

UNIVERSIDADE DE MOGI DAS CRUZES  
ALINE CALIXTO EDUARDO

DISTRIBUIÇÃO DE METAIS EM UMA ÁREA  
CONTAMINADA COM RESÍDUOS DA INDÚSTRIA  
SIDERÚRGICA DE MOGI DAS CRUZES

Mogi das Cruzes, SP  
2010

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE DE MOGI DAS CRUZES  
ALINE CALIXTO EDUARDO

DISTRIBUIÇÃO DE METAIS EM UMA ÁREA  
CONTAMINADA COM RESÍDUOS DA INDÚSTRIA  
SIDERÚRGICA DE MOGI DAS CRUZES

Tese apresentada ao programa de pós-graduação  
em Biotecnologia da Universidade de Mogi das  
Cruzes como parte dos requisitos para a obtenção  
do grau de Doutora em Biotecnologia  
Área de Concentração: Biotecnologia Industrial

Orientador: Prof. Dr. André Fernando de Oliveira

Mogi das Cruzes, SP  
2010

## FINANCIAMENTO



### FICHA CATALOGRÁFICA

Universidade de Mogi das Cruzes - Biblioteca Central

Eduardo, Aline Calixto

Distribuição de metais em uma área contaminada com resíduos da indústria siderúrgica de Mogi das Cruzes / Aline Calixto Eduardo. – 2010.

179 f.

Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade de Mogi das Cruzes, 2010

Área de concentração: Biotecnologia Industrial

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> André Fernando de Oliveira

1. Solo - Metais pesados 2. Biodisponibilidade 3. Indústria siderúrgica - Resíduos 4. Bioacumulação I. Oliveira, André Fernando

CDD 628.55

ATA DA SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM BIOTECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE MOGI DAS CRUZES

Às catorze horas do dia dezoito de fevereiro de dois mil e dez, na Universidade de Mogi das Cruzes, realizou-se a defesa da tese "Distribuição de metais em uma área contaminada com resíduos da indústria siderúrgica de Mogi das Cruzes" para obtenção do grau de Doutor pelo(a) candidato(a) **Aline Calixto Eduardo**. Tendo sido o número de créditos alcançados pelo(a) mesmo(a) no total de 74 (setenta e quatro), a saber: 38 unidades de crédito em disciplinas e atividades na pós-graduação e 36 unidades de crédito no preparo da Tese, o(a) aluno(a) perfaz assim os requisitos para obtenção do grau de Doutor. A Comissão Examinadora foi constituída pelos Senhores Professores Doutores André Fernando de Oliveira da Universidade Federal de Viçosa, Orlando Fatibello Filho da Universidade Federal de São Carlos, Rita de Cassia Lazzarini Dutra do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial, Antônio Carlos Fávero Caires da Universidade de Mogi das Cruzes e Astrea Filomena de Souza Silva sob a presidência do primeiro, como orientador do(a) aluno(a). A Sessão Pública da defesa da Tese foi aberta pelo Senhor Presidente da Comissão que apresentou o(a) candidato(a). Em seguida o(a) candidato(a) realizou uma apresentação oral de seu trabalho, ao final da qual seguiram-se as arguições pelos Membros da Comissão Examinadora. A seguir, a Comissão, em Sessão Secreta, conforme julgamento discriminado por cada membro, considerou o(a) candidato(a)

APROVADA por UNANIMIDADE  
(aprovado(a)/reprovado(a)) (unanimidade/majoria)

Mogi das Cruzes, 19 de fevereiro de 2010

Comissão Examinadora

Julgamento

  
Prof. Dr. André Fernando de Oliveira

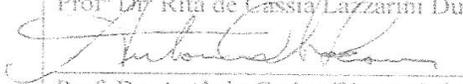
APROVADA  
(aprovado(a)/reprovado(a))

  
Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho

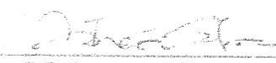
APROVADA  
(aprovado(a)/reprovado(a))

  
Prof. Dr. Rita de Cassia Lazzarini Dutra

Aprovado  
(aprovado(a)/reprovado(a))

  
Prof. Dr. Antônio Carlos Fávero Caires

Aprovada  
(aprovado(a)/reprovado(a))

  
Prof. Dr. Astrea Filomena de Souza Silva

Aprovada  
(aprovado(a)/reprovado(a))

Dedico este trabalho aos meus antepassados, familiares e amigos. Especialmente aos meus pais Aginaldo Eduardo e Silvia Calixto da Cruz Eduardo, que me apoiaram, incentivaram e amaram incondicionalmente. Não há construção sem alicerce, portanto, obrigada por serem minhas estruturas. Ao meu noivo José Carlos e aos meus irmãos Thiago, Vinícius e Amanda, por me ensinarem a partilhar e por saberem dividir, contribuindo assim para a realização deste sonho que tanto almejei.

A todas as crianças, por nos fazer acreditar em um futuro melhor. Em especial a minha amada filha Livia Nunes Eduardo

Ofereço

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador e amigo, professor Dr. André Fernando de Oliveira, pela amizade, compreensão e oportunidade que me ofereceu desde o primeiro ano da graduação, incentivando-me a carreira científica, por me conduzir com toda a paciência mesmo nos momentos mais assoberbados e principalmente por ser um exemplo de determinação.

À professora Dra. Astréa Filomena de Souza Silva, que sempre me auxiliou incessantemente, pela amizade e exemplo de humildade.

À professora Dra. Elisa Espósito por sempre se dispor a contribuir com o trabalho.

À professora Dra. Maria Santana de Castro Morini, pela coleta de plantas e por estar sempre disposta a contribuir com o que fosse preciso.

Ao professor Dr. Vitor Fernandes Oliveira de Miranda, pelas identificações das amostras de plantas.

As alunas de iniciação científica: Janine, Josimara e Talita pelo apoio no desenvolvimento de algumas partes do trabalho.

As instituições: Universidade de Mogi das Cruzes (UMC) pela concessão da bolsa de doutorado; Fundação de Amparo ao Ensino e Pesquisa (FAEP) pela bolsa estágio; Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento do projeto e material de pesquisa.

Ao meu pai Aguinaldo Eduardo por custear todas as despesas excedentes do projeto.

Ao amado José Carlos Dias Nunes, por solucionar questões referentes à informática, consertando problemas de hardware, fornecendo softwares (programas) indispensáveis ao trabalho, além de estar sempre disposto a me socorrer. Obrigada por todo incentivo e amor.

À amiga e irmã Simone Gonçalves da Silva, pelas fotos, por nunca negar auxílio e pelo incentivo.

À Renata Luciene da Cunha Mesquita, que nunca negou auxílio nos momentos de maiores dificuldades do trabalho, pela amizade e compreensão.

A todos que de alguma forma contribuíram para meu desenvolvimento científico, acadêmico e pessoal, o meu muito obrigada!

“... A terra não pertence ao homem; o homem pertence à terra. Todas as coisas estão ligadas como o sangue que une uma família. Há uma ligação em tudo. Tudo o que acontecer à terra, acontecerá aos filhos da terra. Se os homens cospem no solo, estão cuspiendo em si mesmos. O homem não tramou o tecido da vida; ele é simplesmente um de seus fios. Tudo o que fizer ao tecido, fará a si mesmo...”

## Cacique Seattle

(1854 – Tribo Suquamish do Estado de Washington)

## RESUMO

A contaminação do solo por resíduos de indústrias siderúrgicas tem sido um grande problema de poluição ambiental, considerando que os metais pesados podem ser arrastados para as águas de rios ou subterrâneas, além de poderem se tornar biodisponíveis para certos organismos tais como as plantas, que podem intoxicar-se e bioacumular esses metais introduzindo-os na cadeia trófica. Contudo, essa característica de bioacumular os metais presente em algumas plantas pode ser utilizada para fornecer informações a respeito do ambiente impactado por meio da bioindicação. Tal característica também auxilia na fitorremediação. Deste modo, a caracterização de um solo poluído, o estudo do comportamento de plantas nativas ou endêmicas nesse ambiente ou mesmo a avaliação das variáveis ambientais que possam influenciar a transformação dos metais (a princípio inertes no resíduo) são importantes por auxiliar trabalhos de gestão de uma área contaminada. Neste sentido, objetivou-se estudar o Parque Nagib Najjar, localizado em uma região onde ficava a antiga Companhia Siderúrgica de Mogi da Cruzes (COSIM) onde seus resíduos foram difundidos. Diante do exposto, o teor de metais em grande parte de sua extensão foi analisado, permitindo estabelecer os pontos de maior contaminação na região. O protocolo BCR para fracionamento dos metais nas diferentes fases do solo foi aplicado em pontos de maior contaminação, observando-se que tanto cobre, níquel e cádmio estão em uma forma pouco disponível (provavelmente na forma metálica) enquanto que o zinco apresentou uma grande disponibilidade, estando presente nas frações 1 e 2. A distribuição de metais em espécimes de *Ricinus communis* L. em diferentes estágios de crescimento sobre um resíduo (moinha de carvão) foi analisado e observou-se uma pequena influência do tamanho sobre os teores de cobre, zinco e ferro. O cobre e o ferro apresentaram maiores teores nas folhas e menores no caule, enquanto o zinco foi bioacumulado, apresentando teores mais elevados no caule e na raiz. A forma com que os metais distribuíram-se pelos órgãos em duas espécies de plantas (*Lantana camara* e *Ipomoea purpurea*) foi estudada durante as estações seca e chuvosa. Alguns metais apresentaram uma correlação positiva significativa entre as estações. Por fim, no intuito de auxiliar na seleção dos pontos mais críticos para o início de um trabalho de remediação, foi proposto um método para avaliação da influência de variáveis ambientais na disponibilidade dos resíduos pelo planejamento fatorial  $2^{4-1}$ , considerando-se as variáveis: pH, aeração, complexante e temperatura, estudadas na 4ª e 7ª semana do ensaio. Com relação à moinha de carvão, tanto o teor de complexante quanto a temperatura promoveram um aumento na biodisponibilização do cobre com o tempo. O zinco também é influenciado pelo teor de complexante, pela umidade e pelo efeito sinérgico entre essas duas variáveis. Todavia, o manganês apresentou um comportamento menos regular, com a diminuição da importância da umidade após um certo período de tempo e aumento na importância da variável temperatura, ainda que o complexante também influencie a biodisponibilização desse metal e os metais já citados.

**Palavras-chave:** Metais pesados, biodisponibilidade, resíduos de indústria siderúrgica, bioacumulação.

## ABSTRACT

The soil contamination by siderurgical industries waste have been a huge problem of environmental pollution considering that heavy metals can be dragged to rivers or underground water, and also become bioavailable to certain organisms such as plants that can be intoxicated and bioaccumulate those metals and this way introduce them in the trophic web. However, this characteristic of bioaccumulating metals, present in some plants can be used to supply information about the impacted environment by the bioindication. Such characteristic also helps in the phytoremediation. So 3 parameters are important: the characterization of a polluted soil, the study of the behavior of native or endemic plants in this environment or even the evaluation of the environmental variables that can influence the transformation of the metals (originally idle in the waste) because these parameters help the management work of a polluted area. Therefore, the goal was to study Parque Nagib Najjar located in an area where was once the old siderurgic company called Companhia Siderúrgica de Mogi da Cruzes (COSIM) where its waste were spread. Based in such informations the levels of metal in most of its extension were analysed, allowing the stablishment os the most polluted locations. The BCR protocol, used in the fragmentation of metals in different phases of the soil was applied in areas of higher contamination, being observed that even copper, nickel and cadmium are not so available (probably in metal form) while zinc presented in fragments 1 and 2. The distribution of metals in *Ricinus communis* L. species in different growing stages on a waste (coal "waste") was analysed and it was observed a little influence of the size on the copper, zinc and iron levels. Copper and iron present a higher level in leaves and on the stens, and zinc was bioaccumulated, presenting higher levels in the stem and in the root. The way the metals was distributed through the organs in two plants species (*Lantana camara* e *Ipomoea purpurea*) was studied during the dry and raing seasons. Some metals presented a positive and significative correlation between these seasons. Having in mind to help in the selection of the critical points to initiate a remediation work, it was proposed a method to evaluate the influence of environmental variables in the availability of the waste through the factorial planning  $2^{4-1}$ , being considered the variables: pH, aeration, complexant, and temperature, studied on the 4<sup>th</sup> and 7<sup>th</sup> week of the experiment. About the coal waste, both, the level of the complexant level, by humidity and by the synergetic effect between these 2 variables. However, manganese presented a less regular behavior, with the diminution of the importance of the humidity after a certain period of time and the variable temperature, even if the complexant also influence the bioavailability of this metal and the already mentioned metals.

**Keywords:** Heavy metals, biodisponibility, siderurgical industry waste, bioaccumulation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 Diagrama de distribuição de espécies do sistema carbonato.....	29
Figura 2.2 Exemplo da complexidade de uma substância húmica (Fonte: Schulten, 1996)....	34
Figura 2.3 Um exemplo de cadeia alimentar constituída por representantes de três níveis tróficos (NT). .....	46
Figura 2.4 Área do Parque Municipal Nagib Najjar (Fonte: Adaptado de Google Earth 2010). .....	55
Figura 2.5 Localização do Parque Nagib Najjar dentro da Vila Industrial	Figura 2.6
Atuais indústrias na Vila Industrial (adaptados de Google Earth 2010).....	56
Figura 2.7 Localização do Parque Municipal Francisco Affonso de Mello.....	58
Figura 4.1 Região do Parque Nagib Najjar com os pontos de coleta e os transectos estudados (adaptado de Google Earth 5.0 em 2010). .....	61
Figura 4.2 Amostras de solo dos pontos SO coletadas. ....	62
Figura 4.3 Microondas Milestone Ethos Plus.....	62
Figura 4.4 (A) Espectrofotometro de absorção atômica Perkin-Elmer modelo 3110, (B) Absorção atômica seqüencial Varian 240FS .....	63
Figura 4.5 Agrupamento de transectos em nove linhas (adaptado de Google Earth 5.0 em 2010).....	65
Figura 4.6 Distribuição de cromo total nos transectos e linhas. ....	66
Figura 4.7 Curvas de nível para o teor de cromo total no Parque Nagib Najjar (níveis em mg/g). ....	68
Figura 4.8 Regiões de contaminação (adaptado de Google Earth 5.0).....	69
Figura 4.9 Distribuição de ferro total ao longo do transecto.....	70
Figura 4.10 Curvas de nível para o teor de ferro total (mg/g) no Parque Nagib Najjar .....	71
Figura 4.11 Distribuição de níquel total nos transectos e linhas. ....	72
Figura 4.12 Curvas de nível para o teor de níquel total (mg/g) no Parque Nagib Najjar. ....	73
Figura 4.13 Correlação entre os teores de cromo e os teores de níquel e ferro, considerando todos os pontos coletados. ....	74
Figura 4.14 Correlação entre os teores totais de cromo e níquel para os quatro transectos.....	75
Figura 4.15 Distribuição do teor de zinco ao longo dos transectos. ....	76
Figura 4.16 Curvas de nível para o teor de zinco total (mg/g) no Parque Nagib Najjar.....	76
Figura 4.17 Distribuição de manganês total ao longo dos transectos. ....	77
Figura 4.18 Curvas de nível para o teor de manganês total (mg/g) no Parque Nagib Najjar....	78
Figura 4.19 Distribuição do teor total de cobre ao longo das linhas e transectos.....	79
Figura 4.20 Curvas de nível para o teor de cobre total (mg/g) no Parque Nagib Najjar. ....	80
Figura 4.21 Relação entre o 1º componente principal e os pontos dos transectos. ....	81
Figura 4.22 Loadings do primeiro componente obtidos para a análise de componentens principais da distribuição de metais no Parque Nagib Najjar. ....	81
Figura 4.23 Curva de nível dos pontos PC1 de contaminação. ....	82
Figura 4.24 Curva de nível dos pontos PC2 de contaminação. ....	82
Figura 4.25 Análise de Cluster dos teores de metais totais em solo do Parque Nagib Najjar...	83
Figura 4.26 Dois padrões de resíduos encontrados por meio da Análise de Cluster (Google Earth 2010). ....	84
Figura 4.27 Regiões com maior presença de resíduo (modificado de Google Earth 2010).....	85

Figura 4.28 Teores de ferro e manganês em amostras de solo coletadas em uma profundidade de 30 a 60 cm. ....	86
Figura 4.29 Teores de cromo, cobre e níquel em amostras de solo coletadas em uma profundidade de 30 a 60 cm. ....	87
Figura 4.30 Função F entre o teor de metal na profundidade a 60 cm e na superfície 30-60 cm. ....	88
Figura 5.1 Três camadas de solo (A, B e C) observadas no ponto de coleta na antiga COSIM. ....	89
Figura 5.2 Teor de nitrogênio Kjeldahl (A) e de Potássio (B) para amostras de solo das camadas A, B e C, da moinha e da Serra do Itapeti. ....	93
Figura 5.3 Correlação entre a concentração de metais total na moinha e na Camada A para Cd, Ni, Cu, Zn, Mn e Fe (A) e (B) Cd, Ni, Cu e Zn. ....	94
Figura 5.4 Comparação das concentrações de metais (total) de cada camada em relação àquelas na moinha. ....	95
Figura 5.5 Comparação das concentrações de metais biodisponíveis de cada camada em relação àquelas na moinha. ....	95
Figura 5.6 Teor de cádmio nas camadas de solo, na moinha e no solo da Serra do Itapeti. ....	96
Figura 5.7 Relação e entre o teor biodisponível de cádmio e o teor total desse metal nas amostras de solo. ....	97
Figura 5.8 Teor total, biodisponível e % de biodisponibilidade de zinco. ....	98
Figura 5.9 Distribuição de manganês total e biodisponível nas camadas de solo e na moinha. ....	99
Figura 5.10 Porcentagem de biodisponibilidade, concentrações total e biodisponível de ferro. ....	101
Figura 5.11 Distribuição de cobre total e biodisponível nas camadas de solo e na moinha. .	101
Figura 6.1 Porcentagem de cobre em relação às frações do solo. ....	105
Figura 6.2 Porcentagem de cádmio em relação às frações do solo. ....	106
Figura 6.3 Porcentagem de níquel em relação às frações do solo. ....	106
Figura 6.4 Porcentagem de zinco em relação às frações do solo. ....	107
Figura 6.5 Correlação do pH em relação ao zinco na fase F1. ....	108
Figura 6.6 Digrama de distribuição de espécies do zinco (A) e do carbonato (B) em solução aquosa. ....	109
Figura 6.7 Diagrama de solubilidade do carbonato de zinco e hidróxido de zinco em solução aquosa. ....	110
Figura 6.8 Porcentagem de chumbo nas quatro frações do solo. ....	110
Figura 6.9 Porcentagem de umidade e matéria orgânica. ....	111
Figura 7.1 Regiões de coleta: Parque Nagib Najjar e Parque Francisco Affonso de Mello (Google Earth 2010). ....	112
Figura 7.2 Espécies I. purpura (A) e L. camara (B). ....	113
Figura 7.3 Separação de I. purpura em diferentes órgãos: raiz (A), caules (B), folhas (C) e flores (D). (Fotos de Simone Gonçalves da Silva). ....	113
Figura 7.4 Concentração de cálcio e magnésio em diferentes partes de L. camara nas estações seca (A) e chuvosa (B). ....	115
Figura 7.5 Teores de magnésio e cálcio nas partes de I. purpura no período de seca (A) e de chuvas (B). ....	116
Figura 7.6 Correlação de cálcio entre os períodos seco e chuvoso em I. purpura. ....	117
Figura 7.7 Correlação entre as concentrações de cálcio nas espécies I. purpura e L. camara, nas estações seca (A) e chuvosa (B). ....	118
Figura 7.8 Estrutura molecular da clorofila a (Fonte: Soares, 2006). ....	119
Figura 7.9 Correlação entre L. camara e controle do período de chuvas para o magnésio. ....	119

Figura 7.10 Concentração dos metais Al, Mn e Fe em diferentes partes da L. camara nos períodos de seca (A) e chuva (B) .....	120
Figura 7.11 Concentração de alumínio, manganês e ferro nos compartimentos de I. purpura nas diferentes estações.....	121
Figura 7.12 Correlação entre amostra e controle de L. camara.....	122
Figura 7.13 Correlação entre o teor de magnésio e o teor de mangânes em L.camara.....	123
Figura 7.14 Correlações entre amostras e controles de manganês em (A) I. purpura e (B) L. camara.....	124
Figura 7.15 Concentração dos microelementos cromo, níquel, zinco e cobre em diferentes partes de L. camara nos períodos de seca (A) e chuva (B).....	125
Figura 7.16 Teores de cromo, níquel, zinco e cobre em diferentes compartimentos de I. purpura nas diferentes .....	126
Figura 7.17 Correlação de cobre nos períodos de seca e de chuva.....	126
Figura 8.1 Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial do cobre na 4ª e 7ª semana. Efeitos: (1) T - temperatura; (2) U - umidade; (3) C - complexante; (4) T - aeração. Os efeitos secundários são representados pela seqüência de números.....	131
Figura 8.2 Mudança dos efeitos do complexante e da temperatura sobre a biodisponibilização de cobre ao longo do tempo.....	132
Figura 8.3 Variação da taxa de biodisponibilidade de cobre com o tempo. ....	132
Figura 8.4 Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial associado ao teor de manganês biodisponível obtido na 4ª semana e 7ª semana. Os efeitos foram codificados como (1) T - temperatura; (2) U - umidade; (3) C - complexante; (4) T - aeração.....	134
Figura 8.5 Variação dos efeitos das variáveis sobre a disponibilidade do manganês ao longo do tempo. ....	135
Figura 8.6 Taxa de biodisponibilidade do manganês com o tempo.....	135
Figura 8.7 Gráfico de Pareto para o teor de Zinco no planejamento fatorial com amostras coletadas na 4ª semana 7ª semana do experimento.....	137
Figura 8.8 Alterações de parâmetros com o passar do tempo. ....	139
Figura 8.9 Taxa de biodisponibilização de zinco com o tempo. ....	139
Figura 8.10 Folhas da Ricinus communis “Mamona” .....	140
Figura 8.11 R. communis separadas por altura na faixa de 10-30cm.....	141
Figura 8.12 Órgãos de R. communis (Fotos de Simone Gonçalves da Silva) .....	141
Figura 8.13 Perfil de distribuição de magnésio em diferentes fases de desenvolvimento de R. communis nas estações seca (A) e chuvosa (B).....	142
Figura 8.14 Translocação de cálcio em R. communis e em controles de 75 cm nos períodos seco (A) e chuvoso(B).....	144
Figura 8.15 Perfil de distribuição de manganês em R. communis de diferentes alturas durante as estações seca (A) e chuvosa (B) e em controles de 75 cm. ....	145
Figura 8.16 Perfil de distribuição de ferro em diferentes alturas durante a estação seca (A) e chuvosa (B). ....	147
Figura 8.17 Perfil de distribuição de zinco em R. communis de diferentes alturas no período de seca (A) e .....	149
Figura 8.18 Correlação de zinco entre R. communis controle e amostra de 60-90 cm. ....	150
Figura 8.19 Perfil de distribuição de cobre em compartimentos de R. communis de diversas alturas, durante as estações seca (A) e chuvosa (B).....	151
Figura 8.20 Correlação entre Cu e Mn no período de chuvas. ....	153
Figura 8.21 Comparações entre os teores de cálcio e magnésio em caules (a) e folhas (B) das diferentes espécies de plantas analisadas.....	155
Figura 8.22 Quantidade de ferro, manganês e zinco em caules (A) e folhas (B) de três espécies de plantas. ....	157

Figura 8.23	Comparações entre as quantidades de cobre, cromo e níquel nos caule (A) e folhas (B) em três espécies de plantas. ....	158
Figura 8.24	Teores de manganês em caules (A) e folhas (B) de três espécies de plantas nos períodos de seca e chuvas. ....	160
Figura 8.25	Concentração de cálcio (A) e magnésio (B) nas folhas de <i>I. purpura</i> , <i>L. camara</i> e <i>R. communis</i> nos períodos de chuva e seca. ....	161
Figura 8.26	Comparação entre as concentrações de zinco em caule (A) e folhas (B) das espécies de plantas estudadas durante os períodos seco e chuvoso e em controles da estação chuvosa. ....	162

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Essencialidade, nutrição e toxicidade de alguns metais pesados. ....	44
Tabela 4.1 Condições de trabalho para a análise de metais por espectrofotometria de absorção atômica (modo chama) .....	64
Tabela 4.2 Agrupamento dos pontos de coleta de solo de 0-30 cm (SO) em cada linha, para obtenção dos valores de concentração.....	65
Tabela 4.3 Valores Orientadores das substâncias inorgânicas para Solos no Estado de São Paulo, adaptado da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB)2005.....	67
Tabela 5.1 Parâmetros de Fertilidade das camadas de solos da antiga COSIM, da moinha e da Serra do Itapeti.....	92
Tabela 7.1 Coletas das amostras de plantas nos solos: contaminado e controle. ....	114
Tabela 8.1 Níveis utilizados no delineamento fatorial fracionário $2^{4-1}$ para moinha de carvão. ....	128
Tabela 8.2 Resumo dos experimentos realizados para o cobre no planejamento fatorial $2^{4-1}$ . ....	130
Tabela 8.3 Resumo dos experimentos realizados para o manganês no planejamento fatorial $2^{4-1}$ . ....	133
Tabela 8.4 Resumo dos experimentos realizados no planejamento fatorial $2^{4-1}$ para o zinco. ....	136
Tabela 8.5 Correlação entre cobre e manganês para <i>R. communis</i> de diferentes tamanhos. .	152

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASS	Espectro fotômetro de absorção atômica (Atomic absorption spectrophotometry)
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
COSIM	Companhia Siderúrgica de Mogi das Cruzes
CTA	Capacidade de troca aniônica
CTC	Capacidade de troca catiônica
DNTP	Desoxirribonucleotídeo Fosfatado
DTPA	Ácido Dimetiltri Aminopentaacético (Diethylenetriaminepentaacetic acid)
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético (Ethylenediaminetetraacetic acid)
IAC	Instituto agrônomo de Campinas
TEA	Trietanolamina
TFSA	Terra fina seca ao ar

# SUMÁRIO

1	APRESENTAÇÃO .....	16
2	INTRODUÇÃO .....	18
2.1	O SOLO .....	18
2.2	FORMAÇÃO DO SOLO .....	18
2.3	PERFIL DO SOLO .....	19
2.4	CONSTITUIÇÃO DO SOLO .....	20
2.4.1	<i>Fase gasosa</i> .....	20
2.4.2	<i>Fase líquida</i> .....	20
2.4.3	<i>Fase sólida</i> .....	21
2.5	PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO SOLO .....	21
2.5.1	<i>Tamanho de partículas</i> .....	22
2.5.2	<i>Adsorção</i> .....	24
2.5.3	<i>CTC</i> .....	25
2.5.4	<i>Acidez</i> .....	26
2.5.5	<i>pH</i> .....	30
2.5.6	<i>Mobilidade e lixiviação</i> .....	31
2.6	MATÉRIA ORGÂNICA NO SOLO .....	33
2.6.1	<i>Aubos orgânicos</i> .....	34
2.7	FERTILIDADE DO SOLO .....	35
2.8	CONTAMINAÇÃO DO SOLO POR RESÍDUOS .....	36
2.9	METAIS .....	37
2.10	METAIS PESADOS .....	38
2.11	ESSENCIALIDADE DOS METAIS EM PLANTAS .....	39
2.12	NUTRIÇÃO DE PLANTAS .....	40
2.13	ABSORÇÃO DE METAIS POR PLANTAS .....	40
2.14	DEFICIÊNCIA DE METAIS EM PLANTAS .....	42
2.15	EFEITO TÓXICO DOS METAIS NAS PLANTAS .....	42
2.16	BIOACUMULAÇÃO .....	44
2.16.1	<i>Maior caso de bioacumulação já relatado</i> .....	45
2.16.2	<i>Bioacumulação de metais em plantas</i> .....	46
2.17	BIOINDICADORES .....	47
2.18	FITORREMEDIÇÃO .....	48
2.19	TRANSLOCAÇÃO .....	49
2.20	BIODISPONIBILIDADE .....	50
2.21	MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE METAIS DOS SOLOS EM LABORATÓRIO .....	51
2.21.1	<i>Extração com DTPA-TEA</i> .....	52
2.21.2	<i>Extração seqüencial</i> .....	52
2.22	ÁREA DE ESTUDO .....	54
2.22.1	<i>COSIM (região do Parque Municipal Nagib Najar)</i> .....	54
2.22.2	<i>Serra do Itapeti</i> .....	57
3	OBJETIVOS .....	59
3.1	GERAL .....	59

3.2	ESPECÍFICOS.....	59
4	DISTRIBUIÇÃO DE METAIS NO PARQUE NAGIB NAJAR.....	60
4.1	MÉTODO .....	60
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	64
5	FERTILIDADE DE DIFERENTES SOLOS .....	89
5.1	MÉTODO .....	89
5.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	91
5.2.1	<i>Parâmetros de fertilidade</i> .....	92
5.2.2	<i>Teores de metais totais e biodisponíveis</i> .....	94
6	AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIZAÇÃO DE METAIS POR EXTRAÇÃO SEQUENCIAL (BCR).....	102
6.1	MÉTODO .....	102
6.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	103
7	AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE METAIS EM PLANTAS NO PARQUE NAGIB NAJAR.....	112
7.1	MÉTODO .....	112
7.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	115
8	AVALIAÇÃO DAS VARIÁVEIS AMBIENTAIS SOBRE A CINÉTICA DE BIODISPONIBILIDADE DE METAIS EM RESÍDUO.....	128
8.1	MÉTODO .....	128
8.1.1	<i>Planejamento Fatorial</i> .....	128
8.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	129
9	COMPORTAMENTO DA MAMONA EM MEIO À MOINHA DE CARVÃO.....	140
9.1	MÉTODO .....	140
9.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	141
10	POTENCIAL BIOINDICADOR E FITORREMEIADOR DAS ESPÉCIES ESTUDADAS .....	154
10.1	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	154
11	CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....	164
11.1	DISTRIBUIÇÃO DE METAIS NO PARQUE NAGIB NAJAR .....	164
11.2	FERTILIDADE DE DIFERENTES SOLOS.....	164
11.3	AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIZAÇÃO DE METAIS POR EXTRAÇÃO SEQUENCIAL (BCR) 165	
11.4	AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE METAIS EM PLANTAS NO PARQUE NAGIB NAJAR	165
11.5	AVALIAÇÃO DAS VARIÁVEIS AMBIENTAIS SOBRE A CINÉTICA DE BIODISPONIBILIDADE DE METAIS EM RESÍDUO.....	166
11.6	COMPORTAMENTO DA MAMONA EM MEIO À MOINHA DE CARVÃO .....	166
11.7	POTENCIAL BIOINDICADOR E FITORREMEIADOR DAS ESPÉCIES ESTUDADAS.....	166
11.8	SUGESTÕES .....	167
	REFERÊNCIAS .....	168

# 1 APRESENTAÇÃO

O meio ambiente vem sofrendo constantes modificações promovidas pela ação antrópica. Transformamos a matéria-prima em benefício próprio, gerando uma quantidade enorme de poluentes e energia. Mas o homem possui a capacidade de alterar novamente esses resíduos gerados e também de usar esta energia para outros fins, de maneira a causar menor impacto, mas para tanto, seriam necessários minuciosos estudos relacionados a estas questões, para que as devidas providências pudessem ser tomadas. O grande problema é que a contaminação, só chama atenção quando atinge o homem, e quando chega a nos afetar, muitas vezes, reverter à situação pode tornar-se impossível, como por exemplo, alguns organismos podem simplesmente terem sido extintos, antes mesmo de sabermos quais benefícios essa diversidade nos fornecia ou poderia fornecer. Logo, ainda não estamos tendo discernimento para compreender a profundidade das palavras pronunciadas há mais de cem anos pelo cacique Seattle, de que “há uma ligação em tudo”.

No intuito de contribuir com os estudos relacionados a estes acontecimentos, a bioacumulação de metais em plantas e a biodisponibilidade desses metais em um solo impactado foram avaliados.

A bioacumulação de metais em plantas é importante não apenas por permitir o estudo da sua fisiologia, mas também para avaliar aspectos ambientais, tais como a fitotoxicidade, contaminação e acumulação por meio da cadeia alimentar, além da seleção de plantas para a fitorremediação e bioindicação de ambientes contaminados.

A área escolhida para estudo localiza-se em Mogi das Cruzes/SP, onde funcionou por várias décadas a Companhia Siderúrgica de Mogi das Cruzes - COSIM e foi desativada no início da década de 80. O local encontra-se contaminado por resíduos da usina, tendo sido interdita pela CETESB.

Portanto, avaliar o teor dos elementos químicos biodisponíveis nesse solo impactado é muito importante, pois estes podem apresentar alta mobilidade sendo arrastados pelas águas das chuvas às camadas mais internas do solo, chegando às águas subterrâneas, ou mesmo às fluviais, como as do rio Tietê, que está muito próximo à região impactada.

Como as características físicas e químicas dos resíduos depositados no solo, bem como as diferentes estações do ano podem exercer influencia na disponibilização e

conseqüentemente a bioacumulação e distribuição de metais nas plantas, avaliá-las permite estimar melhor o grau de contaminação do local.

Assim, tanto a avaliação dos teores de metais biodisponíveis quanto à relação entre a bioacumulação desses metais no solo e nas plantas, é de extrema importância.

## 2 INTRODUÇÃO

### 2.1 O SOLO

O solo é uma parte relativamente superficial e instável de um grande processo geológico (COSTA, 2004). Podendo ser representado como um ciclo natural constituído por fragmentos de rochas, minerais, água, ar, seres vivos e matéria orgânica em decomposição (COSTA, 2004; OLIVEIRA, J. B. *et al.*, 1992; ROSA e ROCHA, 2003).

Pode ainda ser definido como o meio para o desenvolvimento de bactérias (FERREIRA, 1986) e de plantas terrestres, por ser considerado como uma fonte primária de nutrientes, fornecer os elementos nutritivos inorgânicos adequados, além de funcionar como um reservatório de água e prover um ambiente conveniente para o desenvolvimento do sistema radícula, dando também suporte físico as plantas (COSTA, 2004; RAVEN *et al.*, 1996; REICHARDT, 1985).

O solo possui diferentes classes que contêm importantes informações, como: a profundidade do solo, a classe textural, os níveis de nutrientes, o teor de matéria orgânica, a atividade química da fração coloidal e a presença de camadas compactadas que podem limitar o crescimento das raízes e a percolação de água. Em relação ao meio ambiente, as informações se referem, principalmente, ao tipo de relevo, ao material de origem do solo, ao tipo de cobertura vegetal primitiva e à presença de pedras e rochas (RIGATO *et al.*, 2005). Portanto, devido a suas características dinâmicas e complexidade, a definição de solo reflete o conhecimento acumulado no transcorrer do tempo (OLIVEIRA, J. B. *et al.*, 1992).

### 2.2 FORMAÇÃO DO SOLO

O solo que conhecemos atualmente se formou devido a seis fatores: tempo, rocha-mãe, clima, relevo, seres vivos e antropocidade (COSTA, 2004; OLIVEIRA, J. B. *et al.*, 1992; ROSA e ROCHA, 2003).

Ele foi se formando com o passar do tempo, a partir do material originário (rocha-mãe, responsável pela diversidade de matéria prima fundamental) que sofreu alterações proporcionadas por diferenças climáticas e pelas atividades combinadas de microorganismos que foram decompondo os restos de seres vivos. Portanto, o clima e os seres vivos são fatores ativos que exercem ações modificadoras, provêm energia e fornecem compostos líquidos, gasosos e sólidos orgânicos. O relevo foi o responsável, por condicionar as modificações das ações exercidas pelos organismos e pelo clima, já o tempo foi responsável pela duração em que as ações exercidas agiram. Conseqüentemente, no solo há uma interação entre os compartimentos litosfera, hidrosfera, atmosfera, biosfera e a própria ação antrópica com a sua utilização (COSTA, 2004; OLIVEIRA, J. B. *et al.*, 1992; ROSA e ROCHA, 2003).

## 2.3 PERFIL DO SOLO

O solo não é composto somente da camada superficial de alguns centímetros na qual se desenvolve a agricultura, como também por outras camadas inferiores. Normalmente, as características do solo na profundidade, são distintas, devido à maneira pela qual ele se formou, tendo diferenças de temperatura, teor de água, concentração de gases (particularmente CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>), movimento descendente ou ascendente de solutos e de partículas (COSTA, 2004; ROSA e ROCHA, 2003). Esse fluxo de material forma diferentes camadas, denominadas horizontes. O conjunto de horizontes que vai desde a superfície até a profundidade abaixo da qual as formações já não afetam sensivelmente, de maneira direta ou indireta, a diferenciação de horizontes e a vida das plantas, podem ser identificadas visualmente a partir do exame de uma secção vertical do solo que é conhecida por perfil do solo (COSTA, 2004; ROSA e ROCHA, 2003).

Uma caracterização detalhada dos horizontes permite identificar, classificar e planejar o uso adequado do solo. Os horizontes são designados por letras maiúsculas, as letras A, B, e C representam os principais horizontes do solo e as letras O e R são utilizadas para identificar um horizonte orgânico em solos minerais e a rocha inalterada, respectivamente. Os horizontes se diferenciam pela espessura, cor, distribuição e pelos arranjos das partículas sólidas e poros, distribuição de raízes, entre outras características (RAVEN, 2001; ROSA e ROCHA, 2003).

A ação antrópica constitui um elemento perturbador da composição e arranjo das camadas dos solos, pelas modificações que causa a paisagem, como os desmatamentos,

reflorestamentos, aberturas de estradas, aplainamentos, escavações, ou por meio de alterações que realiza diretamente no solo, tais como: arações e gradagens, aplicação de corretivos e fertilizantes, irrigação, drenagem, ou mesmo da deposição contínua de lixo (OLIVEIRA, J. B. *et al.*, 1992; RODRIGUES *et al.*, 2007).

## **2.4 CONSTITUIÇÃO DO SOLO**

O solo é constituído principalmente por matéria mineral sólida e por matéria orgânica, em variáveis proporções, sendo que, o teor de matéria mineral é predominante. Além disso, o solo contém tanto solução aquosa, quanto ar, ou seja, é conveniente considerá-lo como uma mistura de materiais sólidos, líquidos e gasosos (COSTA, 2004; FERRI, 1985; RAVEN, 2001).

Há fenômenos de interação entre as diferentes frações do solo. A fração sólida, por exemplo, interage com a fase líquida, retendo a água em seus poros e determinando seu estado de energia. Já a fase gasosa do solo é praticamente desprezível (REICHARDT, 1985).

### **2.4.1 Fase gasosa**

Qualitativamente, a fase gasosa do solo contém os mesmos componentes principais do ar atmosférico, mas em proporções bastante distintas, porque devido à respiração das raízes e dos microrganismos e à decomposição da matéria orgânica e de reações que acontecem no solo, o O<sub>2</sub> é consumido e o CO<sub>2</sub> é liberado, modificando a composição gasosa do solo. O ar do solo é importante por fornecer oxigênio para: a respiração das raízes de plantas, microrganismos e pequenos animais produtores de húmus (ROSA e ROCHA, 2003).

### **2.4.2 Fase líquida**

A solução do solo possui uma série de materiais orgânicos e inorgânicos dissolvidos. Essa solução é responsável por intensificar o fornecimento de nutrientes para as plantas, por ser o principal meio de movimentação de materiais, além de ser o meio para a maioria dos

processos químicos e biológicos que acontecem no solo (REICHARDT, 1985; ROSA e ROCHA, 2003).

### **2.4.3 Fase sólida**

A fase sólida do solo é constituída pela fração mineral e orgânica. A fração mineral é formada pela desagregação física da rocha-mãe, apresentando, portanto, a mesma composição, porém em tamanho reduzido. A fração orgânica é constituída por substâncias provenientes de plantas e animais mortos, bem como produtos intermediários da degradação biológica feita por bactérias e fungos. O material orgânico de fácil decomposição é transformado em gás carbônico, água e sais minerais. Quando o solo é fértil, pode conter uma complexa fauna constituída de pequenos mamíferos, tais como ratos e outros roedores, e minúsculos protozoários, minhocas, insetos e vermes, os quais têm função muito importante na trituração, aeração, decomposição e mistura da matéria orgânica no solo (ROSA e ROCHA, 2003).

## **2.5 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO SOLO**

Todos os solos refletem sua história, ao longo do tempo, diferentes fenômenos físicos e químicos incidiram nos materiais que lhes deram origem, causando progressivas transformações que afetaram sua morfologia (aparência) e nos seus atributos físicos, químicos e mineralógicos, identificando-os (OLIVEIRA, J. B. *et al.*, 1992).

Alguns dos parâmetros físicos do solo incluem: textura, estrutura, distribuição de tamanhos e poros além da profundidade do solo. Estes atributos influenciam nos processos que modificam a estrutura do solo, tais como a compactação, infiltração de água, escoamento superficial, entre outros. Já a retenção e transição de água são alguns dos atributos que interferem, por exemplo, na lixiviação (SKORUPA *et al.*, 2006).

### **2.5.1 Tamanho de partículas**

Os diferentes tamanhos de partículas, se formaram há cinco bilhões de anos, quando as chuvas resfriaram as rochas superficiais, que se solidificavam, iniciando o processo de desgaste por meio da abrasão e a desagregação com o ataque químico. Nessa época, a água das chuvas era extremamente corrosiva. Foram estes processos, unidos ao calor extremo durante o dia e a forte frio à noite que levaram à quebra das rochas em pedaços de diferentes granulometrias (ROSA e ROCHA, 2003). Os fragmentos de rochas e minerais no solo variam em tamanho desde grãos de areia, que podem ser vistos a olho nu, até partículas de argila tão pequenas que não podem ser vistas nem mesmo com auxílio de microscópio de luz (RAVEN, 2001).

As propriedades físicas do solo, principalmente aquelas relacionadas à distribuição granulométrica, influenciam diretamente o fluxo superficial e o movimento de água pelo solo, ou seja, a percolação (MELLO *et al.*, 2006; REICHARDT, 1985).

A classificação das partículas do solo por tamanho é bastante usual, entretanto, os limites para cada classe variam na literatura.

#### **2.5.1.1 Elementos grosseiros**

Os elementos grosseiros são constituídos exclusivamente por grânulos minerais primários e por fragmentos de rocha (CLAESSEN, 1997; COSTA, 2004). Há diferentes tipos de elementos grosseiros, blocos (> 200 mm), calhaus (200-100 mm), pedras (100-50 mm), pedras miúdas (50-20 mm), cascalho (20-5 mm), saibro (5-2 mm) (COSTA, 2004). Segundo Claessen (1997), as frações calhaus e cascalho possuem os tamanhos (20cm-2cm) e (2cm-2mm), respectivamente. Sendo que, na fração cascalho têm restos orgânicos vegetais e ou animais e carvão.

Os elementos grosseiros são materiais praticamente inertes, em relação às propriedades físicas e químicas. Mas podem ser considerados como uma reserva de compostos químicos em longo prazo, por serem liberados com o intemperismo ou ação antrópica. Devido a essa inércia, eles atuam diluindo outros componentes do solo (COSTA, 2004).

### **2.5.1.2 Areia**

A areia grossa (2-0,2mm), (CLAESSEN, 1997; COSTA, 2004; LOPES e GUILHERME, 1992) a areia fina (0,2-0,02 mm, de acordo com Costa (2004) e Lopes e Guilherme, (1992) ou 0,2-0,05mm, de acordo com Claessen (1997), são fundamentalmente constituídas por minerais primários, mas em solos derivados de rochas de grão muito fino pode haver, na areia grossa, proporção considerável de fragmentos pequenos com mais de uma espécie mineral (COSTA, 2004).

As frações areia grossa e areia fina de solos fazem parte da terra fina seca ao ar (TFSA), de acordo com a classificação textural brasileira, são separadas por análise granulométrica. As TFSA são compostas por grânulos minerais, concentrações, litofragmentos, restos orgânicos vegetais e/ou animais e carvão (CLAESSEN, 1997).

A areia grossa é bastante permeável, seu poder de retenção de água e substâncias dissolvidas é muito baixo, praticamente não possui plasticidade e, quando seca, é solta e incoerente; do ponto de vista químico é muito inerte. A areia fina tem propriedades físicas intermediária entre as da areia grossa e as do silte, não há variação brusca de propriedades (COSTA, 2004).

### **2.5.1.3 Silte (limo)**

O silte varia de 0,02-0,002mm (COSTA, 2004; LOPES e GUILHERME, 1992) e, granulometricamente, fica compreendido entre a areia e a argila. É usualmente visto, como uma mistura, apresentando constituintes da areia ou da argila (COSTA, 2004).

Quanto às propriedades físicas, ao contrário da areia grossa, o silte tem considerável poder de retenção para a água e concorre para dificultar a penetração desta nos solos; no estado úmido é plástico, e é relativamente duro quando seco. Do ponto de vista químico é relativamente inerte (COSTA, 2004).

### **2.5.1.4 Argila**

O conjunto de partículas minerais chamado de argila têm diâmetro inferior a 0,002 mm ou 2 µm (micra) (COSTA, 2004; LOPES e GUILHERME, 1992; RAVEN, 2001), pode incluir, na sua parte menos fina, uma proporção de minerais primários (como quartzo, mica,

etc.). Possui principalmente minerais secundários: minerais de argila (COSTA, 2004) e óxidos e hidróxidos de alumínio e de ferro (LOPES e GUILHERME, 1992), que resultam da alteração dos minerais primários (COSTA, 2004).

A argila tem uma superfície específica enormemente elevada devido ao seu tamanho, e apresenta propriedades coloidais que se manifestam para as partículas de diâmetro à volta de 1  $\mu\text{m}$  e se acentuam para as de diâmetro inferior a 0,1  $\mu\text{m}$  (COSTA, 2004). O que determina os diferentes tipos de argila e as suas quantidades é o tipo de material de origem e o grau de intemperização do solo (LOPES e GUILHERME, 1992).

#### **2.5.1.5 Colóides**

À medida que os solos são formados, por meio de processos de intemperização, alguns minerais e a matéria orgânica são reduzidos a partículas bem pequenas. Essas partículas são ainda mais diminuídas devido a alterações químicas, fazendo com que elas não possam ser vistas a olho nu. Estas partículas de menor tamanho são chamadas de “colóides” (LOPES e GUILHERME, 1992).

Os colóides minerais são constituídos por argilas silicatadas e argilas sesquioxídicas (óxidos, hidróxidos e oxi-hidroxidos de Fe e Al) (BRADY, 1989). E os colóides orgânicos possuem substâncias húmicas em sua composição (LOPES e GUILHERME, 1992; BRADY, 1989).

Existe maior quantidade de colóides minerais (argilas) do que colóides orgânicos. O ponto importante é que os colóides são um dos principais responsáveis pela atividade química dos solos (LOPES e GUILHERME, 1992). Os colóides apresentam, em geral, um excesso de carga superficial negativa, devido à presença predominante de ácidos neutros de Bronsted (principalmente grupos carboxílicos e fenólicos) (BRADY, 1989; ESSINGTON, 2004; LOPES e GUILHERME, 1992). Dessa maneira, o excesso de carga elétrica é função do pH da solução em contato com a superfície (ESSINGTON, 2004; SPOSITO, 1989).

#### **2.5.2 Adsorção**

Como já discutido, as partículas do solo apresentam excesso de carga elétrica superficiais negativas ou positivas, sendo que as diferenças entre estas cargas determinam a

retenção de cátions ou ânions. Este fenômeno, de extrema importância na natureza, é chamado troca iônica, podendo ser catiônica ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , etc) ou aniônica ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc.) (BRADY, 1989; ESSINGTON, 2004; LOPES e GUILHERME, 1992).

A adsorção é um fenômeno de interface em que moléculas das fases: fluida, gás ou líquida tendem a aderir em uma superfície sólida. Essa adesão é decorrente de um desequilíbrio de forças superficiais do adsorvente (superfície sólida onde ocorre a adsorção). (SCHWANKE, 2003). Distinguem-se duas formas de adsorção: a físiSORÇÃO (que envolve forças de natureza física e as moléculas são adsorvidas através de forças de Van der Waals) e a quimiosORÇÃO (que envolve reações químicas de superfície, ou seja, formação de ligações químicas com o sólido) (ESSINGTON, 2004; LAROUSSE, v.1, 1998). A adsorção é medida por isotermas de adsorção, que são equações matemáticas que descrevem as relações entre a quantidade de determinado elemento químico adsorvido e sua quantidade remanescente na solução em equilíbrio (DIAS *et al.*, 2001).

Devido à dificuldade em distinguir os diferentes tipos de sorção na superfície do solo (adsorção, troca-iônica, partição, precipitação, etc.), o termo adsorção é usualmente utilizado indistintamente.

A capacidade de adsorção varia para cada solo. A concentração da espécie química na solução é função da presença de outras espécies adsorvidas e da capacidade adsorviva no solo. Se essa capacidade for ultrapassada, as espécies químicas ficam potencialmente disponíveis para serem lixiviadas. Portanto, a adsorção de metais ao solo tem uma grande importância em estudos de movimentação de solutos (ALCÂNTARA e CAMARGO, 2001; FELLEBERG, 1980).

### 2.5.3 CTC

A CTC, capacidade de troca catiônica representa a quantidade de íons positivos que podem ser retirados da solução do solo por processo de troca iônica (LOPES e GUILHERME, 1992; RAIJ *et al.*, 2001). Assim, a CTC é a soma total da concentração de cargas positivas que o solo pode reter na superfície coloidal por massa ou volume de solo e é disponível à assimilação pelas plantas. Desta forma, os cátions retidos (adsorvidos) nos colóides do solo devem ser substituídos por outros cátions para serem liberados em solução e poderem ser

absorvidos pelas plantas. Por exemplo, o cálcio pode ser trocado por hidrogênio (próton) e, ou, potássio, ou vice-versa. Quanto maior a CTC do solo, maior a quantidade de cátions que este solo pode reter. A troca-iônica é um fenômeno reversível e estequiométrico. Dentre os fatores que afetam a CTC, destacam-se: a) Espécie e quantidade de argila e matéria orgânica que compõem o solo (em particular os colóides); b) superfície específica das partículas; c) pH da solução do solo. (BRADY, 1989; CLAESSEN, 1997; LOPES e GUILHERME, 1992). Uma vez que no solo predominam as cargas negativas, os estudos envolvendo CTC são muito mais abundantes do que aqueles sobre CTA (capacidade de troca aniônica) (LOPES e GUILHERME, 1992).

A elevação da CTC e dos cátions trocáveis, favorece o aumento de saturação de bases, o que causa a elevação de pH e diminuição do alumínio trocável (PEREIRA *et al.*, 2000).

O parâmetro CTC também é importante na avaliação de materiais orgânicos (RODELLA e ALCARDE, 1994; RODRIGUES *et al.*, 2007).

#### 2.5.4 Acidez

A acidez e o pH do solo são parâmetros relacionados, mas de significados distintos. O pH está relacionado com a concentração de prótons livres (solvatados) em solução através da Equação 2.1 e será tratado no próximo tópico.

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}}$$

**Equação 2.1**

onde  $a_{\text{H}}$  é a atividade do próton ( $\text{H}^+$ ), está diretamente relacionada com a concentração do próton  $[\text{H}^+]$  através do coeficiente de atividade, que depende da força iônica do meio.

