



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

**Centro de Tecnologia e Ciências**

**Instituto de Química**

**Andressa Moreira de Souza**

**Fitorremediação de solos contaminados com óleos  
lubrificantes usados**

Rio de Janeiro

2009

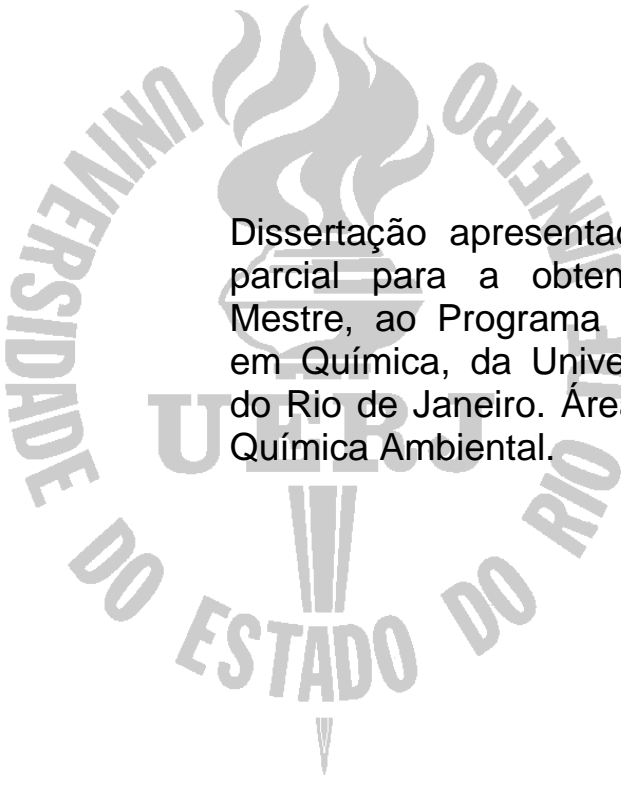
# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

Andressa Moreira de Souza

**Fitorremediação de solos contaminados com óleos  
lubrificantes usados**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Machado Corrêa

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marcia Marques Gomes

Rio de Janeiro

2009

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / NPROTEC

S729	<p>Souza, Andressa Moreira de. Fitorremediação de solos contaminados com óleos lubrificantes usados/ Andressa Moreira de Souza. – 2009. 143 f.</p> <p>Orientadores: Sérgio Machado Corrêa e Marcia Marques Gomes Mestrado (dissertação) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.</p> <p>1. Fitorremediação – Teses. 2. Solos – Contaminação – Teses. 3. Óleo lubrificante – Teses. 4. Metais – Teses. I. Corrêa, Sérgio Machado. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU 628.5</p>
------	--

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

---

Assinatura

---

Data

Andressa Moreira de Souza

**Fitorremediação de solos contaminados com óleos lubrificantes  
usados**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental.

Aprovado em \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Sérgio Machado Corrêa (orientador)  
Faculdade de Tecnologia da UERJ

Banca Examinadora: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marcia Marques Gomes (co-orientadora)  
Faculdade de Engenharia da UERJ

\_\_\_\_\_  
Dr<sup>a</sup>. Renata Galhardo Borguini  
Embrapa Agroindústria de Alimentos

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Fábio Merçon  
Instituto de Química da UERJ

Rio de Janeiro  
2009

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais, sobrinhos, irmão e amigos, pelo amor, paciência e crédito.

## AGRADECIMENTOS

- À UERJ e aos colegas do Laboratório de Biorremediação e Fitotecnologias-LABIFI, a TASA Lubrificantes SA e a Pesagro-Rio, Estação Experimental de Seropédica pelo apoio e suporte, sem os quais este trabalho não poderia ser realizado.
- Aos meus orientador e co-orientadora, prof. Sérgio Machado Corrêa e prof<sup>a</sup>. Marcia Marques Gomes, respectivamente, pela orientação, dedicação, preocupação e amizade.
- Ao CNPq pelo auxílio ao projeto de pesquisa ao projeto do Grupo BioProcess (CNPq 475644/2007-7: *Fitorremediação de solos multi-contaminados por HPAs e metais pesados a partir de óleo lubrificante usado*) do qual, o presente estudo é parte integrante.
- Aos profissionais da Pesagro-Rio/Seropédica, Dr<sup>a</sup> Maria Luiza Araújo e o técnico Valderedo Coelho Pinto, pela ajuda inestimável.
- Ao Dr. Daniel Pérez, da Embrapa Solos, pela colaboração na análise de metais.
- À Christiane Rosas Chafim Aguiar, pela parceria, cumplicidade e amizade.
- Aos colegas de experimento, Jonatas, Glauco e Weslei, pela disponibilidade e união.
- Aos familiares, pelo incentivo.
- Aos colegas do PPGQ, por compartilhar alegrias e conhecimento.

## RESUMO

SOUZA, Andressa Moreira de. *Fitorremediação de solos contaminados com óleos lubrificantes usados*. 2009. 143f.

Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

No Brasil, a logística de recolhimento de óleo lubrificante usado é regulamentada pela Agência Nacional de Petróleo (ANP). Contudo, há riscos de contaminação ambiental durante o transporte, armazenamento, reciclagem e disposição final desse resíduo. O presente estudo teve como objetivo verificar se a capacidade de fitoextração e acumulação de metais presentes em solos contaminados com óleo lubrificante usado pode ser avaliada em fase ainda inicial do desenvolvimento de plântulas, como método de *screening* para futuros estudos de fitorremediação. Foram estudadas espécies com potencial fitorremediador e tolerantes à presença de petróleo no solo segundo estudos anteriores do grupo de pesquisa BioProcess – girassol, soja, acácia e mamona - além de amendoim e nabo forrageiro. O girassol obteve um desempenho de remoção aparentemente superior para maioria dos metais analisados, como previsto na literatura. O nabo forrageiro, da mesma forma que na germinação, obteve resultados superiores na remoção de metais, comparado ao amendoim. A acácia, sendo uma espécie de desenvolvimento lento, produziu pouca biomassa no período inicial de crescimento, o que dificultou a quantificação de metais. Somente a biomassa produzida em meio com 0,5% de óleo foi utilizada. O girassol e o nabo forrageiro mostraram-se tolerantes à presença de óleo lubrificante usado e apresentaram as melhores taxas de remoção de metais em concentrações de 4 à 8% na fase inicial do crescimento vegetal, o que sugere tratar-se de espécies com grande potencial para fitorremediação de áreas multi-contaminadas.

Palavras-Chave: Fitorremediação. Solo contaminado. Óleo lubrificante. Metais.



## ABSTRACT

In Brazil, the logistics of collecting used lubricant oil is regulated by the National Petroleum Agency (ANP). However, there is risk of environmental contamination during transport, storage, recycling and final disposal of waste. This study aimed to verify if the capacity for phytoextraction and accumulation of metals in soils contaminated with used lubricant oil can be evaluated in early stage of development of seedlings, as a method of *screening* for future studies of phytoremediation. Were studied species with potential phytoremediator and tolerant of the presence of oil in previous studies the second floor of the research group Bioprocess - sunflower, soybean, castor bean and acacia - in addition to peanuts and forage turnip. The sunflower had an apparently superior performance of removal for most of the metals tested, as provided in the literature. The turnip forage, the same way that the germination, obtained better results in the removal of metals, compared to peanuts. The acacia, a kind of slow development, produced little biomass in the initial period of growth, which hindered the quantification of metals. Only the biomass produced in medium with 0.5% oil was used. The sunflower and turnip forage appeared to be tolerant of the presence of used lubricant oil and showed the best removal rates of metals in concentrations of 4 to 8% in the early stages of plant growth, which suggests it is of species with great potential for phytoremediation of multi-contaminated areas.

Keywords: Phytoremediation. Contaminated soil. Lubricant oil. Metals.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Selo de reciclagem.....	35
Figura 2 – Esquema dos mecanismos de Plantas Hiperacumuladoras: (a) contaminantes no solo; (b) contaminantes adsorvidos pela planta (DINARDI, 2007).....	42
Figura 3 – Esquema da fitodegradação de poluentes (DINARDI, 2007).....	43
Figura 4 – Mecanismos de fitorremediação de solos contaminados com metais pesados (SCHNOOR, 2002).....	44
Figura 5 – Relação gráfica entre germinação e deterioração de sementes (DELOUCHE, 2002).....	56
Figura 6 – Transição entre diferentes estados de dormência e quiescência em sementes. (Modificado de HILHORST E KARSSSEN, 1992.).....	57
Figura 7 – Principais eventos associados à quebra da dormência de sementes (Modificado de BEWLEY, 1997).....	58
Figura 8 – Perfil Cromatográfico do óleo de motor usado, por GC-MS (DOMINGUEZ-ROSADO <i>et al.</i> , 2004).....	61
Figura 9 – Taxa de germinação com níveis de óleo de motor usado, de 0 a 10%, para as espécies, aveia, milho, mostarda da Índia, girassol, vagem, soja e trigo (DOMINGUEZ-ROSADO <i>et al.</i> , 2004).....	62
Figura 10 – Vista lateral (a) e frontal (b) da casa de vegetação.....	63
Figura 11 – Tipo de betoneira utilizada para homogeneização do material contaminado.....	67
Figura 12 – Gabarito de sementes, feito de madeira e pregos.....	68
Figura 13 – Disposição das espécies e concentrações dentro dos blocos.....	68
Figura 14 – Os componentes de um ICP-OES (Adaptado Perkin Elmer).....	72
Figura 15 – Taxa de germinação entre as espécies .....	77
Figura 16 – Remoção de alumínio para as diferentes espécies vegetais.....	85
Figura 17 – Remoção de cobre para as diferentes espécies vegetais.....	85
Figura 18 – Remoção de manganês para as diferentes espécies vegetais.....	86
Figura 19 – Remoção de zinco para as diferentes espécies vegetais.....	86
Figura 20 – Remoção de molibdênio para as diferentes espécies vegetais.....	86
Figura 21 – Remoção de fósforo para as diferentes espécies vegetais.....	87
Figura 22 – Remoção de cálcio para as diferentes espécies vegetais.....	87

Figura 23 – Remoção de magnésio para as diferentes espécies vegetais.....	87
Figura 24 – Remoção de enxofre para as diferentes espécies vegetais.....	88
Figura 25 – Remoção de potássio para as diferentes espécies vegetais.....	88
Figura 26 – Remoção de sódio para as diferentes espécies vegetais.....	88
Figura 27 – Taxas de remoção de elementos inorgânicos para diferentes espécies vegetais.....	89
Figura 28 – Dia da contagem final para mamona ( <i>Ricinus communis</i> ). (a) desfazendo os blocos para contagem final; (b) visualização das sete concentrações; (c) tamanho das plântulas em concentrações crescentes do óleo, da esquerda para direita.....	90

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Contagens para teste de germinação, previsto pelo manual de sementes (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 1992).....	75
Tabela 2 – Taxa de germinação total por concentração do óleo das espécies, incluindo germinação precoce e tardia.....	77
Tabela 3 – Média, desvio padrão e variância do número de sementes germinadas entre concentrações e repetições para amendoim.....	78
Tabela 4 – Média, desvio padrão e variância do número de sementes germinadas entre concentrações e repetições para nabo forrageiro.....	78
Tabela 5 – Média, desvio padrão e variância do número de sementes germinadas entre concentrações e repetições para girassol.....	79
Tabela 6 – Média, desvio padrão e variância do número de sementes germinadas entre concentrações e repetições para acácia.....	79
Tabela 7 – Concentrações de elementos inorgânicos encontrados no óleo lubrificante usado, utilizado no presente estudo e em diversos estudos.....	80
Tabela 8 – Resultado de análise das amostras controle.....	81
Tabela 9 – Amostras compostas de biomassa aérea, radicular e/ou repetições.....	82
Tabela 10 – Remoção de elementos inorgânicos em diversas concentrações de contaminantes.....	84

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Algumas vantagens e desvantagens da fitorremediação.....	40
Quadro 2 - Estratégias de fitorremediação.....	41
Quadro 3 – Contagem de germinação precoce e tardia.....	69

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABA: ácido abscísico.

Ac: acácia (*Acacia mangium*).

AG: ácido giberélico.

Ah: amendoim (*Arachis hypogaea*).

BAP: biomassa aérea precoce.

BAT: biomassa aérea tardia.

BRP: biomassa radicular precoce.

BRT: biomassa radicular tardia.

BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos.

COSV's: compostos orgânicos semi-voláteis.

COV's: compostos orgânicos voláteis.

DNP: digestão nítrico-perclórica.

EDFRX: fluorescência de raio X por dispersão de energia.

ETE: estação de tratamento de efluentes

FAAS: Espectrometria de absorção atômica em chama

FTIR: Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier

Fv: fitocromo vermelho.

Fve: fitocromo vermelho extremo.

Gm: soja (*Glycine max*).

GNV: gás natural veicular.

Ha: girassol (*Helianthus annuus*).

HPA's: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

HTP's: hidrocarbonetos totais de petróleo.

ICP-OES: espectrofotometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado.

IV: índice de viscosidade.

LABIFI: laboratório de biorremediação e fitotecnologias.

MIV: melhoradores de índice de viscosidade.

PAH's: HPA's (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos).

PCB's: bifenilas policloradas.

PVC: Policloreto de vinila.

RAI: resposta de alta irradiância.

RBF: resposta de baixa fluência.

Rc: mamona (*Ricinus communis*).

RFMB: resposta de fluência muito baixa.

Rs: nabo forrageiro (*Raphanus sativus*).

SVE: ventilação do solo.

TAS: tanques de armazenamento subterrâneos.

TDA: torre ciclônica de destilação.

T<sub>m</sub>: temperatura mínima.

T<sub>M</sub>: temperatura máxima.

T<sub>ot</sub>: temperatura ótima.

T's: temperatura, turbulência e tempo de residência.

V: luz vermelha.

VE: luz vermelha extremo.

W: *winter*

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ANP: Agência Nacional de Petróleo.

API: Instituto Americano de Petróleo.

CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente.

EPA: Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental Norte Americana).

EUA: Estados Unidos da América.

IBP: Instituto Brasileiro de Petróleo.

NBR: Normas Brasileiras.

ONU: Organização das Nações Unidas.

PESAGRO-Rio: Empresa de Pesquisa Agropecuária do Estado do Rio de Janeiro.

SAE: Sociedade dos Engenheiros Automotivos dos Estados Unidos.

SBRT: Sociedade Brasileira de Resoluções Técnicas.

SG, SH, SJ: óleo lubrificante para motores de 4 tempos.

TA, TB, TC: óleos lubrificantes para motores de 2 tempos.

$\psi$ : Potencial hídrico.

$\psi_{sem}$ : Potencial hídrico da semente.

Q: quantidade total de areia

q: quantidade de areia em cada recipiente

i: número de espécies

n: número de experimentos

c: concentrações de óleo

s. d: Desvio padrão.

var: Variância.

X: Média.



## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
<b>1</b>	<b>OBJETIVO.....</b>	<b>20</b>
1.1	<b>Objetivo Geral.....</b>	<b>20</b>
1.2	<b>Objetivos Específicos.....</b>	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>21</b>
2.1	<b>Óleos lubrificantes.....</b>	<b>21</b>
2.1.1	<u>Aplicações.....</u>	21
2.1.2	<u>Composição.....</u>	22
2.1.3	<u>Classificação.....</u>	24
2.1.4	<u>Fabrico.....</u>	25
2.1.5	<u>Rerrefino.....</u>	26
2.1.6	<u>Impactos no meio ambiente.....</u>	30
2.1.7	<u>Logística de recolhimento.....</u>	34
2.2	<b>Técnicas para remediação de solos contaminados.....</b>	<b>35</b>
2.2.1	<u>Técnicas Físico-Químicas.....</u>	35
2.2.2	<u>Técnicas Térmicas.....</u>	37
2.2.3	<u>Técnicas Especiais.....</u>	38
2.3	<b>Fitorremediação.....</b>	<b>39</b>
2.3.1	<u>Potencial econômico da fitorremediação.....</u>	40
2.3.2	<u>Principais tipos.....</u>	41
2.3.3	<u>Aplicações.....</u>	45
2.4	<b>Outras técnicas baseadas em processos biológicos.....</b>	<b>45</b>
2.5	<b>Germinação.....</b>	<b>47</b>
2.5.1	<u>Desenvolvimento da semente.....</u>	47
2.5.2	<u>Processo de germinação.....</u>	47
2.5.2.1	Terminologia e critérios.....	47
2.5.2.2	Embebição.....	48
2.5.2.3	Metabolismo.....	48
2.5.2.4	Extensão radicular.....	49
2.5.2.5	Controle hormonal.....	49
2.5.3	<u>Fatores que influenciam a germinação.....</u>	49
2.5.3.1	Fatores ambientais.....	50

2.5.3.2	Fatores intrínsecos.....	54
<b>2.6</b>	<b>Elementos traço.....</b>	<b>59</b>
<b>2.7</b>	<b>Revisão bibliográfica comparativa.....</b>	<b>60</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>63</b>
<b>3.1</b>	<b>Planejamento experimental.....</b>	<b>63</b>
<b>3.2</b>	<b>Local do experimento.....</b>	<b>63</b>
<b>3.3</b>	<b>Delineamento do experimento.....</b>	<b>64</b>
3.3.1	<u>Escolha das espécies.....</u>	64
3.3.2	<u>Cálculos de areia, óleo lubrificante usado e semente.....</u>	65
3.3.3	<u>Quebra de dormência.....</u>	66
3.3.4	<u>Montagem dos blocos.....</u>	67
3.3.5	<u>Contagem de germinação precoce e tardia.....</u>	69
3.3.6	<u>Colheita e secagem de biomassa.....</u>	69
3.3.7	<u>Planilha de pesagem de biomassa.....</u>	70
<b>3.4</b>	<b>Análises prévias e quantificação final.....</b>	<b>70</b>
3.4.1	<u>Quantificação de elementos inorgânicos.....</u>	70
3.4.1.1	Métodos de digestão.....	70
3.4.1.2	Espectrofotometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).....	72
<b>3.5</b>	<b>Testes estatísticos.....</b>	<b>73</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>74</b>
<b>4.1</b>	<b>Taxa de germinação.....</b>	<b>75</b>
<b>4.2</b>	<b>Caracterização do óleo lubrificante usado, utilizado no experimento.....</b>	<b>79</b>
<b>4.3</b>	<b>Remoção de elementos inorgânicos e interpretação de resultados.....</b>	<b>80</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>92</b>
<b>6</b>	<b>RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>95</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>96</b>
	<b>APÊNDICE A – Planilha de Contagem.....</b>	<b>104</b>
	<b>APÊNDICE B – Planilha de pesagem de biomassa.....</b>	<b>105</b>
	<b>APÊNDICE C – Testes de Tukey.....</b>	<b>107</b>
	<b>ANEXO A – Cromatografia Gasosa.....</b>	<b>121</b>
	<b>ANEXO B – Fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDFRX).....</b>	<b>137</b>
	<b>ANEXO C – Análises de metais.....</b>	<b>140</b>

PARTE DESTA DISSERTAÇÃO FOI APRESENTADA NO SEGUINTE EVENTO:

• **32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Fortaleza – CE - 2009, sob o título:

**Taxa de germinação e fitoacumulação de metais em solos contaminados com óleo lubrificante usado. (AB-122).**

Apresentado por Sérgio Corrêa Machado, na Sessão Coordenada “QUÍMICA AMBIENTAL” às 14:00h, no dia 31/05/09.

## INTRODUÇÃO

A questão da reciclagem de óleos lubrificantes usados, ganha cada vez mais espaço no contexto da conservação ambiental. Nos países desenvolvidos, a coleta de óleos usados é geralmente tratada como uma necessidade de proteção ambiental. Na França e na Itália, um imposto sobre os óleos lubrificantes custeia a coleta dos mesmos. Em outros países, esse suporte vem de impostos para tratamento de resíduos em geral. Nos Estados Unidos e Canadá, ao contrário do que ocorre no Brasil, normalmente é o gerador do óleo usado quem paga ao coletor pela retirada do mesmo. Entre 1991 e 1993, a Organização das Nações Unidas (ONU) financiou estudos sobre a disposição de óleos usados. A principal conclusão desses estudos foi que a solução para uma disposição segura de óleos lubrificantes usados é o rerrefino (reciclagem).

Os óleos lubrificantes estão entre os poucos derivados de petróleo que não são totalmente consumidos durante o seu uso. Fabricantes de aditivos e formuladores de óleos lubrificantes vêm trabalhando no desenvolvimento de produtos com maior vida útil, o que tende a reduzir a geração de óleos usados. No entanto, com o aumento no uso de aditivos e da vida útil do óleo, crescem as dificuldades no processo de regeneração após o uso e reduz a capacidade do ambiente para degradar o resíduo em casos de disposição inadequada (GUEDES *et al.*, 2005).

A poluição gerada pelo descarte de uma tonelada por dia de óleo usado para o solo ou cursos d'água equivale ao esgoto doméstico de 40 mil habitantes (SITE, 2007a e REVISTA MEIO AMBIENTE INDUSTRIAL, 2007). A existência de uma área contaminada por este poluente, óleo lubrificante, pode gerar problemas como danos à saúde humana, comprometimento da qualidade dos recursos hídricos, restrições ao uso do solo e sérios danos à biota.

Segundo Dinardi *et al.* (2003) a estimativa mundial para os gastos anuais com a despoluição ambiental gira em torno de 25 a 30 bilhões de dólares. Este mercado tende a crescer no Brasil, uma vez que os investimentos para tratamento dos rejeitos humanos, agrícolas e industriais têm aumentado devido às exigências da sociedade e a aplicação de leis mais rígidas. No entanto, em muitos países a remediação de áreas contaminadas fica restrita às condições econômicas. Vários processos de tratamentos químicos e físicos têm sido desenvolvidos e testados para remover os hidrocarbonetos de petróleo do solo (STEGMANN *et al.*, 2001), mas a aplicação destes métodos é geralmente onerosa e não adequada

ambientalmente, pois promove a desestruturação do solo e a redução da biodiversidade, além de transferir um problema de poluição em meio sólido em geral para um meio líquido.

As tecnologias de biorremediação e de fitorremediação surgem com ênfase a partir de meados dos anos 90, como opção promissora para integrar um conjunto de tecnologias ambiental e financeiramente viável (ROSAS, 2006).

A remediação biológica *in situ* (biorremediação) apresenta vantagens, mas exige a geração de biomassa microbiológica suficiente para que se alcance as taxas desejáveis de contato do microorganismo com os hidrocarbonetos do petróleo (ALEXANDER, 1999).

A fitorremediação, que consiste em um tratamento biológico do solo mediado por vegetais, possui investimento e custo de operação significativamente mais baixo, variando de USD 0.02 a USD 1.00 por m<sup>3</sup> de solo (CUNNINGHAM *et al.*, 1996). Esse tratamento é aplicável *in situ* e utiliza o sol como fonte de energia.

A fitorremediação pode estar associada à biodegradação estimulando o crescimento e a atividade dos microrganismos capazes de degradarem compostos no âmbito da rizosfera das plantas. Na biodegradação os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs) são convertidos pelos microrganismos do solo em dióxido de carbono, água, biomassa e ácidos orgânicos incorporados ao material húmico. Esse método tem sido testado para o tratamento de solos contaminados por derivados de petróleo, sendo apropriado para a remediação de solos em grandes áreas onde a aplicação dos métodos convencionais seria economicamente inviável (LOPES *et al.*, 2005; NAVARRETE, 2006).

A contaminação dos solos e águas por óleo lubrificante é originada de várias fontes como: descarte de óleo automotivo, lavagem automotiva e derrames acidentais tanto na fabricação e transporte como no armazenamento. A viabilidade do uso da fitorremediação de solos contaminados por óleos lubrificantes é relatada em poucos trabalhos, com base em pesquisa bibliográfica recente. Utilizar a fitorremediação como dispositivo remediador de solos contaminados com óleo lubrificante usado, pode ser uma nova estratégia de processo e gestão ambiental para esse tipo de contaminação.

# 1 OBJETIVO

## 1.1 Objetivo Geral

O presente estudo teve como objetivo principal avaliar a tolerância de espécies vegetais selecionadas à presença de óleo lubrificante usado no solo e a capacidade de fitoacumular metais em um estágio ainda inicial do crescimento vegetal, características a serem utilizadas em *screening* para seleção de espécies em projetos de fitorremediação de áreas multi-contaminadas (no presente caso metais). Ou seja, diagnosticar precocemente, espécies potencialmente fitoacumuladoras. Verificando se ocorre ou não, fitoacumulação em um estágio precoce, uma vez que, não há relatado na literatura, diagnósticos de investigação precoce.

## 1.2 Objetivos Específicos

- ✓ Avaliar a tolerância das seguintes espécies: acácia (*Acacia mangium*), amendoim (*Arachis hypogaea*), girassol (*Helianthus annuus*), mamona (*Ricinus communis*), nabo forrageiro (*Raphanus sativus*) e soja (*Glycine max*) frente a diferentes concentrações do contaminante óleo lubrificante usado;
- ✓ Detectar e quantificar a capacidade fitoacumuladora para metais em fase ainda inicial do crescimento vegetal;
- ✓ Verificar a viabilidade técnica de utilizar fitorremediação para descontaminar áreas atingidas por óleos lubrificantes usados (especificamente no tocante aos metais presentes nesse tipo de óleo);
- ✓ Comparar resultados de fitoacumulação de metais em estágio inicial de produção de biomassa com resultados da literatura;
- ✓ Contribuir para o banco de dados sobre espécies fitorremediadoras em construção desde 2004 pelo grupo de pesquisa BioProcess da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Óleos lubrificantes

Os óleos lubrificantes são formulações utilizadas para lubrificar e aumentar a vida útil e o desempenho das máquinas. Os óleos lubrificantes podem ser de origem animal ou vegetal (óleos graxos), derivados de petróleo (óleos minerais) ou produzidos em laboratório (óleos sintéticos), podendo ainda ser constituídos pela mistura de dois ou mais tipos (óleos compostos). As principais características dos óleos lubrificantes são a viscosidade, o índice de viscosidade (IV) e a densidade. A viscosidade mede a dificuldade com que o óleo escoar; quanto mais viscoso for um lubrificante “mais grosso”, mais difícil de escoar, portanto será maior a sua capacidade de manter-se entre duas peças móveis fazendo a lubrificação das mesmas. A viscosidade dos lubrificantes não é constante, ela varia com a temperatura. Quando esta aumenta a viscosidade diminui e o óleo escoar com mais facilidade. O Índice de Viscosidade mede a variação da viscosidade com a temperatura. Densidade indica o peso de uma determinada quantidade de óleo a uma certa temperatura e é importante para indicar se houve contaminação ou deterioração de um lubrificante. Para conferir-lhes certas propriedades especiais ou melhorar alguma já existente, porém em grau insuficiente, especialmente quando o lubrificante é submetido a condições severas de trabalho, são adicionados produtos químicos aos óleos lubrificantes, que são chamados aditivos. Os principais tipos de aditivos são: anti-oxidantes, anti-corrosivos, anti-ferrugem, anti-espumantes, detergente-dispersante, melhoradores do Índice de Viscosidade, agentes de extrema pressão, entre outros. (SITE, 2007b).

#### 2.1.1 Aplicações

Os óleos lubrificantes estão presentes em uma grande variedade de setores de nossa sociedade, tanto no uso industrial como doméstico, variando das aplicações automotivas (a principal), máquinas em geral e nos diversos meios de transporte, como ferroviário, marítimo e aéreo.

No ano de 2008 foram produzidos no Brasil quase 750 mil m<sup>3</sup> de óleos lubrificantes usados, segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, sendo mais de 60% empregados na aplicação automotiva. Entre 15 a 20% deste montante é rerrefinado por 8 empresas existentes no sudeste.

### 2.1.2 Composição

Os óleos minerais são quimicamente constituídos por hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos, podendo conter quantidades menores de hidrocarbonetos aromáticos e, raramente, traços de hidrocarbonetos olefínicos. De acordo com o tipo de hidrocarbonetos que prevalece na sua composição são denominados como: óleo lubrificante básico naftênico ou óleo lubrificante básico parafínico. Sua principal característica é a viscosidade que deve variar o mínimo possível em altas temperaturas.

#### **Composição dos Óleos Usados**

Os óleos usados contêm produtos resultantes da degradação parcial dos óleos em uso, tais como compostos oxigenados (ácidos orgânicos e cetonas), compostos aromáticos polinucleares de viscosidade elevada, resinas e lacas. Além dos produtos de degradação do básico, estão presentes no óleo usado os aditivos que foram adicionados ao básico, no processo de formulação de lubrificantes e ainda não foram consumidos, metais de desgaste dos motores e das máquinas lubrificadas (chumbo, cromo, bário, cádmio, manganês entre outros) e contaminantes diversos, como água, combustível não queimado, poeira e outras impurezas. Pode conter ainda produtos químicos, que, por vezes, são inescrupulosamente adicionados ao óleo.

Os óleos usados são constituídos de moléculas inalteradas do óleo básico, produtos de degradação do óleo básico; contaminantes inorgânicos; água originária da câmara de combustão (motores), ou de contaminação acidental; hidrocarbonetos leves (combustível não queimado); partículas carbonáceas formadas devido ao coqueamento dos combustíveis e do próprio lubrificante e ainda outros contaminantes diversos.

A origem dos óleos lubrificantes usados é bastante diversificada e suas características podem apresentar grandes variações, e nesse ponto é interessante que se faça uma distinção entre os óleos usados de aplicações industriais e os de uso automotivo e as respectivas formas possíveis de reciclagem.



### **Óleos usados Industriais**

Os óleos industriais possuem, em geral, um baixo nível de aditivação. Nas aplicações de maior consumo, como em turbinas, sistemas hidráulicos e engrenagens, os períodos de troca são definidos por limites de degradação ou contaminação bem mais baixos do que no uso automotivo. Por outro lado, a maior variedade de contaminantes possíveis nos óleos usados industriais dificulta a coleta para a finalidade de rerrefino em mistura com óleos automotivos.

Uma parte dos óleos utilizados em muitas aplicações industriais são emulsões (óleos solúveis), nas quais existem gotículas de óleo finamente dispersas na fase aquosa. Através do uso de emulsificantes, obtêm-se emulsões estáveis usadas industrialmente em uma série de aplicações, como usinagem.

As emulsões à base de óleo mineral em uso devem ser trocadas após determinados períodos, devido a uma crescente degradação microbiana e contaminação com produtos estranhos.

### **Óleos usados Automotivos**

Nas aplicações automotivas, tanto os níveis de aditivação quanto os níveis de contaminantes e de degradação do óleo básico são bem mais elevados do que nas aplicações industriais.

A maior parte do óleo usado coletado para rerrefino é proveniente do uso automotivo. Dentro desse uso estão os óleos usados de motores à gasolina e gasool (carros de passeio) e motores diesel (principalmente frotas). As fontes geradoras (postos de combustíveis, super trocas, transportadoras entre outras) são numerosas e dispersas, o que, aliado ao fator das longas distâncias, acarreta grandes dificuldades para a coleta dos óleos lubrificantes usados. Alguns fatores contribuem para que a carga do processo de rerrefino e, mais especificamente, a carga da etapa de acabamento, sejam uniformes:

- ✓ A carga do rerrefino sofre, normalmente, uma homogeneização prévia ao processamento, para evitar oscilações de rendimentos e condições de processo;
- ✓ As etapas de destilação e/ou desasfaltamento restringem o conteúdo de frações leves e de componentes de alto peso molecular, inclusive produtos de oxidação, restringindo a faixa de destilação e, indiretamente, a composição da carga da etapa de acabamento (SITE, 2007a e REVISTA MEIO AMBIENTE INDUSTRIAL, 2007).

### 2.1.3 Classificação

Conforme estabelecido pela Portaria da ANP (Agência Nacional de Petróleo) nº 125/99, no Art. 2º, ficam estabelecidas as seguintes definições:

- ✓ Óleo lubrificante básico: principal constituinte do óleo lubrificante acabado, podendo ser de origem mineral (derivado do petróleo), ou sintético (derivado de vegetal ou de síntese química);
- ✓ Óleo lubrificante acabado: produto formulado a partir de óleo lubrificante básico, podendo conter aditivos;
- ✓ Óleo lubrificante usado ou contaminado: óleo lubrificante acabado que, em função do seu uso normal ou por motivo de contaminação, tenha se tornado inadequado à sua finalidade original;
- ✓ Rerrefino: processo industrial para remoção de contaminantes, de produtos de degradação e de aditivos do óleo lubrificante usado ou contaminado, conferindo ao produto final as mesmas características de óleo lubrificante básico (ANP, portarias 125, 126, 127, 128, 130 e 162, 1999).

Para facilitar a escolha do lubrificante correto para veículos automotivos, várias são as classificações, sendo as principais SAE e API.

Classificação SAE: estabelecida pela Sociedade dos Engenheiros Automotivos dos Estados Unidos, classifica os óleos lubrificantes pela sua viscosidade, que é indicada por um número. Quanto maior este número, mais viscoso é o lubrificante e são divididos em três categorias:

- ✓ Óleos de Verão: SAE 20, 30, 40, 50, 60
- ✓ Óleos de Inverno: SAE 0W, 5W, 10W, 15W, 20W, 25W
- ✓ Óleos multiviscosos (inverno e verão): SAE 20W-40, 20W-50, 15W-50

A letra "W" vem do inglês "winter" que significa inverno.

Classificação API: desenvolvida pelo Instituto Americano do Petróleo, também dos Estados Unidos, baseia-se em níveis de desempenho dos óleos lubrificantes, isto é, no tipo de serviço a que a máquina estará sujeita. São classificados por duas letras, a primeira indica o tipo de combustível do motor e a segunda o tipo de serviço.

Os óleos lubrificantes para motores a gasolina, álcool e GNV (Gás Natural Veicular) de 4 tempos, atualmente no mercado. O óleo SJ é superior ao SH, isto é, o SJ passa em todos os testes que o óleo SH passa, e em outros que o SH não passa. O Óleo SH por sua vez é

superior ao SG, e assim sucessivamente. Quanto maior a letra do alfabeto, mais aditivos o produto contém. Os óleos lubrificantes para motores a gasolina de 2 tempos, como os usados em moto-serras, abrangem 3 níveis de desempenho: API TA, TB e TC.

A classificação API, para motores a diesel, é mais complexa que para motores a gasolina, álcool e GNV, pois devido às evoluções que sofrem, foram acrescentados números, para indicar o tipo de motor (2 ou 4 tempos) a que se destina o lubrificante.

#### 2.1.4 Fabrico

O óleo lubrificante é obtido através de processos de refinação e são formados basicamente por hidrocarbonetos de petróleo cru, que representam 85% de sua formulação. Sua estrutura é constituída essencialmente de parafinas, naftênicos (ciclo parafinas) e hidrocarbonetos aromáticos (HAUS *et al.*, 2004 e IBP, 2005).

##### **Refino (produção) de óleo lubrificante**

O óleo lubrificante acabado é obtido a partir da mistura de óleo básico com aditivos (pacote de aditivos), na seguinte proporção:

- ✓ Óleos básicos: 77 a 94%
- ✓ Pacote de aditivos: 6 a 14%
- ✓ Melhoradores de Índice de Viscosidade: 2 a 9%.

Existem diversos aditivos, entretanto o desempenho adquirido vem da soma das compatibilidades entre esses aditivos. Em óleos automotivos, estima-se de 6 a 14% de aditivação (SBRT, 2007).

##### **Tipos de aditivos existentes:**

- ✓ Detergentes/dispersantes: impedem a formação de depósitos de produtos de combustão e oxidação, mantendo-os em suspensão, sendo retirados pelos filtros ou quando da troca de óleo.
- ✓ Antioxidantes: retardam a oxidação dos óleos, que tendem a oxidar-se quando em contato com o ar ou em temperaturas elevadas, formando ácidos e borras e aumentando sua viscosidade.
- ✓ Anticorrosivos: formam-se ácidos durante a oxidação, provocando a corrosão de superfícies metálicas, neutralizando os ácidos.

- ✓ Antiespumantes: óleos agitados e contaminados tendem a formar espuma, e entrar no sistema de lubrificação.
- ✓ Rebaixadores de ponto de Fluidez: reduzem a tendência ao congelamento, mantendo sua fluidez sob baixas temperaturas.
- ✓ Melhoradores de índice de Viscosidade (MIV): reduzem a tendência dos óleos de variarem a sua viscosidade com a variação de temperatura.

#### **Principais Características Físico-Químicas dos Lubrificantes:**

- ✓ Ponto de Fluidez: é a menor temperatura em que o óleo flui livremente, sob condições pré-estabelecidas de ensaio.
- ✓ Ponto de Fulgor: é a menor temperatura na qual um óleo desprende vapores que, em presença de ar, provocam lampejo ao aproximar-se de uma pequena chama. Esse ensaio permite estabelecer a temperatura máxima de utilização, evitando riscos de incêndio.
- ✓ Cor: ensaio comparativo com padrões numerados.
- ✓ Densidade: é a relação entre o peso do volume de óleo medido a uma determinada temperatura e o peso de igual volume da água destilada.

A maior parte dos produtos líquidos de petróleo são manipulados e vendidos na base de volume, porém, em alguns casos é necessário conhecer o peso do produto.

#### 2.1.5 Rerrefino

A regulamentação da atividade de rerrefino de lubrificantes data de 1963, através de uma portaria do antigo Conselho Nacional de Petróleo, posteriormente transformado no Departamento Nacional de Combustíveis. Tendo a motivação econômica como principal mola propulsora, em virtude das crises internacionais de petróleo, o rerrefino cresceu rapidamente no Brasil. Em 1970, respondia por 40 milhões de litros por ano, atingindo 18 anos depois 220 milhões de litros ao ano. O número de empresas que se dedicavam à recuperação do óleo lubrificante ultrapassava 30, espalhadas por todo o país.

Dados do Sindicato Nacional da Indústria do Rerrefino de Óleos Minerais (SINDIRREFINO, 2007) indicam que o Brasil consome por ano 900 milhões de litros de óleo lubrificante, sendo 60% de óleos automotivos e 40% industriais. Durante o uso, parte do lubrificante é queimada ou incorporada ao produto final (como o óleo utilizado na formulação de graxa ou borracha, por exemplo), restando como óleo usado 250 a 300 milhões de

litros/ano. Se todo esse volume seguisse para o rerrefino, a situação estaria sob controle, mas não é isso que ocorre na prática: apenas em torno de 100 milhões de litros/ano têm esse destino. O restante é descartado no solo ou na água ou queimado, quase sempre de forma inadequada. As práticas, além de desperdiçarem uma importante fonte de recursos, dado o alto grau de reaproveitamento que o produto possui, têm grande impacto ambiental: apenas um litro de óleo é capaz de esgotar o oxigênio de 1 milhão de litros de água, formando sobre a superfície uma fina camada que bloqueia a passagem de luz e ar, eliminando qualquer espécie viva do ambiente. Um dispositivo legal contribuiu para que a atividade fosse economicamente viável: até 1988 o óleo básico rerrefino era isento do imposto único sobre combustíveis. Além da vantagem da isenção, a taxa cobrada sobre a venda dos outros derivados era usada para subsidiar os custos de coleta do óleo usado, o que permitiu aos captadores montar uma estrutura que atingia todo o território nacional. A Constituição de 1988 mudou isso, eliminando a isenção. A medida foi determinante para o aumento dos custos da atividade de rerrefino, o que fez com que boa parte das empresas encerrassem as operações.

O Sindirrefino contabiliza hoje apenas oito companhias recuperadoras de óleo que atuam exclusivamente nas regiões Sul e Sudeste, notadamente onde se registram os maiores níveis de consumo do produto. As regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste foram abandonadas, sem que nenhum tipo de reciclagem seja registrado nessas áreas do país. Nelas prevalecem o descarte indiscriminado e a queima irregular. A situação fez despencar o volume de óleo rerrefino produzido no Brasil, que caiu dos 220 milhões de litros/ano registrado em 1988 para os atuais 100 milhões de litros.

### **Rerrefino de Óleos Usados**

Um processo de rerrefino deve compreender etapas com as seguintes finalidades:

- ✓ Remoção de água e contaminantes leves;
- ✓ Remoção de aditivos poliméricos, produtos de degradação termo-oxidativa do óleo de alto peso molecular e elementos metálicos oriundos do desgaste das máquinas lubrificadas (desasfaltamento);
- ✓ Fracionamento do óleo desasfaltado nos cortes requeridos pelo mercado;
- ✓ Acabamento, visando a retirada dos compostos que conferem cor, odor e instabilidade aos produtos, principalmente produtos de oxidação, distribuídos em toda a faixa de destilação do óleo básico.

A água removida do processo deve passar por tratamento complexo, em função de contaminação com fenol e hidrocarbonetos leves.

Os produtos pesados da destilação e desasfaltamento têm aplicação potencial na formulação de asfaltos.

As propriedades do óleo destilado, ainda carentes de ajuste, são a estabilidade de cor, odor e índice de acidez do óleo, principalmente.

Além da remoção de metais e produtos de oxidação, a etapa de desasfaltamento aumenta a uniformidade da carga da etapa de acabamento, em termos de conteúdo de metais e nível de oxidação.

### **Processos de Rerrefino**

Um processo de rerrefino deve ter, imprescindivelmente, baixo custo, flexibilidade para se adaptar às variações de características das cargas e não causar problemas ambientais.

