações parceladas quatro vezes (a cada 30 dias), 200mg de fósforo, 300 mg de potássio também parcelados em 4 aplicações distanciadas cada uma de 30 dias da anterior, 30mg de magnésio, 0,5mg de boro, 1,5mg de cobre, 0,1mg de molibidênio e 5 ppm de zinco. O enxofre não foi recomendado, pois muitas das fontes utilizadas eram sulfatos.

As mudas tiveram sua altura medida na ocasião do plantio e foram irrigadas diariamente, mantendo-se a umidade do solo em torno da capacidade de campo. Algumas alterações de planta e substrato foram fotografadas tão logo eram notadas.

O experimento permaneceu montado por um período de 153 dias e, após esse período de tempo, as plantas que ainda estavam vivas tiveram sua altura novamente medida e foram colhidas. Tanto a parte aérea quanto as raízes foram coletadas, limpas em água destilada e, depois, secas em estufa para determinação de matéria seca e posteriores análises químicas.

O solo dos vasos onde as plantas estavam vivas também foi coletado, seco e peneirado para posteriores análises químicas.

3.7 Análises realizadas

O substrato coletado das parcelas com plantas vivas teve basicamente, dois procedimentos de análise. Uma amostra foi enviada para análise química de rotina nos laboratórios de fertilidade do solo do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras, onde foram avaliados pH do solo em água, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, zinco, alumínio trocável, acidez potencial, saturação por bases, CTC efetiva, CTC potencial, soma de bases e a saturação por alumínio, segundo a metodologia proposta pela EMBRAPA (1999).

Outra amostra foi submetida à agitação em CaCl_2 à razão de 10mL de solução por grama de substrato, para posteriores análises de alumínio total, por espectrometria de emissão com plasma induzido de argônio, nos laboratórios do Centro de Análises Agrícolas da CAMPO, em Paracatu. Nestas mesmas alíquotas, foi analisado o flúor solúvel, pelo método do eletrodo de íon seletivo de Frankenberger Jr. et al. (1996), adaptado pelos pesquisadores do Centro de Solos e Meio Ambiente do Instituto Agrônômico de Campinas e o cianeto através do método titulométrico do cianeto total após destilação (4500CN D/ 500CN C), do *Standard Methods of Water and Waste Water* (APHA, 1991). Esta última análise foi feita nos laboratórios da Alcoa Alumínio S.A., em Poços de Caldas, em amostras compostas de cada tratamento.

As plantas coletadas foram separadas em parte aérea e raiz, secas e tiveram sua matéria seca determinada. Foram realizadas análises foliares dos elementos Al, F, K, Ca, Mg, S, Cu, Zn, Mn e Fe, segundo a metodologia da EMBRAPA (1999).

Assim como no plantio, as plantas tiveram sua altura medida na colheita para posterior comparação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos experimentos com plantas cultivadas em substrato acrescido de diferentes concentrações de SPL (*spent pot lining*) visam não só avaliar a capacidade fitorremediadora das espécies cultivadas, mas também o comportamento que o SPL apresentaria em um solo destinado ao cultivo de plantas.

O substrato foi isolado em sacos plásticos, visando evitar a perda dos componentes químicos do substrato por lixiviação, já que os mesmos seriam avaliados quanto à sua concentração no solo e nas plantas, possibilitando assim verificar a capacidade de absorção das plantas em relação aos contaminantes e nutrientes e, indiretamente, à capacidade de fitorremediação. No entanto, foram justamente estas características do experimento que impossibilitaram uma avaliação mais precisa. O SPL mostrou uma alta capacidade de liberação de sais para o substrato com o correr do processo de incubação, chegando a ser possível visualizar a olho nu, em grande parte das parcelas experimentais, a formação de precipitados na superfície do substrato (Figuras 18 e 19).



FIGURA 18 Detalhe de planta de *Schinus Terebenthifolius* crescendo em substrato com excesso de sais conforme pode ser observado nos cristais formados na superfície do substrato.



FIGURA 19 Planta de *Schinus Terebenthifolius* morta apresentando aspecto de efeito osmótico causado por excesso de sódio no substrato.

As avaliações de pH e da condutividade eletrolítica demonstraram que o substrato adquire características que são próprias dos solos ditos salinos (Bissani et al., 2004). Isso ocorreu de forma mais forte nas parcelas com concentrações de SPL acima de 5% em proporção de massa, seja na granulometria fina, seja na granulometria mais grosseira. O pH e a condutividade eletrolítica, que são dois importantes parâmetros na avaliação da salinidade do solo, foram monitorados durante a incubação (Figuras 20 e 21). Os resultados mostram uma condição de salinidade em que as plantas não puderam se desenvolver.

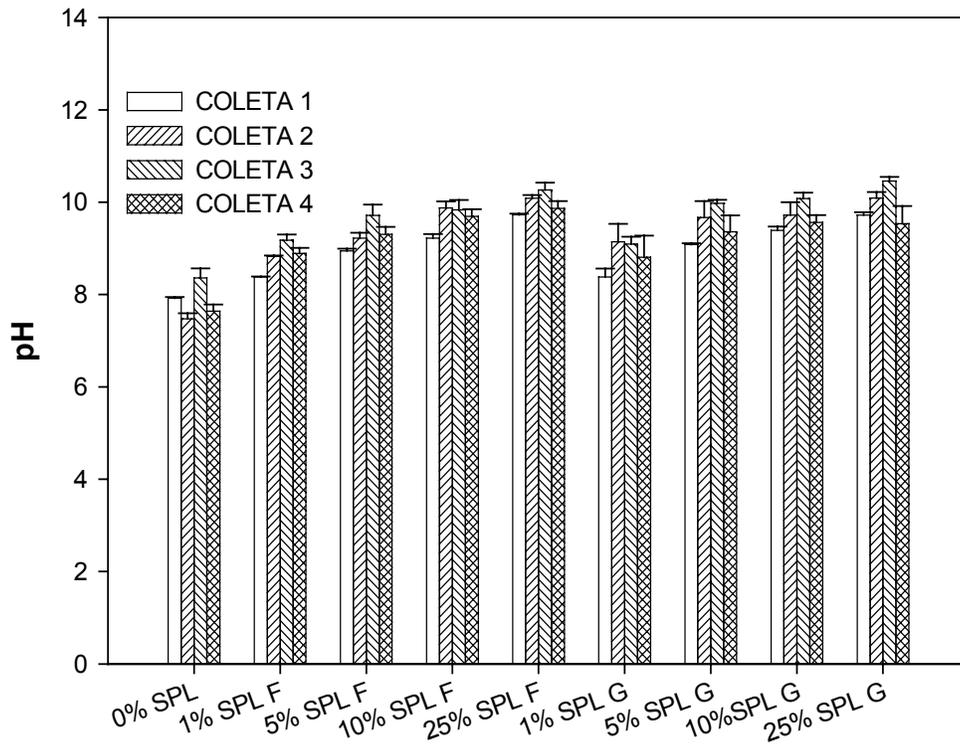


FIGURA 20 Gráfico indicando pH avaliado durante incubação de 30 dias em coletas semanais de amostras.

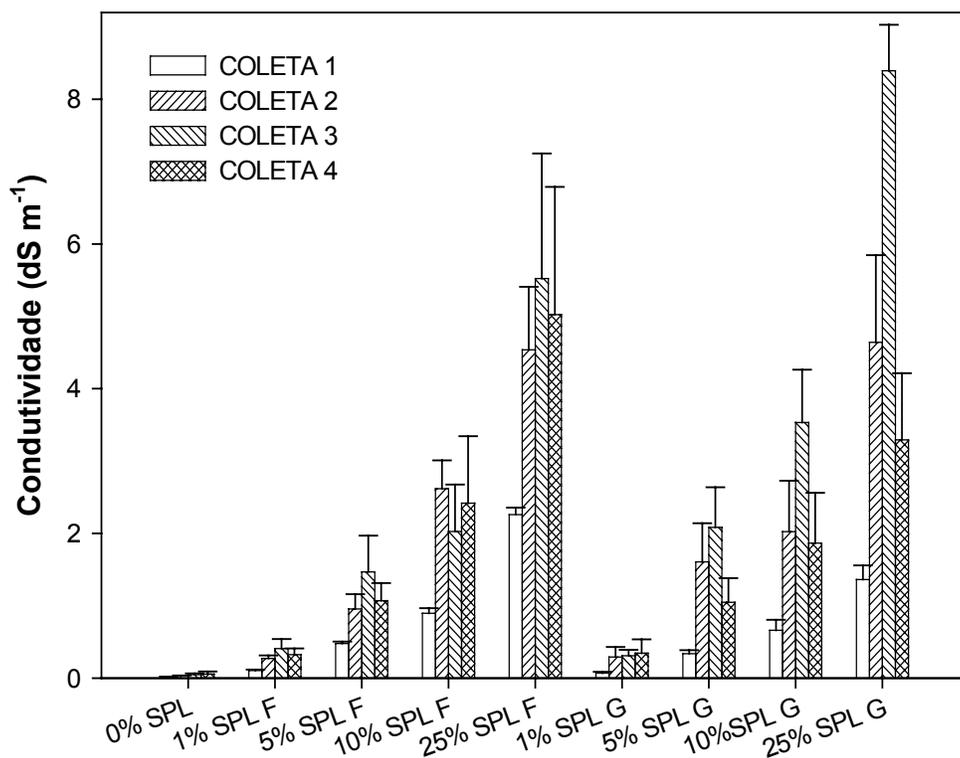


FIGURA 21 Gráfico mostrando condutividade eletrolítica nos diferentes tratamentos experimentais, demonstrando alta salinidade em substratos com concentração maiores que 5% de SPL.