Por outro lado, a acidez está relacionada com a capacidade tamponante do meio, ou seja, a concentração de base forte necessária para alterar o pH entre dois intervalos. Dessa maneira, ela está fortemente relacionada com a soma das concentrações dos ácidos de Bronsted (e seus pKas) no meio, incluindo a concentração do próprio próton.

Os solos podem ser naturalmente ácidos devido a inúmeras reações de síntese de ácidos de Bronsted (por reações de oxidação, processos bioquímicos), a entrada de ácidos através da água da chuva.

A acidez do solo pode ser dividida em acidez ativa e acidez total (ou potencial), e esta, por sua vez, em acidez trocável e acidez não trocável (LOPES *et al.*, 1991).

Denomina-se 'acidez ativa' a parte do hidrogênio que está dissociada, ou seja, na solução do solo, na forma de  $H^+$  e é expressa em valores de pH (LOPES *et al.*, 1991; LOPES e GUILHERME, 1992). A acidez ativa seria muito fácil de ser neutralizada, se não fossem outras formas de acidez, notadamente a acidez trocável, que tende a manter, ao final de reações no solo, altos índices de acidez ativa. Estima-se que um solo com pH 4,0 e 25% de umidade necessitaria apenas 2,5 kg de carbonato de cálcio puro, por hectare, para corrigir este tipo de acidez (acidez ativa) (LOPES e GUILHERME, 1992).

Acidez trocável ( $H+Al$ ) refere-se à quantidade de íons  $H^+$  e  $Al^{3+}$  que estão retidos na superfície dos colóides minerais ou orgânicos. A quantidade de hidrogênio trocável, em condições naturais, é usualmente pequena (LOPES *et al.*, 1991; LOPES e GUILHERME, 1992). Por isso, acidez trocável e Al trocável são considerados como equivalentes (LOPES e GUILHERME, 1992).

Soluções de eletrólitos fortes, tais como o KCl não são tamponadas, e assim, não apresentam acidez. Dessa maneira, são utilizados com extratores de  $H^+ + Al^{3+}$  pois os deslocam da superfície por deslocar o equilíbrio de troca iônica e as espécies são chamadas de formas trocáveis (CLAESSEN, 1997). Nas análises de rotina, são utilizadas soluções de KCl 1 mol/L, (sendo eventualmente utilizada para extrair também cálcio e magnésio trocáveis) (RAIJ *et al.*, 2001; SILVA, 2001).

A acidez trocável, também conhecida por Al trocável ou acidez nociva, apresenta um efeito deletério (tóxico) a grande número de culturas. Um dos principais efeitos da calagem é eliminar este tipo de acidez (LOPES e GUILHERME, 1992).

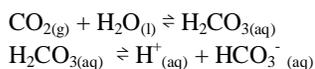
A acidez não-trocável é a quantidade de acidez titulável que ainda permanece no solo, após a remoção da acidez trocável com a solução de um sal neutro não-tamponado. Este tipo de acidez é representado por  $H^+$  em ligação covalente (mais difícil de ser rompida) com as frações orgânicas e minerais do solo, associado aos colóides com carga negativa variável e aos compostos de alumínio (LOPES *et al.*, 1991; LOPES e GUILHERME, 1992).

É importante observar que a este tipo de acidez é que ela não é prejudicial aos vegetais, embora, em certas situações, doses mais elevadas de calcário, que a neutralizem, total ou parcialmente, possa apresentar efeitos benéficos adicionais. A avaliação da acidez não-trocável é feita subtraindo-se os valores da acidez trocável da acidez potencial ou total. A acidez não-trocável é uma estimativa das cargas negativas passíveis de serem liberadas a pH 7,0, em decorrência da metodologia utilizada. É, portanto, um parâmetro que interage intimamente com a CTC do solo (LOPES e GUILHERME, 1992).

A acidez potencial corresponde à soma da acidez trocável e da acidez não trocável do solo (LOPES *et al.*, 1991). Portanto, refere-se ao total de  $H^+$  em ligação covalente mais  $H^+$  +  $Al^{3+}$  trocáveis, sendo usada na sua determinação uma solução tamponada a pH 7,0. Muitos laboratórios de rotina em fertilidade do solo, no Brasil, já incorporaram a determinação do  $H^+$  +  $Al^{3+}$ , com todas as implicações benéficas do conhecimento e utilização deste parâmetro (LOPES e GUILHERME, 1992).

A liberação do íon  $Al^{3+}$  causa, portanto, uma maior liberação de prótons na solução, a processos de adsorção que favorecem a remoção de elementos básicos como K, Ca, Mg, Na, etc. ou mesmo devido aos procedimentos de cultivos e adubações. (LOPES *et al.*, 1991). Dentre esses processos, podem ser citados:

A dissolução de gás carbônico na solução do solo (Equação 2.2) .



**Equação 2.2**

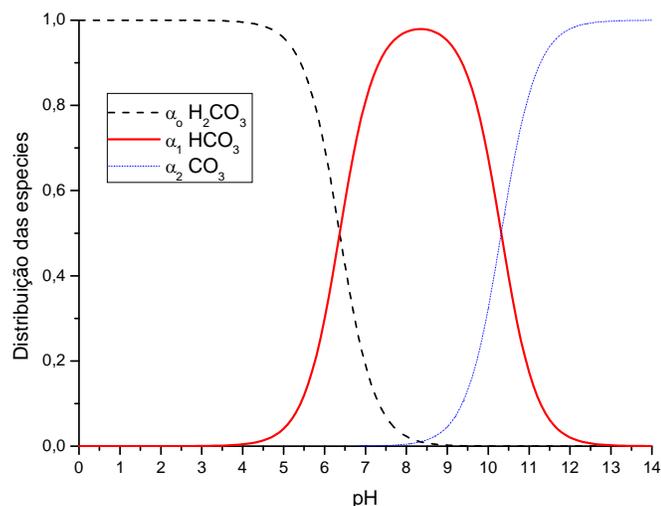
**Equação 2.3**

Entretanto, a formação de bicarbonato favorece a precipitação de carbonatos assim como o tamponamento do meio, uma vez que o  $pK_1$  do equilíbrio ácido-base de Bronsted do sistema bicarbonato é 6,35 (Figura 2.1) e a capacidade tamponante aumenta com o aumento da sua concentração analítica. (ESSINGTON, 2004; OLIVEIRA, 2009).

Os fertilizantes sofrem transformações por ação dos microorganismos que acarretam alterações no pH da solução do solo, como pode ser observado para os fertilizantes amoniacais (oxidação do amônio) (Equações 2.4) e mineralização da uréia (Equação 2.5).

No primeiro processo há uma diminuição do pH do meio (Equação 2.6), favorece a troca de cátions da superfície de aluminossilicatos pelos prótons, causando a lixiviação dos cátions liberados para lençóis freáticos.

No processo de mineralização da uréia, por outro lado, há um aumento do pH, devido à maior protonação do carbonato (Equação 2.7) em relação à desprotonação do amônio, confirmado por simulações no TitGer 1.8. A curva de distribuição de espécies do carbonato é apresentado na Figura 2.1 e mostra a sua presença em valores pH superiores a 8,0. Entretanto, o amônio liberado na mineralização da uréia também pode ser oxidado, como descrito no primeiro processo, acidificando o solo. Baseado em cálculos no Titger 1.8 (OLIVEIRA, 2009), estimou-se que a oxidação de 30 % do amônio proveniente da uréia é suficiente para neutralizar a alcalinidade devido ao carbonato.



**Figura 2.1** Diagrama de distribuição de espécies do sistema carbonato.



**Equação 2.4**



**Equação 2.5**



**Equação 2.6**



**Equação 2.7**



**Equação 2.8**

A hidrólise do alumínio ( $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ ), também produz íons  $\text{H}^+$ , devido ao seu caráter ácido de Bronsted, conforme pode ser visto na Equação 2.9 (STUMM e MORGAN, 1996) ou na Equação 2.10, que é uma expressão alternativa.



**Equação 2.9**



**Equação 2.10**

O poder tamponante do solo depende do tipo de mineral de argila, teores de argila e matéria orgânica, e é diretamente relacionado com a CTC dos materiais que constituem a matéria orgânica do solo. Quanto maior a CTC, maior o poder tampão (ABREU JUNIOR *et al.*, 2001).

### 2.5.5 pH

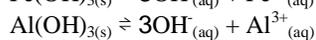
Pela pouca dissociação de ácidos fracos, ocorrem nas soluções aquosas concentrações muito baixas de  $H^+$ , que são de difícil representação em frações decimais. O conceito de pH foi introduzido para representar a concentração de  $H^+$  (LOPES *et al.*, 1991).

Em solos podem ser encontrados valores de pH entre 3 a 10, com variações mais comuns em solos brasileiros entre 4,0 e 7,5 (LOPES *et al.*, 1991; LOPES e GUILHERME, 1992).

O pH afeta de maneira acentuadamente a solubilidade de hidróxidos e óxidos de alumínio e ferro. Com a diminuição do pH, há a dissolução desses compostos, formando os aquocomplexos desses metais (Equação 2.11 e 2.12), enquanto que, em pH mais elevado a dissolução do hidróxido de alumínio também é favorecida, mas devido à formação do hidroxocomplexo, como pode ser visto nas equações 2.12 (COSTA, 2004; LOPES e GUILHERME, 1992).



**Equação 2.11**



**Equação 2.12**



**Equação 2.13**

Além disso, a carga elétrica das partículas coloidais também varia com o pH, devido à protonação ou desprotonação dos grupos com comportamento ácido-base de Bronsted presentes na superfície do colóide. Esse processo influencia consideravelmente nos fenômenos de adsorção e troca iônicas e nos de dispersão e floculação. Deste modo, a mobilidade e intensidade dos processos de diferenciação de horizontes dependem consideravelmente do pH (COSTA, 2004). Portanto, é comum dividir as cargas negativas dos solos em cargas permanentes e cargas dependentes do pH. As cargas permanentes existem nas estruturas dos minerais e, por esta razão, estão sempre operantes. Já as cargas dependentes do pH são efetivas ou não, dependendo do pH do meio. Por isso, a influência do pH do meio na CTC será tanto maior, quanto maiores forem as presenças de espécies de minerais de argila com dominância de cargas dependentes de pH e, ou, matéria orgânica que, praticamente, só apresenta esta característica (LOPES e GUILHERME, 1992).

A presença de matéria orgânica, nas camadas mais superficiais do solo é formada por muitos compostos contendo grupos fenólicos e quinonas doadores de prótons (ácidos carboxílicos, principalmente), comparados com aceptores neutros, de maneira quase a totalidade é formada por cargas negativas (principalmente amínicos) e dependem de pH

devido aos seus valores de pH. Considerando que solos apresentam pH entre 4 e 8, o balanço final de cargas nas superfícies é usualmente negativo. (COSTA, 2004; ESSINGTON, 2006; LOPES e GUILHERME, 1989; OLIVEIRA, 2009).

Os solos agrícolas brasileiros, na maioria, apresentam acidez elevada (pH do solo < 5,5), o que traz como consequência, a baixa produtividade das culturas (VELOSO *et al.*, 1992).

### **2.5.6 Mobilidade e lixiviação**

Principalmente em períodos de chuva, a água percola através de resíduos existentes no solo, onde várias substâncias orgânicas e inorgânicas são carreadas, dentre as quais, estão os metais pesados iônicos solúveis nos solos. O líquido percolado – cuja composição é muito variável – pode, por meio de sua movimentação no perfil, tanto escorrer e alcançar as coleções hídricas superficiais, como infiltrar no solo e atingir as águas subterrâneas, comprometendo sua qualidade e, por conseguinte, seu uso (COSTA *et al.*, 2004; FADINI e FADINI, 2001; FELLEBERG, 1980; SISINNO e MOREIRA, 1996).

Desta forma, elementos químicos tais como os metais pesados, N, P e K podem contaminar as águas subterrâneas. Dentre os elementos N, P e K, apenas o nitrogênio causa preocupação sob o aspecto de contaminação, por causa dos problemas de saúde que acarreta quando ingerido em concentrações de nitrogênio como  $\text{NO}_3^-$  maiores que 10 mg/L. Além disso, apenas o nitrogênio apresenta efeito potencial de contaminação, por ser, dos três, o único passível de sofrer significativa lixiviação no perfil dos solos e atingir o lençol freático. O fósforo é fortemente adsorvido (covalentemente) às partículas do solo. Desse modo, praticamente não sofre lixiviação. O potássio se liga por adsorção eletrostática às partículas do solo com carga líquida negativa, condição esta predominante na camada arável dos solos. Sua lixiviação nessas condições tem, provavelmente, pouco significado (LUIZ *et al.*, 2004).

Todavia a mobilidade dos elementos depende de sua forma química. O nitrogênio, por exemplo, na forma de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) apresenta uma carga negativa, e, portanto, não é retido pela CTC, lixiviando mais facilmente do que nitrogênio na forma de amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), pois, embora também muito solúvel, pode ser retido por troca-iônica na matriz sólida (CARVALHO *et al.*, 2000; LOPES e GUILHERME, 1992). Além disso, mudanças nas condições ambientais, tais como a acidificação, condições de potencial redox, aumento na

concentração de ligantes orgânicos e o pH, podem causar a mobilização dos metais do solo à fase líquida, favorecendo a contaminação das águas circunvizinhas (GLEYZES *et al.*, 2002).

Por exemplo, o amônio a elevados valores de pH (acima de 9,2) tem seu grau de dissociação ( $\alpha_1$ ) aumentado, apresentando um equilíbrio ácido-base mais significativo, aumentando, portanto, a fração dessa espécie bastante solúvel e que não é retida por processos de troca-iônica. Vale lembrar que o nitrato é um eletrólito forte, portanto, não participa de equilíbrios ácido-base de Bronsted.

Assim, elementos móveis são aqueles que percolam pelo perfil do solo com maior facilidade (SILVA, 1999), ou seja, são bastante solúveis e são pouco retidos na matriz iônica do solo (argilossilicatos, matéria orgânica, etc). As espécies móveis seguem, portanto, o fluxo da água no solo. Em períodos chuvosos percolam através do solo em direção aos lençóis freáticos ou aquíferos e em períodos de seca, são trazidos de volta com a solução devido à capilaridade do solo. Em situações limites, pode até ser acumulado na forma de sólido na superfície do solo (LOPES e GUILHERME, 1992).

Alta mobilidade pode auxiliar na explicação da grande absorção de espécies químicas por plantas, uma vez que a concentração de espécies mais solúveis ao redor das raízes tende a ser maior que outras espécies menos solúveis em condições normais. Por exemplo, os ânions com elevada mobilidade, sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), são absorvidos pelas raízes predominantemente em relação às outras formas desses elementos (LOPES e GUILHERME, 1992; SILVA, 1999). Os metais pesados também podem sofrer várias reações químicas e bioquímicas no solo, as quais podem alterar suas solubilidades e mobilidades e, conseqüentemente, a disponibilidade e toxicidade para as biotas (MARSOLA *et al.*, 2005).

A macroporosidade do solo e a resistência a penetração das raízes das plantas, são fatores que também influenciam na infiltração de água. O estado de compactação do solo interfere diretamente nos macroporos e na aeração, pois quanto mais compactado o solo, menores serão esses fatores, limitando assim, o rendimento das culturas (AMADO *et al.*, 2009; REICHARDT, 1985; SKORUPA *et al.*, 2006).

A mobilidade da solução do solo em direção as plantas, dependente da textura, porosidade, densidade do solo, entre outros fatores, e todas as variações existentes nos diferentes horizontes (REICHARDT, 1985).

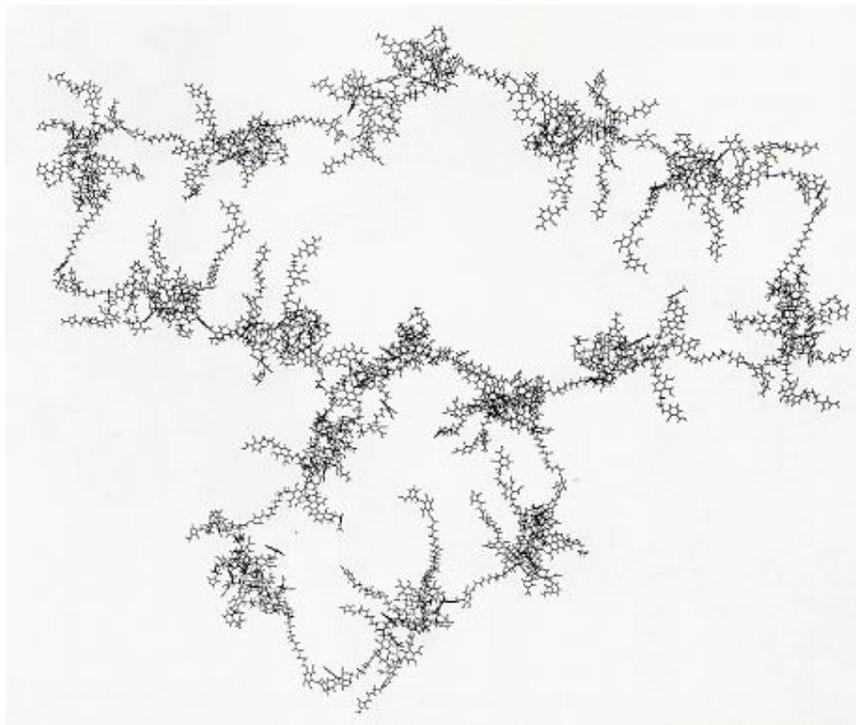
## 2.6 MATÉRIA ORGÂNICA NO SOLO

A matéria orgânica do solo é bastante complexa e constituída principalmente por restos de plantas e outros organismos, em estado mais ou menos avançado de alteração, devido principalmente à atividade dos microorganismos (principalmente actinomicetos, bactérias e fungos) atuantes no solo (decompondo a matéria orgânica, ou seja, mineralização), e seus produtos de decomposição, incluindo substâncias no estado coloidal, sofrendo alterações constantes (COSTA, 2004; MALAVOLTA, 1985; PEREIRA *et al.*, 2000; SANTOS, 2007).

Apesar de a matéria orgânica representar apenas menos de 5% dos componentes sólidos, é responsável por, aproximadamente, 30% a 65% da capacidade de troca de cátions (CTC) dos solos minerais e mais de 50% da CTC dos solos arenosos e orgânicos (SANTOS *et al.*, 2002).

Dentre os compostos orgânicos liberados ou produzidos no solo, as substâncias húmicas, também conhecidas por material húmico ou húmus, têm elevada importância. É produzida principalmente com a decomposição microbiológica de vegetais e animais, possui elevada massa molar e uma coloração escura, sua estrutura é complexa e indefinida, ou seja, depende de vários fatores ambientais específicos durante sua biosíntese (ou biogênese). Já as substâncias não-húmicas têm estrutura bem definida, como aminoácidos, carboidratos, ceras, lipídeos, resinas, ácidos graxos (ROCHA e ROSA, 2003).

Por meio da degradação das substâncias húmicas, diversos compostos intermediários são formados, eles podem ser divididos em três classes, de acordo com a solubilidade: ácidos húmicos, fúlvicos e huminas. Os ácidos húmicos são solúveis somente em meio básico, já os ácidos fúlvicos são solubilizados tanto em meio ácido quanto básico, e as huminas são insolúveis (MANTOVANI e NOVO, 1996). Esses ácidos podem reagir com íons existentes no solo, formando humatos e fulvatos que são formas mais estáveis, que por sua vez, sofrem associações com a fase mineral do solo, formando micelas organominerais de grande importância para as propriedades físicas, pois, formam agregados bastante estáveis melhorando as condições de percolação da água no solo e diminuindo o escoamento superficial de água, aumentando a resistência do solo contra a erosão (MELLO *et al.*, 2006; SKORUPA *et al.*, 2006). Assim, a quantidade e a qualidade da matéria orgânica são duas variáveis fundamentais associadas à estabilidade do solo (GALVÃO *et al.*, 2005).



**Figura 2.2** Exemplo da complexidade de uma substância húmica (Fonte: Schulten, 1996).

A maior parte da matéria orgânica no solo é pouco solúvel e devido à presença de grupos básicos de Lewis, auxilia na complexação de cátions metálicos diminuindo sua mobilidade. Por outro lado, dentre os compostos orgânicos solúveis encontram-se os ácidos carboxílicos de baixa massa molar e aminoácidos, que auxiliam no transporte desses metais até as raízes das plantas (ESSINGTON, 2004). E, quanto maior a taxa de mineralização da matéria orgânica, maiores as quantidades de nutrientes para as plantas são liberados para o solo (PEREIRA *et al.*, 2000).

### **2.6.1 Adubos orgânicos**

O teor e qualidade do húmus são diretamente influenciados pelo tipo de matéria orgânica que o solo possui por natureza ou em decorrência de adubação (LOPES e GUILHERME, 1992).

A matéria orgânica existente no lodo pode apresentar grande importância nas características físicas, químicas e biológicas do solo, sendo então utilizada como adubo. O aumento da quantidade de matéria orgânica tem forte influência nas populações de microorganismos, geralmente aumentando o potencial enzimático do solo. Estas enzimas,

além de degradarem a matéria orgânica, liberando os nutrientes existentes em sua composição, também atacam a rede cristalina do solo, liberando também outros nutrientes que já estavam no solo, contudo em formas não disponíveis para as plantas (ANDREOLI *et al.*, 2006).

A quantidade de matéria orgânica no solo pode ser aumentada com adubo rico em microorganismos denominado vermicomposto. Esses microorganismos auxiliam na fixação de nitrogênio, além de promover a mineralização de nutrientes, tais como: potássio, fósforo e ferro, entre outros minerais nutrientes de plantas (SANTOS, 2006). Os compostos promovem uma elevação no pH do solo por adsorver hidrogênio e alumínio na superfície do material orgânico, desta maneira, o alumínio e o hidrogênio ficam indisponíveis (LAVRES *et al.*, 2005).

Apesar de a adubação com detritos orgânicos terem sido empregados predominantemente até a década de 1920, essa adubação não satisfaz completamente as necessidades das plantas, sendo também necessário o incremento de adubos inorgânicos (fertilizantes), que fornecem ao solo íons facilmente assimiláveis pelas plantas, por exemplo, nitrogênio (na forma de nitrato e amônio), potássio, fósforo e cálcio (FELLEMBERG, 1980).

## **2.7 FERTILIDADE DO SOLO**

A fertilidade do solo é a capacidade de fornecer o sustento para o crescimento de uma grande variedade de plantas. A sua avaliação é uma questão muito complexa, porque é o resultado da combinação dos vários processos que ocorrem no solo e depende de vários atributos do solo (FONTES e ALLEONI, 2006).

Logo, os fertilizantes são os produtos que contém os nutrientes minerais necessários as plantas (MALAVOLTA, 1985). De maneira que o desequilíbrio nutricional de plantas pode ser corrigido com aplicação de fertilizantes e corretivos de solo (SILVA, 1999). O lodo (sólidos gerados durante o processo de tratamento de esgoto), por exemplo, que possui alto teor de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo, pode ser utilizado como fertilizante na agricultura após tratamento adequado. O lodo de esgoto apresenta em sua constituição elementos de grande valor como os nutrientes que são essenciais para o desenvolvimento das plantas, e a matéria orgânica, fundamental para sustentabilidade de solos, fonte de energia, combustível, entre outros (ANDREOLI, 2006).

Além do lodo, o composto de lixo também pode ser útil para a fertilização na agricultura, como fertilizante orgânico devido ao húmus e como fornecedor de componentes inorgânicos que foram esgotados no solo. Portanto, os dejetos podem apresentar grande valor, sendo viável do ponto de vista técnico, social e ambiental; todavia seus efeitos sobre as propriedades químicas do solo devem ser mantidos sob monitoramento constante (ABREU JUNIOR *et al.*, 2001; EIGENHEER, 2003; FELLEBERG, 1980; OLIVEIRA J. A. *et al.*, 2002). Apesar de não apresentar tantos nutrientes (como nitrogênio, fósforo e potássio) quanto os dejetos animais frescos e os fertilizantes minerais, seu grande teor em substâncias orgânicas, aumenta sensivelmente a qualidade do solo, promovendo uma granulação adequada do solo, o que melhora as trocas gasosas, diminuindo os riscos de erosão e aumentando a capacidade de retenção de água e adsorção de íons (FELLEBERG, 1980).

O tempo de permanência dos fertilizantes no solo é influenciado por alguns fatores, tais como: a) solubilidade do fertilizante (FELLEBERG, 1980); b) capacidade de retenção do solo, a CTC é uma característica físico-química fundamental ao manejo adequado da fertilidade do solo, pois o que o solo não conseguir reter de nutrientes será lixiviado e perdido, reduzindo a eficiência dos fertilizantes. (FELLEBERG, 1980; LOPES e GUILHERME, 1992); c) aumento da erosão que provoca o arraste de partículas e compostos dissolvidos, empobrecendo o solo (MELLO *et al.*, 2006); d) cobertura vegetal, pois a remoção de metais em locais com menor quantidade de vegetação é favorecida, além de a cobertura vegetal controlar a erosão do solo (FELLEBERG, 1980; MELLO *et al.*, 2006); e) precipitação pluviométrica reduzida que aumenta a permanência do fertilizante; f) microorganismos que fixam parte dos nutrientes aos solos (FELLEBERG, 1980).

## 2.8 CONTAMINAÇÃO DO SOLO POR RESÍDUOS

A contaminação do solo, ar e águas superficiais e subterrâneas se dá, principalmente, devido à disposição inadequada de resíduos domésticos e industriais (LIMA, L. M. Q., 2004).

O aumento de resíduos em solos cultivados e em áreas desenvolvidas tem crescido não somente devido à poluição atmosférica (MAVROPOULOS, 1999) e as atividades agrícolas, como também, mais recentemente, às atividades humanas por meio de processos industriais e mineração (BISINOTI e JARDIM, 2004; BERTOLETTI, 2001; COSTA *et al.*, 2004; GABOS *et al.*, 2009; GLEYZES *et al.*, 2002; GONÇALVES, 2008; KLUMPP, 2001; MARQUES *et*

*al.*, 2009; MAVROPOULOS, 1999). Além do crescimento populacional, que tem comprometido os ambientes naturais, como água, solo, ar e principalmente sedimento (BISINOTI e JARDIM, 2004; FELLEBERG, 1980; GABOS *et al.*, 2009; GONÇALVES, 2008; KLUMPP, 2001). O descarte de resíduos em solos ocorreu por muito tempo, sem que houvesse uma preocupação com o ambiente, causando deste modo, danos, muitas vezes, irreversíveis ou de difícil recuperação (GONÇALVES, 2008). Os poluentes que não se degradam, acabam se acumulando nas camadas superficiais dos solos (GLEYZES *et al.*, 2002).

Segundo Fellenberg (1980), dentre os diversos ramos industriais, as usinas siderúrgicas são as que mais emitem poluentes metálicos pesados, como; Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Sn e Zn. Assim, os resíduos de mineração e escória das indústrias de metais são resíduos sólidos produzidos em grande escala. Sendo que os principais contaminantes possíveis do solo são chumbo, cádmio e cobre (ALCARDE e RODELLA, 1993). E, segundo Costa *et al.* (2004), os metais zinco, cobre, níquel, cromo, chumbo, etc., constituem a maior fonte poluidora inorgânica de solos e águas. Para Gabos *et al.* (2009), o chumbo é um dos principais contaminantes dos solos.

Portanto, a disposição inadequada desses resíduos industriais além dos resíduos orgânicos em solos agrícolas constitui a principal fonte de contaminação por metais pesados em solos. A adição dessas espécies químicas modifica a concentração natural do solo, atingindo, muitas vezes a biota do ecossistema (GONÇALVES, 2008). Deste modo, as recomendações para o descarte de resíduos nos solos devem ser precedidas por estudos detalhados dos fatores que afetam a precipitação, a adsorção e o transporte de metais (ALCÂNTARA e CAMARGO, 2001).

Apesar de haver degradação espontânea de resíduos, o tempo necessário para a natureza autodepurar-se, assim como a quantidade de poluentes que o solo, a água e o ar podem suportar, foram erradamente estimados, de maneira que houve grandes e sérios prejuízos ao meio ambiente em escala internacional (FELLEBERG, 1980).

## **2.9 METAIS**

Apesar de metais pesados contaminarem solos, sua presença em organismos pode ser tanto benéfica quanto prejudicial, dependendo da quantidade e do tipo de metal que está sendo

absorvido. Logo, os metais podem ser usados tanto como fonte de nutrientes, como podem causar distúrbios fisiológicos ou até mesmo a morte quando ingeridos ou absorvidos em excesso ou escassamente.

## 2.10 METAIS PESADOS

O termo metal pesado está relacionado com os elementos químicos com densidade seja superior a 5 g/mL (PAIVA *et al.*, 2004) a 6 g/mL (ALLOWAY, 1995; MARSOLA *et al.*, 2005). Esta última definição inclui alguns elementos importantes como Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, e Zn. Entretanto, ainda que não seja um termo muito aceito atualmente, ele está associado à contaminação ambiental podendo provocar diferentes níveis de danos à biota, e, uma vez que nem sempre essa associação é correta, outras poderiam ser utilizadas, tais como “elementos potencialmente tóxicos” (ALLOWAY, 1995), embora essa definição também possa ser dúbia. Assim, nesta tese, o termo “metal pesado” ou “metal” serão utilizados como sinônimos para representar os metais e (eventualmente, semimetais) de uma maneira geral, com exceção dos alcalinos e algumas vezes dos alcalinos terrosos.

Os metais pesados são encontrados naturalmente no solo em concentrações que variam de µg/kg a mg/kg. Esses valores são usualmente inferiores às consideradas tóxicas para diferentes organismos vivos, provavelmente devido ao processo de seleção natural (OCHIAI, 1977).

Os problemas de contaminação por metais pesados começaram na Idade Média com as atividades mineradoras, mas foi acelerado no início do século XIX com o processamento de metais em indústrias químicas e de fundição (BISINOTI e JARDIM, 2004). Atualmente, esses elementos são considerados a maior fonte poluidora inorgânica de solos e águas (SCHWANZ *et al.*, 2008). Podendo ser tóxicos, não degradáveis e permanecer anos no solo, ser lixiviado, ou acumular nas plantas (GONÇALVES, 2008). Apesar de não serem destruídos, eles podem ser oxidados ou ligar-se a diferentes moléculas, passando de uma forma de complexo orgânico a outra (MARQUES *et al.*, 2009).

Mesmo desencadeando uma série de problemas ao ambiente e a organismos, muitos metais pesados, como o manganês, cobalto, cobre, zinco e, em alguns organismos, o vanádio, cromo, molibidênio, níquel e cádmio, são biogênicos (essenciais), ou seja, indispensáveis

aos organismos vivos, permitindo o funcionamento adequado das diferentes rotas metabólicas (FELLENBERG, 1980).

## 2.11 ESSENCIALIDADE DOS METAIS EM PLANTAS

De acordo com a definição de Epstein e Bloom (2006): “ Um elemento é essencial se preenche um ou ambos critérios: (1) O elemento é parte de uma molécula que é um componente intrínseco da estrutura do metabolismo da planta; (2) a planta pode ser tão severamente privada do elemento que exhibe anormalidades em seu crescimento, desenvolvimento ou reprodução em relação com plantas menos privadas”.

Assim, alguns metais são nutrientes essenciais ao desenvolvimento de plantas e são absorvidos em pequenas quantidades e chamados de micronutrientes (MALAVOLTA, 1985; PAIVA *et al.*, 2004). No entanto, os limites de tolerância das plantas ou animais aos microelementos, de maneira geral, são muito baixos, mesmo estes sendo essenciais ao seu desenvolvimento (COSTA *et al.*, 2004).

Assim, quando a concentração de um micronutriente está abaixo de um valor limite, há prejuízos fisiológicos ao organismo, sendo chamada de deficiência, enquanto que, acima do limite de tolerância, outros prejuízos fisiológicos ocorrem sendo chamados de toxidez, podendo inclusive levar à morte do organismo. Os metais não-essenciais (aqueles que não atendem aos quesitos de Epstein e Bloom), portanto, não apresentam um valor limite mínimo, quando estão acima dos limites de tolerância também apresentam toxidez e podem também levar o organismo à morte (ALLEN, 2002).

Os elementos químicos considerados essenciais para o desenvolvimento das plantas verdes são pelo menos os seguintes dezesseis elementos: carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, ferro, manganês, zinco, cobre, molibdênio, boro, níquel e cloro (COSTA, 2004; EPSTEIN e BLOOM, 2006; MARSOLA *et al.*, 2005; SILVA, 1999). Outros podem também ser necessários em algumas plantas, tais como o cobalto, selênio, iodo, sódio e vanádio (ANDROLI *et al.*, 2006; EPSTEIN e BLOOM, 2006).

## 2.12 NUTRIÇÃO DE PLANTAS

Todos os nutrientes apresentam funções específicas bem conhecidas (RAVEN, 2001). Baseado nas proporções em que se encontram normalmente nas plantas, os nutrientes distinguem-se entre macronutrientes (C, O, H, N, P, K, Ca, Mg, S) e micronutrientes (Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, B, Cl). Além desses, algumas plantas tem exigências nutricionais específicas como o silício para as *Equisetaceae* enquanto que em outras plantas, embora ele esteja presente, não participa de processos fisiológicos, ou como o sódio para as halófitas, que são plantas que vivem em solos muito salinos e para as quais esse elemento é considerado inclusive um macronutriente. (EPSTEIN e BLOOM, 2006).

É importante ressaltar que essa separação entre os macro e micronutrientes obedece apenas a razões quantitativas. Desta maneira, é errado pensar que os macronutrientes sejam mais importantes dos que os micronutrientes. Ambos são importantes, pois tanto a falta de um quanto a de outro pode afetar o crescimento e a produção (RAVEN, 2001).

Cerca de 10% da massa seca são constituídos dos macroelementos (na ordem de g/kg) e microelementos (ordem de mg/kg) (SILVA, 1999).

O estado nutricional dos vegetais pode influenciar direta ou indiretamente o efeito de estressores. A separação entre macro e micronutrientes obedece apenas a razões quantitativas: os primeiros são exigidos em quantidades maiores que os últimos. Portanto, é errado pensar que os macronutrientes são mais importantes que os micronutrientes, pois a falta de qualquer um deles pode afetar o crescimento e a produção (KLUMPP, 2001).

A produção de matéria seca também pode ser afetada pela presença dos macronutrientes: Ca, Mg, N, K, P, S, em *Ricinus communis L.* (LAVRES *et al.*, 2005).

## 2.13 ABSORÇÃO DE METAIS POR PLANTAS

As plantas absorvem os metais pesados na forma solúvel e esta é a principal via de entrada destes na cadeia alimentar. Os metais precipitados também devem ser considerados em estudos de solubilização, principalmente os hidróxidos (SKORUPA *et al.*, 2006).

O processo de absorção de metal por plantas pode ser explicado pelo conjunto de processos: a) partição e transporte através da membrana; b) formação de complexos; c) adsorção no solo; d) troca iônica (ALLEN, 2002; EPSTEIN e BLOOM, 2006; ESSINGTON,

2004; OLIVEIRA, 2009). Além desses, segundo Malavolta (1985) os fatores externos que afetam a absorção salina são: aeração, temperatura, umidade, presença de outros íons, pH, entre outros.

A assimilação dos elementos nutritivos para as plantas varia muito acentuadamente com o pH do solo, devido ao comportamento ácido-base das espécies. Isto ocorre por que usualmente cada espécie do equilíbrio ácido-base tem um comportamento químico diferente, (iônica ou neutra, mais solúvel em água ou em solvente orgânico, volátil ou não, etc.) e, portanto, influenciam diferentes outros processos, tais com a dissolução, troca-iônica, precipitação, partição e complexação, os quais estão envolvidos no processo de absorção (COSTA, 2004).

De acordo com Skorupa *et al.* (2006) é importante destacar que

a complexação é um processo reversível, no qual o princípio de Le Châtelier pode ser explicado: independente da estabilidade do complexo metálico, sempre existe algum íon metálico e ligante livre em equilíbrio com as espécies complexadas. As concentrações das espécies livres podem ser baixas, mas para qualquer alteração nestas, novo equilíbrio será estabelecido. Este conceito é importante no entendimento da disponibilização dos metais pesados na rizosfera. A absorção pelas raízes das plantas, assim como a percolação desses complexos, atua como dreno para os íons metálicos. Como o equilíbrio tende a ser restabelecido, a concentração dos íons em solução se mantém praticamente constante, enquanto existir reserva passível de disponibilização no solo.

Mesmo havendo elevado teor de metais no solo contaminado, sua absorção às vezes não ocorre, pois o processo de absorção de um metal pode sofrer interferência de outros íons. Altas atividades de um íon na solução do solo podem promover efeito antagônico na absorção de outro íon evitando a toxidez deste, esse processo é chamado de antagonismo (MALAVOLTA, 1985; SOARES *et al.*, 2001). Por outro lado, a deficiência de um determinado íon pode reduzir a absorção de outro. Já a omissão de um elemento, pode aumentar a absorção de outro quando apresentam inibição competitiva (LANGE *et al.*, 2005; MALAVOLTA, 1985). Ou ainda, pode ocorrer o sinergismo, ou seja, aumento na absorção de um íon pela presença de outro (MALAVOLTA, 1985).

Segundo Paiva *et al.* (2004) a aplicação de Cd promove redução no teor de P, K, Ca e Mg na raiz de mudas de ipê-roxo; ao passo que o teor foliar de macronutrientes não é afetado pela presença deste metal pesado. O teor radicular de Cu, Fe e Mn aumenta e o de Zn diminui na presença de Cd, em solução.

Em soja, o aumento nos teores de cálcio, diminui a saturação de alumínio (MASCARENHAS e TANARA, 1995).

## 2.14 DEFICIÊNCIA DE METAIS EM PLANTAS

Devido ao fato dos nutrientes preencherem necessidades básicas e estarem envolvidas em processos que são fundamentais, as deficiências afetam uma grande variedade de estruturas e funções do corpo vegetal (RAVEN, 2001).

Quando as plantas são expostas a situações extremas de falta ou excesso de nutrientes, ou na presença de contaminantes, elas podem reagir ou adaptar-se, porém, quando ultrapassam sua capacidade de adaptação, elas podem apresentar sintomas visíveis, como necrose (tecido morto), clorose (descoloração de folhas), queda foliar, alterações de órgãos e alterações microscópicas (LIMA, J. S., 2001).

A deficiência de ferro em *Ricinus communis* L. (Euphorbiaceae), popularmente conhecida por Mamona, por exemplo, ocasiona redução de crescimento e clorose generalizada das folhas jovens e a omissão de manganês resulta em clorose internerval, com aparência de reticulado grosso (LANGE *et al.*, 2005). Sintomas visuais de deficiência, podem ser evidenciados para magnésio em folhas velhas de *R. communis* e cálcio em folhas novas, em curto período de 49 dias (LAVRES *et al.*, 2005).

No entanto, essa deficiência de metais nas plantas pode ser corrigida. A correção da deficiência de Zn, por exemplo, pode ser feita pela aplicação deste no solo, nas folhas ou por imersão das raízes das plantas a serem transplantadas em solução contendo Zn. Micronutrientes, podem ser aplicados nas folhas por meio de inseticidas e fungicidas, esta tem sido a forma preferida de se prevenir ou corrigir a deficiência nutricional (SARTORI *et al.*, 2008).

## 2.15 EFEITO TÓXICO DOS METAIS NAS PLANTAS

O meio ambiente tem sido agredido por substâncias tóxicas provindas da ação do homem, desde os primórdios da história (FELLENBERG, 1980).

Conforme discutido anteriormente, concentrações de metais, essenciais ou não, acima de um valor limite resultam em fitotoxicidade (FELLENBERG, 1980; PAIVA *et al.*, 2004), exercendo assim efeitos negativos sobre os processos bioquímicos e o desenvolvimento microbiológico simbiótico, o que determina efeitos negativos sobre a mineralização e

nitrificação, o crescimento das plantas, etc (ANDREOLI *et al.*, 2006; BISINOTI e JARDIM, 2004; GONÇALVES, 2008).

Desta maneira, plantas que se desenvolverem em solos contaminados por metais pesados, podem também ser contaminadas ao absorver quantidades inadequadas destes elementos (COSTA *et al.*, 2004). Sendo que a entrada dessas substâncias tóxicas nas plantas se dá pelas células, distribuindo-se pelo organismo por meio do fluxo de material nos vasos de transporte, mostrando assim sua atividade fisiológica (FELLENBERG, 1980).

Plantas em solos com elevados teores de zinco e cádmio apresentam sintomas da fitotoxicidade por esses metais (SOARES *et al.*, 2001). Isto ocorre devido à elevada solubilidade desses dois elementos, favorecendo suas absorções pelas plantas (LINDQVIST, 1992). Da mesma maneira, em solos ácidos, alumínio e manganês são facilmente absorvidos em níveis tóxicos (VELOSO *et al.*, 1992).

Melo *et al.* (2009), observaram sintomas de toxicidade (clorose e necrose) em plantas *Stizolobium aterrimum*, crescidas em solo contaminado por Cd, Pb, Cu e Zn nas doses 20, 150, 100 e 150 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Assim como o cádmio, o chumbo, mesmo em baixas concentrações, por ser estranho ao metabolismo das plantas, pode interferir em diversas etapas de processos bioquímicos e causar intoxicações (MAVROPOULOS, 1999; OCHIAI, 1977). Pois, substâncias tóxicas, tais como os metais pesados, freqüentemente se combinam com enzimas prejudicando sua atividade e, nos casos mais comuns, onde essas substâncias não competem com o substrato (ligando-se a pontos diferentes da enzima), basta uma pequena concentração do tóxico para que seja bloqueada a rota metabólica, provocando, portanto uma intoxicação no organismo. (FELLENBERG, 1980).

Cada organismo possui uma sensibilidade individual quando exposto a substâncias tóxicas, tendo diferentes respostas. A atividade dessas substâncias nos organismos varia de acordo com a concentração e, portanto de um organismo para outro. Essa atividade é dada pela combinação entre a taxa do composto tóxico com a taxa de eliminação dos produtos do metabolismo e, quando a taxa de eliminação é menor que a taxa de absorção pode ocorrer o acúmulo dessa substância no organismo. Devido a esse efeito cumulativo, é possível que uma concentração mínima de substância tóxica no ambiente por períodos prolongados ou repetitivos, possa levar a intoxicação, que muitas vezes, se desenvolve lentamente, sendo identificadas somente após anos e décadas. Por esta razão, é necessária grande atenção as exposições prolongadas e repetidas. Assim, as tabelas de valores limites para tóxicos

ambientais devem levar em consideração as diferenças entre exposições de curtos e longos períodos de tempo (FELLEMBERG, 1980).

As considerações com relação à essencialidade e nutrição, bem como a toxicidade por metais em plantas, variam na literatura. Portanto, para facilitar a visualização destes aspectos segundo os autores aqui citados, a Tabela 2.1 foi construída e é constituída principalmente pelos metais que foram analisados neste trabalho.

**Tabela 2.1** Essencialidade, nutrição e toxicidade de alguns metais pesados.

<b>Elementos</b>	<b>Não-essencial</b>	<b>Essencial</b>	<b>Macronutriente</b>	<b>Micronutriente</b>	<b>Tóxico</b>
<b>Ca</b>	----	X	X	----	----
<b>Mg</b>	----	X	X	----	----
<b>Cu</b>	----	X	----	X	----
<b>Fe</b>	----	X	----	X	----
<b>Mn</b>	----	X	----	X	----
<b>Ni</b>	----	X	----	X	X
<b>Zn</b>	----	X	----	X	X
<b>Al</b>	X	----	----	----	X
<b>Cd</b>	X	----	----	----	X
<b>Cr</b>	X	----	----	----	X
<b>Hg</b>	X	----	----	----	X
<b>Pb</b>	X	----	----	----	X

## 2.16 BIOACUMULAÇÃO

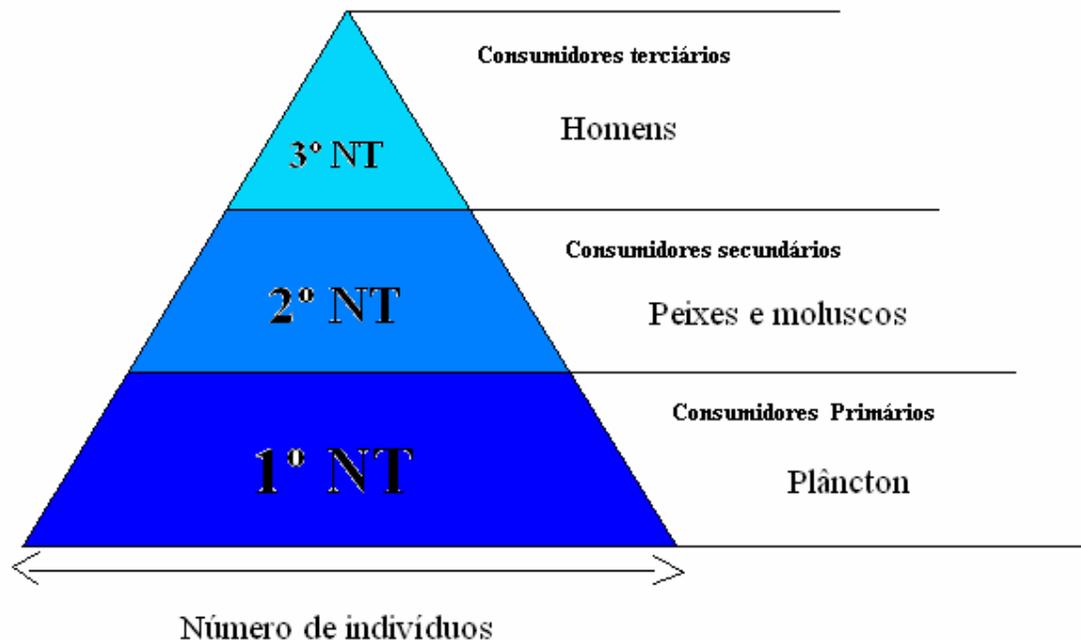
À medida que um organismo absorve um composto químico, como os metais pesados, por exemplo, este pode gradualmente ser acumulado, ou seja, ocorre a bioacumulação (LIMA, J. S., 2001). O fator de bioacumulação é a relação entre o teor de metal ou substância química em um ser vivo ou em alguma parte específica (tecido adiposo em seres humanos, por exemplo) e o teor dessa substância na fonte de contaminação (água de rio, solo, outro organismo de um nível trófico inferior, *etc.*). Dito de outra maneira, a quantidade da substância é maior no organismo do que no ambiente aonde ele vive ou na sua dieta. No caso de metais, o acúmulo pode estar relacionado com forte coordenação do centro metálico, alteração de estado de oxidação, etc.

A determinação do fator de bioacumulação em organismos em meios antropicamente impactados é importante para avaliar o grau de contaminação dos organismos, assim como para definir aspectos fisiológicos e bioquímicos do organismo em questão.

Os solos e sedimentos são reservatórios de elementos traços biodisponíveis que podem conduzir a bioacumulação nos tecidos das plantas, que por sua vez pode levar ao aumento da fitotoxicidade da substância em um organismo, causando efeitos adversos à sua saúde e para seus predadores (GLEYZES *et al.*, 2002; SCHWANZ *et al.*, 2008).

### ***2.16.1 Maior caso de bioacumulação já relatado***

Um dos principais problemas de saúde pública e ambiental ligados a bioacumulação de metais em humanos se deu em 1953 com o metal mercúrio, que era largamente usado como catalisador na fabricação de acetileno e depositado na baía de Minamata, na ilha de Kyushu no Japão (naquela época depositar mercúrio em rios e lagos era uma prática comum, pois se visa evitar a formação de vapores nocivos). Ocorreu um fato que era desconhecido até então, o mercúrio foi convertido no organometálico metilmercúrio, devido à ação de bactérias (BISINOTI e JARDIM, 2004; FELLEBERG, 1980). Como este composto é lipofílico pode ser absorvido por algas e outros microorganismos aquáticos chamados de plâncton, que por sua vez entraram na cadeia alimentar, sendo consumidos por peixes e moluscos, que tiveram um acúmulo progressivo desse organo-mercúrio em sua gordura. Enfim, como os homens se alimentam tanto de peixes quanto de moluscos, e como o tempo de meia vida (o tempo que metade da concentração absorvida é eliminada) desses compostos de mercúrio dentro do sistema nervoso central é de mais de 100 dias, os homens também acabaram acumulando o dimetilmercúrio no organismo, principalmente no cérebro e na medula, já mercúrio inorgânico acumula principalmente nos rins. Como consequência, 121 pessoas, principalmente pescadores daquela região (que tinham como base alimentar um grande consumo de peixe) foram acometidas por uma doença do sistema nervoso central (chamada atualmente de Mal de Minamata) que afeta os órgãos dos sentidos. Dos 121 pacientes, 46 faleceram (FELLEBERG, 1980).



**Figura 2.3** Um exemplo de cadeia alimentar constituída por representantes de três níveis tróficos (NT).  
(Fonte: Adaptado de Costa *et al.*, 2008).

### 2.16.2 Bioacumulação de metais em plantas

Paiva *et al* (2004), constataram que há evidências na literatura de que plantas crescidas em solos contaminados por metais pesados, acabam por acumular estes metais em seus tecidos.

O acúmulo de metais pesados no interior das plantas deve ser considerado como um problema que necessita de atenção. Apesar de as plantas poderem se adaptar a solos com altas concentrações de metais pesados, seus efeitos podem ser nocivos (COSTA *et al.*, 2004).

A *R. communis* é considerada uma planta hiperacumuladora de metais pesados, sendo que o acúmulo de macronutrientes na planta, obedece à seguinte ordem  $N > K > Ca > Mg > P > S$ , o que reflete as exigências desta espécie (LAVRES *et al.*, 2005).

Apesar de a bioacumulação causar graves danos aos organismos, essa mesma característica em uma planta, pode ser usada a favor do meio ambiente por meio dos métodos de bioindicação e fitorremediação. Segundo Klumpp (2001) e Lima, J. S. (2001), o acúmulo de substâncias tóxicas, tais como metais pesados, pode ser usado como um indicador de poluição ambiental.

## 2.17 BIOINDICADORES

A bioindicação, no sentido ecotoxicológico, pode ser definida como o uso de seres vivos na avaliação dos impactos de poluição ambiental, seja do ar, da água ou do solo (DAMATO, 2001; KLUMPP, 2001). Ela se fundamenta no princípio de que sistemas biológicos possuem uma grande estabilidade e um equilíbrio dinâmico, sendo que outros estados de estabilidade podem ocorrer no caso de alterações nos fatores ambientais sob influência de estressores antrópicos (LIMA, J. S., 2001).

Plantas e/ou animais usados na bioindicação são chamados de bioindicadores, ou seja, são organismos capazes de fornecer informações sobre a qualidade do seu ambiente. Em princípio, cada ser vivo é um bioindicador, pois a resposta (a reação) a fatores externos (ações) é um dos atributos fundamentais da vida. Desta maneira, somente os bioindicadores conseguem provar que um determinado poluente ou mistura de poluentes realmente provoca um efeito (reações no organismo vivo acarretando alterações em seu funcionamento (KLUMPP, 2001; LIMA, J. S., 2001), por meio da verificação das atividades fisiológicas de substâncias nocivas (FELLENBERG, 1980). Portanto, os bioindicadores são organismo que, por sua presença ou sua ausência, sua abundância ou raridade, permitem apreciar o grau de poluição de ambientes contaminados (DAMATO, 2001; LAROUSSE, 1998).