O processo clássico de rerrefino consiste na desidratação e na remoção de leves por destilação atmosférica, tratamento do óleo desidratado com ácido sulfúrico e neutralização com absorventes.

A tendência atual vai em direção aos processos de desasfaltamento através de evaporadores de película ou T.D.A. (torre ciclônica de destilação). O subproduto de fundo da destilação geralmente é empregado como componente de asfaltos. No tocante à etapa de acabamento, as unidades de hidroacabamento são as selecionadas no caso de maiores escalas. Para unidades menores, o acabamento por absorção é mais econômico. Na Europa, os principais processos envolvem o desasfaltamento térmico ou a propano e o acabamento por absorção, enquanto nos Estados Unidos, em função da maior escala das plantas existentes, são usados processos de desasfaltamento seguidos de hidroacabamento.

Os óleos usados são aqueles lubrificantes líquidos que foram usados em algum processo, como automotivos, motores e máquinas, e que oxidaram-se, alteraram-se e passaram a conter substâncias estranhas originárias do próprio óleo ou provenientes de contaminações.

O processo de rerrefino compreende as seguintes etapas:

#### **Desidratação**

Após ser descarregado em uma caixa receptadora, o óleo usado passa por um peneiramento e por uma filtração para a retenção de partículas grosseiras. A desidratação é iniciada com um pré-aquecimento do óleo até 80°C antes de ser enviado aos desidratadores. Em uma operação em batelada, o óleo é desidratado a 180°C em desidratadores com trocador externo em circulação forçada. A água e os solventes evaporados são condensados e separados em um separador de fases. Os solventes são aproveitados como combustível para os fornos e a água é enviada para tratamento na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE).

### **Destilação Flash**

Uma vez desidratado, o óleo é bombeado para um forno onde é aquecido até uma temperatura de 280°C. A partir daí, o óleo entra no sistema de vasos de flasheamento sob alto vácuo (28 mbar). Aqui são separadas as frações leves do óleo usado: óleo neutro leve, óleo *spindle* e óleo diesel. O óleo neutro leve entra na formulação de óleo com média viscosidade. O óleo *spindle* é usado em formulações diversas. O óleo diesel é empregado como combustível. Essas frações precisam de um acabamento antes do seu uso.

### **Desasfaltamento**

O óleo destilado é bombeado para outro forno, onde é aquecido a uma temperatura de 380°C, e enviado para os evaporadores de película. Nessa etapa, é separada a fração asfáltica do óleo sob alto vácuo (1 mbar). A fração asfáltica é composta pela maior parte degradada do óleo lubrificante usado. Na sua composição encontram-se principalmente polímeros, metais, resinas, aditivos e compostos de carbono. Essa fração é empregada na fabricação de mantas e produtos asfálticos em geral.

### **Tratamento Químico - Borra Ácida**

O óleo proveniente do desasfaltamento ainda possui alguns componentes oxidados. Para extraí-los, adiciona-se pequena quantidade de ácido sulfúrico, que promove a aglomeração dos contaminantes que decantam, gerando a borra ácida, um resíduo poluente, se lançado ao ambiente.

A borra ácida é lavada com água, neutralizada e desidratada, transformando-se em combustível pesado de alto poder calorífico. A água ácida gerada na lavagem dessa borra é neutralizada com lama de cal e cal virgem, transformando-se em gesso para corretivo de solo. Já a água neutralizada é enviada para tratamento (ETE).

Em relação aos resíduos produzidos no processo de rerrefino, o ácido sulfúrico da borra ácida é recuperado, formando sulfato de magnésio, e a borra lavada entra na composição com asfalto para oxidação e produção de asfalto oxidado para impermeabilização e outros subprodutos. A torta do filtro é incorporada de 5 a 10% na composição do barro para a fabricação de tijolos.

### **Clarificação e Neutralização**

Após a sulfonação, o óleo é bombeado para os reatores de clarificação, onde é adicionada argila descorante (absorvente natural). A mistura óleo/argila é aquecida para promover a absorção de compostos indesejáveis. No final, é adicionada a cal para corrigir a acidez do óleo.

### **Filtração**

A mistura óleo/argila/cal passa por filtros prensa para separar a fração sólida. A argila com cal impregnada com óleo é empregada em indústrias cerâmicas e cimenteiras. O óleo ainda passa por filtros de malha mais fina para eliminar os particulados remanescentes. No final, é obtido o óleo básico mineral rerrefinado com as mesmas características de óleo básico virgem.

Após essas etapas, o óleo é armazenado em tanques. Para atender às especificações de viscosidade, cor, ponto de fulgor entre outras, cada lote é analisado e corrigido pelo laboratório.

#### 2.1.6 Impactos no meio ambiente

A Investigação do Passivo Ambiental, em postos de combustíveis, é uma ferramenta muito importante que irá definir o projeto que deverá ser implantado no local, bem como a necessidade ou não da implantação de medidas corretivas de remediação ambiental do solo e águas subterrâneas contaminadas.

A investigação do Passivo Ambiental é realizada através de diversas perfurações no solo do posto com instalação de poços de monitoramento e coleta de amostras de solo e água, bem como análises de BTEX, HPA's, além de COV's (Compostos Orgânicos Voláteis) e HTP's (Hidrocarbonetos Totais de Petróleo).

##### **Compostos Químicos de Interesse: BTEX e HPA**

Os compostos químicos de interesse são aqueles associados aos produtos relacionados ao processo operacional e produtivo do posto de serviço, que potencialmente possam ocorrer como contaminantes nos meios de interesse. Compostos químicos de interesse podem estar também associados à atenuação natural, como produto do decaimento de alguns contaminantes no meio físico.

Comumente são utilizados como compostos de interesse para projetos de caracterização ambiental detalhada os seguintes grupos funcionais:

##### **BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos)**

A contaminação de águas subterrâneas por combustível derivado de petróleo tem sido objeto de crescente pesquisa no Brasil. Os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), presentes nesses combustíveis, são extremamente tóxicos à saúde humana e podem inviabilizar a exploração de aquíferos por eles contaminados.



A água subterrânea tem se tornado uma fonte alternativa de abastecimento de água para o consumo humano. Isso é devido tanto à escassez quanto à poluição das águas superficiais, tornando os custos de tratamento, em níveis de potabilidade, cada vez mais elevados. Em geral, as águas subterrâneas são potáveis e dispensam tratamento prévio, pois os processos de filtração e depuração do subsolo promovem a purificação da água durante a sua percolação no meio, tornando-se uma fonte potencial de água de boa qualidade e baixo custo, podendo sua exploração ser realizada em áreas rurais e urbanas.

A qualidade das águas subterrâneas deve ser preservada, daí a crescente preocupação com a sua contaminação. Entre as principais fontes de contaminação do solo e das águas subterrâneas pode-se citar os vazamentos em dutos e tanques de armazenamentos subterrâneos de combustível, atividades de mineração e uso de defensivos agrícolas. Outras importantes fontes de contaminação são os esgotos que, nas cidades e nas regiões agrícolas, são lançados no solo diariamente em grande quantidade, poluindo rios, lagos e lençol freático.

Devido ao número alarmante de vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneos (TAS), a contaminação de aquíferos a partir de derramamentos de combustível desses tanques tem sido um assunto de grande interesse nas últimas décadas. Para se ter uma idéia da dimensão do problema, a Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA) estima que 30% dos TAS nos Estados Unidos estão com problemas de vazamento. Esse aumento repentino no número de vazamento nos tanques de gasolina está relacionado ao final da vida útil dos tanques, que é de aproximadamente 25 anos. Como na década de 70 houve um grande aumento do número de postos no país, supõe-se que a vida útil dos tanques de armazenamento esteja próxima do final, aumentando a ocorrência de vazamentos. As preocupações relacionadas ao potencial de contaminação de águas subterrâneas, por derramamento de combustível, vêm crescendo em diversas cidades brasileiras. São Paulo e Curitiba possuem legislações sobre o tema e em Joinville a Prefeitura realizou um estudo com 65 postos da cidade, em que foi constatado que somente um deles não possuía qualquer tipo de vazamento (SITE, 2007c).

É importante ressaltar que o monitoramento periódico da qualidade da água e do solo de poço, realizado pelo responsável pelo posto, deve ser acompanhado pelo órgão público competente sobre o assunto para respaldar e proteger a população local, além de fiscalizar e avaliar os trabalhos que estão sendo realizados.

#### **HPA's (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos)**

O óleo Lubrificante, conforme resolução CONAMA Nº 9 é um produto formulado a partir de óleos lubrificantes básicos e aditivos, sendo o óleo lubrificante básico o principal

constituente do óleo lubrificante. De acordo com sua origem, pode ser mineral (derivado de petróleo), ou sintético (derivado de vegetal ou de síntese química).

Uma das principais diferenças de um óleo novo e um óleo usado, é que confere o seu caráter de resíduo perigoso, a presença de metais traço e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's).

O óleo usado contém normalmente grandes quantidades de Pb (chumbo), Zn (Zinco), Ca (Cálcio), Ba (Bário), e quantidades menores de Fe (Ferro), Na (Sódio), Cu (Cobre), Al (Alumínio), Cr (Cromo), K (Potássio), Ni (Níquel), Sn (Estanho), B (Boro) e Mo (Molibdênio) (SITE, 2007c).

O popular "óleo queimado" é mundialmente considerado como produto nocivo ao meio ambiente e à saúde pública, estando inserido na "Classe I dos Resíduos Perigosos", por apresentar toxicidade, conforme a norma da ABNT, NBR 10004.

É muito importante também realizar o monitoramento periódico da qualidade da água e do solo dos poços de monitoramento existentes nos postos de combustíveis. Isso deve ser feito para a determinação de HPAs para o controle da poluição gerada pelo funcionamento, no empreendimento, de bases de trocas de óleos lubrificantes evitando dessa forma, maiores problemas com a população local e o órgão público competente.

### **Sondagens Ambientais de Solo**

O solo representa um meio de contato direto em situações de exposição e onde freqüentemente onde estão localizadas as fontes de contaminação que irão contaminar secundariamente outros meios (ex. água subterrânea). Logo, o número, distribuição e localização e tipo de amostras de solo podem influenciar significativamente os resultados da Caracterização Ambiental Detalhada.

A heterogeneidade natural do solo é um dos grandes problemas para definição de um plano de amostragem que gere dados representativos. Entretanto, um número adequado de amostras de solo pode ser definido com auxílio do modelo conceitual preliminar da área de estudo.

O objetivo da amostragem do solo é assegurar a obtenção de informações confiáveis a respeito da existência, concentração e distribuição na área investigada, dos compostos químicos de interesse para a Caracterização Ambiental. Dessa forma, os seguintes fatores devem ser considerados para a elaboração do plano de amostragem de solo:

- ✓ Distribuição dos pontos de amostragem;
- ✓ Número de pontos de amostragem;
- ✓ Profundidade de amostragem;

- ✓ Alíquota necessária para análise;
- ✓ Obtenção de amostras pontuais, em funções dos grupos funcionais de interesse;
- ✓ Protocolo de amostragem e preparação de amostras de solo.

As Sondagens Ambientais de Solo devem visar o mapeamento da área impactada, a identificação dos focos potenciais de contaminação, bem como o mapeamento dos limites da contaminação em fase livre e fases residuais. Também devem ser considerados pontos de conformidade entre as fontes potenciais de impacto e os receptores potencialmente expostos.

A amostra de solo a ser enviada para análise química laboratorial deverá ser representativa do ponto com maior concentração de compostos orgânicos voláteis (COVs) no solo ou no caso de valores nulos de leitura de COV, aquela coletada no intervalo mais profundo, junto à franja capilar.

As amostras de solo de cada ponto investigado devem ser armazenadas em frascos de vidro devidamente identificados e posteriormente acondicionados em caixa térmica com gelo, garantindo um ambiente com baixas temperaturas, até o envio ao laboratório.

O procedimento de garantia de procedência e respeito ao tempo de espera das amostras, segundo os parâmetros a serem analisados, deve ser garantido pelo preenchimento adequado do Relatório de Custódia (CETESB, 2007).

O óleo lubrificante usado quando é descartado no meio ambiente provoca impactos ambientais negativos, tais como:

- Contaminação dos corpos de água; e
- Contaminação do solo por “metais pesados”, elementos traço.

Os postos de gasolina descartam para o meio ambiente frascos plásticos de Polietileno de Alta Densidade (PEAD), contaminados com óleo lubrificantes e aditivos, utilizados na manutenção dos veículos automotores.

Como o tempo de biodegradação do PEAD é muito longo (acima de 100 anos), esses frascos reduzem o tempo de vida útil dos lixões e aterros sanitários. A seleção de áreas para a implantação de aterros sanitários é dificultada por exigências das leis ambientais e pela especulação imobiliária.

O óleo residual contido nesses frascos provoca poluição do solo, dificultando também o processo de reciclagem, pois exige uma etapa de descontaminação. Como não existe um processo de descontaminação disponível, os recicladores são desencorajados a reciclarem os citados frascos (GALBIATTI, 2007).

### 2.1.7 Logística de Recolhimento

Através da Portaria da ANP (Agência Nacional de Petróleo) nº 125/99, no Art. 1º, fica regulamentada a atividade de recolhimento, coleta e destinação final do óleo lubrificante usado ou contaminado. E no Art. 2º, ficam estabelecidas as seguintes definições:

Coletor: pessoa jurídica que cuida da atividade que compreende a coleta, transporte, armazenagem e alienação de óleos lubrificantes usados ou contaminados;

Produtor: pessoa jurídica responsável pela produção ou envasilhamento de óleo lubrificante acabado;

Importador: pessoa jurídica que realiza importações de óleo lubrificante acabado;

Recolhimento: é a guarda de óleo usado ou contaminado, levada a efeito por pessoa física ou jurídica até o momento da sua coleta ou descarte em local autorizado pela legislação aplicável (ANP, portarias 125, 126, 127, 128, 130 e 162, 1999).

A Resolução CONAMA nº 362, 27 de junho de 2005, em vigor define como deve ser o armazenamento, recolhimento e destino do óleo lubrificante usado. Agora, todos os estabelecimentos que vendem o produto devem fazer a troca e encaminhar o óleo usado para rerrefino.

É necessário colocar em local visível ao consumidor o teor da nova legislação, conforme o modelo a seguir, com o respectivo selo de reciclagem (Figura 1). O arquivo de documentação de compra e venda de lubrificantes, bem como o certificado de coleta, que comprova que o óleo usado foi entregue a coletores cadastrados, deve ser mantido por cinco anos. O Posto revendedor deve dispor de instalações adequadas e licenciadas para o recolhimento de óleo usado. O produtor, importador e revendedor de óleo lubrificante, bem como o consumidor de óleo lubrificante usado, são responsáveis pelo seu recolhimento e sua destinação (ANP portaria 71, 2000 e resolução 17, 2004) (SINDPETRO, 2007).

O não cumprimento da Resolução CONAMA 362/2005 acarretará aos infratores as sanções previstas na Lei Federal nº 605 de 12 de fevereiro de 1998 e no Decreto Federal nº 3.179, de 22 de dezembro de 1999 (CONAMA, 2005).



Figura 1 - Selo de reciclagem

## 2.2 Técnicas para remediação de solos contaminados

### 2.2.1 Técnicas Físico-Químicas

**Ventilação do Solo (“SVE”):** é uma das técnicas físico-químicas mais utilizadas. Sendo a sua principal área de aplicação, o tratamento de compostos orgânicos voláteis (COVs), compostos orgânicos semi-voláteis (COSVs), compostos inorgânicos, bifenilas policloradas (PCBs) e dioxinas existentes na zona insaturada do solo, em que se aplica uma fonte de vácuo à matriz a tratar, criando um gradiente de pressão que originará o movimento do ar presente nos poços de extração. Da aplicação desse processo resulta uma corrente gasosa que precisa ser tratada antes de ser lançada para a atmosfera. Essa técnica poderá apresentar algumas semelhanças com a bio-ventilação. Contudo, enquanto essa última promove a remoção por biodegradação e a volatilização é minimizada (usando correntes na extração inferiores às da ventilação), o que ocorre na ventilação é exatamente o inverso. Essa técnica tem-se mostrado efetiva na redução da concentração de COVs e COSVs (CASTELO-GRANDE *et al.*, 2004).

**Lavagem de Solo (“Soil Flushing”):** é uma técnica que pode ser aplicada *in-situ*, e que consiste na extração de contaminantes do solo por dissolução, suspensão em soluções aquosas ou através de reação química com o líquido que passa através das camadas de solo contaminadas. O fluido é aplicado por meio de furos de injeção, galerias para promover a infiltração ou pulverizadores colocados na superfície. Sendo os contaminantes arrastados pela água, a qual é posteriormente bombeada até a superfície, recorrendo-se a poços de extração, e submetida a tratamento (CASTELO-GRANDE *et al.*, 2004). A lavagem do solo pode também ser realizada *ex-situ*. Nesse caso as seguintes etapas são realizadas: escavação, fragmentação,

separação granulométrica, lavagem das diferentes frações e decisão sobre o destino a dar aos resíduos finais. Essa técnica permite a remoção de compostos orgânicos, inorgânicos, metais e substâncias radioativas, podendo a sua eficiência ser aumentada pelo uso de aditivos ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  ou  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ). A lama resultante desse processo pode ser disposta em um aterro ou, dependendo do contaminante, ser submetida a um tratamento específico, como por exemplo: extração por solventes, solidificação ou vitrificação. Essa técnica é muitas vezes considerada como um pré-tratamento para redução da quantidade de material (solo contaminado) a ser processada por outras tecnologias de descontaminação.

**Decloração:** também designada por des-halogenação, é uma técnica química que tem por base, tal como o nome indica, a perda de átomos de halogênio (por exemplo: átomos de cloro, flúor, bromo e iodo) de moléculas orgânicas halogenadas, convertendo compostos tóxicos em substâncias com menor toxicidade que são por vezes solúveis em água, facilitando assim a sua separação do solo (FIÚZA, 2002). Foram identificados vários agentes que podem ser usados na des-halogenação de compostos como os PCBs, dioxinas e furanos, entre os quais se encontram os hidróxidos de sódio e potássio e o poli(glicol etilênico). Os compostos halogenados podem ser igualmente tratados em um reator aquecido usando bicarbonato de sódio como agente de des-halogenação.

**Extração por Solventes** é um processo em que não ocorre a destruição dos contaminantes, mas apenas a sua separação do solo, podendo, por isso, ser considerada como uma técnica de pré-tratamento, tal como a técnica de lavagem de solo, que usa água como solvente. O sucesso dessa técnica depende da escolha do solvente, a qual deve levar em consideração o tipo de poluente que se pretende extrair (FIÚZA, 2002) e a toxicidade do solvente.

**Solidificação/Estabilização** consiste na mistura de materiais (cimento ou argamassa) com sólidos, semi-sólidos e lamas para imobilização dos contaminantes. A solidificação produz blocos com uma grande estabilidade e integridade física, através da adição de agentes estabilizadores (cinzas e escórias das fornalhas), de modo a limitarem a mobilidade e solubilidade dos constituintes dos resíduos. Existem algumas variantes dessa técnica: solidificação com base de cimento (adição direta do cimento ao solo), solidificação com base de silicato (em que material como cinzas é adicionado ao cimento e aos agentes estabilizadores para serem posteriormente misturados com o solo), e micro encapsulamento (FIÚZA, 2002). Os processos baseados no uso de cimento e silicato têm tido mais sucesso no tratamento de resíduos perigosos que os baseados em termoplásticos e polímeros orgânicos.

No tratamento *in-situ*, os agentes estabilizadores são inseridos no solo através de máquinas injetoras (CASTELO-GRANDE *et al.*, 2004).

### 2.2.2 Técnicas Térmicas

**Dessorção Térmica** é um método bastante usado para remover compostos orgânicos voláteis (COVs) e semi-voláteis (COSVs) de sedimentos contaminados (Fiúza, 2002), que são previamente escavados. O solo é aquecido a temperaturas suficientemente elevadas para proceder à dessorção de compostos orgânicos do solo e à sua respectiva volatilização. Os hidrocarbonetos volatilizados são tratados em uma segunda câmara, que pode ser uma câmara de oxidação catalítica, um condensador, ou uma unidade de adsorção, antes de serem lançados para a atmosfera. Após o tratamento térmico o solo é arrefecido e umidificado para controle da emissão de poeiras e, se necessário, estabilizado, para ser posteriormente colocado em aterros ou reutilizado. Embora esse método não seja dos mais usados na remoção de compostos inorgânicos, pode, contudo, ser aplicado à remoção de metais voláteis com sistemas operando a temperaturas mais elevadas. O tratamento consiste em aquecer a matriz do solo a uma temperatura suficientemente elevada (300-550°C) para provocar a dessorção da água e dos contaminantes do solo e a sua vaporização (CASTELO-GRANDE *et al.*, 2004).

**Incineração** é um dos métodos mais efetivos no tratamento de solos, sedimentos, compostos orgânicos halogenados, compostos orgânicos não halogenados, pesticidas, PCBs e dioxinas/furanos, existindo várias unidades operando em escala industrial. Comercialmente existem dois tipos principais: os recuperativos e os regenerativos, conforme o tipo de recuperação de energia adaptado. Esse processo consiste na combustão dos contaminantes orgânicos a temperatura elevada, na presença de oxigênio suficiente para converter os contaminantes em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e água (H<sub>2</sub>O), promovendo assim a sua destruição. No projeto de incineradores é necessário ter bem presente os três T's: temperatura, turbulência e tempo de residência. A correta combinação desses parâmetros poderá significar um ganho de eficiência até 95%. A temperatura depende do tipo de contaminantes, a turbulência influencia o grau de oxigenação da mistura e o tempo de residência deve permitir a combustão completa (EVERAERT *et al.*, 2002). O processo de incineração produz, contudo, três tipos de resíduos: os sólidos que resultam da incineração, os gases de combustão e, quando há tratamento de gases ácidos, a água do sistema de lavagem. Um dos principais

problemas dessa técnica é que metais como o arsênio, mercúrio e cádmio não são destruídos pela combustão. Assim, os metais mais pesados estarão presentes nas cinzas e os restantes (p.ex., o arsênio e o cádmio) serão volatilizados e liberados nos gases de combustão, dando origem a novos problemas ambientais (CASTELO-GRANDE *et al.*, 2004).

**Vitrificação** é um processo que converte o solo contaminado em um produto em estado vítreo e, portanto, estável. Essa técnica pode ser aplicada *in-situ* ou *ex-situ*. A vitrificação *in-situ* consiste na inserção de eletrodos de grafite no solo a ser tratado, criando uma corrente elétrica de intensidade elevada cujo calor liberado provoca a fusão da matriz do solo. Essa técnica exige um elevado grau de treino e conhecimentos por parte dos técnicos envolvidos. À medida que a zona vitrificada vai crescendo, vai incorporando os contaminantes inorgânicos. Os componentes orgânicos migram até a zona de vitrificação onde são queimados na presença de oxigênio, o que requer a existência de uma área de tratamento para os gases antes que esses sejam liberados para a atmosfera. A vitrificação *ex-situ* baseia-se em tratamento similar, com a diferença de que o solo é escavado e introduzido em um sistema de vitrificação que funciona de modo idêntico ao processo descrito, essa técnica ainda está em fase de desenvolvimento em escala piloto (CASTELO-GRANDE *et al.*, 2004).

### 2.2.3 Técnicas Especiais

**Eletrocinética** é uma técnica *in-situ* que se baseia no movimento dos contaminantes no solo, o qual é induzido por meio de uma descarga elétrica de baixa corrente e alta voltagem, da ordem dos mA/cm<sup>2</sup>, que é criada por dois eletrodos colocados no solo. Esta técnica é bastante efetiva na remoção de metais pesados e compostos orgânicos polares de solos de baixa permeabilidade, lamas ou sedimentos marinhos. Quando a corrente elétrica é aplicada, o primeiro fenômeno que ocorre é a eletrólise da água, tornando a solução junto do ânodo ácida. Essa “frente ácida” do ânodo desloca-se até ao cátodo por migração, levando à dessorção dos contaminantes do solo. Os eletrodos usados devem ser de material inerte, como grafite ou platina. Os contaminantes que chegam ao eletrodo podem ser removidos por precipitação/co-precipitação, por bombeamento próximo do eletrodo ou complexação com íons de troca iônica. A possibilidade de precipitação de espécies, como os metais pesados, próxima do catodo, tem sido um dos principais impedimentos à utilização desse processo.



Contudo, estudos recentes têm melhorado este processo, tentando ultrapassar o problema da precipitação de espécies junto ao cátodo.

**Técnica do plasma** é uma técnica que tem sido explorada em vários sectores, entre os quais a descontaminação de solos. Essa tecnologia tem-se revelado mais eficiente sob o ponto de vista energético que as tecnologias térmicas mais convencionais. Na técnica de plasma, um gás é aquecido a temperaturas extremas (da ordem dos 10.000°C) para criar o plasma. Quando o solo contaminado é colocado próximo do plasma, dá-se o seu aquecimento até temperaturas muito elevadas, havendo nessas condições ausência de moléculas de oxigênio. Nessas condições, os compostos orgânicos são degradados e os compostos inorgânicos (p.ex., metais e radicais reativos) sofrem um processo de vitrificação. Produtos da combustão incompleta, como dioxinas e furanos, podem surgir nessa etapa, levando à necessidade de um segundo tratamento. Essa tecnologia é usada para tratar misturas de resíduos, lamas e sólidos, não sendo recomendada quando os contaminantes são sais, pois estes não ficam imobilizados no estado vítreo (CASTELO-GRANDE *et al.*, 2004).

### 2.3 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. 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. Os métodos químicos e físicos tradicionais de tratamento do solo e da água, como extração com solvente, oxidoredução e incineração são bastante dispendiosos e oferecem riscos de contaminação secundária, pois o material contaminado tem que ser transportado ao local de tratamento. Por essas razões, em anos recentes, passou-se a dar preferência a métodos *in situ*, os quais são mais econômicos e perturbam menos o ambiente (PLETSCH *et al.*, 1999).

A fitorremediação, como qualquer outra tecnologia, apresenta várias vantagens e desvantagens (Quadro 1) que devem ser levadas em conta quando for aplicada (CUNNINGHAM *et al.*, 1996). Se o baixo custo é uma vantagem, o tempo para que se observem os resultados 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 resultaram consequências indesejáveis. Apesar dos problemas ainda não resolvidos, o mercado para a exploração dessa tecnologia é promissor.

A fitorremediação baseia-se na utilização de espécies vegetais para extrair, conter, imobilizar ou degradar contaminantes da água e do solo (MCCUTCHEON & SCHONOR, 2003).

É uma tecnologia que vem despertando cada vez maior atenção. As vantagens da fitorremediação (Quadro 1) incluem seu custo relativamente baixo, benefícios estéticos e natureza não-invasiva (BAIRD, 2002). A fitorremediação é influenciada pela estrutura do solo, textura e teor de matéria orgânica, disponibilidade de água e de oxigênio, temperatura, concentração de nutrientes, radiação solar e pelos processos de degradação (volatilização, evapotranspiração, fotomodificação, hidrólise, lixiviação e biotransformação do contaminante).

Quadro 1 – Algumas vantagens e desvantagens da fitorremediação

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> <li>• O investimento em capital e o custo de operação é baixo;</li> <li>• É aplicável <i>in situ</i>; o solo pode ser reutilizado;</li> <li>• Aplica-se a uma grande variedade de poluentes, incluindo alguns recalcitrantes;</li> <li>• Aplica-se a áreas extensas, onde outras tecnologias são proibitivas;</li> <li>• Em alguns casos, representa uma solução permanente, pois os poluentes orgânicos podem ser mineralizados.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Os resultados são mais vagarosos do que aqueles observados com outras tecnologias;</li> <li>• O crescimento de algumas plantas é dependente da estação, do clima e do solo;</li> <li>• A concentração das substâncias contaminantes pode ser tóxica;</li> <li>• É incapaz de reduzir 100% a concentração do poluente;</li> <li>• Aplica-se apenas à superfície do solo ou a águas e alagadiços rasos.</li> </ul>

Fonte: Pletsch *et al.*, 1999.

### 2.3.1 Potencial econômico da fitorremediação

A estimativa mundial para os gastos anuais com a despoluição ambiental gira em torno de 25 – 30 bilhões de dólares. Esse mercado, já estável nos Estados Unidos (7 – 8 bilhões), tende a crescer no Brasil uma vez que os investimentos para tratamento dos rejeitos humanos,

agrícola e industrial crescem à medida que aumentam as exigências da sociedade e leis mais rígidas são aplicadas. Apesar das pressões, são as tecnologias mais baratas com capacidade de atender uma maior demanda e que apresentam maior capacidade de desenvolvimento e tendem a obter maior sucesso no futuro. Nos últimos 10 anos, surgiram nos EUA e Europa inúmeras companhias que exploram a fitorremediação para fins lucrativos, como a norte americana Phytotech e a alemã BioPlanta, e indústrias multinacionais, como Union Carbide, Monsanto e Rhone-Poulanc, que empregam fitorremediação em seus próprios sítios contaminados (AKGERMAN *et al.*, 1992). Várias universidades desenvolvem projetos ligados a esta área, como a Universidade da Califórnia e a Universidade de Glasgow (AKGERMAN *et al.*, 1992). No Brasil, sabe-se que algumas empresas estatais e privadas, bem como instituições acadêmicas (UNICAMP, por exemplo) pesquisam e exploram métodos de biorremediação através da fitorremediação (FIÚZA, 2002). O sucesso do tratamento empregando plantas aquáticas vai além do baixo custo, há muitas possibilidades de reciclagem da biomassa produzida que pode ser utilizada como fertilizante, ração animal, geração de energia (biogás ou queima direta), fabricação de papel, extração de proteínas para uso em rações, extração de substâncias quimicamente ativas de suas raízes para uso como estimulante de crescimento de plantas, entre outras (AKGERMAN *et al.*, 1992).

### 2.3.2 Principais tipos

Segundo McCutcheon & Schonoor (2003), as plantas podem remediar poluentes por meio de mecanismos básicos (Quadro 2):

Quadro 2 – Estratégias em fitorremediação

Tipo	Destino dos contaminantes
Fitoextração	Absorção do solo e armazenamento nas raízes ou em outros tecidos, sem modificação; o descarte do material contaminado é facilitado;
Fitotransformação	Absorção e bioconversão do contaminante em formas menos tóxicas nas raízes ou em outros tecidos vegetais (catabolismo ou anabolismo);
Fitovolatilização	Absorção e conversão do contaminante numa forma volátil, a qual é liberada na atmosfera;
Fitoestimulação ou rizodegradação	Estimulação da biodegradação microbiana através dos exudatos das raízes;
Rizofiltração	Absorção e concentração do contaminante nos tecidos vegetais e descarte eventual do material vegetal, apropriado para meios aquosos;
Fitoestabilização	Imobilização, lignificação ou humificação do contaminante no solo.

Fonte: Pletsch *et al.*, 1999.

Dessa forma, a fitorremediação pode ser classificada, dependendo da técnica a ser empregada, da natureza química ou da propriedade do poluente. Assim, a fitorremediação pode ser compreendida em:

**Fitoextração:** envolve a absorção dos contaminantes pelas raízes, os quais são nelas armazenados ou são transportados e acumulados nas partes aéreas (Figura 2a/b). É aplicada principalmente para metais, podendo ser usada também para outros compostos inorgânicos (Se) e compostos orgânicos (CASTELO-GRANDE & BARBOSA, 2003). Essa técnica utiliza plantas chamadas hiper acumuladoras, 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 (Castelo-Grande & Barbosa, 2003).

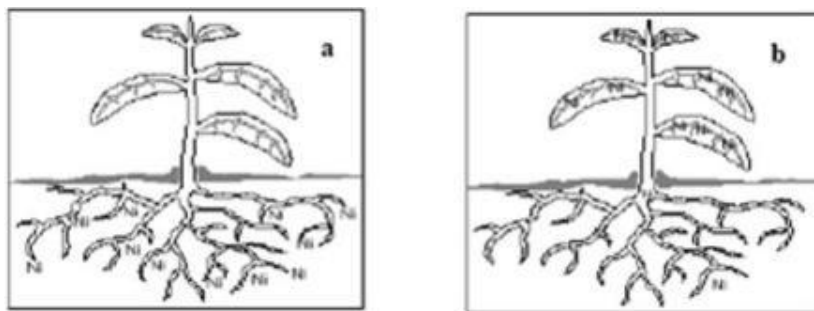


Figura 2 - Esquema dos mecanismos de Plantas Hiperacumuladoras: (a) contaminantes no solo; (b) contaminantes adsorvidos pela planta (DINARDI, 2007)

**Fitoestabilização:** os contaminantes orgânicos ou inorgânicos são incorporados à lignina da parede vegetal ou ao húmus do solo, precipitando os metais sob formas insolúveis, sendo posteriormente aprisionados na matriz. Objetiva evitar a mobilização do contaminante e limitar sua difusão no solo, através de uma cobertura vegetal (CASTELO-GRANDE & BARBOSA, 2003). Exemplos de plantas cultivadas com esse fim são as espécies de *Haumaniastrum*, *Eragrostis*, *Ascolepis*, *Gladiolus* e *Alyssum*.

**Fitoestimulação ou Rizodegradação:** as raízes em crescimento (extremidades e ramificações laterais) promovem a proliferação de microrganismos degradativos na rizosfera, que usam os metabólitos exsudados da planta como fonte de carbono e energia. Além disso, as plantas podem secretar enzimas biodegradativas (GRAFF, 1989). A aplicação da fitoestimulação limita-se aos contaminantes orgânicos. A comunidade microbiana na rizosfera é heterogênea devido à distribuição espacial variável dos nutrientes nessa zona, porém os *Pseudomonas* são os organismos predominantes associados às raízes (ANDERSSON *et al.*, 2000). Vários aspectos da estrutura das raízes das plantas podem ser melhorados. Raízes mais profundas

umentam a profundidade a partir da qual o contaminante pode ser retirado do solo por fitoextração. Também o aumento da densidade das raízes no solo torna a extração mais eficiente.

**Fitovolatilização:** alguns íons de elementos dos subgrupos II, V e VI da Tabela Periódica, mais especificamente, mercúrio, selênio e arsênio, são absorvidos pelas raízes, convertidos em formas não tóxicas e depois liberados na atmosfera. Esse mecanismo é empregado também para compostos orgânicos (ANDERSSON *et al.*, 2000).

**Fitodegradação:** os contaminantes orgânicos são degradados ou mineralizados dentro das células vegetais por enzimas específicas (Figura 3). Entre essas enzimas destacam-se as nitro-redutases (degradação de nitroaromáticos), des-halogenases (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 (CASTELO-GRANDE & BARBOSA, 2003).

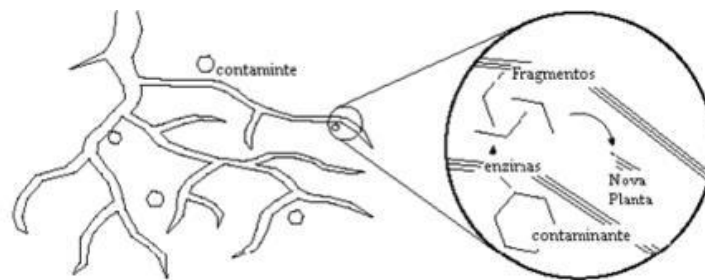


Figura 3 – Esquema da fitodegradação de poluentes (DINARDI, 2007)

**Rizofiltração:** é a técnica que emprega plantas terrestres para absorver, concentrar e/ou precipitar os contaminantes de um meio aquoso, particularmente metais pesados ou elementos radiativos, através do seu sistema radicular. As plantas são mantidas em um reator (sistema hidropônico), através do qual os efluentes passam e são absorvidos pelas raízes, que concentram os contaminantes (ANDERSSON *et al.*, 2001). Plantas com grande biomassa radicular (hiperacumuladores aquáticos) são as mais satisfatórias, como *Helianthus annuus* e *Brassica juncea*, as quais provaram ter potencial para essa tecnologia (AKGERMAN *et al.*, 1992).

**Barreiras hidráulicas:** algumas árvores de grande porte, particularmente aquelas com raízes profundas (Ex: *Populus sp.*), removem grandes quantidades 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.

**Capas vegetativas:** são coberturas vegetais, constituídas de capins 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, evitando que o lixo fique a céu aberto (CANET *et al.*, 2001). As raízes incrementam a aeração do solo, promovendo a biodegradação, evaporação e transpiração.

**Açudes artificiais:** são ecossistemas formados por solos orgânicos, microrganismos, algas e plantas aquáticas vasculares, que trabalham conjuntamente no tratamento dos efluentes, através das ações combinadas de filtração, troca iônica, adsorção e precipitação (KHODADOUST *et al.*, 2000). É o mais antigo método de tratamento dos esgotos municipais e industriais e não é considerado como fitorremediação, pois se baseia nas contribuições de todo sistema.

A fitorremediação pode ser definida como, o uso de vegetação *in situ* para o tratamento de solos contaminados. Como ilustrado na Figura 4, as plantas podem remediar os solos contaminados com metais pesados através dos seguintes mecanismos: fitoextração, fitoestabilização, rizodegradação e fitovolatilização.

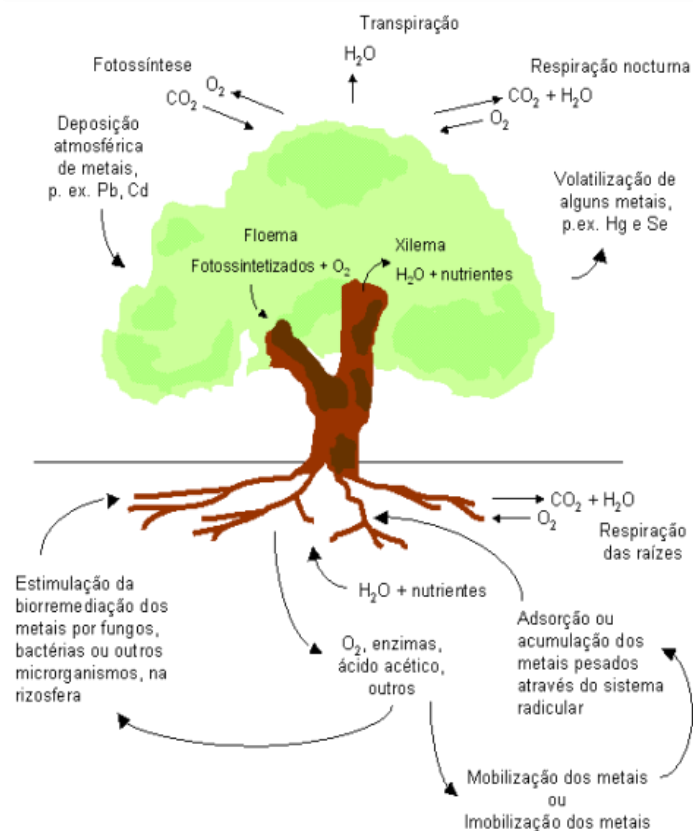


Figura 4 - Mecanismos de fitorremediação de solos contaminados com metais pesados (SCHNOOR, 2002)

### 2.3.3 Aplicações

- ✓ Método de contenção, destruição ou extração de vários tipos de contaminantes em solos e águas contaminadas.
- ✓ Tratamento de chorume.
- ✓ Remoção de compostos inorgânicos e compostos orgânicos, derivados de pesticidas, hidrocarbonetos de petróleo, entre outros.

## **2.4 Outras Técnicas Baseadas em Processos Biológicos**

As técnicas de remediação de solos podem também ser divididas tomando em consideração a ação usada na remediação; sendo então classificadas em: biológicas, físico-químicas, térmicas e técnicas especiais, que, tais como a técnica eletrocinética, não se enquadram nas classes anteriores.

As técnicas biológicas, dentre as quais se enquadra a fitorremediação, baseiam-se no princípio da biorremediação, em que se recorre à utilização de microrganismos para a remoção dos contaminantes do solo e para o tratamento de lamas e águas subterrâneas. Alguns exemplos das técnicas biológicas mais utilizadas são apresentados em seguida.

**Técnica Agrária:** também conhecida como “Land Farming”, é uma técnica aplicada na remediação de solos contaminados com compostos orgânicos, que são eliminados por biodegradação. Essa tecnologia envolve normalmente a dispersão do solo de modo a formar superfícies de pequena espessura onde se promove a estimulação da atividade microbiana através da adição de nutrientes, minerais ou mistura de ambos. Se a profundidade da contaminação for inferior a 90 cm, é possível estimular a atividade biológica sem escavação de solo, sendo por esse motivo uma técnica que pode ser usada *in-situ* ou *ex-situ* (CASTELO-GRANDE *et al.*, 2004).

**Eiras biológicas (“Biopiles”):** são utilizadas com o mesmo propósito da técnica agrária, diferindo no modo de promover o arejamento, que nas eiras biológicas é efetuado por tubos ligados a um compressor que injetam ar na parte inferior da eira, enquanto que nas técnicas agrárias o arejamento é feito por um trator que revolve o solo. A espessura da camada de solo espalhado nas técnicas agrárias é menor que nas eiras. Essas técnicas são utilizadas

para o tratamento de hidrocarbonetos de peso molecular elevado, que não são facilmente volatilizados (CASTELO-GRANDE *et al.*, 2004).