Os resultados discutidos a seguir, portanto, representam um conjunto de dados que abrange apenas as plantas cultivadas na ausência de SPL e na concentração de 1% em proporção de massa. Isso leva a crer que é possível realizar novas avaliações em condições nas quais possa ocorrer a lixiviação do excesso de sódio presente no substrato que contém SPL, já que o que compromete a capacidade de sobrevivência das plantas é o excesso de sódio no sistema.

Os resultados que serão apresentados representam tanto o comportamento do flúoreto e do alumínio nas plantas como no substrato. São apresentados, adicionalmente, dados pertinentes aos diferentes nutrientes de plantas que podem ter sua disponibilidade e também absorção afetadas pela presença do SPL na parcela experimental.

4.1 Capacidade vegetativa das plantas

O primeiro passo das análises foi avaliar a capacidade que as espécies cultivadas apresentaram de se desenvolver no substrato. Foi avaliada então a matéria seca que essas plantas produziram durante o período em que o experimento esteve montado.

O gráfico da Figura 22 mostra que, pela avaliação do resultado obtido para matéria seca de parte aérea das plantas, a braquiária teve um acúmulo de matéria seca maior que o manacá e tendeu a ter um acúmulo maior que a aroeirinha. Isso que é natural por tratar-se de uma espécie de grande agressividade e rusticidade, além do tempo de cultivo favorecer a uma planta que, como ela, possui rápido desenvolvimento inicial.

Por outro lado, o mesmo gráfico (Figura 22) mostra que a aplicação do SPL ao substrato interferiu nessa capacidade de crescimento da parte aérea da braquiária, já que, seja nos tratamentos com SPL de granulometria fina, seja no de granulometria grossa, a espécie aroeirinha tendeu a acumular maior

quantidade de matéria seca na parte aérea. Quanto ao manacá, é possível verificar que a aplicação do SPL gera severa restrição ao seu desenvolvimento, que foi impedido nos tratamentos com SPL em granulometria fina.

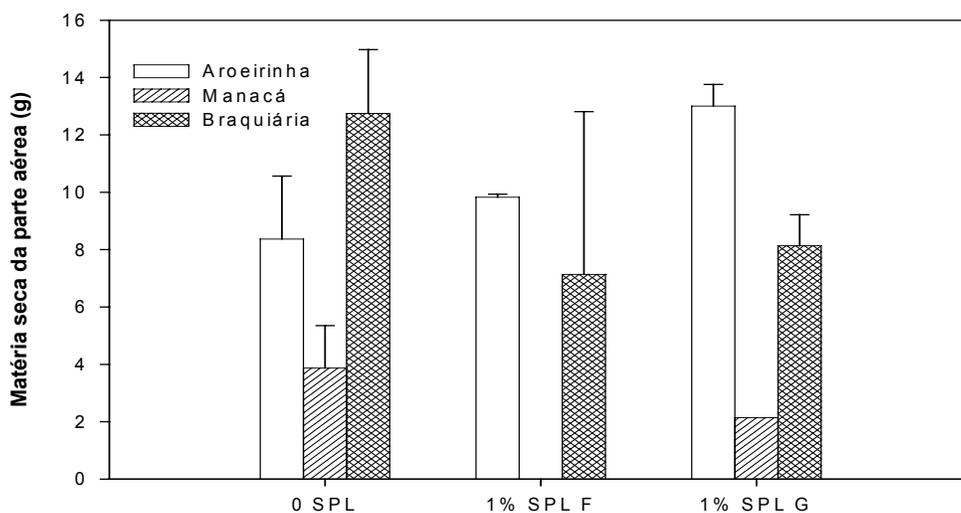


FIGURA 22 Matéria seca acumulada na parte aérea de plantas cultivadas em substrato com e sem SPL (0 SPL = substrato sem SPL; 1% SPL F = substrato com 1% de SPL na fração fina (<2mm); 1% SPL G = substrato com 1% de SPL na fração grosseira de 4, 76 a 9,51mm de diâmetro).

O gráfico da Figura 23 ilustra a acumulação de matéria seca nas raízes das plantas cultivadas no experimento. Observando-se esse gráfico fica claro que todas as plantas são afetadas pela adição do SPL, em especial a braquiária. Este fato é preocupante, já que a resistência destas plantas ao estresse hídrico é condicionada pela excelente capacidade de desenvolvimento radicular que elas possuem. A presença de SPL no substrato é, portanto, fonte de preocupação no

manejo da irrigação das plantas. Além disso, é um efeito pernicioso no que se refere à absorção de nutrientes para as plantas e pode ser um dos principais motivos para o menor desenvolvimento de plantas a serem cultivadas em solos contaminados por SPL. Esse menor desenvolvimento pode estar diretamente ligado a um excesso de alumínio (Marschner, 1986), embora o pH do solo após a incubação inicial com diferentes doses de SPL (pH entre 8,5 e 10,0, Figura 18) favoreça somente a forma aniônica $Al(OH)_4^-$, a qual, até o momento, não é reconhecida como sendo fitotóxica.

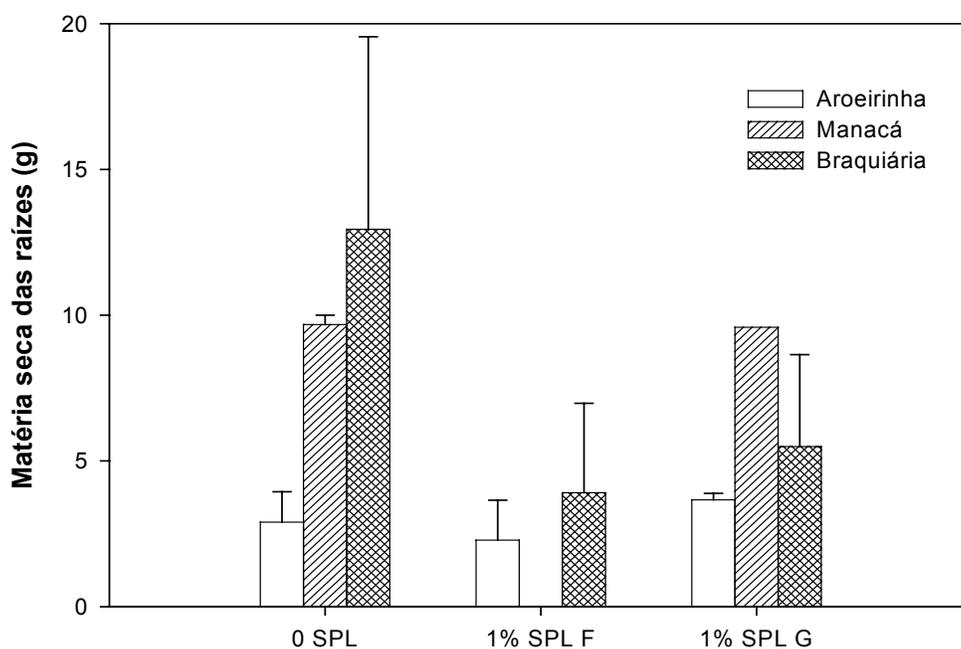


FIGURA 23 Matéria seca acumulada nas raízes das espécies cultivadas em substrato com e sem SPL (0 SPL = substrato sem SPL; 1% SPL F = substrato com 1% de SPL na fração fina (<2mm); 1% SPL G = substrato com 1% de SPL na fração grosseira de 4, 76 a 9,51mm de diâmetro).