O uso de bioindicadores é importante, por exemplo, por permitir uma integração de todos os fatores internos da planta, tais como: o estágio de desenvolvimento e a idade da planta, resistência de espécies e variedades, que podem influenciar a resposta à poluição. Além da relação entre fatores externos, como condições climáticas e ocorrência simultânea de diferentes poluentes que viabilizam o estudo de efeitos sinérgicos e antagônicos (KLUMPP, 2001). Como os organismos usados geralmente são plantas, facilita a realização das pesquisas em áreas extensas, pois estes objetos de testes são muito mais baratos que equipamentos de medição, podendo ser usados em grande escala (FELLENBERG, 1980).

A presença, ausência ou abundância de uma ou várias espécies, tanto rápida quanto gradualmente, podem ser usadas como indicador de mudanças nas condições ou na qualidade ambiental. O conceito de bioindicador pode incluir também organismo que sobrevivem em ambientes contaminados e atuam como biossensores por suportarem uma ou mais alterações fisiológicas, bioquímicas ou histológicas, como diminuição da taxa de crescimento e mudança de comportamento (DAMATO, 2001).

Altos teores de Al, Ba, Cd, Cr, Hg, Ni, Se e Pb nos tecidos das plantas, podem ser um dos indicativos da contaminação do solo por algum tipo de poluente, já que esses elementos são normalmente encontrados em concentrações inferiores a  $\text{mg Kg}^{-1}$  (SILVA, 1999).

## 2.18 FITORREMEDIAÇÃO

Em resposta ao crescente problema de poluentes nos solos, várias técnicas de remediação, foram desenvolvidas para a recuperação do ambiente, mas estas técnicas envolvem processos mecânicos ou físico-químicos. Esses processos exigem muitos recursos econômicos e, muitas vezes, alteram as características dos solos de tal maneira, que os tornam inúteis para o desenvolvimento de plantas (MARQUES, *et al.*, 2009; MARTINS *et al.*, 2007; MELO *et al.*, 2009). Já a remediação de ambientes impactados, por meio de tratamento biológico dos resíduos sólidos é um processo natural e de baixo custo quando comparado a outros tratamentos convencionais, sendo então considerado o mais recomendado e adequado (GABOS *et al.*, 2009; LIMA, L. M. Q., 2004; MARQUES, *et al.*, 2009; MARTINS *et al.*, 2007; MELO *et al.*, 2009). Esse processo é considerado eficiente, por possuir a capacidade de alterar a concentração dos poluentes, diminuindo e até modificando as características dos resíduos (LIMA, L. M. Q., 2004). Por isso, os cientistas do solo têm voltado à atenção para essa nova técnica de remediação biológica, chamada de fitorremediação (MARQUES *et al.*, 2009; MELO *et al.*, 2009).

Como a fitorremediação faz o uso de plantas para remover os poluentes dos solos, ela é também um processo de biorremediação, que é o uso de organismos vivos (microorganismos por exemplo) na depuração de ambientes contaminados.

Na fitorremediação, a planta associada aos microorganismos rizosféricos extraem, degradam e imobilizam vários poluentes dos solos ou de sedimentos (MARQUES *et al.*, 2009).

Nessa nova tecnologia são utilizadas plantas que naturalmente hiperacumulam os metais pesados em seus tecidos, ou seja, plantas tolerantes a elevadas concentrações de metais potencialmente tóxicos, como o zinco, níquel, cromo e chumbo. Essas plantas são de interesse especial por acumularem cem vezes, ou mais, os níveis normais. Aparentemente elas acumulam essas substâncias para produzir folhagem tóxica que ajudam a combater os predadores, como lagartos, fungos e bactérias (MELO *et al.*, 2009; RAVEN, 2001)

Também são utilizadas na fitorremediação plantas que possuem elevada biomassa e que são induzidas para acumular metais com aplicações de quelantes nos solos, aumentando a disponibilidade do metal, e conseqüentemente, à absorção do metal por plantas e seu acúmulo. Mas, a aplicação dos quelantes, pode causar efeitos indesejáveis como a fitotoxidez e a lixiviação de metais (GABOS *et al.*, 2009; MELO *et al.*, 2009).

## 2.19 TRANSLOCAÇÃO

A translocação é o transporte dos elementos na forma iônica (em forma de complexo neutro ou ionizado) ou molecular, do local de onde o metal foi absorvido, para outras partes da planta. E, esses elementos podem se redistribuir, ou seja, migrar de uma parte qualquer para outra, como por exemplo, de uma folha mais velha para uma mais nova, de folha para fruto que esteja amadurecendo, etc (MALAVOLTA, 1985).

Com exceção das espécies exclusoras, a maioria das espécies vegetais crescendo em solos contaminados por metais pesados não consegue evitar a absorção desses elementos, mas somente restringi-la, limitando assim sua translocação (PAIVA *et al.*, 2004; SOARES *et al.*, 2001). O conceito denominado “Barreira Solo-Planta”, o qual aplica limites à absorção de diferentes elementos pelas plantas. O chumbo (Pb) pertence ao grupo dos elementos que podem ser absorvidos pelas raízes, mas não são translocados para as partes aéreas, enquanto o Zn, Ni, B e Mn não fazem proteção contra a migração para qualquer parte da planta (COSTA *et al.*, 2004).

Ainda que existam muitas incertezas sobre a especificidade dos mecanismos de absorção dos metais pesados, sobretudo daqueles não essenciais, geralmente o teor e o acúmulo do elemento nos tecidos são funções de sua disponibilidade na solução do solo, e os teores nas raízes e parte aérea aumentam com a elevação da concentração de metais na solução do solo. Espécies ou variedades de uma mesma espécie vegetal, expostas a uma concentração similar de metais pesados, podem diferir na absorção e/ou distribuição interna desses na planta. Outros fatores, tais como estágio de desenvolvimento da planta, tempo de exposição ao metal e as diferentes espécies químicas dos elementos, podem também interferir nesses aspectos, refletindo nos teores dos metais nas diferentes partes da planta (SOARES *et al.*, 2001).

## 2.20 BIODISPONIBILIDADE

Alguns metais podem permanecer anos no solo sem que sejam absorvidos, para que ocorra à absorção de metais por plantas, estes devem estar em uma forma biodisponível, ou seja, em condições para que o metal seja absorvido e assimilado por um ser vivo, desta maneira, a porcentagem de metal total no solo não esclarece muito quanto à absorção desses elementos pelas plantas (COSTA, 2004; GONÇALVES, 2008; SIMONETE e KIEHL, 2002).

Estudos demonstram não haver correlação entre o teor total de metais pesados no solo e sua fitotocidade (BISINOTI e JARDIM, 2004; SIMONETE e KIEHL, 2002). Logo, a determinação da concentração de metal total não é suficiente para prever o quanto de metal existente em ambientes impactados será absorvido pelas plantas, ou seja, sua toxicidade, embora a legislação mundial e a brasileira, baseie-se somente nessa determinação (BISINOTI e JARDIM, 2004; GONÇALVES, 2008).

Portanto, a disponibilização dos metais totais para as plantas depende de diversos fatores tais como: a) pH; b) teor e qualidade da matéria orgânica, que agem como ligantes (principalmente substâncias húmicas); c) presença de óxidos de ferro e/ou de manganês ou de argila, que atuam como matriz trocadora de íons; d) estado de oxidação dos íons, por exemplo, segundo Malavolta (1985) as plantas absorvem o ferro na forma de Fe (II), apesar deste elemento ser encontrado mais frequentemente em formas insolúveis, porém, há a possibilidade de redução do Fe (III) a Fe (II); e) constantes de acidez que estabelecem o grau de hidrólise (OLIVEIRA, 2009; STUMM e MORGAN, 1996), f) solubilidade dos hidróxidos neutros formados, (PASSOS, 2004; ALLOWAY, 2001; MALAVOLTA, 1985; SANTOS *et al.*, 2002; ROCHA e ROSA, 2003), g) complexação, a forma com a qual o chumbo encontra-se complexado quimicamente, por exemplo, constitui um fator importante de controle da biodisponibilidade do metal no solo (MAVROPOULOS, 1999), além da presença de agentes quelantes (GABOS *et al.*, 2009), etc.

Assim, o estudo da disponibilidade de metais pesados em solos impactados, pode ser considerado muito importante na avaliação de áreas contaminadas (GONÇALVES, 2008).

## 2.21 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE METAIS DOS SOLOS EM LABORATÓRIO

Para extrair os metais da amostra de solo são usados extratores, ou seja, soluções para solubilizar os metais presentes nas diferentes camadas do solo, que são: Mehlich-1, Mehlich-2, Mehlich-3, Mehlich-Bowling, Bray 1, HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, Acetato de Amônio, DTPA, *etc.*

Cada extrator apresenta melhores resultados para determinados metais, e podem ter características ácidas, quelantes (coordenantes) ou redutoras. A quantidade extraída é correlacionada com a quantidade ou com a concentração do elemento nas plantas. Este sistema de mimetização do comportamento das raízes é o mais empregado nas pesquisas atualmente (SANTOS *et al.*, 2002).

Com o surgimento da espectrometria de emissão em plasma, os métodos que contém soluções capazes de extrair vários elementos têm sido preferidos pelos laboratórios de análise de rotina, inclusive para análises de metais pesados (ABREU *et al.*, 1995).

O método ácido, atualmente designado Melich-1 (0,05mol/L HCl – 0,025 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) foi introduzido em 1954, para ser utilizado nos solos da Carolina do Norte (MEHLICH, 1984). Esse extrator, ainda muito usado no Brasil, é recomendado para solos ácidos, de baixa capacidade de troca catiônica (CTC) e com predominância de caolinita e sesquióxidos na fração argila (STEFANUTTI, *et al.*, 1994).

A combinação de ácido acético, cloreto de amônio, fluoreto de amônio e ácido clorídrico (0,2 mol/L CH<sub>3</sub>COOH – 0,2 mol/L NH<sub>4</sub>Cl – 0,015 mol/L NH<sub>4</sub>F – 0,012 mol/L HCl), formam o Mehlich-2 (MEHLICH, 1984).

O extrator Mehlich-3 (0,2 mol/L CH<sub>3</sub>COOH – 0,265 mol/L NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – 0,015 mol/L F<sup>-</sup> – 0,013 mol/L HNO<sub>3</sub> – 0,001mol/L EDTA) permite a determinação de vários nutrientes simultaneamente (SIMONETE e KIEHL, 2002).

O extrator Bray 1 é formado pela combinação de 0,025 mol/L ácido clorídrico (HCl) e 0,03 mol/L fluoreto de amônio (NH<sub>4</sub>F), este extrato complexa alguns metais como o alumínio e o ferro, liberando o P (MEHLICH, 1984; STEFANUTTI, *et al.*, 1994). Enquanto que (1,0 mol/L NH<sub>4</sub>OAc, pH 7,0), dão origem ao extrator Acetato de Amônio. E, Mehlich-Bowling é composto por 0,5 mol/L de HCl – 0,05 mol/L de AlCl<sub>3</sub>) (MEHLICH, 1984).

A quantidade de fósforo extraído por Mehlich-3 excede em 20% o Mehlich-2 e em 4% o Bray-1, mas os resultados para todos extratores estão altamente correlacionados. A extração de potássio e magnésio por Mehlich-3 está em torno de 6 - 8%, sendo superior ao Acetato de

Amônio (3 - 4%) que por sua vez é maior que o Mehlich-2, novamente há uma elevada correlação entre os métodos. Adicionando EDTA, aumenta a extração de Cu para 170%; Mn em 50% e Zn para 25% (MEHLICH, 1984).

### **2.21.1 Extração com DTPA-TEA**

A extração com DTPA-TEA para avaliação da biodisponibilidade tem sido utilizada como método padrão no estado de São Paulo, conforme definido pelo principal programa de testes interlaboratoriais de análise de solo nesse estado, realizado pelo IAC (CANTARELLA e ABREU, 2007; GOLÇALVES, 2008). Pois o ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) está entre os melhores agentes quelantes, por complexar simultaneamente Cu, Fe, Mn e Zn em solução, formando complexos solúveis e, em consequência, reduzem suas atividades em solução. Em resposta, íons de Fe, Cu, Mn e Zn desorvem da superfície do solo ou dissolvem da fase sólida. A quantidade de Fe, Cu, Mn e Zn quelados que acumula na solução durante a extração é uma função da atividade desses íons livres na solução do solo (fator intensidade), da habilidade do solo em reabastecer a solução (fator capacidade), da estabilidade do quelato e da capacidade do quelante de competir com a matéria orgânica pelo íon (SILVA, 1999). Portanto, este ácido é considerado muito eficiente para avaliação de Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, Cr(III), Ni e Pb (RAIJ *et al.*, 2001).

Assim, o método DTPA - TEA proposto por Norvell & Lindsay em 1972 se baseia na extração dos metais pelos ligantes polidentados, ácido dietiltri Aminopentaacético (DTPA, 5 mmol/L) e trietanolamina (TEA, 100 mmol/L). A presença do cloreto de cálcio (10 mmol/L) favorece a extração por troca-iônica.

### **2.21.2 Extração seqüencial**

Com o auxílio de determinados reagentes, os elementos traços retidos no solo, podem ser seletivamente extraídos. Assim, os métodos de extração seqüencial, são utilizados para compreender o comportamento de metais nas diferentes fases do solo (GLEYZES *et al.*, 2002; LÃ *et al.*, 2003). Esse método simula as possíveis modificações naturais e antropogênicas do ambiente (GLEYZES *et al.*, 2002).

Como foram desenvolvidos muitos tipos diferentes de métodos de extração seqüencial, acabou gerando alguns inconvenientes, tais como: a) a falta de uniformidade nos processos; b) falta de seletividade dos extratores (que possuem diferentes condições físico-químicas); c) falta do controle de qualidade; d) os resultados variam muito de acordo com o procedimento adotado; e) readsorção e redistribuição dos elementos, pois a presença de extratores fortes pode alterar o comportamento do solo no decorrer das fases de extração seqüencial, podendo os metais ser adsorvidos em outras fases do solo, devido à presença de sítios de ligação disponíveis no solo ou criados no decorrer do processo (GLEYZES *et al.*, 2002; LÃ *et al.*, 2003).

Apesar destas desaprovações, os métodos de extração seqüencial continuam sendo amplamente utilizados, e são considerados uma ferramenta essencial para separar os elementos nos solos e nos sedimentos, pois cada reagente têm suas vantagens e desvantagens, não existindo, portanto, um reagente ou protocolo ideal para uso geral. Conseqüentemente, a escolha do procedimento, deve estar estritamente ligada ao tipo de amostra: solo; lama; ou, solo industrial-poluído (GLEYZES *et al.*, 2002).

#### **2.21.2.1 Método Tessier**

Dentre os métodos de extração seqüencial, o procedimento proposto por Tessier tem sido o mais utilizado. Apesar de ser inicialmente criado para determinar metais pesados em sedimentos, tem sido usado na avaliação de solos contaminados (GLEYZES *et al.*, 2002; LÃ *et al.*, 2003).

O método de Tessier determina as frações: a) trocável, ligada a carbonatos (ácidos solúveis); b) ligada a oxi-hidróxidos de ferro e manganês (reduzíveis); ligada a matéria orgânica (oxidável) e residual (GLEYZES *et al.*, 2002; LÃ *et al.*, 2003).

#### **2.21.2.2 Protocolo BCR**

O programa de medidas e testes European Commission (EC) Standards, anteriormente designado European Communities Bureau of Reference (BCR), criou em 1987 um projeto para uniformizar as medidas de extração dos elementos traço em solo e sedimentos, pois como foi dito, havia grande diversidade de procedimentos e protocolos para realização da

extração seqüencial. Esse novo protocolo foi elaborado com base em testes interlaboratoriais que foram utilizados para desenvolver o procedimento que continha as seguintes soluções: 1) ácido acético; 2) hidroxilamina; 3) peróxido de hidrogênio. Tanto as condições de uso em cada etapa do processo, como a preparação das soluções extratoras, foram descritas detalhadamente para que a reprodutibilidade do procedimento fosse fiel. E, para que o método fosse validado, essas soluções foram empregadas a um sedimento de referência (certified reference material “CRM” 601). Também a influencia do pH da extração, temperatura, tempo da extração, tipo do reagente e a concentração, foi analisada para eliminar as incertezas referentes a extração. Acreditava-se que a principal fonte de irreprodutibilidade, era decorrente tanto do ajuste de pH, quanto da concentração de ácido nítrico, que mudava de acordo com o laboratório. Por isso, esses fatores foram também padronizados a um valor fixo (GLEYZES *et al.*, 2002).

A partir dos resultados de uma análise com um solo CRM (CRM 483), que possibilitou maior comparação entre laboratórios, concluiu-se que o protocolo BCR em uma versão melhorada seria também adequado para analisar amostras de solos contaminados (GLEYZES *et al.*, 2002).

## **2.22 ÁREA DE ESTUDO**

### **2.22.1 COSIM (região do Parque Municipal Nagib Najjar)**

A Companhia Siderúrgica de Mogi das Cruzes (COSIM) foi uma das maiores companhias siderúrgicas do país, marcando a fase moderna de desenvolvimento e progresso do município. Sua construção teve início em 1942, encerrando suas atividades no final da década de 80, o prédio em ruínas foi implodido em 1998 para construção de novas empresas na Vila Industrial anteriormente chamada de Vila Jafet (23°31'20"S 46°12'39"W). A Indústria Nacional de Aços Laminados (INAL), cuja propriedade é da CSN (Companhia Siderúrgica Nacional), foi construída em seu lugar, beirando a linha do trem da CPTM.

Muito próximo a esta região está situado o Parque Municipal Nagib Najjar (Figura 2.3), que foi criado sob a Lei Municipal nº 4.792, datada de 8 de julho de 1998 às margens do Rio Tietê, desenvolvendo-se por mais de 1.500 m longitudinalmente a este, e ao norte da Serra do Itapeti, localizado a 1km do centro de Mogi das Cruzes.



**Figura 2.4** Área do Parque Municipal Nagib Najjar (Fonte: Adaptado de Google Earth 2010).

Como naquela época não havia preocupação com relação à degradação ambiental, os resíduos da indústria eram despejados na região de Mata Atlântica, assim, devido à contaminação do solo por materiais da antiga usina (sucata e carvão vegetal), o parque encontra-se interditado pela CETESB, a área objeto do projeto possui 484.408 m<sup>2</sup> (48,4 ha).



**Figura 2.5** Localização do Parque Nagib Najjar dentro da Vila Industrial

— Parque Municipal Nagib Najjar

— Vila Industrial



**Figura 2.6** Atuais indústrias na Vila Industrial (adaptados de Google Earth 2010).

○ Nutrella	— Anchartec
○ De Carlo Usinagem e Compostagens	— MN Própolis
○ NGK – Rinmai	— Slotter Embalagens
○ Air Products	— Mogi Produtos Siderúrgicos
— Votorantim	— INAL
— CETAL	— Linha férrea (CPTM)

A sucata e “moinha de carvão” usados na companhia e seus subprodutos são visíveis em várias áreas dentro do Parque, mesmo havendo uma vegetação no local. Além da simples presença de material ferroso depositado no local, devido ao contínuo processo de oxidação desses materiais, pode haver a liberação gradativa dos elementos à solução do solo, ou seja, a parte líquida que permeia o solo e gradualmente pode ocorrer a sua disponibilização, permitindo sua absorção por plantas, microorganismos, insetos e outros animais. Estes últimos podem sofrer a contaminação direta pelo contato com a solução do solo ou através da cadeia alimentar.

### **2.22.2 Serra do Itapeti**

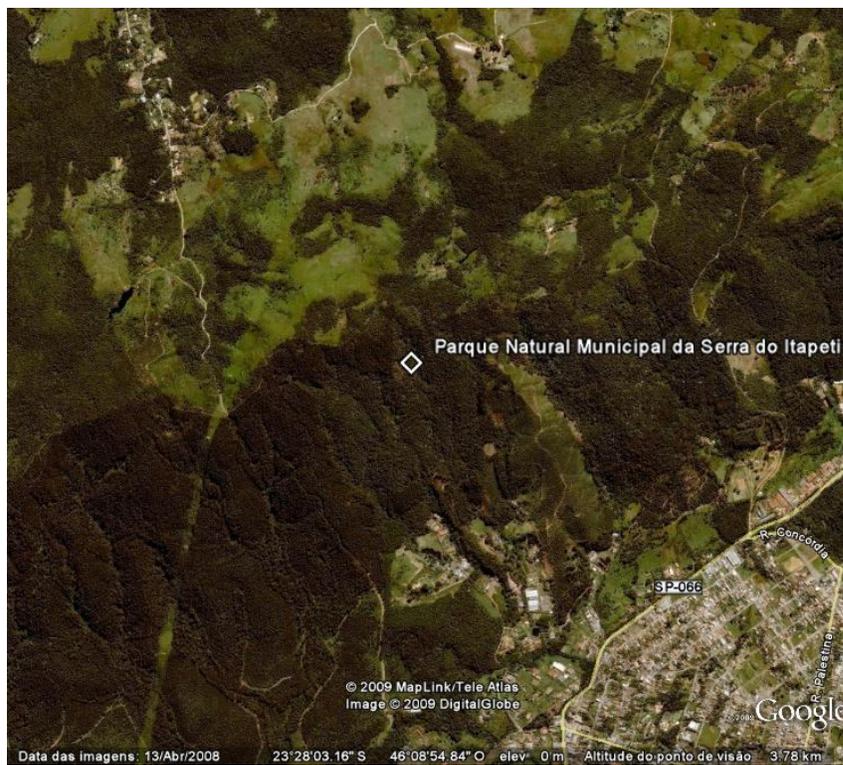
Próximo à região contaminada encontra-se a Serra do Itapeti, que é uma faixa de Mata Atlântica nativa.

A região da Serra do Itapety onde localiza-se o Parque Natural Municipal foi utilizada por populações indígenas e sítiantes entre os séculos XVII e XIX, como demonstrado por testemunhos arqueológicos. O nome do local derivou-se de “tapety” (*Sylvilagus brasiliensis*), espécie de lebre silvestre outrora abundante e ainda ocorrente na área. O termo Itapety, o topônimo traduzido por “pedra cheia de furos”, é posterior a denominação original “Serra do Tapety ou Serra das Lebres” mencionado em documentos dos séculos XVII e XVIII e por Saint Hilaire em sua passagem por Mogi das Cruzes em 1822 (SILVA e CHERMANN, 2004).

Segundo Silva e Chermann (2004), o Parque Natural Municipal da Serra do Itapeti (Parque Natural Municipal Francisco Affonso de Mello),

localiza-se em uma área de encosta, na região centro-sul da Serra do Itapety (23° 28'S 46° 09'W), ocupando 352,3 hectares, entre as altitudes de 807 metros a 1141 metros, no município de Mogi das Cruzes, estado de São Paulo, Brasil. Esta cidade dista 50 km da capital do estado e seu acesso se dá pela Rodovia dos Trabalhadores, km 45, ou pela SP 66, antiga Rodovia São Paulo - Rio de Janeiro.

O Parque está em uma região urbana, distante 5,5 km do marco de fundação da cidade (Praça Coronel Benedito Almeida), no km 2,7 da Via Benedito Ferreira Lopes, antiga Estrada da Cruz do Século, que inicia no Bairro do Rodeio, na altura do número 1.067 da Avenida Waldemar Lothar Hoenne. Hoje em dia o parque da Serra do Itapeti (Figura 2.6) tem 1.647.983 m<sup>2</sup> (SILVA e CHERMANN, 2004).



**Figura 2.7** Localização do Parque Municipal Francisco Affonso de Mello.  
Fonte: adaptado de Google Earth 2010.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 GERAL

Caracterizar os impactos da contaminação por resíduos siderúrgicos de uma região urbana em Mogi das Cruzes

#### 3.2 ESPECÍFICOS

- Caracterizar o solo do Parque Najib Najjar da região urbana de Mogi das Cruzes.
- Analisar a distribuição e a biodisponibilidade por extração sequencial, de metais no solo.
- Avaliar a bioacumulação e distribuição de metais em:
  - *Ipomoea purpurea* (Convolvulaceae) – espécie nativa
  - *Lantana camara* L. (Verbenaceae) – espécie nativa
  - *Ricinus communis* L. (Euphorbiaceae) – espécie exótica, de diferentes idades crescida sobre resíduo, nas estações seca e chuvosa e em controles da Serra do Itapeti
- Proposta de um método para avaliar a influência das variáveis ambientais sobre a biodisponibilização de um resíduo industrial

## **4 DISTRIBUIÇÃO DE METAIS NO PARQUE NAGIB NAJAR**

### **4.1 MÉTODO**

A coleta do solo para análise foi realizada em posições ao longo de 4 transectos (I, II, III e IV) de maneira a avaliar todo o terreno (Figura 4.1). As amostras compostas foram coletadas em sítios distantes cerca de 150 m um do outro, utilizando-se de seis pontos aleatórios (pontos brancos na Figura) em um raio de 75 m e em uma profundidade de 0 a 30 cm, conforme descrito por Silva (1999), alguns pontos foram coletadas amostras a 60 cm de profundidade (chamadas de “P”) totalizando 32 amostras. As amostras compostas foram misturadas e homogeneizadas, formando cada ponto que foi codificado como SO. Os pontos foram geoposicionados com auxílio de um GPS Garmin eTrex (Garmin).



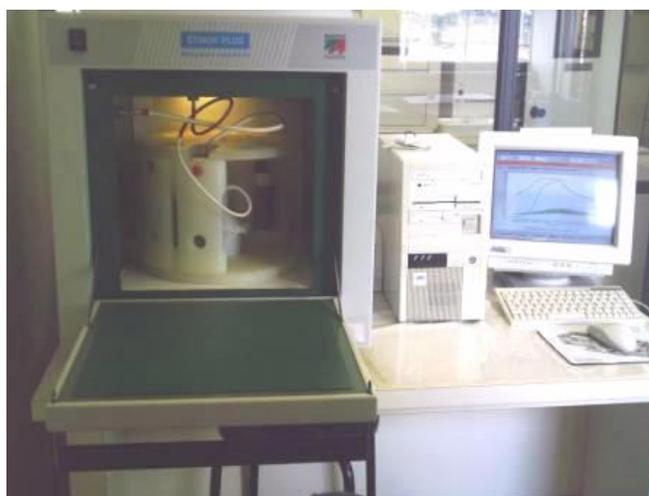
**Figura 4.1** Região do Parque Nagib Najar com os pontos de coleta e os transectos estudados (adaptado de Google Earth 5.0 em 2010).

Na Figura 4.2 há algumas das amostras de solo coletadas na área de estudo ao longo dos transectos. Essas amostras mostram a grande heterogeneidade do solo desta região.



**Figura 4.2** Amostras de solo dos pontos SO coletadas.

O teor total (pseudo-total<sup>1</sup>), de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn foi determinado a partir de amostras secas ao ar, que foram trituradas, homogeneizadas e então, aproximadamente 0,500 g de amostra seca foram pesadas diretamente nos módulos de digestão em forno de microondas em sistema fechado (Milestone Ethos Plus).



**Figura 4.3** Microondas Milestone Ethos Plus.

<sup>1</sup> o termo pseudo-total se refere ao fato do método de mineralização da amostra (solubilização dos metais) não considera aqueles metais incorporados à silicatos, sendo considerados muito inertes (são liberados apenas, por exemplo em meio de ácido fluorídrico).

Foram adicionados 10 mL de ácido nítrico concentrado pA (Merck) e as amostras foram digeridas para eliminar a presença de matéria orgânica. Após a digestão, foram adicionados 10 mL de peróxido de hidrogênio 30% (Carlo Erba) e então diluídas em balões de 25 mL com água Tipo 1. Foram separadas alíquotas das amostras em recipientes de plástico (polietileno).

A quantificação dos metais totais e no fracionamento seqüencial foi realizada com auxílio de um espectrofotômetro de absorção atômica seqüencial Varian 240FS e um espectrofotômetro de absorção atômica de feixe simples Perkin Elmer 3110, ambos no modo chama (queimador de 10 cm quando utilizando uma chama formada por acetileno-*air* e de 5 cm quando utilizando acetileno-óxido nítrico ( $C_2H_2/N_2O$ )). As soluções padrão (de referência) preparadas no mesmo meio, a partir da diluição de solução de referência cada metal 1000 mg/L (SpecSol – QuimLab).



(A)



(B)

**Figura 4.4** (A) Espectrofotômetro de absorção atômica Perkin-Elmer modelo 3110, (B) Absorção atômica seqüencial Varian 240FS .

As condições de uso dos espectrofotômetros são apresentadas na Tabela 4.1. Como corretor de *background* foi utilizado a lâmpada de deutério para elementos que absorvem em baixos comprimentos de onda.

Para minimizar interferências e estabilizar efeitos tais como a ionização na chama, foram utilizados aditivos para na análise de alguns metais. Para o cálcio, o lantânio foi utilizado para evitar a formação de fosfato de cálcio; para o alumínio, 25 µL de cloreto de potássio 25% (m/v) para cada 1 mL de amostra e para o cromo, 10µL de peróxido de hidrogênio 30% /mL amostra, já para o ferro e manganês foram utilizados 10 µL de nitrato de cálcio 3,75% (m/v)/mL amostra.

**Tabela 4.1** Condições de trabalho para a análise de metais por espectrofotometria de absorção atômica (modo chama)

Metal	Comprimento de onda /nm	Comprimento do Slit /nm <sup>1</sup>	Uso de corretor de Background	Comburente	Estequiometria da chama
Al	309,3	0,5 ou 0,7	Sim	Óxido nitroso	Redutora
Ca	422,7	0,5 ou 0,7	Não	Ambos <sup>2</sup>	Redutora
Cd	228,8	0,5 ou 0,7	Sim	Air <sup>3</sup>	Oxidante
Cr	357,9	0,2	Não	Air	Redutora
Cu	324,7	0,5	Não	Air	Oxidante
Fe	248,3	0,2	Sim	Air	Oxidante
Mg	285,2	0,5 ou 0,7	Sim	Ambos <sup>2</sup>	Oxidante
Mn	279,5	0,2	Sim	Air	Oxidante
Ni	232,0	0,2	Sim	Air	Oxidante
Pb	217,0	0,5 ou 0,7	Sim	Air	Oxidante
Zn	213,9	1,0	Sim	Air	Oxidante

1- No espectrofotômetro 3110 só há dois comprimento do slit: 0,2 ou 0,7 nm.

2- Foi utilizado N<sub>2</sub>O quando foi analisado no 3110 e air quando foi utilizado o 240 FS, sendo nesse caso adicionado lantânio à amostra.

3- O termo em inglês (*Air*) é utilizado para não haver confusão com gás argônio (Ar).

## 4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tanto o histórico quanto a caracterização de uma área de estudo permite distinguir alguns aspectos importantes em estudo de plantas, tais como: influências climáticas, do solo, estágio de desenvolvimento, estágio nutricional, influência da estação do ano e antropogênica (LIMA, J. S., 2001). Assim, os pontos de coleta foram selecionados ao longo de quatro transectos que cruzam o parque (I, II, III e IV), de maneira a permitir um levantamento da distribuição dos metais no solo na tentativa de esclarecer sobre estes aspectos e diferentes resíduos. Os pontos não foram simetricamente distribuídos devido às condições da área no momento da coleta, como por exemplo, alguns lugares eram de difícil acesso dentro da mata.

Outras nove linhas imaginárias (numerados de 1 a 9) perpendiculares aos transectos (I, II, III e IV), foram constituídas por aproximadamente quatro pontos de coleta (uma de cada

transecto), como pode ser visto na Figura 4.5 e na Tabela 4.2, de maneira a permitir uma avaliação de perfis de distribuição de metais na área de estudo.

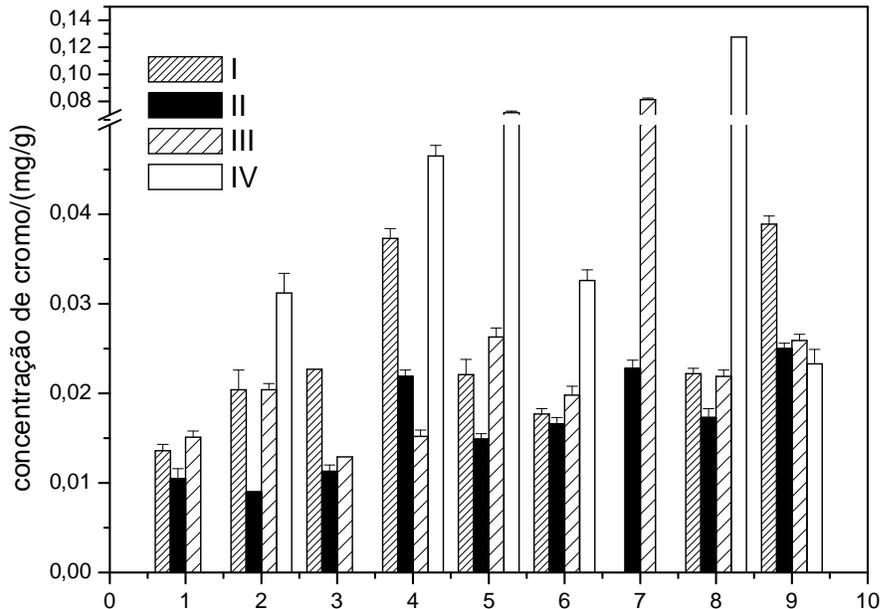


**Figura 4.5** Agrupamento de transectos em nove linhas (adaptado de Google Earth 5.0 em 2010).

**Tabela 4.2** Agrupamento dos pontos de coleta de solo de 0-30 cm (SO) em cada linha, para obtenção dos valores de concentração.

Linhas	Transectos			
	I	II	III	IV
1	SO07	SO06	SO04	Não tem
2	SO08	SO09	SO10	SO11
3	SO14	SO13	SO12	Não tem
4	SO15	SO16	SO17	SO18
5	SO22	SO21	SO20	SO19
6	SO23	SO24	SO25	SO26
7	Não tem	SO29	SO27	Não tem
8	SO30	SO31	SO28	SO32
9	SO36	SO35	SO34	SO33

A distribuição de cromo nas nove linhas citadas acima é mostrada na Figura 4.6.



**Figura 4.6** Distribuição de cromo total nos transectos e linhas.

Ao longo do transecto I que está mais próximo ao Rio Tietê, foi observado uma concentração de cromo mais elevada nas linhas 4 e 9.

O transecto IV apresentou concentrações bastante elevadas quando comparado aos demais transectos, atingindo um valor máximo na linha 8 onde o teor foi próximo de 13 mg/g.

Como a Prefeitura Municipal de Mogi das Cruzes (PMMC) por meio de convênios, realizou o transporte de toneladas de solos contendo resíduos daquela região (comunicação pessoal do secretário de meio ambiente PMMC). É esperado que a região central do parque (transecto II e III) apresente menor quantidade de resíduos com relação às extremidades (transectos I e IV), pois muito solo contaminado foi retirado daquela região onde havia fácil acesso.

Não foi observada uma variação intensa desse metal nos transectos II e III, com exceção da linha 7 no transecto III, onde há um teor elevado (aproximadamente 0,08 mg/g). Essas elevadas concentrações apenas nas linhas 7 e 8 (que estão mais distantes de onde funcionou a antiga usina) mostram que o cromo foi bastante esparramado por toda região do Parque.

A Tabela 4.3 contém os valores de referência da CETESB (2005) apenas para os metais estudados nesse trabalho. Os valores de referência foram obtidos para metais em solos do

Estado de São Paulo. Como os metais alumínio, ferro e manganês estão naturalmente em solos em quantidade elevada, eles não foram considerados no relatório da CETESB.

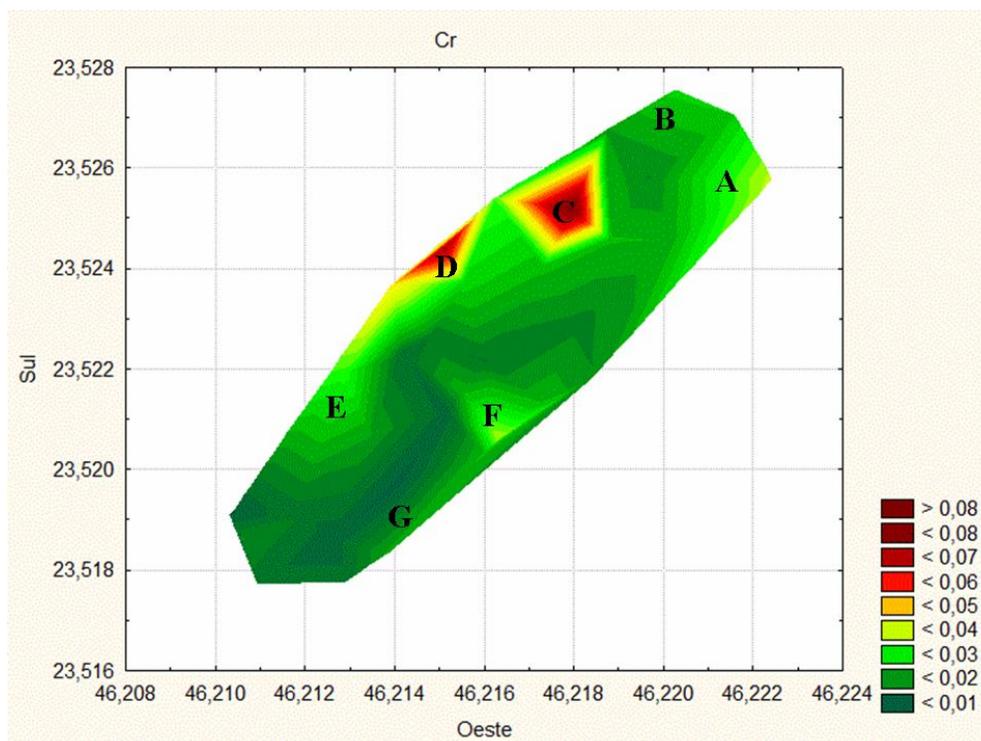
**Tabela 4.3** Valores Orientadores das substâncias inorgânicas para Solos no Estado de São Paulo, adaptado da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB)2005.

Metais	Referência de Qualidade	Solo (mg/g de peso seco)			
		Prevenção	Intervenção		
			Agrícola	Residencial	Industrial
<b>Alumínio</b>	-	-	-	-	-
<b>Cádmio</b>	<0,0005	0,0013	0,003	0,008	0,020
<b>Chumbo</b>	0,017	0,072	0,180	0,300	0,900
<b>Cobre</b>	0,035	0,060	0,200	0,400	0,600
<b>Cromo</b>	0,040	0,075	0,150	0,300	0,400
<b>Ferro</b>	-	-	-	-	-
<b>Manganês</b>	-	-	-	-	-
<b>Níquel</b>	0,013	0,030	70	100	130
<b>Zinco</b>	0,060	0,300	0,450	1,00	2,00

De acordo com dados da CETESB (2005), os teores de cromo estão dentro da faixa de 75% dos solos naturais do estado de São Paulo (0,04 mg/g), com exceção das linhas 4, 5 e 8 do transecto IV e a linha 7 transecto III, no entanto, os teores nessas linhas e transectos foram menores que o valor máximo encontrado no estado (0,17 mg/g), vale lembrar que o menor valor de intervenção definido pela CETESB é de 0,2 mg/g.

Com o intuito de observar melhor o perfil de contaminação do solo para o teor total de cada metal foram calculadas (com auxílio do software *Statsoft Statistica* 8.0) as curvas de nível (*wafér graph*) que levam em consideração a latitude e longitude dos pontos de coleta.

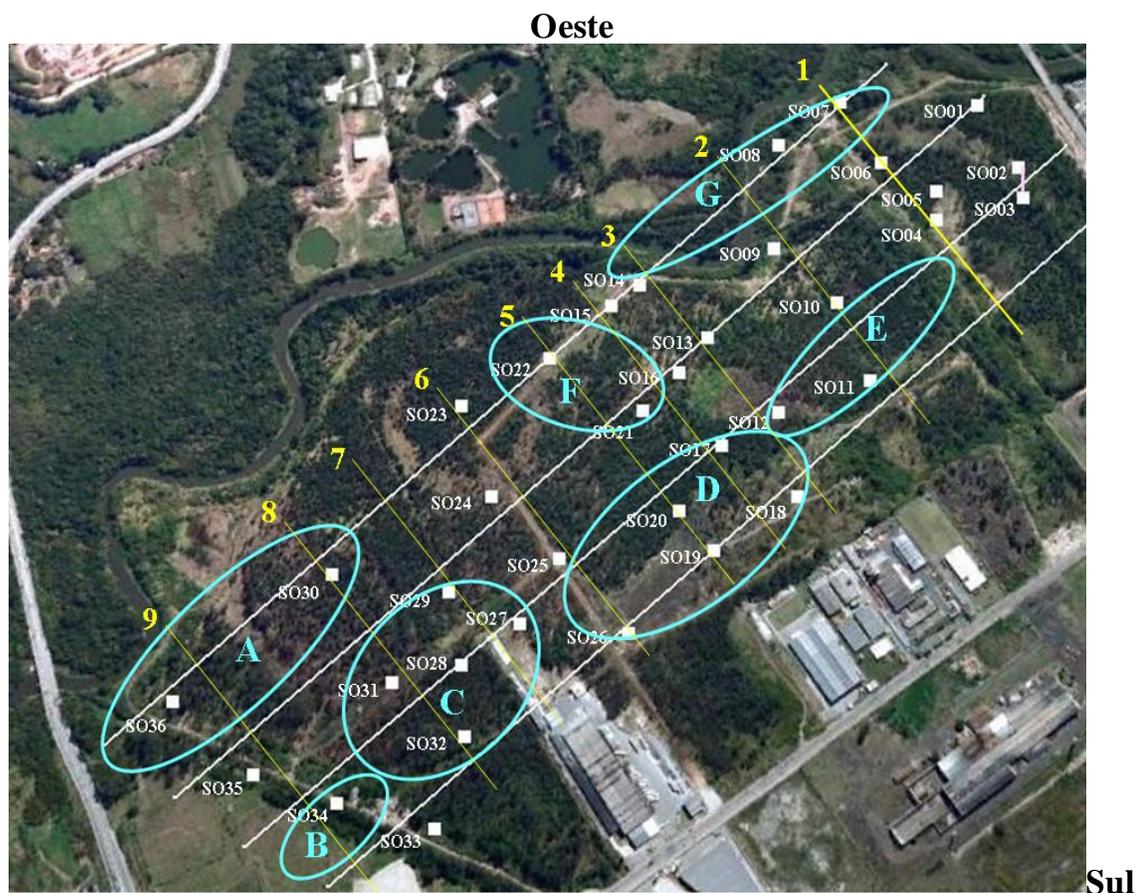
Assim, a contaminação da área (regiões com maior contaminação por metais) foi associada a sete grupos listados de A a G. Foi utilizado principalmente os teores do cromo para essa associação, que foi posteriormente comparada com teores de outros metais.



**Figura 4.7** Curvas de nível para o teor de cromo total no Parque Nagib Najjar (níveis em mg/g).

Nota-se, que este elemento tem sua concentração aumentada, principalmente nas regiões C e D.

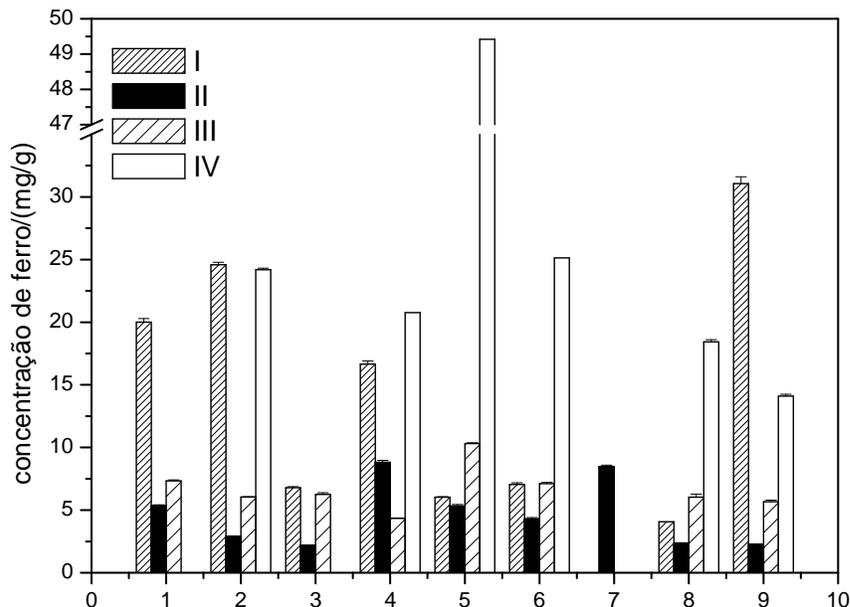
A partir das curvas de nível as regiões de maior contaminação dentro do Parque puderam ser definidas. No entanto, é importante ressaltar que nas figuras de curva de nível, os eixos (leste, oeste, norte e sul) estão invertidos quando comparados às figuras das imagens de satélite do local de estudo.



**Figura 4.8** Regiões de contaminação (adaptado de Google Earth 5.0).

As regiões de contaminação dentro do Parque (Figura 4.8) mostram que os transectos e linhas onde há maiores teores de cromo (Figura 4.6) estão dentro das regiões mais contaminadas C e D (Figura 4.7).

Na Figura 4.9 verificasse a distribuição de ferro ao longo dos transectos e linhas.

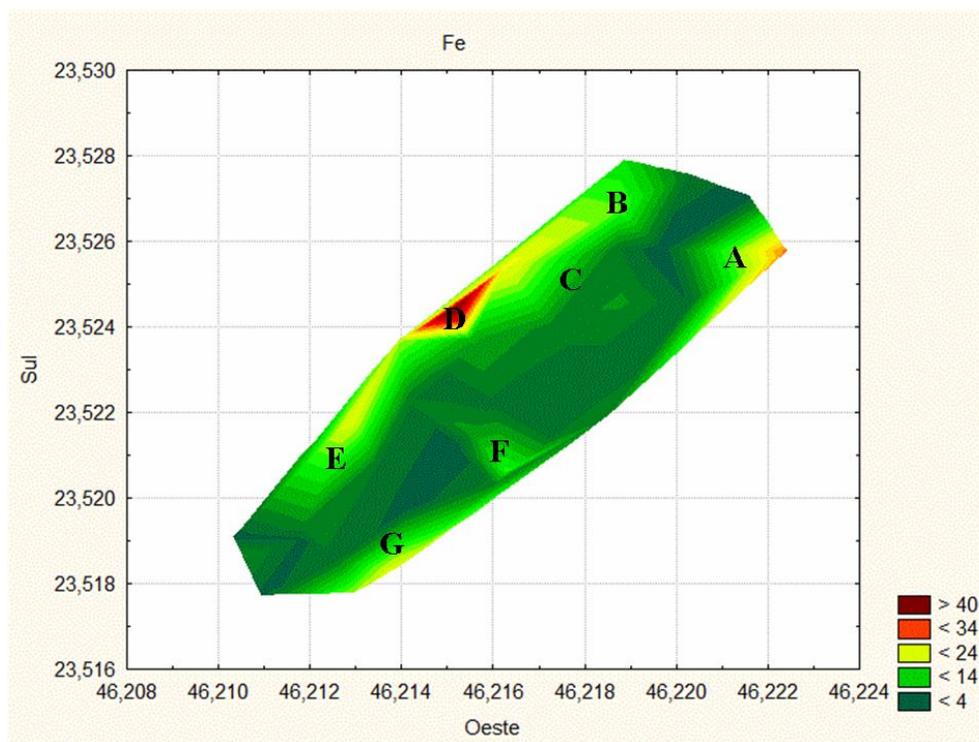


**Figura 4.9** Distribuição de ferro total ao longo do transecto

A CETESB (2005) não estabelece valores limites para o teor de ferro no solo, já que este é um elemento que se encontra naturalmente no solo em altas concentrações (75% estão abaixo de 77,8 mg/g, com máximo de 198,5 mg/g). Os valores observados no Parque também se encontram abaixo de 77,8 mg/g, sendo que um máximo de 50 mg/g foi atingido no transecto 4 na linha 5, o cromo também atingiu alto teor neste transecto e linha (Figura 4.6).

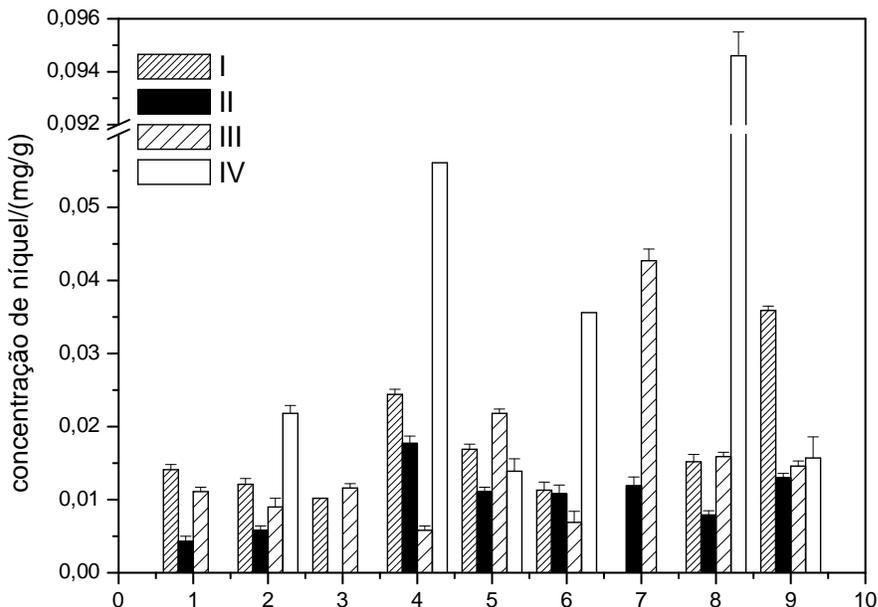
Assim como para o cromo, o ferro apresentou teores mais elevados nos transectos I e IV, sendo que nos transectos II e III todos os teores ficaram abaixo de 11 mg/g.

As mesmas regiões de contaminação observadas para o cromo também ocorreram para o ferro, porém em concentrações mais elevadas.



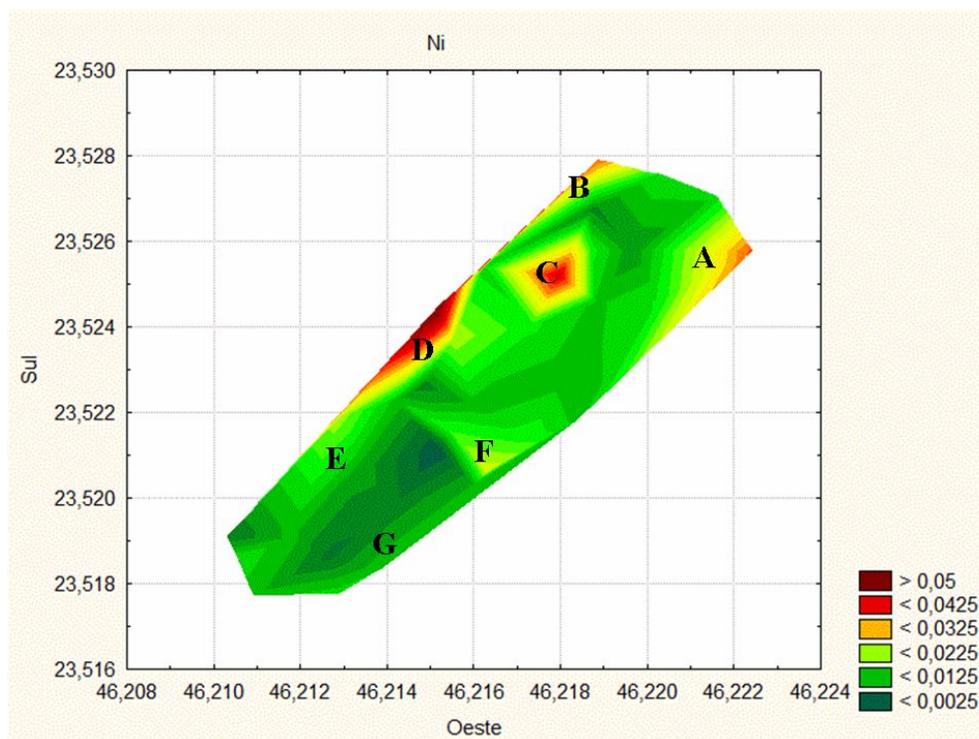
**Figura 4.10** Curvas de nível para o teor de ferro total (mg/g) no Parque Nagib Najar

O comportamento observado para o níquel foi bastante similar àquele observado para o cromo e ferro, ou seja, altos teores no transecto IV linha 8 e transecto I linha 9, apresentou também grande concentração na linha 7 transecto III (como para o cromo) e linha 5 transecto IV (como no ferro).