**Bio-ventilação** é uma técnica *in-situ* recente e inovadora, baseada no estímulo da degradação aeróbia de compostos absorvidos na zona insaturada (ou zona de infiltração) através do fornecimento de ar, nutrientes e microrganismos (VALLEJO *et al.*, 2001). A atividade microbiana é incrementada pela incorporação de ar (recorrendo a furos de injeção ou extração) e adição de nutrientes na zona insaturada.

**Atenuação natural:** também denominada por bio-reabilitação, é uma alternativa passiva à reabilitação, que reside em um processo natural de degradação aeróbica e anaeróbica de contaminantes orgânicos, que surgem no solo e nas águas subterrâneas, resultando na redução efetiva da quantidade de contaminantes. Essa é uma das diversas hipóteses de tratamento *in-situ*, mas que nem sempre é permitida, como por exemplo nos E.U.A. a legislação vigente não permite a aplicação dessa técnica. Essa tecnologia é um processo controverso, sendo considerado por muitos como a solução “de nada fazer”. Essa técnica, além de necessitar de um monitoramento constante, possui uma cinética muito lenta, podendo não se atingir os valores pretendidos no tempo estimado para a degradação. Esse monitoramento é uma das grandes desvantagens dessa técnica porque a torna bastante dispendiosa, restringindo a sua aplicação. Essa tecnologia, tal como todas as de remediação de solos, deve ser avaliada quanto ao seu potencial com base nos riscos associados, caracterização do local e potencial para atingir os fins desejados (CASTELO-GRANDE *et al.*, 2004).

**Bio-reabilitação *in-situ*:** é uma técnica baseada na remoção de água do subsolo a montante do local contaminado por bombeamento até à superfície da área contaminada, onde lhe é adicionado oxigênio e nutrientes. Essa corrente é posteriormente reintegrada a jusante do local contaminado. Esse processo cria boas condições de crescimento dos microrganismos, resultando na degradação rápida dos contaminantes.

**Compostagem:** é um processo biológico em que os contaminantes orgânicos são biodegradados e convertidos em subprodutos que são inócuos e estáveis, recorrendo à atividade de microrganismos (sob condições aeróbicas e anaeróbicas). O solo é escavado e misturado com agentes dispersantes e aditivos orgânicos, tais como aparas de madeira ou resíduos vegetais. A eficiência máxima de degradação é obtida, mantendo a mistura em condições constantes de concentração de oxigênio, pH e temperatura. Esse processo pode ser aplicado em solos ou sedimentos com compostos orgânicos que sejam biodegradáveis. Os



custos associados a esse tratamento variam conforme o volume de solo e tipo de contaminantes a serem tratados (CASTELO-GRANDE *et al.*, 2004).

## **2.5 Germinação**

### 2.5.1 Desenvolvimento da semente

Num sentido amplo, a palavra germinação refere-se ao conjunto de processos associados à fase inicial do desenvolvimento de uma estrutura reprodutiva, seja uma semente, esporo ou gema. Porém, de maneira tradicional, este conceito é aplicado ao crescimento do embrião - particularmente do eixo radicular - em sementes maduras de espermatófitas.

Segundo Cardoso (2004), o desenvolvimento da semente é um evento bastante complexo, cujos múltiplos sistemas de regulação e controle ainda são objetos de investigação. Dependendo de fatores, tanto endógenos como externos, ao final do desenvolvimento tem-se uma semente quiescente, ou seja, apta a germinar sob condições favoráveis do meio ambiente, ou uma semente com dormência primária, que necessitará de estímulos ambientais específicos para adquirir a capacidade de germinação.

Considerando que, do ponto de vista fisiológico, a capacidade para germinar é muitas vezes adquirida no início da fase de maturação, demonstrada por intermédio de experimentos com embriões isolados cultivados em meio nutritivo, existem fatores responsáveis pelo controle do desenvolvimento do embrião, impedindo a germinação da semente na planta-mãe. Essa germinação precoce, conhecida como viviparidade, ocorre quando não há restrição da germinação, permitindo o crescimento ininterrupto do embrião com a semente ainda ligada à planta. Por outro lado, quando a ação dos fatores restritivos da germinação perdura após a semente ter atingido sua completa maturidade, teremos uma semente dormente.

### 2.5.2 Processo de Germinação

#### 2.5.2.1 Terminologia e critérios

O produto final da fase de desenvolvimento na planta-mãe será uma semente pronta para ser liberada no meio ambiente, porém em estado de quiescência ou dormência. Semente quiescente é aquela capaz de germinar quando exposta a condições adequadas de água, temperatura e composição de gases, variáveis de acordo com a espécie, condições de maturação entre outras. Já uma semente dormente não germina mesmo num ambiente considerado adequado, necessitando de estímulos ou fatores específicos para que a dormência seja quebrada. A dormência é definida, portanto, como uma condição morfológica e/ou fisiológica de uma semente, restritiva de sua germinação mesmo em presença de condições ambientais favoráveis para que esta ocorra. Por outro lado, a definição de um ambiente "adequado" é arbitrária. Assim, por exemplo, se determinado grupo de sementes for colocado sob uma temperatura abaixo da mínima suficiente para induzir sua germinação, esta não irá ocorrer. Alternativamente, a dormência também pode ser definida como uma característica ou estado da semente que determina as condições exigidas para que ela germine.

A germinação representa "um novo começo" para a semente cujo embrião sofreu uma interrupção em seu crescimento ao final da fase de maturação na planta-mãe (CARDOSO, 2004).

#### 2.5.2.2 Embebição

A embebição das sementes é um processo físico, relacionado basicamente às propriedades coloidais dos seus constituintes e às diferenças de potencial hídrico entre a semente e o meio externo. No início da embebição, o componente matricial da semente é o principal responsável pelo movimento da água, mas, com o aumento da disponibilidade de água livre e do metabolismo na semente, o componente osmótico aumenta sua participação no processo (BEWLEY, 1997).

#### 2.5.2.3 Metabolismo

Durante a embebição ocorre a reativação do metabolismo, por intermédio de substâncias e estruturas preservadas após a fase de dessecação.

O aumento na atividade respiratória pode ser detectado poucos minutos após o início da embebição e, muitas vezes, o consumo de oxigênio assemelha-se à entrada de água, exibindo um padrão trifásico. Esse padrão de consumo de oxigênio apresenta uma fase de aumento rápido, com duração variável dependendo da semente; uma fase estacionária, com aumento lento ou consumo de oxigênio estabilizado (algumas sementes, como a mamona, não apresentam essa fase), e uma terceira fase de novo aumento na taxa respiratória, associado à protrusão radicular. Pode ainda ser observada uma quarta fase, em plântulas mantidas no escuro, caracterizada pela redução na respiração, em consequência da exaustão das reservas cotiledonares (CARDOSO, 2004).

#### 2.5.2.4 Extensão Radicular

As complexas transformações metabólicas iniciadas com a embebição são finalizadas com o crescimento da radícula através das estruturas envoltórias da semente, marcando, em nível fisiológico, o final da germinação propriamente dita e o início do crescimento da plântula (CARDOSO, 2004).

#### 2.5.2.5 Controle Hormonal

Durante a germinação, os hormônios atuam na comunicação entre o eixo embrionário e os tecidos de reserva, intermediando as respostas aos estímulos externos. Um exemplo clássico desse mecanismo é a indução da síntese de  $\alpha$ -amilase no endosperma de cevada por intermédio do ácido giberélico (AG) produzido no embrião.

Através do uso de linhagens mutantes, assim como da aplicação de hormônios ou seus inibidores, aparentemente os principais hormônios envolvidos no controle da germinação são o ácido abscísico (ABA), as giberelinas (AG) e o etileno (CARDOSO, 2004).

### 2.5.3 Fatores que Influenciam a Germinação

A capacidade (germinabilidade) e a velocidade (vigor) de germinação da semente madura são influenciadas por vários fatores que, em condições naturais, atuam quase sempre em conjunto. Para melhor estudá-los, costuma-se separá-los experimentalmente em diferentes categorias, dentre as quais: fatores extrínsecos ou ambientais (luz, temperatura, potencial da água, fatores químicos, gases e fatores bióticos) e intrínsecos ou internos (morfologia, viabilidade e dormência) (CARDOSO, 2004).

#### 2.5.3.1 Fatores Ambientais

Os fatores ambientais agem tanto durante a fase de maturação da semente como após o desligamento (dispersão) desta da planta-mãe, influenciando sua germinação.

##### a) Efeitos na fase de maturação

Durante a fase de desenvolvimento da semente, diversos fatores - dentre eles a luz, a água, a temperatura e o estado nutricional - podem influenciar o chamado "efeito materno" sobre a germinação da semente madura.

A qualidade da luz (relação entre vermelho e vermelho extremo) incidente sobre frutos recém colhidos e sobre sementes submetidas à secagem também pode influenciar a germinação.

A percepção da luz pela semente ocorre através do pigmento fitocromo, uma cromoproteína vegetal que absorve luz vermelha (V), vermelho extremo (VE) e azul. Esse pigmento é encontrado na forma Fv, considerada inativa do ponto de vista fisiológico e cujo pico de absorção de luz situa-se na faixa da luz vermelha (ao redor de 660 nm), e na forma Fve, ativa, com absorção máxima na luz com comprimento de onda vermelho extremo (ao redor de 730 nm). Comprimentos de onda ricos em VE tendem a inibir a germinação, devido à fotoconversão do Fve para a forma Fv, inativa. A luz filtrada pelo dossel (com baixa razão V/VE) reduz o fotoequilíbrio ou estado fotoestacionário do fitocromo (Fve: fitocromo total), inibindo assim a germinação de sementes expostas a essas condições. Do mesmo modo, a ação da cobertura vegetal e dos tecidos que envolvem a semente, durante sua maturação na planta-mãe, pode fazer com que o fotoequilíbrio no embrião seja baixo ao final de seu desenvolvimento. Portanto, uma semente amadurecida num ambiente rico em VE (como sob dossel) pode ter sua germinação inibida e apresentar maior dormência.

A deficiência de água durante o desenvolvimento da semente também pode afetar sua germinação. Em soja, se a planta sofrer estresse hídrico durante a fase de enchimento do grão, a germinabilidade diminui proporcionalmente ao número de dias de estresse. Já em espécies arbóreas de cerrado, sementes dispersas na estação seca podem germinar mais rapidamente do que sementes disseminadas na estação chuvosa, as quais apresentam maior dormência.

Temperaturas mais elevadas durante a fase de desenvolvimento da semente na planta-mãe podem promover um aumento na capacidade de germinação, ou induzir, dependendo da espécie, a dormência.

Quanto à nutrição mineral, em geral a adição de nutrientes minerais (particularmente o nitrogênio) à planta-mãe resulta em uma progênie com menor grau de dormência; todavia, existem relativamente poucos trabalhos tratando desse efeito (CARDOSO, 2004).

b) Efeitos na fase de pós-dispersão

### **Luz**

Considerando a importância da luz no desenvolvimento da planta, esse é o sinal do ambiente controlador do processo germinativo em muitas espécies.

A participação da luz pode ocorrer tanto na indução ou quebra da dormência quanto na germinação propriamente dita. Um exemplo do controle da dormência pela luz é verificado em sementes de algumas plantas daninhas que, uma vez enterradas, permanecem dormentes até receberem um breve estímulo luminoso, tomando-se quiescentes e germinando em condições adequadas de água e temperatura.

De um modo geral, as sementes podem ser divididas em três grupos, dependendo de sua resposta germinativa à luz branca: sementes cuja germinação é indiferente à luz; sementes que apresentam maior germinabilidade e/ou velocidade de germinação em luz do que em escuro, e sementes que germinam melhor em escuro do que em luz, como *Ricinus communis* (mamona). A resposta da semente à luz não é um caractere absoluto, dependendo de inúmeros fatores, tais como condições de maturação, tempo de armazenamento, integridade dos tegumentos, nitrato, potencial hídrico do meio e temperatura de germinação (CARDOSO, 1995 e 2004).

Os efeitos da luz na germinação podem ser agrupados em três categorias principais:

a) Efeitos de exposição curta: a germinação é estimulada ou inibida, dependendo do comprimento de onda, numa densidade mínima de fluxo de fótons (fluência) em torno de  $1 \mu\text{mol m}^{-2}$ . A saturação da resposta ocorre em fluências relativamente baixas (ao redor de  $100 \mu\text{mol m}^{-2}$ ), sendo chamada de resposta de baixa fluência (RBF);

b) Efeitos de exposição curtíssima: as sementes apresentam uma resposta de fluência muito baixa (RFMB), saturando em fluências da ordem de  $0,1 \mu\text{mol m}^{-2}$ ;

c) Efeitos de exposição longa: a resposta de alta irradiância (RAI) é dependente da composição espectral e, principalmente, da irradiância (energia ou fótons por unidade de área por unidade de tempo), necessitando de exposições prolongadas e altas intensidades luminosas.

O tipo de resposta da semente à luz depende, dentre outros fatores, do lote, dos pré-tratamentos (por exemplo, tratamento térmico), condições de maturação e pós-dispersão e das condições de realização do experimento. Assim, uma mesma espécie pode apresentar os três tipos de resposta à luz (RFB, RFMB e RAI) (CARDOSO, 2004).

Existem dois tipos principais de fitocromo cujas proteínas são codificadas por genes distintos: o fitocromo A e o fitocromo B. As respostas dos tipos RBF e RFMB são mediadas, respectivamente, pelos fitocromos B e A, mas não se sabe ainda qual fitocromo controla a RAI. A percepção da luz pela semente é determinada, em última análise, pela dinâmica do fitocromo que, por sua vez, é influenciada pela intensidade e qualidade da luz. Diversos componentes do meio ambiente e da própria semente "filtram" a luz que atinge o embrião, alterando a intensidade luminosa e a proporção dos comprimentos de onda percebidos pelo fitocromo. Como exemplo, na faixa de 400 a 800 nm, a luz que alcança a profundidade de 3 mm num substrato de areia úmida é mais rica em comprimentos de onda longos do que curtos, ou seja, contém mais vermelho extremo do que vermelho (CARDOSO, 2004).

### **Temperatura**

O gradiente e as flutuações térmicas aos quais as sementes são continuamente expostas constituem um sinal importante do ambiente no controle das diferentes etapas do desenvolvimento das plantas. Na semente, a temperatura atua tanto na indução e quebra da dormência quanto no crescimento embrionário.

Na dormência, o efeito da temperatura é exemplificado pela estratificação, ou seja, exposição da semente hidratada a um período de frio (ao redor de  $5^{\circ}\text{C}$ ) com duração variável, dependendo da espécie.

A germinação de uma semente não-dormente, por sua vez, é balizada pelas chamadas temperaturas cardeais, ou seja, as temperaturas máxima ( $T_M$ ), mínima ( $T_m$ ) e ótima ( $T_{ot}$ ). As temperaturas mínima e máxima são, respectivamente, a menor e a maior temperatura cuja germinação é estatisticamente diferente de zero. A temperatura (ou faixa térmica) ótima é aquela que resulta no maior número de sementes germinadas em menor tempo, ou seja, a que produz maior germinabilidade e velocidade de germinação.

Em algumas situações, a germinabilidade e a velocidade exibem temperaturas ótimas não-coincidentes ou completamente separadas. Entretanto, a velocidade ótima inclui-se dentro da faixa de germinabilidade máxima.

A definição de um intervalo ótimo de germinação pressupõe a existência de valores infra-ótimos crescentes entre  $T_m$  e  $T_{ot}$  e supra-ótimos decrescentes entre  $T_{ot}$  e  $T_M$ , nos quais as velocidades muitas vezes apresentam-se distribuídas linearmente. Essa característica permite que a relação entre germinação e temperatura possa ser analisada segundo modelos que buscam descrever o crescimento do embrião em diferentes situações térmicas (CARDOSO, 1999 e 2004).

### **Água**

A água é o principal fator para o início da germinação, já que a semente deve atingir determinado conteúdo de água para poder germinar. As sementes respondem diferentemente à quantidade de água no substrato: um excesso de água pode tanto promover como inibir a germinação.

No solo, o gradiente de potencial de água entre o meio e a semente sofre a influência de inúmeros fatores, variando ao longo do tempo. A embebição, por exemplo, leva a um aumento do potencial hídrico da semente ( $\psi_{sem}$ ) e a uma redução do potencial hídrico do solo nas imediações da semente. O aumento do metabolismo e, conseqüentemente, da concentração de substâncias osmoticamente ativas tende a reduzir  $\psi_{sem}$ . Além disso, processos de drenagem da água e de evaporação também contribuem para as alterações nos gradientes de potencial de água na interface solo-semente. A topografia da testa (lisa, reticulada, com espinhos etc.) e o tamanho da semente em relação ao tamanho das partículas do solo apresentam efeitos significativos sobre as relações hídricas, modificando a área de contato entre a testa e o solo.

Em condições de salinidade relativamente elevada, o potencial osmótico do solo passa a desempenhar um papel relevante nas relações hídricas da semente.

A dependência da germinação em relação ao potencial da água ( $\psi$ ) é similar ao efeito da redução da temperatura na faixa infra-ótima. Portanto, assim como a temperatura, a diminuição do  $\psi$  resulta em menores índices de germinação, até um valor mínimo (ou base) de  $\psi$ .

Embora a deficiência de água no meio possa retardar ou mesmo inibir totalmente a germinação, sabe-se que um estresse hídrico temporário pode, em muitos casos, estimular a velocidade de emergência da radícula (CARDOSO, 2004).

### **Fatores químicos**

Substâncias orgânicas (aleloquímicos) e inorgânicas (íons) podem influenciar a germinação de sementes no solo.

Normalmente, pelo fato das sementes se apresentarem relativamente supridas de íons, sua dependência de minerais para a germinação não chega a ser muito grande, dependendo, obviamente, do conteúdo de reservas na semente madura. Uma exceção pode ser feita ao nitrato, que, além de ser largamente usado como promotor da germinação em inúmeras espécies parece atuar, juntamente com a luz e a temperatura, como um sinal do microambiente onde a semente está situada.

Quando em excesso, os íons podem alterar ou inibir a germinação. Em condições de salinidade, algumas sementes podem adquirir sensibilidade à luz, a qual passa a inibir a germinação.

### **Fatores bióticos**

No ambiente natural, as sementes sofrem a influência de outras plantas e animais, que interagem continuamente com os fatores físicos, modificando o microambiente onde se encontra a semente, como por exemplo: (a) a cobertura vegetal viva modifica a qualidade e quantidade de luz; (b) substâncias alelopáticas são liberadas por material vegetal no solo; (c) raízes removem água e íons da rizosfera, reduzindo seu potencial químico; (d) fungos presentes no solo liberam substâncias voláteis (como o octiltiocianato), que podem estimular a germinação; (e) animais revolvem o solo, enterrando ou expondo as sementes à luz; (f) insetos e microorganismos modificam as propriedades dos tegumentos e envoltórios da semente, reduzindo sua resistência ao desenvolvimento da radícula; (g) larvas de insetos penetram na semente, podendo causar danos ao tegumento e/ou ao embrião, neste último caso inviabilizando a semente; (h) formigas transportam frutos e sementes, como a mamona, para seus ninhos, onde as condições podem ser mais propícias à germinação e/ou conservação da semente; (i) sementes podem ser ingeridas e passar pelo trato digestivo de aves ou mamíferos que, além de atuarem como agentes dispersores, podem favorecer a germinação; (j) a remoção do arilo (excrescência que se forma sobre a superfície do tegumento de algumas sementes) por formigas promove a germinação de sementes; (k) microorganismos do solo, como *Azotobacter chroococcum*, podem inibir a germinação de sementes.

#### 2.5.3.2 Fatores Intrínsecos



### **Morfologia**

São inúmeras as pesquisas que tratam da relação entre os aspectos morfológicos da semente, especialmente aqueles relacionados ao tegumento e ao tamanho, e seu desempenho germinativo. A presença de estruturas como o estrofiolo (ou lente) no tegumento pode funcionar como um sítio de controle da entrada de água no interior da semente. Estudos realizados em leguminosas mostram que características morfológicas e coloração do tegumento, como em *Glycine max*, podem determinar seu grau de permeabilidade à água, o que, por sua vez, afeta a qualidade fisiológica da semente.

Quanto ao tamanho, em muitos casos são descritas correlações positivas entre a massa da semente e a capacidade de germinação, vigor e/ou sobrevivência das plântulas, mas isso está longe de constituir uma regra geral (CARDOSO, 2004).

### **Viabilidade**

A capacidade de uma semente em reter seu potencial germinativo é denominada viabilidade, enquanto longevidade é o tempo durante o qual a semente conserva sua viabilidade. Em termos ecológicos, a viabilidade possui um papel extremamente importante em espécies colonizadoras ou pioneiras, sujeitas a ambientes desfavoráveis a amplas oscilações em termos de umidade e temperatura. Associada a outros mecanismos, como a dormência, a viabilidade pode garantir o potencial germinativo (e, portanto, a sobrevivência da progênie) ao longo do tempo.

A longevidade de uma semente na fase pós-dispersão é, em geral, definida durante o seu período de desenvolvimento. Enquanto algumas sementes sofrem uma acentuada desidratação e adquirem tolerância ao dessecação na fase de maturação, outras não apresentam tais características (ou as apresentam em grau bem menor), sendo dispersas com conteúdos de água relativamente elevados.

No nível celular, dentre os fatores que contribuem para redução da longevidade de uma semente (Figura 5), incluem-se: aumento na peroxidação de lipídios (oxidação de ácidos graxos pela enzima peroxidase, à custa de peróxido de hidrogênio) e acúmulo de radicais livres, como, por exemplo,  $O_2^-$  e  $OH^-$ ; deterioração da membrana; e redução na atividade de enzimas responsáveis pela detoxificação. Em sementes como girassol, por exemplo, observa-se uma redução na atividade da enzima *transferase* do *glutation*, que catalisa a conjugação do *glutation* com inúmeros substratos citotóxicos, tais como os produtos de processos oxidativos desencadeados por radicais hidroxílicos. Um exemplo desses produtos são os peróxidos de lipídios de membranas.

Com a embebição, há um aumento do metabolismo e das trocas de matéria e energia com o meio ambiente externo, permitindo uma maior dissipação de entropia e, portanto, uma menor desorganização do sistema (a semente). Diversas pesquisas mostram que a longevidade de sementes hidratadas tende a ser maior do que a de sementes conservadas com baixos níveis de umidade. No ambiente natural, a hidratação parcial ou mesmo ciclos de hidratação/desidratação, pode manter um nível metabólico que permite à semente reparar os danos causados, por exemplo, pela oxidação lipídica, sem comprometer excessivamente suas reservas, já que a respiração se estabiliza num patamar suficientemente baixo.

Além dos testes de germinação, os indicadores mais utilizados da perda de viabilidade de sementes são: redução do quociente respiratório ( $O_2/CO_2$ ); aumento na permeabilidade da membrana, avaliada pelo vazamento de solutos de sementes ou tecidos em solução; decréscimo na atividade desidrogenásica, avaliada pelo teste de tetrazólio; e redução na síntese de ácidos nucleicos, proteínas e carboidratos. Além destes, outros parâmetros têm sido usados, tais como: aumento na síntese de etano, que é um indicador da peroxidação de lipídios; redução da atividade  $\beta$ -amilásica e outras enzimas, tais como celulase, peroxidase, descarboxilase do ácido glutâmico; aumento na síntese de ácido abscísico; e diminuição na produção de etileno, que parece ser um indicador bastante precoce da deterioração de embriões (CARDOSO, 2004).

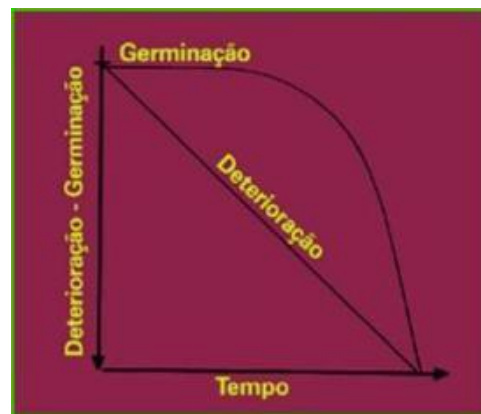


Figura 5 - Relação gráfica entre germinação e deterioração de sementes (DELOUCHE, 2002)

### **Dormência**

O conceito clássico de dormência sugere a presença de algum tipo de bloqueio interno à germinação, ao contrário da quiescência, que é provocada pela ausência ou insuficiência de um ou mais fatores externos, necessários à germinação. Esse bloqueio pode ser causado por uma alteração induzida por fatores ambientais e/ou maternos das condições exigidas para que a germinação ocorra. A dormência seria, portanto, expressa pela faixa de sensibilidade da semente a determinados fatores ou conjunto de fatores ambientais. Estudos da dependência

térmica da germinação, por exemplo, têm mostrado que sementes com elevada dormência germinam numa faixa térmica mais estreita do que o fazem sementes com baixa dormência ou não-dormentes. Esse modelo permite uma separação conceitual entre os processos de quebra de dormência e estimulação da germinação.

A dormência é geralmente classificada como: (a) primária ou inata, quando já se encontra instalada na semente ao final da maturação, ainda na planta-mãe; e (b) secundária ou induzida, quando ocorre em sementes maduras, instalando-se após o desligamento da semente da planta-mãe. A dormência secundária em geral surge quando a semente encontra uma situação de estresse ambiental, como, por exemplo, baixos níveis de oxigênio, temperaturas extremas, baixos potenciais hídricos, teores elevados de CO<sub>2</sub> ou luz rica em vermelho extremo. Assim, uma semente quiescente pode se tornar dormente e vice-versa, dependendo, respectivamente, de fatores ambientais de indução e "quebra" de dormência (Figura 6) (HILHORST E KARSSSEN, 1992).



Figura 6 - Transição entre diferentes estados de dormência e quiescência em sementes.

(Modificado de HILHORST E KARSSSEN, 1992.)

Quanto aos tipos, a dormência pode ser classificada como: (a) embrionária ou endógena, quando os fatores de restrição da germinação estão associados ao próprio embrião, podendo envolver o desenvolvimento incompleto deste (dormência morfológica) ou a presença de inibidores, como o ABA e a cumarina (dormência fisiológica); e (b) extra-embriônica ou exógena, quando associada aos tecidos adjacentes ao embrião ou à semente (endosperma, tegumento, endocarpo, pericarpo, brácteas etc.), envolvendo diversos mecanismos, tais como impermeabilidade (dormência física), inibidores (dormência química) ou restrição mecânica (dormência mecânica). Na dormência extra-embriônica, a escarificação (rompimento ou enfraquecimento dos tegumentos por ação física ou química) ou o isolamento do embrião quebra a dormência, ao passo que, na dormência endógena, o embrião conserva-se dormente mesmo quando isolado.

Na maioria das vezes, os mecanismos de dormência operam em conjunto. Em alguns casos, além da restrição mecânica imposta pelos tecidos adjacentes ao embrião, a germinação envolve a capacidade metabólica do próprio embrião em romper essa resistência.

Com relação à dormência embrionária, observa-se que, praticamente, todos os eventos celulares e metabólicos que ocorrem antes do início do crescimento da radícula são comuns em sementes dormentes e não-dormentes, ou seja, uma semente dormente praticamente completa todas as etapas para a germinação, mas, por algum motivo, o crescimento da radícula não ocorre. Um problema central em relação a essa modalidade de dormência é identificar onde o bloqueio ocorre. Este, provavelmente, envolve a inibição, mediada por hormônios (como o ácido abscísico) de alguma reação-chave do processo de germinação. Até o momento, nenhum aspecto particular do metabolismo pôde ser destacado como responsável pela incapacidade de crescer do embrião dormente, e muitas pesquisas vêm sendo feitas visando a identificação de "genes de dormência", cuja expressão estaria diretamente relacionada à indução e/ou quebra da dormência.

Assim como a indução, a quebra da dormência envolve a percepção e transdução de sinais do meio ambiente, desencadeando alterações no metabolismo da semente que, por sua vez, transformarão a semente dormente em quiescente (BEWLEY, 1997). A Figura 7 apresenta um modelo bastante simplificado dos processos e fatores envolvidos na quebra de dormência e germinação.

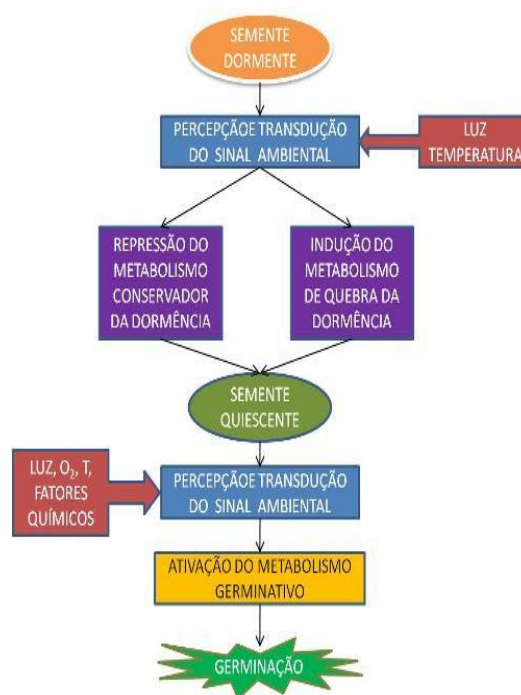


Figura 7 - Principais eventos associados à quebra da dormência de sementes (Modificado de BEWLEY, 1997)

## 2.6 Elementos traço

Os elementos traço, antigamente denominados, “metais pesados”, são elementos químicos metálicos, de peso atômico relativamente alto, que em concentrações elevadas são muito tóxicos à vida. A denominação “metais pesados” devia-se basicamente ao fato destes metais apresentarem elevado peso atômico e não necessariamente pela sua densidade.

Os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos por serem absolutamente não degradáveis, de maneira que podem acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade (BAIRD, 2002).

Os despejos de resíduos industriais são as principais fontes de contaminação das águas dos rios com metais pesados. As indústrias metalúrgicas, de tintas, de cloro e de plástico PVC, entre outras, utilizam diversos metais em suas linhas de produção e acabam lançando parte deles nos cursos de água.

Outra fonte importante de contaminação do ambiente por elementos traço são os incineradores de lixo urbanos e industriais, que provocam a sua volatilização e formam cinzas ricas em metais, principalmente mercúrio, chumbo e cádmio.

Os elementos traço não podem ser destruídos e são altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Normalmente apresenta-se em concentrações muito pequenas, associados a outros elementos químicos, formando minerais em rochas. Quando lançados na água como resíduos industriais, podem ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais.

Uma vez que os rios deságuam no mar, estes poluentes podem alcançar as águas salgadas e, em parte, depositar-se no leito oceânico. Além disso, os metais contidos nos tecidos dos organismos vivos que habitam os mares acabam também se depositando, cedo ou tarde, nos sedimentos, representando um estoque permanente de contaminação para a fauna e a flora aquáticas.

Estas substâncias tóxicas também se depositam no solo ou em corpos d'água de regiões mais distantes, graças à movimentação das massas de ar.

O solo possui uma grande capacidade de retenção de elementos traço, porém, se essa capacidade for ultrapassada, os elementos traço em disponibilidade no meio penetram na cadeia alimentar dos organismos vivos ou são lixiviados, colocando em risco a qualidade do sistema de água subterrânea. A retenção desses metais no solo podem ocorrer de diferentes

formas, já que os argilominerais possuem sítios negativos onde os metais são adsorvidos por forças eletrostáticas (MATOS *et al.*, 1996).

Assim, os metais pesados podem se acumular em todos os organismos que constituem a cadeia alimentar do homem.

A maioria dos organismos vivos só precisa de alguns poucos metais e em doses muito pequenas. Tão pequenas que costumamos chamá-los de micronutrientes, como é o caso do zinco, do magnésio, do cobalto e do ferro (constituente da hemoglobina). Estes metais tornam-se tóxicos e perigosos para a saúde humana quando ultrapassam determinadas concentrações-limite.

Já o chumbo, o mercúrio, o cádmio, o cromo e o arsênio são metais que não existem naturalmente em nenhum organismo. Tampouco desempenham funções, nutricionais ou bioquímicas, em microorganismos, plantas ou animais. Ou seja, a presença destes metais em organismos vivos é prejudicial em qualquer concentração (GREENPEACE, 2007).

### **Contaminação**

Os contaminantes pesados dos óleos usados são provenientes do desgaste do motor (limalhas), aditivos e borras que se formam devido às altas temperaturas de trabalho, em condições oxidantes; os contaminantes leves são combustíveis não queimados nos motores ou solventes que são coletados no mesmo tambor que os óleos usados. A retirada desses contaminantes pelo processo clássico gera grandes quantidades de borra ácida; já os processos mais modernos utilizam evaporadores especiais e geram resíduos que podem ser usados como impermeabilizantes, revestimentos plásticos e asfálticos.

O óleo usado também contém metais e compostos altamente tóxicos, e por esse motivo, é classificado como resíduo perigoso (classe I), segundo a norma 10.004 da ABNT (ANP, 2009).

## **2.7 Revisão bibliográfica comparativa**

A Figura 8 mostra o perfil cromatográfico de um óleo de motor usado, e identificação dos HTP's (Figura 8).

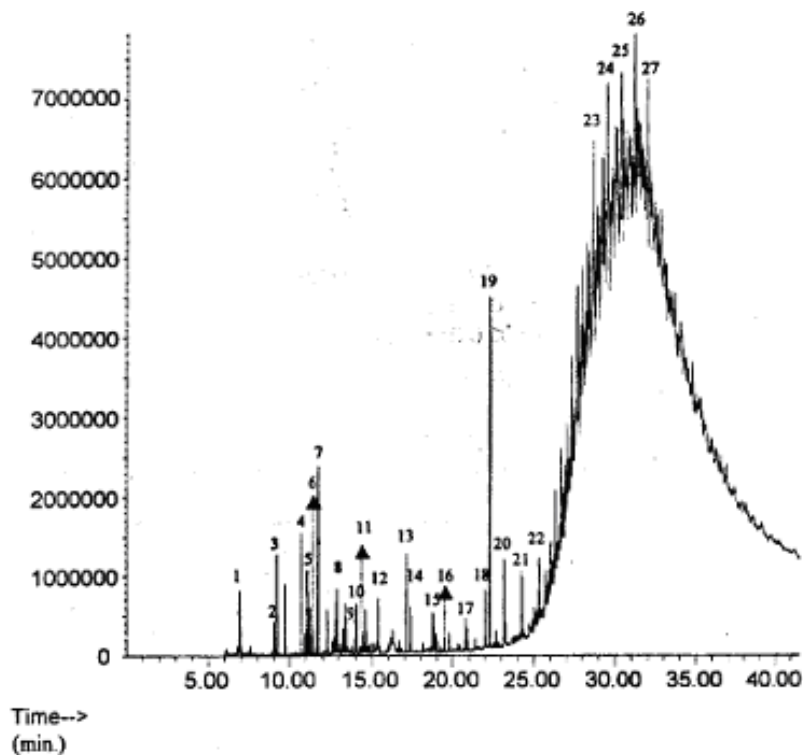


Figura 8 – Perfil Cromatográfico do óleo de motor usado, por GC-MS (Dominguez-Rosado *et al.*, 2004)

O cromatograma revela, picos com tempo de retenção entre 6 a 40 minutos, de cadeias alifáticas médias e longas, benzeno e compostos a base de naftaleno compõem os hidrocarbonetos predominantes, segundo Dominguez-Rosado *et al.* (2004). O qual foi usado para testes de fitorremediação, e caracterização do crescimento da atividade microbiana em laboratório e câmaras de estudo de crescimento. Para efeitos de remediação, também foram estudados os metais. Caracterizou-se e quantificou-se metais através de Flame Atomic Absorption Spectrometer (FAAS)– Espectrometria de absorção atômica em chama. Indicando, 110 mg.kg-1 de Pb; 9,4 mg.kg-1 de Cd; 838 mg.kg-1 de Zn; 4.100 mg.kg-1 de Ba e Cr não detectado.

De acordo com Dominguez-Rosado *et al.* (2004), algumas espécies como, vagem, soja e milho, apresentaram apreciáveis taxas de germinação mesmo em 10% de óleo de motor usado. O experimento compreendeu a faixa de 0 a 10% de óleo de motor usado, com taxa de germinação máxima em torno de 50% (Figura 9).

## PHYTOREMEDIATION OF SOIL WITH USED MOTOR OIL: PART I

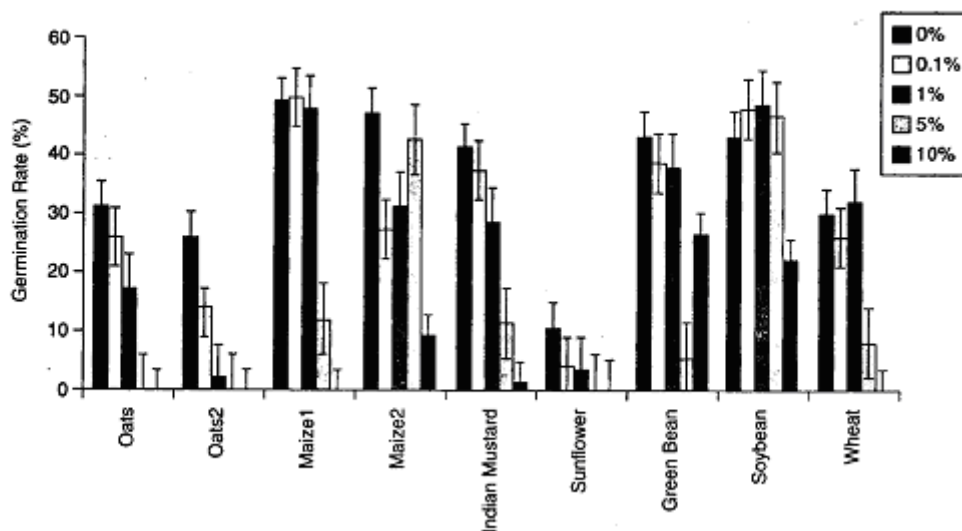


Figura 9 – Taxa de germinação com níveis de óleo de motor usado, de 0 a 10%, para as espécies, aveia, milho, mostarda da índia, girassol, vagem, soja e trigo (DOMINGUEZ-ROSADO *et al.*, 2004)

Estudos da fitorremediação em solo contaminado com óleo de motor usado, em casa de vegetação, e a influência das espécies na decomposição do óleo lubrificante usado na concentração de 1,5%, para espécies como, soja, vagem, girassol, milho, mostarda da índia e mistura de trevos, quando submetidas a tratamento com fertilizantes NPK. As análises de decomposição foram realizadas através de Gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) – Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas e Fourier-transformed infrared spectrometry ( FTIR) – Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier, tendo a FTIR o melhor resultado para o trabalho, por não detectar novas bandas, sendo a presença do fertilizante insignificante para essa técnica. Já na técnica de CG/MS, os fertilizantes foram detectados pela presença de novos picos de decomposição (DOMINGUEZ-ROSADO & PICHTTEL, 2004a). Além de estudos da transformação química das substâncias fúlvicas na rizosfera durante a fitorremediação, para as mesmas espécies e condições do estudo da casa de vegetação, sendo que esse estudo, foi analisado somente por FTIR (DOMINGUEZ-ROSADO & PICHTTEL, 2004b).



## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Planejamento Experimental

Foram definidas previamente, todas as tarefas e parâmetros de execução do experimento: local (Seropédica, RJ); início do experimento (15/05/08); solo (areia esterilizada); contaminante (óleo lubrificante usado); espécies (acácia, amendoim, girassol, mamona, nabo forrageiro e soja); concentrações do contaminante no experimento (7); marmitex (vasilhames); quantidade de sementes por marmitex (30 sementes); número de repetições (6); tratamento das sementes antes da semeadura; datas de contagem de germinação precoce e tardia por espécie, coleta de material; separação das biomassas aérea e radicular; acondicionamento das biomassas em sacos de papel identificados; secagem das biomassas em estufa; término das atividades de campo (12/06/08).

### 3.2 Local do experimento

O experimento foi conduzido na Estação Experimental de Seropédica, da Empresa de Pesquisa Agropecuária do Estado do Rio de Janeiro (Pesagro-Rio), localizada em Seropédica, na baixada metropolitana do Rio de Janeiro, em casa de vegetação (Figura 10), de baixo custo, durante o período de 15 de maio a 12 de junho de 2008 (28 dias).



(a)

(b)

Figura 10 – Vista lateral (a) e frontal (b) da casa de vegetação

### 3.3 Delineamento do Experimento

O Manual de Sementes, Regras Para Análise de Sementes (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 1992), nos revela e elucida, questões como, escolha de substrato (no caso areia), quais procedimentos devem ser tomados para com o substrato, no caso da areia, esterilização. Contagem de dias, desde o 1º dia até a contagem final. Explicações para realização de quebra de dormência, de acordo com a espécie, como já citado ao longo do item materiais e métodos.

#### **Obtenção do óleo lubrificante usado**

O óleo lubrificante usado, de origem automotiva, foi cedido pela TASA Lubrificantes S.A.