4.2 Alumínio no solo e nas plantas

A avaliação do alumínio é importante, pois trata-se de um dos componentes do SPL com maior potencial poluidor do solo e que ao mesmo tempo, é conhecido por causar toxicidade aguda às espécies vegetais. A condição do substrato, quando aplicado 1% de SPL em proporção de massa, se altera pouco, conforme se pode observar no gráfico da Figura 24. Entretanto, apesar da pequena diferença existente entre as concentrações de alumínio presente no solo sem e no solo com SPL, existe uma tendência de que a concentração seja mais elevada nos vasos onde foi aplicado o poluente. Outra tendência que é possível observar é a de o alumínio estar presente em maior concentração nos vasos onde o SPL de granulometria fina foi aplicado.

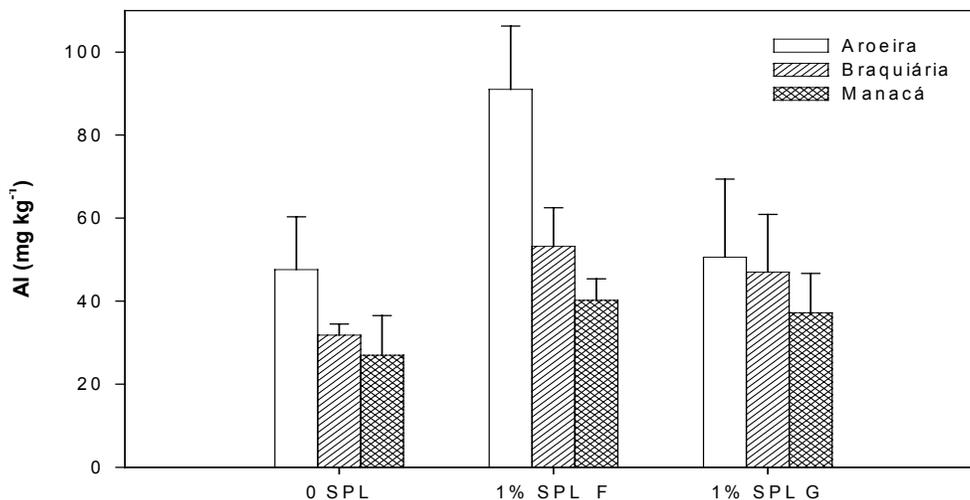


FIGURA 24 Concentração de alumínio em substrato utilizado para cultivo de três espécies vegetais, com duas diferentes concentrações de SPL (0 SPL = substrato sem SPL; 1% SPL F = substrato com 1% de SPL na fração fina (<2mm); 1% SPL G = substrato com 1% de SPL na fração grosseira de 4, 76 a 9,51mm de diâmetro).

O gráfico da Figura 24 também indica que, nos vasos em que foi cultivada a espécie aroeirinha, foi encontrada uma concentração de alumínio maior que nos vasos em que foi cultivada a braquiária e manacá, que não apresentam diferenças entre si. Tal fato pode indicar que algum mecanismo fisiológico das plantas de braquiária e manacá, possa ter ocasionado uma maior ou menor absorção, ou mesmo insolubilização do alumínio no substrato, constituindo estratégias de tolerância (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Estas estratégias são importantes na identificação de espécies fitorremediadoras.

Quanto à concentração de alumínio nas plantas, a primeira informação que fica óbvia é uma maior acumulação nas raízes, não só por uma eventual contaminação de solo, mas também pela forma que a toxidez do alumínio se manifesta nas plantas (Marschner, 1986).

Pode-se observar esse fato no gráfico da Figura 25, segundo o qual a espécie braquiária tendeu a apresentar maiores concentrações tanto nas raízes quanto na parte aérea, indicando tratar-se de uma espécie com boa tolerância ao alumínio, já que teve o melhor desenvolvimento dentre as três espécies. A espécie manacá foi a que tendeu a ficar numa posição intermediária de concentração de alumínio, em todos os tratamentos.

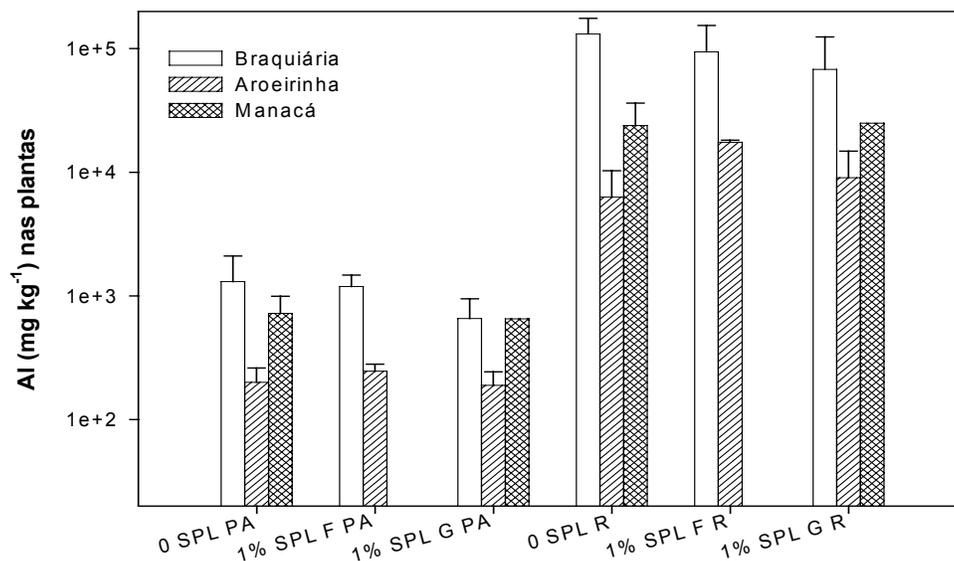


FIGURA 25 Concentrações de alumínio na parte aérea e nas raízes das plantas cultivadas em substrato com ausência de SPL ou com concentrações de 1% de SPL em proporção de massa (0 SPL = substrato sem SPL; 1% SPL F = substrato com 1% de SPL na fração fina (<2mm); 1% SPL G = substrato com 1% de SPL na fração grosseira de 4, 76 a 9,51 mm de diâmetro; as notações R e PA indicam raiz e parte aérea, respectivamente).

Como o comportamento não se alterou com relação à presença ou não de SPL no sistema, pode-se afirmar que o mesmo se deve às características de cada espécie, pois não há diferença ou mesmo tendência clara de alteração na concentração de alumínio em quaisquer das três espécies, devido à presença de SPL no sistema ou mesmo à sua granulometria.

Dessa forma, é possível afirmar que nenhuma das espécies constitui-se em espécie adequada para acumulação e, portanto, fitoextração de alumínio,

embora caso estudos mais detalhados venham a ser realizados, pode ser que fique constatado um potencial fito-estabilizador da espécie braquiária.

4.3 Flúor

Outro importante componente químico com alto potencial poluidor presente no SPL é o fluoreto. Ao avaliar-se a capacidade que as plantas têm de acumular o flúor e avaliarmos sua presença no substrato onde estas plantas foram cultivadas, há certa evidência de que seja possível a utilização de algumas das espécies cultivadas na fitorremediação do fluoreto que está contido no SPL.

O gráfico da Figura 26 nos mostra que nos vasos em que foi aplicado SPL na proporção de 1% em massa, em granulometria fina, o cultivo da espécie manacá resultou em uma concentração de flúor menor que nos demais tratamentos. Isso indica que algum processo de insolubilização ou mesmo extração ocorreu, por outro lado, porém, as outras espécies também podem ter favorecido a liberação de fluoreto do SPL para o solo. Nos tratamentos em que foi aplicado o SPL em fração mais grosseira, no entanto, não foi confirmada esta situação, não ocorrendo diferença de concentração de flúor entre os tratamentos, porém com concentrações menores que as observadas nos vasos nos quais foi aplicado o SPL mais fino, mostrando que a liberação de flúor sofre influência da granulometria do SPL.

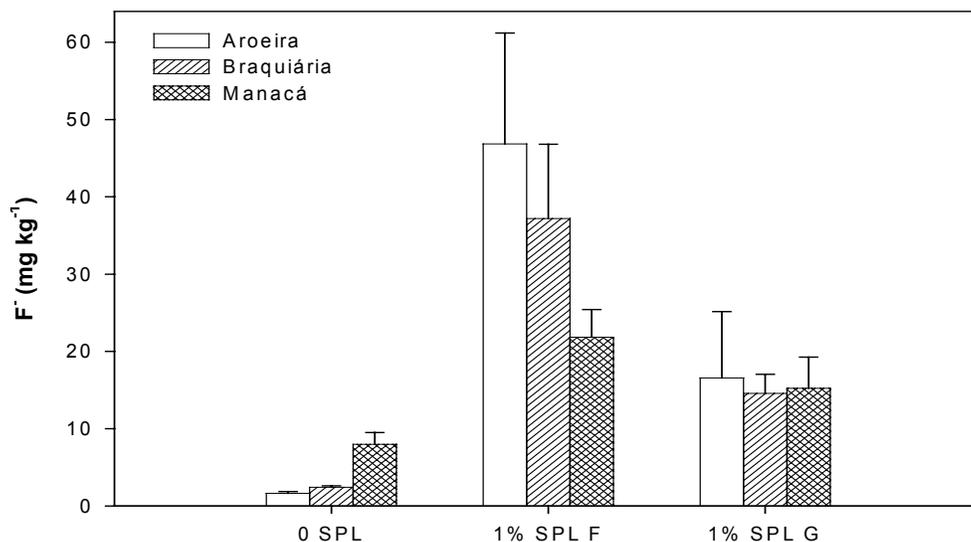


FIGURA 26 Concentração de flúor solúvel nos vasos com ou sem aplicação de SPL em duas granulometrias após cultivo com três espécies vegetais (0 SPL = substrato sem SPL; 1% SPL F = substrato com 1% de SPL na fração fina (<2mm); 1% SPL G = substrato com 1% de SPL na fração grosseira de 4, 76 a 9,51mm de diâmetro).