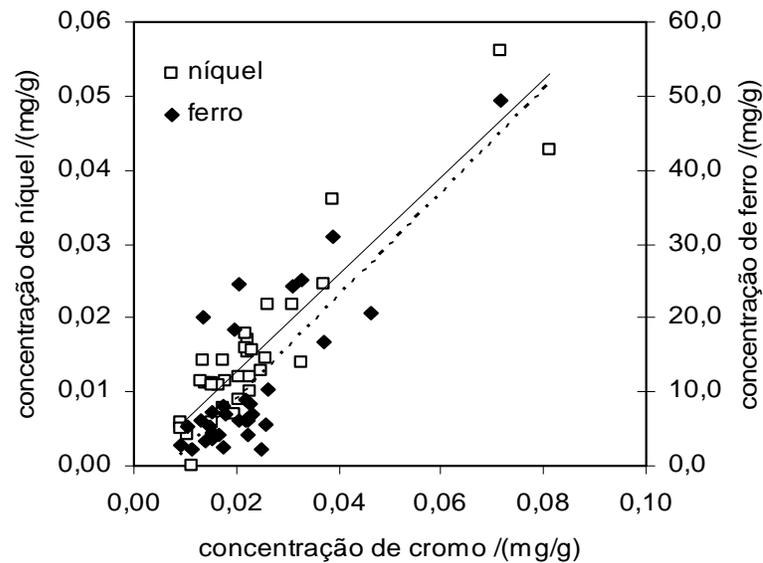
**Figura 4.11** Distribuição de níquel total nos transectos e linhas.

Os valores observados também foram inferiores aos limites de solos naturais (13,2 e 73,5 mg/g para 75% dos valores mínimo e máximo, respectivamente). Entretanto, ainda que do ponto de vista legal seja necessário considerar a dispersão de dados de teores do metal em todo o estado, onde os valores naturais possam apresentar grandes variações, dentro do Parque, os valores naturais estão abaixo de 0,02 mg/g e vários pontos de coleta apresentam valores inferiores a esse limite. Assim, teores superiores a esse podem estar associados à adição de resíduos no parque, provenientes da antiga indústria siderúrgica.



**Figura 4.12** Curvas de nível para o teor de níquel total (mg/g) no Parque Nagib Najjar.

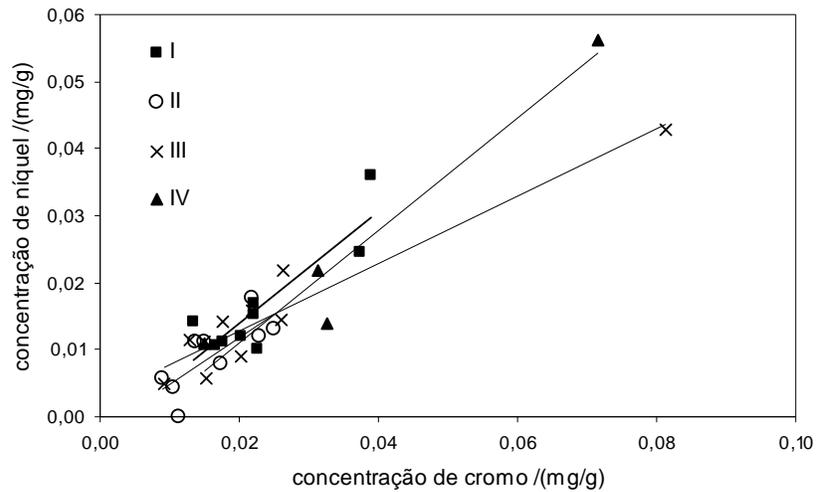
A concentração dos metais cromo, ferro e níquel foram bastante similares nas mesmas regiões de contaminação, contudo, devido a diferença entre os níveis, torna-se difícil observar as correlações entre os três metais descritos previamente. Por isso, foi avaliada a correlação desses três elementos químicos, considerando todos os pontos nos 4 transectos. Em ambos os casos há uma correlação elevada entre esses metais ( $r_{\text{crítico}}$  igual a 0,418 ( $n=35$ ) para 99% de significância, conforme tabela de valores críticos (ANDERSON, 1987).



**Figura 4.13** Correlação entre os teores de cromo e os teores de níquel e ferro, considerando todos os pontos coletados.

Essa alta correlação está associada à presença de resíduos da indústria siderúrgica anteriormente instalada no local, pois os resíduos dessa natureza são ricos em ferro, principalmente, mas podem conter quantidades significativas de níquel e cromo.

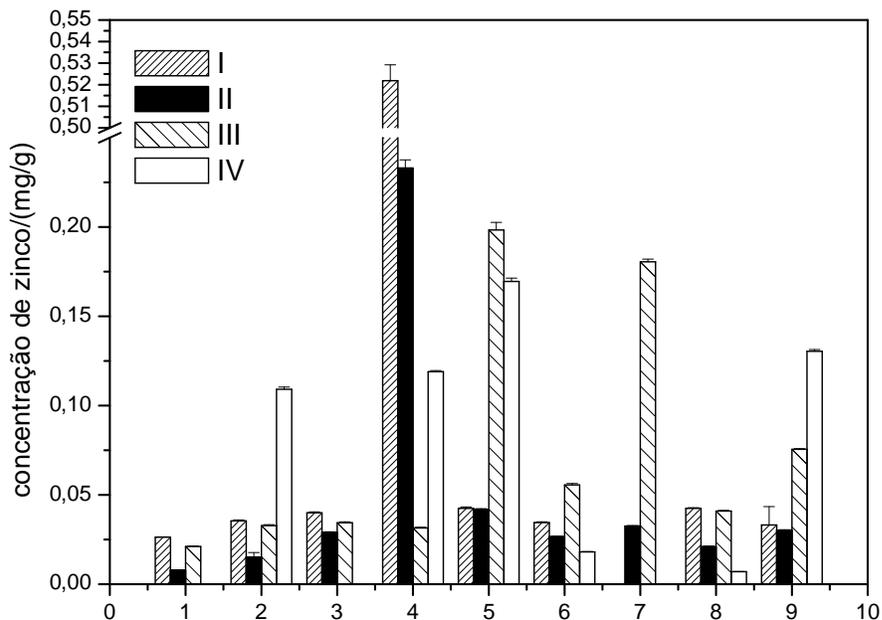
Como a correlação entre duas variáveis pode ser falseada pela presença de alguns valores muito distantes do grupo principal, a fim de observar melhor essa correlação foram obtidas as correlações de cada transecto para o níquel e cromo.



**Figura 4.14** Correlação entre os teores totais de cromo e níquel para os quatro transectos.

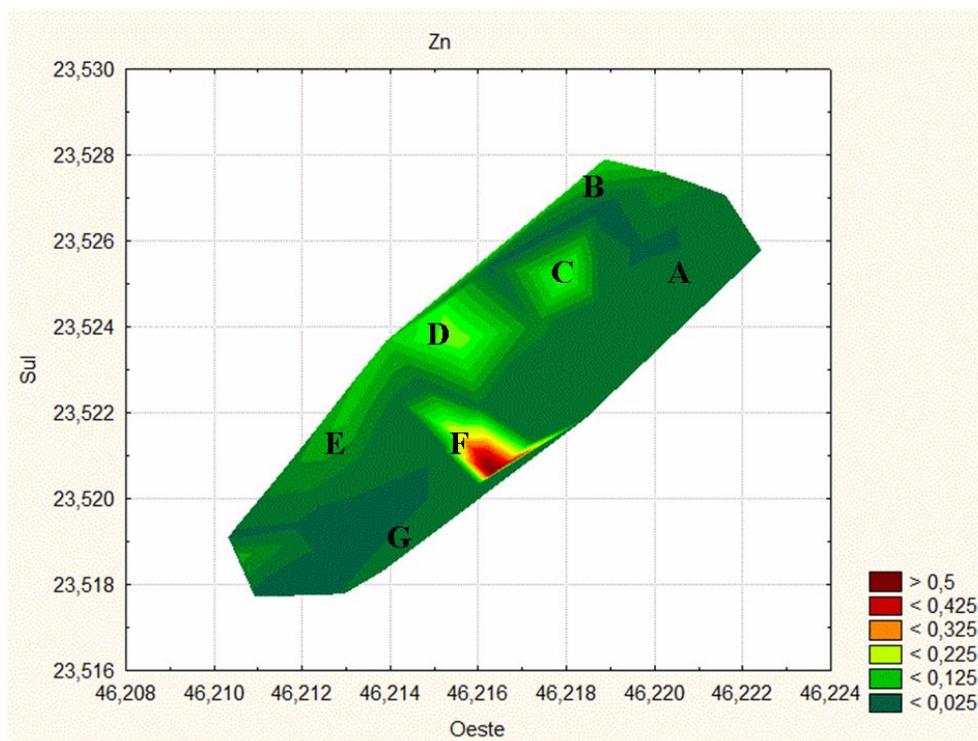
Foram observadas correlações significativas nos transectos I, III e IV, ao nível de 95% de significância, porém não para o transecto II.

Um padrão similar aos metais anteriormente citados foi observado para o zinco nas linhas 7 e 5 dos transectos III e IV, respectivamente. Entretanto, foram encontrados baixos valores de zinco no transecto I, com exceção da linha 4, onde observou-se o maior teor de zinco (maior que 0,50 mg/g), ainda na linha 4, o transecto II também apresentou uma concentração muito elevada. Esse comportamento dessa linha foi bastante distinto dos demais metais citados anteriormente.



**Figura 4.15** Distribuição do teor de zinco ao longo dos transectos.

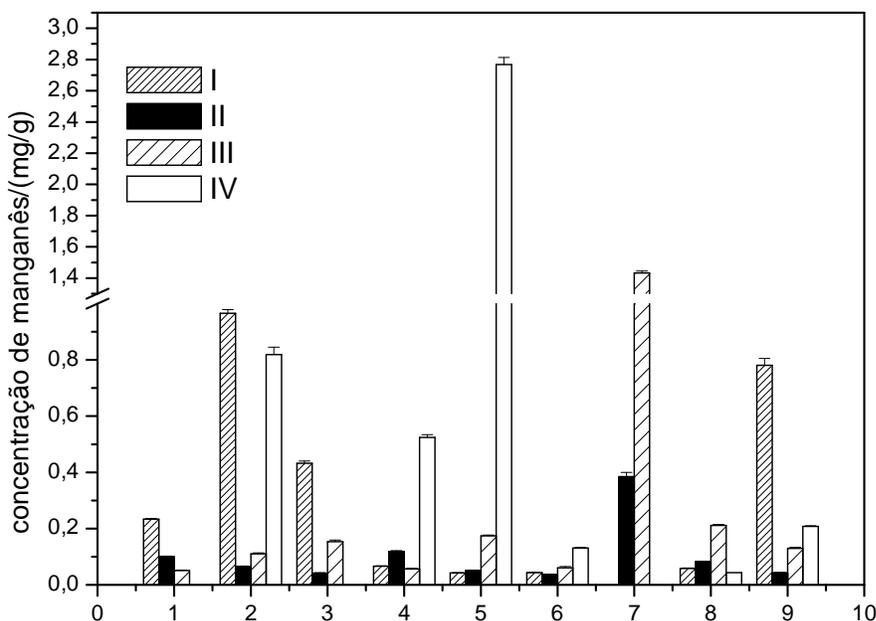
A curva de nível para o zinco valida essa diferença, pois há uma contaminação muito elevada na região F o que não ocorreu para os outros metais.



**Figura 4.16** Curvas de nível para o teor de zinco total (mg/g) no Parque Nagib Najar

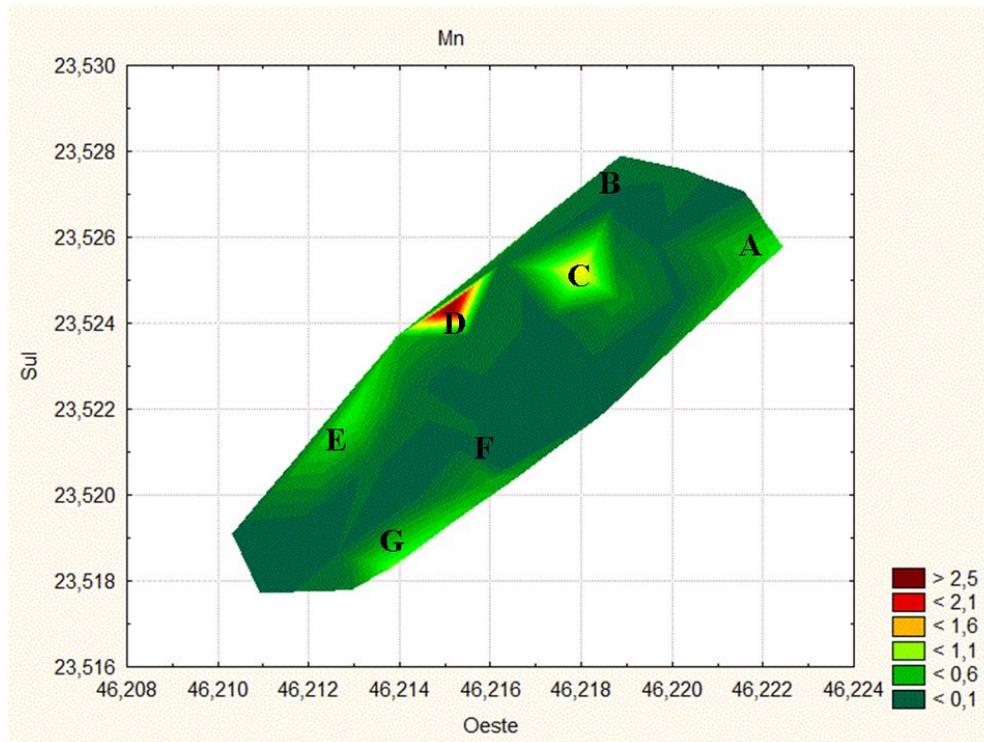
Os altos teores nos transectos I e II na linha 4 (Figura 4.15) confirmam a grande contaminação da região F. Assim como as linhas 4 e 5 no transecto IV pertencentes a região D e ao transecto III na linha 7 faz parte da região C, além da região E na linha 2 e transecto IV. Esse comportamento indica a presença de resíduos distintos em outra região, como o da região F.

Diferentemente dos metais previamente discutidos, fora as linhas 4, 5 6 e 7 que apresentaram o mesmo comportamento dos demais metais para as maiores concentrações, o manganês teve um teor elevado também na linha 2 nos transectos I e IV e na linha 9 do transecto IV.



**Figura 4.17** Distribuição de manganês total ao longo dos transectos.

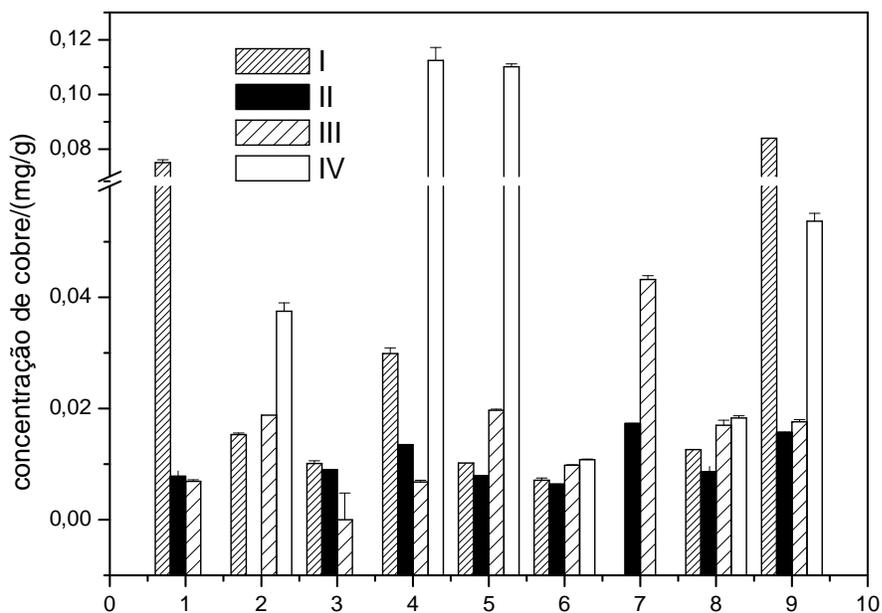
As curvas de nível para o manganês são apresentadas na Figura 4.18. Ainda que o manganês esteja presente nos vários pontos com resíduos, sua presença é mais acentuada nos pontos A, C, D, E e G.



**Figura 4.18** Curvas de nível para o teor de manganês total (mg/g) no Parque Nagib Najjar

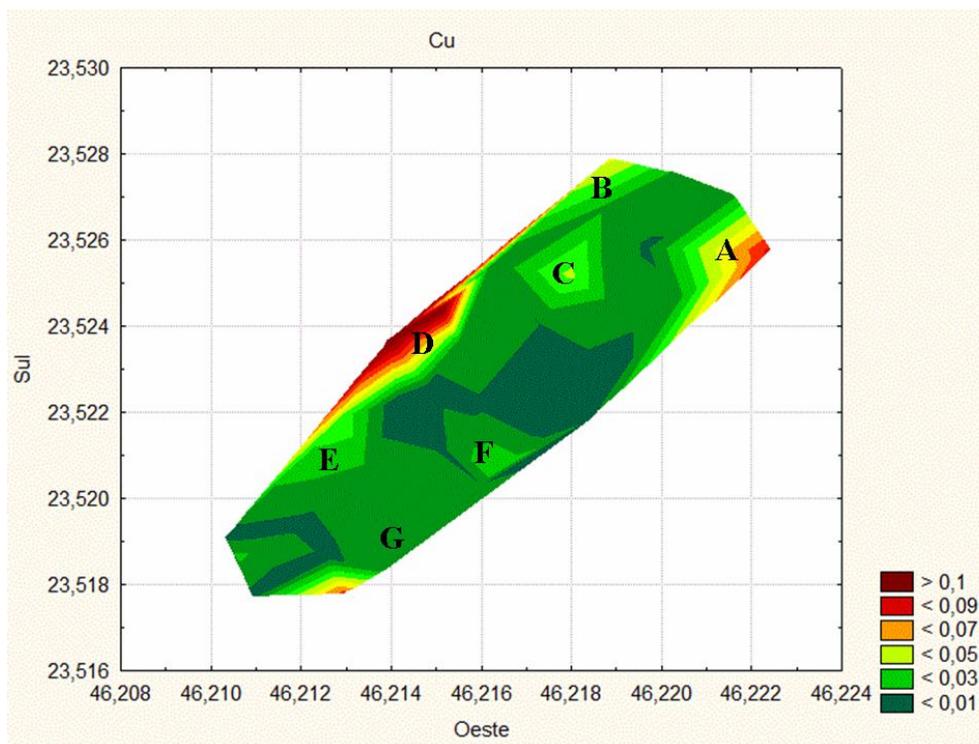
O comportamento diferenciado apresentado pelos metais zinco e manganês sugeriu a presença de dois padrões de resíduos.

A análise dos teores de cobre nos diferentes transectos permitiu observar que este metal deve estar presente nos dois padrões de resíduos, uma vez que apresenta um padrão de distribuição similar em alguns pontos que foram observados para o manganês, assim como os pontos observados para o cromo, ferro e níquel. Apesar disso, não se observou correlações significativas com os outros metais.



**Figura 4.19** Distribuição do teor total de cobre ao longo das linhas e transectos.

A diferença entre este elemento químico e os demais, foi um teor mais elevado no transecto I nas linhas 1 e 9 (pertencentes as regiões A e G, respectivamente). Essa diferença pode ser observada pela curva de nível, onde essas regiões apresentaram uma concentração mais elevada, além da região D.



**Figura 4.20** Curvas de nível para o teor de cobre total (mg/g) no Parque Nagib Najjar.

Na tentativa de confirmar a presença de dois padrões de resíduos, foi feita a análise de componentes principais.

O pré-tratamento foi realizado por autoescalamento, ou seja,

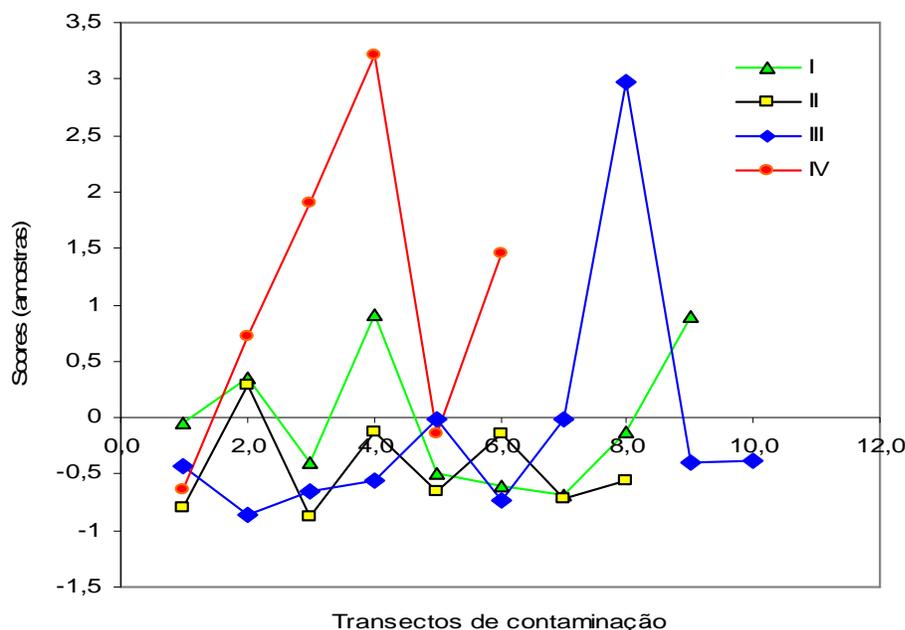
$$z_i = \frac{x_i - \langle x \rangle}{s}$$

Onde  $z_i$  é a variável autoescalada,  $x_i$  o valor original,  $\langle x \rangle$ , a média dos valores de  $x$  e  $s$ , a estimativa do desvio padrão dos valores de  $x$ .

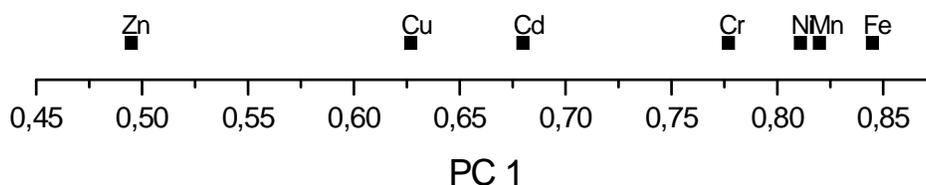
A análise de componentes principais apresentou uma variância de 53,5% para o primeiro componente (autovalor igual a 3,7, de um máximo de 7), enquanto que o segundo componente apresentou um autovalor igual a 0,92, ou seja, embora inferior àquele limite no teste de Kaiser (ou seja, PC selecionados foram aqueles que apresentaram autovalores maiores de 1), ainda explica uma variância de 13,2% (BRERETON, 2003).

Os valores de *scores* do PC1 foram lançados em função da posição em cada transecto (Figura 5.15). Os valores altos são observados para o PC1 no transecto D, para os pontos 3 e 4, assim como no ponto 8 no transecto C.

Os metais estudados influenciaram o PC1, sendo que Fe, Mn, Ni e Cr apresentaram maiores *loadings* (Figura 4.20). Dessa maneira, os valores elevados de PC1' estão associados à maior quantidade também desses metais.



**Figura 4.21** Relação entre o 1º componente principal e os pontos dos transectos.



**Figura 4.22** Loadings do primeiro componente obtidos para a análise de componentes principais da distribuição de metais no Parque Nagib Najjar.

Comparando os grupos de contaminação previamente selecionados com o padrão de PC1 (Figura 4.21) verificam-se duas regiões com altos valores de PC1 (regiões D e H, sendo que a região H é uma nova região que se encontra entre as regiões E e G), enquanto que valores negativos pertencem a outras regiões. Os valores de PC2 não acrescentaram muita informação, distinguindo a região H, que já havia sido determinada por PC1, além das regiões F (valores positivos elevados) e a região E, porém próximo às regiões A e C os valores são negativos.

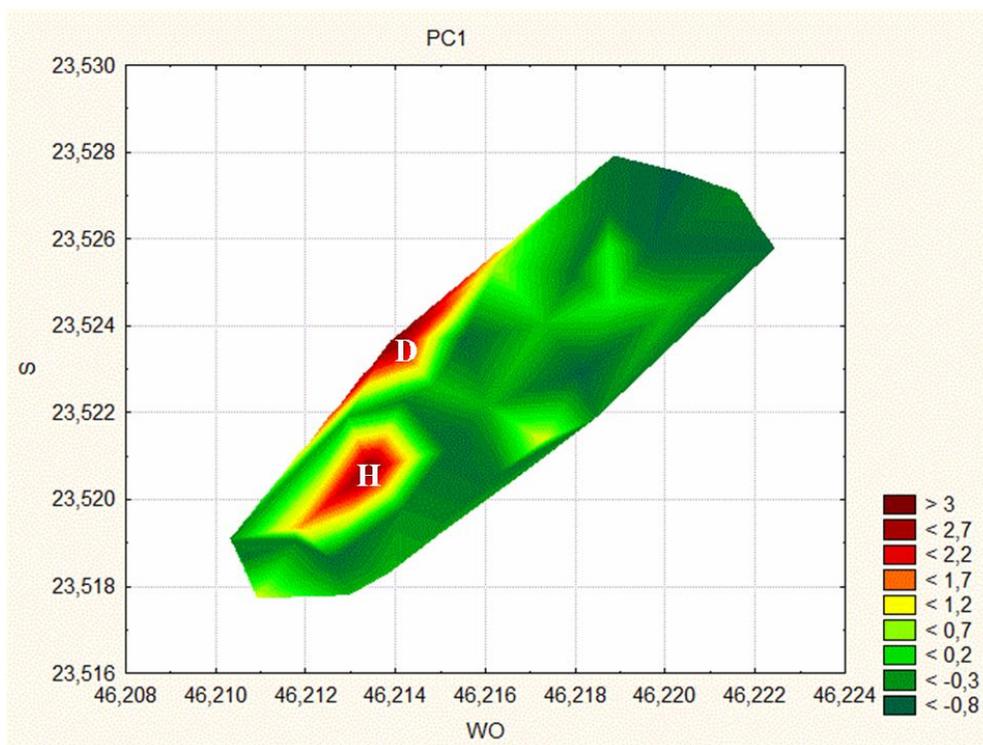


Figura 4.23 Curva de nível dos pontos PC1 de contaminação.

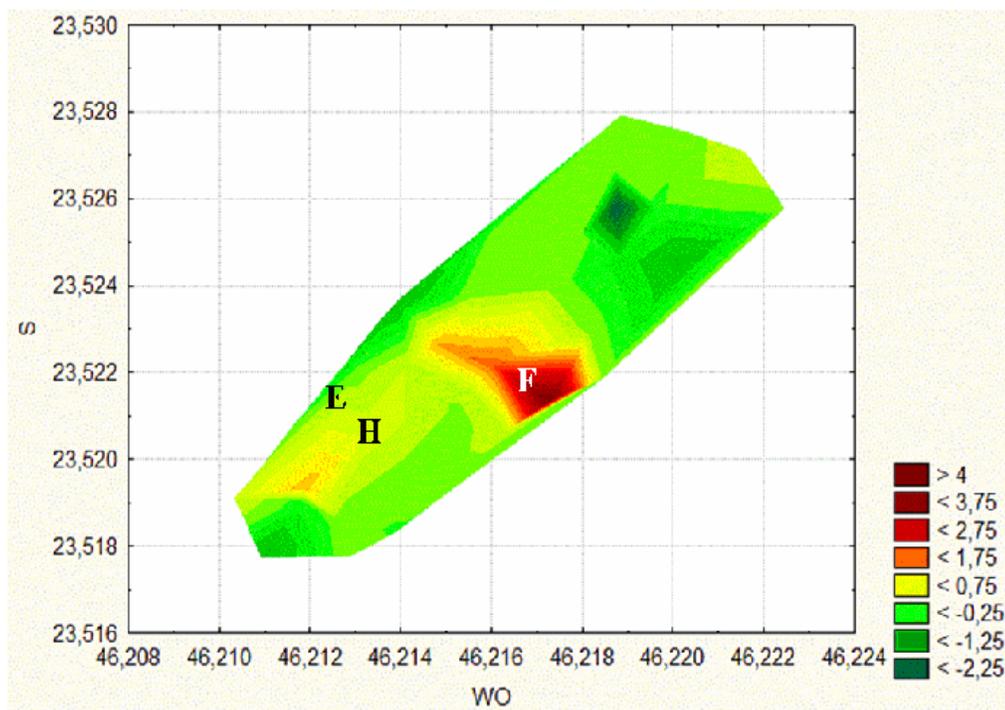
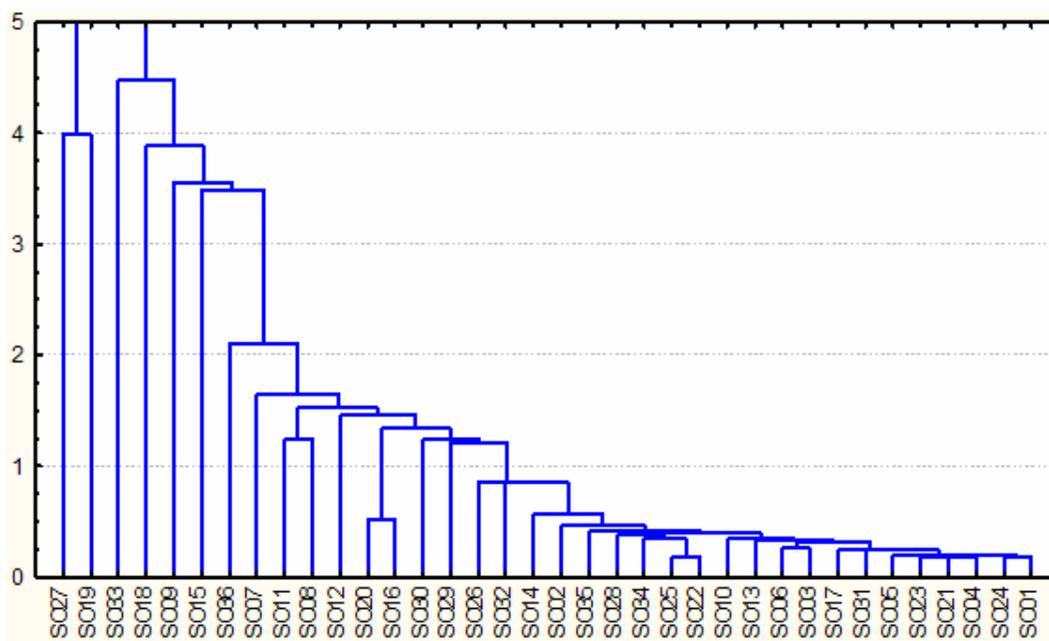


Figura 4.24 Curva de nível dos pontos PC2 de contaminação.

Dessa maneira, foi realizada a análise de *cluster* visando distinguir os tipos de resíduos encontrados nas diferentes regiões de contaminação.

Na análise de cluster foi utilizado o mesmo pré-processamento dos dados realizado para a PCA (Figura 4.23).

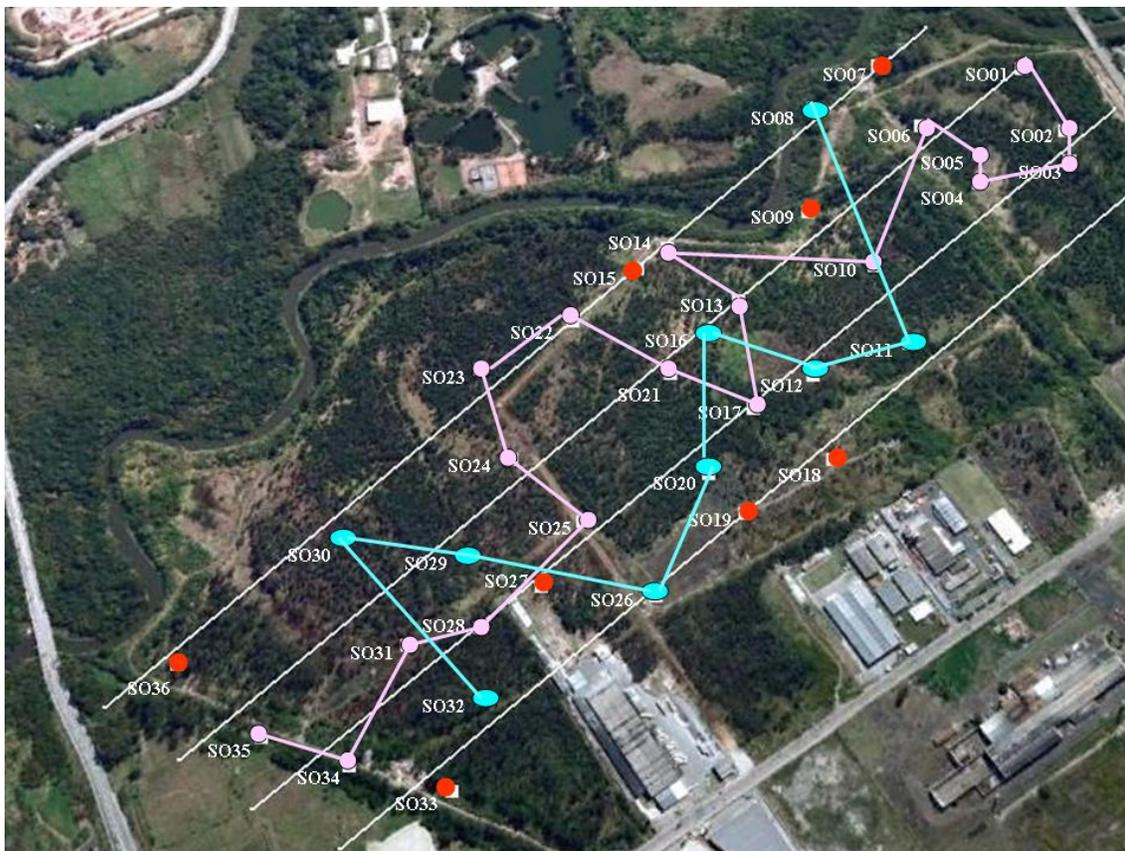


**Figura 4.25** Análise de *Cluster* dos teores de metais totais em solo do Parque Nagib Najjar.

A análise de cluster conseguiu distinguir os diferentes resíduos aludidos posteriormente, mostrando dois padrões de similaridade entre os pontos de coleta e um terceiro grupo de pontos que apresentou muita discrepância. Assim, tanto os pontos de similaridade (pontos rosa e azul), quanto os pontos de dissimilaridade (em vermelho), foram transferidos para a Figura da região analisada (Figura 4.25).

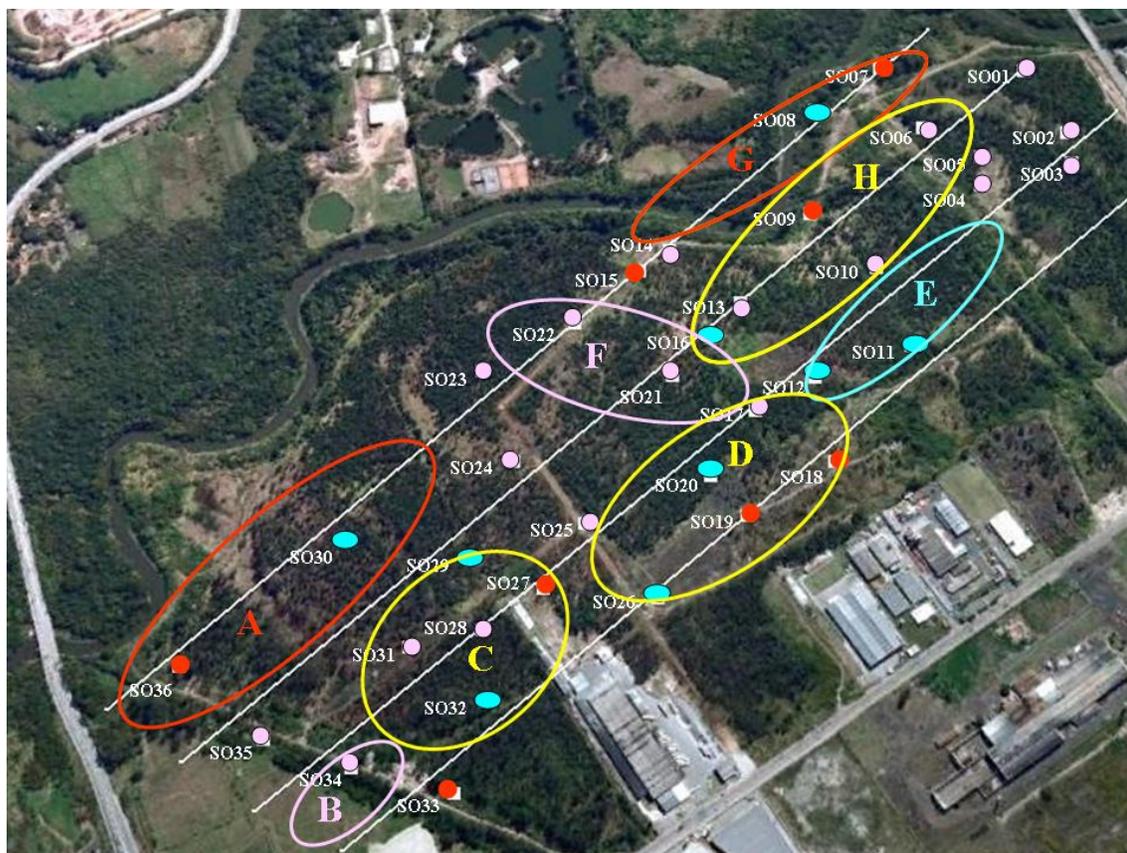
Observando-se a Figura 4.23 consideraram-se três grupos: baixa dissimilaridade (*linkage distance* - distância de ligação entre os vizinhos- menor que 0,5), dissimilaridade média (entre 0,5 e 2,5) e alta dissimilaridade (*linkage distance* maior que 3,0).

Assim, sobrepondo-se esses agrupamentos obtidos na análise de *cluster* com a imagem de satélite da área de estudo (Figura 4.24) é possível distinguir os dois diferentes tipos de resíduos (pontos rosa e azul). O terceiro grupo (alta dissimilaridade, em vermelho) parece estar associado a resíduos distintos, pertencem a este grupo os pontos SO09, SO15, SO18, SO19, SO27, SO33 e SO36. O ponto SO09, por exemplo, é formado por um material semelhante à cinza de caldeira.



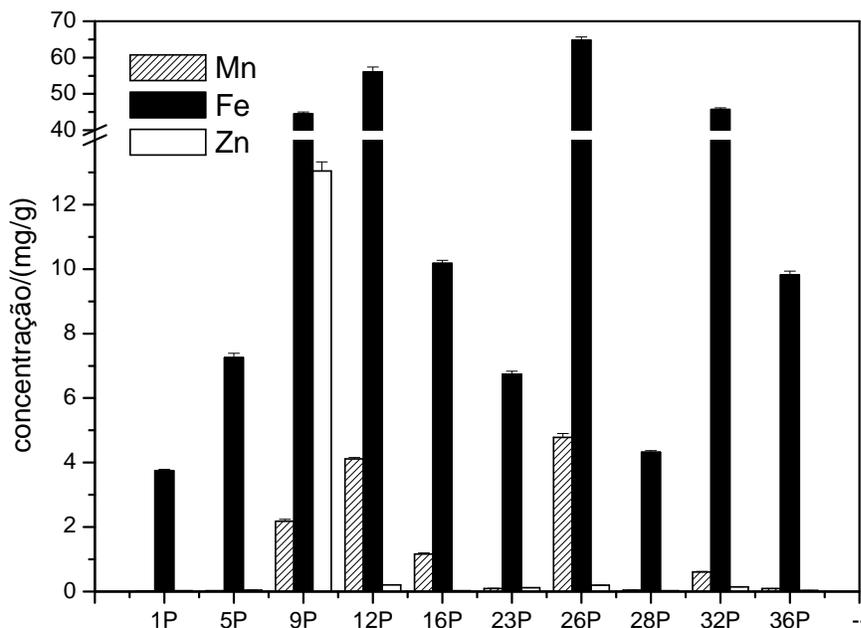
**Figura 4.26** Dois padrões de resíduos encontrados por meio da Análise de *Cluster* (Google Earth 2010).

Dessa maneira, a sobreposição das regiões previamente definidas permite compreender a formação dos grupos. O grupo E é formado pelo mesmo resíduo (pontos azuis) enquanto que os grupos F, B são formados pelo outro resíduo (pontos rosa), além de um terceiro grupo formado pela mistura de dois tipos de resíduo (azul e vermelho). E, finalmente, os grupos H, D e C parecem formados por uma mistura de todos os pontos.



**Figura 4.27** Regiões com maior presença de resíduo (modificado de Google Earth 2010).

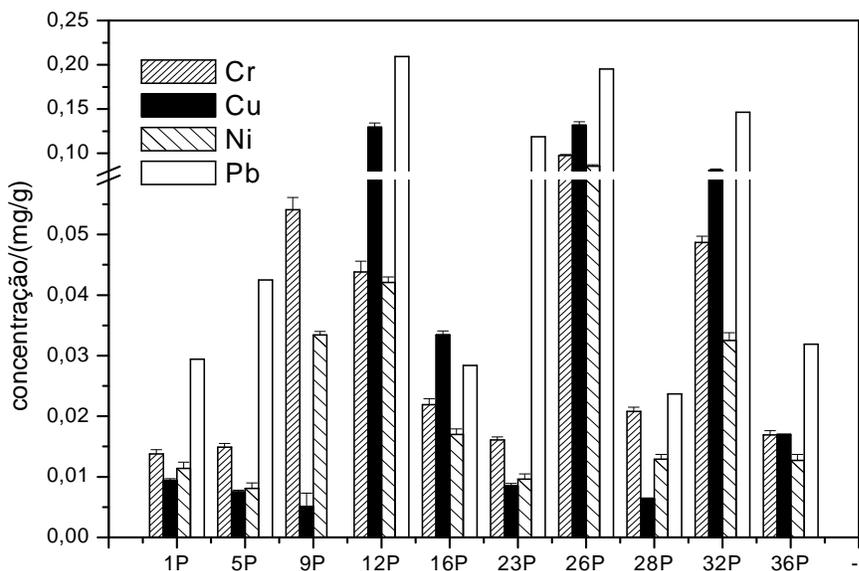
Devido à grande área do parque, apenas em alguns pontos foram realizadas análises de metais em uma profundidade maior do solo (60 cm). Na Figura 4.29 são apresentados os teores de ferro e manganês, enquanto que na Figura 4.30 são apresentados os teores de cromo, cobre, níquel e chumbo.



**Figura 4.28** Teores de ferro e manganês em amostras de solo coletadas em uma profundidade de 30 a 60 cm.

Todos os pontos com maiores concentrações de Fe e Mn (12P, 16P, 26P e 32P) fazem parte dos pontos azuis (ver Figura 4.24), com exceção dos pontos 9P e 36P formados pelos pontos vermelhos. E, conseqüentemente, os pontos com concentração mais baixa, fazem parte dos pontos rosa. Portanto, os pontos rosa são menos contaminados por Fe e Mn a 60 cm de profundidade, sendo que todos os pontos rosa estão com teores abaixo de 8 mg/g e praticamente não há manganês para estes pontos quando comparado aos teores de Fe.

Todos os valores de Zn ficaram abaixo de 0,2 mg/g, com exceção do ponto 9P (dissimilar), onde as concentrações de Fe e Mn também foram elevadas.



**Figura 4.29** Teores de cromo, cobre e níquel em amostras de solo coletadas em uma profundidade de 30 a 60 cm

Em alguns pontos da profundidade (9P, 12P, 26P e 32P), tanto o cromo quanto o cobre e o níquel, com exceção do ponto 9P para o cromo, apresentaram teores acima dos valores de referência da CETESB Tabela 4.3 (0,04 mg/g e 0,035 mg/g e 0,013 mg/g respectivamente). No entanto, para intervenção em áreas industriais é necessário que esses metais apresentem valores a partir de 0,4mgCr/g, 0,6mgCu/g e 0,13mgNi/g).

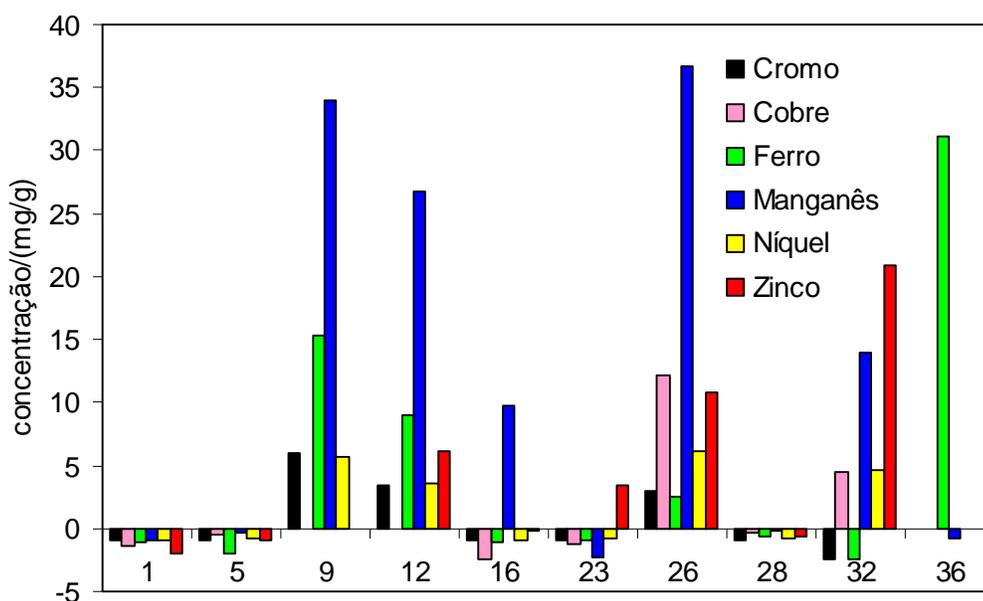
O chumbo apresentou valores acima dos valores de referência (0,017 mg/g) em todos os pontos em que foi analisado. Ultrapassando também o valor de prevenção (0,072 mg/g) nos pontos 12P, 23P, 26P e 32P.

Mesmo que o solo da COSIM esteja apresentando baixas concentrações dos metais quando comparado aos valores de referência da CETESB, esses teores de referência levam em consideração apenas o que pode ser prejudicial aos seres humanos, além disso, intoxicação e estresse crônico podem ser observados em plantas, quando expostas por prolongados períodos de tempo, mesmo que por níveis baixos de poluição (FELLENBERG, 1980; KLUMPP, 2001; LIMA, J. S., 2001). Outro aspecto importante são os valores de intervenção, que ficam muito distantes dos valores de referência. Portanto, neste trabalho, consideraremos teores acima dos valores de referência como sendo prejudiciais, principalmente para as espécies de plantas presentes no local.

Uma função de comparação (F) entre os teores de metais nas duas profundidades foi utilizada para análise dos dados. Os valores de F maiores que zero significam que há maior contaminação na parte mais profunda ( $c(\text{prof}) > c(\text{sup})$ ) assim como quantas vezes a concentração ( $c(\text{prof})$ ) é maior que aquela na superfície ( $c(\text{sup})$ ), enquanto que o valor zero representa a distribuição homogênea e valores de F menores que zero significa que tem maior concentração na superfície. O valor mínimo possível de F é igual a -1.

$$F = \frac{c(\text{prof}) - c(\text{sup})}{c(\text{sup})}$$

Esta função entre o teor de metal na região de maior profundidade e da superfície permitiu observar diferença entre as duas profundidades, isto é, a função apresenta valores abaixo de zero.



**Figura 4.30** Função F entre o teor de metal na profundidade a 60 cm e na superfície 30-60 cm.

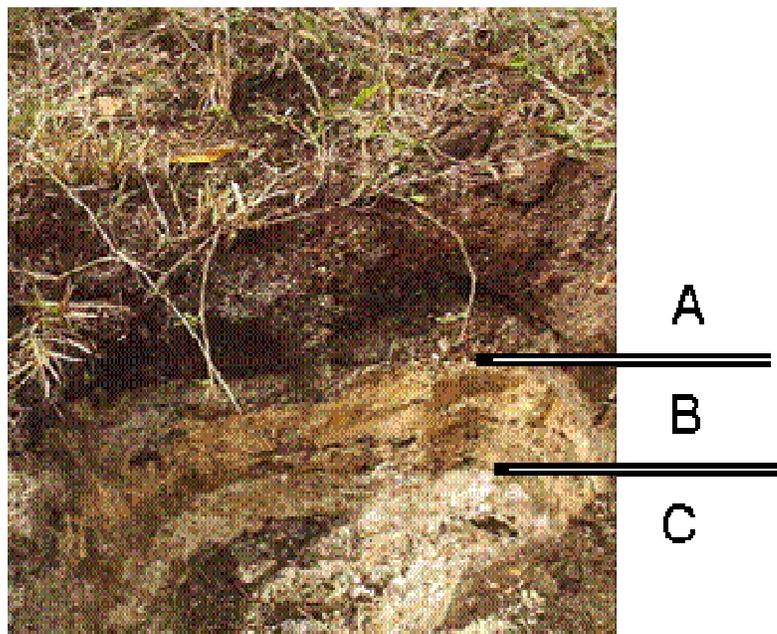
Nos pontos mais contaminados são observados maiores diferenças entre as profundidades, o que é razoável, considerando-se o espalhamento aleatório desses materiais. O manganês apresenta a maior diferença, sendo maior na profundidade do que na superfície.

## 5 FERTILIDADE DE DIFERENTES SOLOS

### 5.1 MÉTODO

Os solos para as análises de fertilidade foram coletados próximos aos pontos de coletas das plantas em diferentes profundidades: 18 cm (18 cm de altura), 30 cm (11 cm de altura) e 45 cm (14 cm de altura), de acordo com a divisão natural que o solo apresentou, ou seja, três camadas bem distintas. Sendo a camada A (0-18 cm), camada B (18-30 cm) e a camada C (30-45 cm). Já a moinha de carvão e o solo da Serra do Itapeti foram coletados apenas na camada A.

Podem ser observadas as camadas A, B e C na Figura 5.1.