#### **3.3.1 Escolha das Espécies**

Com base em estudos anteriores conduzidos pelo grupo de pesquisa BioProcess (AGUIAR *et al.*, 2007) (MARQUES *et al.*, 2006a) (MARQUES *et al.*, 2006b), espécies com potencial fitorremediador tolerante a petróleo, como girassol e soja, foram selecionadas. Com o objetivo de expandir o banco de dados de espécies fitorremediadoras tolerantes a petróleo e seus derivados, acácia, amendoim, mamona e nabo forrageiro, também foram selecionadas (i). Na seleção de espécies, sites como PhytoPet®, uma base de dados de plantas fitorremediadoras de petróleo, e EPA (Environmental Protection Agency) com o guia para fitorremediação, foram utilizados.

#### **Espécies utilizadas no experimento:**

1. *Glycine max* – Soja (Gm)
2. *Ricinus communis* – Mamoma (Rc)
3. *Helianthus annuus* – Girassol (Ha)
4. *Acacia mangium* – Acácia (Ac)
5. *Arachis hypogaea* – Amendoim (Ah)
6. *Raphanus sativus* – Nabo Forrageiro (Rs)

### 3.3.2 Cálculos de areia, óleo lubrificante usado e sementes

O experimento consistiu em sete concentrações de óleo lubrificante usado, contaminante, que foram 0% (controle), 0,1%, 0,5%, 2,0%, 4,0%, 6,0% e 8,0%. Foram realizadas repetições **n** (6) para cada concentração **c** (7) e espécie **i** (6).

#### **Areia:**

Utilizou-se 1,0 kg de areia em cada recipiente (**q**). Logo, foram utilizados 252 kg de areia em todo experimento(**Q**). Para garantir margem de perda de areia, os 252 kg foram acrescidos de 5%, o que levou a um total de 264,6 kg de areia contaminada expressa pela equação (1).

$$Q = (q \times i \times n \times c) + 5\% \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

Q – quantidade total de areia

q – quantidade de areia em cada recipiente

i – número de espécies

n – número de experimentos

c – concentrações de óleo

#### **Óleo lubrificante usado:**

Foram calculadas as massas e volumes de óleo lubrificante para cada concentração (**C**). Logo, os 264,6 kg de areia foram divididos em 7 lotes (37,8 kg), para contaminação por concentração. Tendo o óleo lubrificante densidade ( $\rho$ ) de  $0,881 \text{ g cm}^{-3}$ , os cálculos de massa e volume são expressos pelas equações (2) e (3), respectivamente.

$$\text{Óleo lubrificante}_{\text{massa}} = Q \times C \div 100 \text{ (percentual)} \quad \text{Equação (2)}$$

$$\text{Óleo lubrificante}_{\text{volume}} = \text{óleo lubrificante}_{\text{massa}}(\text{g}) \div \rho (\text{g/cm}^3) \quad \text{Equação (3)}$$

#### **Concentração 0%:**

Óleo lubrificante = (sem contaminante)

#### **Concentração 0,1%:**

$\text{Óleo lubrificante}_{\text{massa}} = 37,8 \text{ kg de areia} \times 0,1 \div 100 = 0,0378 \text{ kg} = 37,8 \text{ g}$

$\text{Óleo lubrificante}_{\text{volume}} = 37,8 \text{ g de óleo} \div 0,881 \text{ g cm}^{-3} = 43 \text{ cm}^3 = 43 \text{ mL}$

#### **Concentração 0,5%:**

Óleo lubrificante<sub>massa</sub> = 37,8 kg de areia  $\times$  0,5  $\div$  100 = 0,189 kg ou 189 g

Óleo lubrificante<sub>volume</sub> = 189 g de óleo  $\div$  0,881 g cm<sup>-3</sup> = 214 cm<sup>3</sup> = 214 mL

**Concentração 2,0%:**

Óleo lubrificante<sub>massa</sub> = 37,8 kg de areia  $\times$  2,0  $\div$  100 = 0,756 kg ou 756 g

Óleo lubrificante<sub>volume</sub> = 756 g de óleo  $\div$  0,881 g cm<sup>-3</sup> = 858 cm<sup>3</sup> = 858 mL

**Concentração 4,0%:**

Óleo lubrificante<sub>massa</sub> = 37,8 kg de areia  $\times$  4,0  $\div$  100 = 1,512 kg ou 1.512 g

Óleo lubrificante<sub>volume</sub> = 1.512 g de óleo  $\div$  0,881 g cm<sup>-3</sup> = 1.716 cm<sup>3</sup> = 1.716 mL

**Concentração 6,0%:**

Óleo lubrificante<sub>massa</sub> = 37,8 kg de areia  $\times$  6,0  $\div$  100 = 2,268 kg ou 2.268 g

Óleo lubrificante<sub>volume</sub> = 2.268 g de óleo  $\div$  0,881 g cm<sup>-3</sup> = 2.574 cm<sup>3</sup> = 2.574 mL

**Concentração 8,0%:**

Óleo lubrificante<sub>massa</sub> = 37,8 kg de areia  $\times$  8,0  $\div$  100 = 3,024 kg ou 3.024 g

Óleo lubrificante<sub>volume</sub> = 3.024 g de óleo  $\div$  0,881 g cm<sup>-3</sup> = 3.432 cm<sup>3</sup> = 3.432 mL

**Sementes:**

As sementes foram cedidas pela Pesagro-Rio.

Foram semeadas 30 sementes por recipiente (s). Logo, foram utilizadas 1260 sementes por espécie, totalizando 7560 para as 6 espécies. Para casos de perda, adquirimos 5% a mais de sementes, totalizando 7938 sementes, levadas para tratamento térmico e ácido, para quebra de dormência. Os cálculos de quantidade de sementes utilizadas (S) e adquiridas foram realizados segundo as equações (4) e (5), respectivamente.

$$\mathbf{N^{\circ} \text{ de sementes utilizadas (S) = } s \times i \times c \times n} \quad \text{Equação (4)}$$

$$\mathbf{N^{\circ} \text{ de sementes adquiridas = } (s \times i \times c \times n) + 5\%} \quad \text{Equação (5)}$$

**3.3.3 Quebra de dormência**

**Quebra de dormência das sementes para: semear**, conforme descrito em Regras para Análises de Sementes – Ministério da Agricultura (1992).

- ✓ **Acácia:** expor a luz; perfurar, desbastar ou limar (escarificar) o tegumento das sementes na extremidade do cotilédone e imergir as sementes em água por 3

horas; ou imergir as sementes em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado por 1 hora e lavá-las bem em água corrente antes de semeá-las.

- ✓ **Amendoim:** retirar cuidadosamente a película das sementes que permanecerem dormentes até o 7º dia; ou fazer secagem prévia à temperatura de 35°C a 40°C durante 7 a 14 dias, com circulação de ar.
- ✓ **Girassol:** fazer o pré-esfriamento a 5°C ou 10°C por 7 dias; ou fazer secagem prévia à temperatura de 35°C a 40°C durante 7 a 14 dias, com circulação de ar.
- ✓ **Mamona:** não apresenta instruções de quebra de dormência.
- ✓ **Nabo Forrageiro:** fazer o pré-esfriamento a 5°C ou 10°C por 7 dias.
- ✓ **Soja:** no caso de se verificar a presença de sementes duras no final do teste, as mesmas serão contadas, e eliminadas do teste, permanecendo no substrato (areia) por mais um tempo extra de 3 ou 4 dias, as sementes intumescidas ou em estado inicial de germinação.

### 3.3.4 Montagem dos blocos

Os recipientes foram esterilizados com solução de hipoclorito de sódio a 2% e colocados para escorrer e secar. Após secagem, foram colocadas etiquetas de identificação, ex. (Gm\_C0%\_R1), sendo as duas letras iniciais, para identificar a espécie, a letra “C” seguida do número que indica a concentração, a letra “R” seguida do número que indica a repetição (bloco) e *underline* para separar os três parâmetros (espécie, concentração e repetição). As etiquetas foram escritas com grafite, por ser inerte, ou seja, não se apagou devido à irrigação e nem a irradiação solar. Alugou-se uma betoneira, para homogeneizar cada lote de areia, nas diferentes concentrações de contaminante (óleo lubrificante usado), como apresentado na Figura 11. A betoneira foi previamente esterilizada com cloro.



Figura 11 – Tipo de betoneira utilizada para homogeneização do solo contaminado

Utilizou-se um gabarito de madeira com pregos, para formar os buracos com alturas idênticas, em todas as marmitex (Figura 12). E para facilitar a identificação na contagem de germinação precoce e tardia, bem como, na colheita separada. A montagem de cada bloco consistiu na organização sequencial das concentrações e espécies como representado na Figura 13.

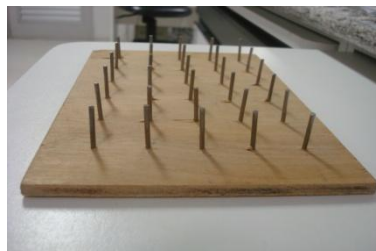


Figura 12 – Gabarito de sementes, feito de madeira e pregos

BLOCO I					
Gm0	Rc0	Ha0	Ac0	Ah0	Rs0
Gm0,1	Rc0,1	Ha0,1	Ac0,1	Ah0,1	Rs0,1
Gm0,5	Rc0,5	Ha0,5	Ac0,5	Ah0,5	Rs0,5
Gm2	Rc2	Ha2	Ac2	Ah2	Rs2
Gm4	Rc4	Ha4	Ac4	Ah4	Rs4
Gm6	Rc6	Ha6	Ac6	Ah6	Rs6
Gm8	Rc8	Ha8	Ac8	Ah8	Rs8
BLOCO III					
Gm0	Rc0	Ha0	Ac0	Ah0	Rs0
Gm0,1	Rc0,1	Ha0,1	Ac0,1	Ah0,1	Rs0,1
Gm0,5	Rc0,5	Ha0,5	Ac0,5	Ah0,5	Rs0,5
Gm2	Rc2	Ha2	Ac2	Ah2	Rs2
Gm4	Rc4	Ha4	Ac4	Ah4	Rs4
Gm6	Rc6	Ha6	Ac6	Ah6	Rs6
Gm8	Rc8	Ha8	Ac8	Ah8	Rs8
BLOCO V					
Gm0	Rc0	Ha0	Ac0	Ah0	Rs0
Gm0,1	Rc0,1	Ha0,1	Ac0,1	Ah0,1	Rs0,1
Gm0,5	Rc0,5	Ha0,5	Ac0,5	Ah0,5	Rs0,5
Gm2	Rc2	Ha2	Ac2	Ah2	Rs2
Gm4	Rc4	Ha4	Ac4	Ah4	Rs4
Gm6	Rc6	Ha6	Ac6	Ah6	Rs6
Gm8	Rc8	Ha8	Ac8	Ah8	Rs8

BLOCO II					
Gm0	Rc0	Ha0	Ac0	Ah0	Rs0
Gm0,1	Rc0,1	Ha0,1	Ac0,1	Ah0,1	Rs0,1
Gm0,5	Rc0,5	Ha0,5	Ac0,5	Ah0,5	Rs0,5
Gm2	Rc2	Ha2	Ac2	Ah2	Rs2
Gm4	Rc4	Ha4	Ac4	Ah4	Rs4
Gm6	Rc6	Ha6	Ac6	Ah6	Rs6
Gm8	Rc8	Ha8	Ac8	Ah8	Rs8
BLOCO IV					
Gm0	Rc0	Ha0	Ac0	Ah0	Rs0
Gm0,1	Rc0,1	Ha0,1	Ac0,1	Ah0,1	Rs0,1
Gm0,5	Rc0,5	Ha0,5	Ac0,5	Ah0,5	Rs0,5
Gm2	Rc2	Ha2	Ac2	Ah2	Rs2
Gm4	Rc4	Ha4	Ac4	Ah4	Rs4
Gm6	Rc6	Ha6	Ac6	Ah6	Rs6
Gm8	Rc8	Ha8	Ac8	Ah8	Rs8
BLOCO VI					
Gm0	Rc0	Ha0	Ac0	Ah0	Rs0
Gm0,1	Rc0,1	Ha0,1	Ac0,1	Ah0,1	Rs0,1
Gm0,5	Rc0,5	Ha0,5	Ac0,5	Ah0,5	Rs0,5
Gm2	Rc2	Ha2	Ac2	Ah2	Rs2
Gm4	Rc4	Ha4	Ac4	Ah4	Rs4
Gm6	Rc6	Ha6	Ac6	Ah6	Rs6
Gm8	Rc8	Ha8	Ac8	Ah8	Rs8

Figura 13 – Disposição das espécies e concentrações dentro dos blocos

### 3.3.5 Contagem de germinação precoce e tardia

Foram definidos os dias de contagem de germinação precoce e tardia (Quadro 3), segundo o manual de sementes, seguindo alguns ajustes, para realizar melhor colheita no que se refere a quantidade de biomassa disponível. A colheita de cada espécie foi realizada no dia da contagem de germinação tardia.

As anotações de germinação precoce e tardia foram realizadas na planilha de contagem (Apêndice A). A partir desses dados calculou-se a taxa de germinação de cada espécie, em relação a cada concentração de óleo lubrificante usado. A taxa de germinação (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 1992), caso forem utilizadas no mínimo 100 sementes, pode-se realizar cálculo percentual (taxa) de germinação. Como realizaram-se, 6 repetições de 30 sementes, o mínimo de sementes para taxa foi atendido.

Quadro 3 – Contagem de germinação precoce e tardia

Data	Contagem precoce	Contagem tardia/ separação de biomassas aérea e radicular
22/maio (quinta-feira)	Gm	-
23/maio (sexta-feira)	Ha Ah Rs	-
26/maio (segunda-feira)	Rc	Gm
29/maio (quinta-feira)	-	Ha Ah Rs
30/maio (sexta-feira)	Ac	-
03/junho (terça-feira)	-	Rc
12/junho (quinta-feira)	-	Ac

### 3.3.6 Colheita e secagem de biomassa

A colheita das espécies foi realizada na data de germinação tardia. Cada marmitex com 30 sementes, que identifica a espécie, concentração do contaminante e a repetição, foi separado em:

BAP (Biomassa Aérea Precoce);

BAT (Biomassa Aérea Tardia);

BRP (Biomassa Radicular Precoce);

BRT (Biomassa Radicular Tardia).

Para acondicionamento e secagem, utilizou-se saco de papel, capacidade 1kg, com identificação seguindo os mesmos critérios da identificação de montagem de blocos, sendo acrescido das identificações de biomassa, conforme descrito acima.

As biomassas passaram pelo processo de secagem em estufa à 60°C por 48h, posteriormente foram pesadas em balança, semi-analítica, na Pesagro-Rio.

### 3.3.7 Planilha de pesagem de biomassa

Foi construída uma planilha de pesagem de biomassa (Apêndice B), para identificar a quantidade de biomassa gerada para análise e distinguir a quantidade gerada pelos quatro tipos de biomassas, descritos no item anterior.

Após as biomassas serem separadas e pesadas, foram agrupadas conforme a necessidade de quantidade para análise, identificadas e submetidas a análises de elementos inorgânicos.

## **3.4 Análises Prévias e Quantificação Final**

Algumas análises, como Fluorescência de raio-X por dispersão de energia, Cromatografia Gasosa e Espectrofotometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (Anexos A, B e C), foram realizadas previamente, para caracterização da amostra, óleo lubrificante usado, com o auxílio do grupo do LABIFI (Laboratório de Biorremediação e Fitotecnologias) e pela Analytical Solutions SA. Para quantificação de remoção de contaminantes, elementos inorgânicos contidos no óleo lubrificante usado, realizou-se análises de metais, por ICP-OES, após biomassas serem digeridas.

### 3.4.1 Quantificação de elementos inorgânicos

#### 3.4.1.1 Método de digestão



**Digestão nítrico-perclórica (DNP):** utilizou-se a metodologia descrita por Tedesco *et al.* (1995), com modificações. Em bloco digestor, foram digeridas duas massas de amostras (100 e 200 mg), por meio da adição de 6 mL de HNO<sub>3</sub> p.a., que foi misturado à amostra na noite anterior à digestão, com a amostra permanecendo em repouso por 16 h; a seguir, iniciou-se a digestão com a elevação gradual da temperatura até 140 °C. A amostra foi digerida até restar cerca de 1 mL de ácido. Porém, quando não houve um clareamento das amostras no tubo de digestão, adicionaram-se mais 4 mL de HNO<sub>3</sub> p.a. e continuou-se o processo até a diminuição do volume de ácido ( $\pm 1$  mL). Em seguida, os extratos foram retirados do bloco e resfriados até a temperatura ambiente. A seguir, foram adicionados 2 mL de HClO<sub>4</sub> p.a. e elevada a temperatura do bloco para 190 °C, permanecendo a amostra em digestão por mais 2 h. Ao término desse prazo, as amostras foram retiradas do bloco, resfriadas em temperatura ambiente, com o extrato digerido (cerca de 2 mL) completado para 10 mL com água bidestilada. Na seqüência, o extrato digerido foi filtrado em membrana celulósica de 0,45  $\mu$ m de diâmetro e transferido para frasco tipo Falcon de 55 mL. Para a otimização do processo de digestão, funis de vidro foram acondicionados na extremidade superior dos tubos de digestão, visando favorecer a condensação e o refluxo de gases e vapores gerados na digestão. Visando anular o efeito da variação espacial da temperatura dentro do bloco digestor, os tubos de digestão contendo as amostras foram distribuídos ao acaso e, a medida que secavam e atingiam o volume desejado (término da digestão), os tubos eram retirados do bloco digestor.

**Digestão em tubos com HNO<sub>3</sub> – HClO<sub>4</sub>:** segundo Manual de métodos de análises de tecido vegetal, solo e calcário, Embrapa (2001), foram pesados 200 mg de amostra de tecido vegetal, seca e moída, e transferida para tubo de ensaio medindo 25x250 mm, aferido para conter 50 mL. Foi preparada uma prova em branco. Adicionou-se, por meio de pipeta, 0,75 mL de ácido nítrico. Se a quantidade de ácido nítrico não fosse suficiente para umedecer toda a amostra, adicionou-se mais um pouco. Colocou-se os tubos nos blocos de alumínio, montados sobre chapa quente e aqueceu-se, inicialmente, brandamente. Quando a reação inicial terminou e o material apresentou uma cor de palha seca, adicionou-se, por meio de pipeta, 0,5 mL de ácido perclórico. Elevou-se a temperatura da chapa até o máximo. Quando a solução ficou incolor e houve condensação de vapores de ácido perclórico no colo do tubo de ensaio, a digestão estava encerrada. Quando ocorreu carbonização, esperou-se esfriar e adicionou-se mais ácido nítrico e recomeçou a digestão com temperatura mais baixa. Após concluída a digestão, deixou-se esfriar e adicionou-se cerca de 10 mL de água deionizada. Ferveu-se sob constante agitação até dissolver o resíduo do tubo de ensaio. Deixou-se esfriar e completou-se o volume com água deionizada. Homogeneizou-se e procedeu o armazenamento

em frasco de vidro de 100 mL com tampa plástica de pressão. Quando o extrato apresentou-se turvo, filtrou-se em papel de filtro mais retentivo, descartando os primeiros mililitros. Se a turbidez fosse pequena, espera-se até que sedimentasse, antes de serem realizadas as pipetagens.

### 3.4.1.2 Espectrofotometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

Utilizou-se um espectrofotômetro de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (Figura 14), da Perkin-Elmer modelo OPTIMA 3000 e software ICP-Winlab. As condições de operação do aparelho foram: 1.500 w de potência, 15 L min<sup>-1</sup> de vazão de gás no plasma, 0,5 L min<sup>-1</sup> de vazão de gás auxiliar, 0,80 L min<sup>-1</sup> para nebulização, vazão de purga do gás normal, resolução normal, 3 leituras, tempo automático de leitura (1 a 10 segundos), 2,0 mL min<sup>-1</sup> de taxa de vazão da amostra, 4,0 mL min<sup>-1</sup> de taxa de fluxo de amostra, 55 segundos de intervalo de tempo de leitura. Os comprimentos de onda para alturas de janelas ótimos de 9,0 mm, utilizados para os elementos em estudo foram: (cálcio) 317,931 nm; (magnésio) 279,075 nm; (alumínio) 308,209 nm; (cobre) 324,751 nm; (ferro) 238,199 nm; (manganês) 257,604 nm; (zinco) 213,851 nm; (cromo) 205,554 nm; (cobalto) 228,610 nm; (níquel) 231,998 nm; (cádmio) 214,433 nm; (chumbo) 220,346 nm; (fósforo) 214,912 nm; (molibdênio) 202,025 nm; (potássio) 766,491 nm; (enxofre) 181,972 nm; (sódio) 589,592 nm.

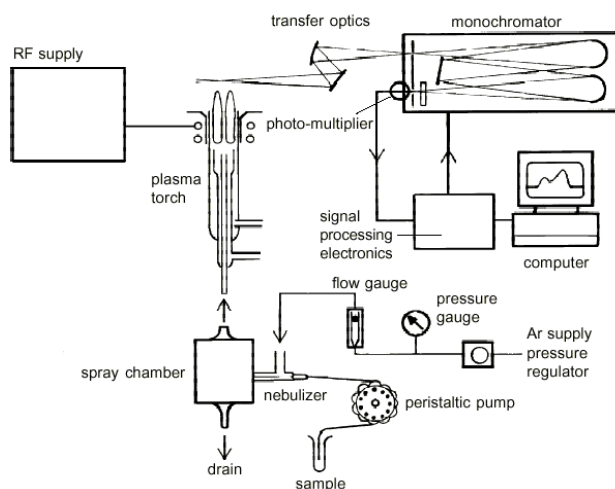


Figura 14 – Os componentes de um ICP-OES (Adaptado Perkin Elmer)

### 3.5 Testes estatísticos

Os testes estatísticos foram realizados no *software STATSOFT STATISTICA Version8*. As biomassas totais das espécies foram analisadas entre as seis repetições nas sete concentrações, para cada espécie. Também foram analisados grupos de concentrações, verificando, então, que diferenças significativas ocorreram quando correlacionadas todas as repetições com as concentrações, o que não ocorreu quando correlacionadas repetições com as concentrações até 4%, que pode ser observado segundo teste de Tukey no APÊNDICE C.

Para realização do teste e entrada de dados no *software*, utilizou-se as seguintes identificações:

Concentração de óleo:

1 = 0%      2 = 0,1%      3 = 0,5%      4 = 2,0%      5 = 4,0%      6 = 6,0%  
7 = 8,0%

Repetições por concentração:

(1, 2, 3, 4, 5 e 6)

As biomassas não foram pesadas individualmente, plântula por plântula, devido à baixa quantidade de biomassa, por consequência de um estudo para diagnóstico precoce, como descrito no objetivo do presente trabalho. Sendo assim, o tratamento estatístico foi realizado com as plântulas germinadas de cada repetição, marmitex com 30 sementes. Critério semelhante foi utilizado para tratamento estatístico dos elementos inorgânicos, com alguns ajustes devido à baixa quantidade de biomassa para realização das análises.

As amostras para análises de elementos inorgânicos foram tratadas conforme tabela 9. Amostras de cada repetição com biomassa insuficiente para análise, foram agrupadas, para formar amostras composta como demonstrado na tabela 9.

Não ocorreram diferenças significativas, no tratamento estatístico de elementos inorgânicos, entre as espécies ao longo das concentrações analisadas, 0,5 a 8%. Porém, quando avaliamos individualmente as espécies nas concentrações de 4 a 8%, no amendoim por exemplo, verifica-se diferença significativa para fósforo no teste de Tukey no APÊNDICE C.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análises preliminares foram realizadas para que pudesse ser caracterizado o perfil do óleo lubrificante usado, tanto cromatográfico quanto de elementos inorgânicos, além da verificação dos níveis de concentrações (Anexos A, B e C). O óleo lubrificante arrasta todo tipo de impurezas geradas pelo desgaste dos componentes internos. Desta forma, faz-se necessário um acompanhamento das propriedades físico-químicas e dos teores de metais nos lubrificantes usados para determinar o momento apropriado de trocá-los. Além disso, pode-se monitorar o desgaste dos motores através dos teores de metais nos óleos usados. Para alcançar tais metas, algumas técnicas de detecção, como espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS), espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e fluorescência de raio-X (XRF), vêm sendo amplamente usadas para determinar metais em óleos lubrificantes e também em outros derivados de petróleo. Dessa forma, algumas dessas técnicas foram utilizadas no estudo em questão.

A fluorescência de raio-X (Anexo B) e ICP-OES (Anexo C), por exemplo, auxiliaram na escolha dos elementos inorgânicos a serem investigados na etapa de análise de remoção desses elementos. Verificou-se que alguns elementos inorgânicos como, enxofre, cálcio, zinco, ferro, fósforo e magnésio, apresentaram-se em altas concentrações. Ao passo que, elementos inorgânicos como bário, cádmio e chumbo, ou foram encontrados em níveis menores do que esperado pela literatura, como já demonstrado anteriormente (item 2.7), ou não foram detectados. Em discussão posterior, no presente trabalho (item 4.3), verifica-se os níveis de remoção de elementos inorgânicos como, ferro, cádmio, níquel, cromo, cobre e chumbo que estão presentes no óleo em estudo, não foram detectados entre os elementos inorgânicos removidos. Para elementos inorgânicos, seguiu-se o método USEPA 6010B.

O perfil cromatográfico foi avaliado através dos cromatogramas (Anexo A), os padrões de hidrocarbonetos injetados, no caso das análises da Analytical Solutions SA, e por padrões de hidrocarbonetos e biblioteca de espectros do GC-MS, no caso das análises do Grupo do LABIFI. As análises cromatográficas revelaram a presença de HTP's, HPA's e BTEX, sendo utilizado os métodos, USEPA 8015B, USEPA 8270C e USEPA 5021A/USEPA 8021B, respectivamente. As análises feitas na Analytical Solutions foram quantitativas além de qualitativas. Enquanto as análises realizadas pelo Grupo do LABIFI, foram qualitativas, ou seja, para caracterização do perfil cromatográfico. Assim, conseguiu-se montar um perfil analítico do óleo lubrificante, com a caracterização dos contaminantes presentes.

#### 4.1 Taxa de Germinação

Pode-se calcular a taxa de germinação total, com a contagem de germinação precoce e tardia.

Para as espécies, *Acacia mangium* – Acácia (Ac), *Arachis hypogaea* – Amendoim (Ah), *Helianthus annuus* – Girassol (Ha) e *Raphanus sativus* – Nabo Forrageiro (Rs), o comportamento de germinação, ocorreu dentro do previsto pelo manual de Regras para Análise de Sementes (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 1992). Ou seja, ocorreu germinação dentro do intervalo (1º dia ao dia final de contagem), precoce e tardio, estipulado pelo manual de regras para análises de sementes (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 1992) (Tabela 1). Possibilitando assim, a construção da tabela de taxa de germinação (Tabela 2). Já as espécies *Glycine max* – Soja (Gm) e *Ricinus communis* – Mamoma (Rc), não apresentaram comportamento, como previsto no manual de sementes, para germinação precoce e tardia. A germinação deu-se após a data de contagem precoce e tardia. Dessa forma, não se obteve dados passíveis de serem contabilizados, para cálculo de taxa de germinação dessas duas últimas espécies. Conforme orientação de Regras do Manual de Sementes (1992), sementes dormentes, duras e firmes não germinadas até o tempo final de germinação previsto, devem ser eliminadas e separadas da percentagem de germinação. Realizou-se colheita no último dia de experimento. Para fins de quantificação de elementos inorgânicos removidos, analisaram-se todas as espécies.

Tabela 1 – Contagens para teste de germinação, prevista pelo manual de Regras para Análises de Sementes (1992).

Espécie	Germinação precoce (dias)	Germinação tardia (dias)
Acácia	7	21
Amendoim	5	10
Girassol	3	7
Mamona	7	14
Nabo forrageiro	4	6
Soja	5	8

Supõe-se que, o comportamento atípico da soja e da mamona, tenha sido provocado por algum fator de estresse, como por exemplo, hídrico ou luminosidade. Nas marmitex com areia contaminada, pode-se observar que, o óleo formou uma camada, ou película, a qual não deixou ocorrer a percolação da água de irrigação pela areia. Notou-se que as espécies, amendoim, girassol e nabo forrageiro, adaptaram-se a nova condição (do óleo formando uma película), a qual manteve a areia umedecida, embebida de óleo, ao invés de água.

Como controle observa-se o percentual de germinação na concentração 0% (controle), ou seja, areia não contaminada. Para as espécies amendoim e girassol a taxa de germinação foi de 86% e 85%, respectivamente (Tabela 2). No amendoim na concentração 0,5% a taxa de germinação foi praticamente a mesma do controle. O que indica que o contaminante, óleo lubrificante usado, não causou um decréscimo da taxa de germinação, nesse nível de concentração. O mesmo ocorreu com o girassol na concentração 0,1%. A taxa de germinação dos controles (concentração 0%) do nabo forrageiro e da acácia, mostraram-se baixas, o que pode-se atribuir a qualidade da semente e/ou fatores ambientais (luz, temperatura, potencial hídrico). Dessa forma, o fator surpresa foi à apreciável taxa de germinação nas demais concentrações.

O amendoim e o nabo forrageiro, apresentaram aparentemente o melhor desempenho quanto à germinação, na presença do óleo, em concentrações a partir de 2%, em relação a acácia e ao girassol. Presume-se que a tolerância do amendoim e do nabo forrageiro ao óleo lubrificante seja maior do que para as demais espécies estudadas. Os lotes de sementes obtidos para as quatro espécies tiveram desempenho diferente quanto à taxa de germinação controle. Alta variância de germinação em solo não contaminado tem duas explicações plausíveis: (1) alta heterogeneidade genética do lote, normalmente comum em espécies mais rústicas, que não passaram por intenso programa de melhoramento genético; (2) qualidade baixa do lote de sementes utilizada. No segundo caso, juntamente com a alta variância, observa-se baixa taxa de germinação no controle.

De modo geral, os melhores desempenhos aparentes de taxa de germinação nas diferentes concentrações do óleo foram do amendoim, seguido do girassol. Dentre as espécies com resultados de taxa de germinação, a acácia apresentou o menor desempenho (Tabela 2).

Tabela 2 – Taxa de germinação total por concentração de óleo das espécies incluindo germinação precoce e tardia.

Teor % de óleo	Amendoim	s.d	Girassol	s.d	Nabo Forrageiro	s.d	Acácia	s.d
0,0	86 %	1,09%	85 %	0,91%	58 %	1,85%	47 %	3,74%
0,1	79 %	2,52%	87 %	1,42%	66 %	1,09%	50 %	3,06%
0,5	87 %	1,29%	73 %	1,59%	54 %	1,30%	50 %	2,17%
2,0	48 %	1,82%	57 %	2,15%	49 %	1,94%	19 %	1,70%
4,0	35 %	1,82%	26 %	1,39%	31 %	1,43%	14 %	1,51%
6,0	29 %	1,74%	19%	2,34%	33 %	2,08%	3 %	0,70%
8,0	12%	2,30%	6 %	1,19%	11 %	0,96%	0%	0,00%

s.d. = desvio padrão

Na Figura 15 podem ser visualizados os resultados para as principais espécies que obtiveram germinação mensurável.

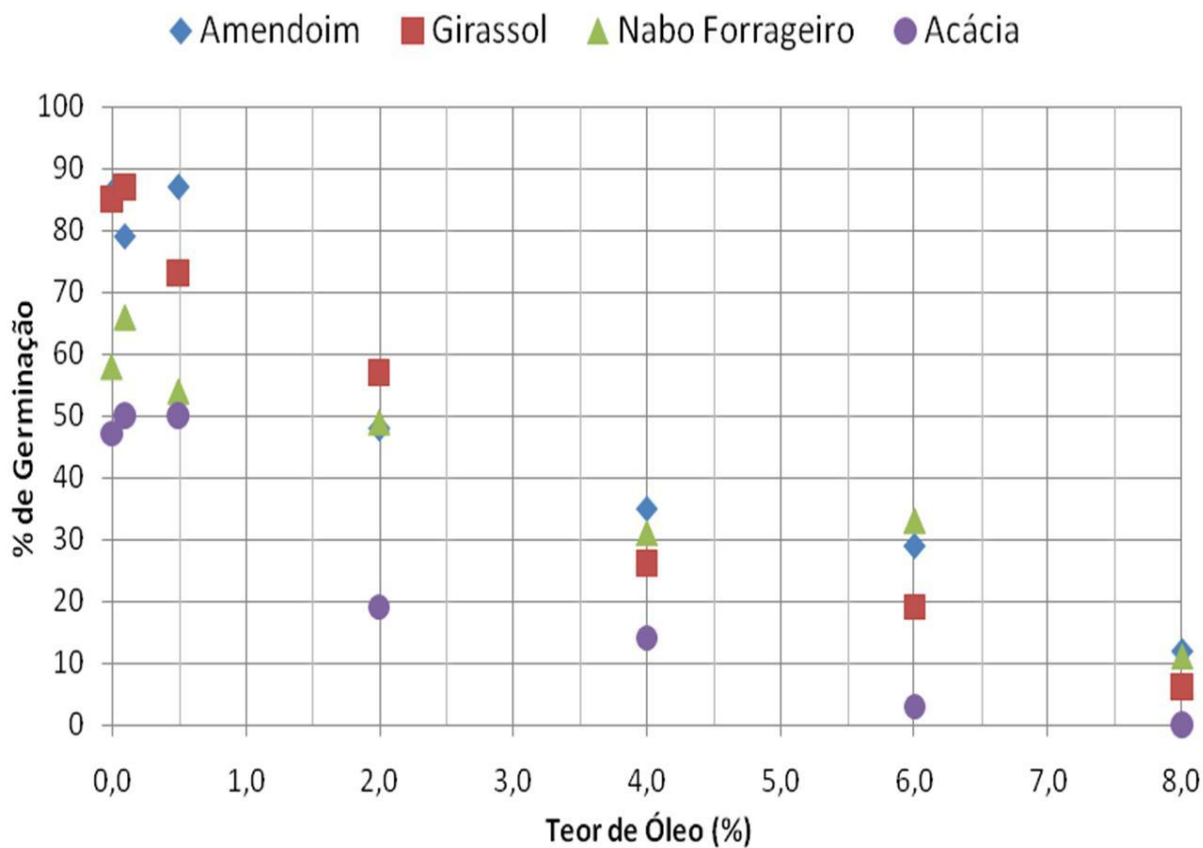


Figura 15 – Taxa de germinação entre as espécies

A variância entre repetições é visivelmente menor do que entre concentrações (Tabela 3), sendo que a menor variância observada foi entre as repetições do controle, ilustrando o efeito do óleo sobre a taxa de germinação.

Nas tabelas 3 e 6 (amendoim e acácia respectivamente), pode-se observar a alta variação entre repetições, enquanto na Tabela 4 e 5 (nabo forrageiro e girassol respectivamente) observam-se as menores variações entre repetições. A acácia foi a espécie que apresentou a maior variação, na concentração 0%, controle, enquanto o girassol apresentou um comportamento adequado, esperado nessa concentração, na qual não há contaminante. Pressupõe-se que todas as variações ocorreram devido a fatores como: disposição dos blocos, a luminosidade, a irrigação, sanidade das sementes entre outros fatores.

Tabela 3 – Média, desvio padrão e variância do número de sementes germinadas entre concentrações e repetições para amendoim

	I	II	III	IV	V	VI	X	s.d	var
Ah_c0%	29	24	27	25	24	25	25,67	1,97	3,87
Ah_c0,1%	18	23	27	19	28	28	23,83	4,54	20,57
Ah_c0,5%	25	27	27	28	28	22	26,17	2,32	5,37
Ah_c2%	10	18	15	17	11	16	14,50	3,27	10,70
Ah_c4%	8	7	15	12	13	8	10,50	3,27	10,70
Ah_c6%	6	10	11	12	10	4	8,83	3,13	9,77
Ah_c8%	0	11	2	3	0	5	3,50	4,14	17,10
X	13,71	17,14	17,71	16,57	16,29	15,43			
s.d	10,59	7,86	9,71	8,50	10,63	9,90			
Var	112,24	61,81	94,24	72,29	112,90	97,95			

Ah = amendoim; X = média; s.d = desvio padrão; Var = variância.

Tabela 4 – Média, desvio padrão e variância do número de sementes germinadas entre concentrações e repetições para nabo forrageiro

	I	II	III	IV	V	VI	X	s.d	var
Rs_c0%	18	23	18	18	14	14	17,50	3,33	11,10
Rs_c0,1%	17	20	20	19	19	23	19,67	1,97	3,87
Rs_c0,5%	15	20	16	17	17	13	16,33	2,34	5,47
Rs_c2%	15	12	16	20	16	10	14,83	3,49	12,17
Rs_c4%	7	10	13	6	11	9	9,33	2,58	6,67
Rs_c6%	4	12	14	9	13	8	10,00	3,74	14,00
Rs_c8%	4	5	1	5	2	2	3,17	1,72	2,97
X	11,43	14,57	14,00	13,43	13,14	11,29			
s.d	6,19	6,53	6,19	6,50	5,58	6,47			
Var	38,29	42,62	38,33	42,29	31,14	41,90			

Rs = nabo forrageiro; X = média; s.d = desvio padrão; Var = variância.



Tabela 5 – Média, desvio padrão e variância do número de sementes germinadas entre concentrações e repetições para girassol

	I	II	III	IV	V	VI	X	s.d	var
Ha_c0%	24	27	26	23	27	26	25,50	1,64	2,70
Ha_c0,1%	27	24	28	28	22	28	26,17	2,56	6,57
Ha_c0,5%	20	24	24	25	20	18	21,83	2,86	8,17
Ha_c2%	14	20	21	21	14	13	17,17	3,87	14,97
Ha_c4%	7	10	9	8	3	9	7,67	2,50	6,27
Ha_c6%	14	4	4	2	5	6	5,83	4,22	17,77
Ha_c8%	4	5	1	1	0	0	1,83	2,14	4,57
X	15,71	16,29	16,14	15,43	13,00	14,29			
s.d	8,50	9,71	11,19	11,41	10,49	10,34			
Var	72,24	94,24	125,14	130,29	110,00	106,90			

Ha = girassol; X = média; s.d = desvio padrão; Var = variância.

Tabela 6 - Média, desvio padrão e variância do número de sementes germinadas entre concentrações e repetições para acácia

	I	II	III	IV	V	VI	X	s.d	var
Ac_c0%	9	20	16	3	16	20	14,00	6,72	45,20
Ac_c0,1%	14	23	17	10	18	8	15,00	5,51	30,40
Ac_c0,5%	13	17	18	16	8	18	15,00	3,90	15,20
Ac_c2%	6	7	10	4	1	7	5,83	3,06	9,37
Ac_c4%	7	3	3	7	0	5	4,17	2,71	7,37
Ac_c6%	0	2	1	0	0	3	1,00	1,26	1,60
Ac_c8%	0	0	0	0	0	0	0,00	0,00	0,00
X	7,00	10,29	9,29	5,71	6,14	8,71			
s.d	5,60	9,48	7,91	5,79	7,97	7,52			
Var	31,33	89,90	62,57	33,57	63,48	56,57			

Ac = acácia; X = média; s.d = desvio padrão; Var = variância.

#### 4.2 Caracterização do óleo lubrificante usado, utilizado no experimento

O óleo lubrificante usado, utilizado no presente estudo apresentou concentrações de elementos inorgânicos conforme Tabela 7 e Anexos B e C.

Tabela 7- Concentrações de elementos inorgânicos encontrados no óleo lubrificante usado, utilizado no presente estudo e em diversos estudos.

Elementos inorgânicos (mg.kg <sup>-1</sup> )		Óleo lubrificante usado						
		Óleo A	Óleo B	Óleo C	Óleo D	Óleo E	Óleo F	
Metais	Micro-contaminantes ambientais	Al	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
		Ba	9,3	4100	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
		Cd	N.D.	9,4	N.A.	3	N.A.	N.A.
		Co	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
		Cr	5,8	N.D.	24	6,5	10	21
		Cu	23,3*	N.A.	56	N.A.	28	17
		Fe	122,0*	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
		Hg	N.D.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
		Mn	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
		Mo	5,0*	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
		Ni	1,3	N.A.	N.A.	N.A.	1	N.A.
		Pb	26,6	110	13885	240	7000	7500
		Zn	465,0*	838	2500	480	1100	1500
Elementos essenciais	Ca	760,0*	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	
	K	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	
	Mg	281,4	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	
	Na	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	
Semi-metal	Sb	N.D.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	
Ametais	P	440,8	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	
	S	4403	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	

N.A. = Não Analisado; N.D. = Não Detectado; \* Média dos ANEXOS B e C.

Onde:

Óleo A = Presente estudo

Óleo B = (DOMINGUEZ-ROSADO *et al.*, 2004)

Óleo C = (COTTON *et al.*, 1977)

Óleo D = (ATSDR, 1977)

Óleo E = (VAZQUEZ-DUHALT, 1989)

Óleo F = (RAYMOND *et al.*, 1975)

### 4.3 Remoção de elementos inorgânicos e interpretação dos dados

Foram analisadas 36 amostras, sendo que 6 delas, eram amostras controle. Ou seja, amostras de espécies não submetidas ao contaminante. Teoricamente, essas amostras não conteriam elementos inorgânicos, mas se caso apresentassem elementos inorgânicos devido à existência na própria semente ou solo não contaminado, seriam descontados os valores

encontrados nas amostras controle, das amostras submetidas ao contaminante. A partir da Tabela 8, que mostra resultado de análise das amostras controle, pode-se montar a Tabela 10, com resultados previamente subtraídos da Tabela 8.