O gráfico da Figura 27 mostra a concentração de flúor no tecido das plantas cultivadas nos mesmos vasos. Mais uma vez, assim como no caso do alumínio, é possível constatar que o flúor se encontra em concentrações maiores nas raízes do que na parte aérea. Houve tendência de maior acumulação nas plantas cultivadas no SPL de granulometria fina, mas apenas no caso das raízes, não existindo diferença quando avaliada a parte aérea. A espécie manacá teve sua avaliação prejudicada, já que nenhuma planta sobreviveu até o final do

cultivo no tratamento constituído por SPL fino, e apenas uma planta sobreviveu ao tratamento com SPL grosseiro.

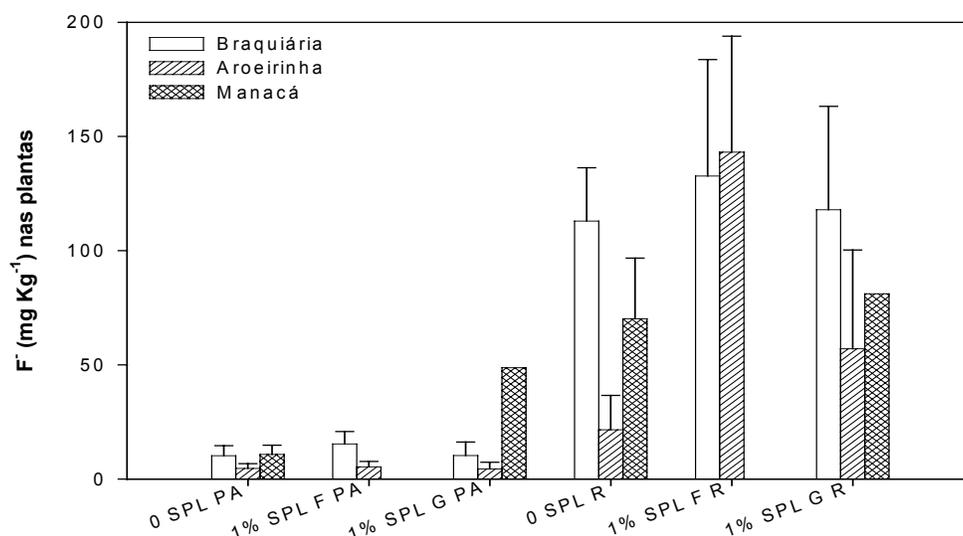


FIGURA 27 Concentrações de flúor total no tecido de parte aérea e raízes de três espécies cultivadas na ausência e presença de SPL no substrato, em duas diferentes granulometrias (0 SPL = substrato sem SPL; 1% SPL F = substrato com 1% de SPL na fração fina (<2mm); 1% SPL G = substrato com 1% de SPL na fração grosseira de 4, 76 a 9,51mm de diâmetro, as notações R e PA indicam raiz e parte aérea respectivamente).

Como a matéria seca produzida pelas plantas de manacá foi muito menor que as demais, pode-se afirmar que ela foi a espécie que acumulou mais flúor, explicando, em parte, porque os vasos onde ela foi cultivada apresentaram menores concentrações de flúor solúvel. É possível afirmar, portanto, que a espécie manacá apresenta potencial para estudos futuros acerca da sua capacidade fitorremediadora para flúor em solos contaminados por SPL. Essa afirmação é possível extrapolando-se os dados dos vasos com SPL grosseiro,

uma vez que as plantas dos vasos nos quais foi aplicado SPL na fração mais fina não sobreviveram até o final do experimento.

4.4 Efeito do SPL sobre os nutrientes na planta e no substrato

O SPL, devido à sua constituição química, que já foi anteriormente discutida, provavelmente tem ampla capacidade de influir na disponibilidade de nutrientes no substrato ou, eventualmente, causar efeitos na planta que altere a capacidade delas de absorver os nutrientes. Alumínio e flúor têm capacidade de alterar a absorção de importantes íons para as plantas, como é o caso do Ca, P e Mg (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Portanto, discutir o comportamento dos nutrientes no caso deste experimento, é ferramenta de grande valia para avaliar as espécies como potencial fitorremediadoras e também saber um pouco mais sobre os efeitos do SPL sobre substrato e plantas.

4.4.1 Fósforo

O gráfico da Figura 28 ilustra o comportamento do fósforo nos vasos em que ficaram vivas as plantas até o final do experimento, mostrando que a adição de SPL na proporção de 1% em massa traz um significativo incremento da concentração de fósforo no substrato, principalmente no SPL de granulometria mais fina.

O fato de o fósforo apresentar-se em maior concentração quando aplicado o SPL na proporção em questão, pode ter proporcionado benefícios ao desenvolvimento das plantas, mas, por outro lado, as alterações de desenvolvimento podem ser resultado do estresse ao qual as plantas foram submetidas.

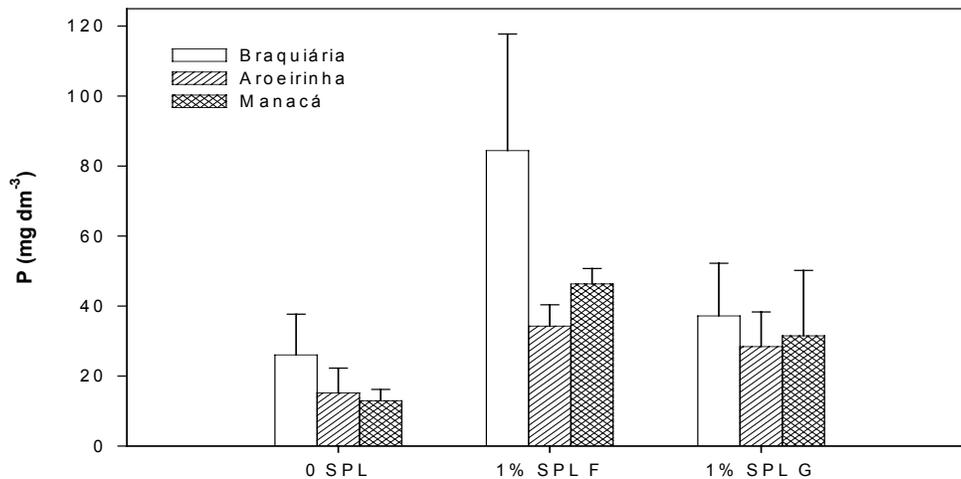


FIGURA 28 Concentração de fósforo no substrato com e sem aplicação de SPL em duas granulometrias em que foram cultivadas 3 espécies (0 SPL = substrato sem SPL; 1% SPL F = substrato com 1% de SPL na fração fina (<2mm); 1% SPL G = substrato com 1% de SPL na fração grosseira de 4, 76 a 9,51mm de diâmetro).

O gráfico da Figura 29, por sua vez, mostra qual foi a concentração de fósforo obtida no tecidos das plantas que ficaram vivas até o final do experimento, e, diferentemente de flúor e alumínio, o fósforo apresenta concentração semelhante na parte aérea e nas raízes das plantas. Isso é normal, uma vez que o fósforo é um elemento móvel nas plantas, sendo facilmente translocado das raízes para a parte aérea. A concentração no manacá e na aroeirinha é maior em todos os tratamentos que a concentração na braquiária, porém, a braquiária foi a espécie que obteve os maiores acúmulos de matéria seca, podendo estar aí embutida uma diluição.

O resultado do acúmulo de fósforo no tecido das plantas reflete bem o comportamento do fósforo no substrato. Outro parâmetro relacionado ao

substrato, mas que reflete a capacidade que um solo tem de fornecer fósforo à planta após ter retido a quantidade do nutriente necessária à ocupação de seus sítios de adsorção é o fósforo remanescente.