**Figura 5.1** Três camadas de solo (A, B e C) observadas no ponto de coleta na antiga COSIM.

Foram utilizados os protocolos de análise descritos em Rajj *et al.* (2001). Entretanto, será descrito sucintamente os métodos utilizados.

Para obter a terra fina seca ao ar (TFSA), os solos foram secos ao ar na temperatura ambiente e peneiradas com uma peneira de malha 10 ABNT.

As determinações dos parâmetros de fertilidade estão descritas abaixo:

- **Massa úmida** - foram pesadas cápsulas de alumínio secas e com aproximadamente 100g de solo (amostra úmida) que foram secos em estufa a 60°C e 105°C por 20h.
- **Matéria Orgânica** - oxidação com dicromato em meio ácido e titulação do oxidante que não reagiu é titulado com ferro (II), usando difenilamina como indicador.
- **pH em CaCl<sub>2</sub>** – determinação do pH no sobrenadante após agitação em solução de CaCl<sub>2</sub> 0,05 mol/L.
- **Acidez total** – titulação com NaOH (até viragem com fenolftaleína) do sobrenadante após agitação do solo em solução de acetato de cálcio 1,0 mol/L em pH 7,0.
- **Acidez trocável** – titulação do sobrenadante com NaOH usando extrato de cloreto de potássio 1 mol/L.
- **Cálcio e magnésio** – determinação por espectrofotometria de absorção atômica (Perkin Elmer 3110) com chama de acetileno/air,. Extração do metal ligado aos aluminossilicatos com cloreto de amônio. Para o cálcio, foi utilizado lantânio (III) para eliminação da interferência de fosfato.
- **Sódio e potássio** - determinação por fotometria em chama (Micronal). A determinação de sódio foi feita na presença de excesso de potássio e vice-versa para inibir o efeito de ionização na chama, usando o extrato de cloreto de amônio 1 mol/L.
- **Boro** - determinação espectrofotométrica com azometrina-H em 420 nm após extração em água quente em forno de microondas.
- **Metais biodisponíveis (cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio, cromo)** – Extração com DTPA-trietanolamina e cálcio em pH 7,3 e posterior determinação por espectrofotometria de absorção atômica no modo chama air/acetileno.

- **Sulfato** – Determinado com extrato de cloreto de potássio 1 mol/L por turbidimetria.
- **Fosfato** - método espectrofotométrico com solução extratora de Melich ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,0125 mol/L e HCl 0,05 mol/L) e reagente de Motomizu, que contém: verde de malaquita, molibdato de amônio, etanol e ácido sulfúrico concentrado.
- **pH** - foram pesados em duplicata, 5g de amostra ainda úmida e acrescentado 25 mL de solução 0,01 mol/L de  $\text{CaCl}_2$ , essa mistura foi agitada em agitador magnético, por 10 minutos, ficando posteriormente por 30 minutos em repouso. Após este período, foi medido o pH com o auxílio de um eletrodo de vidro combinado.
- **Nitrogênio amoniacal** - Um porção de amostra úmida foi retirada para fazer a extração em soluções de KCl e MgO. Para a determinação, realizou-se uma destilação tendo como titulante o ácido clorídrico e coletado o condensado na presença de ácido bórico.

## 5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram estudados os solos: do Parque Nagib Najjar em três profundidades (coletado próximo ao ponto SO08), da Serra do Itapeti e da moinha de carvão também coletada dentro do Parque Nagib Najjar (próximo ao ponto SO09).

O solo da antiga COSIM apresenta uma composição muito variada especialmente, causada pela forma irregular de disposição dos resíduos sobre o solo com o encerramento das atividades da companhia siderúrgica, assim como pela história do manejo desse terreno após esse encerramento (transportes de enormes volumes de terra e resíduos dessa região). Desta maneira, foram realizados os perfis do solo próximo aos pontos de coleta. As profundidades de coletas foram definidas pelos horizontes observados, bastante distintos daqueles observados em solos agrícolas.

Os parâmetros analisados no solo foram aqueles indicados para avaliação da fertilidade do solo (RAIJ, 2001): Acidez, teor de boro, matéria orgânica, nitrogênio Kjeldahl, pH em  $\text{CaCl}_2$  e umidade. Os teores totais de metais também foram determinados, obtendo-se o teor

de metal no solo com exceção daquele incorporado na matriz inerte (silicatos, etc.). Por outro lado, os teores de metais biodisponíveis foram determinados após extração com DTPA-TEA.

### 5.2.1 Parâmetros de fertilidade

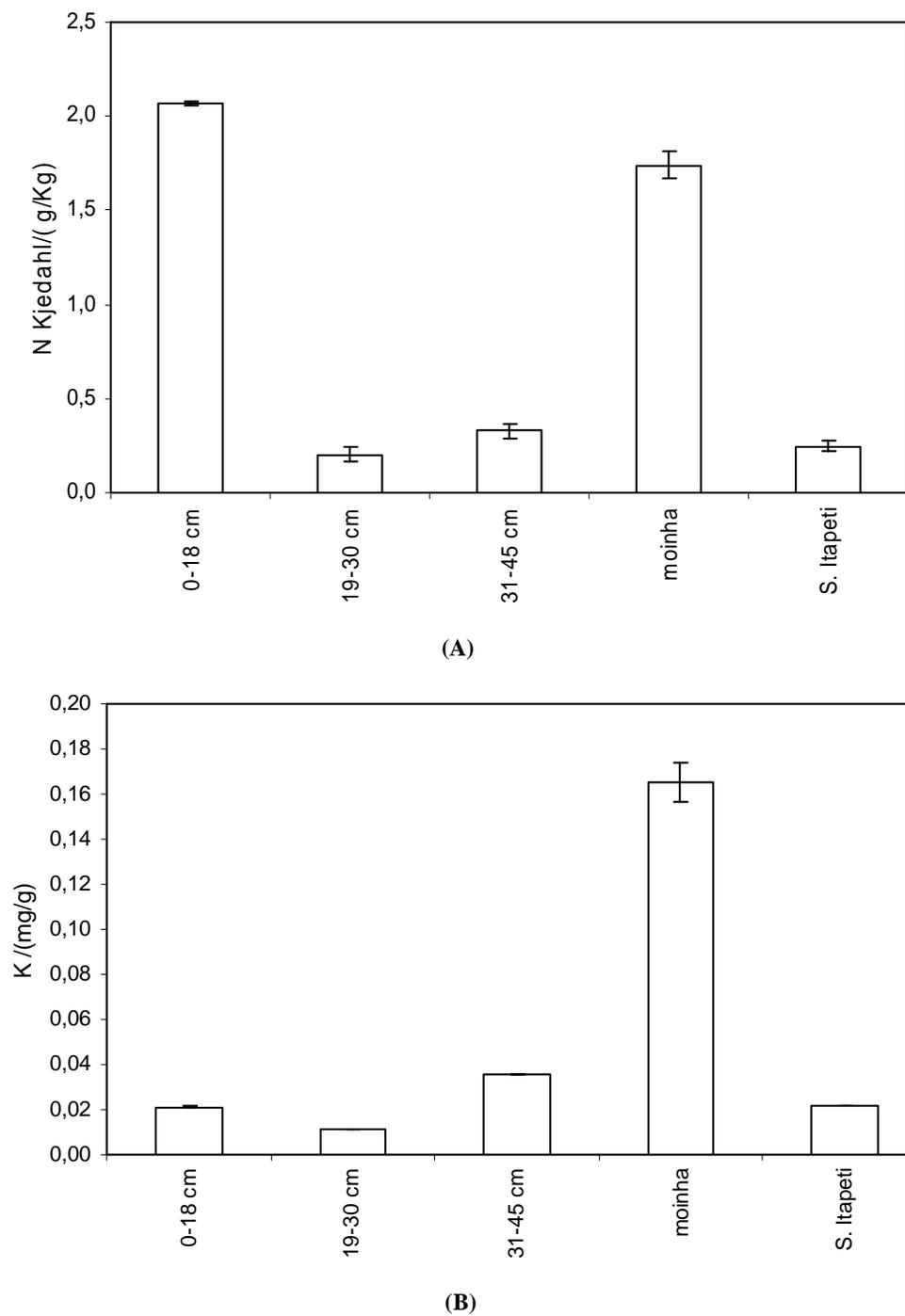
Os outros parâmetros de fertilidade são apresentados na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1** Parâmetros de Fertilidade das camadas de solos da antiga COSIM, da moinha e da Serra do Itapeti.

Parâmetros		Camada A	Camada B	Camada C	Moinha	S. Itapeti
		0-18 cm	19-30 cm	31-45 cm	0-18 cm	0-18 cm
<b>Acidez trocável</b>	mmol/Kg	0,348	0,696	0,348	0,696	38,028
<b>Boro</b>	mg/Kg	0,354	0,253	0,254	0,265	* LOD <sup>2</sup> 0,2
<b>% C org</b>		0,499	0,111	0,248	0,833	0,055
<b>N Kjeldahl</b>	gN/Kg	2,073	0,203	0,327	1,738	0,246
<b>% MOT base seca</b>		10,743	2,594	0,986	20,178	6,626
<b>Na</b>	mg/g	0,011	0,007	0,014	0,014	0,011
<b>K</b>	mg/g	0,021	0,011	0,036	0,165	0,022
<b>Nitrato</b>	mgN/Kg	12,42	LOD 0,5	LOD 0,2	14,65	2,70
<b>Nitrito</b>	mgN/Kg	*LOD 0,3	*LOD 0,3	*LOD 0,3	*LOD 0,3	*LOD 0,3
<b>pH em CaCl<sub>2</sub></b>		6,580	7,400	7,395	7,390	4,135
<b>Sulfato</b>	mgSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /g	*LOD 0,003	0,011	----	*LOD 0,003	0,050
<b>% umidade 60°C</b>		22,603	3,590	0,329	17,771	18,847
<b>% umidade 105°C</b>		21,654	4,191	----	17,601	19,228

(\* limit of detection (limite de detecção)).

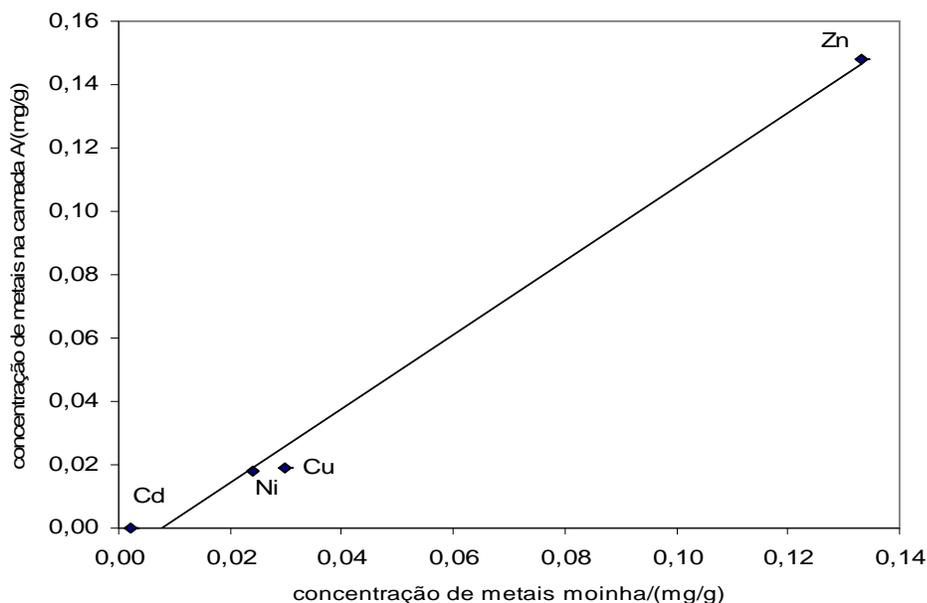
Contrário à hipótese inicial, a fertilidade do solo sobre a moinha não é baixa, se comparado às outras amostras. Na Figura 5.2 são apresentados os valores para nitrogênio e potássio, que corroboram essa afirmação. Os valores, por exemplo, de Nitrogênio Kjeldahl é menor apenas para a camada A, enquanto que o potássio é cerca de cinco vezes maior que as outras amostras.



**Figura 5.2** Teor de nitrogênio Kjeldahl (A) e de Potássio (B) para amostras de solo das camadas A, B e C, da moinha e da Serra do Itapeti.

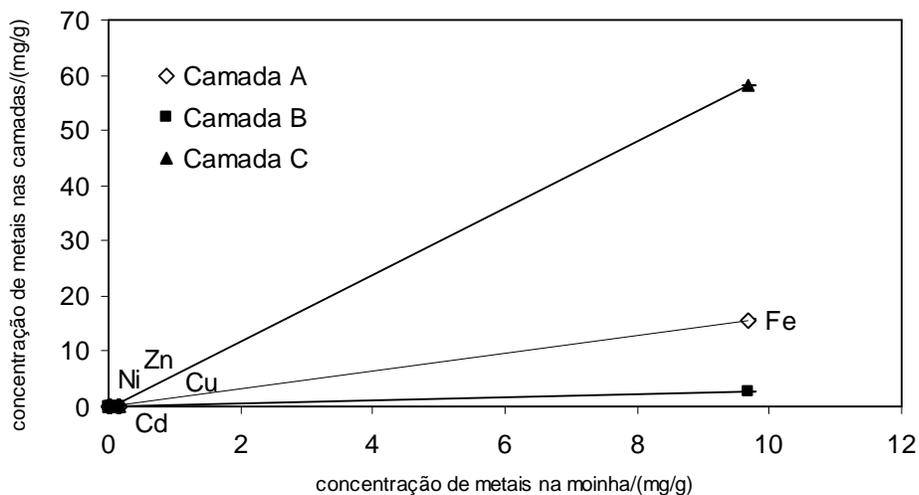
### 5.2.2 Teores de metais totais e biodisponíveis

Foram comparados os teores totais de metais entre a camada A, superficial, do solo e moinha. Observou-se correlações significativas entre os teores (Figura 5.3) com um coeficiente de correlação igual a 0,9934 para os cátions metálicos Cd, Ni, Cu e Zn, o que sugere que a camada superficial do solo tenha sido formada pela mistura do solo convencional com a da moinha, o que explica a formação dos dois padrões de resíduos citados anteriormente. Assim, as camadas de características físicas distintas da moinha, estão sendo analisadas atualmente por análise térmica e difração de raio-X, buscando estabelecer de forma mais adequada a relação com a moinha de carvão.



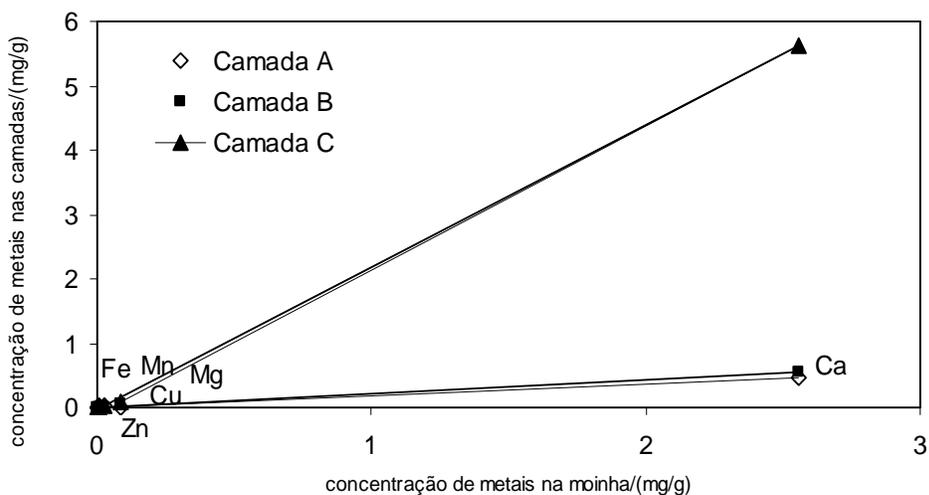
**Figura 5.3** Correlação entre a concentração de metais total na moinha e na Camada A para Cd, Ni, Cu, Zn, Mn e Fe (A) e (B) Cd, Ni, Cu e Zn.

Um comportamento similar foi observado para as outras camadas (Figura 5.4), mas em diferentes proporções, apresentando coeficientes de correlação igual a 0,9998 (camada A), 0,9997 (camada B) e 0,9997 (camada C). Baseado nos resultados dessas correlações sugere-se que a gênese dessas camadas esteja relacionada com a moinha, podendo ter sido produzida pela oxidação da mesma misturada à matriz do solo.



**Figura 5.4** Comparação das concentrações de metais (total) de cada camada em relação àquelas na moinha.

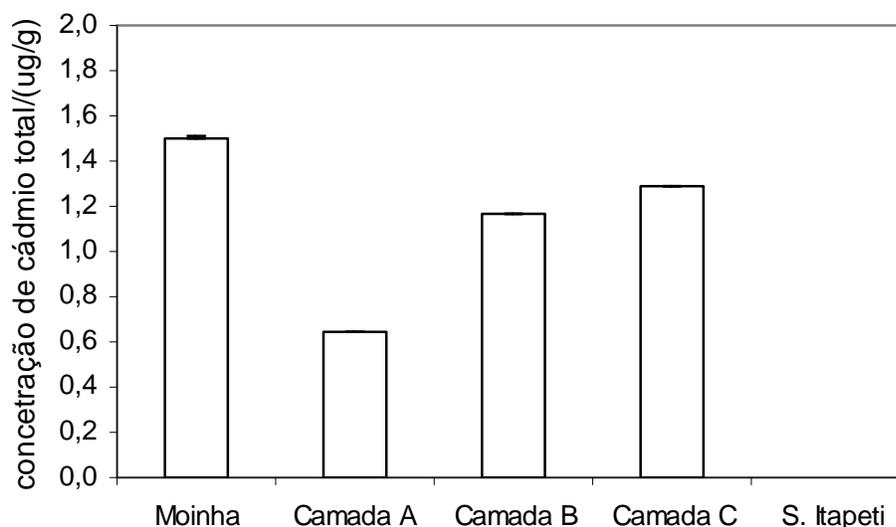
Os metais biodisponíveis também tiveram fortes correlações entre as diferentes camadas e a moinha, sendo que os coeficientes de correlação para as camadas A, B e C, foram de 0,9929, 0,9947, 0,9998, respectivamente.



**Figura 5.5** Comparação das concentrações de metais biodisponíveis de cada camada em relação àquelas na moinha.

Foram determinados os teores de metais utilizando o método de extração com DTPA, que é muito usado para a avaliação de metais biodisponíveis na agricultura.

Como exemplo, pode-se observar um teor de cádmio relativamente constante nas camadas de solo e na moinha, entre 0,6 e 0,15  $\mu\text{g Cd/g}$  como pode ser observado na Figura 5.6. Esses valores ultrapassam aquele de referência de qualidade proposto pela CETESB,  $<0,5 \mu\text{g Cd/g}$  (Tabela 4.1).

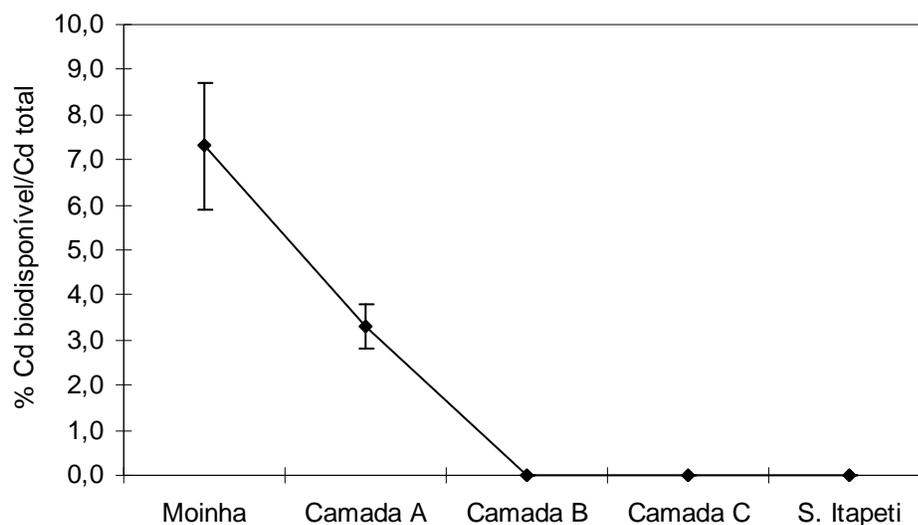


**Figura 5.6** Teor de cádmio nas camadas de solo, na moinha e no solo da Serra do Itapeti.

A disponibilidade desse metal foi apenas cerca de 7% para o metal na moinha de carvão e 3% para a fração mais superficial do solo (Figura 5.7).

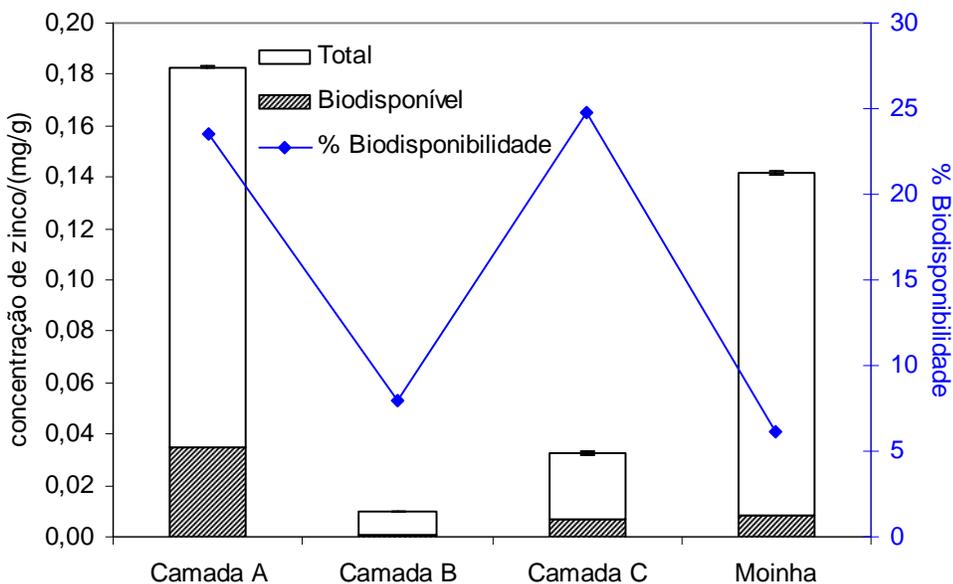
Os valores observados são baixos, considerando a baixa acidez desse cátion metálico ( $\text{p}K_1$  cerca de 9,9), o que impede sua hidrólise e favorece sua biodisponibilidade através da complexação com DTPA. Uma vez que a disponibilização ocorre apenas nas regiões superficiais, onde há maior exposição às intempéries, supõe-se que o metal possa estar na forma metálica sendo gradualmente oxidado.

Essa suposição, se confirmada, exigirá um estudo mais profundo da biorremediação dessa área, pois a maior parte do metal não estaria disponível às plantas fitorremediadoras. Os novos estudos avaliarão a ação das plantas na alteração do microcosmo ao redor da raiz e sua influência na oxidação e disponibilização do metal, como é observado para plantas com deficiência de ferro, cujas raízes acidificam o meio visando aumentar a solubilização do ferro.



**Figura 5.7** Relação entre o teor biodisponível de cádmio e o teor total desse metal nas amostras de solo.

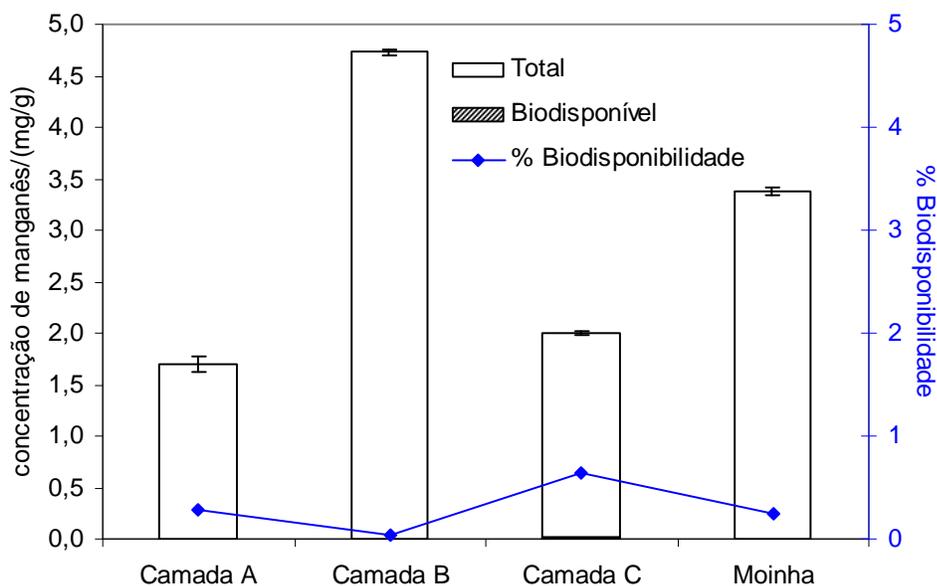
Os teores de zinco (Figura 5.8) na camada A do solo da antiga COSIM e na moinha apresentaram valores elevados (0,14 e 0,13 mg/g, respectivamente) comparados com as camadas B e C. Entretanto, no solo da camada A houve maior teor de metal biodisponível. Porém, a razão entre teor de metal biodisponível e teor total do metal, ou seja, sua %biodisponibilidade, foi superior a 20% para as camadas A e C, o que não ocorreu para a camada B e a moinha de carvão (7,95% e 6%).



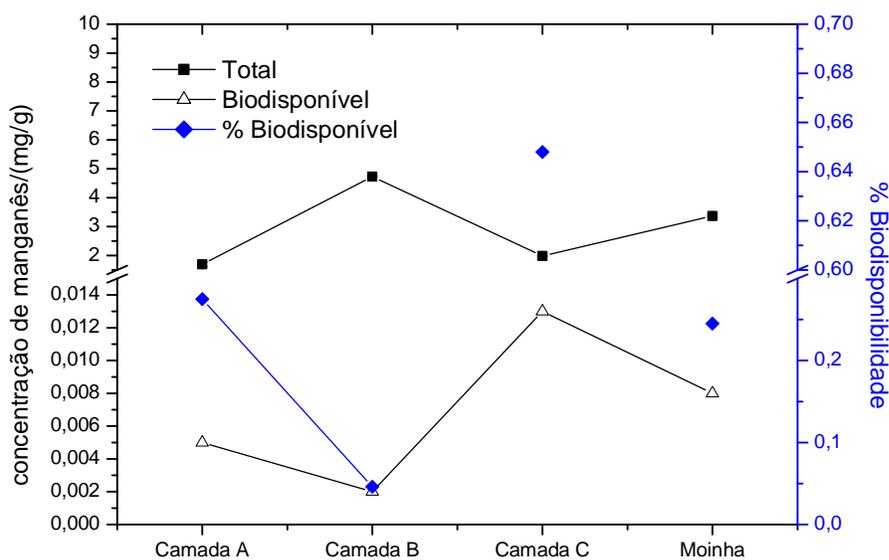
**Figura 5.8** Teor total, biodisponível e % de biodisponibilidade de zinco.

O teor total de zinco na camada A e na moinha foram maiores que o valor de referência de qualidade (CETESB, 2005), ou seja, maior que 0,06 mg Zn/g, porém menor que o valor indicado para intervenção em áreas agrícolas (0,45 mg Zn/g). Mas os valores biodisponíveis, foram menores que o valor de referência e como não houve a possibilidade de verificar esses teores na Figura 5.9 (A), a Figura 5.9 (B) foi utilizada para uma melhor visualização desses valores. Entretanto, este resultado não elimina a possibilidade que algum evento possa ocorrer no meio ou aumentar a biodisponibilidade desse metal, como por exemplo, o aumento de temperatura, umidade do solo, teor de matéria orgânica, presença de microorganismos, etc.

A Figura 5.9 mostra os teores total e biodisponível de manganês e a porcentagem de biodisponibilidade.



(A)



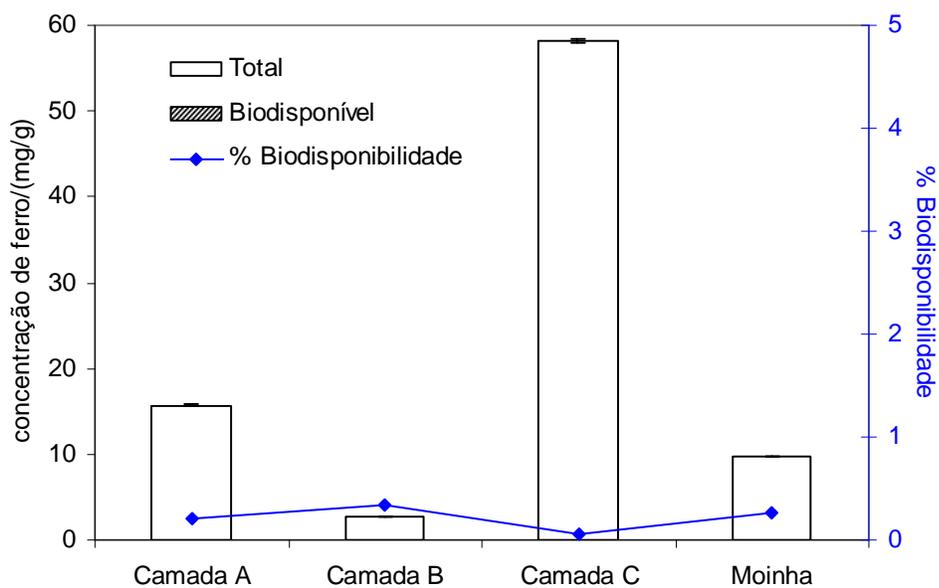
(B)

**Figura 5.9** Distribuição de manganês total e biodisponível nas camadas de solo e na moinha.

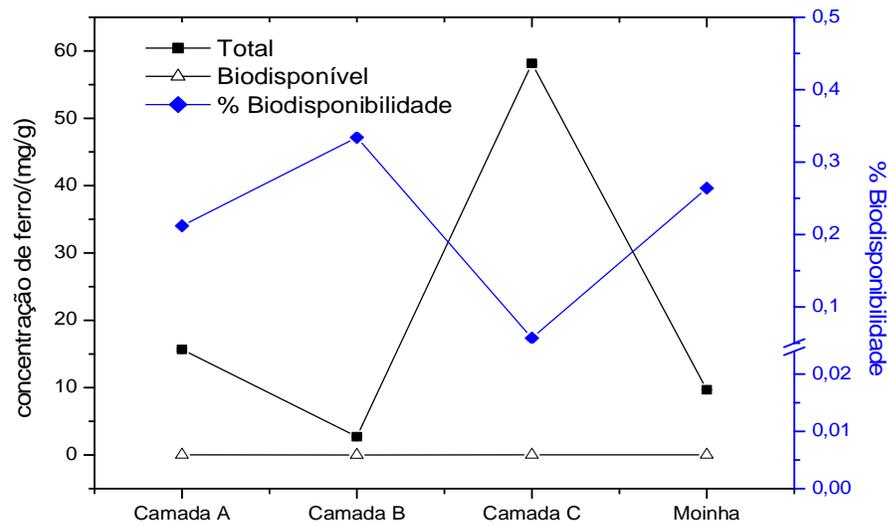
O teor total de manganês em todas as camadas e na moinha foi muito elevado (acima de 2 mg/g) e maiores do que os valores biodisponíveis (abaixo de 0,014 mg/g), contudo, a porcentagem de biodisponibilidade na camada C foi de aproximadamente 0,65 %, ou seja bastante elevado se comparado as demais camadas e a moinha.

Para o ferro a Figura 5.10 (B) também foi utilizada para melhor visualização das concentrações biodisponíveis.

O ferro apresentou valores biodisponíveis muito baixos. O teor total deste cátion metálico foi bastante elevado apenas na camada mais profunda do solo (camada C) onde foi encontrado 58 mg/g. No entanto, as camadas A e B e o solo da moinha tiveram grande porcentagem de biodisponibilidade (acima de 0,2%) quando comparadas a camada C, comportamento este oposto ao do manganês.



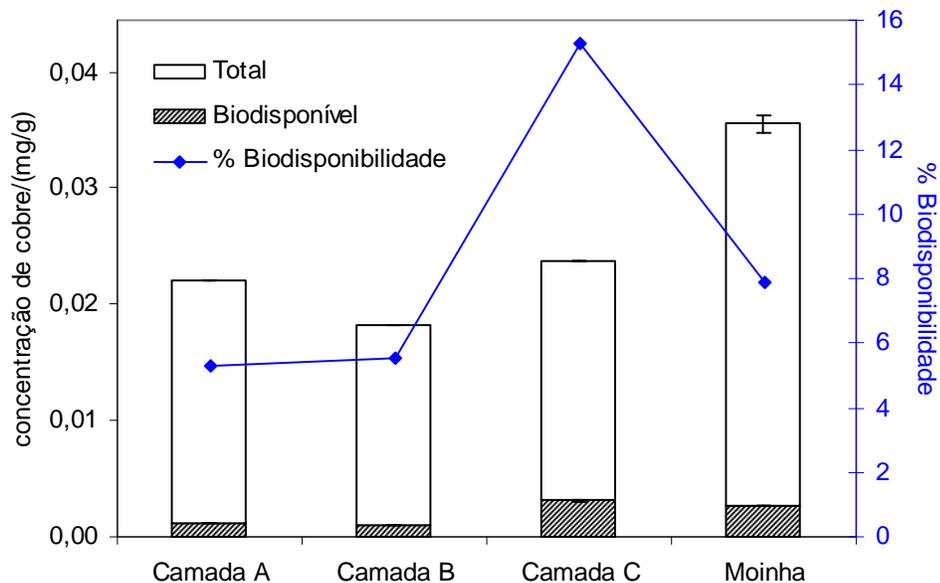
(A)



(B)

**Figura 5.10** Porcentagem de biodisponibilidade, concentrações total e biodisponível de ferro.

O teor total de cobre foi muito baixo com relação aos valores de qualidade da CETESB (inferior a 0,035 mg/g) (Figura 5.11), no entanto, os teores biodisponíveis foram mais significativos quando comparados aos teores de ferro (0,009 mg/g a 0,033 mg/g), sendo que a biodisponibilidade de cobre em todas as amostras ficou abaixo de 20%.



**Figura 5.11** Distribuição de cobre total e biodisponível nas camadas de solo e na moinha.

## 6 AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIZAÇÃO DE METAIS POR EXTRAÇÃO SEQUENCIAL (BCR)

### 6.1 MÉTODO

A seleção dos pontos de coleta foi associada àqueles com elevado teor de metais para as camadas mais profundas, e pontos de maiores dissimilaridades foram selecionados para as camadas superficiais.

Para a avaliação da biodisponibilidade em diferentes frações do solo, foi utilizado o protocolo BCR, pois dentre os vários protocolos para extração sequencial (GLEYZES *et al.*, 2002; KARTAL *et al.*, 2006; TESSIER *et al.*, 1979;), o protocolo BCR (*European Commission Standard Measurement and Test Programme*; (QUEVAUVILLER *et al.*, 1997) é preferível por ser considerado mais reprodutível (GLEYZES *et al.*, 2002; RAURET *et al.*, 1999).

Entretanto, o protocolo BCR apresenta alguns inconvenientes tais como: uso de volume elevado de extratores, manipulação excessiva da amostra com etapas de centrifugação, lavagem e extração utilizando diferentes recipientes. Para minimizar tais etapas, utilizou-se um funil de Gooch com um anteparo no fundo para evitar a perda de solução durante a etapa de extração. Com esse sistema, o solo ficou constantemente no funil e foi exposto a diferentes extratores e soluções de lavagem, diminuindo, portanto a manipulação da amostra e conseqüentemente seu erro experimental.

Para extração de metais em quatro frações diferentes, foram utilizadas as seguintes soluções extratoras:

- F1 – Ácido acético 0,11 mol/L
- F2 – hidroxilamina 0,5 mol/L em ác. nítrico 0,01mol/L
- F3 – Peróxido de hidrogênio concentrado
- F4 – Obtida por diferença entre os teores de metais das frações F1 a F3 e o teor total de metal.

- **Solução de Ácido acético 0,11 mol/L** - diluiu-se 3,05 mL de ácido acético concentrado 18 mol/L (J.T. Baker) para um volume final de 500mL com água deionizada, a solução fora armazenada em frasco âmbar.
- **Solução de hidroxilamina 0,5mol/L pH 2,0** - pesou-se 34,75 g de HONH<sub>3</sub>Cl (Carlo Erba) em béquer de 1L, colocou-se aproximadamente 700mL de água deionizada, agitando em agitador magnético até sua total dissolução, após isso, avolumou-se em balão de 1L, a solução fora armazenada em frasco devidamente identificado.
- **Solução de peróxido de hidrogênio 30% (m/v) pH 2,0** - utilizou-se o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Dinâmica 30%) sem diluições, e o pH foi acertado para 2,0 com ácido sulfúrico diluído.
- **Solução Acetato de Amônio 1,0 mol/L pH 2,0**. Pesou-se 77,08g de CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> (J.T. Baker), em béquer de 1L, com aproximadamente 700ml de água deionizada, agitou-se em agitador magnético até sua total dissolução, após isso avolumou-se em balão de 1L, a solução fora armazenada em frasco devidamente identificado.
- **Solução de NaCl 0,1mol/L** - pesou-se 0,5844g de NaCl (Synth) em béquer de 100ml, com aproximadamente 80ml de água deionizada, após sua total dissolução, a solução foi avolumada em balão de 100ml e armazenada em frasco devidamente identificado.

## 6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ainda que os resíduos possam ser similares, o ambiente pode determinar taxas diferentes de biodisponibilidade. Assim, foram avaliados os teores de metais em diferentes fases do solo, por meio do método de extração sequencial.

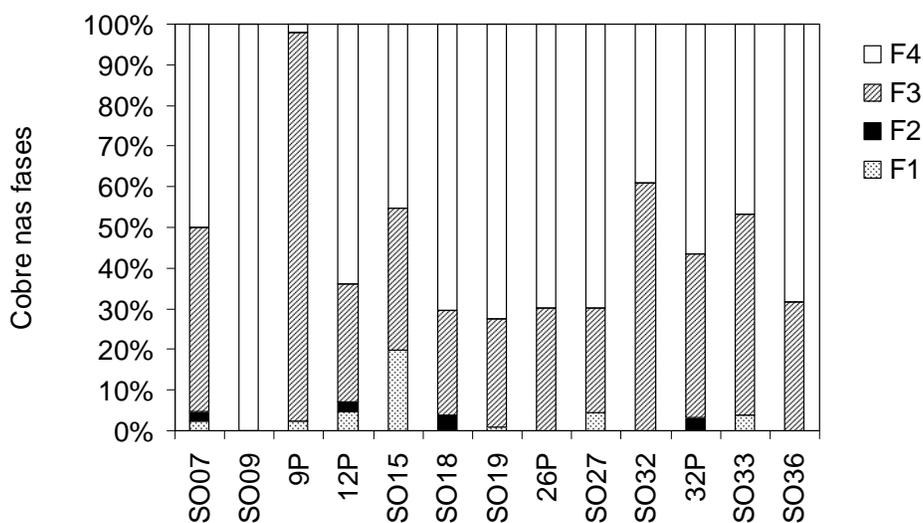
A fase 1 envolve metais presentes na solução do solo, adsorvidos aos filossilicatos ou na forma de carbonatos. Assim, a diminuição do pH do meio com ácido acético favorece extração de metais já presentes na solução do solo e fornece prótons para serem trocados por metais presentes na superfície das argilas (aluminossilicatos) e ligados por processos de troca-iônica.

Na fase 2, o meio redutor proporcionado pela hidroxilamina permite a dissolução de óxidos de ferro (III), por redução do ferro (III) a ferro (II) assim como a dissolução de óxido de manganês (IV) pela redução a manganês(II), sendo ambos cátions Fe(II) e Mn(II) mais solúveis que seus respectivos cátions com número de oxidação mais elevado.

Na fase 3, o meio oxidante (devido ao peróxido de hidrogênio) auxilia na dissolução de metais ligados a compostos orgânicos (sendo que são oxidados até CO<sub>2</sub>) e sulfetos (por serem oxidados a sulfatos), assim como àqueles metais no estado de oxidação igual a zero (oxidados aos seus cátions). Usualmente esta última classe não é incluída, entretanto em regiões como a área de estudo, onde o teor de compostos ferrosos é elevado, faz-se necessário considerá-la.

Finalmente, na fase 4 os metais ligados a compostos mais recalcitrantes ou resistentes à ataques ácidos ou oxidantes à temperatura ambiente são dissolvidos por meios mais agressivos (tal como na presença de ácido nítrico concentrado) em temperaturas elevadas.

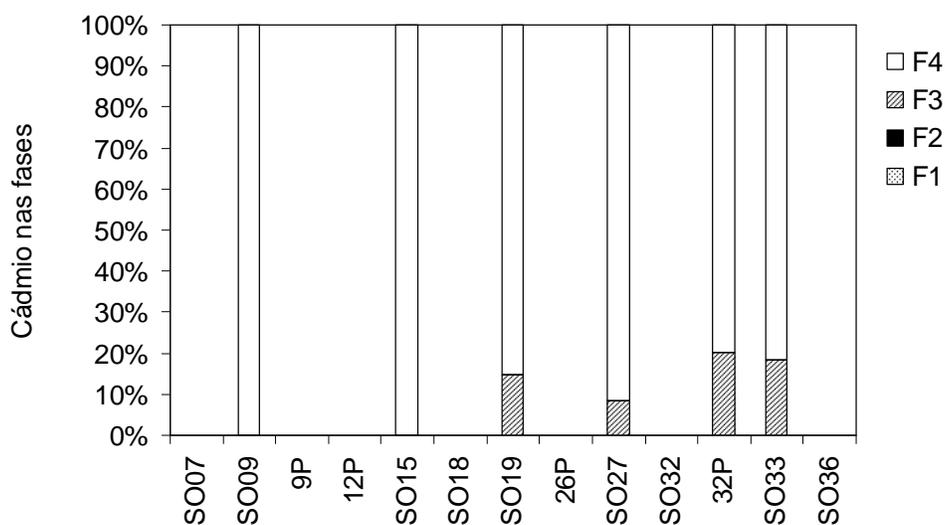
Na Figura 6.1 são observadas as porcentagens de cobre nas quatro frações analisadas do solo. O teor de cobre na forma trocável (F1) foi menor que 10% em todos os pontos coletados (com exceção do ponto 15), ou seja, existe baixa concentração de cobre na forma de íons livres, ou associados a carbonatos, uma vez que foi extraído com auxílio da solução extratora de ácido acético 0,11 mol/L (SUTHERLAND, 2002). O teor de metal ligado a óxidos de Fe(III) e óxidos de Mn(IV) (fração F2), também apresentou valores muito baixos, indicando que não está em uma forma insolúvel de óxido ou disperso em óxido de ferro, pois a solubilização de ferro (III) e manganês (VI) não levou a um aumento na concentração do cobre. Todavia, este metal mostra-se com grandes porcentagens entre 25% a 96%, (exceto o ponto 9) de cobre associado a sulfetos e a matéria orgânica, ou mesmo na forma metálica, que também seria oxidado pelo peróxido de hidrogênio concentrado (a 85°C) da fração F3. O alto teor na fração residual pode estar associado à presença de minerais contendo cobre ou cobre metálico disperso em fases mais resistentes e que só são solubilizadas em meio fortemente ácido.



**Figura 6.1** Porcentagem de cobre em relação às frações do solo

Como maior percentual de cobre encontra-se nas frações de menor mobilidade do solo, (F3 e F4), observa-se que o cobre nos pontos estudados não está biodisponível para ser absorvido por raízes e plantas.

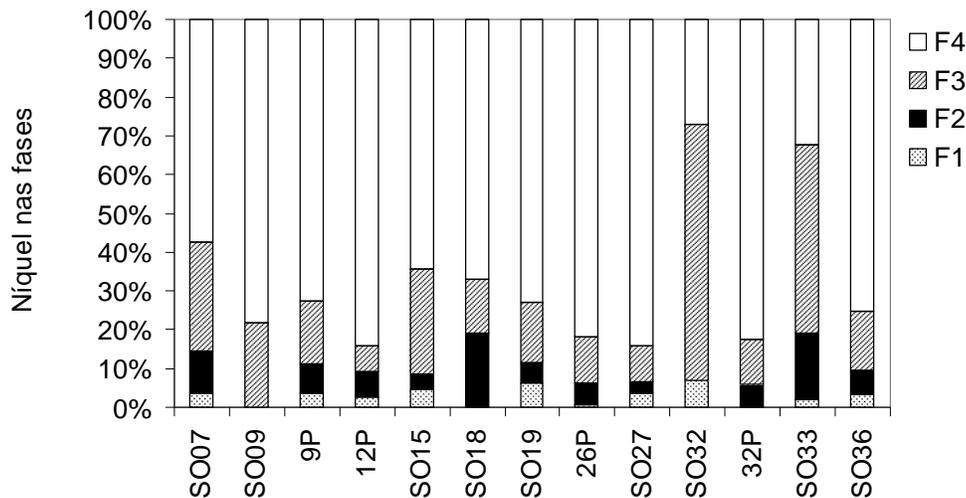
Na Figura 6.2, que trata sobre as porcentagens de cádmio nas frações do solo, verifica-se que vários pontos não apresentaram um teor de cádmio maior que o limite de detecção do método (pontos SO07, 9P, 12P, SO18, 26P, SO32 e SO36). Além disso, também não foi observado um teor significativo de cádmio nas primeiras frações, (F1e F2), contudo, existe pequena porcentagem do metal na fração F3 (matéria orgânica) que varia entre 8% no ponto SO27, a 20% no ponto 32P.



**Figura 6.2** Porcentagem de cádmio em relação às frações do solo.

Na fração F4 houve a maior quantidade de cádmio, ou seja, também em uma forma pouco disponível para as plantas, o que também ocorre para o níquel (Figura 6.3). Entretanto, para o níquel, foram observados teores elevados na fração F3 nos pontos SO32 e SO33 (acima de 40%), enquanto que nos outros pontos os teores foram menores.

Em alguns pontos, os teores de níquel nas frações F1 e F2 atingiram valores superiores a 10%, como nos pontos SO07, 9P, SO18, SO19, SO33 e SO36. Há um aumento na disponibilidade do níquel em maiores profundidades para o ponto 9 (9P > SO09), embora ocorra o contrário no ponto 32.

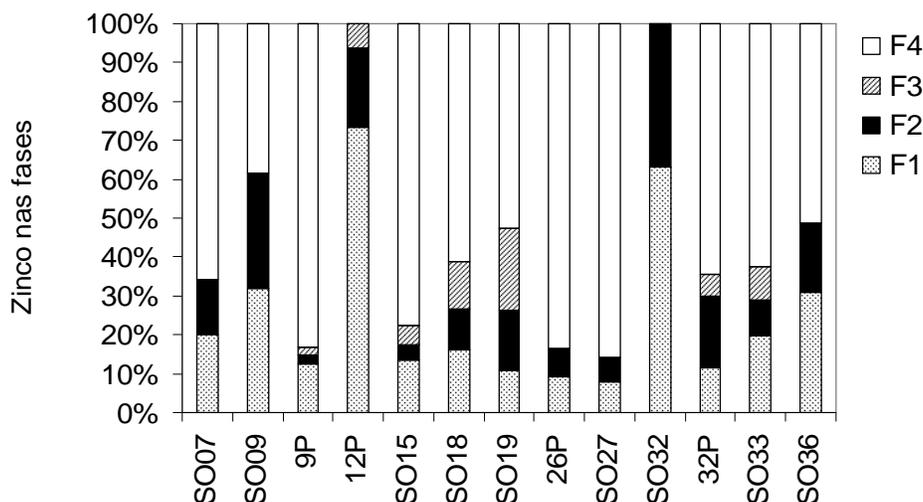


**Figura 6.3** Porcentagem de níquel em relação às frações do solo.

Como as maiores porcentagens de níquel estão nas frações F3 e F4, pode-se afirmar que o metal está pouco biodisponível nos pontos estudados. Todavia, o processo de contaminação pode estar em uma fase inicial, podendo vir a se tornar muito biodisponível, devido não só pelo contínuo processo de oxidação desses materiais, como também da liberação dos elementos à solução do solo, a qual poderá influenciar sua biodisponibilização.

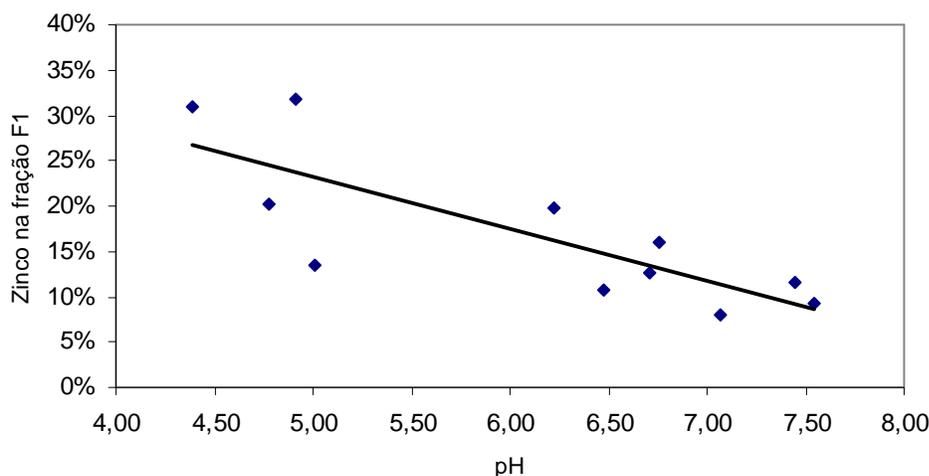
O zinco, diferentemente dos outros metais, de acordo com a Figura 6.4 que mostra a concentração de zinco nas frações do solo, apresenta grandes porcentagens em todas as frações, variando de 9% a 74% na fração F1, ou seja, existe grande teor de zinco na forma de íons livres, ( $Zn^{2+}_{(aq)}$ ), e na forma de carbonatos. Na fração F2, observa-se variação de porcentagens entre 2% a 37%, o que mostra parte do zinco presente, associado a óxidos de ferro e manganês. Nestas duas fases, os pontos 12P e SO32 apresentaram uma disponibilidade bastante elevada em relação aos demais pontos de coleta, sendo que na fração F1 foram disponibilizados entre 60% e 70%.

Na fração F3 sua porcentagem está em torno de 2% a 20%, quantidade esta que indica parte do metal ligado sulfeto e matéria orgânica. Contudo, quando se diz respeito à fração F4, que varia de 78% a 82%, nota-se que o metal está em maior concentração nesta fase do solo, associado a óxidos fortemente cristalinos ou mesmo na forma metálica.



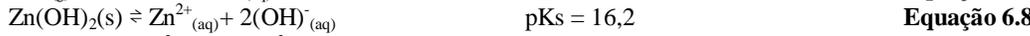
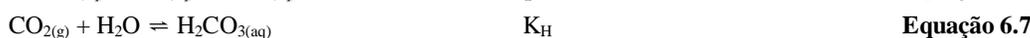
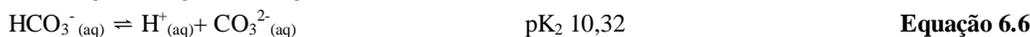
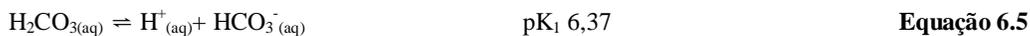
**Figura 6.4** Porcentagem de zinco em relação às frações do solo.