Tabela 8 – Resultado de análise das amostras controle.

Elementos inorgânicos mg.kg <sup>-1</sup>	Amostras (controle)						Certificada* (mg.kg <sup>-1</sup> )	Padrão** (mg.kg-1)	
	Ah 0%	Rc 0%	Ha 0%	Rs 0%	Ac 0%	Gm 0%			
Metals Micro-contaminantes ambientais	Al	204	394	513	640	315	307	233	214
	Cd	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.A.
	Co	2,36	5,94	13,2	10,9	10,9	3,44	N.A.	N.A.
	Cr	43	67,9	55,1	22,7	14,9	18,8	N.A.	N.A.
	Cu	11,1	9,99	29	13	15,7	16,6	4,42	4,3
	Fe	813	1491	2383	2657	1309	1073	55,8	55,9
	Mn	42,6	70,3	119	122	153	49,2	39,1	39,7
	Mo	4,29	1,91	1,97	1,08	N.D.	N.D.	N.A.	N.A.
	Ni	20,9	21,9	24,3	15,8	15,1	8,73	N.A.	N.A.
	Pb	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.A.	N.A.
Zn	54,7	44,3	103	84,4	63,2	38,3	8,43	8,7	
Elementos essenciais	Ca	736	1810	1830	2510	2790	1630	10200	10200
	K	5610	4008	5130	3780	10920	18120	N.A.	N.A.
	Mg	2000	3120	2900	2460	2400	2220	1920	1910
	Na	600	1110	2460	9120	3840	1032	N.A.	N.A.
Ametals	P	4200	4530	4010	3160	1670	4580	1130	1120
	S	2143	1713	2837	10315	2423	2223	N.A.	N.A.

Ac = acácia; Ah = amendoim; Gm = soja; Ha = girassol; Rc = mamona; Rs = nabo forrageiro; N.A. = Não Analisado; N.D. = Não Detectado;

\* Resultado da análise certificada através de padrão; \*\* Padrão utilizado na análise certificada.

Estabeleceu-se o número de amostras a serem analisadas, a partir da planilha de pesagem de biomassa (Apêndice B). Isto deveu-se à necessidade da obtenção de aproximadamente 500 mg de amostra, para digestão seguida de análise dos elementos inorgânicos. Algumas repetições foram reunidas em uma única amostra composta. Com os dados da planilha, foram geradas algumas amostras compostas, conforme descrito na Tabela 9.

Após identificação das amostras a serem analisadas, foram escolhidos os elementos de interesse, a partir da análise prévia, descrita no item 3.4, desse estudo. Foram investigados 17 elementos inorgânicos, sendo que seis deles, cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), níquel (Ni) e chumbo (Pb) não foram detectados. Estando os demais (11 elementos inorgânicos), presentes na Tabela 10 que mostra a presença de elementos inorgânicos na biomassa, expressa por mg.kg<sup>-1</sup>.

Tabela 9 – Amostras compostas de biomassa aérea e radicular e/ou repetições.

Amostra	Espécie	Concentração de óleo	Repetição	Massa (g)
1	Amendoim	4%	1	3,5
2	Amendoim	4 %	2	2,6
3	Amendoim	4 %	3	7,1
4	Amendoim	4 %	4	4,6
5	Amendoim	4 %	5	6,4
6	Amendoim	4 %	6	3,3
7	Amendoim	6 %	1	3,7
8	Amendoim	6 %	2	4,2
9	Amendoim	6 %	3	4,8
10	Amendoim	6 %	4	5,8
11	Amendoim	6 %	5	4,2
12	Amendoim	6 %	6	2,0
13	Amendoim	8 %	2	4,3
14	Amendoim	8 %	3	0,9
15	Amendoim	8 %	4	1,3
16	Amendoim	8 %	6	2,0
17	Mamona	4 %	1	2,6
18	Mamona	4 %	2	1,6
19	Mamona	4 %	3	2,8
20	Mamona	4 %	4	1,3
21	Mamona	6 %	1	3,1
22	Girassol	4 %	1 e 5	1,0
23	Girassol	4 %	2 e 4	1,2
24	Girassol	4 %	2, 3 e 6	1,1
25	Girassol	6 %	1, 2, 3 e 5	0,8
26	Girassol	6 %	2, 4 e 6	0,7
27	Nabo forrageiro	4 %	1, 2, 3, 4, 5 e 6	0,7
28	Nabo forrageiro	6 %	1, 2, 3, 4, 5 e 6	0,7
29	Acácia	0,5 %	1, 2, 3, 4, 5 e 6	0,5
30	Soja	2 %	1, 2, 3 e 5	1,2
31	Amendoim	0 %	1, 2, 3, 4, 5 e 6	68,3
32	Mamona	0 %	1, 2, 3, 4, 5 e 6	12,7
33	Girassol	0 %	1, 2, 3, 4, 5 e 6	10,1
34	Nabo forrageiro	0 %	1, 2, 3, 4, 5 e 6	2,0
35	Acácia	0 %	1, 2, 3, 4, 5 e 6	0,7
36	Soja	0 %	1, 3, 5 e 6	2,2

### **Sistemática de remoção e análise dos elementos inorgânicos**

- ✓ Todas as análises dos elementos inorgânicos foram baseadas na fitoacumulação no tecido vegetal, ou seja, não foram analisados solos contaminados antes e depois do experimento.
- ✓ Os tecidos vegetais analisados foram biomassa radicular e aérea;
- ✓ As amostras controle (concentração 0%) de cada espécie foi utilizada como “branco/zero”;
- ✓ Todos os valores encontrados para cada elemento inorgânico, foram descontados do branco, para construção da Tabela 10 de remoção de metais;
- ✓ Foi utilizada amostra composta, para espécies que geraram biomassa em quantidades menores do que a necessária para análise;
- ✓ Foram analisadas as amostras de concentrações de 4 à 8% de amendoim, 4 e 6% de mamona e nabo forrageiro, 2% de soja e 0,5% de acácia, sendo as duas últimas, não sendo analisadas a partir de 4% por falta de biomassa, para análise.

### **Dados da remoção dos elementos inorgânicos**

O amendoim apresentou os melhores índices de biomassas (Tabela 9). Logo, observa-se maior quantidade de resultados entre repetições para essa espécie, como se demonstra na Tabela 10. Através da mesma tabela, observa-se que não existe uma linearidade na remoção dos elementos inorgânicos, com relação à concentração de óleo, mas existe uma tendência na presença de maior quantidade e variedade de elementos inorgânicos, nas concentrações intermediária e mais elevada. Apesar do fato de que nessas concentrações a biomassa se encontrar em menor escala. Esse fato, pode ser observado em amendoim 6%, para Cu, P, Ca e Mg com remoção de  $1,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ ,  $1310 \text{ mg.kg}^{-1}$ ,  $203 \text{ mg.kg}^{-1}$ ,  $750 \text{ mg.kg}^{-1}$ , respectivamente. E para amendoim 8%, para S, K e Na com remoção de  $669 \text{ mg.kg}^{-1}$ ,  $2100 \text{ mg.kg}^{-1}$ ,  $683 \text{ mg.kg}^{-1}$ , respectivamente. O mesmo pode ser observado para girassol 6%, em P, Mg e K  $2910 \text{ mg.kg}^{-1}$ ,  $1040 \text{ mg.kg}^{-1}$  e  $2850 \text{ mg.kg}^{-1}$ , respectivamente. Bem como, nabo forrageiro 6% com remoção de  $1748 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Al),  $1,26 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Mo),  $1680 \text{ mg.kg}^{-1}$  (P),  $630 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Ca),  $450 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Mg),  $4957 \text{ mg.kg}^{-1}$  (S) e  $540 \text{ mg.kg}^{-1}$  (K). Já a mamona, não seguiu o mesmo comportamento. Ou seja, a mamona 4% removeu mais quantidade de elementos inorgânicos do que a mamona 6%, pressupõe-se que a própria tolerância a 4% fosse maior, devido ao número de repetições alcançados em 4%, 4 repetições, e o número de repetições alcançados em 6%, 1 repetição.

Em 6%, a mamona, pode ter criado mecanismos de defesa, para manter-se viva, não absorvendo a quantidade de elementos inorgânicos na qual a mesma foi tolerante em 4%. A acácia e soja, não foram comparadas, devido à falta de biomassa nas concentrações de 4 a 8%.

Tabela 10 – Remoção de elementos inorgânicos em diversas concentrações de contaminantes.

Elementos inorgânicos (mg.kg <sup>-1</sup> )											
Espécies	Al	Cu	Mn	Zn	Mo	P	Ca	Mg	S	K	Na
Ah 4%	148	-	-	161,3	-	120	70	70	504	-	30
Ah 4%	<b>613</b>	1,2	-	<b>195,3</b>	-	150	70	60	126	-	-
Ah 4%	67	0,3	-	55,3	-	-	-	-	-	-	-
Ah 4%	209	-	-	104,3	-	370	43	80	344	-	92
Ah 4%	106	-	-	95,3	-	340	-	-	112	-	20
Ah 4%	195	0,6	-	85,3	-	-	-	-	-	-	-
Ah 6%	363	<b>1,1</b>	-	181,3	-	<b>1310</b>	<b>203</b>	<b>750</b>	310	-	24
Ah 6%	267	0,7	-	58,3	-	470	138	430	-	-	-
Ah 6%	324	0,1	-	100,3	-	620	5	60	179	1410	378
Ah 6%	336	-	-	96,3	-	400	-	30	378	-	97
Ah 6%	71	0,8	-	63,3	-	980	-	190	92	1800	394
Ah 6%	432	-	-	120,3	-	180	84	70	175	1170	343
Ah 8%	324	-	-	87,3	-	530	11	20	<b>669</b>	1020	519
Ah 8%	-	-	-	39,9	-	-	-	-	-	1080	163
Ah 8%	77	0,9	-	88,3	-	670	-	100	630	<b>2100</b>	<b>683</b>
Ah 8%	186	1,1	-	66,3	-	360	-	-	446	-	90
Rc 4%	<b>600</b>	-	-	<b>212,7</b>	-	130	310	-	-	-	-
Rc 4%	284	<b>3,41</b>	-	149,7	-	<b>1470</b>	830	<b>310</b>	217	<b>294</b>	-
Rc 4%	484	-	-	177,7	-	310	730	-	-	-	-
Rc 4%	335	0,31	-	96,7	-	760	<b>1590</b>	-	<b>425</b>	-	-
Rc 6%	30	-	-	74,7	-	80	20	-	3	-	-
Ha 4%	1320	-	<b>25</b>	<b>1098</b>	-	970	<b>1670</b>	800	-	1410	-
Ha 4%	<b>2812</b>	-	2	779	<b>0,32</b>	2060	1150	1020	213	2220	-
Ha 4%	1545	-	3	780	-	1540	1080	840	339	2130	-
Ha 6%	1171	-	-	518	-	2780	550	<b>1040</b>	-	<b>2850</b>	-
Ha 6%	1188	-	-	162	-	<b>2910</b>	70	480	-	2310	-
Rs 4%	1524	-	-	<b>545,6</b>	-	880	420	270	2776	522	-
Rs 6%	<b>1748</b>	-	-	437,6	<b>1,26</b>	<b>1680</b>	<b>630</b>	<b>450</b>	<b>4957</b>	<b>540</b>	-
Ac 0,5%	<b>1747</b>	-	<b>15</b>	<b>117,8</b>	-	<b>380</b>	-	-	<b>1019</b>	-	-
Gm 2%	<b>285</b>	-	-	<b>50,3</b>	-	<b>660</b>	-	-	<b>783</b>	-	<b>1657</b>

Ac = acácia; Ah = amendoim; Gm = soja; Ha = girassol; Rc = mamona; Rs = nabo forrageiro.

Através de análise estatística da remoção de elementos inorgânicos, observou-se que entre repetições, seguidos de concentrações de uma mesma espécie ocorreu, diferença significativa, para análises de fósforo, quando realizamos o teste de Tukey. Quando realiza-se teste de Tukey, entre espécies, não ocorrem diferenças significativas (APÊNDICE C). Mas existe diferença significativa na remoção tanto entre concentração, quanto entre espécie. Ao contrário do que se pressupõe ao somente visualizar a tabela de remoção de elementos inorgânicos. O que indica que testes estatísticos deixam as espécies niveladas no que se trata de remoção. Porém, as poucas diferenças significativas indicam a necessidade de manter os estudos para espécies como girassol e nabo forrageiro.

Os resultados apresentados na tabela 10 para cada elemento analisado nas diferentes espécies vegetais pode ser observado graficamente nas Figuras 16 a 26. Na Figura 27, observa-se o perfil de todos os elementos inorgânicos.

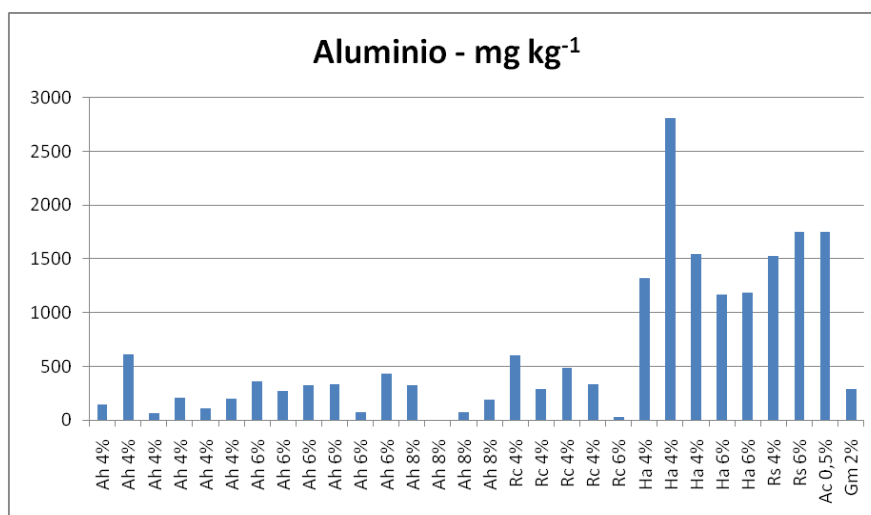


Figura 16 – Remoção de Alumínio para as diferentes espécies vegetais

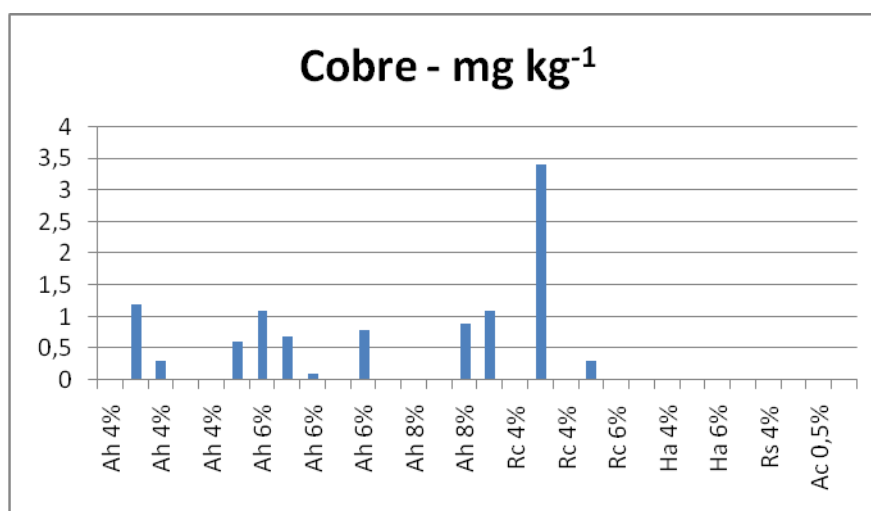


Figura 17 – Remoção de Cobre para as diferentes espécies vegetais

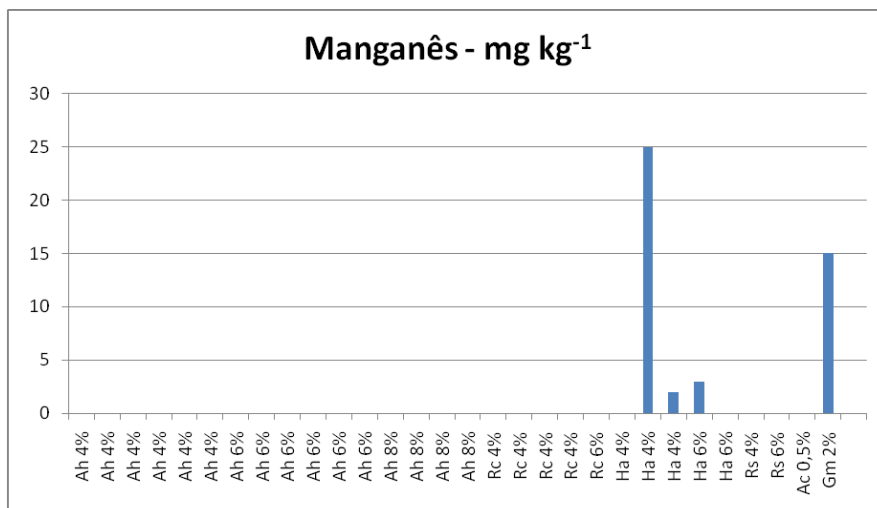


Figura 18 – Remoção de Manganês para as diferentes espécies vegetais

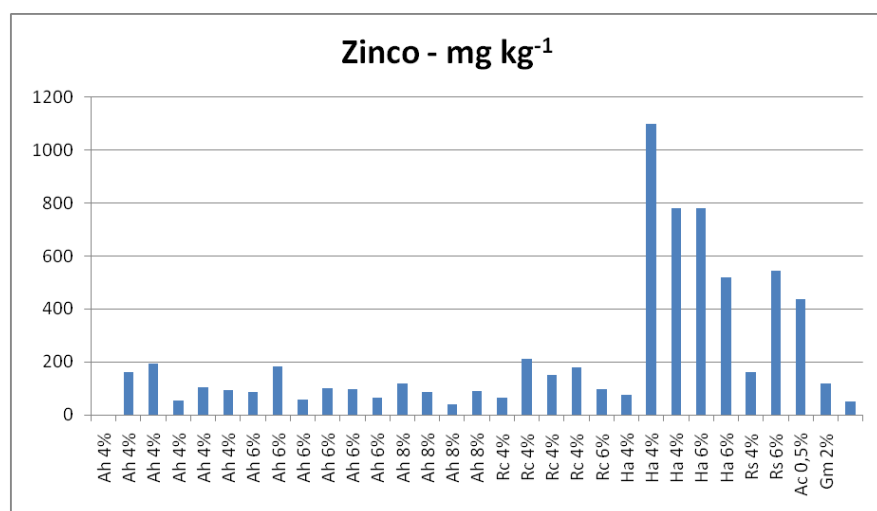


Figura 19 – Remoção de Zinco para as diferentes espécies vegetais

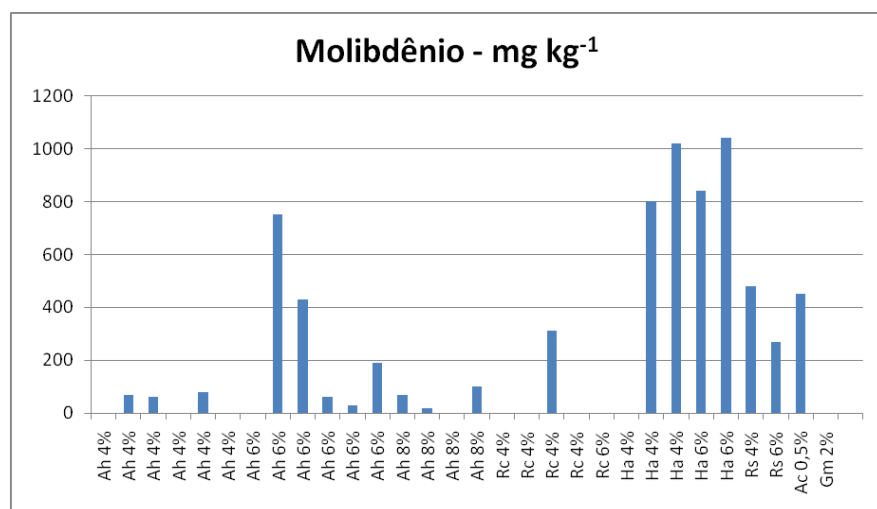


Figura 20 – Remoção de Molibdênio para as diferentes espécies vegetais



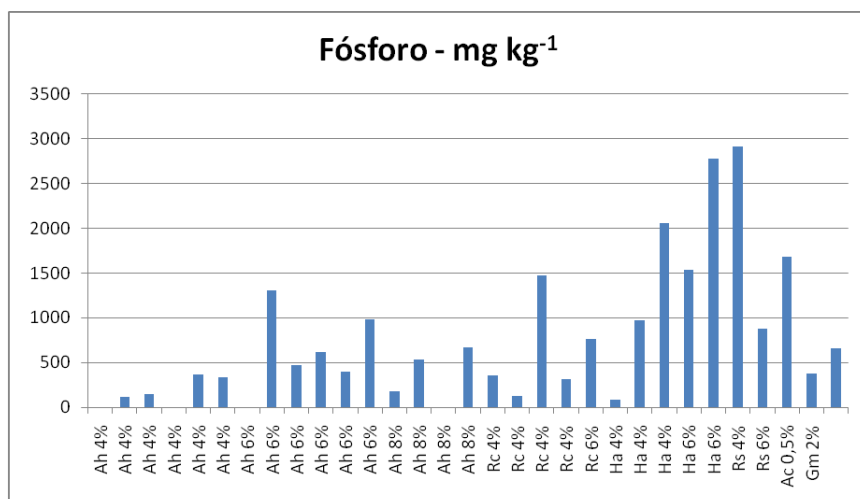


Figura 21 – Remoção de Fósforo para as diferentes espécies vegetais

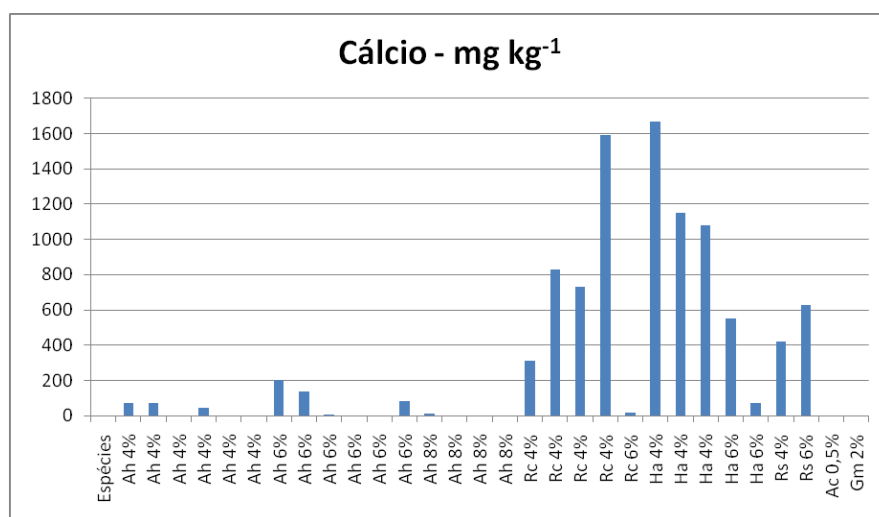


Figura 22 – Remoção de Cálcio para as diferentes espécies vegetais

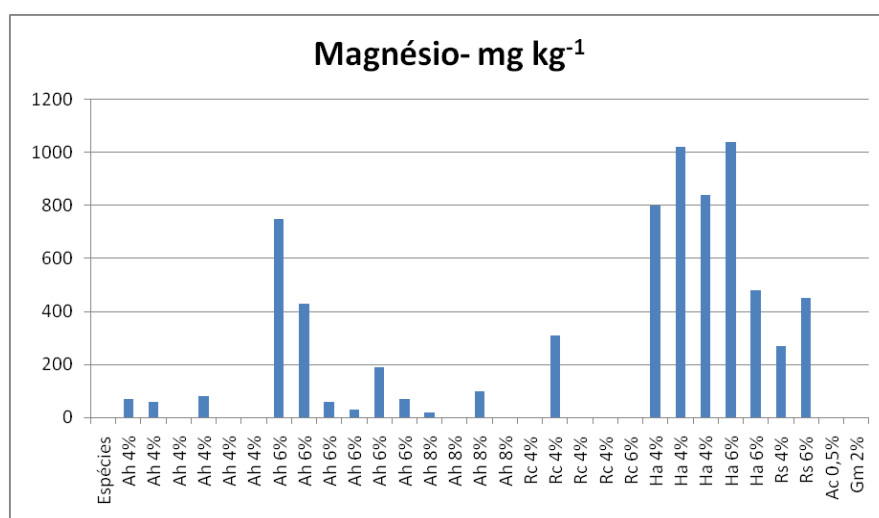


Figura 23 – Remoção de Magnésio para as diferentes espécies vegetais

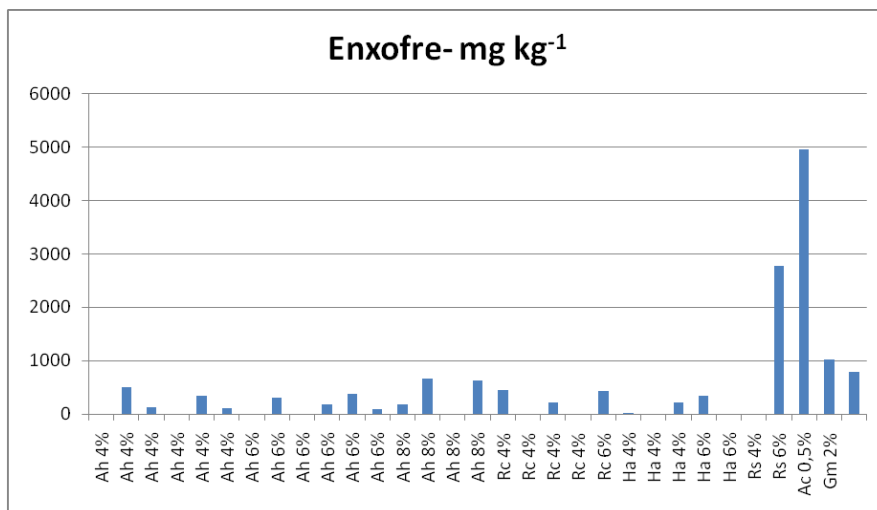


Figura 24 – Remoção de Enxofre para as diferentes espécies vegetais

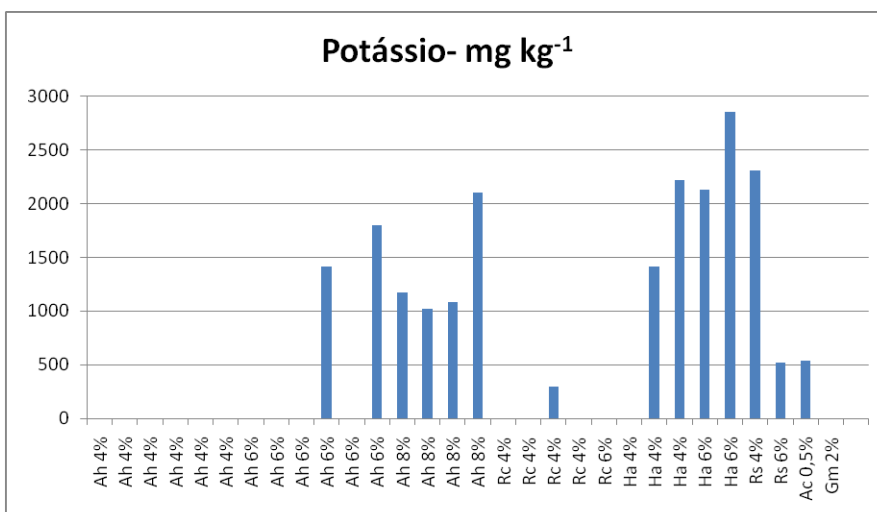


Figura 25 – Remoção de Potássio para as diferentes espécies vegetais

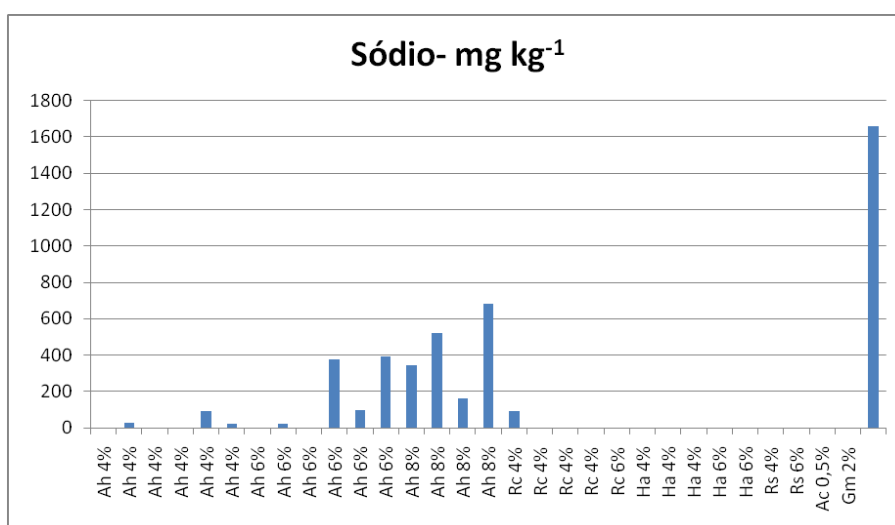


Figura 26 - Remoção de Sódio para as diferentes espécies vegetais

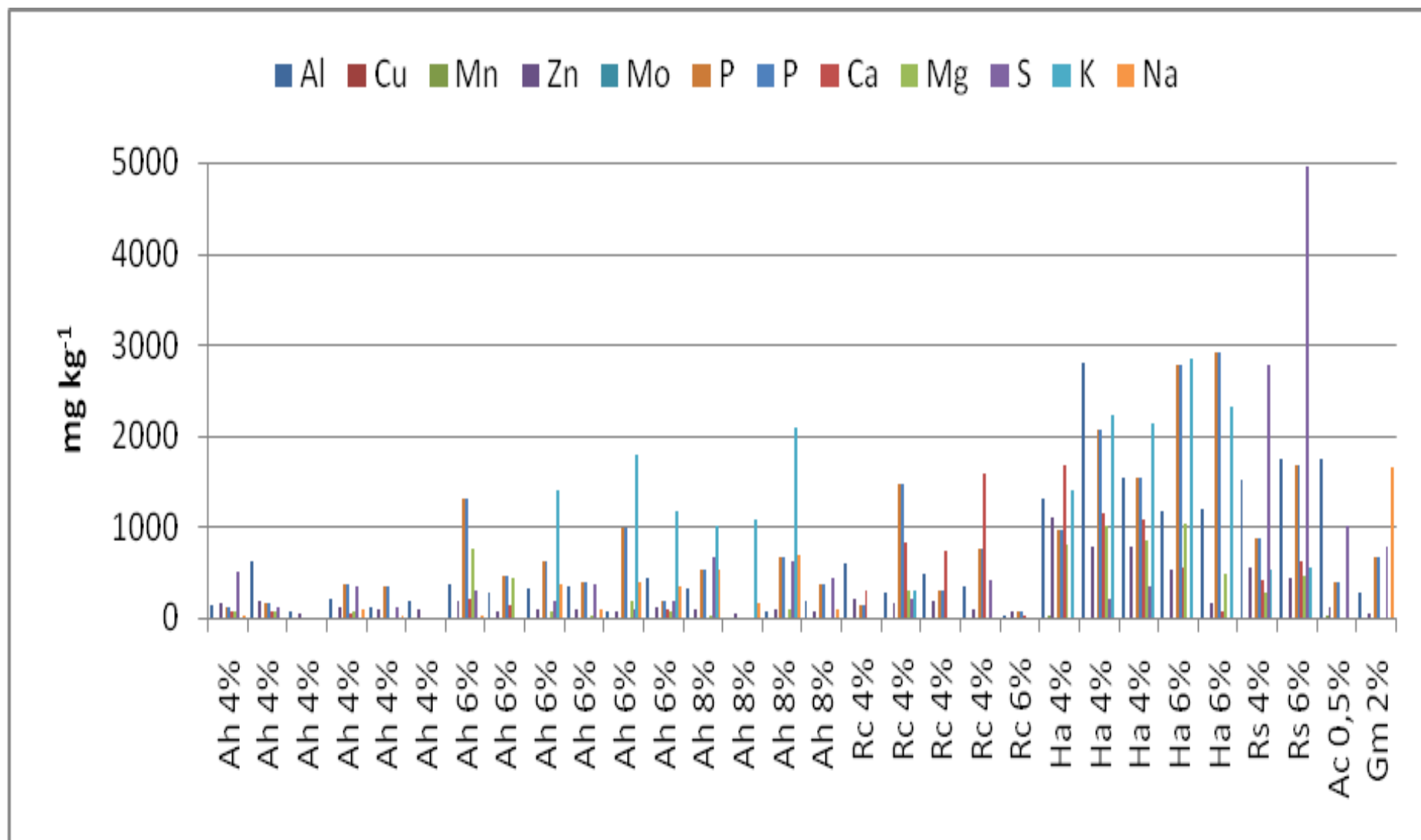


Figura 27 – Taxas de remoção de elementos inorgânicos para as diferentes espécies vegetais

A Figura 28 mostra imagens do dia de contagem final de mamona e colheita.

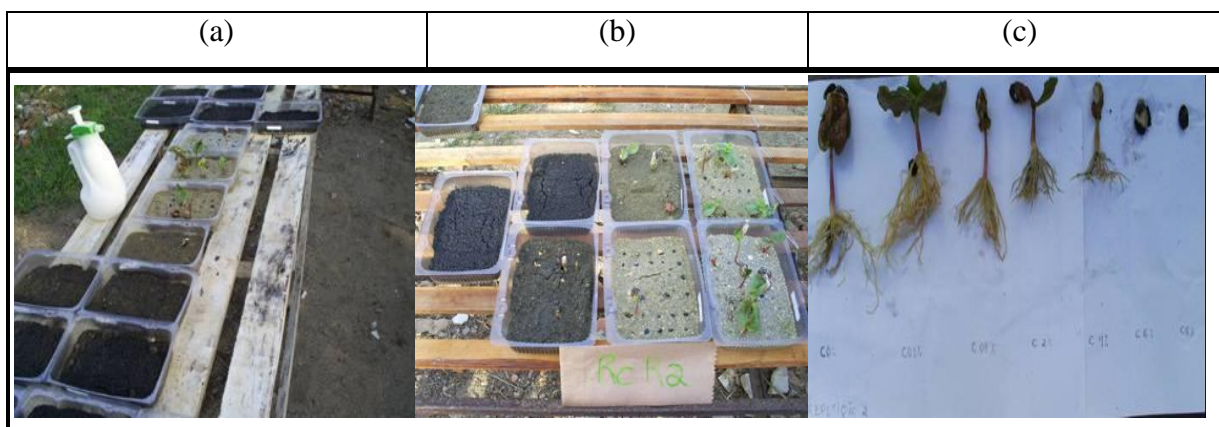


Figura 28 - Dia de contagem final para mamona (*Ricinus cummunis*). (a) desfazendo blocos para contagem final; (b) visualização das sete concentrações; (c) tamanho das plântulas em concentrações crescentes do óleo, da esquerda para a direita

### **Comparando resultados**

As concentrações de metais em óleo lubrificante usado segundo Dominguez-Rosado *et al.* (2004), são de  $110,0 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Pb,  $9,4 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Cd,  $838,0 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Zn,  $4.100 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Ba e não detectado para Cr. Há relatos de diferentes concentrações de outros estudos, como, Cotton *et al.* (1977), com óleo lubrificante usado por 30 dias, apresentando  $13.885 \text{ mg.kg}^{-1}$ ,  $2.500 \text{ mg.kg}^{-1}$ ,  $24 \text{ mg.kg}^{-1}$ ,  $56 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Pb, Zn, Cu e Cr, respectivamente. A Agência para Substâncias Tóxicas e Registros de Doenças (ATSDR, 1997) quantificou níveis de  $240,0 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Pb,  $3,0 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Cd,  $480 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Zn,  $6,5 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Cr. Vazquez-Duhalt (1989) quantificou níveis de  $7.000 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Pb,  $1.100 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Zn,  $28 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Cu,  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Cr e  $1,0 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Ni. Enquanto, Raymond *et al.* (1975) quantificou  $7.500 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Pb,  $1.500 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Zn,  $17 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Cu e  $21 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Cr no óleo lubrificante usado, *apud* Dominguez-Rosado *et al.* (2004).

Segundo Domiguez-Rosado *et al.* (2004), o nível de metais no óleo lubrificante usado, varia de acordo com tempo de funcionamento e estado mecânico do motor. Além disso, os relatos de elevadas concentrações de chumbo em trabalhos anteriores são tipicamente o resultado da contaminação de combustíveis por chumbo. Observou-se que o perfil de HTP da Figura 8, foi semelhante ao do Anexo A.

Já o óleo lubrificante usado, utilizado no presente estudo, apresentou níveis de elementos inorgânicos conforme, Anexos B e C. Pode-se observar que o Cd não foi detectado no óleo, e a quantidade de Pb ( $26,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) não foi elevada como nos relatos de Domiguez-Rosado *et al.* (2004). Nas duas análises o Zn variou de aproximadamente  $380$  a  $550 \text{ mg.kg}^{-1}$ , enquanto o Cu apresentou aproximadamente  $23,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ , Ba  $9,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ , Cr  $5,8 \text{ mg.kg}^{-1}$  e

Ni  $1.3 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Com base nas quantidades de elementos inorgânicos descritas nos Anexos B e C, e posteriormente analisando a Tabela 10, observa-se que ocorreu uma significativa remoção de elementos inorgânicos tanto para girassol, quanto para nabo forrageiro. Levando-se em consideração os desvios e erros de análises embutidos, o que pressupõe uma remoção acima de 100% para algumas amostras, mas esse erro foi corrigido ou atenuado, se compararmos algumas repetições. Ocorreu o oposto, comparando com os relatos de Domiguez-Rosado *et al.* (2004), que relata como insignificante a remoção de metais, para espécies como, vagem, soja, milho, trigo, girassol, mostarda indiana e aveia. É possível que o resultado da remoção de metais, tenha sido expressivo, significativo, no presente trabalho, por conta da “baixa quantidade” de metais no óleo lubrificante usado, quando comparado as publicações acima mencionadas.

## 5 CONCLUSÕES

O óleo lubrificante usado, que é recolhido nas operações de troca de óleo nos postos de combustíveis e transportado em caminhões para empresas recicladoras, sendo então processado e adicionado em parte ao óleo lubrificante novo, representa uma das possíveis fontes de contaminação de solos e lençóis freáticos por compostos orgânicos e metais. A fitorremediação é uma das possíveis estratégias de recuperação de áreas contaminadas que requer investigação mais detalhada.

No campo da fitorremediação de solos contaminados, a fitoextração e fitoacumulação de metais tem sido a técnica mais estudada, devido, sobretudo, à possibilidade de elevada eficiência que pode apresentar, em relação aos contaminantes que não sofrem degradação, como é o caso de orgânicos.

A acumulação de metais pelas plantas só é eficiente se o contaminante for depois removido da área, através, por exemplo, da colheita da matéria vegetal. Se a maior parte dos metais capturados se localizarem na parte aérea das plantas, a colheita poderá ser realizada utilizando os métodos de agricultura tradicionais. Em geral, é necessário colher as plantas antes da queda das folhas ou antes da sua morte e decomposição, de modo a que os contaminantes não se dispersem ou retornem ao solo.

O estudo com óleo lubrificante usado nos permitiu concluir que, um amplo número de fatores influencia largamente a absorção dos metais pela planta na fase inicial de seu desenvolvimento. São fatores que se relacionam com as características do solo, as condições climáticas e as características da própria planta, bem como a matriz que carrega o contaminante, nesse estudo em específico, o óleo lubrificante usado. No caso específico do óleo lubrificante usado, outros contaminantes além dos metais, provenientes dos produtos de degradação parcial de compostos orgânicos oxigenados e aromáticos polinucleares, e aditivos do óleo lubrificante, que não tenham sido consumidos, contribuem para um quadro de multi-contaminação de solos, cujos efeitos sinérgicos são desconhecidos e fogem ao escopo do presente trabalho.

Nas espécies em estudadas, os resultados sugerem uma superioridade do girassol em acumular elementos inorgânicos, como metais entre outros, seguido do nabo forrageiro quando comparadas às demais espécies (amendoim e mamona), na presença de concentrações semelhantes de óleo.

Por outro lado, as espécies com elevada produção de biomassa no mesmo intervalo de tempo, acumulam quantidades menores de elementos inorgânicos por massa seca. Estas

características das plantas, assim como a disponibilidade dos elementos inorgânicos no solo, influenciarão fortemente o tempo necessário para a descontaminação, que pode exigir vários ciclos de crescimento vegetal, o que pode limitar o potencial de utilização desta técnica.

Nas espécies estudadas, o amendoim apresentou taxa de germinação aparentemente tão alta quanto a do girassol, tanto no controle quanto na presença de contaminantes, apesar de não ter o perfil de remoção de elementos inorgânicos do girassol.