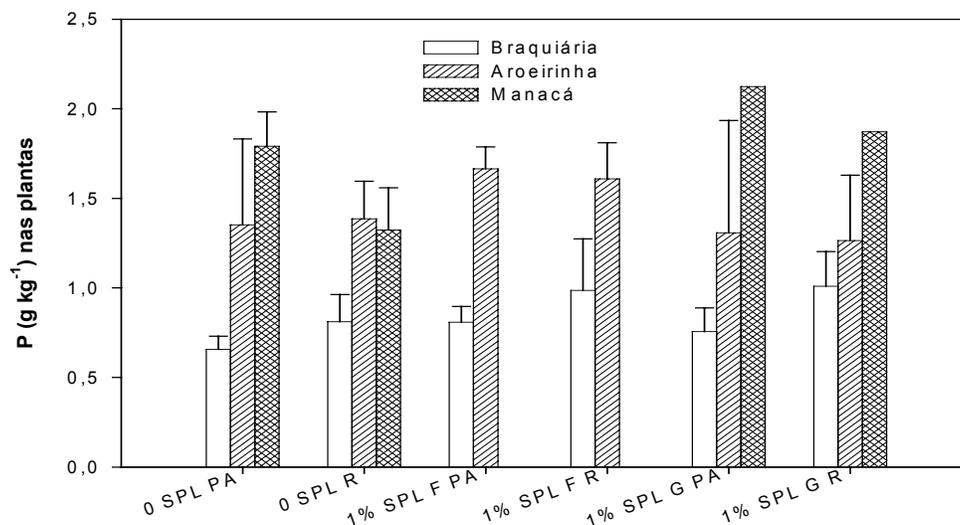


FIGURA 29 Concentração de fósforo no tecido das plantas cultivadas em substrato com ou sem adição de SPL em duas granulometrias (0 SPL = substrato sem SPL; 1% SPL F = substrato com 1% de SPL na fração fina (<2mm); 1% SPL G = substrato com 1% de SPL na fração grosseira de 4, 76 a 9,51mm de diâmetro) (as notações R e PA indicam raiz e parte aérea, respectivamente).

O gráfico da Figura 30 mostra os valores de P remanescente nos vasos em que as plantas permaneceram vivas, e nos indica que não há diferenças significativas entre os tratamentos. Observa-se assim, que a influência do SPL sobre o fósforo na proporção e granulometrias usadas não causou alterações no comportamento do fósforo no substrato.

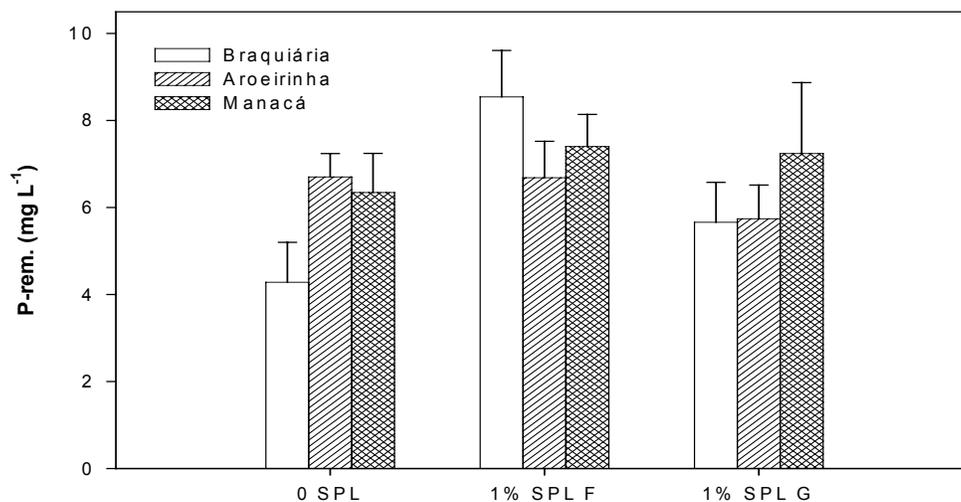


FIGURA 30 Valores de P remanescente obtidos do substrato dos vasos em que foram cultivadas três diferentes espécies com e sem aplicação de SPL em duas granulometrias ao substrato (0 SPL = substrato sem SPL; 1% SPL F = substrato com 1% de SPL na fração fina (<2mm); 1% SPL G = substrato com 1% de SPL na fração grosseira de 4, 76 a 9,51mm de diâmetro).

4.4.2 Cálcio

O gráfico da Figura 31 mostra o comportamento do cálcio no substrato dos vasos e fica claro que a aplicação do SPL tende a ocasionar uma menor disponibilidade de cálcio no substrato, principalmente no tratamento com SPL em granulometria mais grosseira. Isso pode indicar que algum dos componentes químicos do SPL reduz a disponibilidade do cálcio. Os vasos em que foi cultivada a espécie manacá tiveram maior concentração de cálcio no tratamento sem aplicação de SPL, o que não ocorre quando ele é aplicado, no qual não há diferenças significativas entre os tratamentos.

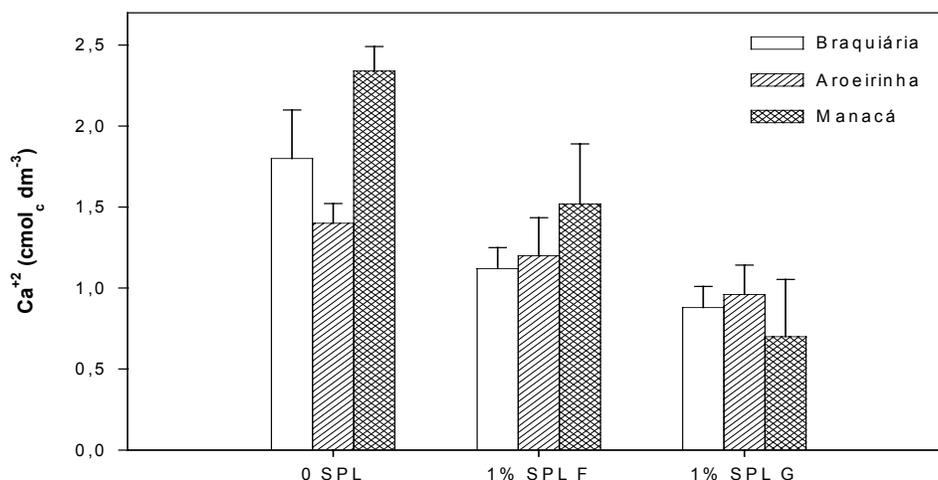


FIGURA 31 Concentração de cálcio no substrato dos vasos com ou sem aplicação de SPL em duas granulometrias onde foram cultivadas três diferentes espécies de plantas (0 SPL = substrato sem SPL; 1% SPL F = substrato com 1% de SPL na fração fina (<2mm); 1% SPL G = substrato com 1% de SPL na fração grosseira de 4, 76 a 9,51 mm de diâmetro).

Observando-se o resultado da concentração de cálcio nas plantas (Figura 32), nota-se que existe uma tendência de que a presença do SPL no substrato de cultivo iniba a absorção de cálcio, o que vai ao encontro do fato de que o substrato com adição de SPL apresenta menor disponibilidade de cálcio. Não há, no entanto, diferenças significativas entre os tratamentos, mostrando a necessidade de estudo deste parâmetro em concentrações mais diversas, nas quais possa ocorrer maior sobrevivência de plantas. O comportamento das espécies também não mostra um padrão e não é possível avaliar se alguma delas tem maior ou menor capacidade de absorver cálcio nas condições de cultivo do experimento.

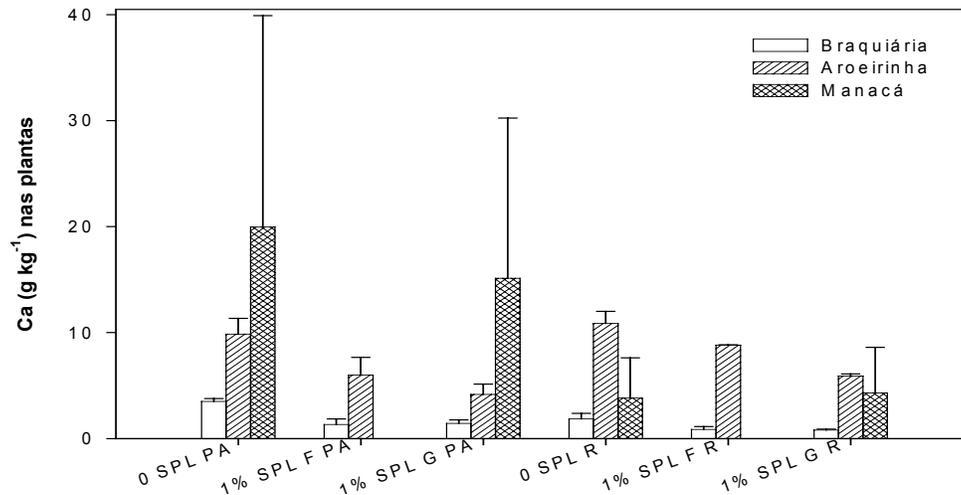


FIGURA 32 Concentração de cálcio no tecido das plantas em três espécies cultivadas em vasos com substrato em que foi ou não aplicado SPL em duas diferentes granulometrias (0 SPL = substrato sem SPL; 1% SPL F = substrato com 1% de SPL na fração fina (<2mm); 1% SPL G = substrato com 1% de SPL na fração grosseira de 4, 76 a 9,51 mm de diâmetro) (as notações R e PA indicam raiz e parte aérea respectivamente).