A fim de compreender a influência das variáveis do ambiente (pH, umidade e matéria orgânica) sobre a biodisponibilização dos metais, foi realizada a análise de correlação entre essas variáveis e a fração F1. Observou-se uma correlação negativa significativa (95% de significância) entre o teor de zinco na fração F1 e o pH do solo (Figura 6.5).

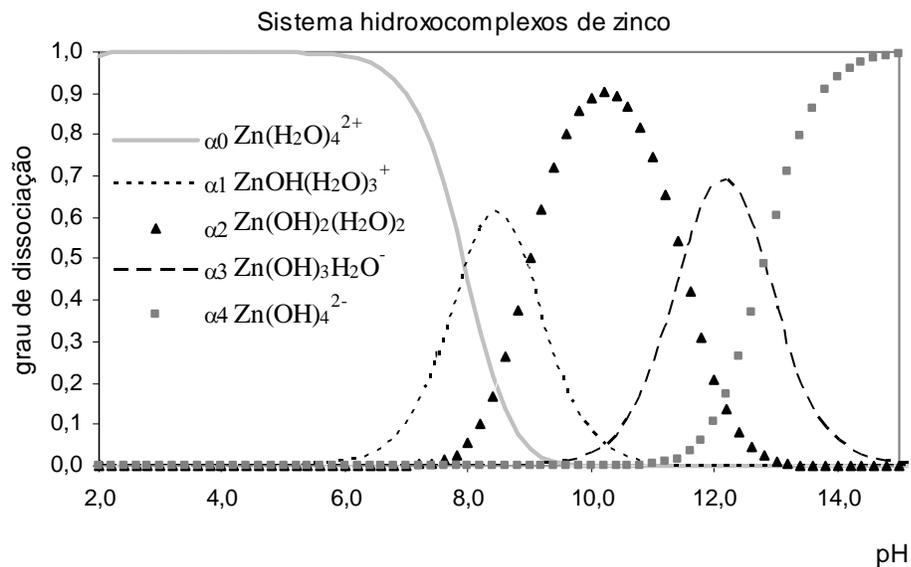


**Figura 6.5** Correlação do pH em relação ao zinco na fase F1.

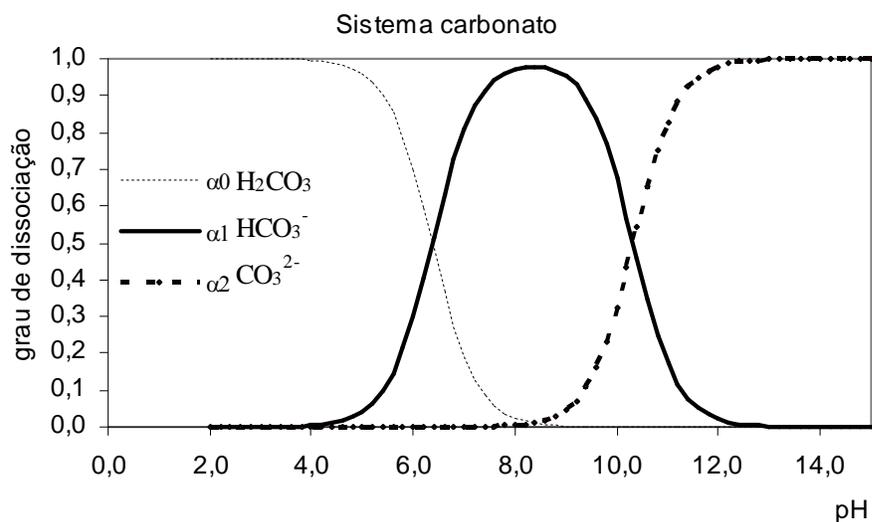
Esse resultado está associado tanto a formação do processo de troca-iônica, onde os prótons substituem o zinco na superfície carregada de argilossilicatos, quanto pelo aumento da concentração do hidróxido e aquocomplexo de zinco em solução e diminuição da quantidade de hidróxido ou carbonato. Os equilíbrios envolvidos são aqueles associados ao comportamento ácido base de Bronsted do zinco e do carbonato, assim como aquele de precipitação para os compostos com zinco.



Assim, os diagramas de distribuição de espécies são apresentados na Figura 6.6 (A) e a solubilidade dos compostos pouco solúveis de zinco associados a essa situação são apresentados na Figura 6.6 (B).



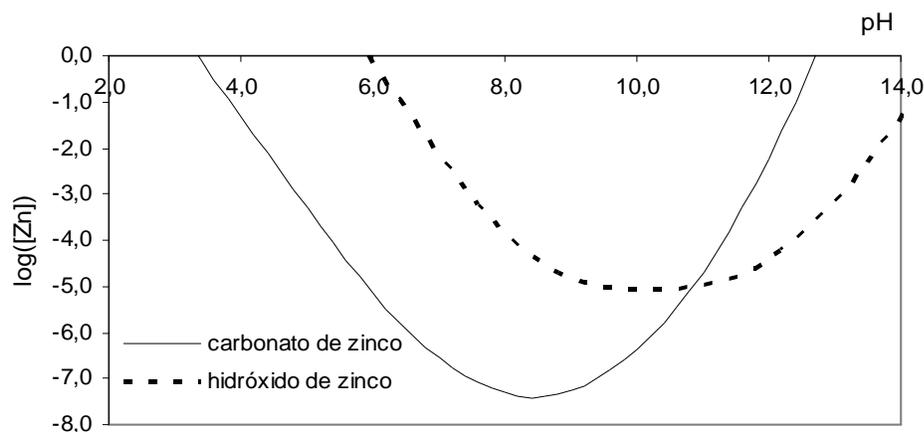
(A)



(B)

**Figura 6.6** Digrama de distribuição de espécies do zinco (A) e do carbonato (B) em solução aquosa.

Considerando-se também a formação dos precipitados, a solubilidade do zinco em solução é apresentada na Figura 6.7.

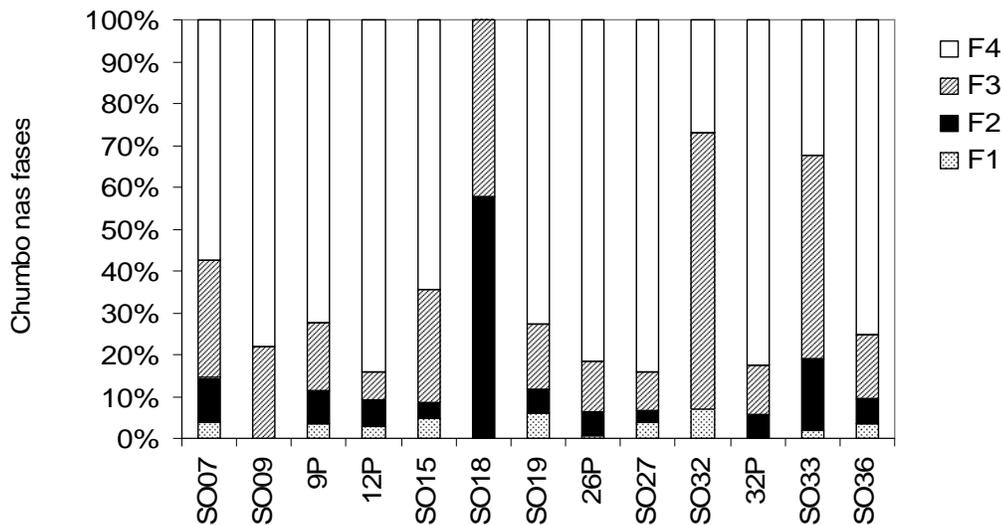


**Figura 6.7** Diagrama de solubilidade do carbonato de zinco e hidróxido de zinco em solução aquosa.

Assim, observa-se que com o diminuição do pH há um aumento na concentração de zinco na solução aquosa.

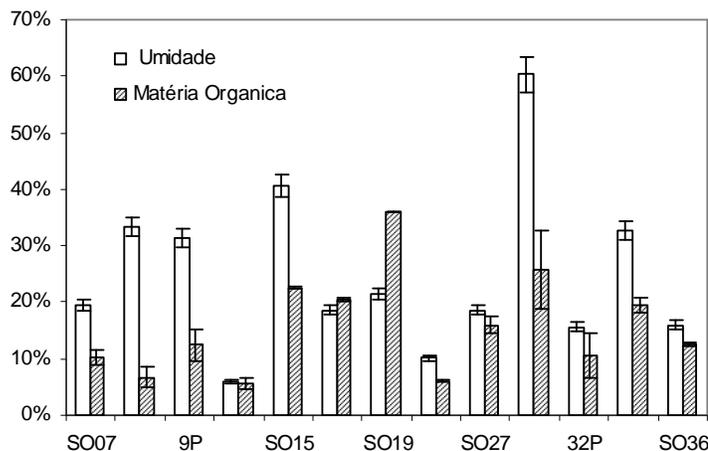
Entretanto, não foram observadas correlações significativas com os demais metais e o pH do meio.

Contrário aos demais cátions metálicos analisados, o chumbo apresentou uma biodisponibilidade maior, no entanto, novamente as frações F3 e F4 estavam mais biodisponíveis, com exceção do ponto 18 (mais próximo de onde funcionou a antiga usina), onde a F2 esteve bastante biodisponível.



**Figura 6.8** Porcentagem de chumbo nas quatro frações do solo.

Também foram avaliados os teores de umidade e matéria orgânica em alguns pontos de coleta (Figura 6.9).



**Figura 6.9** Porcentagem de umidade e matéria orgânica.

As amostras também apresentaram uma correlação linear significativa entre a matéria orgânica e a umidade (95% com coeficiente de correlação igual a 0,48 ( $n = 42$ )), ou seja, com o aumento da matéria orgânica no solo, há uma maior capacidade de retenção da umidade, conforme descrito por Brady (1989). Além disso, nos pontos: SO07, SO09, SO15, 32P, SO32, SO33 uma porcentagem de umidade muito maior que nas demais amostras é observada, para os pontos 32P, SO32 e SO33 este resultado pode estar associado a localização dos pontos, ou seja, mais próximos do rio Tietê ( Figura 4.1).

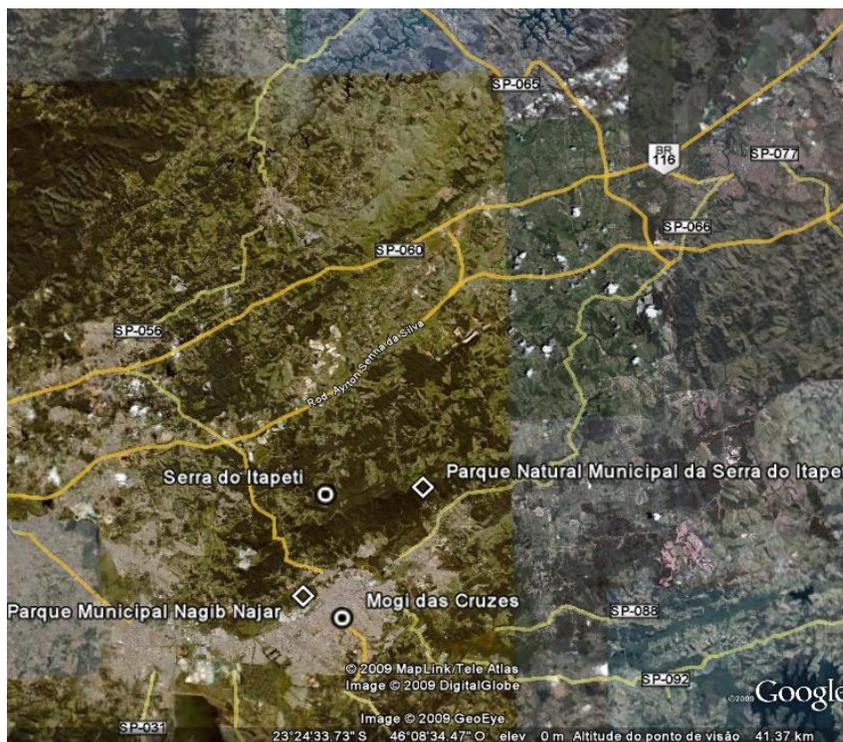
## 7 AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE METAIS EM PLANTAS NO PARQUE NAGIB NAJAR

### 7.1 MÉTODO

As plantas nativas *I. purpura* e *L. camara*, foram coletadas próximas aos pontos 7 e 8, respectivamente, dentro da região H de contaminação.

Foram realizadas duas coletas de plantas dentro do Parque Nagib Najjar: uma na estação seca (compreende os meses de maio a outubro) e outra na estação chuvosa (de novembro até abril), de modo a avaliar a influência da estação do ano sobre o acúmulo de metais. Considerando que a estação seca, compreende os meses de maio até outubro e a estação chuvosa de novembro até abril.

Para comparar os níveis de contaminação observados, foram coletadas plantas das mesmas espécies no Parque Natural Municipal da Serra do Itapeti, que possui menor impacto ambiental.



**Figura 7.1** Regiões de coleta: Parque Nagib Najjar e Parque Francisco Affonso de Mello (Google Earth 2010).

A Figura 7.2 mostra as espécies de plantas nativas *I. purpurea* e *L. camara*.



**Figura 7.2** Espécies *I. purpurea* (A) e *L. camara* (B).

As plantas foram coletadas manualmente aproximadamente quatro amostras de cada espécie e separadas em diferentes órgãos: raiz, caule, folha, flor e fruto.

Processo de separação da *I. purpurea*: raiz, caule, folha e flor, respectivamente (Figura 7.3).



**Figura 7.3** Separação de *I. purpurea* em diferentes órgãos: raiz (A), caules (B), folhas (C) e flores (D). (Fotos de Simone Gonçalves da Silva)

Todas as partes foram analisadas separadamente e determinado os teores dos metais Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Cd e Ni em espectrofotômetro de absorção atômica (AAS). Segundo Fellenberg (1980) as plantas praticamente não absorvem chumbo, assim, este elemento químico não foi determinado em plantas.

A Tabela 7.1 descreve as amostras de plantas que foram utilizadas no presente trabalho.

**Tabela 7.1** Coletas das amostras de plantas nos solos: contaminado e controle.

<b>Local</b>	<b>Estação</b>	<b>Amostras</b>
COSIM	Seca	<i>Lantana camara</i> <i>Ipomoea purpura</i> <i>Ricinus communis</i>
COSIM	Chuvosa	<i>Lantana camara</i> <i>Ipomoea purpura</i> <i>Ricinus communis</i>
* Serra do Itapeti	Chuvosa	<i>Ricinus communis</i>
* Parque Natural Municipal da Serra do Itapeti	Chuvosa	<i>Lantana camara</i> <i>Ipomoea purpura</i>

**\* Amostras Controle**

As amostras *L. camara* e *I. purpura* foram secas em estufa de secagem a 105°C por 24h, em seguida, foram homogenizadas em almofariz. Caules e raízes foram cortados com tesoura de inox em pedaços de aproximadamente 1 cm. Foi utilizado aproximadamente 0,500 g dessas amostras secas e homogenizadas com 10 mL de ácido nítrico concentrado.

As amostras foram digeridas em sistema fechado de microondas Milestone Ethos Plus, com bandeja que comporta 10 frascos de PTFE com capacidade de 100 mL.

Após a decomposição em sistema de microondas Milestone Ethos Plus, o conteúdo foi transferido quantitativamente para balões volumétricos de 50 mL e preenchido o volume com água tipo 1 (Gehaka Master System).

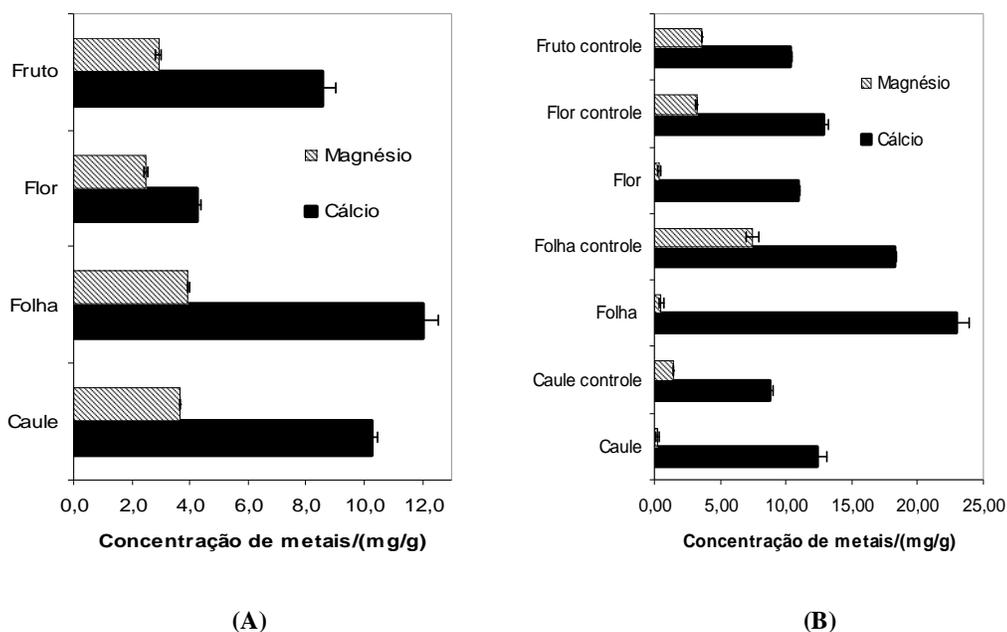
As amostras foram analisadas em espectrofotômetro de absorção atômica Perkin-Elmer modelo 3110. Foi utilizada chama de acetileno para Ni, Zn, Cu, Mn, Fe, Cd e Cr, e chama de acetileno-óxido nitroso foi usado na análise de Ca, Mg e Al.

## 7.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação de metal na planta pode ser realizada sob diferentes pontos de vista. Por exemplo, a variação da concentração do metal em cada compartimento. Esses valores estão associados aos processos de acúmulo ou transporte na planta, seja por mecanismos passivos, onde o processo é termodinamicamente espontâneo ou por processos ativos, onde há consumo de energia para sua realização como, por exemplo, transporte por meio de canal de íon (EPSTEIN e BLOOM, 2006).

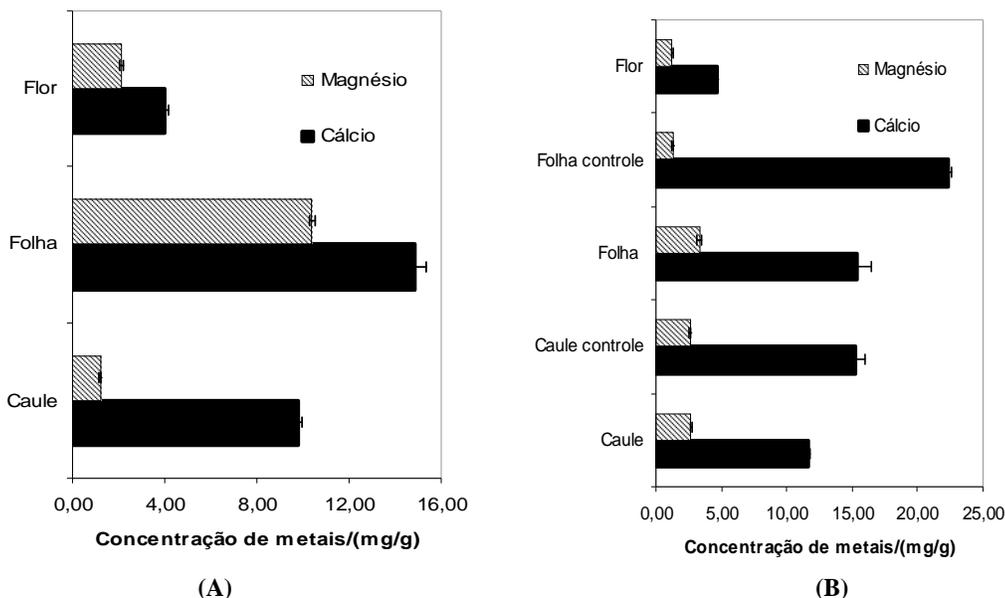
### Elementos em altos teores (Mg e Ca)

Os teores dos macroelementos magnésio e cálcio foram determinados em diferentes partes da *L. camara* nas estações seca e chuvosa e em controle da estação chuvosa, como pode ser visto na Figura 7.4. Os teores de cálcio foram razoavelmente constantes no caule, independente da estação ou da localização da planta. Na estação chuvosa, as concentrações nas folhas, frutos e flores são maiores, com máximo nas folhas (valor próximo de 23 mgCa/g). O cálcio apresentou-se bem distribuído nos diferentes compartimentos, na época das chuvas.



**Figura 7.4** Concentração de cálcio e magnésio em diferentes partes de *L. camara* nas estações seca (A) e chuvosa (B).

Em *I. purpurea* (Figura 7.5), no período de seca, o teor de cálcio apresenta valores da mesma ordem de grandeza comparado à *L. camara*. No período de chuva, os teores de cálcio na folha são significativamente menores que o controle.

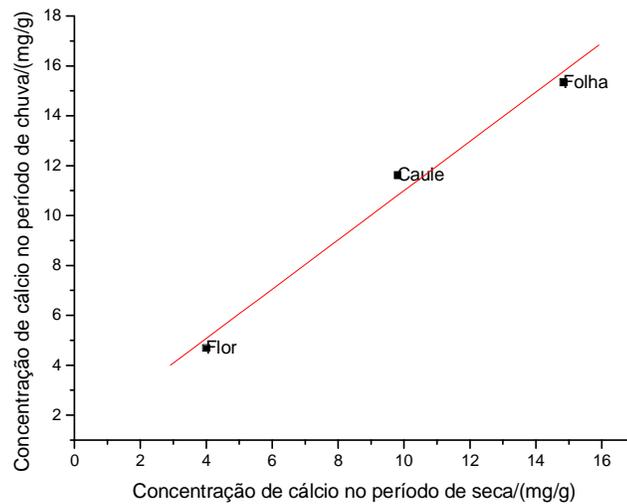


**Figura 7.5** Teores de magnésio e cálcio nas partes de *I. purpurea* no período de seca (A) e de chuvas (B)

Em todos os casos, o acúmulo deste elemento químico foi maior durante a estação chuvosa, onde o solo encontra-se mais úmido e assim, apresenta uma disponibilidade do íon na solução do solo e com a presença das altas temperaturas no período, aumenta a taxa de transpiração e conseqüentemente a absorção desses íons (REICHARDT, 1985).

O cálcio é um macronutriente para plantas representando até 5%(m/m) da matéria seca, participando de vários processos na planta, desde o controle da transpiração nos estômatos, nas folhas (ALLEN, 1998); até o crescimento das raízes (LANTERI *et al.*, 2006). É usualmente absorvido na forma de complexos sendo sua maior concentração no vacúolo, uma vez que sua concentração no citosol é muito baixa (< 40 µg/L), assim como no xilema ou no floema, fluidos que garantem o transporte de compostos ao longo da planta (EPSTEIN e BLOOM, 2006; POTTOSIN e SCHÖNKNECHT, 2007). É observado, portanto, uma baixa mobilidade desse íon dentro da planta (BIDDULPH *et al.*, 1958).

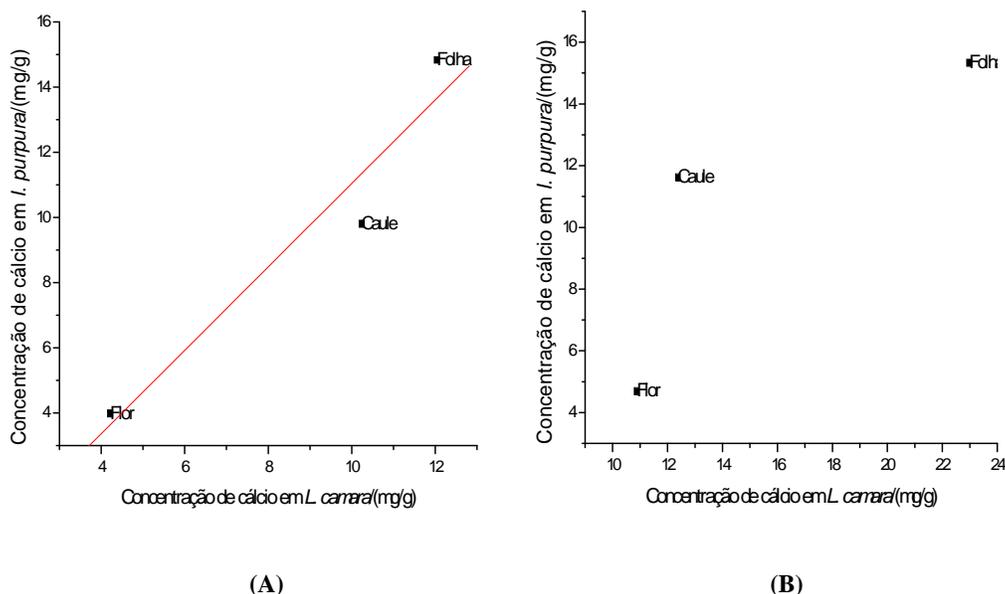
Em *I. purpurea* o cálcio apresentou forte correlação entre os períodos seco e chuvoso (Figura 7.6).



**Figura 7.6** Correlação de cálcio entre os períodos seco e chuvoso em *I. purpura*.

A análise de correlação entre as estações apresentou um coeficiente de correlação significativo de 0,9915 ( $n=3$ ) para a *I. purpura*, mas não para *L. camara* ( $r = 0,851$ ,  $n=3$ ), sendo o coeficiente de correlação crítico igual a 0,950. (95% de significância – ROBERT, 1987).

As correlações entre concentração de cálcio em *I. purpura* e *L. camara*, nas estações seca (A) e chuvosa (B), também foram calculadas (Figura 7.7).



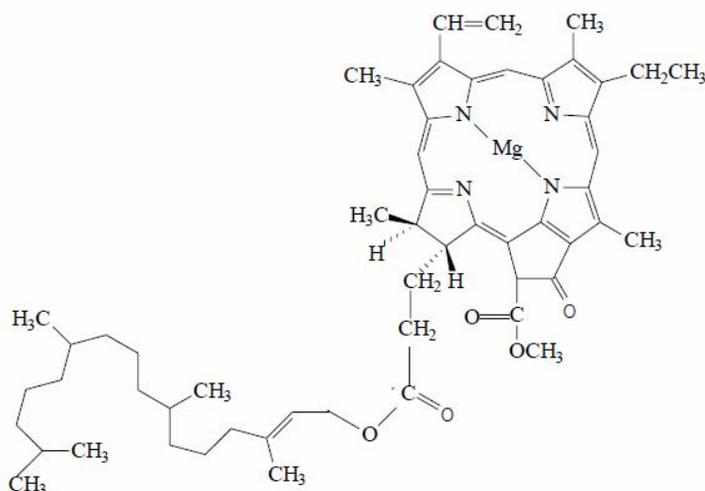
**Figura 7.7** Correlação entre as concentrações de cálcio nas espécies *I. purpurea* e *L. camara*, nas estações seca (A) e chuvosa (B).

Durante a estação seca houve uma correlação forte ( $r = 0,9666$ ) entre as duas espécies de planta, quando comparado à estação chuvosa ( $r = 0,8351$ ).

Os teores de magnésio em *L. camara* foram inferiores ao do cálcio em todas as partes (Figura 7.4). Entretanto, uma diferença significativa entre os teores de metal na época de chuva, seca e entre o controle, foi observada em folhas e caules. O mesmo ocorreu com a *L. camara* no período de chuva, pois os teores de magnésio são menores que no período de seca.

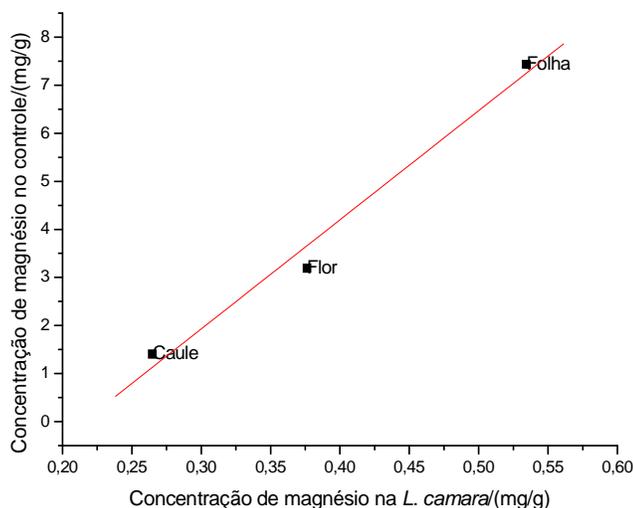
O magnésio é importante para as plantas, principalmente devido à fotossíntese, sendo que as clorofilas formam complexos com o  $Mg^{2+}$ . A Figura 7.8 mostra o íon magnésio no centro da molécula de clorofila.

Apesar de ser um macroelemento e de fazer parte da estrutura da clorofila, este íon acumulou-se apenas no caule durante a estação seca. Nas demais partes e no período de chuvas, não houve acúmulo de magnésio. Este metal pode apresentar baixas taxas de absorção, especialmente quando na presença de outros cátions, pois sua afinidade por sítios de ligação na membrana plasmática é particularmente baixa. Sua absorção pode também ser menor, caso haja saturação do sistema absorptivo. (SACRAMENTO *et al.*, 1999). Diferentemente do cálcio, o magnésio tem maior mobilidade nas células, podendo ser translocado das folhas maduras para as mais jovens, assim como apresenta uma concentração no floema que depende de vários fatores, incluindo a espécie da planta (MIRANDA *et al.*, 2002)



**Figura 7.8** Estrutura molecular da clorofila *a* (Fonte: Soares, 2006).

Foram medidas as correlações entre amostras e controles de *L. camara* da estação chuvosa para o magnésio, como mostrado na Figura 7.9.



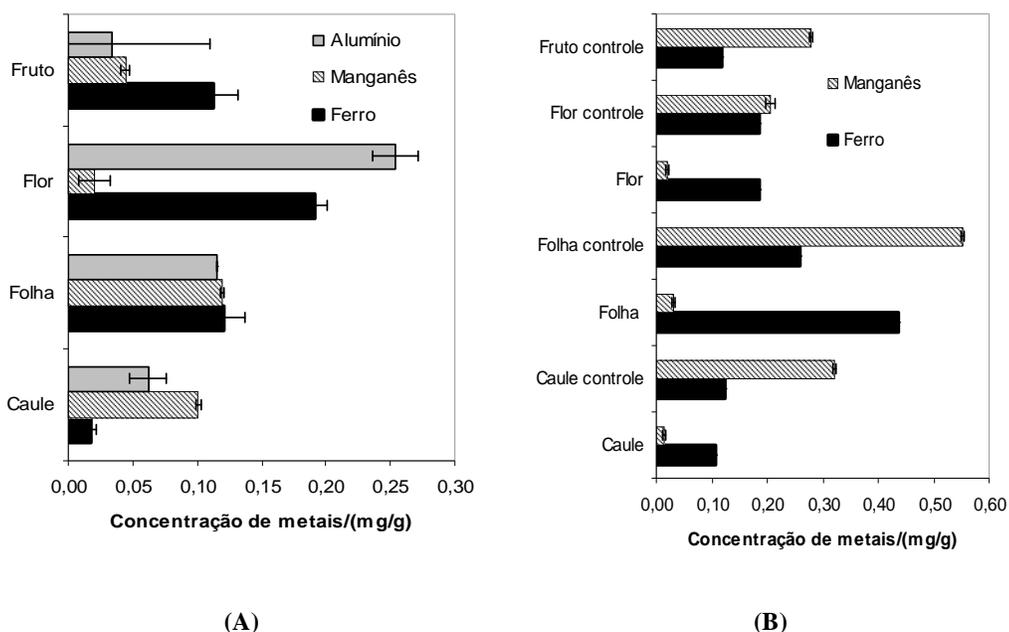
**Figura 7.9** Correlação entre *L. camara* e controle do período de chuvas para o magnésio.

A concentração de magnésio na planta e controle, apresentou um coeficiente de correlação significativo de 0,991 para *L. camara*, sendo que em *I. purpura* não houve forte correlação.

Não foram observadas correlações significativas entre os teores de magnésio nas partes de ambas as plantas, nos período seco e chuvoso, (0,57811 e 0,3893, respectivamente).

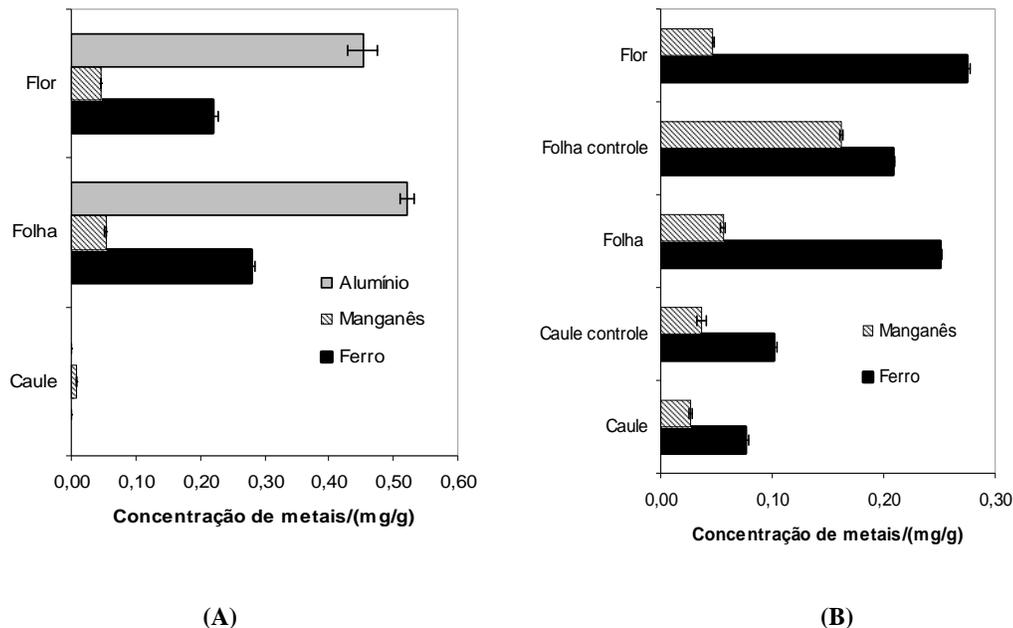
- **Elementos com médios teores de metais (Al, Mn e Fe)**

O ferro, no período chuvoso, apresentou um comportamento bastante similar tanto na planta proveniente da região de estudo quanto controle para o caule e a flor (sem diferença significativa), enquanto que tanto as folhas do controle apresentaram um teor mais elevado (Figura 7.10). Na época seca (A) foram encontradas concentrações sistematicamente menores. Nas folhas no período chuvoso, os teores foram acima de 0,40 mg/g.



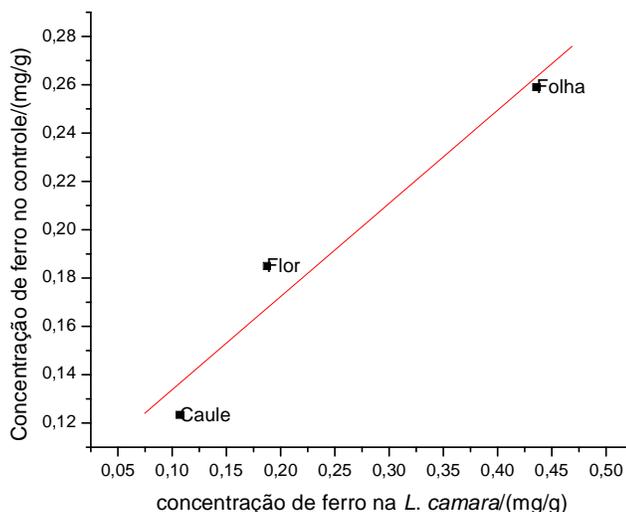
**Figura 7.10** Concentração dos metais Al, Mn e Fe em diferentes partes da *L. camara* nos períodos de seca (A) e chuva (B)

Na *I. purpurea*, os teores de ferro também foram mais baixos no caule (não sendo detectado no período de seca). Nas folhas, o teor de ferro foi superior a 0,20 mg/g, mas não atinge 0,40 mg/g (Figura 7.11).



**Figura 7.11** Concentra o de alumínio, manganês e ferro nos compartimentos de *I. purpurea* nas diferentes esta es.

O ferro   um elemento essencial às plantas, e devido   sua baixa solubilidade no solo devido   forma o de óxidos ou hidróxidos de ferro (III) em ambiente aerados,   mais usual observar-se a deficiência desse metal nas plantas do que casos de toxidez, embora essa possa ocorrer em ambientes alagados, onde o potencial redox torna-se mais redutor devido   oxida o da matéria orgânica, aumento da solubilidade na forma de ferro(II) e na forma de complexos (BIENFAIT *et al.*, 1985; SILVEIRA *et al.*, 2007). Por essa razão, a estratégia evolucionária das plantas durante um período de deficiência desse metal   a acidifica o do meio (LARCHER, 2004) ou a libera o de fitosider foros no meio, como por exemplo, a nicotianamina ou o ácido 2-deoximugineico (INOUE *et al.*, 2009; REICHMAN e PARKER, 2002; VON WIR N *et al.*, 1999).

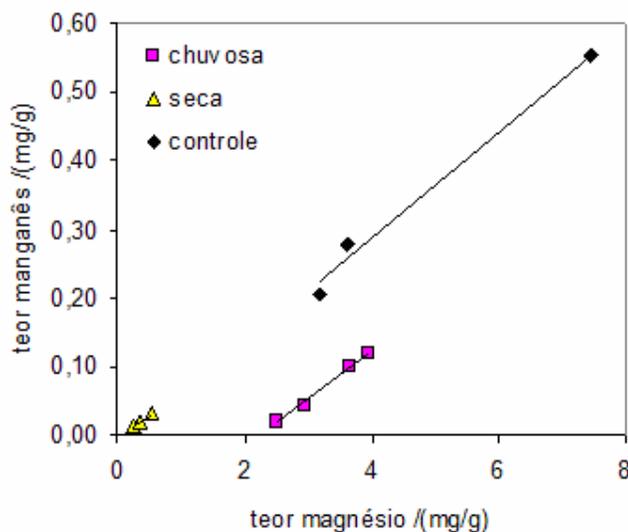


**Figura 7.12** Correlação entre amostra e controle de *L. camara*.

O ferro apresentou um coeficiente de correlação significativo entre o controle e a amostra de *L. camara* ( $r = 0,972$ ), mas não para a *I. purpura*.

O comportamento observado para o manganês na *L. camara* foi muito similar àquele observado para o magnésio. Na época chuvosa, os teores no caule e folha foram menores do que para a estação seca e ambos menores que o controle. Esse comportamento indica a presença de stress e uma regulação homeostática da absorção do metal.

A similaridade entre os teores de manganês e magnésio foi avaliada por gráficos de correlação entre os teores desses metais encontrados em cada local e época (Figura 7.13). As inclinações observadas não diferem significativamente entre si de maneira que a inclinação média foi  $0,072 \pm 0,012$ . O mecanismo de absorção do manganês é similar ao do cálcio e magnésio (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001), embora Moreira *et al.* (2003) tenha observado uma diminuição não-competitiva na cinética de absorção do manganês pelo magnésio.



**Figura 7.13** Correlação entre o teor de magnésio e o teor de manganês em *L.camara*.

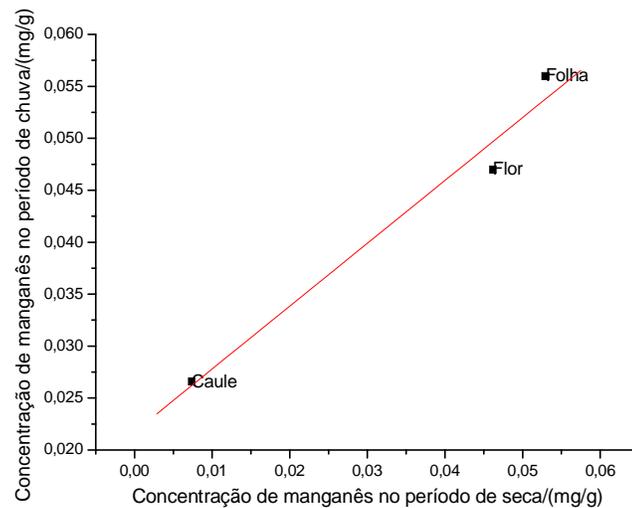
O alumínio foi detectado apenas na época seca, sendo os teores mais elevados nas flores e nas folhas.

O valor elevado de alumínio durante a estação seca pode estar associado ao aumento da acidez do solo, condições em que sua solubilidade também aumenta ( $pK_1 = 3,5$ ).

O alumínio é um elemento predominante no solo, principalmente na forma de aluminossilicatos (ESSINGTON, 2006). Os processos de interperismo podem levar à liberação de  $Al^{3+}$  e assim aumento da acidez do solo.

Nas plantas, ainda não foi comprovada a existência de alguma função bioquímica do alumínio (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001; VITORELLO *et al.*, 2005) embora a alteração de cores de flores pela absorção deste elemento tenha sido relatada em 1948 (CHENERY, 1948). A alta absorção pode estar associada à acidez do solo tornando-o tóxico, dentre outras razões, como pela competição com fosfato, cálcio ou magnésio. Já a não absorção deste elemento no período de chuvas, pode estar relacionada à lixiviação passível de ocorrer neste período.

Uma correlação relativamente alta (0,986) foi encontrada entre o período de seca e chuva em *I. purpura* (Figura 7.14), o que não ocorreu para outra espécie de planta.

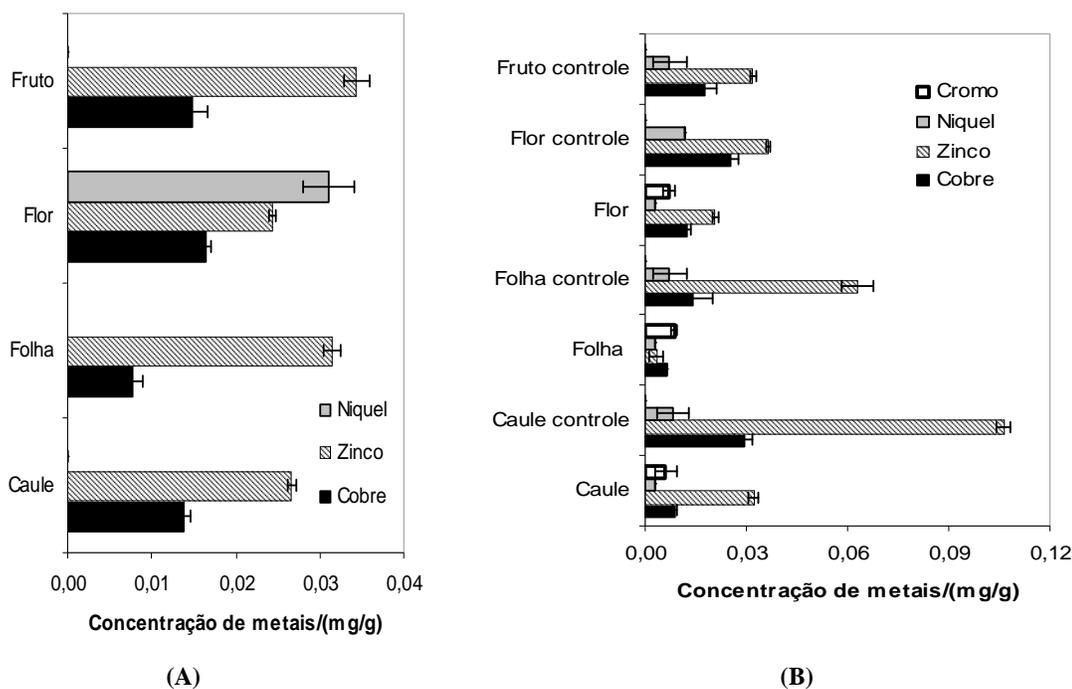


**Figura 7.14** Correlações entre amostras e controles de manganês em (A) *I. purpurea* e (B) *L. camara*

- **Elementos com baixos teores de metais (Cr, Ni, Zn, Cu e Cd)**

O zinco provavelmente foi o elemento mais absorvido nas duas estações em todas as partes (exceto na flor da estação seca) por estar disponível em todas as frações inclusive na fração F1, que consiste em uma fração mais móvel (Figura 6.4).

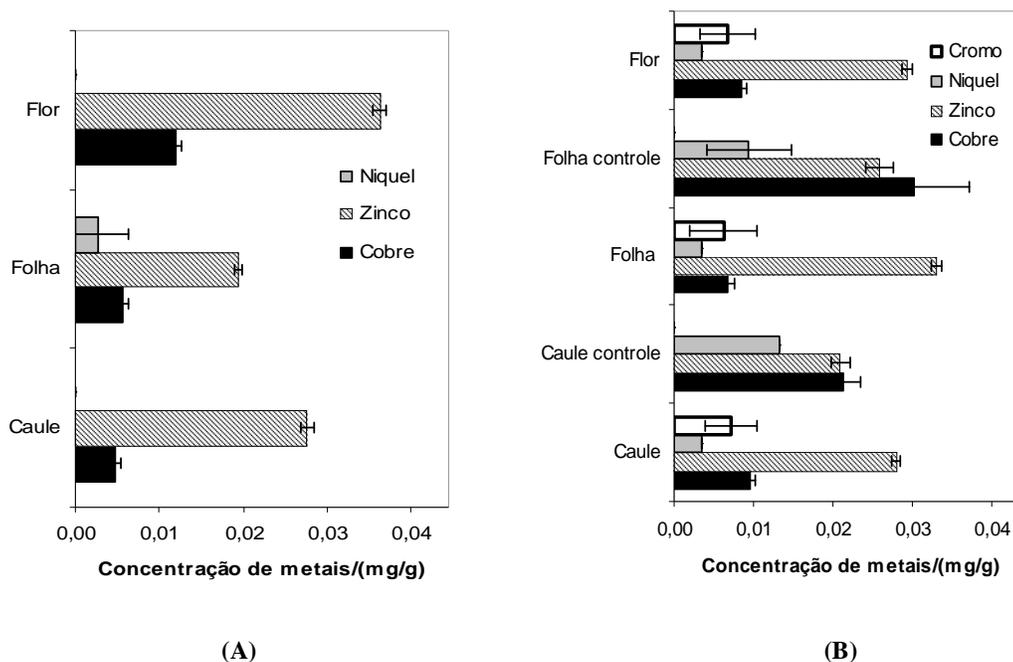
No entanto, o teor de zinco no período de seca e chuvoso ficou entre 0,025 e 0,035 mg/g para todas as partes (Figura 7.15), sendo considerado um valor normal para várias plantas (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001). Na área de controle, os teores de zinco foram mais elevados, com teores até 0,11 mg/g no caule.



**Figura 7.15** Concentração dos microelementos cromo, níquel, zinco e cobre em diferentes partes de *L. camara* nos períodos de seca (A) e chuva (B).

Na *I. purpurea*, Figura 7.16, o teor de zinco no controle foi inferior ao teor tanto na folha, enquanto no caule foi similar (teste t, 95% de significância). Em relação à época, o teor foi maior no período chuvoso para as folhas, porém sem diferença significativa para o caule. Entretanto, não foi observada correlação entre os períodos ( $r = 0,74$ ).

A contribuição do caule no acúmulo de zinco é muito grande na amostra, já nas folhas, a contribuição da amostra é muito pequena quando comparada ao controle.

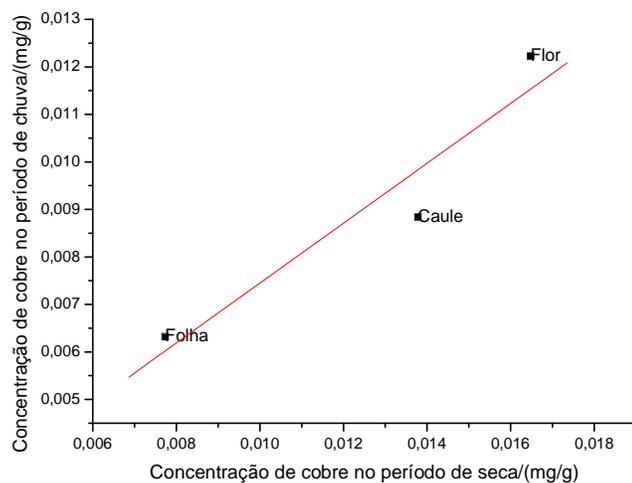


**Figura 7.16** Teores de cromo, níquel, zinco e cobre em diferentes compartimentos de *I. purpurea* nas diferentes

O zinco é um metal importante em plantas, estando presente como sítio ativo em algumas enzimas, ainda que não apresente atividade redox, como outros metais (por exemplo, cobre ou ferro), ou seja, tem um número de oxidação fixo igual a +2.

O cobre apresenta contribuições muito similares entre as amostras e controles nas diferentes partes da planta.

A Figura 7.17 mostra as correlações entre as estações seca e chuvosa para o cobre.



**Figura 7.17** Correlação de cobre nos períodos de seca e de chuva.

O coeficiente de correlação do cobre 0,9545, mostra que há uma correlação entre estação seca e chuvosa para este elemento químico.

Como o cobre esteve em na sua maior parte em forma de óxidos ou na forma metálica (Figura 6.1), pode-se dizer que as plantas absorveram quantidades consideráveis deste íon metálico.

As concentrações de zinco e cobre nas amostras e controles apresentaram correlações fracas, com coeficientes de correlação 0,5148 e 0,6390, respectivamente.

Na *L. camara* em ambos os períodos, o níquel foi bastante absorvido na flor, se levar em consideração que este metal foi encontrado no solo em níveis que variaram de aproximadamente 0,01 a 0,055 mg/g (Figura 4.9) e além disso, este elemento não estava biodisponível nas frações F1 e F2 (Figura 6.3), mostrando que mesmo os teores menores que foram encontrados na *I. purpura*, podem ser consideráveis.

Provavelmente o cádmio não foi detectado por ter sido o elemento que menos apresentou-se disponível (Figura 6.3).

O cromo apresentou teores muito baixos, alguns abaixo do limite de detecção e outros com erro da ordem de grandeza dos valores obtidos, não sendo, portanto, possível inferir sobre seu comportamento.

## 8 AVALIAÇÃO DAS VARIÁVEIS AMBIENTAIS SOBRE A CINÉTICA DE BIODISPONIBILIDADE DE METAIS EM RESÍDUO

### 8.1 MÉTODO

#### 8.1.1 Planejamento Fatorial

O resíduo da indústria siderúrgica (moinha de carvão) foi retirada de um monte existente dentro do Parque Nagib Najjar no ponto 9.

A influência de algumas variáveis ambientais sobre a biodisponibilização de metais em resíduos foi estudada realizando-se um planejamento fatorial  $2^{4-1}$  (BARROS NETO *et al.*, 2001; COSTA *et al.* 2005; TUZEN e SOYLAK, 2004), em potes de plástico contendo 20 g de material, com replicata. Os níveis das variáveis estudadas (umidade, aeração, temperatura e EDTA) foram obtidos considerando os teores mais baixo ou “ausência” como -1 e os teores mais altos ou “presença” como +1. A taxa de biodisponibilidade foi calculada considerando a influência de cada efeito ao longo do tempo:

$$taxa_i = \frac{\text{efeito}(t_i) - \text{efeito}(t_{i-1})}{t_i - t_{i-1}} \quad \text{Equação 8.1}$$

onde efeito( $t_i$ ) é o efeito no tempo  $t_i$  (4ª ou 7ª semana) e  $t_{i-1}$  se refere à 4ª ou início do experimento.

O planejamento fatorial obtido está resumido na Tabela 8.1.