Entre as espécies investigadas, *Glycine max* – Soja (Gm), *Ricinus communis* – Mamona (Rc), *Helianthus annuus* – Girassol (Ha), *Acácia mangium* – Acácia (Ac), *Arachis hypogaea* – Amendoim (Ah) e *Raphanus sativus* – Nabo Forrageiro (Rs), pode-se destacar o girassol, que é uma espécie tolerante a petróleo, e o nabo forrageiro que é utilizado como fitorremediador, mas para o qual não foram encontrados dados na literatura com relação aos contaminantes petróleo ou óleo lubrificante usado. As demais espécies apresentaram remoção de metais em níveis aparentemente menores, quer seja por menor tolerância a germinar na matriz óleo lubrificante usado, falta de biomassa no tempo estudado, tempo maior para colheita ou por características fisiológicas, que resultam em menor transferência de metais da matriz solo para a matriz planta.

O presente estudo ilustrou o potencial de fitorremediação das espécies estudadas (acácia, amendoim, girassol, mamona, nabo forrageiro e soja), bem como o nível de tolerância a concentrações crescentes do contaminante em foco (de 0,5 a 8,0% de óleo lubrificante usado) e a possibilidade de diferenciação da capacidade de fitoacumulação de elementos inorgânicos, como metais entre outros, em fase inicial do crescimento vegetal.

De maneira geral, ficou demonstrado através dos resultados, para taxa de germinação das espécies (acácia, amendoim, girassol e nabo forrageiro), que em solo com 2% de óleo o nabo forrageiro tem desempenho similar ao do amendoim, mas inferior ao do girassol. Para o solo contaminado entre 4 e 6 %, com exceção da acácia, as espécies tem uma taxa de germinação em torno de 20-30%, destacando-se um melhor desempenho do nabo a 6,0%. Para o solo com 8% de óleo as taxas de germinação das espécies ficaram em torno de 10%, com exceção da acácia, que não germinou nessa concentração. O pior desempenho em todos os teores de óleo foi para a acácia. O girassol obteve um desempenho de remoção superior para maioria dos elementos inorgânicos analisados, como previsto na literatura. O nabo forrageiro, da mesma forma que na germinação, obteve resultados superiores aos esperados para remoção de elementos inorgânicos, comparados ao amendoim, que não foi tão expressivo na remoção de elementos inorgânicos quanto na germinação. A acácia é uma espécie que tem baixa biomassa, o que dificultou a obtenção de quantidade suficiente para

quantificar as concentrações de 4, 6 e 8% de óleo. Dessa forma, utilizou-se a biomassa de 0,5% de óleo. Este estudo inicial indicou que, além do girassol, o nabo forrageiro mostrou-se eficiente para fitorremediação de solo contaminado com óleo lubrificante usado, tanto na germinação quanto na remoção de elementos inorgânicos em concentrações de 4 a 8%.

Finalmente, conclui-se que assim como taxa de germinação e produção de biomassa, a fitoacumulação de elementos inorgânicos, como metais entre outros, em fase inicial do desenvolvimento da planta pode ser utilizada em programas de *screening* para seleção de espécies com maior potencial fitorremediador para remoção de metais e outros elementos inorgânicos, de solos contaminados com metais apenas ou solos multi-contaminados (ex: elementos inorgânicos, como metais entre outros e hidrocarbonetos de petróleo).

Este estudo teve como foco a remediação do óleo lubrificante usado, que é recolhido nas operações de troca de óleo nos postos de combustíveis e transportado em caminhões para empresas recicladoras, sendo então processado e adicionado em parte ao óleo lubrificante novo. Logo o estudo visa desenvolver um protocolo de intervenção em área possivelmente impactadas por acidentes neste transporte. Assim, viabilizando a técnica de fitorremediação para descontaminação de áreas contaminadas com óleo lubrificante usado, utilizando espécies como girassol e nabo forrageiro entre 6 e 8%, com perfil de elementos inorgânicos semelhantes ao do presente estudo.

Os resultados de remoção de elementos inorgânicos, como metais, não pode ser comparado, diretamente, com os de outros estudos, como Dominguez-Rosado *et al.* (2004), devido ao tempo de exposição, que em Dominguez-Rosado *et al.* (2004), foi de 250 dias e no presente estudo 28 dias. Apesar da diferença de tempo de exposição, dados estatísticos revelam remoção significativa enquanto para relatos da literatura citada acima, a remoção não foi significativa. Observando o perfil de elementos inorgânicos, metais, de Dominguez-Rosado *et al.* (2004) e do presente estudo, verifica-se diferença no perfil do contaminante, o que pode ter contribuído para remoção significativa no presente estudo, bem como, o diagnóstico precoce pode ter favorecido a quantificação. Lembrando que, caso as espécies não passem pelo processo de colheita, as folhas caem no solo, tornando a contaminá-lo.

As diferenças do perfil do óleo lubrificante podem ser notadas a seguir: As concentrações de metais em óleo lubrificante usado segundo Dominguez-Rosado *et al.* (2004), são de 110,0 mg.kg<sup>-1</sup> de Pb, 9.4 mg.kg<sup>-1</sup> de Cd, 838.0 mg.kg<sup>-1</sup> de Zn, 4.100 mg.kg<sup>-1</sup> de Ba e não detectado para Cr. Enquanto para o presente estudo as concentrações apresentadas são de: para o Cd não foi detectado, o Pb 26.6 mg.kg<sup>-1</sup>, o Zn variou de 380 a 550 mg.kg<sup>-1</sup>, enquanto o Ba apresentou 9.3 mg.kg<sup>-1</sup>.



## 6 RECOMENDAÇÕES

A partir de uma análise crítica do desenvolvimento do estudo realizado, recomenda-se que, em projetos de fitorremediação para a remoção de metais e outros elementos inorgânicos de solos contaminados:

- ✓ A biomassa vegetal com metais podem ser reduzida por meio de processos térmicos, físicos, químicos ou microbiano (compostagem). No caso da incineração da biomassa, combustão, por exemplo, a energia produzida pode representar uma valorização econômica do processo, desde que a energia seja aproveitável. As cinzas podem ser tratadas como um minério, do qual pode ainda ser extraída a contaminação metálica de valor econômico (especialmente, se as cinzas estiverem enriquecidas em apenas um ou dois metais).
- ✓ Como a mamona e a soja não germinaram conforme o tempo previsto, testes de germinação para avaliar a qualidade do lote de sementes e/ou prazos maiores para *screening* com certas espécies são necessários.
- ✓ Além de prorrogar a data de colheita, o aumento da produção de biomassa das hiperacumuladoras, pode ser otimizado através das práticas agrícolas, como a irrigação, a fertilização, a aplicação de corretores, a plantação ou a data da colheita.
- ✓ Sugere-se que outros trabalhos sejam conduzidos com estas espécies para outros tipos de contaminantes.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS.  
**Portaria ANP nº 125, de 30.7.1999.** Disponível em: <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)> . Acesso em: 13 jul. 2007.

\_\_\_\_. **Portaria ANP nº 126, de 30.7.1999.** Disponível em: <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)> . Acesso em: 13 jul. 2007.

\_\_\_\_. **Portaria ANP nº 127, de 30.7.1999.** Disponível em: <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)> . Acesso em: 13 jul. 2007.

\_\_\_\_. **Portaria ANP nº 128, de 30.7.1999.** Disponível em: <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)> . Acesso em: 13 jul. 2007.

\_\_\_\_. **Portaria ANP nº 130, de 30.7.1999.** Disponível em: <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)> . Acesso em: 13 jul. 2007.

\_\_\_\_. **Portaria ANP nº 162, de 28.9.1999.** Disponível em: <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)> . Acesso em: 21 jul. 2007.

\_\_\_\_. **Portaria ANP nº 71, de 25.4.2000.** Disponível em: <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)> . Acesso em: 21 jul. 2007.

\_\_\_\_. **Resolução ANP nº 17, de 31.8.2004.** Disponível em: <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)> . Acesso em: 13 jul. 2007.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Óleo lubrificante usado, boletim de maio de 2009. Disponível em: <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)> . Acesso em: 18 jun. 2009.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). (1997). **Toxicological profile for used mineral-based crankcase oil**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service <[www.atsdr.cdc.gov/tfacts102.html](http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts102.html)> *apud* DOMINGUEZ-ROSADO, E.; PICHTEL, J.; COUGHLIN, M. Phytoremediation of soil contaminated with used motor oil: I. enhanced microbial activities from laboratory and growth chamber studies. **Environmental Engineering Science**, v.21, n. 2, 2004.

AGUIAR, C.R.C. ; MARQUES, M. ; BALIEIRO, F.C. . Desempenho de soja e braquiária na fitorremediação de solos contaminados com petróleo. In: 24º CBESA: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007, Belo Horizonte. **Anais do 24º CBESA**, 2007.

ALEXANDER, M. **Biodegradation and bioremediation**. Academic Press, 2nd ed., San Diego, U.S.A., 1999, p. 239.

ANDERSSON, B.E.; WELINDER, L.; OLSSON, P.A.; OLSSON, S.; HENRYSSON, T. "Growth of inoculated white-rot fungi and their interactions with the bacterial community in soil contaminated with PAH, as measured by phospholipid fatty acids", **Bioresource Technology**, 73, 2000, p.29-36.

ANDERSSON, B.E.; TOMBERG, K.; HENRYSSON, T.; OLSSON, S. "Three dimensional outgrowth of a wood-rotting fungus added to a contaminated soil from a former gasworks site", **Bioresource Technology**, 78, 2001, p.37-45.

AKGERMAN, A.; ERKEY, C.; SEYYED, M.G. "Supercritical extraction of hexachlorobenzene from soil", **Ind. Eng. Chem. Res.**, 31, 1992, p.333-339.

BAIRD, C. **Química ambiental**. Trad. Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. – 2ª ed. – Porto Alegre: Bookman, 2002.

BEWLEY, J. D. **Seed germination and dormancy**. *The Plant Cell*, 9, 1997, p.1055-1066.

CARDOSO, V. J. M. Germinação e fotoblastismo de sementes de *Cucumis anguria*: influência da qualidade da luz durante a secagem. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, 1995; 7(1):75-80.

CARDOSO, V. J. M. Thermal-dependence of the germination of *Catharanthus roseus* seeds. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, 1999; 11(1):41-49.

CARDOSO, V. J. M. . Germinação. In: Gilberto Barbante Kerbauy. (Org.). **FISIOLOGIA VEGETAL**. 1 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2004, v., p. 386-408.

CASTELO-GRANDE, T.; BARBOSA, D. Soil decontamination by supercritical extraction. **Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry**, v. 2, n. 2, 2003.

CASTELO-GRANDE, T.; BARBOSA, D. Soil decontamination - A review. **Chemical Industry and Environment IV**, Vol. I, 2003, p.157-165.

CASTELO-GRANDE, T.; AUGUSTO, P.A.; BARBOSA, D. **Técnicas de Descontaminação de Solos**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, CBQF, Pólo FEUP, [2004], 6p. Comunicado técnico – Dossiê. Disponível em: <[http://www.ordemengenheiros.pt/portals/0/Ing98-DC\\_Quim1.pdf](http://www.ordemengenheiros.pt/portals/0/Ing98-DC_Quim1.pdf)> . Acesso em: 30 set. 2007.

CANET, R.; BIRNSTINGL, L.G.; MALCOLM, D.G.; LOPEZ-REAL, L.M.; BECK, A.L. “Biodegradation of PAH by native microflora and combinations of white-rot fungi in a coal-tar contaminated soil”, **Bioresource Technology**, 76, 2001, p.113-117.

COMPANHIA E TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). “Solos – Determinação da Biodegradação de resíduos – Método respirométrico de Bartha”. São Paulo: **Norma Técnica L6350, 15p.**, 1990. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas\\_contaminadas/relação\\_areas.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relação_areas.asp)> . Acesso em: jul. de 2007.

CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETROLEO E GÁS, 3., 2005. Salvador. Estudo da decomposição térmica da mistura de lodo e óleo lubrificante em reator aeróbio: **anais 3º congresso**. Campina Grande: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP, 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 362 de 23 de junho de 2005**. Disponível em: <[www.mma.gov.br/conama](http://www.mma.gov.br/conama)> . Acesso em: 22 jul. 2007.

COTTON, F. O.; WHISMSN, M. L.; GOWTZINGER, S.W.; REYNOLDS, J. W. Analysis of 30 used motor oils. **Hydro. Proc.**, 131, 1977 *apud* DOMINGUEZ-ROSADO, E.; PICHTEL, J.; COUGHLIN, M. Phytoremediation of soil contaminated with used motor oil: I. enhanced microbial activities from laboratory and growth chamber studies. **Environmental Engineering Science**, v.21, n. 2, 2004.

CUNNINGHAM, S.D.; ANDERSON, T.A.; SCHWAB, P.; HSU, F. C. **Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants**. Adv. Agron. 56, p.55, 1996.

DELOUCHE, J. C. Germinação, deterioração e vigor da semente. **Revista SEED News**, v.6, n. 6, 2002.

DINARDI, A.L.; FORMAGI, V.M.; CONEGLIAN, C.M.R.; BRITO, N.N.; SOBRINHO, G.D.; TONSO, S.; PELEGRINI, R. **Fitorremediação**. Em <<http://www.ceset.unicamp.br/ite/Artigos/3fec2407.pdf>>. Acesso em: set. 2007.

DOMINGUEZ-ROSADO, E.; PICHTEL, J.; COUGHLIN, M. Phytoremediation of soil contaminated with used motor oil: I. enhanced microbial activities from laboratory and growth chamber studies. **Environmental Engineering Science**, v.21, n. 2, 2004.

DOMINGUEZ-ROSADO, E.; PICHTEL, J. Phytoremediation of soil contaminated with used motor oil: II. Greenhouse Studies. **Environmental Engineering Science**, v.21, n.2, 2004a.

DOMINGUEZ-ROSADO, E.; PICHTEL, J. Transformation of Fulvic Substances in the rhizosphere during phytoremediation of used motor oil. **Journal of Environmental Science and Health**, v.39, n.9, p 2369-2381, 2004b.

EVERAERT, K.; BAEYENS, J.; CREEMERS, C. “A comparative study of abatement techniques for volatile organic components (VOC’s)”, **15<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering**, 2002.

FIÚZA, A. “**Limpeza e reabilitação de solo contaminado**”, Apontamentos do Mestrado de Engenharia do Ambiente, FEUP, 2002.

GALBIATTI, J.A. **Reciclagem de Frascos Plásticos de Postos de Gasolina**. Disponível em: <[http://www.unesp.br/propp/dir\\_proj/Industria/Industr54a.htm](http://www.unesp.br/propp/dir_proj/Industria/Industr54a.htm)>. Acesso em: 21 jul 2007.

GRAFF, J. “**Solos contaminados. Problemas e soluções na República Federal da Alemanha**”, Dossier/Gestão de Resíduos, 1989.

GREENPEACE. **Campanhas**. Disponível em: <[http://www.greenpeace.org.br/toxicos/?conteudo\\_id=818&sub\\_campanha=0&img=15&PHPSESSID=7246bc8e7759fa3eee40b41dce8a7d46](http://www.greenpeace.org.br/toxicos/?conteudo_id=818&sub_campanha=0&img=15&PHPSESSID=7246bc8e7759fa3eee40b41dce8a7d46)>. Acesso em: 21 jul. 2007.

GUEDES, C. L. B.; SEGATO, T. P.; PÉCORÁ, M. M. C.; DALL’ANTONIA, L. H.; DI MAURO, E. **Avaliação da degradação fotoquímica e eletroquímica de aromáticos no resíduo de óleo lubrificante**. Londrina, [2004 ou 2005]. 7p. Disponível em: <[www.uel.br/meioambiente/fotopetro](http://www.uel.br/meioambiente/fotopetro)> . Acesso em: 22 jul. 2007.

HAUS, F., BOISSEL, O., JUNTER, G. A. Primary and ultimate biodegradabilities of mineral base oils and their relationships with oil viscosity. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 54, p. 189-192, 2004.

HILHORST, H. W. M., KARSSSEN C. M. Seed dormancy and germination: the role of abscisic acid and gibberellins and the importance of hormone mutants. **Plant Growth Regulation**, 11, 1992, p.225-238.

KHODADOUST, A.P.; BAGCHI, R.; SUIDAN, M.T.; BRENNER, R.C.; SELLERS, N.G. “B80 – Removal of PAHs from highly contaminated soils found at prior manufactured gas operations”, **Journal of Hazardous Materials**, 2000, p.159-174.

LOPES, P.R.M.; DOMINGUES, R.F.; BIDOIA, E.D. Avaliação da biodegradação de efluente oleoso automotivo de diferentes origem em meio aquoso por respirometria de Bartha & Pramer. In: **Anais [CD-ROM] do XVII Congresso de Iniciação Científica – Os desafios da**

**Pesquisa**, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Campus de Rio Claro, Rio Claro, São Paulo, 2005.

**Manual de métodos de análises de tecido vegetal, solo e calcário**. Embrapa, 2ª Ed., 2001.

MATOS, A.T.; FONTES, M. P. F.; JORDÃO, C. P.; COSTA, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, v. 20, p. 379-386, 1996.

MARQUES, M. ; ROSA, G.S. ; AGUIAR, C.R.C. . Plants with potential for phytoremediation of oil-contaminated soil based on germination and biomass growth. **In: 4<sup>th</sup> NATO/CCMS Workshop on Management of Industrial Toxic Waste**, 2006, Ioannina. **4<sup>th</sup> CCMS/NATO Workshop on Management of Industrial Toxic Wastes and Substances Research: Advanced monitoring techniques of hazardous wastes**. Ioannina : University of Ioannina, 2006a. v. I. p. 47-53.

MARQUES, M. ; HOGGLAND, W. ; KRIIPSALU, M. ; ROSA, G.S. ; AGUIAR, C.R.C. ; CORRÊA, S.M. . Bioremediation of oil-contaminated sediments and screening procedure to select plant species for phytoremediation of oil-contaminated soils. In: Simpósio Internacional de Tecnologias de Tratamento de Resíduos, 2006, Rio de Janeiro. **Proceedings do Simpósio Internacional de Tecnologias e Tratamento de Resíduos Sólidos**. Rio de Janeiro : COPPE, 2006b. v. CD rom.

MCCUTCHEON, S.C. & SCHONOR, J.L. **Phytoremediation: Transformation and Control of Contaminants**. John Wiley & Sons (Eds.). New Jersey, 2003, 987p.

Ministério da Agricultura. **REGRAS PARA ANALISE DE SEMENTES**. Ministério da Agricultura. Equipe Técnica de sementes e Mudanças. Impresso na seção de Produção da ABCAR, 1992.

NAVARRETE, A.A. **Algas na desintoxicação do solo de *landfarming* de refinaria de petróleo**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, 2006, 100 p.

PLETSCH, M.; CHARLWOOD, B. V.; ARAÚJO, B. S. Fitorremediação da águas e solos poluídos. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**. 11, 26, 1999.

SINDICATO DO COMÉRCIO VAREJISTA DE DERIVADOS DE PETRÓLEO (SINDPETRO). **Ambiental** 30/08/2006. Disponível em <<http://www.sindipetro-ro.org.br/?m=200608>>. Acesso em: 21 jul. 2007.

Site:<<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=residuos/index.php3&conteudo=/residuos/oleolubrificante.html>> . Acesso em: 02 jul. 2007a.

Site: <[http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%93leo\\_lubrificante](http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%93leo_lubrificante)>. Acesso em: 21 jul. 2007b.

Site: <<http://www.portaldepostos.com.br/paginas/gest.meioambiente.materia9.html>>. Acesso em: 21 jul. 2007c.

RAYMOND, R.L.; HUDSON, J.O.; JAMISON, V.W. Oil degradation in soil. **Appl. Environ. Microbiol.** 31, p.522, 1975 *apud* DOMINGUEZ-ROSADO, E.; PICHTEL, J.; COUGHLIN, M. Phytoremediation of soil contaminated with used motor oil: I. enhanced microbial activities from laboratory and growth chamber studies. **Environmental Engineering Science**, v.21, n. 2, 2004.

ROSAS, G. S. **Avaliação do potencial de espécies oleaginosas na fitorremediação de solos contaminados por petróleo associada à produção de matéria prima para biodiesel**. Dissertação de Mestrado, UERJ 2006.

**REVISTA MEIO AMBIENTE INDUSTRIAL**. Ano VI, ed. 31, nº 30 Maio/Junho da 2001. Disponível em: <[www.meioambienteindustrial.com.br](http://www.meioambienteindustrial.com.br)>. Acesso em: 21 jul. 2007.

SCHNOOR, J.L. 2002. **Technology Evaluation Report: Phytoremediation of Soil and Groundwater**. GWRTAC Series TE-02-01.



SERVIÇO BRASILEIRO DE RESPOSTAS TÉCNICAS / SBRT. **Óleo lubrificante: produção e reciclagem**. REDETEC Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro, 2006, 3p. Resposta Técnica. Disponível em: <<http://www.sbrt.ibict.br>>. Acesso em: 13 jul. 2007.

**SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO RERREFINO DE ÓLEOS MINERAIS (SINDIRREFINO)**. Disponível em: <<http://www.unesp.br/prope/projtecn/Industria/Industr54a.htm>> . Acesso em: 21 jul. 2007.

STEGMANN, R.; BRUNNER, G.; CALMANO, W.; MATZ, W. **Treatment of contaminated soil: fundamentals, analysis, applications**. Springer, Berlin Heidelberg New York, 2001.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**, 2a ed. Porto Alegre: UFRGS, Departamento de Solos, Faculdade de Agronomia. 174p, (Boletim técnico 5), 1995.

USEPA - UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **METHOD 5021A** - Volatile organic compounds in various sample matrices using equilibrium headspace analysis.

USEPA - UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **METHOD 6010B** - Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.

USEPA - UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **METHOD 8015B** - Nonhalogenated Organics Using GC/FID

USEPA - UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **METHOD 8021B** - Aromatic and halogenated volatiles by gas chromatography using photoionization and/or electrolytic conductivity detectors.

USEPA - UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **METHOD 8270C** - Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)

VALLEJO, B.; IZQUIERDO, A.; BLASCO, R.; PEREZ-DEL-CAMPO, P.; LUQUE-DE-CASTRO, M. D. "Bioremediation of an area contaminated by fuel spill". **Journal of Environmental Monitoring**, v. 3, n. 3, p.274-280, 2001.

VAZQUEZ-DUHALT, R. Environmental impact of used motor oil. **Sci. Total Environ.** 1, p.79, 1989 *apud* DOMINGUEZ-ROSADO, E.; PICHTEL, J.; COUGHLIN, M. Phytoremediation of soil contaminated with used motor oil: I. enhanced microbial activities from laboratory and growth chamber studies. **Environmental Engineering Science**, v.21, n.2, 2004.

## APÊNDICE A - Planilha de Contagem

Foram feitas planilhas de contagem para cada espécie. Além de planilhas do gabarito de madeira e pregos, para identificar e separar as plântulas que germinaram precocemente, das que germinaram tardiamente, tanto para as repetições, quanto para as espécies.

Universidade do Estado do Rio de Janeiro  
Experimento de Toxicidade  
Planilha de Avaliação

Contagem 1 (precoce)						Contagem 2 (tardia)						Total		
Espécie	Concentração	Repetição	N. sementes	Pl. normal	Pl. fungo	Espécie	Concentração	Repetição	N. sementes	Pl. normal	Pl. fungo	Bim. Aérea	Bim. Radic.	
Ha	0%	R1	30			Ha	0%	R1	30					
		R2	30					R2	30					
		R3	30					R3	30					
		R4	30					R4	30					
		R5	30					R5	30					
		R6	30					R6	30					
Ha	0.01%	R1	30			Ha	0.01%	R1	30					
		R2	30					R2	30					
		R3	30					R3	30					
		R4	30					R4	30					
		R5	30					R5	30					
		R6	30					R6	30					
Ha	0.05%	R1	30			Ha	0.05%	R1	30					
		R2	30					R2	30					
		R3	30					R3	30					
		R4	30					R4	30					
		R5	30					R5	30					
		R6	30					R6	30					
Ha	2%	R1	30			Ha	2%	R1	30					
		R2	30					R2	30					
		R3	30					R3	30					
		R4	30					R4	30					
		R5	30					R5	30					
		R6	30					R6	30					
Ha	4%	R1	30			Ha	4%	R1	30					
		R2	30					R2	30					
		R3	30					R3	30					
		R4	30					R4	30					
		R5	30					R5	30					
		R6	30					R6	30					
Ha	6%	R1	30			Ha	6%	R1	30					
		R2	30					R2	30					
		R3	30					R3	30					
		R4	30					R4	30					
		R5	30					R5	30					
		R6	30					R6	30					
Ha	8%	R1	30			Ha	8%	R1	30					
		R2	30					R2	30					
		R3	30					R3	30					
		R4	30					R4	30					
		R5	30					R5	30					
		R6	30					R6	30					





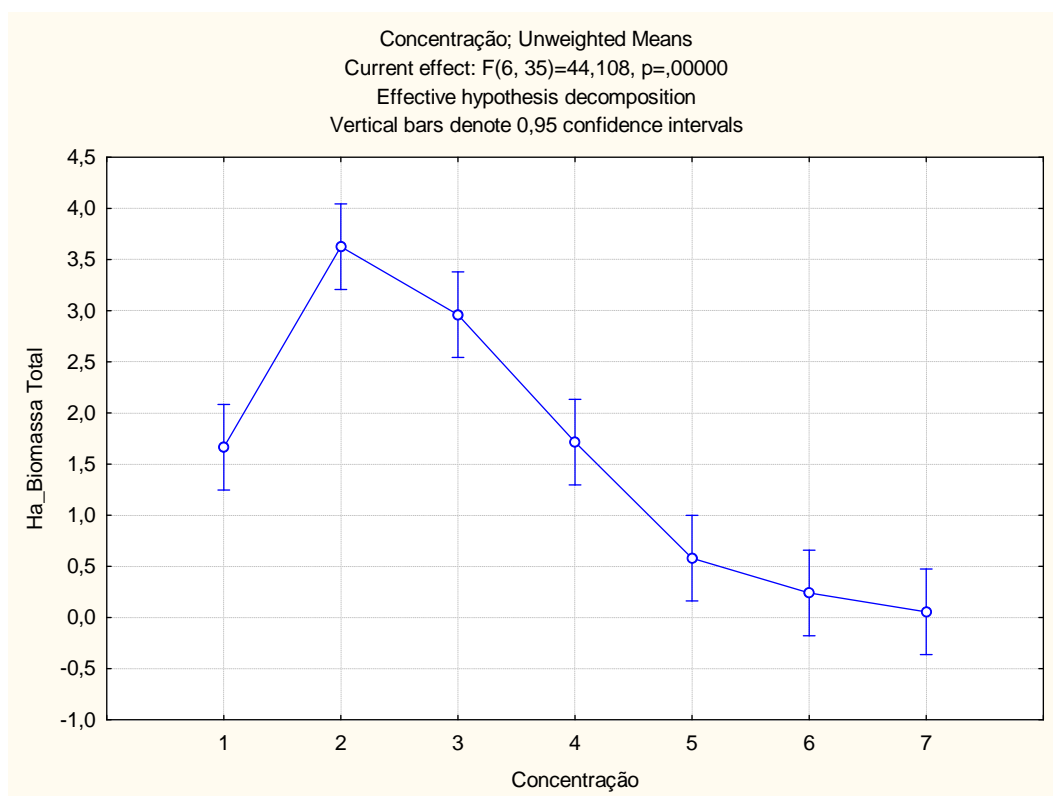
## APÊNDICE C – Testes de Tukey

### Biomassa Total do girassol (Ha):

#### Concentrações (7) e Repetições (6)

Univariate Tests of Significance for Ha_Biomassa Total (Spreadsheet1) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	100,7680	1	100,7680	395,7218	0,000000
Concentração	67,3907	6	11,2318	44,1079	0,000000
Error	8,9125	35	0,2546		

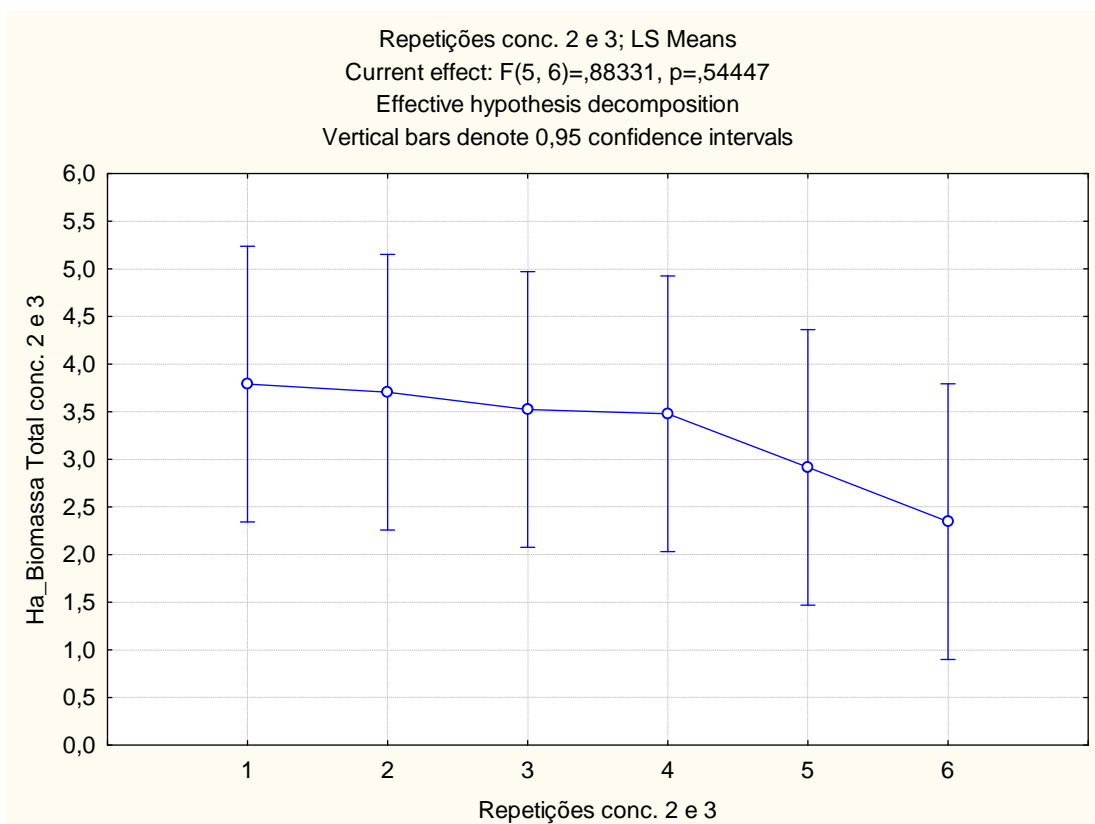
Tukey HSD test; variable Ha_Biomassa Total (Spreadsheet1) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,25464, df = 35,000								
Cell No.	Concentração	{1} 1,6651	{2} 3,6260	{3} 2,9610	{4} 1,7152	{5} ,58010	{6} ,23997	{7} ,05537
1	1		0,000132	0,001607	0,999998	0,011199	0,000529	0,000189
2	2	0,000132		0,280805	0,000132	0,000131	0,000131	0,000131
3	3	0,001607	0,280805		0,002540	0,000131	0,000131	0,000131
4	4	0,999998	0,000132	0,002540		0,007093	0,000372	0,000160
5	5	0,011199	0,000131	0,000131	0,007093		0,901539	0,556213
6	6	0,000529	0,000131	0,000131	0,000372	0,901539		0,995210
7	7	0,000189	0,000131	0,000131	0,000160	0,556213	0,995210	



### Repetições/concentrações 2 e 3:

Effect	Univariate Tests of Significance for Ha_Biomassa Total conc. 2 e 3 (Spreadsh Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition				
	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	130,1631	1	130,1631	186,2019	0,000010
Repetições conc. 2 e 3	3,0873	5	0,6175	0,8833	0,544465
Error	4,1943	6	0,6990		

Cell No.	Repetições conc. 2 e 3	Tukey HSD test; variable Ha_Biomassa Total conc. 2 e 3 (Spreadsheet1) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,69904, df = 6,0000					
		{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}
		3,7909	3,7051	3,5237	3,4787	2,9162	2,3463
1	1		0,999997	0,999305	0,998540	0,886131	0,561679
2	2	0,999997		0,999894	0,999687	0,920540	0,613313
3	3	0,999305	0,999894		1,000000	0,971015	0,724015
4	4	0,998540	0,999687	1,000000		0,978940	0,750863
5	5	0,886131	0,920540	0,971015	0,978940		0,977763
6	6	0,561679	0,613313	0,724015	0,750863	0,977763	

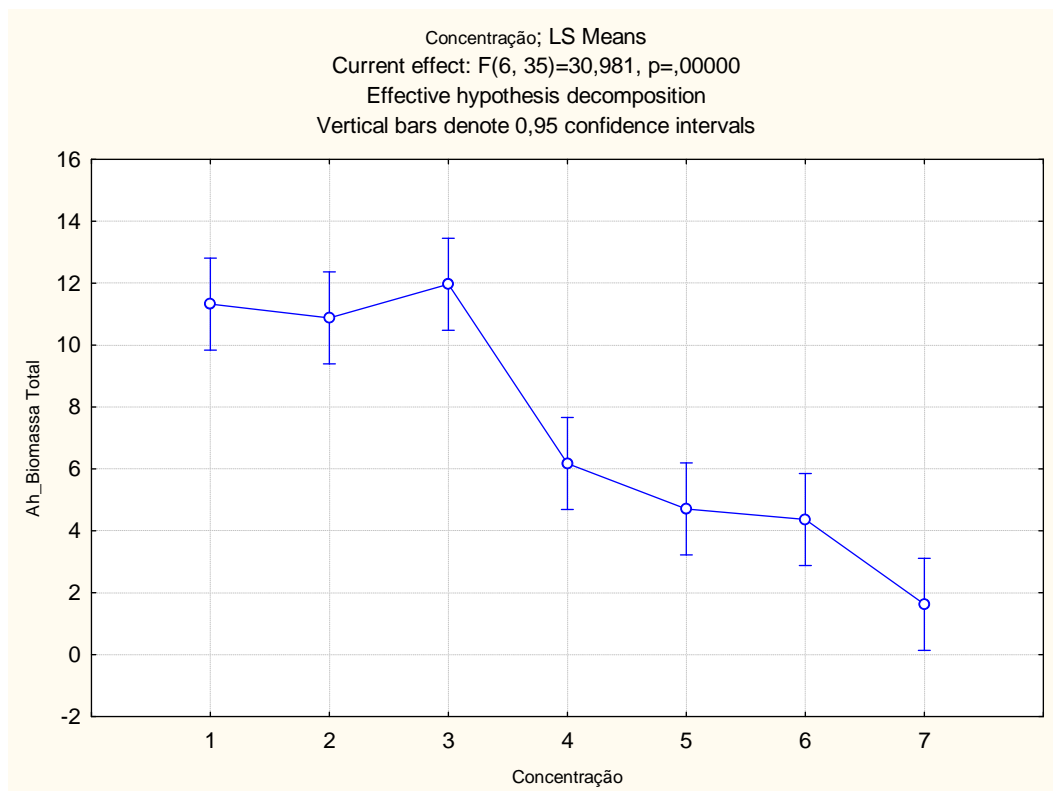


### Biomassa Total do amendoim (Ah):

#### Concentrações (7) e Repetições (6)

Univariate Tests of Significance for Ah_Biomassa Total (Spreadsheet1) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	2234,021	1	2234,021	695,0287	0,000000
Concentração	597,496	6	99,583	30,9813	0,000000
Error	112,500	35	3,214		

Tukey HSD test; variable Ah_Biomassa Total (Spreadsheet1) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 3,2143, df = 35,000								
Cell No.	Concentração	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}
		11,326	10,881	11,967	6,1750	4,7097	4,3675	1,6262
1	1		0,999477	0,995759	0,000441	0,000133	0,000132	0,000131
2	2	0,999477		0,938201	0,001242	0,000143	0,000135	0,000131
3	3	0,995759	0,938201		0,000178	0,000131	0,000131	0,000131
4	4	0,000441	0,001242	0,000178		0,789857	0,591183	0,001850
5	5	0,000133	0,000143	0,000131	0,789857		0,999886	0,070275
6	6	0,000132	0,000135	0,000131	0,591183	0,999886		0,142587
7	7	0,000131	0,000131	0,000131	0,001850	0,070275	0,142587	

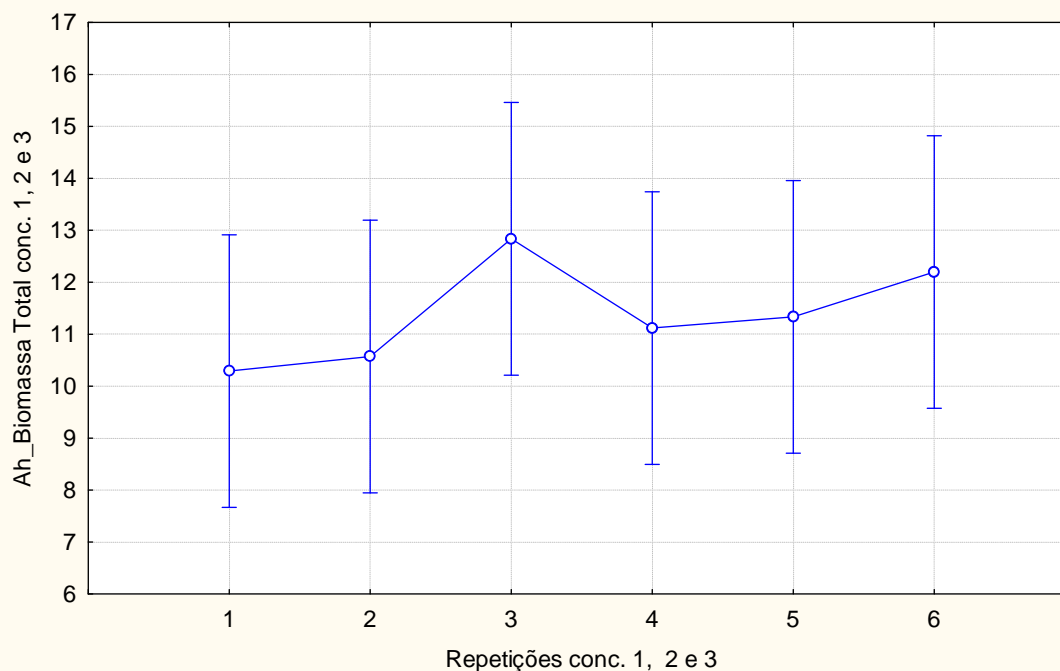


### Repetições/concentrações 1, 2 e 3

Effect	Univariate Tests of Significance for Ah_Biomassa Total conc. 1, 2 e 3 (Spreadsheet1) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition				
	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	2335,747	1	2335,747	536,9537	0,000000
Repetições conc. 1, 2 e 3	14,095	5	2,819	0,6481	0,668516
Error	52,200	12	4,350		

Cell No.	Tukey HSD test; variable Ah_Biomassa Total conc. 1, 2 e 3 (Spreadsheet1) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 4,3500, df = 12,000						
	Repetições conc. 1, 2 e 3	{1} 10,291	{2} 10,571	{3} 12,836	{4} 11,119	{5} 11,334	{6} 12,197
1	1		0,999979	0,673841	0,995840	0,988019	0,864374
2	2	0,999979		0,764345	0,999434	0,997189	0,923727
3	3	0,673841	0,764345		0,906379	0,943796	0,998798
4	4	0,995840	0,999434	0,906379		0,999994	0,986065
5	5	0,988019	0,997189	0,943796	0,999994		0,994917
6	6	0,864374	0,923727	0,998798	0,986065	0,994917	

Repetições conc. 1, 2 e 3; LS Means  
Current effect:  $F(5, 12)=,64806$ ,  $p=,66852$   
Effective hypothesis decomposition  
Vertical bars denote 0,95 confidence intervals