4.4.3 Potássio

A disponibilidade de potássio tende a aumentar com a aplicação do SPL, e este aumento é mais acentuado quando ele é aplicado na granulometria mais fina. Este dado indica que o SPL conta com uma concentração de potássio alta e fornece este nutriente para o substrato, que foi detectado na análise química do solo, como é possível observar no gráfico da Figura 33. Porém, pode ocorrer um deslocamento de potássio ocasionado pelo excesso de sódio no substrato.

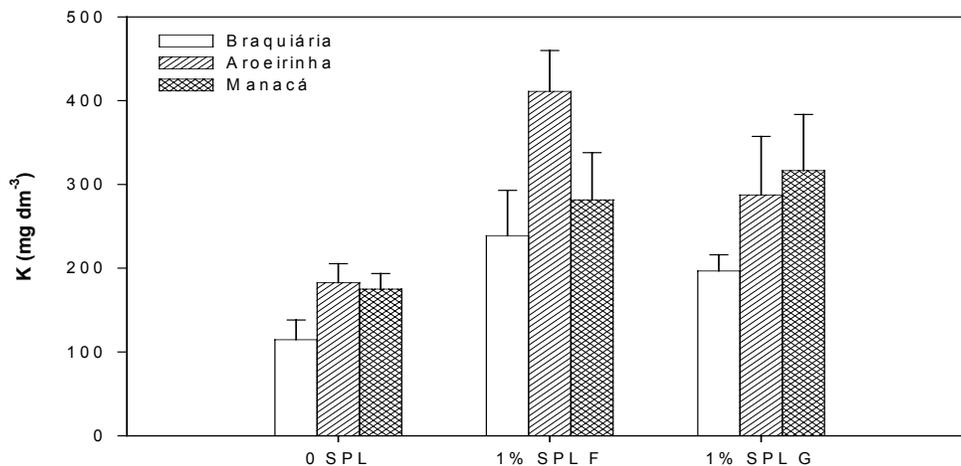


FIGURA 33 Concentração de K no substrato com e sem aplicação de SPL em duas diferentes granulometrias, em que foram cultivadas três diferentes espécies vegetais (0 SPL = substrato sem SPL; 1% SPL F = substrato com 1% de SPL na fração fina (<2mm); 1% SPL G = substrato com 1% de SPL na fração grosseira de 4, 76 a 9,51mm de diâmetro).

A concentração de potássio no tecido das plantas, conforme mostra o gráfico Figura 34, revela que, apesar de o SPL ter fornecido potássio para o substrato, o mesmo não foi absorvido de forma diferenciada pelas espécies cultivadas. A concentração de potássio encontrada em todas elas não apresenta diferenças significativas entre si, indicando que o SPL não foi capaz de influir na capacidade de absorção de potássio das espécies cultivadas nas condições experimentais apresentadas.

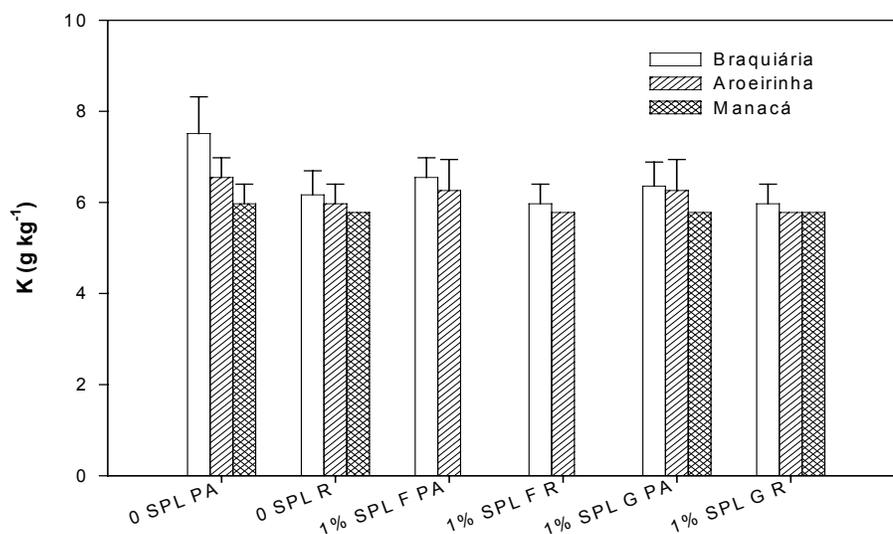


Figura 34 Concentração de K no tecido das plantas de três espécies cultivadas em substrato com ou sem adição de SPL em duas diferentes granulometrias (0 SPL = substrato sem SPL; 1% SPL F = substrato com 1% de SPL na fração fina (<2mm); 1% SPL G = substrato com 1% de SPL na fração grosseira de 4, 76 a 9,51mm de diâmetro) (as notações R e PA indicam raiz e parte aérea, respectivamente).

4.4.4 Magnésio

O comportamento do magnésio no substrato, conforme se pode observar no gráfico da Figura 35, não tende a apresentar diferenças significativas entre os tratamentos, com uma tendência a haver uma menor concentração com a aplicação do SPL, principalmente o de granulometria mais grossa. Quando verifica-se o efeito das diferentes espécies cultivadas, nota-se que não há um comportamento que possa indicar alguma ação preferencial de qualquer tratamento sobre o magnésio.

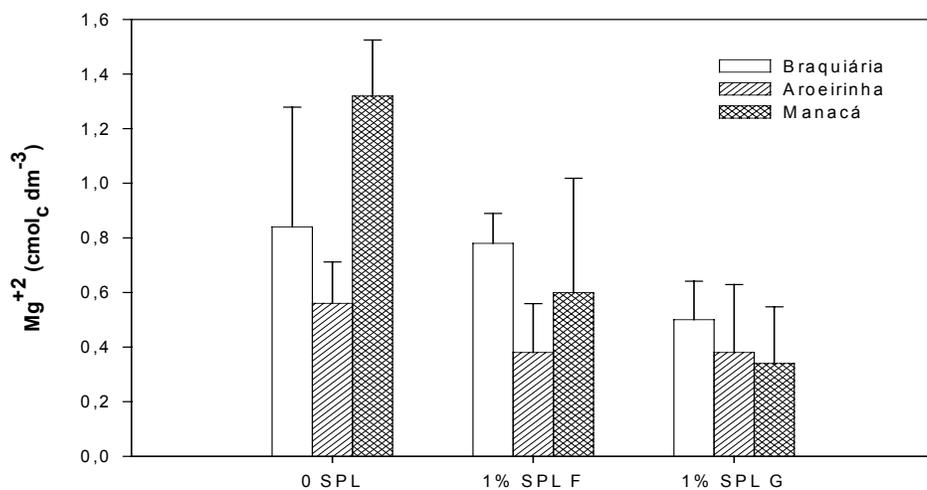


FIGURA 35 Concentração de magnésio no substrato, com ou sem aplicação de SPL em duas diferentes granulometrias, em que foram cultivadas três diferentes espécies de plantas (0 SPL = substrato sem SPL; 1% SPL F = substrato com 1% de SPL na fração fina (<2mm); 1% SPL G = substrato com 1% de SPL na fração grosseira de 4, 76 a 9,51mm de diâmetro).

Observando -se o comportamento do magnésio no tecido das plantas (Figura 36), e os dados que foram obtidos, não é possível estabelecer um modelo de comportamento para o magnésio presente no tecido das plantas cultivadas com e sem SPL. Dessa forma, só se pode constatar que não existem diferenças com relação aos diferentes tratamentos.