**Tabela 8.1** Níveis utilizados no delineamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$  para moinha de carvão.

Variável	Nível inferior	Nível superior
Umidade	Pouco úmido (1 mL solução*/g)	Encharcado* ♣
Aeração	Sem agitação	Agitação semanal da amostra ♦
Temperatura	28°C	37°C
EDTA	Ausência	0,1 mol/L na solução

(\*) com água ou solução de EDTA; (♣) até próximo à superfície do material; (♦) permitindo maior passagem de O<sub>2</sub>.

Foram coletas alíquotas do material na 4ª e na 7ª semana do experimento com aproximadamente 2,0 g/amostra. As amostras foram secas e armazenadas na geladeira para interromper os processos químicos e bioquímicos em andamento.

Amostras pesadas foram colocadas frascos coletores 4 mL da solução extratora DTPA. Agitou-se em mesa agitadora (Orbital MA 376 Marconi) durante duas horas a 120 rpm. Após a agitação, as soluções foram filtradas no dia seguinte em papel de filtro e o teor de zinco e cobre foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica com chama de acetileno-ar (3110 - Perkin Elmer),.

Para cada metal e cada coleta, os dados foram tratados, com auxílio do Statistica 8.0 (StatSoft) como se pertencessem a um planejamento de experimento diferente.

## 8.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a caracterização do solo do parque e determinação do teor de metais em plantas endêmicas, observou-se que um aspecto importante em um ambiente contaminado é além do estado atual de biodisponibilidade dos metais contaminando o solo e taxa de absorção por plantas, é a previsão das condições ambientais que causarão um aumento nessa biodisponibilidade, definindo, assim áreas com maior risco de contaminação do ambiente, através da absorção por plantas ou outros seres.

Assim, para estabelecer a relação entre as variáveis ambientais e a biodisponibilização do metal contido em um dado resíduo, foi proposto um protocolo de estudo que envolve a avaliação simultânea de variáveis ambientais, ou seja, a avaliação de efeitos sinérgicos ou antagônicos sobre a biodisponibilização do metal, usando para tanto, o planejamento fatorial fracionário.

Selecionou-se 4 variáveis: umidade, presença de complexante, temperatura e a aeração. A umidade estudada, considerando-se um nível baixo e outro com a amostra encharcada, mimetiza o alagamento da área, enquanto que o EDTA mimetiza a presença de compostos orgânicos no ambiente que possam apresentar características complexantes, tais como ácidos orgânicos de baixa massa molar (ácido acético, oxálico), ácidos fúlvicos, etc.. As temperaturas estudadas são aquelas comuns em solo (exposto ou não ao sol), assim como a temperatura ótima de crescimento de organismos no solo (28°C). Por fim, a aeração está

associada ao manejo do solo (arado ou compactado; diferentes níveis de exposição do ambiente ao ar, etc.).

Os teores de zinco, cobre e manganês totais no material estudado foram 65,88 mgZn/kg e 78,13 mg Cu/kg, 741 mg Mn/kg, respectivamente.

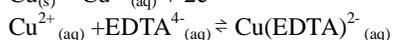
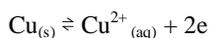
Os resultados do planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$  na 4ª e 7ª semana são apresentados na Tabela 8.1. A porcentagem de biodisponibilidade foi calculada em relação ao teor total no resíduo utilizado nos experimentos.

**Tabela 8.2** Resumo dos experimentos realizados para o cobre no planejamento fatorial  $2^{4-1}$ .

Nº experimento	Replicata	Umidade	Temperatura	Complexante	Aeração	% Cu Biodisponível	
						4ª semana	7ª semana
1	1	-1	-1	-1	-1	15,9%	20,3%
2	1	1	-1	-1	1	31,7%	25,0%
3	1	<b>-1</b>	<b>1</b>	<b>-1</b>	<b>1</b>	18,6%	9,5%
4	1	1	1	-1	-1	19,6%	19,3%
5	1	-1	-1	1	1	44,2%	36,0%
6	1	<b>1</b>	<b>-1</b>	<b>1</b>	<b>-1</b>	74,0%	80,3%
7	1	-1	1	1	-1	34,8%	33,2%
8	1	1	1	1	1	92,6%	112,4%
1	2	-1	-1	-1	-1	24,3%	19,7%
2	2	1	-1	-1	1	21,2%	19,2%
3	2	-1	1	-1	1	18,2%	14,5%
4	2	1	1	-1	-1	13,2%	12,6%
5	2	-1	-1	1	1	40,7%	42,8%
6	2	1	-1	1	-1	65,8%	74,5%
7	2	-1	1	1	-1	41,5%	36,2%
8	2	1	1	1	1	91,2%	109,1%

O gráfico de Pareto para cada planejamento fatorial é apresentado na Figura 8.1. Os principais parâmetros que influenciam a oxidação do cobre e sua solubilização, ou seja, sua biodisponibilidade são o teor de complexante (EDTA) e a temperatura, assim como o efeito sinérgico entre ambos.

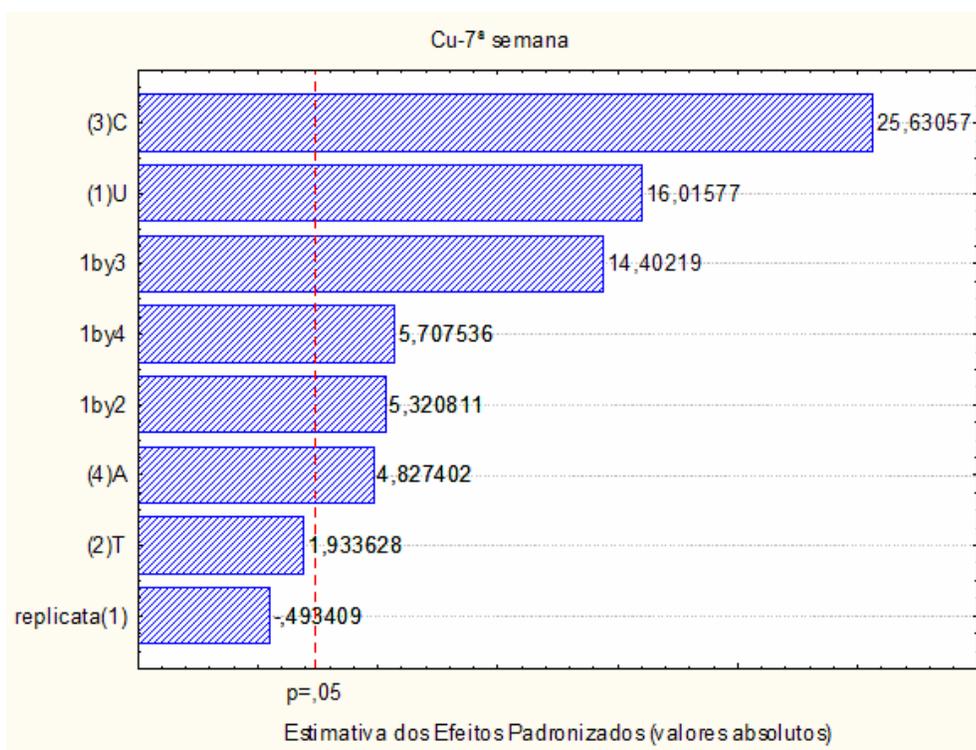
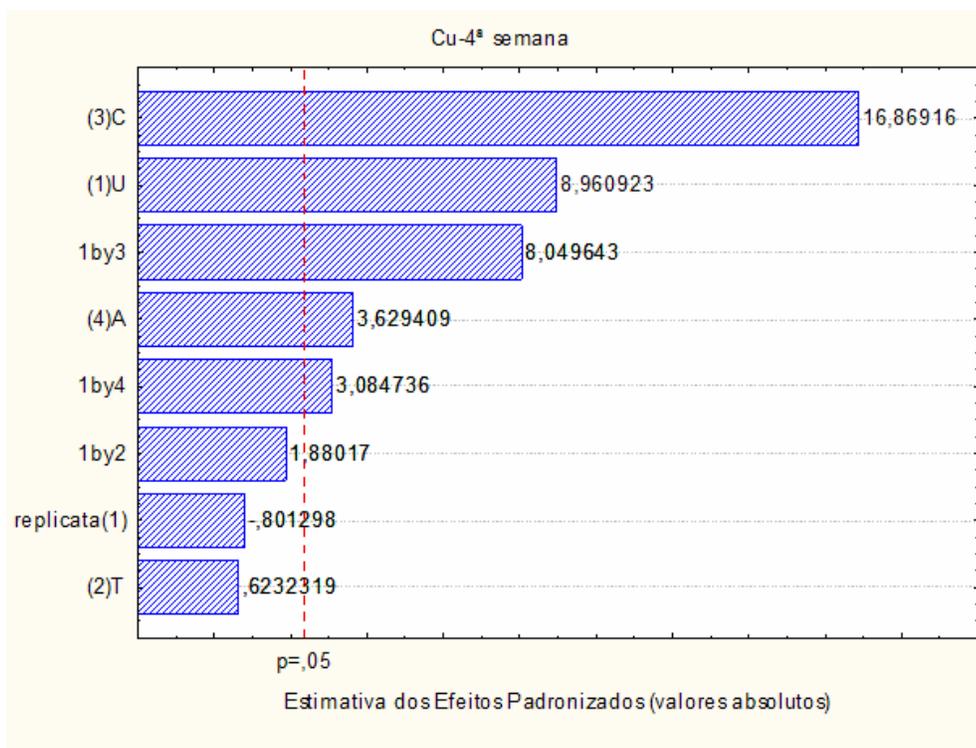
A presença de complexante favorece a oxidação do cobre metálico presente no resíduo a cobre (II), devido ao deslocamento do equilíbrio.



**Equação 8.2**

**Equação 8.3**

A aeração do meio também favorece a oxidação, porém com um efeito bem menor (cerca de 21% do efeito do complexante).

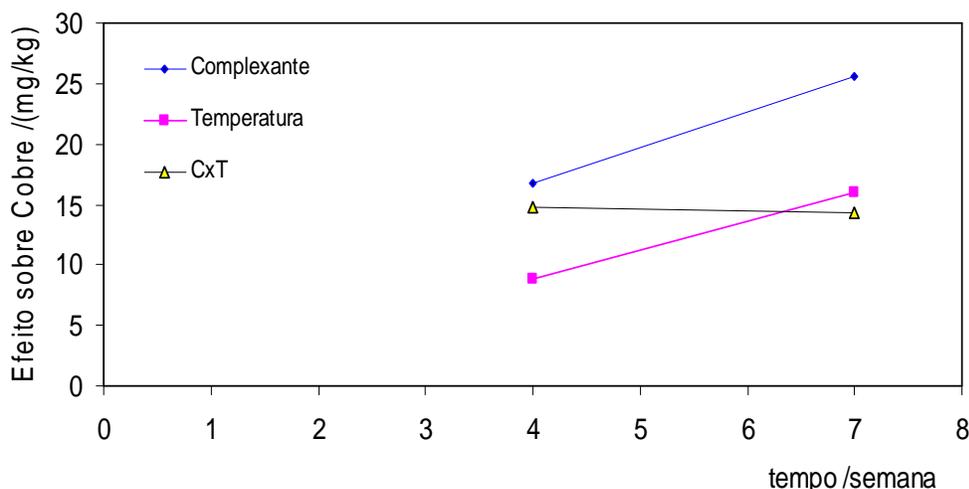


**Figura 8.1** Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial do cobre na 4ª e 7ª semana. Efeitos: (1) T - temperatura; (2) U - umidade; (3) C - complexante; (4) T - aeração. Os efeitos secundários são representados pela seqüência de números.

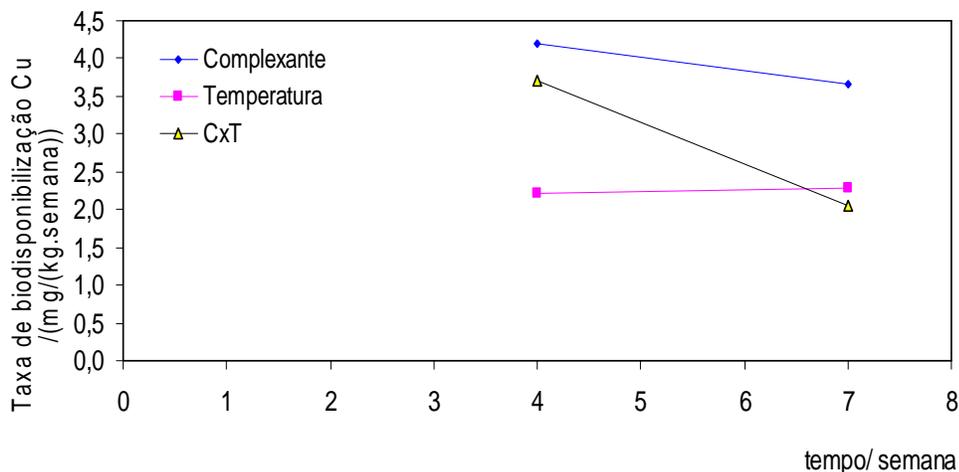
Como esperado, o teor de metal biodisponível aumenta com o tempo, explicando aumento dos efeitos entre as duas coletas. Dessa maneira pode-se definir uma taxa biodisponibilização, ou seja, a variação do efeito com o tempo. Essa taxa está associada à influência do parâmetro sobre a cinética de biodisponibilização. E considera os valores codificados das variáveis (sempre -1 para uma condição experimental e +1 para outra). Ou seja, para o EDTA, a taxa está associada à variação de 0 a 0,1 mol/L, enquanto que para a temperatura, a taxa está associada à variação de 28°C a 37°C.

Entretanto, o efeito sinérgico do EDTA e temperatura mantiveram-se constante nas duas coletas, de maneira que sua influência diminui com o tempo.

É interessante observar também que em alguns experimentos, todo cobre foi biodisponibilizado.



**Figura 8.2** Mudança dos efeitos do complexante e da temperatura sobre a biodisponibilização de cobre ao longo do tempo.



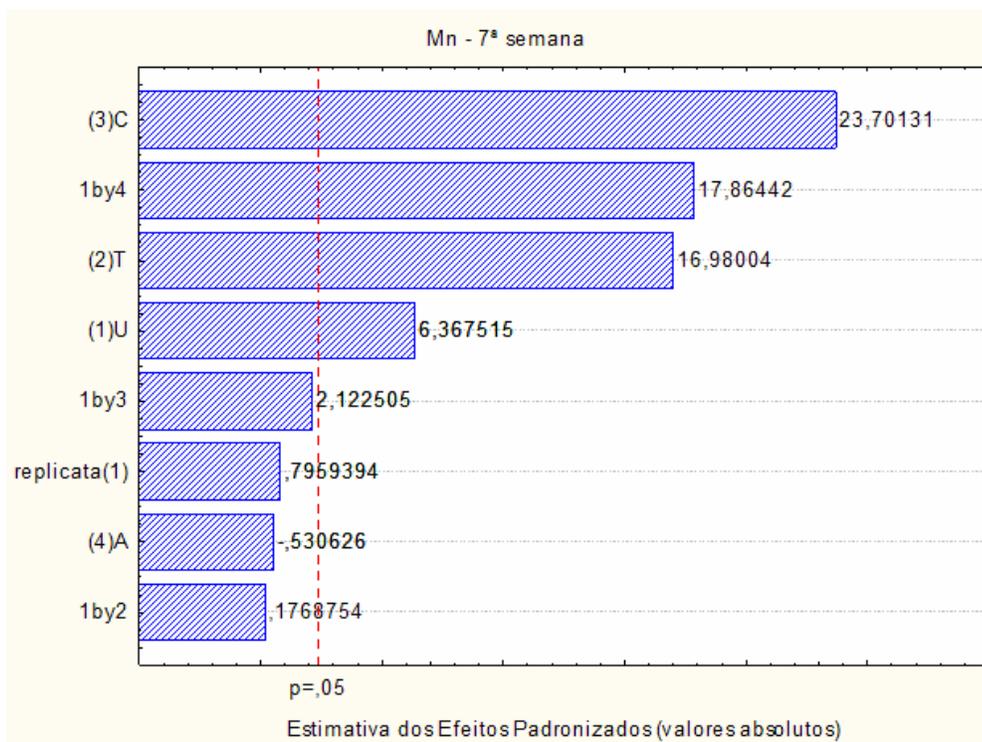
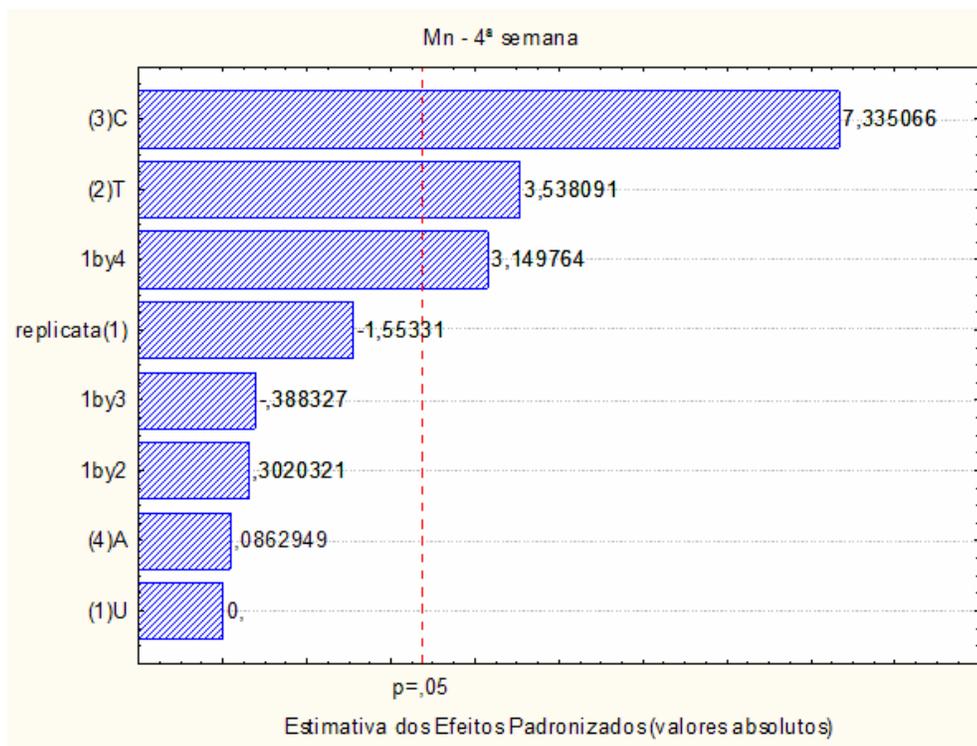
**Figura 8.3** Variação da taxa de biodisponibilidade de cobre com o tempo.

A biodisponibilidade do manganês nos diferentes experimentos do planejamento fatorial pode ser observada na Tabela 8.3. Os gráficos de Pareto nas duas coletas é apresentado na Figura 8.4.

**Tabela 8.3** Resumo dos experimentos realizados para o manganês no planejamento fatorial  $2^{4-1}$ .

Nº experimento	Replicata	Umidade	Temperatura	Complexante	Aeração	% Mn Biodisponível	
						4ª semana	7ª semana
1	1	-1	-1	-1	-1	1,3%	1,8%
2	1	1	-1	-1	1	1,6%	2,0%
3	1	<b>-1</b>	<b>1</b>	<b>-1</b>	<b>1</b>	2,1%	1,0%
4	1	1	1	-1	-1	2,1%	2,7%
5	1	-1	-1	1	1	4,0%	2,6%
6	1	<b>1</b>	<b>-1</b>	<b>1</b>	<b>-1</b>	4,5%	5,7%
7	1	-1	1	1	-1	10,1%	12,1%
8	1	1	1	1	1	7,8%	15,0%
1	2	-1	-1	-1	-1	1,6%	1,7%
2	2	1	-1	-1	1	1,5%	3,5%
3	2	-1	1	-1	1	1,0%	1,6%
4	2	1	1	-1	-1	1,7%	2,7%
5	2	-1	-1	1	1	4,3%	2,7%
6	2	1	-1	1	-1	2,9%	4,6%
7	2	-1	1	1	-1	5,5%	13,1%
8	2	1	1	1	1	7,8%	14,8%

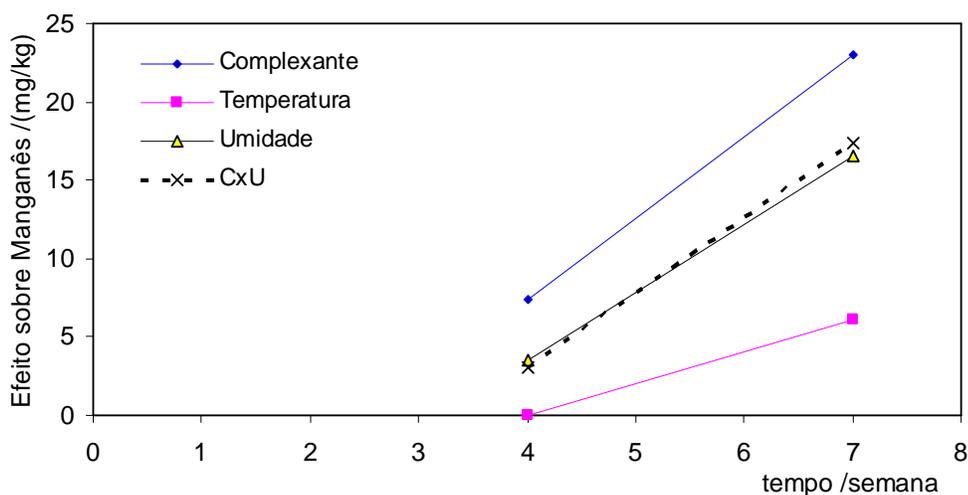
Uma das principais variáveis que influenciam a biodisponibilidade do manganês é o complexante, assim como ocorre para o cobre. Entretanto, a temperatura também é muito importante na sua biodisponibilização, diferentemente do cobre.



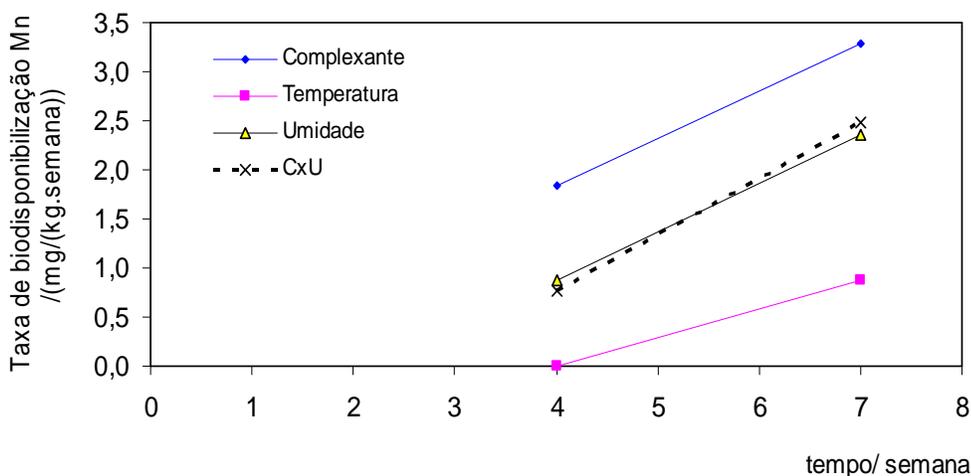
**Figura 8.4** Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial associado ao teor de manganês biodisponível obtido na 4ª semana e 7ª semana. Os efeitos foram codificados como (1) T - temperatura; (2) U - umidade; (3) C - complexante; (4) T - aeração.

A influência do complexante e da umidade, além do efeito sinérgico entre ambos demonstra a possível complexidade na biodisponibilização. A umidade pode favorecer a oxidação do manganês, sendo que as formas oxidadas são complexadas pelo EDTA, dissolvendo-o.

Com o tempo, a cinética de biodisponibilização aumenta, provavelmente devido ao aumento da área exposta. Além disso, a temperatura também se torna um fator importante nessa cinética.



**Figura 8.5** Variação dos efeitos das variáveis sobre a disponibilidade do manganês ao longo do tempo.



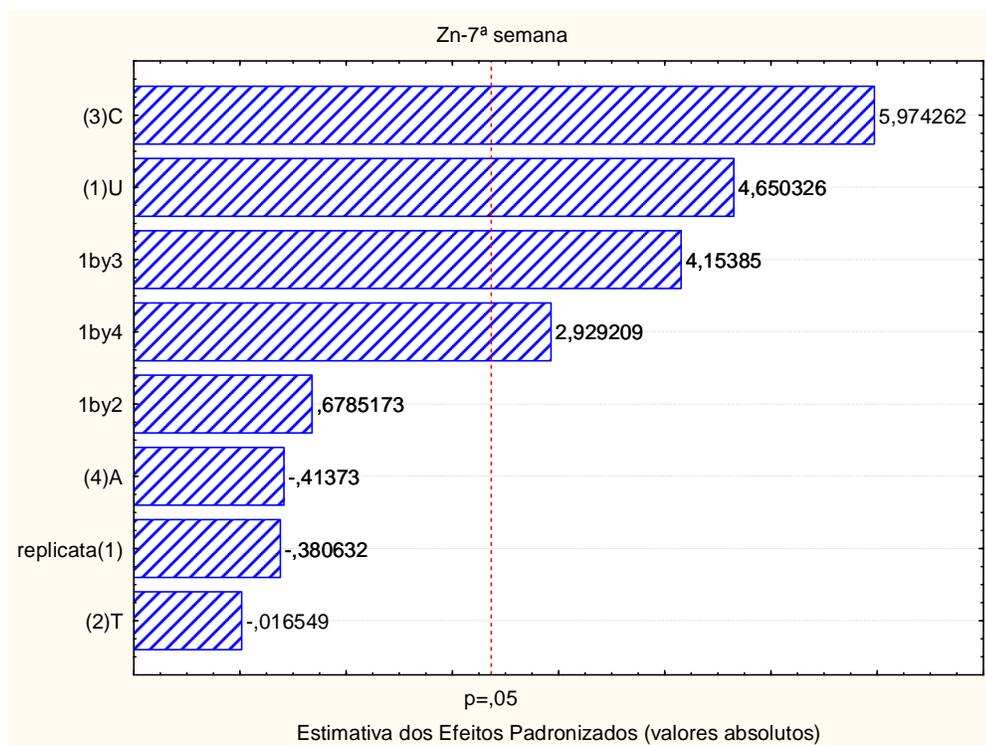
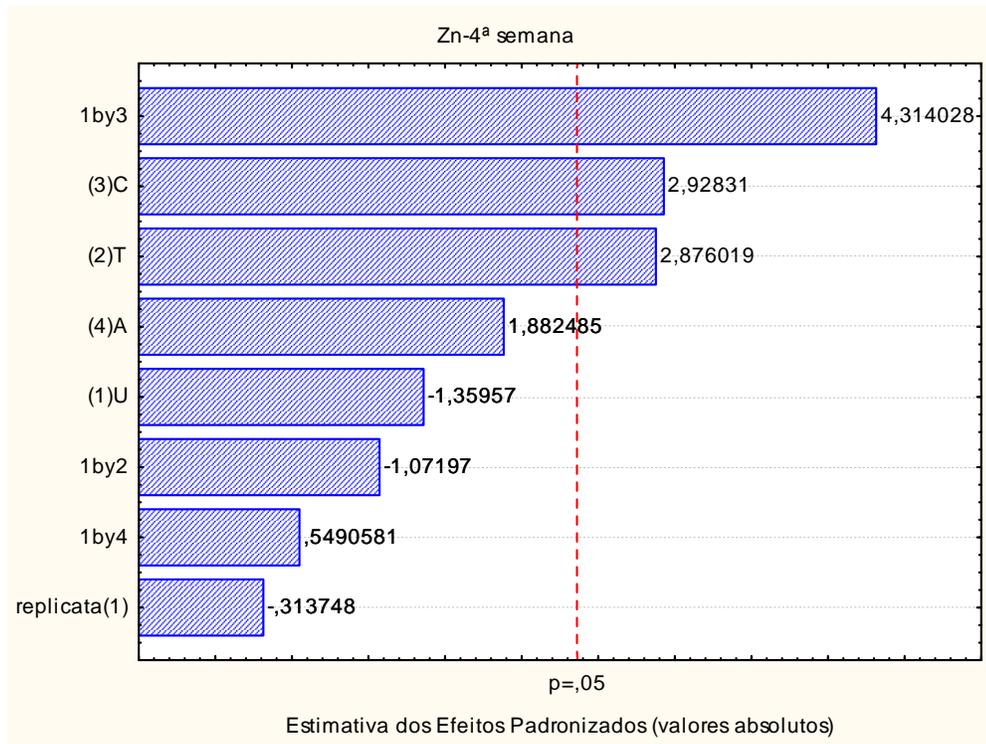
**Figura 8.6** Taxa de biodisponibilidade do manganês com o tempo.

Em relação à biodisponibilidade do zinco, na Tabela 8.4 são apresentados os valores obtidos para amostras coletadas na 4<sup>a</sup> e 7<sup>a</sup> semanas.

**Tabela 8.4** Resumo dos experimentos realizados no planejamento fatorial  $2^{4+1}$  para o zinco.

Nº experimento	Replicata	Umidade	Temperatura	Complexante	Aeração	% Zn Biodisponível	
						4ª semana	7ª semana
1	1	-1	-1	-1	-1	4,8%	5,1%
2	1	1	-1	-1	1	4,4%	7,8%
3	1	<b>-1</b>	<b>1</b>	<b>-1</b>	<b>1</b>	10,0%	3,4%
4	1	1	1	-1	-1	3,5%	5,6%
5	1	-1	-1	1	1	7,2%	7,0%
6	1	<b>1</b>	<b>-1</b>	<b>1</b>	<b>-1</b>	11,0%	11,9%
7	1	-1	1	1	-1	9,0%	7,4%
8	1	1	1	1	1	13,4%	15,5%
1	2	-1	-1	-1	-1	8,3%	8,7%
2	2	1	-1	-1	1	3,5%	5,1%
3	2	-1	1	-1	1	13,2%	4,3%
4	2	1	1	-1	-1	3,2%	4,5%
5	2	-1	-1	1	1	5,8%	4,5%
6	2	1	-1	1	-1	6,1%	12,5%
7	2	-1	1	1	-1	9,0%	8,1%
8	2	1	1	1	1	11,8%	13,7%

Na Figura 8.7 é apresentado um gráfico de Pareto sobre os parâmetros que influenciam a biodisponibilização de zinco, obtido para a 4ª e a 7ª semanas.

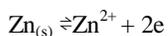


**Figura 8.7** Gráfico de Pareto para o teor de Zinco no planejamento fatorial com amostras coletadas na 4ª semana 7ª semana do experimento.

Observa-se que os efeitos mais significativos foram a presença do complexante (EDTA) e a temperatura do meio, ainda que o efeito sinérgico da umidade e do complexante seja o mais importante na 4<sup>a</sup> semana.

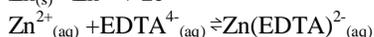
Entretanto, após na 7<sup>a</sup> semana, os parâmetros que influenciam a biodisponibilização continuam sendo a presença do complexante e o efeito sinérgico da umidade e do complexante, porém a umidade influencia significativamente, embora a temperatura não influencie mais. Nesse novo planejamento fatorial, a influência do complexante e da umidade são maiores e que o efeito sinérgico entre ambos também foi significativo, mas manteve-se razoavelmente constante.

A aeração não foi uma variável importante na oxidação do zinco, sugerindo a presença suficiente de oxidantes orgânicos no meio para a alteração do estado de oxidação do zinco. A presença do complexante, entretanto, foi significativa, pois, mantém o zinco (II) em solução, evitando fenômenos tais com passivação, ou seja, a formação de uma camada de compostos insolúveis de zinco (II) que impediria a oxidação do resíduo. Além disso, o potencial de redução dos metais é alterado pela formação de complexos (KOTRLY e SUCHA, 1985; OLIVEIRA, 2009).



$$E^{\circ} = -0,763\text{V}$$

**Equação 8.4**

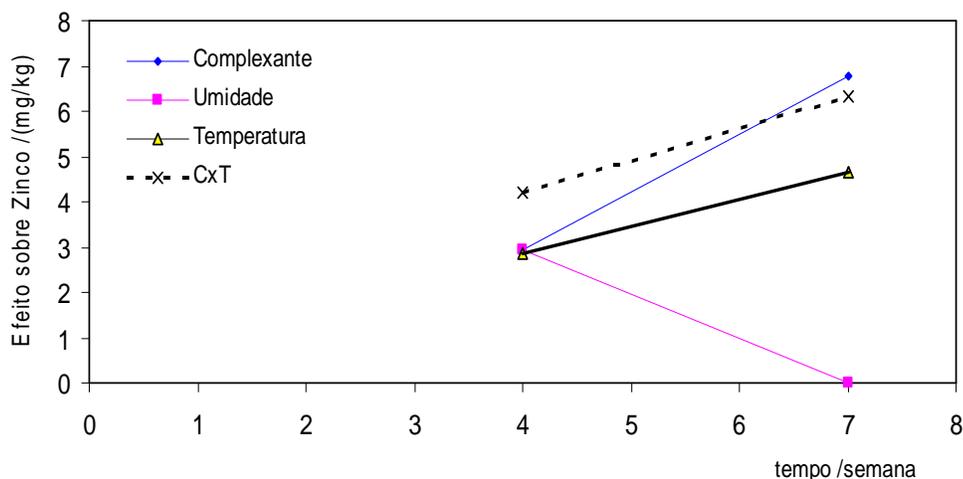


$$\log K = 19,40$$

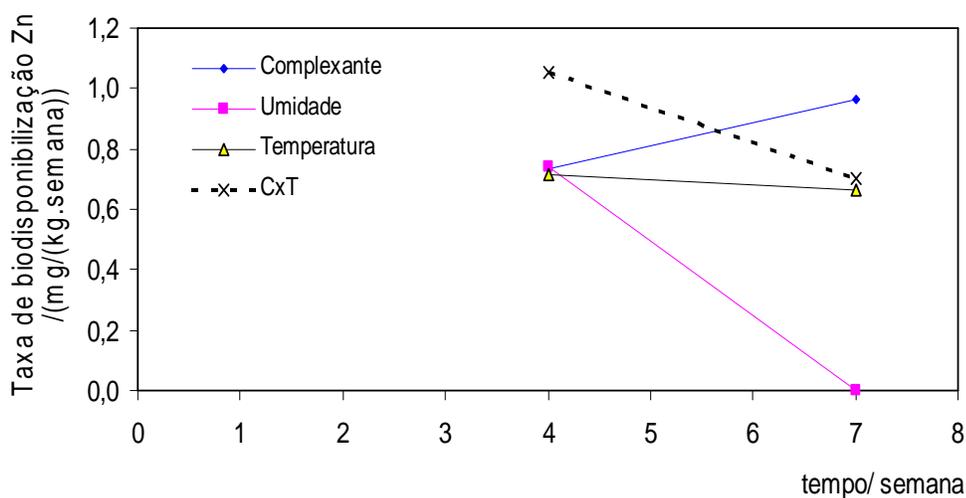
**Equação 8.5**

A variação dos efeitos com o tempo pode ser observada na Figura 8.8. Observa-se um aumento na influência do complexante. Uma vez que esse parâmetro influencia o meio, com o passar do tempo, a quantidade de zinco biodisponibilizado também aumenta.

É possível definir a taxa de biodisponibilização, que considera a variação do efeito com o tempo. Essa taxa está associada à influência de cada parâmetro sobre a cinética de oxidação do zinco.



**Figura 8.8** Alterações de parâmetros com o passar do tempo.



**Figura 8.9** Taxa de biodisponibilização de zinco com o tempo.

Como esperado a biodisponibilização do zinco também é função das condições experimentais. Esse resultado pode estar associado à formação de precipitados, que, com o envelhecimento, são mais difíceis de serem solubilizados posteriormente. Conforme observado na Tabela 8.1, nesse experimento, não há EDTA no meio, a temperatura é baixa, o que favorecem a formação dos precipitados (hidróxidos que gradualmente se tornam óxidos).

Os resultados apresentados mostram que é possível estudar a influência de variáveis ambientais sobre o comportamento de um resíduo, ou seja, a alteração da sua biodisponibilidade no ambiente.

## 9 COMPORTAMENTO DA MAMONA EM MEIO À MOINHA DE CARVÃO

A Figura 9.1 mostra a *R. communis*, popularmente conhecida por mamona.



**Figura 8.10** Folhas da *Ricinus communis* “Mamona” .

### 9.1 MÉTODO

As coletas da espécie exótica *R. communis* seguiu o mesmo procedimento das coletas de plantas nativas. No entanto, as amostras de *R. communis*, foram separadas por tamanho nas faixas de 10-30 cm (20 cm), 30-40 cm (35 cm), 40-50 cm (45 cm), 50-60 cm (55 cm), 60-90 cm (75 cm), 100-160 cm (130cm) e por partes.

Esta espécie foi coletada no ponto 9 (mesma do resíduo para avaliação da cinética), estando portanto dentro da região de contaminação H.

A Figura 9.2, mostra a separação por altura das *R. communis* menos desenvolvidas.



**Figura 8.11** *R. communis* separadas por altura na faixa de 10-30cm.

E foram também separadas e analisadas por órgãos: raízes, caules e folhas, respectivamente. A Figura 9.3 mostra a separação da *R. communis* de 20 cm.



**Figura 8.12** Órgãos de *R. communis* (Fotos de Simone Gonçalves da Silva)

As datas de coletas desta espécie foram aquelas da Tabela 7.1.

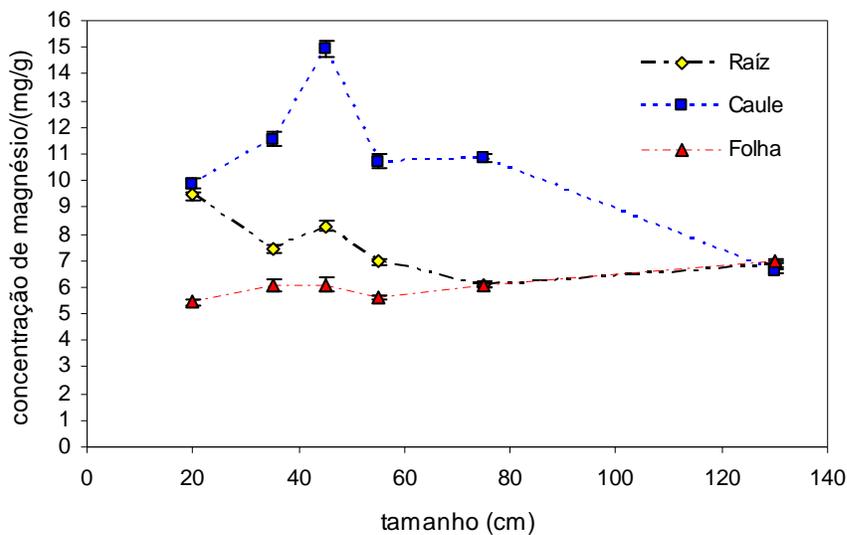
A espécie exótica foi analisada de acordo com o mesmo procedimento utilizado para as plantas *L. camara* e *I. purpura*.

## 9.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

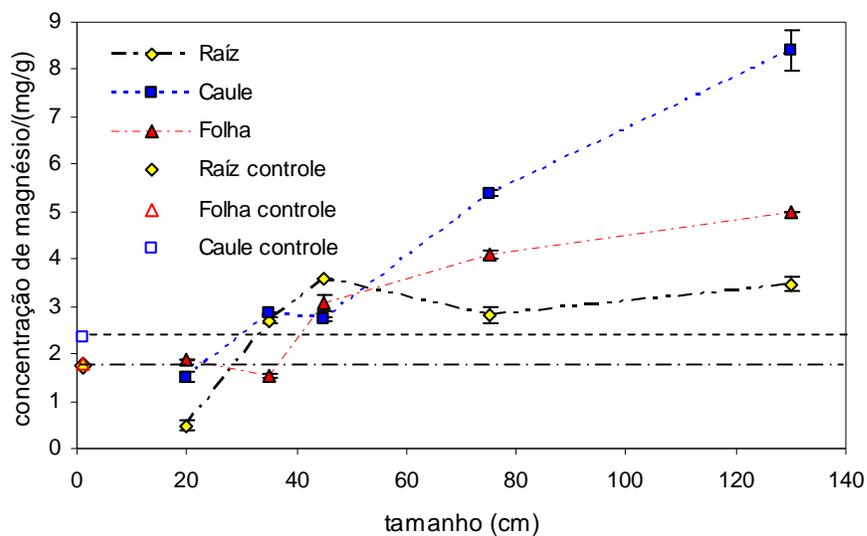
A moinha é um material ferroso, abundante na região de estudo. Sobre ela, entretanto, observou-se apenas o crescimento de *R. communis*. Desta maneira, foram estudados os perfis de metais em diferentes tamanhos, visando observar o comportamento dessa planta durante o seu desenvolvimento.

## Magnésio

A Figura 9.4 mostrara o perfil de distribuição de magnésio nas estações chuvosa e seca, em *R. communis* de diferentes alturas (20 cm, 35 cm, 45 cm, 55 cm, 75 cm, 130 cm), e nos controles de 75 cm.



(A)



(B)

**Figura 8.13** Perfil de distribuição de magnésio em diferentes fases de desenvolvimento de *R. communis* nas estações seca (A) e chuvosa (B).

Na estação seca houve acúmulo em todos os compartimentos de todas as faixas de tamanho, com teores superiores a 10 mg Mg/g, com exceção do maior tamanho. No caule, o teor também foi praticamente constante para todos os tamanhos, enquanto que na raiz, o teor é mais elevado nas plantas menores, e diminui até o valor observado no caule.

Por outro lado, na época chuvosa, observa-se um comportamento bastante distinto em todos os compartimentos. O teor de magnésio aumenta com o aumento do tamanho, porém os teores observados são sempre menores que aqueles da região seca.

Observa-se, portanto, uma elevada mobilidade para o magnésio, uma vez que sua distribuição varia com o conteúdo hídrico da planta.

O caule da estação seca apresentou uma diminuição muito grande na última fase de desenvolvimento, que pode ter ocorrido por stress da planta ao excesso de metal. Já que a redução no conteúdo de macronutrientes pode ser observada em várias espécies de plantas, quando cultivadas sob doses elevadas de metais pesados.

## **Cálcio**

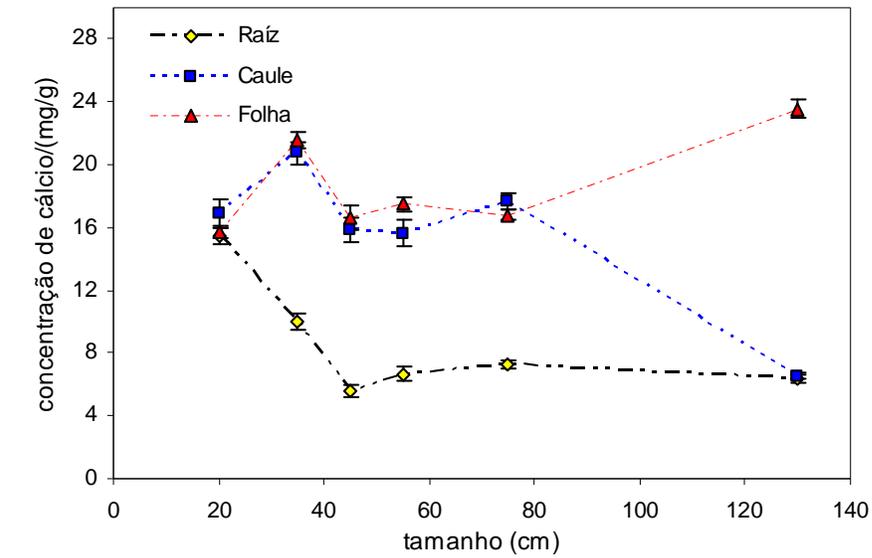
A distribuição de cálcio nas diferentes partes, no diferentes tamanhos tanto no período de seca quanto no chuvoso é apresentada na Figura 9.5.

Tanto nas folhas quanto no caule o teor de cálcio permanece razoavelmente constante (com exceção do maior tamanho). O teor nas raízes, entretanto, é maior nas plantas de menor tamanho (até 30 cm), permanecendo constante para os teores maiores. No período chuvoso, o comportamento nas raízes e folhas permanece similar àquele do período de seca, sendo observado uma pequena variação para o teor de cálcio nos caules apenas, com aumento nas plantas de pequeno tamanho, enquanto que os dois maiores tamanhos apresentam valores baixos de cálcio (8 mg/g).

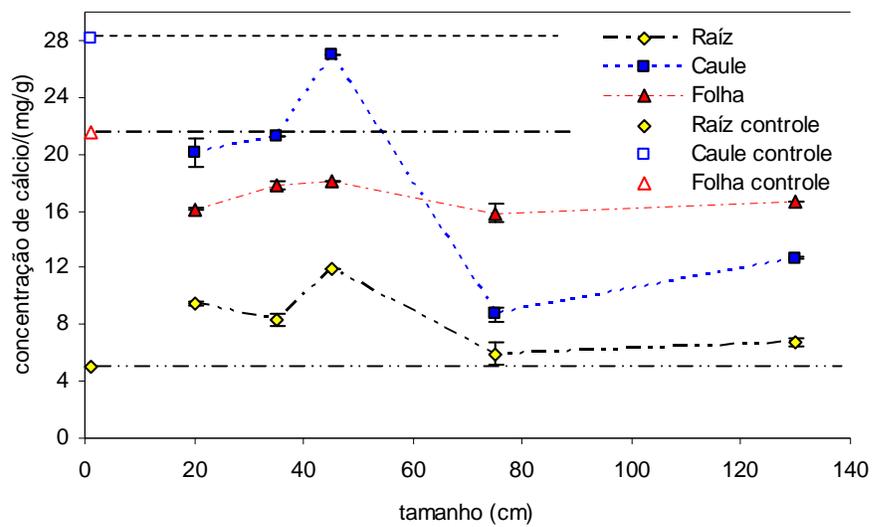
Nas plantas controle, o comportamento apresentou a mesma tendência, com maiores valores para o caule (28 mg/g), seguido por teores elevados para folhas (21 mg/g) e um baixo teor para as raízes (4,5 mg/g). O comportamento observado é coerente com a baixa mobilidade do cálcio já discutida.

Entretanto, no maior tamanho (130 cm) no período de seca também desde o segundo maior tamanho (80 cm) no período de chuva, não parece haver algum processo de *stress*, exigindo a remoção de cálcio dos caules, provavelmente para manutenção dos teores na

folhas, uma vez que um dos processos importantes do cálcio nas plantas é o controle de abertura dos estômatos.



(A)

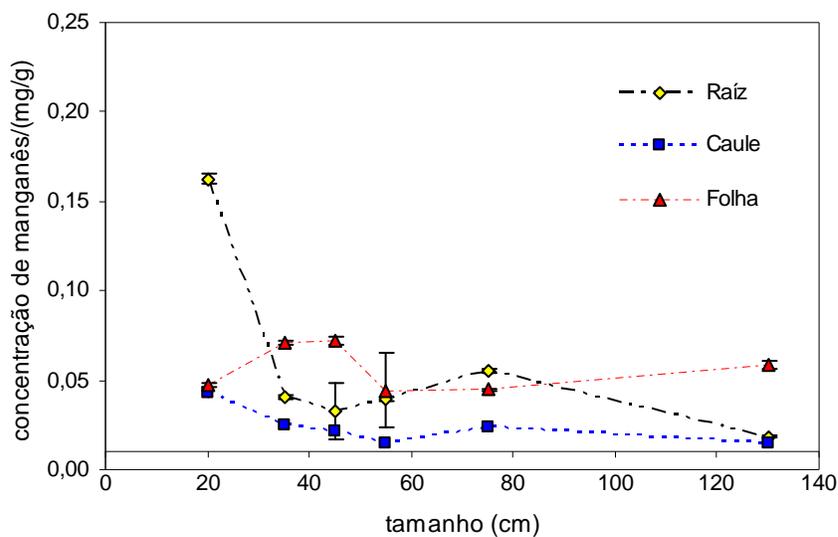


(B)

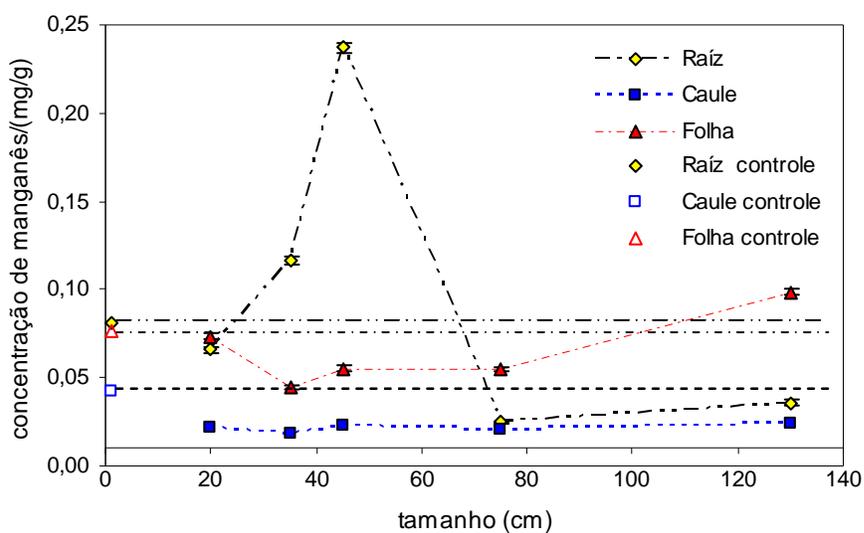
**Figura 8.14** Translocação de cálcio em *R. communis* e em controles de 75 cm nos períodos seco (A) e chuvoso(B).

## Manganês

A Figura 9.6 mostra os teores de manganês absorvidos em diferentes partes das *R. communis* durante as fases de desenvolvimento: 20 cm, 35 cm, 45 cm, 55 cm, 75 cm e 130 cm, nos períodos de seca e chuva, respectivamente.



(A)



(B)

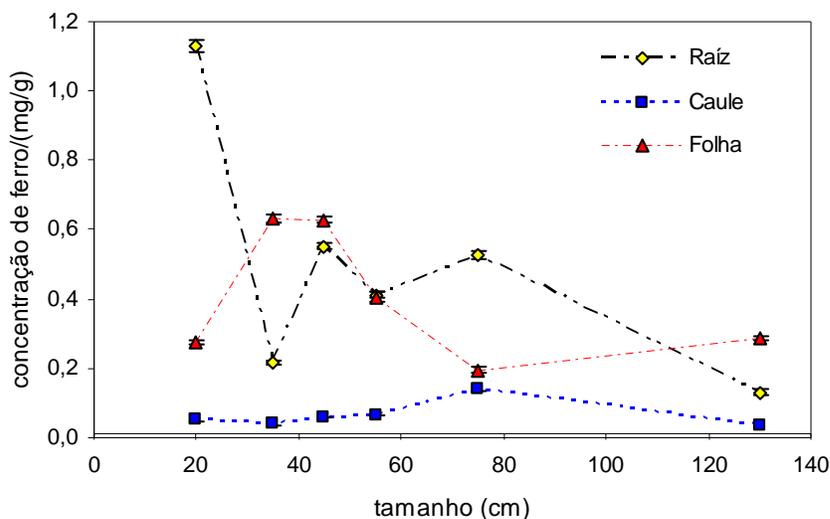
**Figura 8.15** Perfil de distribuição de manganês em *R. communis* de diferentes alturas durante as estações seca (A) e chuvosa (B) e em controles de 75 cm.