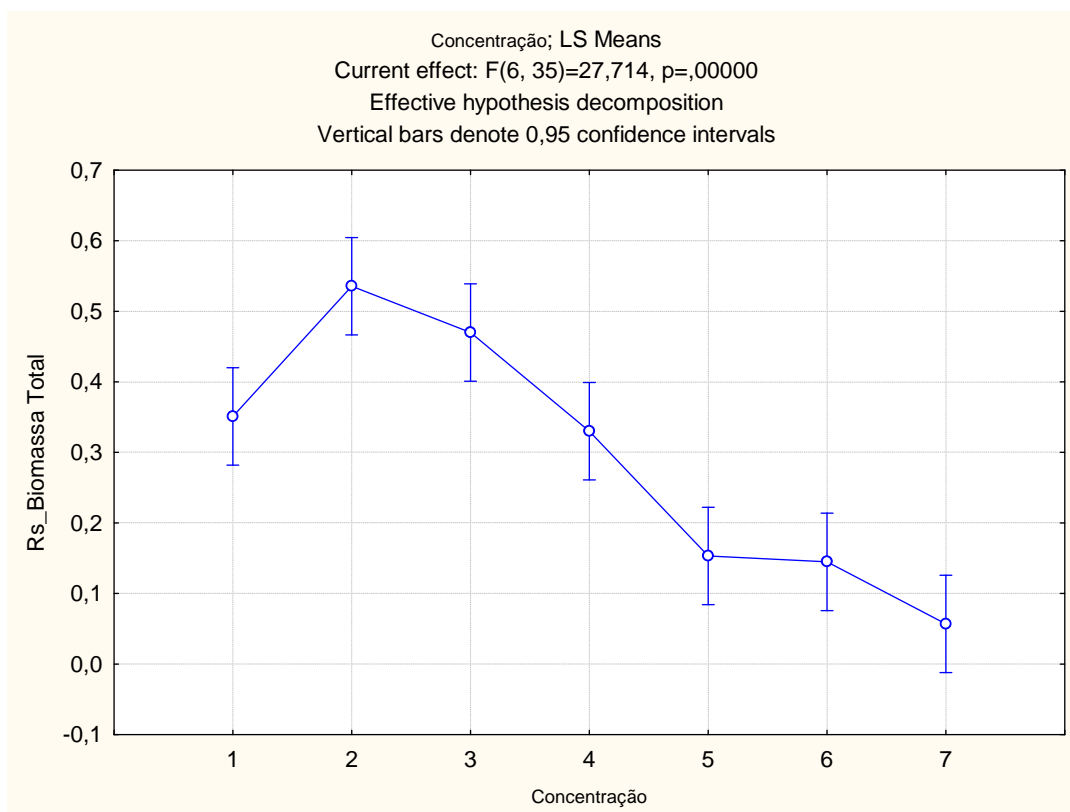


### Biomassa Total do nabo forrageiro (Rs):

#### Concentrações (7) e Repetições (6)

Univariate Tests of Significance for Rs_Biomassa Total (Spreadsheet1) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	3,573092	1	3,573092	515,5059	0,000000
Concentração	1,152550	6	0,192092	27,7139	0,000000
Error	0,242593	35	0,006931		

Tukey HSD test; variable Rs_Biomassa Total (Spreadsheet1) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00693, df = 35,000								
Cell No.	Concentração	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}
		,35100	,53555	,46998	,33013	,15328	,14487	,05690
1	1		0,008247	0,199422	0,999451	0,003942	0,002456	0,000138
2	2	0,008247		0,816583	0,002557	0,000131	0,000131	0,000131
3	3	0,199422	0,816583		0,082070	0,000132	0,000131	0,000131
4	4	0,999451	0,002557	0,082070		0,012601	0,007927	0,000162
5	5	0,003942	0,000131	0,000132	0,012601		0,999997	0,429668
6	6	0,002456	0,000131	0,000131	0,007927	0,999997		0,537775
7	7	0,000138	0,000131	0,000131	0,000162	0,429668	0,537775	

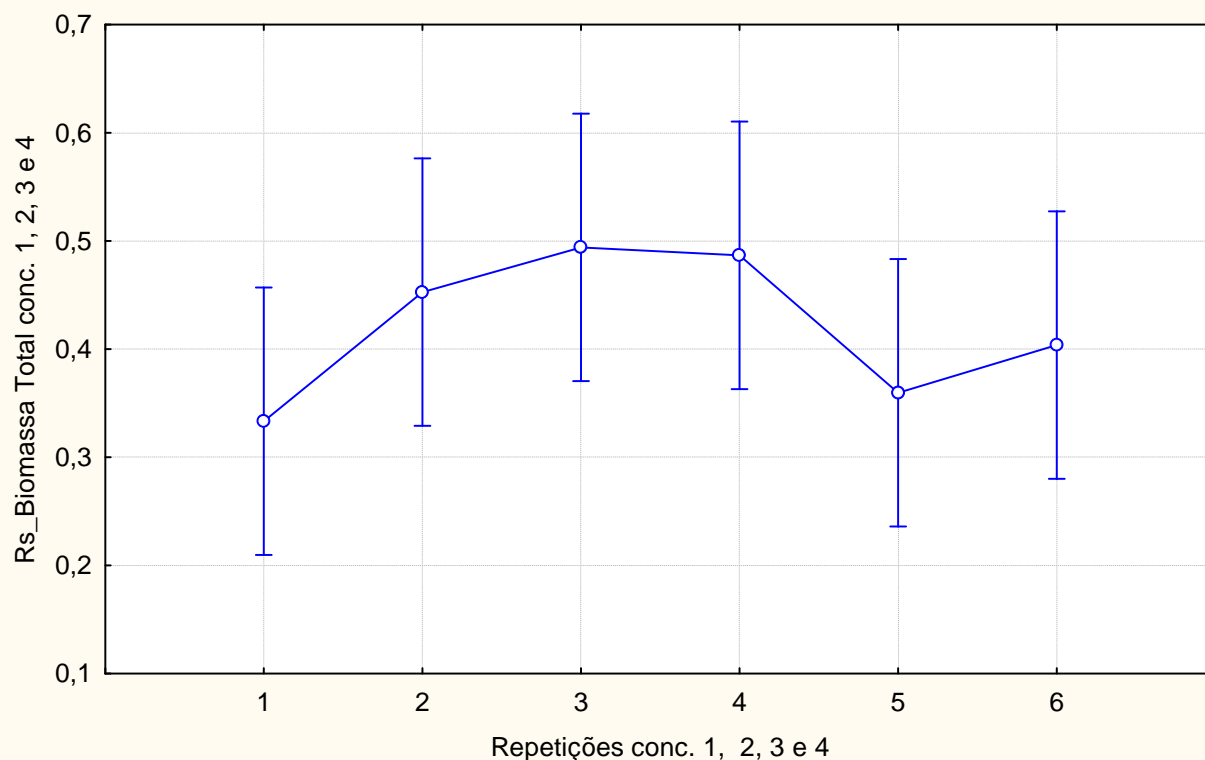


### Repetições/concentrações 1, 2, 3 e 4

Univariate Tests of Significance for Rs_Biomassa Total conc. 1, 2, 3 e 4 Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	4,267267	1	4,267267	308,0042	0,000000
Repetições conc. 1, 2, 3 e 4	0,089612	5	0,017922	1,2936	0,310045
Error	0,249382	18	0,013855		

Tukey HSD test; variable Rs_Biomassa Total conc. 1, 2, 3 e 4 (Spreadsheet1 Tabela Biomassa) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,01385, df = 18,000							
Cell No.	Repetições conc. 1, 2, 3 e 4	{1} ,33327	{2} ,45267	{3} ,49400	{4} ,48667	{5} ,35963	{6} ,40375
1	1		0,706906	0,416291	0,465242	0,999522	0,954326
2	2	0,706906		0,995716	0,998320	0,867718	0,990650
3	3	0,416291	0,995716		0,999999	0,600135	0,881357
4	4	0,465242	0,998320	0,999999		0,652914	0,913219
5	5	0,999522	0,867718	0,600135	0,652914		0,994191
6	6	0,954326	0,990650	0,881357	0,913219	0,994191	

Repetições conc. 1, 2, 3 e 4; LS Means  
Current effect:  $F(5, 18)=1,2936$ ,  $p=,31005$   
Effective hypothesis decomposition  
Vertical bars denote 0,95 confidence intervals

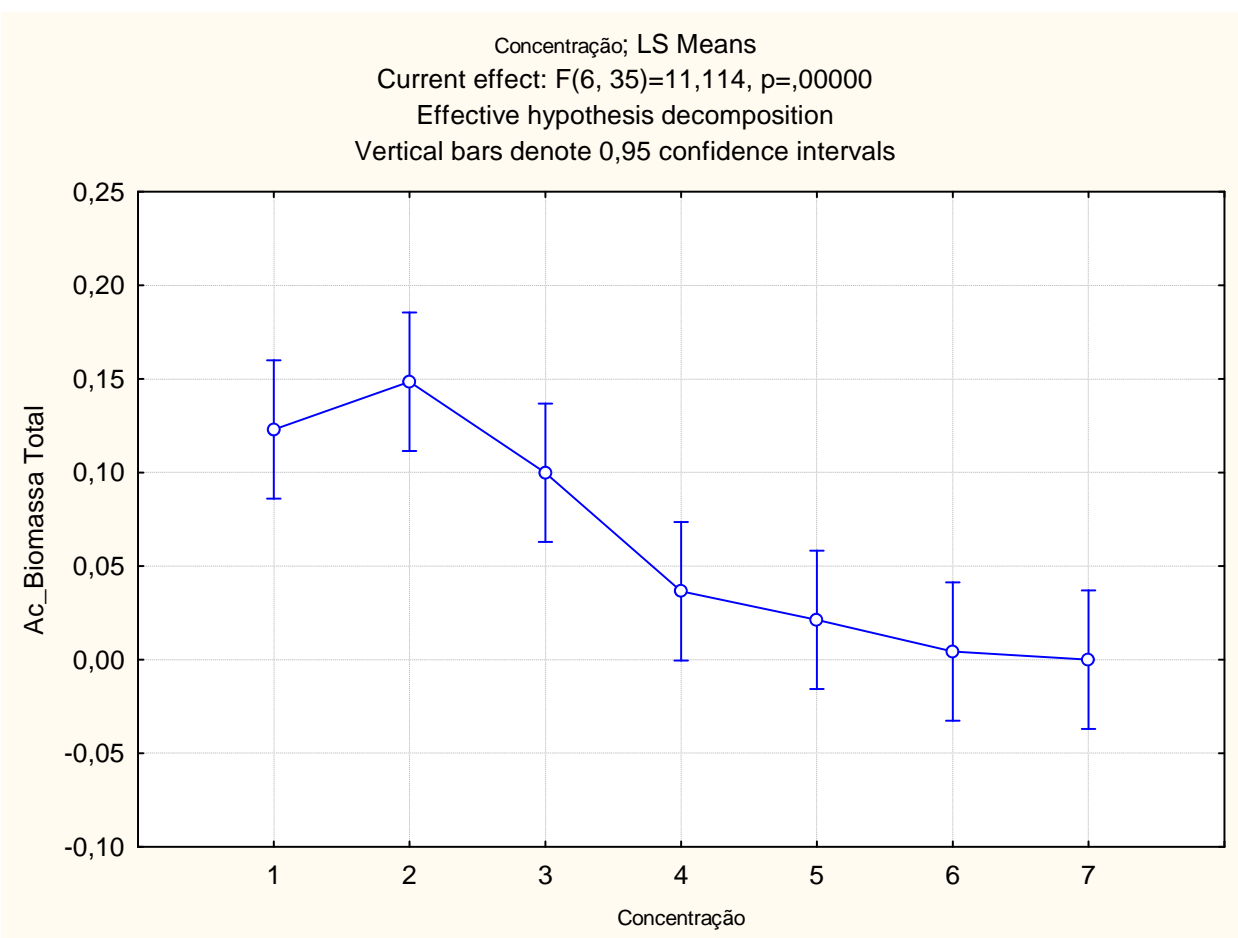


## Biomassa Total da acácia (Ac):

### Concentrações (7) e Repetições (6)

Univariate Tests of Significance for Ac_Biomassa Total (Spreadsheet1 Tabela Biomassa total) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	0,161064	1	0,161064	80,99135	0,000000
Concentração	0,132612	6	0,022102	11,11402	0,000001
Error	0,069603	35	0,001989		

Tukey HSD test; variable Ac_Biomassa Total (Spreadsheet1 Tabela Biomassa total) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00199, df = 35,000								
Cell No.	Concentração	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}
		,12297	,14848	,09985	,03655	,02128	,00435	0,0000
1	1		0,952685	0,970544	0,028709	0,006149	0,001063	0,000694
2	2	0,952685		0,500704	0,002097	0,000475	0,000178	0,000154
3	3	0,970544	0,500704		0,205735	0,059550	0,011648	0,007439
4	4	0,028709	0,002097	0,205735		0,996665	0,869077	0,787739
5	5	0,006149	0,000475	0,059550	0,996665		0,994134	0,980500
6	6	0,001063	0,000178	0,011648	0,869077	0,994134		0,999998
7	7	0,000694	0,000154	0,007439	0,787739	0,980500	0,999998	

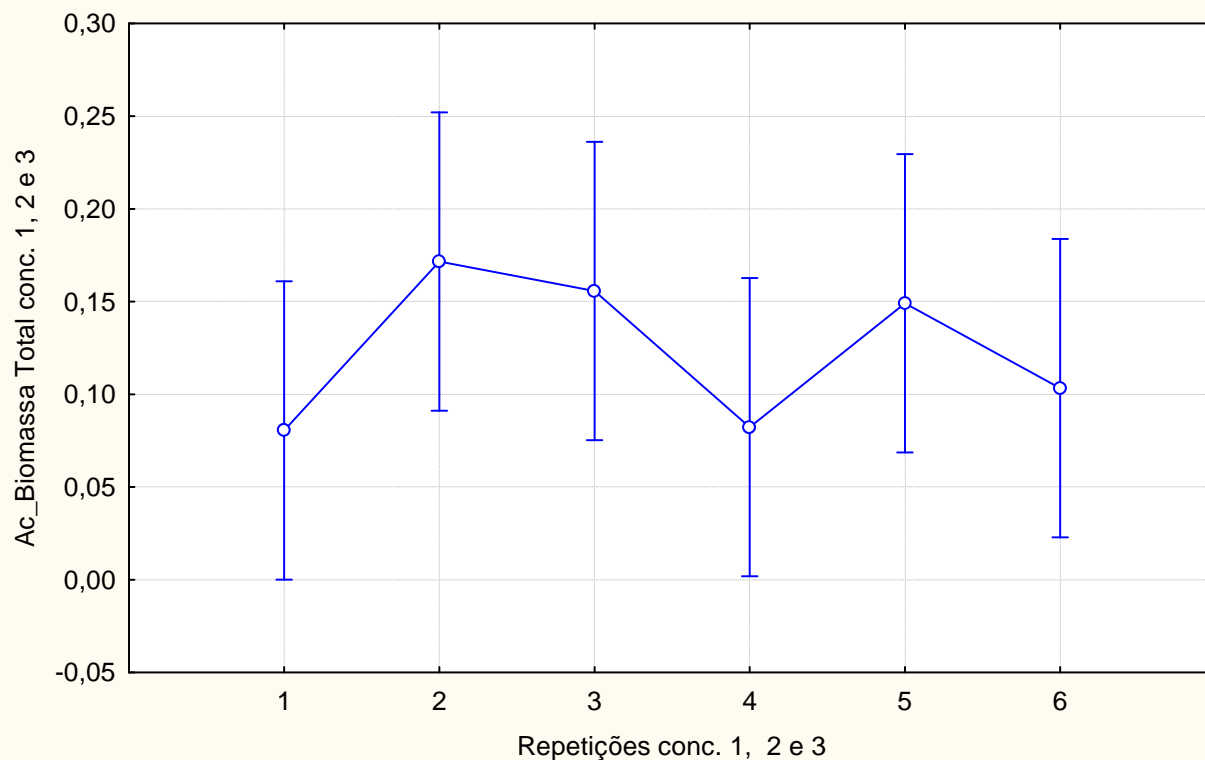


### Repetições/concentrações 1, 2 e 3

Univariate Tests of Significance for Ac_Biomassa Total conc. 1, 2 e 3 (Spreadsheet1 Tabela Biomassa total) (Sigma-restricted parameterization)					
Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	0,275727	1	0,275727	67,43042	0,000003
Repetições conc. 1, 2 e 3	0,023890	5	0,004778	1,16850	0,379261
Error	0,049069	12	0,004089		

Tukey HSD test; variable Ac_Biomassa Total conc. 1, 2 e 3 (Spreadsheet1 Tabela Biomassa total) (Sigma-restricted parameterization)							
Approximate Probabilities for Post Hoc Tests							
Error: Between MS = ,00409, df = 12,000							
Cell No.	Repetições conc. 1, 2 e 3	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}
1	1	,08050	,17163	,15570	,08230	,14913	,10333
2	2	0,530572	0,530572	0,704476	1,000000	0,772454	0,997481
3	3	0,704476	0,999560	0,999560	0,550017	0,997650	0,775758
4	4	1,000000	0,550017	0,723587	0,723587	0,999994	0,908304
5	5	0,772454	0,997650	0,999994	0,790089	0,790089	0,998292
6	6	0,997481	0,775758	0,908304	0,998292	0,945091	

Repetições conc. 1, 2 e 3; LS Means  
 Current effect:  $F(5, 12)=1,1685, p=,37926$   
 Effective hypothesis decomposition  
 Vertical bars denote 0,95 confidence intervals

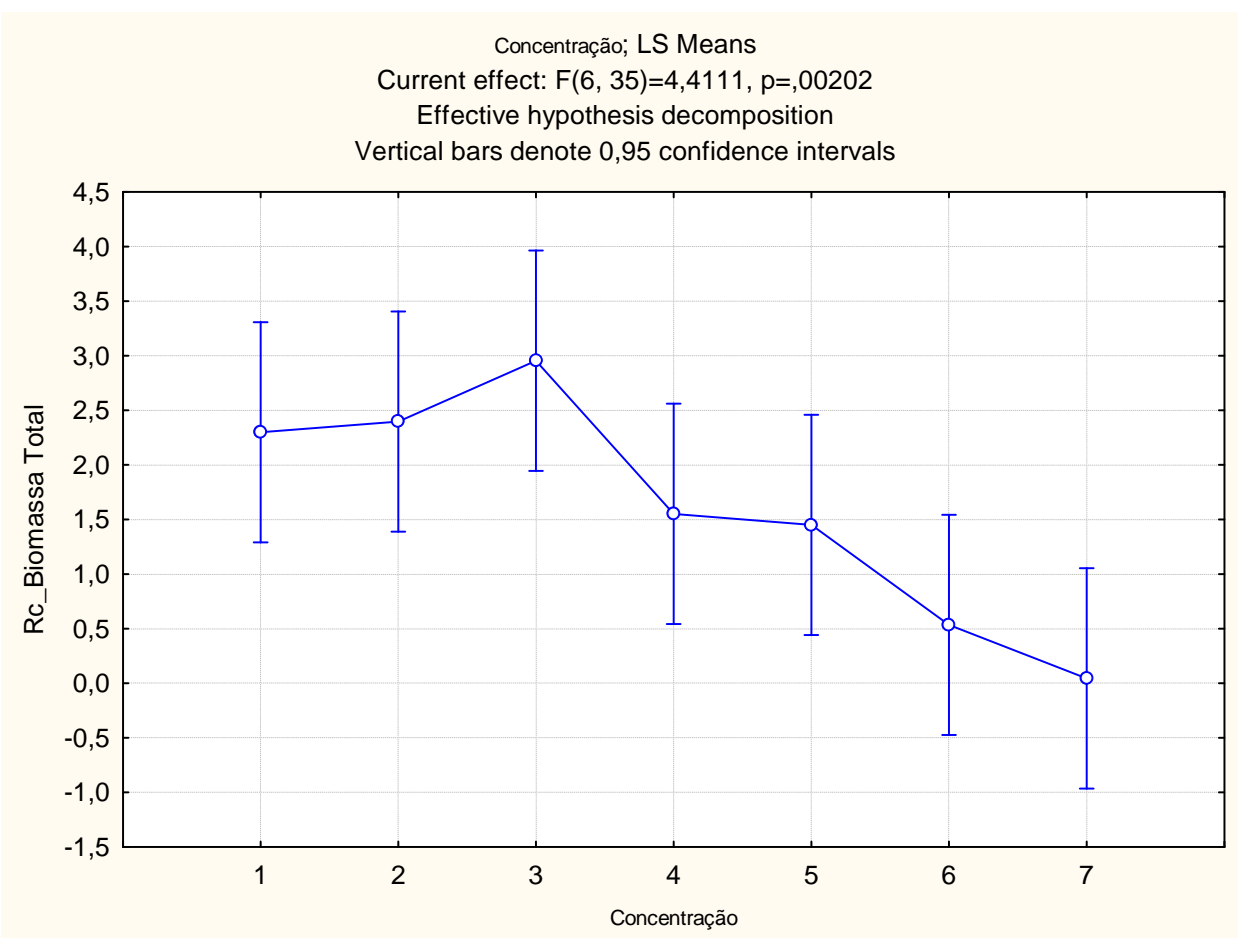


### Biomassa Total da mamona (Rc):

#### Concentrações (7) e Repetições (6)

Univariate Tests of Significance for Rc_Biomassa Total (Spreadsheet1 Tabela Biomassa total) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	108,0955	1	108,0955	72,94940	0,000000
Concentração	39,2183	6	6,5364	4,41115	0,002023
Error	51,8626	35	1,4818		

Tukey HSD test; variable Rc_Biomassa Total (Spreadsheet1 Tabela Biomassa total) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 1,4818, df = 35,000								
Cell No.	Concentração	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}
		2,2990	2,3966	2,9539	1,5515	1,4500	,53447	,04437
1	1		0,999999	0,964716	0,934513	0,886371	0,186586	0,041205
2	2	0,999999		0,984223	0,888522	0,825115	0,142234	0,029388
3	3	0,964716	0,984223		0,435476	0,353057	0,023162	0,003669
4	4	0,934513	0,888522	0,435476		0,999999	0,772789	0,350549
5	5	0,886371	0,825115	0,353057	0,999999		0,846091	0,432704
6	6	0,186586	0,142234	0,023162	0,772789	0,846091		0,991953
7	7	0,041205	0,029388	0,003669	0,350549	0,432704	0,991953	

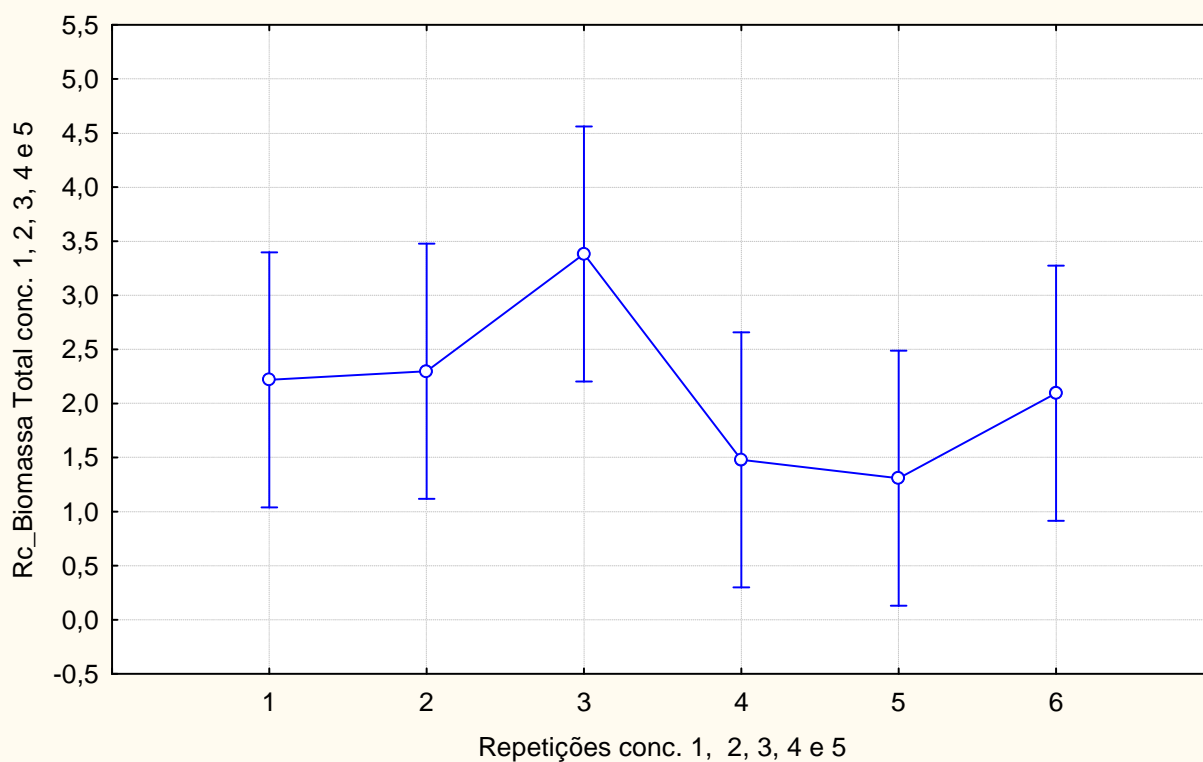


### Repetições/concentrações 1, 2, 3, 4 e 5

Effect	Univariate Tests of Significance for Rc_Biomassa Total conc. 1, 2, 3, 4 Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition				
	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	136,1351	1	136,1351	83,40644	0,000000
Repetições conc. 1, 2, 3, 4 e 5	13,5143	5	2,7029	1,65597	0,183680
Error	39,1725	24	1,6322		

Tukey HSD test; variable Rc_Biomassa Total conc. 1, 2, 3, 4 e 5 (Spreadsheet1 Tabela Bioma Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 1,6322, df = 24,000							
Cell No.	Repetições conc. 1, 2, 3, 4 e 5	{1} 2,2182	{2} 2,2979	{3} 3,3822	{4} 1,4790	{5} 1,3092	{6} 2,0947
1	1		0,999999	0,703043	0,938896	0,866206	0,999987
2	2	0,999999		0,759424	0,908931	0,821176	0,999853
3	3	0,703043	0,759424		0,211747	0,145050	0,610471
4	4	0,938896	0,908931	0,211747		0,999939	0,971372
5	5	0,866206	0,821176	0,145050	0,999939		0,922341
6	6	0,999987	0,999853	0,610471	0,971372	0,922341	

Repetições conc. 1, 2, 3, 4 e 5; LS Means  
Current effect:  $F(5, 24)=1,6560$ ,  $p=,18368$   
Effective hypothesis decomposition  
Vertical bars denote 0,95 confidence intervals

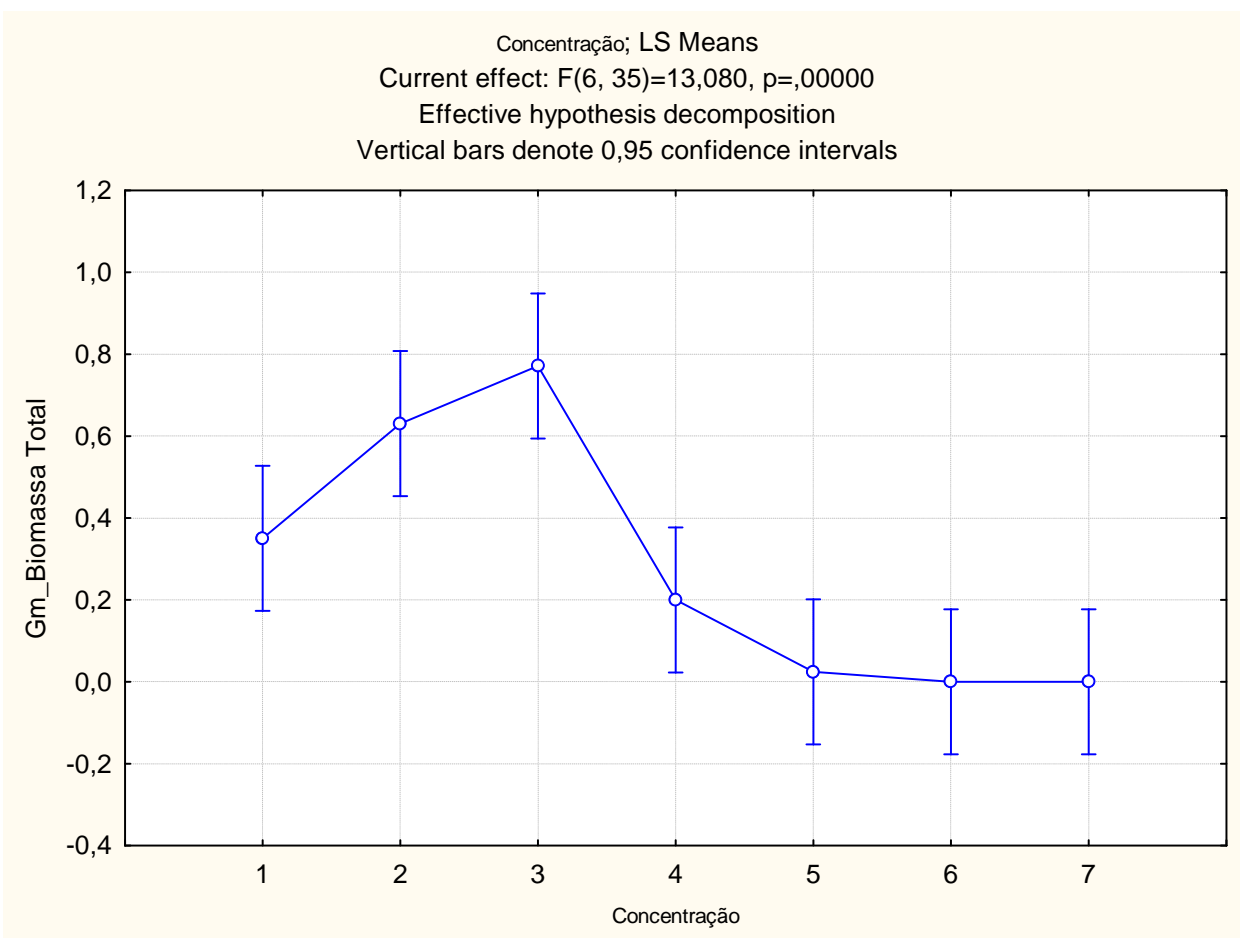


### Biomassa Total da soja (Gm):

#### Concentrações (7) e Repetições (6)

Univariate Tests of Significance for Gm_Biomassa Total (Spreadsheet1 Tabela Biomassa Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition)					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	3,349603	1	3,349603	73,29078	0,000000
Concentração	3,586750	6	0,597792	13,07995	0,000000
Error	1,599602	35	0,045703		

Tukey HSD test; variable Gm_Biomassa Total (Spreadsheet1 Tabela Biomassa total) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,04570, df = 35,000								
Cell No.	Concentração	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}
		,35037	,63063	,77135	,20007	,02442	0,0000	0,0000
1	1		0,286359	0,025082	0,882568	0,144770	0,095861	0,095861
2	2	0,286359		0,911053	0,020633	0,000506	0,000342	0,000342
3	3	0,025082	0,911053		0,001008	0,000140	0,000135	0,000135
4	4	0,882568	0,020633	0,001008		0,785862	0,670256	0,670256
5	5	0,144770	0,000506	0,000140	0,785862		0,999995	0,999995
6	6	0,095861	0,000342	0,000135	0,670256	0,999995		1,000000
7	7	0,095861	0,000342	0,000135	0,670256	0,999995	1,000000	

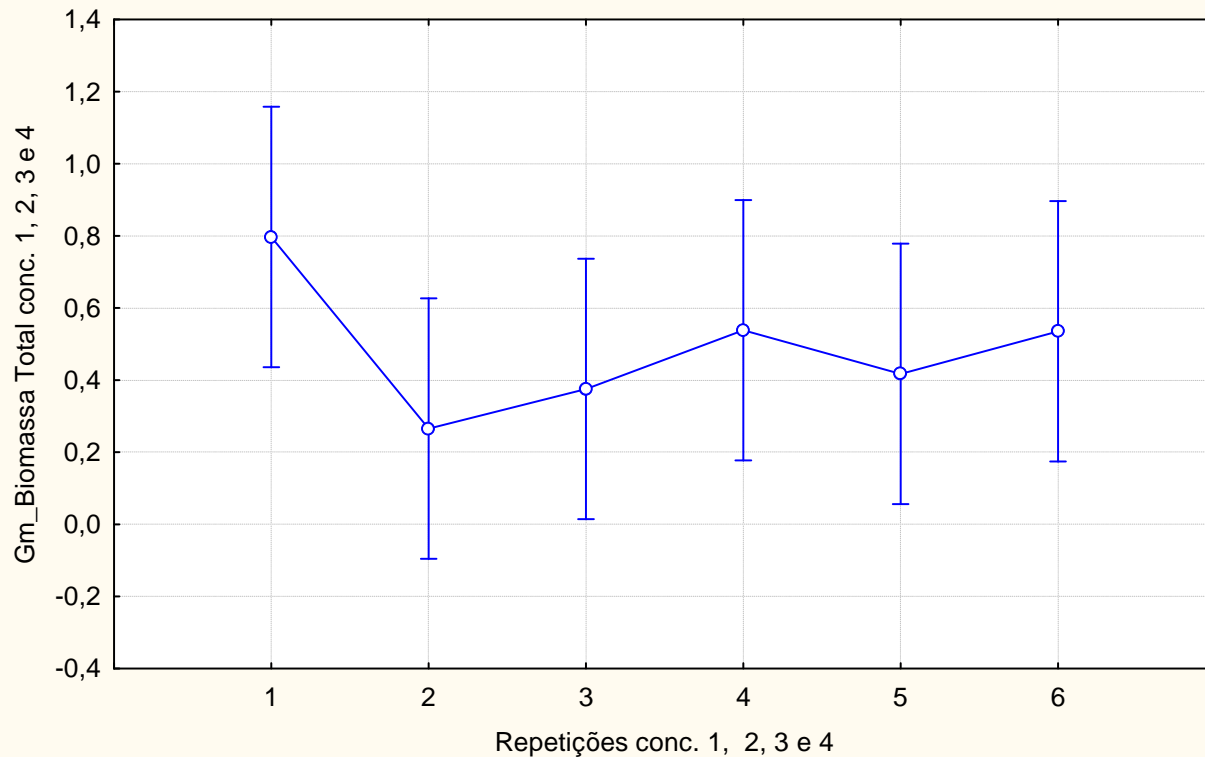


### Repetições/concentrações 1, 2, 3 e 4

Univariate Tests of Significance for Gm_Biomassa Total conc. 1, 2, 3 e 4 (Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition)					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	5,717896	1	5,717896	48,39357	0,000002
Repetições conc. 1, 2, 3 e 4	0,669824	5	0,133965	1,13381	0,378385
Error	2,126773	18	0,118154		

Tukey HSD test; variable Gm_Biomassa Total conc. 1, 2, 3 e 4 (Spreadsheet1 Tabela Biomassa) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,11815, df = 18,000							
Cell No.	Repetições conc. 1, 2, 3 e 4	{1} ,79697	{2} ,26550	{3} ,37533	{4} ,53835	{5} ,41718	{6} ,53530
1	1		0,290884	0,528172	0,889200	0,631327	0,884385
2	2	0,290884		0,997269	0,865796	0,987733	0,871015
3	3	0,528172	0,997269		0,983097	0,999976	0,984449
4	4	0,889200	0,865796	0,983097		0,995634	1,000000
5	5	0,631327	0,987733	0,999976	0,995634		0,996124
6	6	0,884385	0,871015	0,984449	1,000000	0,996124	

Repetições conc. 1, 2, 3 e 4; LS Means  
 Current effect:  $F(5, 18)=1,1338$ ,  $p=,37839$   
 Effective hypothesis decomposition  
 Vertical bars denote 0,95 confidence intervals





### Estatística da remoção de elementos inorgânicos

#### Amendoim:

**Remoção de Alumínio: concentração 4 – 8%** (não há diferença significativa, segundo teste de Tukey)

Tukey HSD test; variable Al (mg.kg-1) (Spreadsheet1) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 23914,, df = 13,000				
Cell No.	concentração	{1}	{2}	{3}
1	5	223,00	298,83	172,00
2	6	0,680233		0,867470
3	7	0,867470	0,435484	

**Remoção de Zinco: concentração 4 – 8%** (não há diferença significativa, segundo teste de Tukey)

Tukey HSD test; variable Zn (mg.kg-1) (Spreadsheet1) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 1934,0, df = 13,000				
Cell No.	concentração	{1}	{2}	{3}
1	5	116,13	103,30	70,450
2	6	0,870072		0,276773
3	7	0,276773	0,497981	

**Remoção de Fósforo: concentração 4 – 8%** (há diferença significativa, segundo teste de Tukey)

Tukey HSD test; variable P (mg.kg-1) (Spreadsheet1) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 85955,, df = 13,000				
Cell No.	concentração	{1}	{2}	{3}
1	5	197,00	660,00	415,25
2	6	0,042202		0,500232
3	7	0,500232	0,423489	

**Remoção de Enxofre: concentração 4 – 8%** (não há diferença significativa, segundo teste de Tukey)

Tukey HSD test; variable S (mg.kg-1) (Spreadsheet1) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 31726,, df = 13,000				
Cell No.	concentração	{1}	{2}	{3}
1	5	214,67	205,83	461,50
2	6	0,996032		0,118838
3	7	0,118838	0,104332	

**Amendoim, mamona, girassol, nabo forrageiro, ácia e soja:**

**Remoção de Alumínio: concentração 0,5 – 8%** (não há diferença significativa, segundo teste de Tukey)

Tukey HSD test; variable Al todas as espécies de 0,5 a 8% (mg.kg-1) (Spreadsheet1) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 4449E2, df = 25,000						
Cell No.	Concentração de 0,5 a 8%	{1} 1747,0	{2} 285,00	{3} 731,57	{4} 593,00	{5} 172,00
1		3		0,541448	0,589936	0,481485
2		4	0,541448		0,965702	0,991762
3		5	0,589936	0,965702		0,986481
4		6	0,481485	0,991762	0,986481	
5		7	0,246497	0,999883	0,584417	0,821472

**Remoção de Zinco: concentração 0,5 – 8%** (não há diferença significativa, segundo teste de Tukey)

Tukey HSD test; variable Zn todas as espécies de 0,5 a 8% (mg.kg-1) (Spreadsheet1) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 67627,, df = 25,000						
Cell No.	Concentração de 0,5 a 8%	{1} 117,80	{2} 50,300	{3} 324,01	{4} 181,21	{5} 70,450
1		3		0,999749	0,938004	0,999361
2		4	0,999749		0,845271	0,988584
3		5	0,938004	0,845271		0,678010
4		6	0,999361	0,988584	0,678010	
5		7	0,999844	0,999995	0,440659	0,949947

**Remoção de Fósforo: concentração 0,5 – 8%** (não há diferença significativa, segundo teste de Tukey)

Tukey HSD test; variable P todas as espécies de 0,5 a 8% (mg.kg-1) (Spreadsheet1) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 5988E2, df = 25,000						
Cell No.	Concentração de 0,5 a 8%	{1} 380,00	{2} 660,00	{3} 664,57	{4} 1141,0	{5} 415,50
1		3		0,999039	0,996412	0,879484
2		4	0,999039		1,000000	0,974985
3		5	0,996412	1,000000		0,579962
4		6	0,879484	0,974985	0,579962	
5		7	0,999999	0,998564	0,978634	0,520301

**Remoção de Enxofre: concentração 0,5 – 8%** (não há diferença significativa, segundo teste de Tukey)

Tukey HSD test; variable S todas as espécies de 0,5 a 8% (mg.kg-1) (Spreadsheet1) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 1094E3, df = 25,000						
Cell No.	Concentração de 0,5 a 8%	{1} 1019,0	{2} 783,00	{3} 397,21	{4} 639,70	{5} 461,50
1		3		0,999856	0,977720	0,996772
2		4	0,999856		0,996373	0,999935
3		5	0,977720	0,996373		0,979706
4		6	0,996772	0,999935	0,979706	
5		7	0,988878	0,998711	0,999969	0,998455

## ANEXO A - Cromatografia Gasosa

### ✓ Grupo LABIFI

#### 1. Condições de operação:

INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS: Ze do Massa

```

C:\MSDCHEM\1\METHODS\OE_SOLU3.M

Control Information
-----
Sample Inlet : GC
Injection Source : GC/ALS
Injection Location : ALS
Use MS : Yes

=====
6890 GC METHOD
=====

OVEN
Initial temp: 40 'C (On)           Maximum temp: 320 'C
Initial time: 6.00 min             Equilibration time: 0.50 min
Ramps:
# Rate Final temp Final time CRYO (N2)
1 10.00 300 0.00 Cryo: Off
2 0.0(Off) Cryo fault: Off
Post temp: 10 'C Cryo timeout: 120.00 min (Off)
Post time: 0.00 min Quick cryo cool: Off
Run time: 32.00 min Ambient temp: 25 'C

FRONT INLET (HP PTV)              BACK INLET (COOL ON COLUMN)
Mode: Splitless                   Mode: Oven track
Initial temp: 250 'C (On)         Pressure: 0.00 psi (Off)
Initial time: 0.00 min           Gas type: Helium
Ramps:
# Rate Final temp Final time
1 0.0(Off)
Pressure: 8.13 psi (On)
Purge flow: 100.0 mL/min
Purge time: 2.00 min
Total flow: 104.2 mL/min
Gas saver: On
Saver flow: 20.0 mL/min
Saver time: 3.00 min
Gas type: Helium

COLUMN 1                          COLUMN 2
Capillary Column                  (not installed)
Model Number: Agilent 19091J-433
HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxane
Max temperature: 325 'C
Nominal length: 30.0 m
Nominal diameter: 250.00 um
Nominal film thickness: 0.25 um
Mode: constant pressure
Pressure: 8.13 psi
Nominal initial flow: 1.1 mL/min
Average velocity: 38 cm/sec
Inlet: Front Inlet
Outlet: MSD
Outlet pressure: vacuum

FRONT DETECTOR (FID)              BACK DETECTOR (TCD)
Temperature: 250 'C (Off)         Temperature: 250 'C (Off)
Hydrogen flow: 40.0 mL/min (Off) Reference flow: 20.0 mL/min (Off)
Air flow: 450.0 mL/min (Off)     Mode: Constant makeup flow
Mode: Constant makeup flow       Makeup flow: 5.0 mL/min (On)
Makeup flow: 45.0 mL/min (Off)   Makeup Gas Type: Helium
Makeup Gas Type: Nitrogen        Filament: Off
Flame: Off                       Negative polarity: Off
Electrometer: Off
Lit offset: 2.0

SIGNAL 1                          SIGNAL 2
Data rate: 20 Hz                  Data rate: 20 Hz