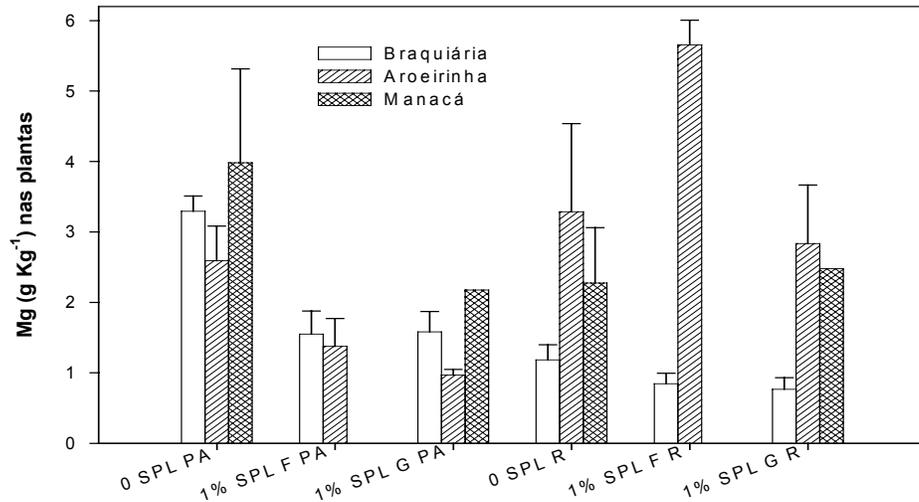


FIGURA 36 Concentração de magnésio no tecido das plantas de três diferentes espécies cultivadas em substrato com e sem SPL, em duas diferentes granulometrias (0 SPL = substrato sem SPL; 1% SPL F = substrato com 1% de SPL na fração fina (<2mm); 1% SPL G = substrato com 1% de SPL na fração grosseira de 4, 76 a 9,51 mm de diâmetro) (as notações R e PA indicam raiz e parte aérea, respectivamente).

4.4.5 Enxofre

A aplicação de SPL causou aumento na concentração de enxofre no substrato, mesmo após o cultivo das espécies. Esse acréscimo tendeu a ser mais acentuado no tratamento em que foi adicionado o SPL mais fino. Entre as espécies não, se notou diferença na capacidade de retirar enxofre do substrato, pois os mesmos não apresentam diferenças entre si dentro do mesmo nível de aplicação de SPL (Figura 37).

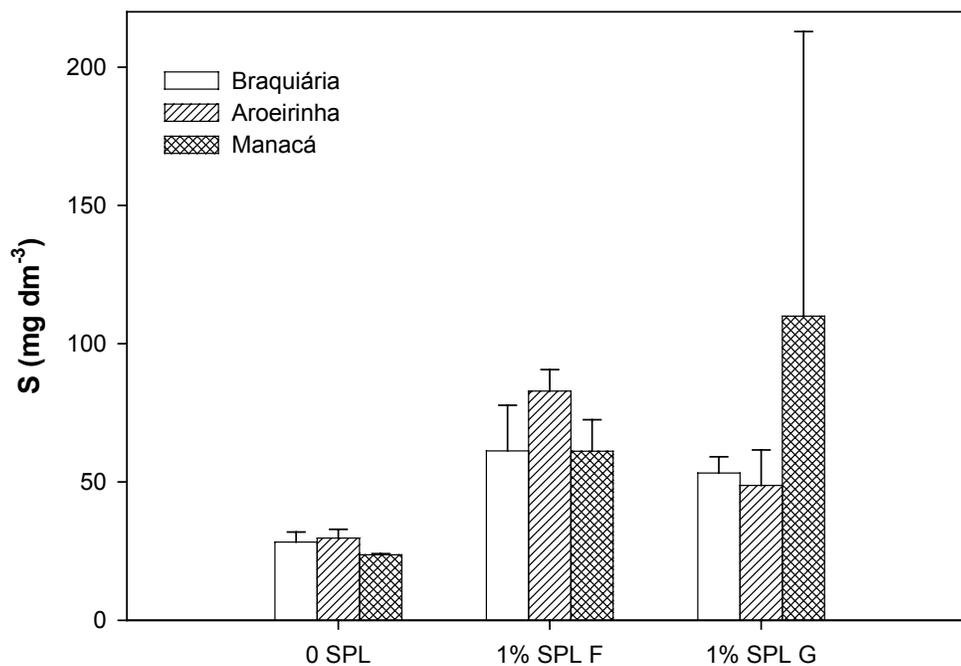


FIGURA 37 Concentração de enxofre em substrato, com e sem aplicação de SPL em duas diferentes granulometrias em que foram cultivadas três diferentes espécies vegetais (0 SPL = substrato sem SPL; 1% SPL F = substrato com 1% de SPL na fração fina (<2mm); 1% SPL G = substrato com 1% de SPL na fração grosseira de 4, 76 a 9,51 mm de diâmetro).

No gráfico da Figura 38, observa-se, que novamente, não há diferença entre os tratamentos, com uma tendência da espécie aroeirinha ter uma concentração maior de enxofre em sua constituição. Não ocorreram diferenças significativas, no entanto, no que foi constatado em raízes e parte aérea das plantas.

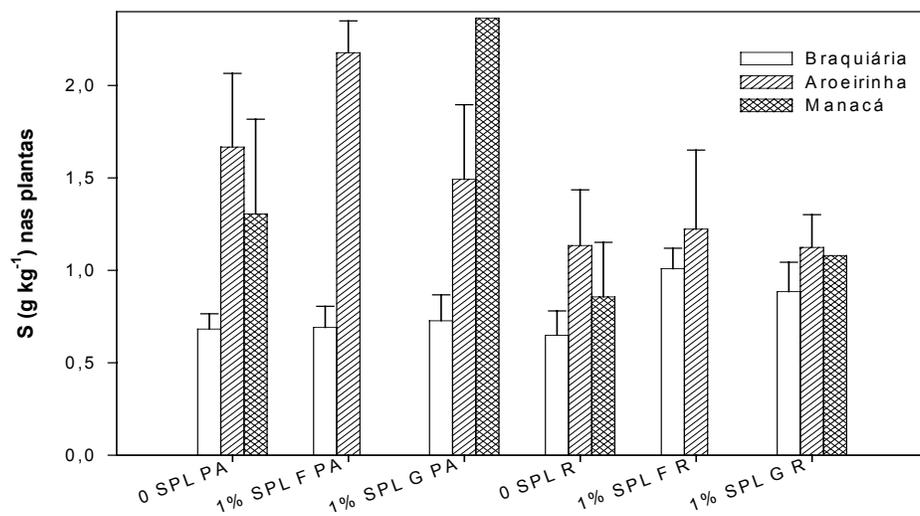


FIGURA 38 Concentração de magnésio no tecido de três diferentes espécies de plantas cultivadas em substrato, com e sem SPL, em duas diferentes granulometrias (0 SPL = substrato sem SPL; 1% SPL F = substrato com 1% de SPL na fração fina (<2mm); 1% SPL G = substrato com 1% de SPL na fração grosseira de 4, 76 a 9,51mm de diâmetro) (as notações R e PA indicam raiz e parte aérea, respectivamente).

4.4.6 Zinco

Ocorreu uma pequena tendência de aumento na concentração de zinco no substrato de cultivo, mas, apenas para o tratamento com aplicação de SPL na granulometria fina, mostrando que o zinco pode ser lentamente disponibilizado para o solo pelo SPL (Figura 39). De maneira geral, porém, não é possível afirmar que o SPL alterou a dinâmica do zinco no substrato.

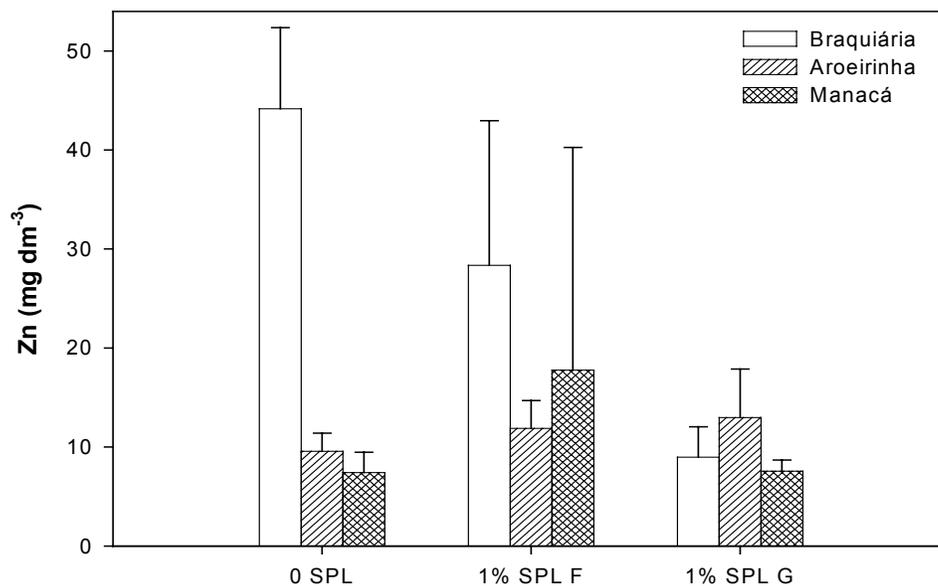


FIGURA 39 Concentração de zinco no substrato com e sem adição de SPL em duas diferentes granulometrias em que foram cultivadas três diferentes espécies de plantas (0 SPL = substrato sem SPL; 1% SPL F = substrato com 1% de SPL na fração fina (<2mm); 1% SPL G = substrato com 1% de SPL na fração grosseira de 4, 76 a 9,51mm de diâmetro).

A concentração de zinco no tecido das plantas cultivadas tendeu a apresentar maiores valores nas raízes que na parte aérea, porém, não houve diferenças significativas entre os tratamentos. Isso mostra que a presença do SPL no substrato não foi capaz de alterar significativamente a capacidade de absorção de zinco das três espécies cultivadas no experimento (Figura 40). Este é um dado positivo, pois os micronutrientes apresentam uma condição de tênue divisão entre o que é essencial e o que pode ser fitotóxico.

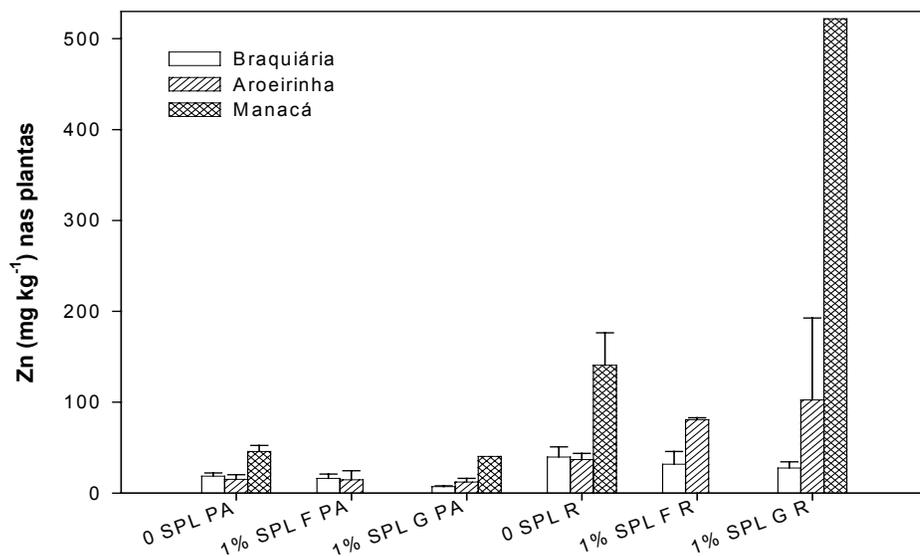


FIGURA 40 Concentrações de zinco no tecido de três diferentes espécies de plantas cultivadas em substrato, com e sem adição de SPL, em duas diferentes granulometrias (0 SPL = substrato sem SPL; 1% SPL F = substrato com 1% de SPL na fração fina (<2mm); 1% SPL G = substrato com 1% de SPL na fração grosseira de 4, 76 a 9,51 mm de diâmetro) (as notações R e PA, indicam raiz e parte aérea, respectivamente).

4.4.7 Ferro

Assim como no caso do alumínio, a concentração de ferro no tecido das plantas foi muito mais elevada nas raízes do que na parte aérea, não só a natureza do nutriente, mas também a dificuldade de se realizar uma perfeita limpeza das partículas de solo presas às raízes. O gráfico da Figura 41 mostra não só isso, mas também que a espécie braquiária, demonstrando sua rusticidade e agressividade, mostrou uma tendência a ter os valores mais elevados de concentração de ferro em seu tecido vegetal, em todos os tratamentos. Com

relação às demais espécies, não é possível notar um comportamento regular e, dessa forma, não é possível notar diferenças significativas entre as mesmas.

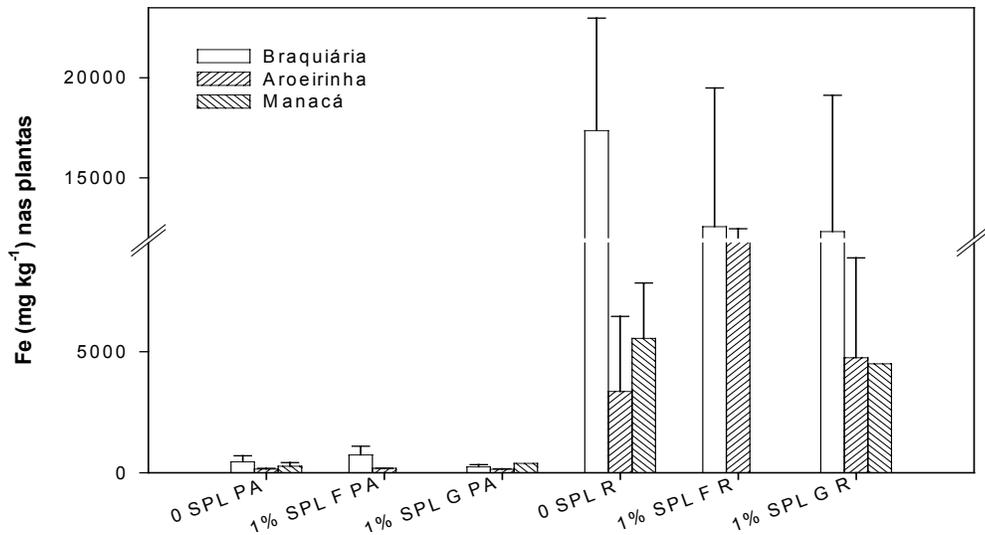


FIGURA 41 Concentração de ferro no tecido vegetal de três diferentes espécies de plantas cultivadas em substrato, com e sem adição de SPL em duas diferentes granulometrias (0 SPL = substrato sem SPL; 1% SPL F = substrato com 1% de SPL na fração fina (<2mm); 1% SPL G = substrato com 1% de SPL na fração grosseira de 4, 76 a 9,51 mm de diâmetro) (as notações R e PA indicam raiz e parte aérea, respectivamente).

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e discutidos anteriormente neste capítulo pôde-se chegar às seguintes conclusões:

A espécie braquiária apresentou a maior acumulação de matéria seca, sendo seguida pela aroeirinha e pelo manacá. A presença de SPL contribuiu para a diminuição da matéria seca acumulada;

A espécie braquiária teve sua rusticidade comprovada e desenvolve-se bem em ambientes ricos em alumínio, pois, apesar de seu menor desenvolvimento no sistema radicular, apresentou matéria seca maior em comparação com as demais espécies cultivadas;

A espécie manacá apresentou bom potencial como fitorremediadora de flúor e estudos posteriores são indicados para que seu potencial possa futuramente ser mais bem explorado;

O cálcio foi o nutriente mais afetado pela adição de SPL ao substrato, indicando que o mesmo possa vir a prejudicar a nutrição das plantas cultivadas em solos contaminados por SPL, com relação a este nutriente. Os demais nutrientes não apresentaram alterações significativas.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Existe a necessidade de realizar novo experimento no qual as condições de cultivo sejam outras, com possibilidade de que o excesso de sódio seja lixiviado e retirado do sistema, evitando que o efeito osmótico causado pela presença do sódio venha a impedir a sobrevivência das plantas.

Outras perspectivas devem ser avaliadas, como, por exemplo, o cultivo de alguma das espécies nos lisímetros, de forma que o trabalho mostra que, para o caso das plantas, o efeito pernicioso causado pelo sódio possa ter mascarado o real efeito do alumínio, fluoreto e cianeto presente no SPL, uma vez que o sistema de cultivo escolhido foi equivocado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; CLESSERI, L.S.; GREENBERG, A.E. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 17. ed. Washington, 1991. 1 v, 144 p.

BISSANI, A. C.; MEURER, E. J.; BOHNEEN, H. Solos ácidos e solos afetados por sais. In: MEURER, E. J. (Ed.). **Fundamentos de química do solo**. 2. ed. Porto Alegre: Gênese, 2004. 290 p.

DAVIDE, A. C. **Propagação de espécies florestais**. Lavras: UFLA, 1995. 41 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGOPECUÁRIA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999. 370 p.

FRANKENBERGER JR., W. T.; TABATABAI, M. A.; ADRIANO, D. C.; DONER, H. E. Bromine, chlorine, and fluorine. In: BINGHAM, J. M. (Ed.) **Methods of soil analysis**. Part 3. chemical methods. Madison: Soil Science Society of America, 1996. p. 833-867. (SSSA Book Series 5)

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 2001. 315 p.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. London: Academic Press, 1986. 674 p.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)