```

**2. Condições de operação:**

INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS: Ze do Massa

C:\MSDCHEM\1\METHODS\OE\_SOLU3.M

## Control Information

```

-----
      Sample Inlet : GC
      Injection Source : GC/ALS
      Injection Location : ALS
      Use MS : Yes

```

=====
6890 GC METHOD
=====

## OVEN

```

Initial temp: 40 'C (On)           Maximum temp: 320 'C
Initial time: 6.00 min             Equilibration time: 0.50 min
Ramps:
  # Rate Final temp Final time  CRYO (N2)
  1 10.00   300     10.00      Cryo: Off
  2  0.0(Off)                               Cryo fault: Off
Post temp: 10 'C                   Cryo timeout: 120.00 min (Off)
Post time: 0.00 min                 Quick cryo cool: Off
Run time: 42.00 min                 Ambient temp: 25 'C

```

## FRONT INLET (HP PTV)

```

Mode: Splitless
Initial temp: 250 'C (On)
Initial time: 0.00 min
Ramps:
  # Rate Final temp Final time
  1  0.0(Off)
Pressure: 16.08 psi (On)
Purge flow: 100.0 mL/min
Purge time: 2.00 min
Total flow: 105.0 mL/min
Gas saver: On
Saver flow: 20.0 mL/min
Saver time: 3.00 min
Gas type: Helium

```

## BACK INLET (COOL ON COLUMN)

```

Mode: Oven track
Pressure: 0.00 psi (Off)
Gas type: Helium

```

## COLUMN 1

```

Capillary Column
Model Number: Agilent 19091J-433
HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxane
Max temperature: 325 'C
Nominal length: 30.0 m
Nominal diameter: 250.00 um
Nominal film thickness: 0.25 um
Mode: constant pressure
Pressure: 16.08 psi
Nominal initial flow: 2.0 mL/min
Average velocity: 51 cm/sec
Inlet: Front Inlet
Outlet: MSD
Outlet pressure: vacuum

```

## COLUMN 2

(not installed)

## FRONT DETECTOR (FID)

```

Temperature: 250 'C (Off)
Hydrogen flow: 40.0 mL/min (Off)
Air flow: 450.0 mL/min (Off)
Mode: Constant makeup flow
Makeup flow: 45.0 mL/min (Off)
Makeup Gas Type: Nitrogen
Flame: Off
Electrometer: Off
Lit offset: 2.0

```

## BACK DETECTOR (TCD)

```

Temperature: 250 'C (Off)
Reference flow: 20.0 mL/min (Off)
Mode: Constant makeup flow
Makeup flow: 5.0 mL/min (On)
Makeup Gas Type: Helium
Filament: Off
Negative polarity: Off

```

## SIGNAL 1

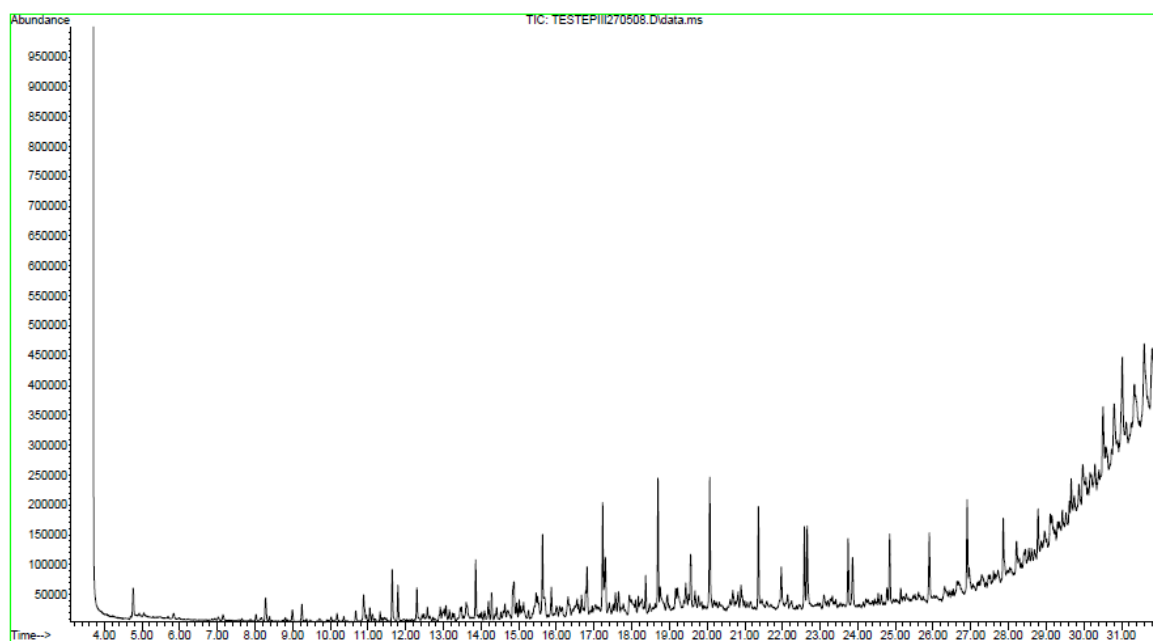
Data rate: 20 Hz

## SIGNAL 2

Data rate: 20 Hz

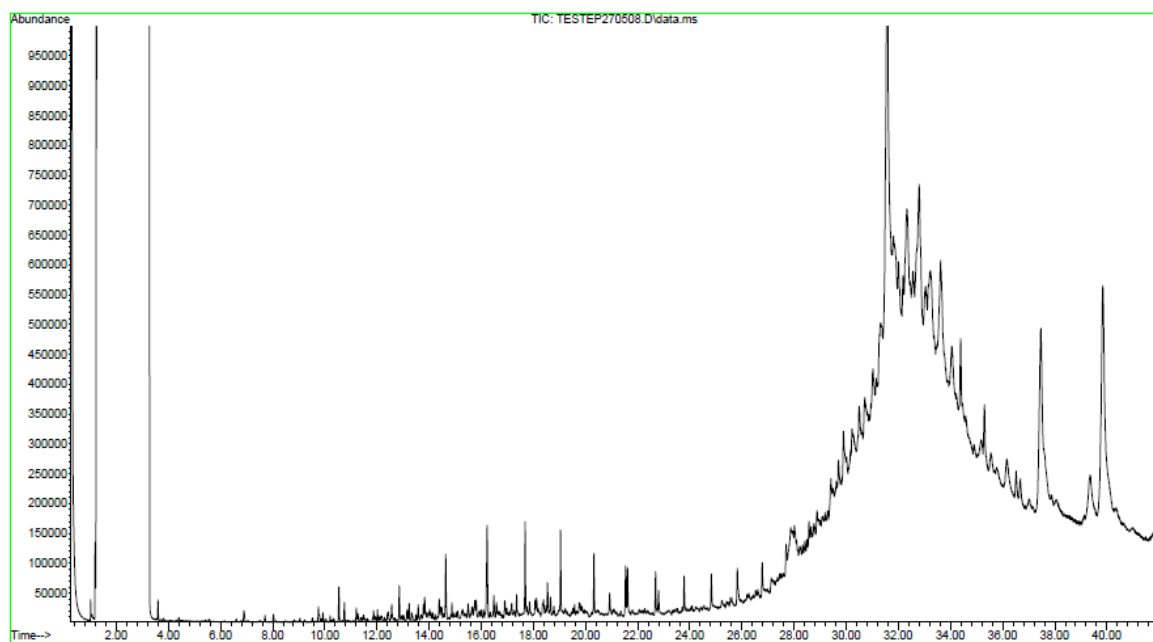
**1. Resultados:**

File :C:\msdchem\1\DATA\Teste\TESTEPIII270508.D  
Operator : Andressa  
Acquired : 27 May 2008 15:01 using AcqMethod OE\_SOLU3.M  
Instrument : Ze do Massa  
Sample Name: Teste PIII 27.05.08  
Misc Info : 300°/0 min, overlay 3 min, He 1.1 mL/min  
Vial Number: 1



## 2.Resultados:



File :C:\msdchem\1\DATA\Teste\TESTEP270508.D  
Operator : Andressa  
Acquired : 27 May 2008 10:30 using AcqMethod OE\_SOLU3.M  
Instrument : Ze do Massa  
Sample Name: Teste P 27.05.08  
Misc Info :  
Vial Number: 1



✓ Analytical Solutions SA

**Relatório de ensaio de HTP:**

<b>RELATÓRIO DE ENSAIO ANALÍTICO DE HIDROCARBONETOS EXTRAÍVEIS DE PETRÓLEO (HEP)</b>		<b>Projeto AS: 08964CS</b>
Cliente: <b>MARCIA MARQUES GOMES</b>		
Endereço: <b>RUA SAO FRANCISCO XAVIER, 524 - MARACANA - SL 5024E- UERJ FAC. ENGENHARIA</b>		
Cidade: <b>Rio de Janeiro</b>	UF: <b>RJ</b>	Cep: <b>20550-900</b>
Código do projeto do cliente: <b>-</b>		

<b>DATAS E INFORMAÇÕES GERAIS</b>	
Responsável pela coleta: <b>CHRISTIANE CHAPIM</b>	Período de Extração: <b>13/11/2008</b>
Data de recebimento da amostra: <b>10/11/2008</b>	Período de Injeção: <b>27/11/2008</b>
Temperatura de Recebimento °C (Faixa): <b>4,3</b>	Período de Quantificação: <b>08/12/2008</b>
Período de amostragem (quarteamento): <b>N.A.</b>	Data de Emissão do Relatório: <b>17/12/2008</b>
Período da coleta da amostra: <b>-</b>	Data de Reemissão do Relatório: <b>- N.A.</b>
<b>MÉTODOS UTILIZADOS</b>	
Método(s) Interno(s)*: <b>PE 4.9 - 105 Rev. 06</b>	
Método(s) Externos(s)**: <b>US EPA 8015B</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>* Método utilizado como referência direta nos ensaios.</li> <li>** Método normalizado, adaptado e validado.</li> </ul>	
<b>RESPONSÁVEIS</b>	
Relatório emitido por <b>Renata de Andrade Porto</b> CRQ 3ª Região 03112102	
Relatório revisado por <b>Maristela de C. Rezende</b> CRQ 3ª Região 03212415	
<b>Responsável Técnico – Gabriela Kernick Carvalhaes, Ph.D.</b> CRQ 3ª Região 03212398	
<b>OBSERVAÇÕES</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Os resultados obtidos têm seu valor restrito as amostras analisadas.</li> <li>As amostras foram analisadas como recebidas, isentando o laboratório de qualquer responsabilidade referente aos procedimentos e dados de coleta. <ul style="list-style-type: none"> <li>A reprodução deste relatório só pode ser total e depende da aprovação formal deste laboratório.</li> <li>Os métodos utilizados neste(s) ensaio(s) apresentam-se conformes em relação ao método referenciado. Caso o ensaio tenha apresentado desvios, adições ou exclusões. Estes estarão listados no item informações adicionais do relatório. <ul style="list-style-type: none"> <li>N.A. – Não Aplicável</li> <li>Em caso de reemissão do relatório esta versão substitui as versões anteriores</li> </ul> </li> </ul> </li> </ul>	

Job 08964CS (Versão 1)

p. 1/5

Laboratório responsável direto pela análise: Analytical Solutions SA  
Rua José de Figueiredo, 320, Barra da Tijuca - Rio de Janeiro, RJ 22793-170 - Bloco 23



<b>RELATÓRIO DE ENSAIO ANALÍTICO DE HIDROCARBONETOS EXTRAÍVEIS DE PETRÓLEO (HEP)</b>		<b>Projeto AS: 08964CS</b>
<b>Cliente: MARCIA MARQUES GOMES</b>		
<b>Endereço: RUA SAO FRANCISCO XAVIER, 524 - MARACANA - SL 5024E- UERJ FAC. ENGENHARIA</b>		
<b>Cidade: Rio de Janeiro</b>	<b>UF:: RJ</b>	<b>Cep: 20550-900</b>
<b>Código do projeto do cliente: -</b>		

<b>IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA</b>	
<b>Referência A.S.</b>	<b>Referência do Projeto</b>
<b>08964CS001</b>	<b>ÓLEO LUB BYOPROCESS</b>

Job 08964CS (Versão 1)

p. 2/5

Laboratório responsável direto pela análise: Analytical Solutions SA  
Rua José de Figueiredo, 320, Barra da Tijuca - Rio de Janeiro, RJ 22793-170 - Bloco 23

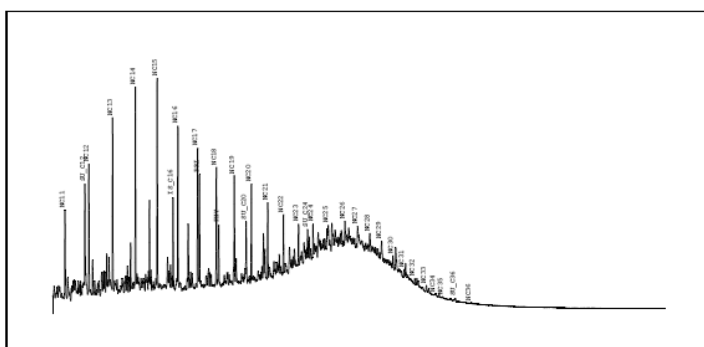


## TPH Finger Print

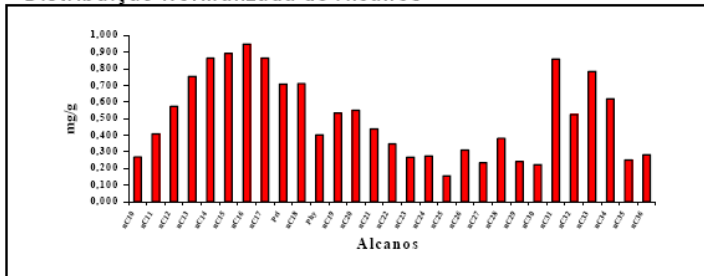
**Amostra:** 08964CS001 **Tipo de Amostra:** O  
**Cliente:** MARCIA MARQUES GOMES  
**Referência:** OLEO-LUB-BYPROCESS **Quantidade (g):** 0,032  
**Nome do arquivo:** GC225620.D **Fator de diluição:** 1  
**Referência interna:** PE 4.9 - 105 Rev 06

### Compostos Alvo (mg/g)

n C10	0,270
n C11	0,408
n C12	0,574
n C13	0,754
n C14	0,863
n C15	0,893
n C16	0,949
n C17	0,864
Pri	0,707
n C18	0,710
Phy	0,403
n C19	0,534
n C20	0,550
n C21	0,438
n C22	0,347
n C23	0,268
n C24	0,276
n C25	0,157
n C26	0,311
n C27	0,235
n C28	0,381
n C29	0,242
n C30	0,223
n C31	0,859
n C32	0,525
n C33	0,783
n C34	0,620
n C35	0,251
n C36	0,283



### Distribuição Normalizada de Alcanos



**Limite Quantificação** 0,01  
**Limite Detecção** 0,001  
**TOTAL** 14,679

### Recuperação (%)

SU n C16:	106
-----------	-----

### Quantidades (mg/g)

n -Alcanos:	13,569
HRP	43,480
UCM	290,722
HTP	334,202

### Definições

UCM - *Unresolved Complex Mixture*  
 HTP - *Hidrocarbonetos Totais do Petróleo*  
 HRP - *Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo*  
 SU - *Surrogate*  
 IS - *Padrão Interno*  
 L.Q.: Limite de Quantificação

### Observação

O perfil cromatográfico indica presença de compostos provenientes de derivado de petróleo.



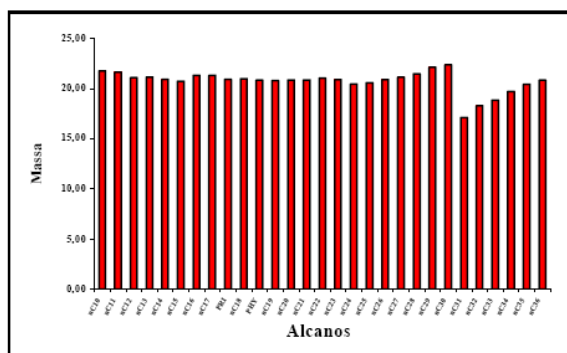
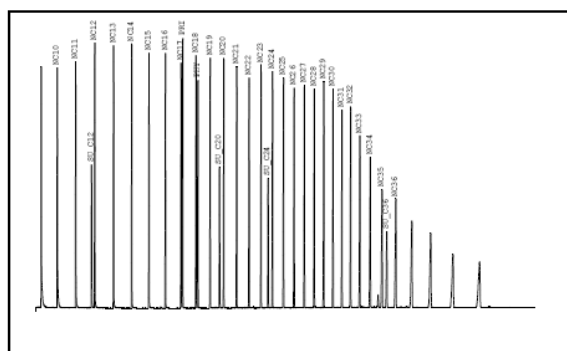


## SPIKE

Amostra: SPIKE  
 Nome do arquivo: GC225275.D Referência interna: PE 4.9 - 105 Rev 06

n-alcenos	Massa Teórica (µg)	Massa Real (µg)	Desvio (%)
-----------	--------------------	-----------------	------------

nC10	20	21,77	9
nC11	20	21,64	8
nC12	20	21,09	5
nC13	20	21,14	6
nC14	20	20,93	5
nC15	20	20,74	4
nC16	20	21,33	7
nC17	20	21,33	7
PRI	20	20,91	5
nC18	20	21,01	5
PHY	20	20,85	4
nC19	20	20,78	4
nC20	20	20,88	4
nC21	20	20,88	4
nC22	20	21,06	5
nC23	20	20,90	5
nC24	20	20,48	2
nC25	20	20,59	3
nC26	20	20,89	4
nC27	20	21,13	6
nC28	20	21,48	7
nC29	20	22,13	11
nC30	20	22,37	12
nC31	20	17,13	14
nC32	20	18,29	9
nC33	20	18,86	6
nC34	20	19,72	1
nC35	20	20,43	2
nC36	20	20,86	4





Opiniões, Interpretações e Informações Adicionais.
Não se aplica
<b>Obs.: As opiniões interpretações e informações adicionais não fazem parte do escopo do credenciamento do laboratório listado no quadro de credenciamento</b>

**Relatório de ensaio de HPA:**

<b>RELATÓRIO DE ENSAIO ANALÍTICO DE HIDROCARBONETOS POLINUCLEARES AROMÁTICOS (HPA)</b>		Projeto AS: 08964CS
Cliente: MARCIA MARQUES GOMES		
Endereço: RUA SAO FRANCISCO XAVIER, 524 - MARACANA - SL 5024E- UERJ FAC. ENGENHARIA		
Cidade: Rio de Janeiro	UF:: RJ	Cep: 20550-900
Código do projeto do cliente:		

DATAS E INFORMAÇÕES GERAIS	
Responsável pela coleta: CHRISTIANE CHAFIM	Período de Extração: N.A.
Data de recebimento da amostra: 10/11/2008	Período de Injeção: 04/12/2008
Temperatura de Recebimento °C (Faixa): 29,0	Período de Quantificação: 04/12/2008
Período de amostragem (quarteamento):. N.A.	Data de Emissão do Relatório: 15/12/2008
Período da coleta da amostra: -	Data de Reemissão do Relatório: - N.A.

MÉTODOS UTILIZADOS
Método(s) Interno(s)*: PE 4.9 - 104 Rev.: 05
Método(s) Externos(s)**: USEPA 8270C
<ul style="list-style-type: none"> <li>* Método utilizado como referência direta nos ensaios.</li> <li>** Método normalizado, adaptado e validado.</li> </ul>

RESPONSÁVEIS	
Relatório emitido por Renata de Andrade Porto CRQ 3ª Região 03112102	
Relatório revisado por Maristela de C. Rezende CRQ 3ª Região 03212415	

**Responsável Técnico: Gabriela Kernick Carvalhaes (03212398 CRQ III)**

OBSERVAÇÕES
<ul style="list-style-type: none"> <li>Os resultados obtidos têm seu valor restrito as amostras analisadas.</li> <li>As amostras foram analisadas como recebidas, isentando o laboratório de qualquer responsabilidade referente aos procedimentos e dados de coleta.</li> <li>A reprodução deste relatório só pode ser total e depende da aprovação formal deste laboratório.</li> <li>Os métodos utilizados neste(s) ensaio(s) apresentam-se conformes em relação ao método referenciado. Caso o ensaio tenha apresentado desvios, adições ou exclusões. Estes estarão listados no item informações adicionais do relatório.</li> <li>Os valores para amostras sólidas reportados são relativos à massa seca</li> <li>N.A. – Não Aplicável.</li> <li>Em caso de reemissão do relatório esta versão substitui as versões anteriores</li> </ul>

Job 08964CS (Versão 1) //

p. 1/4

Laboratório responsável direto pela análise: Analytical Solutions SA  
Rua José de Figueiredo, 320, Barra da Tijuca - Rio de Janeiro, RJ 22793-170 - Bloco 23



<b>RELATÓRIO DE ENSAIO ANALÍTICO DE HIDROCARBONETOS</b>		<b>Projeto AS: 08964CS</b>
<b>POLINUCLEARES AROMÁTICOS (HPA)</b>		
<b>Cliente: MARCIA MARQUES GOMES</b>		
<b>Endereço: RUA SAO FRANCISCO XAVIER, 524 - MARACANA - SL 5024E- UERJ FAC. ENGENHARIA</b>		
<b>Cidade: Rio de Janeiro</b>	<b>UF:: RJ</b>	<b>Cep: 20550-900</b>
<b>Código do projeto do cliente:</b>		

<b>IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA</b>	
<b>Referência A.S.</b>	<b>Referência do Projeto</b>
<b>08964CS001</b>	<b>OLEO-LUB-BYPROCESS</b>

Job 08964CS (Versão 1) //

p. 2/4

Laboratório responsável direto pela análise: Analytical Solutions SA  
Rua José de Figueiredo, 320, Barra da Tijuca - Rio de Janeiro, RJ 22793-170 - Bloco 23

RELATÓRIO DE ENSAIO ANALÍTICO DE HIDROCARBONETOS POLINUCLEARES AROMÁTICOS (HPA)				Projeto AS: 08964CS
Parâmetros	Unidades	L.D.	L.Q.	OLEO-LUB-BYPROCESS 08964CS001
Naftaleno	(mg/g)	0,00008	0,00010	0,0964
Acenaftileno	(mg/g)	0,00008	0,00010	0,0029
Acenafteno	(mg/g)	0,00008	0,00010	0,0118
Fluoreno	(mg/g)	0,00008	0,00010	0,0159
Fenantreno	(mg/g)	0,00008	0,00010	0,0334
Antraceno	(mg/g)	0,00008	0,00010	0,0030
Fluoranteno	(mg/g)	0,00008	0,00010	0,0042
Pireno	(mg/g)	0,00008	0,00010	0,0108
Benzo[a]antraceno	(mg/g)	0,00008	0,00010	0,0024
Criseno	(mg/g)	0,00008	0,00010	0,0042
Benzo[b]fluoranteno	(mg/g)	0,00008	0,00010	N.D.
Benzo[k]fluoranteno	(mg/g)	0,00008	0,00010	N.D.
Benzo[a]pireno	(mg/g)	0,00008	0,00010	N.D.
Indeno[1,2,3-cd]pireno	(mg/g)	0,00008	0,00010	N.D.
Dibenzo[a,h]antraceno	(mg/g)	0,00008	0,00010	N.D.
Benzo[ghi]perileno	(mg/g)	0,00008	0,00010	N.D.
Dados das Amostras				
Fator de Diluição				1
Umidade (%)				N.A.
Dados de Recuperação				
Padrão de Recuperação	Unidades	Faixa de aceitação		Valores Obtidos
2-Flúor Bifenila	%	45-135		57
p-Terfenil-d14	%	45-135		50
Observações:				
L.D. - Limite de Detecção do método.		N.D. – Não Detectado Acima do Limite de Detecção.		
L.Q. - Limite de Quantificação do método.		N.A. – Não Aplicável.		



Todos os ensaios em Branco foram efetuados e os resultados dos mesmos foram avaliados segundo os critérios preconizados pela USEPA não apresentando nenhuma informação ou característica que fosse relevante quanto à qualidade, validade e veracidade dos resultados analíticos reportados.

DADOS DE CONTROLE DE QUALIDADE				
Amostra fortificada:	CQS4836	Matriz: SOLO		
Data de análise:	28/11/2008			
Dados de Recuperação				
Parâmetros	Unidades	Valor Teórico	Valor Obtido	Variação (%)
Acenafeno	(mg/kg)	0,0500	0,0513	3
Pireno	(mg/kg)	0,0500	0,0522	4
Padrão de Recuperação	Unidade	Faixa de aceitação	Valor Obtido	
2-Flúor-bifenila	(%)	45 – 135	87	
p-Terfenil-d14	(%)	45 – 135	93	
<b>Observações:</b>				
Critério de aceitação da amostra fortificada - variação menor que 25%				

Opiniões, Interpretações e Informações Adicionais.
Não se aplica
<b>Obs.: As opiniões interpretações e informações adicionais não fazem parte do escopo do credenciamento do laboratório listado no quadro de credenciamento</b>

**Relatório de ensaio de BTEX:**

<b>RELATÓRIO DE ENSAIO ANALÍTICO DE BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO E XILENOS (BTEX)</b>		Projeto AS: 08964CS
Cliente: MARCIA MARQUES GOMES		
Endereço: RUA SAO FRANCISCO XAVIER, 524 - MARACANA - SL 5024E- UERJ FAC. ENGENHARIA		
Cidade: Rio de Janeiro	UF: RJ	Cep: 20550-900
Código do projeto do cliente:		

DATAS E INFORMAÇÕES GERAIS	
Responsável pela coleta: CHRISTIANE CHAFIM	Período de Extração: N.A.
Data de recebimento da amostra: 10/11/2008	Período de Injeção: 17/11/2008
Temperatura de Recebimento °C (Faixa): 29,0	Período de Quantificação: 16/12/2008
Período de amostragem (quarteamento):. N.A.	Data de Emissão do Relatório: 16/12/2008
Período da coleta da amostra: -	Data de Reemissão do Relatório: - N.A.

MÉTODOS UTILIZADOS
Método(s) Interno(s)*: PE 4.9 - 128 Rev.: 06
Método(s) Externos(s)**: USEPA 5021A, USEPA 8021B
<ul style="list-style-type: none"> <li>* Método utilizado como referência direta nos ensaios.</li> <li>** Método normalizado, adaptado e validado.</li> </ul>

RESPONSÁVEIS	
Relatório emitido por Renata de Andrade Porto CRQ 3ª Região 03112102	
Relatório revisado por Maristela de C. Rezende CRQ 3ª Região 03212415	

Responsável Técnico: Gabriela Kernick Carvalhaes (03212398 CRQ III)

OBSERVAÇÕES
<ul style="list-style-type: none"> <li>Os resultados obtidos têm seu valor restrito as amostras analisadas.</li> <li>As amostras foram analisadas como recebidas, isentando o laboratório de qualquer responsabilidade referente aos procedimentos e dados de coleta. <ul style="list-style-type: none"> <li>A reprodução deste relatório só pode ser total e depende da aprovação formal deste laboratório.</li> <li>Os métodos utilizados neste(s) ensaio(s) apresentam-se conformes em relação ao método referenciado. Caso o ensaio tenha apresentado desvios, adições ou exclusões. Estes estarão listados no item informações adicionais do relatório.</li> <li>Os valores para amostras sólidas reportados são relativos à massa seca</li> <li>N.A. – Não Aplicável.</li> <li>Em caso de reemissão do relatório esta versão substitui as versões anteriores</li> </ul> </li> </ul>

Job 08964CS (Versão 1) //

p. 1/4

Laboratório responsável direto pela análise: Analytical Solutions SA  
Rua José de Figueiredo, 320, Barra da Tijuca - Rio de Janeiro, RJ 22793-170 - Bloco 23

NOSSAS UNIDADES RIO DE JANEIRO - SÃO PAULO - MINAS GERAIS - RIO GRANDE DO NORTE - MACAÉ ANASOL@ANASOL.COM.BR WWW.ANASOL.COM.BR



<b>RELATÓRIO DE ENSAIO ANALÍTICO DE BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO E XILENOS (BTEX)</b>		<b>Projeto AS: 08964CS</b>
<b>Cliente: MARCIA MARQUES GOMES</b>		
<b>Endereço: RUA SAO FRANCISCO XAVIER, 524 - MARACANA - SL 5024E- UERJ FAC. ENGENHARIA</b>		
<b>Cidade: Rio de Janeiro</b>	<b>UF:: RJ</b>	<b>Cep: 20550-900</b>
<b>Código do projeto do cliente:</b>		

<b>IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA</b>	
<b>Referência A.S.</b>	<b>Referência do Projeto</b>
<b>08964CS001</b>	<b>OLEO-LUB-BYPROCESS</b>

Job 08964CS (Versão 1) //

p. 2/4

Laboratório responsável direto pela análise: Analytical Solutions SA  
Rua José de Figueiredo, 320, Barra da Tijuca - Rio de Janeiro, RJ 22793-170 - Bloco 23



RELATÓRIO DE ENSAIO ANALÍTICO DE BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO E XILENOS (BTEX)				Projeto AS: 08964CS
Parâmetros	Unidades	L.D.	L.Q.	OLEO-LUB-BYPROCESS 08964CS001
Benzeno	(µg/L)	0,1	1,0	3718,0
Tolueno	(µg/L)	0,1	1,0	27662,4
Etilbenzeno	(µg/L)	0,1	1,0	4950,6
m,p-Xilenos	(µg/L)	0,1	1,0	24096,4
o-Xileno	(µg/L)	0,1	1,0	24412,6
Dados das Amostras				
Fator de Diluição				100
Umidade (%)				N.A.
Dados de Recuperação				
Padrão de Recuperação	Unidades	Faixa de aceitação		Valores Obtidos
a,a,a-Trifluortolueno	%	60-120		98

Todos os ensaios em Branco foram efetuados e os resultados dos mesmos foram avaliados segundo os critérios preconizados pela USEPA não apresentando nenhuma informação ou característica que fosse relevante quanto à qualidade, validade e veracidade dos resultados analíticos reportados.

Amostra fortificada:	100µg/L	Matriz: ÁGUA		
Data de análise:	13/11/2008			
Dados de Recuperação				
Parâmetros	Unidades	Valor Teórico	Valor Obtido	Variação (%)
Benzeno	(µg/L)	100	91,9	8
Tolueno	(µg/L)	100	85,0	15
Etilbenzeno	(µg/L)	100	86,0	14
m,p-xilenos	(µg/L)	200	192,5	4
o-xileno	(µg/L)	100	76,5	24
Padrão de Recuperação	Unidade	Faixa de aceitação		Valor Obtido
a,a,a-Trifluortolueno	%	60-120		90
<b>Observações:</b>				
Critério de aceitação da amostra fortificada - variação menor que 25%				

Opiniões, Interpretações e Informações Adicionais.
Não se aplica
<b>Obs.: As opiniões interpretações e informações adicionais não fazem parte do escopo do credenciamento do laboratório listado no quadro de credenciamento</b>

## ANEXO B - Fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDFRX)

### ✓ Grupo LABIFI

#### Condições de operação:

Equipamento: EDFRX

Marca: Shimadzu

Modelo: EDX 800HS

Tubo: Rh

Voltagem aplicada: 50kV

Amperagem: 100 $\mu$ A

Detector: Si (Li) – resfriado com nitrogênio líquido.

Colimador 10 mm

Obs: Foram pesquisados todos os elementos compreendidos na faixa do Ti ao U e Na ao Sc.

#### Resultados:

<div class="moz-text-flowed" style="font-family: -moz-fixed">Sample : OLEO

Operator : vg

Comment : filme polipropileno 5 um

Group : Poli líquida ÓLEO

Date : 2008-06-23 09:05:40

#### Measurement Condition

-----  
Instrument : 800HS2 Atmosphere : Air Collimator : 10(mm) Spin : No  
-----

Analyte	TG	kV	uA	FI	Acq.(keV)	Anal.(keV)	Time(sec)	DT(%)
Ti-U	Rh	50	17-Auto	----	0 - 40	0.0 - 40.0	Live - 100	40
Na-Sc	Rh	15	395-Auto	----	0 - 20	0.0 - 4.4	Live - 100	41

#### Peak List

-----

Channel	Line	keV	Net Int.(cps/uA)
---------	------	-----	------------------

---

Ti-U	S Ka	2.30	1.6143
	RhLa	2.70	0.6274
	RhLb2	2.96	0.4315
	CaKa	3.68	1.8528
	CaKb	4.02	0.3299
	FeKa	6.40	2.8477
	FeKb	7.06	0.4721
	NiKa	7.46	0.0495
	CuKa	8.00	1.1487
	ZnKa	8.64	23.1570
	ZnKb	9.56	3.7459
	MoKa	17.50	0.6510
	RhKaC	19.20	42.1361
	RhKa	20.16	7.0643
	----	21.50	7.1977

---

Na-Sc	S KaESC	0.58	0.0122
	P Ka	2.02	0.0249
	S Ka	2.30	0.7898
	S Kb	2.50	0.0553
	RhLa	2.70	0.2890
	RhLb2	2.98	0.1566
	CaKa	3.70	0.6330
	CaKb	4.00	0.0979
	----	6.40	0.4799
	ZnKa	8.64	1.6748
	ZnKb	9.56	0.2756

---

### Quantitative Result

---

Analyte	Result	Std.Dev.	Proc.-Calc.	Line	Int.(cps/uA)
---------	--------	----------	-------------	------	--------------

```

-----
====[No. 1 Layer]====< Layer1      >=====
Layer1      5.000 um    (-----) Fix    -----
H           100.000 %  (-----) Fix    -----
====[No. 2 Layer]====< Base        >=====
S           4403.048 ppm (25.575) Quan-FP S Ka    0.7898
Ca          819.387 ppm ( 5.553) Quan-FP CaKa    0.6330
P           440.755 ppm (22.973) Quan-FP P Ka    0.0249
Zn          386.414 ppm ( 2.119) Quan-FP ZnKa    23.1570
Fe          127.116 ppm ( 2.381) Quan-FP FeKa    2.8477
Cu          23.693 ppm ( 1.209) Quan-FP CuKa    1.1487
Mo          3.348 ppm  ( 0.421) Quan-FP MoKa    0.6510
Ni          1.340 ppm  ( 1.212) Quan-FP NiKa    0.0495
C3H8       99.379 %   (-----) Balance -----
</div>

```

## ANEXO C - Análises de metais

✓ Analytical Solutions SA

### Relatório de ensaio de metais:



<b>RELATORIO DE ENSAIO ANALITICO DE METAIS</b>		Projeto AS: 08964CS
Cliente: MARCIA MARQUES GOMES		
Endereço: RUA SAO FRANCISCO XAVIER, 524 - SL 5024E- UERJ FAC. ENGENHARIA - MARACANA		
Cidade: Rio de Janeiro	UF: RJ	CEP: 20550-900
Código do projeto do cliente: --		

DATAS E INFORMAÇÕES GERAIS	
Responsável pela coleta: CHRISTIANE CHAFIM	Data de Digestão: N.A.
Data de recebimento da amostra: 10/11/2008	Data de Leitura: 09-17/12/2008
Temperatura de Recebimento °C (Faixa): 29,0	Data de Quantificação: 17/12/2008
Data de amostragem (quarteamento): N.A.	Data de Emissão do Relatório: 17/12/2008
Data da coleta da amostra: --	Data de Reemissão do Relatório: N.A.

MÉTODOS UTILIZADOS
Método(s) Interno(s)*: PE 4.9 - 401 Rev.: 04 \ PE 4.9 - 404 Rev.: 03
Método(s) Externos(s)**: USEPA 6010B
* Método utilizado como referência direta nos ensaios.
** Método normalizado, adaptado e validado.

RESPONSÁVEIS	
Relatório revisado por Rafaela Arraes CRQ 4ª Região 04255125	
Signatário Autorizado: Glauco Favilla Bauerfeldt CRQ 3ª Região 03212539	
Responsável Técnico: Ana Paula Daniel Tavares - CRQ 4ª Região 04360937	

OBSERVAÇÕES
<ul style="list-style-type: none"> <li>Os resultados obtidos têm seu valor restrito às amostras analisadas.</li> <li>As amostras foram analisadas como recebidas, isentando o laboratório de qualquer responsabilidade referente aos procedimentos e dados de coleta.</li> <li>A reprodução deste relatório só pode ser total e depende da aprovação formal deste laboratório.</li> <li>Os métodos utilizados neste(s) ensaio(s) apresentam-se conformes em relação ao método referenciado. Caso o ensaio tenha apresentado desvios, adições ou exclusões. Estes estarão listados no item informações adicionais do relatório.</li> <li>N.A. – Não Aplicável.</li> <li>Em caso de reemissão do relatório esta versão substitui as versões anteriores.</li> </ul>

Job 08964CS (Versão 01) //

p. 1/4

Laboratório responsável direto pela análise: Analytical Solutions SA  
Rua Cubatão, 1088, Vila Mariana - São Paulo, SP 04013-004



<b>RELATÓRIO DE ENSAIO ANALÍTICO DE METAIS</b>		<b>Projeto AS: 08964CS</b>
<b>Cliente: MARCIA MARQUES GOMES</b>		
<b>Endereço: RUA SAO FRANCISCO XAVIER, 524 - SL 5024E- UERJ FAC. ENGENHARIA - MARACANA</b>		
<b>Cidade: Rio de Janeiro</b>	<b>UF: RJ</b>	<b>CEP: 20550-900</b>
<b>Código do projeto do cliente: --</b>		

<b>IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA</b>	
<b>Referência A.S.</b>	<b>Referência do Projeto</b>
08964CS001	OLEO-LUB-BYPROCESS

Job 08964CS (Versão 01) //

p. 2/4

Laboratório responsável direto pela análise: Analytical Solutions SA  
Rua Cubatão, 1088, Vila Mariana - São Paulo, SP 04013-004

RELATÓRIO DE ENSAIO ANALÍTICO DE METAIS					Projeto AS: 08964CS
Parâmetros	Unidades	L.D.	L.Q.	BRANCO CQB	OLEO-LUB-BYPROCESS 08964CS001
Antimônio	(mg/kg)	1,00	2,50	N.D.	N.D.
Bário	(mg/kg)	1,00	5,00	N.D.	9,32
Cádmio	(mg/kg)	0,15	0,50	N.D.	N.D.
Cálcio	(mg/kg)	50,00	100,00	N.D.	713,59
Chumbo	(mg/kg)	1,00	5,00	N.D.	26,64
Cobre	(mg/kg)	0,50	2,50	N.D.	22,82
Cromo Total	(mg/kg)	2,50	5,00	N.D.	5,78
Ferro Total	(mg/kg)	5,00	25,00	N.D.	117,40
Magnésio	(mg/kg)	125,00	250,00	N.D.	281,43
Merúrio	(mg/kg)	0,10	0,50	N.D.	N.D.
Molibdênio	(mg/kg)	1,00	5,00	N.D.	6,43
Níquel	(mg/kg)	2,50	5,00	N.D.	N.D.
Zinco	(mg/kg)	2,50	5,00	N.D.	542,58
Dados das Amostras					
Fator de Diluição				1	1
Umidade (%)				N.A.	N.A.
<b>Observações:</b>					
L.D. - Limite de Detecção do método.					
L.Q. - Limite de Quantificação do método.					
N.D. - Não Detectado Acima do Limite de Quantificação.					
N.A. - Não aplicável.					



DADOS DE CONTROLE DE QUALIDADE				
Amostra fortificada		CQS		Matriz: Óleo
Data de análise		09-17/12/2008		
Dados de Recuperação				
Parâmetros	Unidades	Valor Teórico	Valor Obtido	Variação (%)
Antimônio	(mg/kg)	12,50	12,54	0
Bário	(mg/kg)	250,00	221,05	12
Cádmio	(mg/kg)	250,00	207,11	17
Cálcio	(mg/kg)	500,00	571,98	14
Chumbo	(mg/kg)	250,00	190,57	24
Cobre	(mg/kg)	250,00	202,83	19
Cromo Total	(mg/kg)	250,00	205,98	18
Ferro Total	(mg/kg)	250,00	218,09	13
Magnésio	(mg/kg)	1250,00	1242,88	1
Mercúrio	(mg/kg)	12,50	11,19	10
Molibdênio	(mg/kg)	250,00	217,86	13
Níquel	(mg/kg)	250,00	204,76	18
Zinco	(mg/kg)	250,00	188,75	25
<b>Observações:</b>				
Critério de aceitação da amostra fortificada - variação menor que 25%.				
Amostra quantificada após verificação do checklist diário.				

Opiniões, Interpretações e Informações Adicionais.
Não se aplica
<b>Obs.: As opiniões interpretações e informações adicionais não fazem parte do escopo do credenciamento do laboratório listado no quadro de credenciamento</b>

# 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](#)