Diferentemente do comportamento observado para o magnésio e o cálcio, o teor de manganês no caule permaneceu constante e foi menor que nas outras partes em ambas as estações. Esse comportamento também foi observado para as plantas controle.

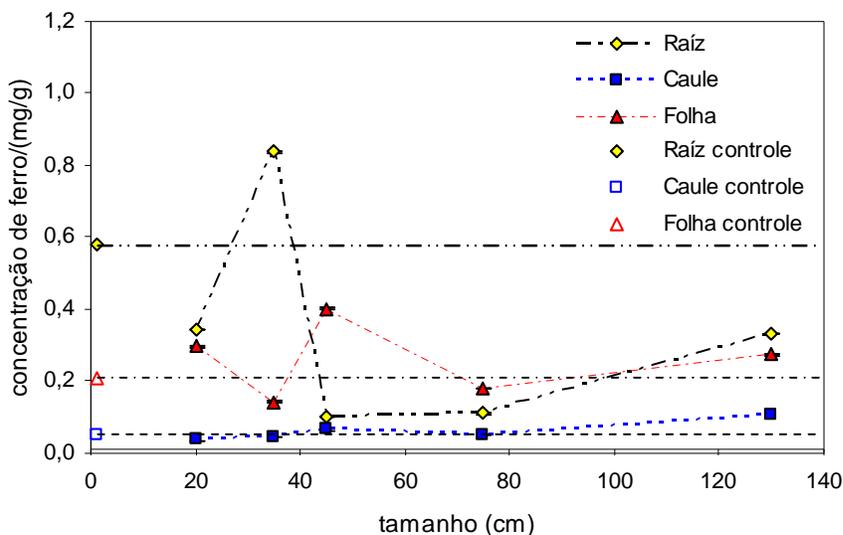
Observa-se a absorção elevada de manganês na raiz com o aumento do tamanho até 50 cm.

## **Ferro**

Na Figura 9.7 estão os teores de ferro absorvidos *R. communis* de idades diferentes.



(A)



(B)

**Figura 8.16** Perfil de distribuição de ferro em diferentes alturas durante a estação seca (A) e chuvosa (B).

Os teores de ferro no caule teve o mesmo comportamento do manganês, com pequena variação entre as duas estações, com a absorção ocorreu na faixa de aproximadamente 0,035 a 0,067 mgFe/g. Entre os períodos, entretanto, observa-se teores mais elevados de ferro no período de seca para os tamanhos menores que no período de chuva, como observado para o magnésio.

O ferro tem um comportamento muito dependente da sua forma química (estado de oxidação, complexo formado, etc.). Assim, poderia ser esperada uma variação nas taxas de absorção pela planta com as mudanças nas variáveis ambientais, tais como o aumento da umidade e talvez diminuição na disponibilidade de oxigênio no meio. Essa mudança poderia, a priori significaria uma maior solubilização do ferro (II), por estar em um ambiente mais anóxico, lembrando que o solo onde plantas se desenvolveram é muito rico em ferro.

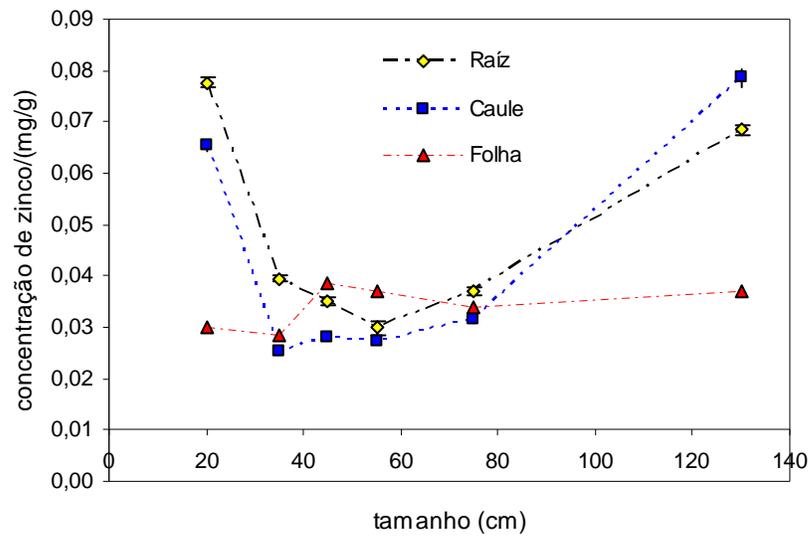
Entretanto, devido à grande exigência das plantas por ferro (EPSTEIN e BLOOM, 2006; LANGER, 2004), há mecanismos evolucionários que aumentam a absorção de ferro, tanto pela acidificação da rizosfera (RÖMHELD e KRAMER, 1983), quanto pela liberação de fitosideróforos e outras moléculas complexantes, como ácidos orgânicos de baixa massa molar, inclusive redutores, como o ácido caféico (CLARK e SANCHEZ, 1989; GESSA, *et. al.*; KANNAN e RAMANI, 1987). Esses mecanismos podem, portanto, explicar a aparente independência em relação ao comportamento do ferro no solo.

Além disso, o comportamento observado para as plantas de maior tamanho parece distinto daquelas com menor tamanho, podendo significar diferentes mecanismos de absorção ou de necessidades nutricionais.

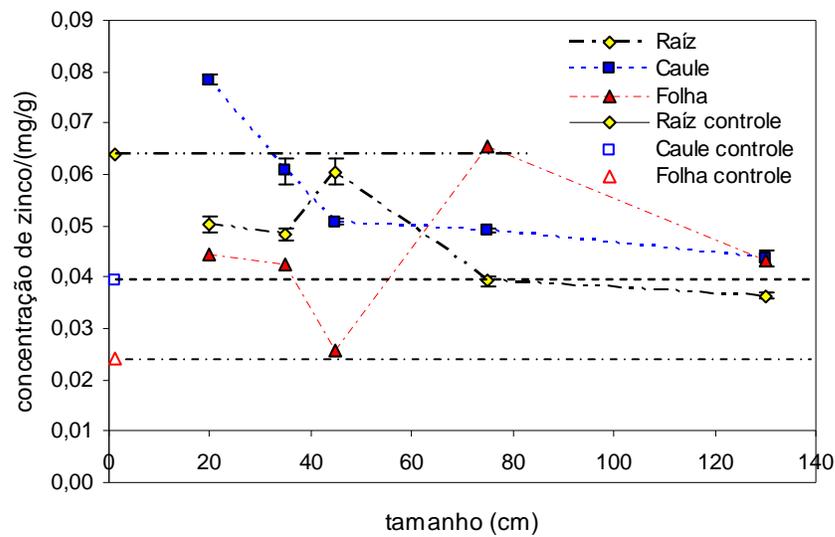
Baixos teores de ferro podem ocorrer porque este metal é um micronutriente, além de ser absorvido em sua forma bivalente, quando normalmente é encontrado nos solos na forma insolúvel (em forma de  $\text{Fe}^{3+}$ ) em maior proporção, a influência do pH também pode interferir, já que tanto em solo ácidos como básicos a falta deste elemento muitas vezes ocorre, pois em solos ácidos, a falta de ferro ocorre na planta induzida por excesso de manganês presente no meio, o qual inibe competitivamente a absorção do primeiro, o que é difícil que tenha ocorrido neste caso, já que a absorção do manganês também foi baixa. Por outro lado, o pH do solo além de 7,0, pode insolubilizar o ferro, causando também deficiência. O que ocorreu com o solo da moinha, pH 7,39 (Tabela 5.1). No entanto, dependendi da concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  este pode se hidrolisar em valores de pH menores.

## Zinco

A Figura 9.8 apresenta os teores de zinco absorvidos em compartimentos das *R. communis* em diferentes alturas nos períodos de seca e chuva.



(A)



(B)

**Figura 8.17** Perfil de distribuição de zinco em *R. communis* de diferentes alturas no período de seca (A) e chuvas (B).

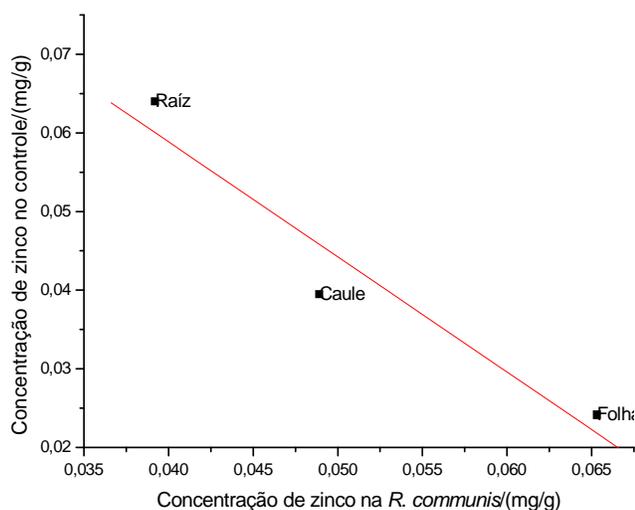
É comum, solos brasileiros ter carência de zinco, porém, observa-se que a *R. communis* crescida sobre a moinha de carvão, apresentou alto potencial de acumulação. Assim como cálcio e magnésio, este íon é absorvido em sua forma bivalente ( $Zn^{2+}$ ).

Folha das duas estações e caule da estação chuvosa acumulou zinco em todos os compartimentos e alturas, por outro lado, a raiz do período de chuva não apresentou acumulação.

O comportamento deste metal em *R. communis* foi bem distinto entre as estações, corroborando com Lima, J. S. (2001) que diz haver uma sensibilidade diferenciada entre diferentes vegetais dependendo da idade (estágio de desenvolvimento) e da época do ano, sendo que esta última influencia na intensidade do metabolismo das plantas.

No período de seca, os teores de zinco nas folhas oscilam entre 0,028 e 0,039 mgZn/g, apresentando portanto, baixa variação e esteve maior que o controle em todos os tamanhos neste órgão. Já o caule e a raiz, apresentaram o mesmo comportamento, formando uma parábola com concavidade para cima, acumulando, desta forma, apenas nas faixas de 20 cm e 130 cm, sendo, no caule, 0,065 mgZn/g em 20 cm e 0,079 mgZn/g em 130 cm e na raiz 0,078 mgZn/g em 20 cm e 0,068 mgZn/g em 130, mantendo-se quase constante nas demais alturas, entre 0,030 e 0,040 mgZn/g.

A Figura 9.9 mostra a correlação entre a amostra da *R. communis* de 60-90 cm e o seu controle, para o metal zinco.

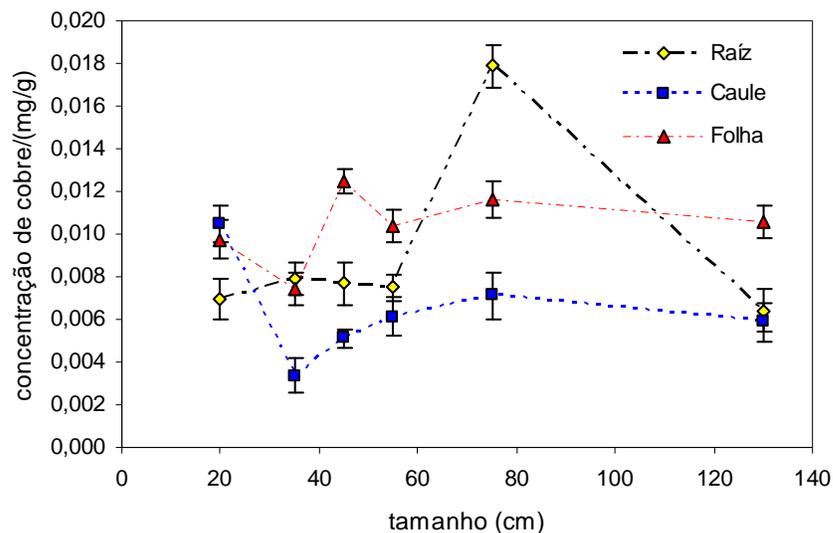


**Figura 8.18** Correlação de zinco entre *R. communis* controle e amostra de 60-90 cm.

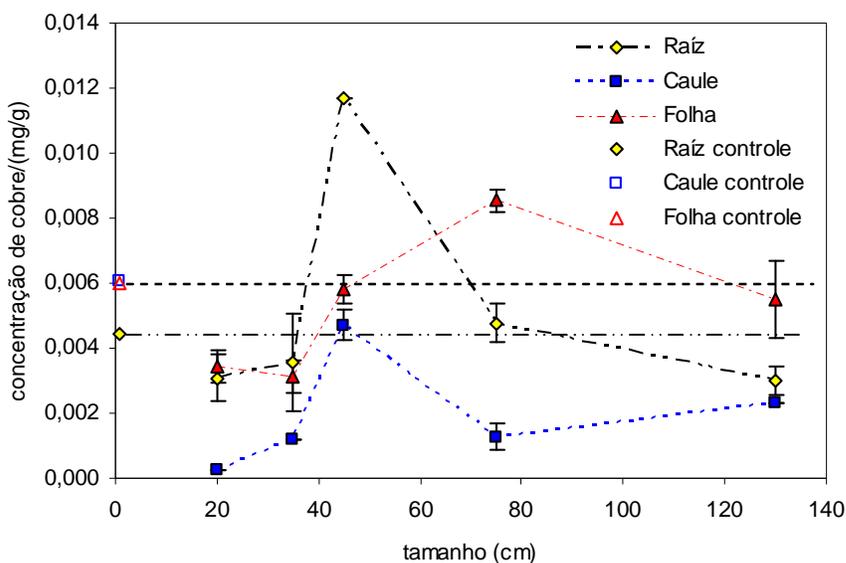
O zinco foi o único elemento químico que apresentou coeficiente de correlação significativo  $-0,96096$  entre amostra e controle de *R. communis*, tendo uma correlação inversa.

## Cobre

A Figura 9.10 apresenta o perfil de distribuição de cobre nas partes de *R. communis* de 20 cm, 35 cm, 45 cm, 55 cm, 75 cm e 130 cm, durante as estações seca e chuvosa.



(A)



(B)

**Figura 8.19** Perfil de distribuição de cobre em compartimentos de *R. communis* de diversas alturas, durante as estações seca (A) e chuvosa (B).

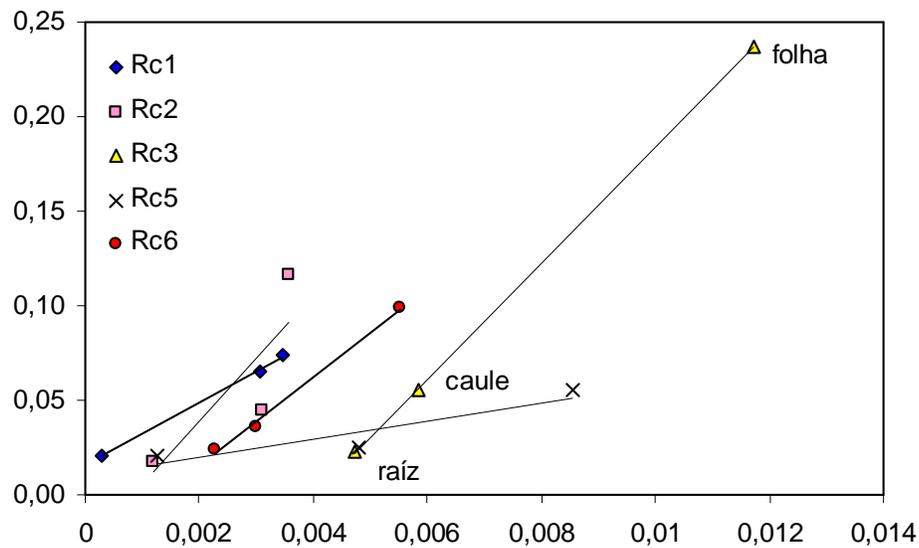
As amostras de raiz em 45 cm e de folha em 75 cm no período de chuvas, apresentaram maiores índices de absorção que seus respectivos controles, por outro lado, no período de seca, o caule de 20 cm com todas as amostras de folha e raiz, também apresentaram níveis de cobre maiores que o controle. Esses teores, atingiram máximos que vão de 0,0117 mgCu/g na *R. communis* de 45 cm da estação chuvosa na raiz, até 0,0178 mgCu/g na amostra de 75 cm da estação seca, também na raiz. Isso mostra que os níveis de absorção foram maiores no período de seca, principalmente nas folhas e raízes, onde todas as alturas apresentaram absorção.

O caule da estação chuvosa, praticamente não apresentou acumulação. É muito provável que este íon tenha sofrido inibição devido a um acúmulo de outro íon em grandes quantidades.

Houve uma correlação significativa entre manganês e cobre para as amostras de *Ricinus communis* coletadas na estação chuvosa, como pode ser observado na Figura 9.11. Tanto as correlações quanto os códigos para os tamanhos de cada mamona, podem ser observado na Tabela 9.1.

**Tabela 8.5** Correlação entre cobre e manganês para *R. communis* de diferentes tamanhos.

<b>Tamanho das <i>Ricinus communis</i></b>	<b>Código</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
10-30 cm	Rc1	0,9990
30-40 cm	Rc2	0,6816
40-50 cm	Rc3	0,9999
60-90 cm	Rc5	0,8509
100-160 cm	Rc6	0,9961



**Figura 8.20** Correlação entre Cu e Mn no período de chuvas.

### Cromo, Níquel e Cádmio

Estes elementos químicos não foram detectados nas partes de *R. communis* em nenhuma fase de desenvolvimento durante os períodos de seca e chuva. O cromo, por exemplo, pode ficar potencialmente móvel e ser lixiviado dependendo fortemente da capacidade de adsorção do solo (ALCÂNTARA e CAMARGO, 2001).

## 10 POTENCIAL BIOINDICADOR E FITORREMEIADOR DAS ESPÉCIES ESTUDADAS

Foram avaliadas as diferenças entre as quantidades de metais das três espécies de plantas analisadas, nos compartimentos: caule e folha, durante o período de chuvas.

Esta forma de análise é importante por permitir selecionar as espécies de plantas que possam contribuir no processo de fitorremediação e bioindicação, ou seja, a espécie que possui maior potencial para retirar os metais do solo.

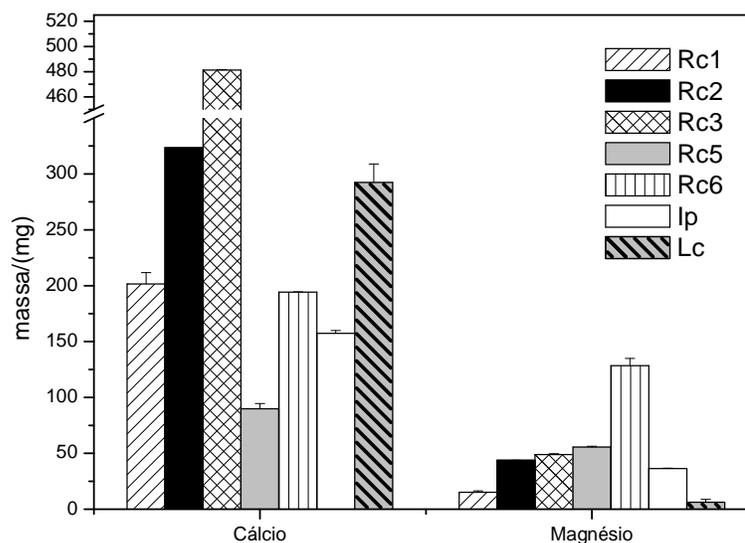
Além disso, existem poucos estudos relacionados à utilidade de espécies nativas como bioindicadoras e fitorremediadoras (DAMATO, 2001; KLUMPP, 2001).

Sabe-se que a *Ricinus communis* é uma espécie hiperacumuladora de metais pesados, por isso, o potencial das demais espécies (*Lantana camara* e *Ipomoea purpurea*) será avaliado com base em comparações com esta espécie de planta em diferentes fases de desenvolvimento, assim, as plantas chamadas de “plantas de interesse” serão essas duas espécies que até então não haviam sido avaliadas neste sentido.

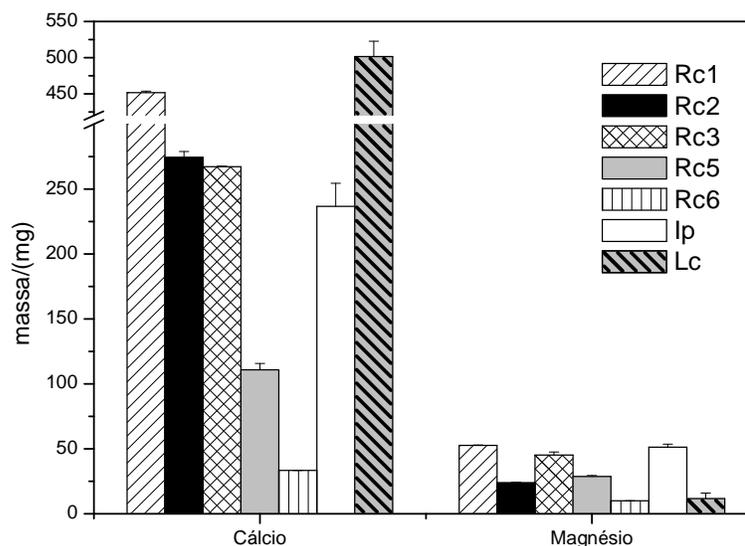
As famílias Verbenaceae (*L. camara*) e Convolvulaceae (*I. purpurea*) ainda não fazem parte das famílias consideradas hiperacumuladora de metais, tal como a Euphorbiaceae a qual está inserida a *R. communis* (ALMEIDA *et al.*, 2007).

### 10.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas legendas das Figuras a seguir, os nomes das espécies de *R. communis* foram codificados conforme a Tabela 9.1, já as plantas *I. purpurea* e *L. camara* estão codificadas por Ip e Lc, respectivamente.



(A)



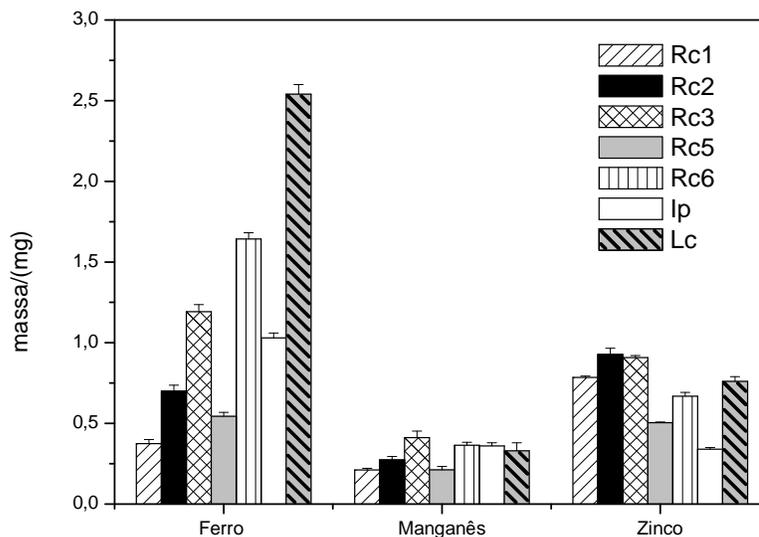
(B)

**Figura 8.21** Comparações entre os teores de cálcio e magnésio em caules (a) e folhas (B) das diferentes espécies de plantas analisadas.

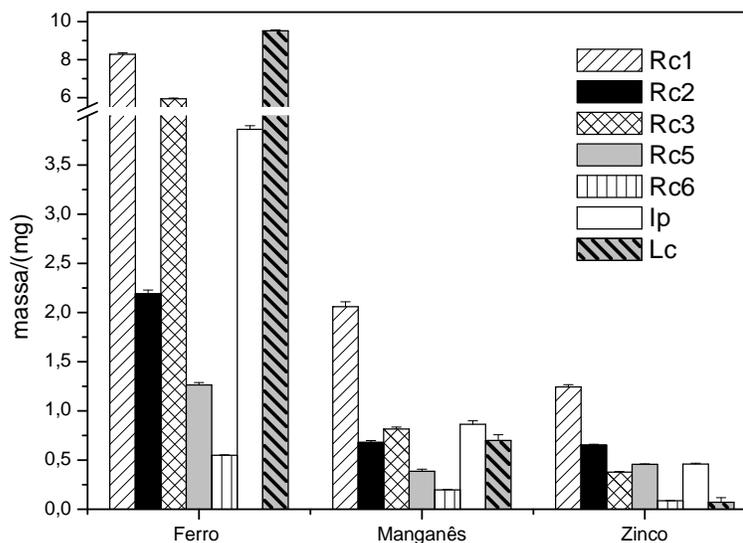
No caule da *Ipomoea purpurea* e da *Lantana camara* o cálcio esteve bem distribuído quando comparado as *Ricinus communis* de 10-30 cm, 60-90 cm e 100-160 cm, já as demais

*R. communis* apresentaram os maiores teores, o que pode estar associado a necessidade nutricional da planta nestas fases de desenvolvimento. Nas folhas as duas espécies apresentaram um potencial de bioacumulação mais acentuado, sendo que a *Lantana camara* foi a espécie que mais absorveu este metal.

O magnésio foi pouco absorvido nas espécies de interesse, tanto dentro dos caules (A) quanto das folhas (B), porém nos caules das *R. communis* os teores também estiveram dentro da mesma faixa de acúmulo, ou seja, menor que 50 mg, com exceção da *Ricinus communis* (Rc6) maior, que absorveu mais que 100 mg. Já nas folhas, a Ip absorveu o magnésio na mesma faixa das Rc1 e Rc3, enquanto que a Lc absorveu quantidades similares as Rc dos demais tamanhos (Rc2, Rc5 e Rc6).



(A)

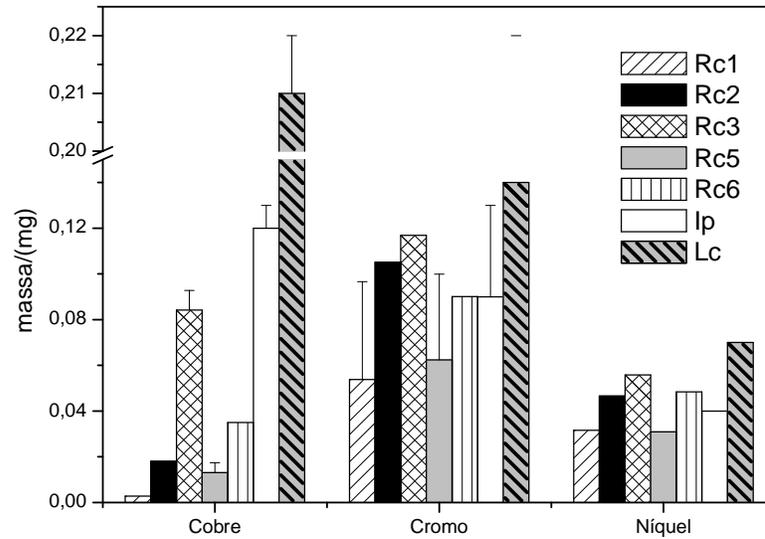


(B)

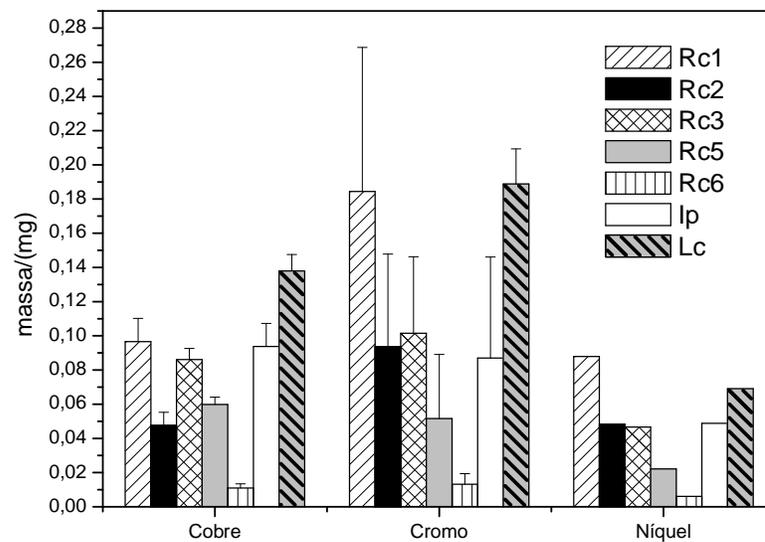
**Figura 8.22** Quantidade de ferro, manganês e zinco em caules (A) e folhas (B) de três espécies de plantas.

Nos dois órgãos da *Lantana camara* o ferro apresentou os teores mais elevados, mostrando novamente o grande potencial absorptivo desta espécie. A *Ipomoea purpurea* apresentou teores bem próximos aos das *R. communis* no caule (A) e nas folhas os teores foram superiores aos das mamonas de 30-40, 60-90 e 100-160 cm.

Os metais zinco e manganês apresentaram-se bem distribuídos nos caules e folhas das três espécies.



(A)



(B)

**Figura 8.23** Comparações entre as quantidades de cobre, cromo e níquel nos caule (A) e folhas (B) em três espécies de plantas.

Novamente na espécie *L. camara* ocorreram teores mais elevados em comparação as demais espécies, exceto para o níquel nas folhas, onde o maior teor foi encontrado na mamona de 10-30 cm (Figura 10.3 B).

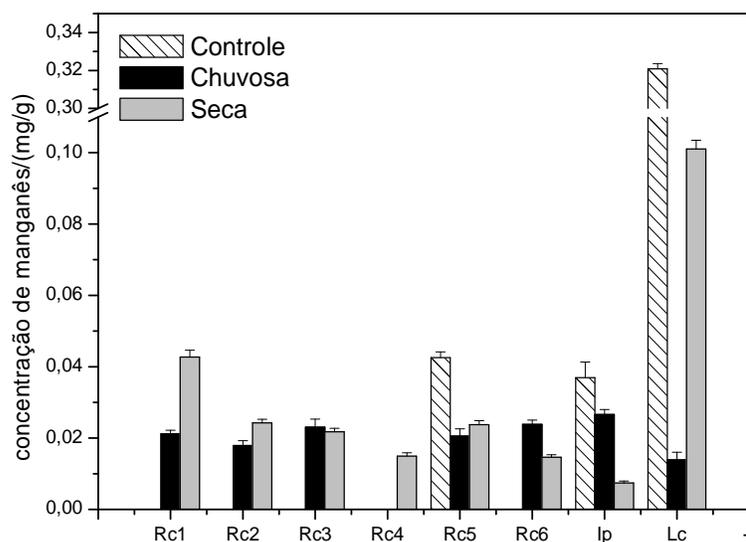
Na bioindicação e fitorremediação as espécies nativas têm uma série de vantagens sobre espécies invasoras exóticas, pois estão mais adaptadas ao clima tropical e subtropical, as mudas e sementes são encontradas com maior facilidade e os dados obtidos a partir de vegetação nativa possuem maior importância (KLUMPP, 2001). Conseqüentemente, deve-se voltar à atenção para a espécie *L. camara* que é uma espécie nativa e apresentou grande capacidade bioacumulativa quando comparada a uma espécie invasora exótica e hiperacumuladora de metais pesados a *R. communis*.

Na *I. purpura* houve uma distribuição de níquel e cromo muito similar aos da *R. communis* no caule (Figura 10.3 A), mas para o cobre esta espécie de interesse apresentou o segundo maior teor, perdendo apenas para a quantidade de metal na *L. camara*.

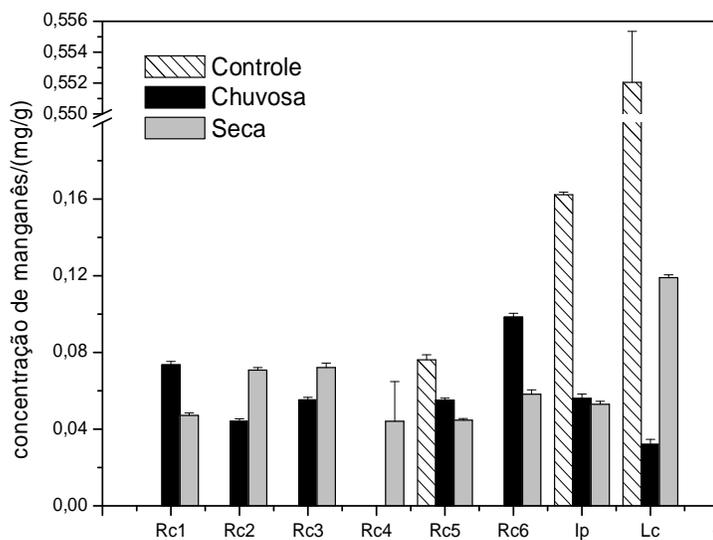
Nas folhas da *Ipomoea purpura* (Figura 10.3 B) os três metais foram bastante absorvidos, tendo teores distantes apenas das *R. communis* de 10-30 cm e da *L. camara*, onde houveram as maiores absorções.

As espécies *I. purpura* e *L. camara* não apresentaram grande potencial de bioacumulação somente nas amostras da estação chuvosa, como também nas amostras da estação seca e nos controles da estação chuvosa. Para confirmar esta afirmação, alguns metais foram selecionados como exemplo e serão apresentados nos resultados a seguir.

A concentração de manganês em caules (A) e folhas (B) de *R. communis*, *L. camara* e *I. purpura* em diferentes estações é mostrada na Figura 10.4.



(A)



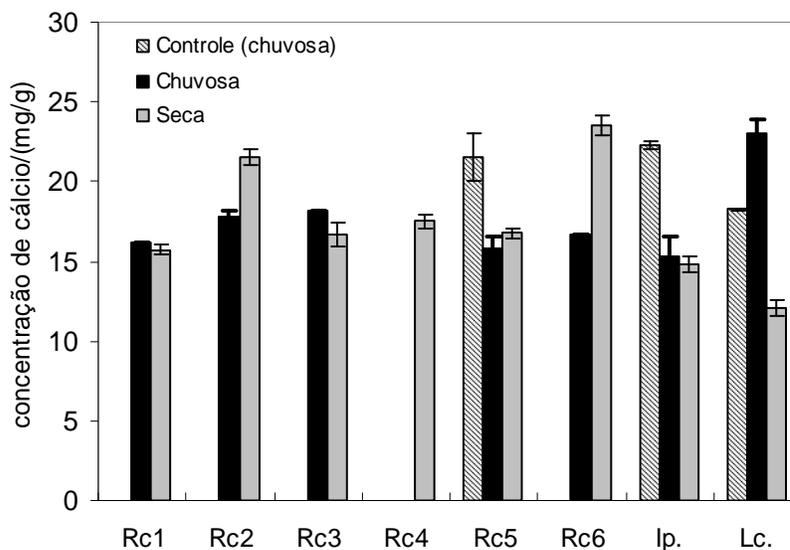
(B)

**Figura 8.24** Teores de manganês em caules (A) e folhas (B) de três espécies de plantas nos períodos de seca e chuvas.

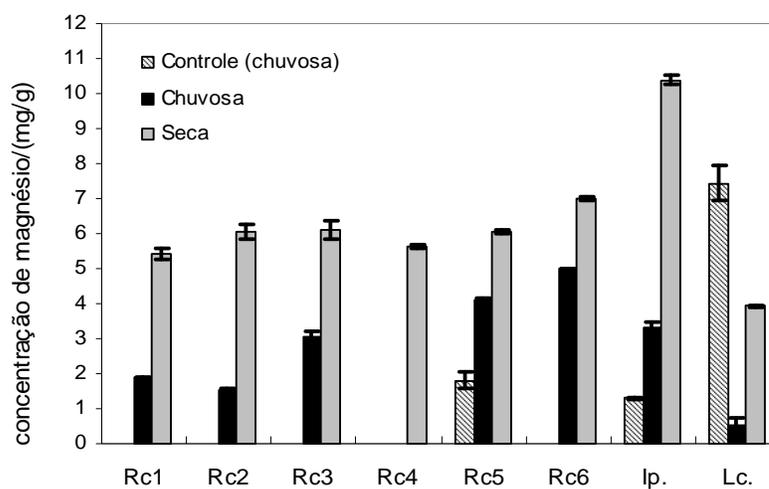
O controle permitiu mostrar o quanto às duas espécies de plantas são capazes de absorver o manganês na presença de solo em condições normais, ou seja, onde não há estresse da planta para bioacumular o metal. A *Lantana camara* absorveu os maiores teores tanto no controle quanto no período de seca. Já a *I. purpurea* bioacumulou quantidades parecidas aos

das *Ricinus communis* no caule durante a estação seca e no controle, porém nas folhas o controle apresentou-se um pouco mais elevado.

Nas folhas, as espécies *L. camara* e *I. purpura* também apresentaram grande potencial de bioacumulação para os metais cálcio (A) e magnésio (B) como pode ser visualizado na Figura 10.5.



(A)

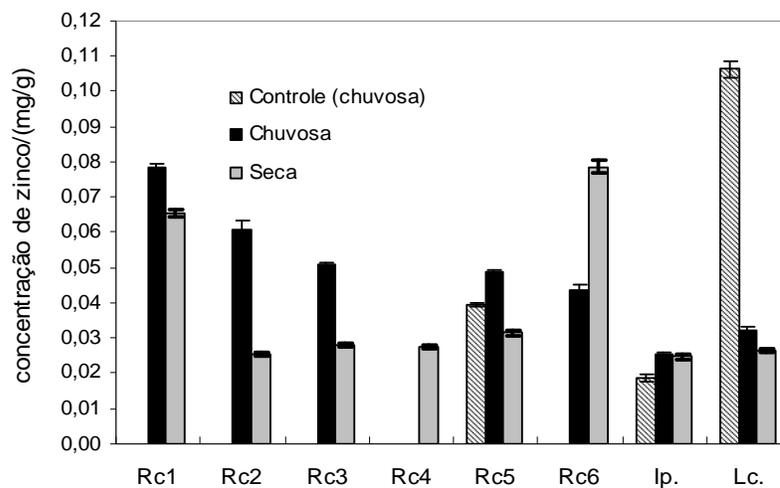


(B)

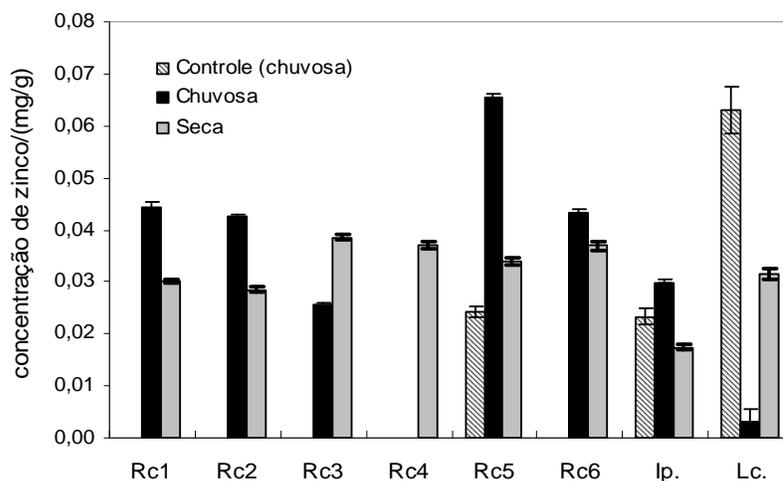
**Figura 8.25** Concentração de cálcio (A) e magnésio (B) nas folhas de *I. purpura*, *L. camara* e *R. communis* nos períodos de chuva e seca.

O cálcio apresentou-se bem distribuído nos controles e nas amostras da estação seca nas diferentes espécies. Todavia o magnésio no controle da *L. camara* e na amostra da *Ipomoea purpurea* no período de seca, apresentaram as quantidades mais elevadas.

Na Figura 10.6 os teores de zinco nos caules (A) e folhas (B) das espécies de plantas analisadas são apresentados.



(A)



(B)

**Figura 8.26** Comparação entre as concentrações de zinco em caule (A) e folhas (B) das espécies de plantas estudadas durante os períodos seco e chuvoso e em controles da estação chuvosa.

Em ambos os órgãos os controles de *Lantana camara* apresentaram as maiores concentração de zinco, quando comparado aos demais controles.

Já no período de seca, o potencial de bioacumulação das espécies de interesse para o metal zinco não foi muito significativo.

## **11 CONCLUSÕES E SUGESTÕES**

### **11.1 DISTRIBUIÇÃO DE METAIS NO PARQUE NAGIB NAJAR**

- O estudo da distribuição de metais no Parque Nagib Najjar mostrou a grande dispersão física dos resíduos da antiga COSIM pelo terreno. A operação de remoção de solo realizado pela Prefeitura Municipal de Mogi das Cruzes parece ter contribuído para essa dispersão. Algumas regiões do Parque apresentaram-se mais contaminadas;
- Apesar de a remoção ter aparentemente diminuído a contaminação da superfície, com o aumento da profundidade, há uma elevação nas concentrações dos cátions metálicos. Esse resultado corrobora a decisão da CETESB em manter a região interdita, além do risco de contaminação do lençol freático e do rio Tietê;
- Tanto próximo do local da antiga indústria quanto próximo do rio Tietê observou-se uma maior contaminação por metais;
- As correlações significativas entre os teores de ferro, níquel e cromo sugerem um tipo de resíduo disperso no parque.
- Por meio da análise de curvas de nível, análise de componentes principais e análise de clusters, observou-se a existência de dois tipos principais de resíduos no local, havendo inclusive regiões com misturas de ambos.

### **11.2 FERTILIDADE DE DIFERENTES SOLOS**

- Foram determinados parâmetros de fertilidade, teores de metais totais e de metais biodisponíveis em solos do Parque Nagib Najjar, observando-se uma grande heterogeneidade na área, assim como os teores totais de metais acima dos valores de intervenção da CETESB em diversas amostras.

- Há fortes correlações entre as camadas do solo convencional e o da moinha, sugerindo que o solo tenha sido formado pela mistura com a moinha, o que explica a formação de um padrão de resíduo com mistura de diferentes resíduos.
- Os metais analisados praticamente não estão biodisponíveis o que não anula a possibilidade de uma biodisponibilização posterior, ou a absorção pelas plantas por mecanismos como os da acidificação do solo pela mesma, por exemplo.

### **11.3 AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIZAÇÃO DE METAIS POR EXTRAÇÃO SEQUENCIAL (BCR)**

- Constatou-se que cádmio, cromo e níquel, praticamente não foram biodisponibilizados nas frações F1 e F2, ao contrário do zinco e chumbo que apresentaram maiores disponibilizações nestas frações, sendo, portanto, metais que oferecem maior risco.
- Forte correlação foi encontrada entre a matéria orgânica do solo e a umidade.
- A biodisponibilidade dos metais mostrou que as condições químicas e ambientais são distintas nos diferentes pontos de coletas no Parque Nagib Najjar.

### **11.4 AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE METAIS EM PLANTAS NO PARQUE NAGIB NAJAR**

- O potencial de cada planta na absorção de metais é muito específico, variando de acordo com a espécie e parte da planta, corroborando com Rangel *et al.* (2006).
- A influência das estações no acúmulo de metal varia de um elemento químico para outro, dentro de uma mesma espécie de planta e de uma espécie para outra.

- Em mesma espécie de planta, o comportamento na absorção de diferentes metais pode ser igual, porém em diferentes proporções, apresentando grande correlação em alguns casos.

### **11.5 AVALIAÇÃO DAS VARIÁVEIS AMBIENTAIS SOBRE A CINÉTICA DE BIODISPONIBILIDADE DE METAIS EM RESÍDUO**

- O estudo da influência das variáveis ambientais sobre a biodisponibilização dos metais de um resíduo de siderúrgica (moinha de carvão), utilizando um planejamento fatorial mostrou-se bastante promissor.
- Pode-se observar que principalmente a presença de complexante no solo acelera o processo de biodisponibilização dos metais, sendo que para alguns deles, a umidade ou a temperatura, além de efeitos sinérgicos entre eles também são importantes.

### **11.6 COMPORTAMENTO DA MAMONA EM MEIO À MOINHA DE CARVÃO**

- As *R. communis* possuem comportamentos bem distintos em relação as estações, elementos químicos e idades.
- Em *I. purpurea* e *R. communis*, não foi detectado níquel.

### **11.7 POTENCIAL BIOINDICADOR E FITORREMEIADOR DAS ESPÉCIES ESTUDADAS**

- O estudo permitiu a observação do perfil de distribuição, bem como a acumulação e comportamento de diversos metais nas estações seca e chuvosa em plantas de crescimento rápido muito comuns na região, sendo então importantes devido às suas potencialidades como espécies para fitorremediação.

- Muitos metais apresentaram alto potencial de acumulação nas três espécies de plantas estudadas. Pois apesar das baixas concentrações de alguns metais no solo, eles foram bastante acumulados pelas plantas.
- Não foi detectado cádmio nas espécies de plantas analisadas.
- A espécie nativa *L. camara* apresentou uma grande capacidade de bioacumulação quando comparada a espécie hiperacumuladora de metais pesados *Ricinus communis*, sendo, por conseguinte, provavelmente uma espécie com grande potencial para estudos de fitorremediação e bioindicação.

## 11.8 SUGESTÕES

- Verificar a composição de cada resíduo.
- Analisar os pontos de coleta de maiores contaminações em camadas mais profundas (>60cm).
- Para os mesmos metais já analisados, fazer a extração com DTPA/TEA que é um método convencional para extração de metais no solo.
- Avaliar a potencial como espécie fitorremediadora de outras plantas que foram coletadas na mesma região, dos três pontos de coleta.
- Avaliar a influência de outras variáveis:
  1. pH
  2. Tamanho partículas
  3. Microorganismos

Na cinética de biodisponibilidade de metais, não somente em resíduos, mais em outros pontos, por meio de um planejamento 2<sup>7-3</sup>.

## REFERÊNCIAS

ABREU, C.A. de; ABREU, M.F. de; RAIJ, B.van; SANTOS, W.R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. **Comm. Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Campinas, v.19, p.463-468, 1995.

ABREU JUNIOR, C. H.; MURAOKA, T.; OLIVEIRA, F. C. Cátions trocáveis, capacidade de troca de cátions e saturação por bases em solos brasileiros adubados com composto de lixo urbano. **Scientia Agricola**. Piracicaba, v.58, n.4, p.813-824, Outubro/Dezembro 2001.

ALCÂNTARA, M. A. K. de; CAMARGO, O. A. de. Isotermas de adsorção de Freundlich para o cromo (III) em latossolos. **Scientia Agricola**. Campinas, v.58, n.3, p.567-572, Julho/Setembro 2001.

ALCARDE, J.C.; RODELLA, A.A. Caracterização de fertilizantes simples contendo zinco. **Scientia Agricola**. Piracicaba, v.50, n.1, p.121-126, Fevereiro/Maio 1993.

ALLEN, G. J. ; AMTMANN, A.; SANDERS, D. Calcium-dependent and calcium-independent  $K^+$  mobilization channels in *Vicia faba* guard cell vacuoles. **Journal of Experimental Botany**. v. 49, p. 305-318, 1998.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 2 ed. New York: John Wiley, 1995. 339 p.

ALMEIDA, A. F. de; VALLE, R. R.; MIELKE, M. S.; GOMES, F. P. Tolerance and prospection of phytoremediator woody species of Cd, Pb, Cu and Cr. **Brazilian Journal of Plant Physiology**. Ilhéus, v. 19, n.2, p.83-98, 2007.

AMADO, T. J. C.; PES, L. Z.; LEMAINSKI, C. L.; SCHENATO, R. B. Atributos químicos e físicos de latossolos e sua relação com os rendimentos de milho e feijão irrigados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 33, p.831-843, 2009.

ANDERSON, R.L. **Practical Statistic for Analytical Chemist**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1987. 290 p.

ANDREOLI, C. V.; TAMARIN, C. R.; PEGORINI, B. H. E. S.; NEVES, P. S. Uso de Lodo de Esgoto na Produção de Substrato Vegetal. In. ANDREOLI, C. V. (Coord.). **Alternativas de uso de resíduos do saneamento**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. cap. 8. ISBN 8570221517.

BARROS NETO, B. de; BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S. **Como fazer experimentos:** pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: Editora Unicamp, 2001.

BERTOLETTI, E. Ecotoxicologia aquática. In. MAIA, N. B.; MARTOS, H. L.; BARRELLA, W. (Orgs.). **Indicadores ambientais:** conceitos e aplicações. São Paulo: EDUC/COMPED/INEP, 2001. ISBN 85-283-0243-1.

BIDDULPH, O.; BIDDULPH, SUSANN; CORY, R.; KOONTZ, H. Circulation Patterns for Phosphorus, Sulfur and Calcium in the Bean Plant. **Brazilian Journal of Plant Physiology**. v. 33, n.4, p. 293–300, 1958.

BIENFAIT, H. F.; BRIEL, W. van den; MESLAND-MUL, Nel T. Free Space Iron Pools in Roots: generation and mobilization. **Brazilian Journal of Plant Physiology**. v. 78, p-596-600, 1985.

BISINOTI, M. C. e JARDIM, W. de F. **O emprego de técnicas analíticas na especiação de metais pesados e a sua importância para o estudo do ambiente.** Julho de 2004. 21p. (Caderno Temático, 2).

BOYER, R. F.; CLARK, H. M.; SANCHEZ, S. Solubilization of ferrihydrite iron by plant phenolics: a model for rhizosphere processes. **Journal of Plant Nutrition**. v. 12, n. 5, p.581-592, 1989.

BRADY, N. **Natureza e propriedades do solo**, 7 ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989.

BRERETON, R. G. **Chemometrics:** data analysis for the laboratory and chemical plant. John Wiley & Sons, Ltd. 2003. 489p. ISBNs: 0-471-48977-8 (HB); 0-471-48978-6 (PB).

CANTARELLA, H.; ABREU, M. F. **Métodos e Análises.** Ensaio de Proficiência IAC para Laboratórios de Análise de Solo para fins Agrícolas (Instituto Agrônômico de Campinas Programa de Laboratório). Disponível em: <[http://lab.iac.sp.gov.br/LabNovo/metodos\\_e\\_analises.html](http://lab.iac.sp.gov.br/LabNovo/metodos_e_analises.html)>. Acesso em: 10 março 2007.

CARVALHO, A. J. C. de; MARTINS, D. P.; MONNERAT, P. H.; BERNARDO, Salassier. Adubação nitrogenada e irrigação no maracujazeiro-amarelo. I. Produtividade e qualidade dos frutos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília, v.35, n.6, p.1101-1108, Junho 2000.

CETESB: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. São Paulo, 2001.

CHENERY, E. M. Aluminium in plants and its relation to plant pigments. **Annals of Botany**. v. 12, p.121-136, 1948B.

CLAESSEN, M. E. C. **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro: 1997. 212p. (EMBRAPA – CNPS. Documentos 1). ISBN 8585864036.

CLARK, H. M.; SANCHEZ, S. Solubilization of ferrihydrite iron by plant phenolics: a model for rhizosphere processes. **Journal of Plant Nutrition**. v. 12, p. 581-592, May 1989.

COSTA, A. C. S.; LOPES, L. F.; OLIVEIRA, P. S. D'; SILVA, M. A. G. da; GIL, L. G.; ROCHA, R. A. A. Acúmulo de Zn, Fe e Pb em plantas de crisântemo após cultivo em substrato contendo doses de resíduo industrial de galvanoplastia. **Acta Scientiarum. Agronomy**. Maringá, v. 26, n. 4, p. 407-411, 2004.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C.R.M.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**. v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

COSTA, J. B. da. **Caracterização e constituição do solo**. 7.ed. Lisboa: Fundação Calouste GulbenKian, 2004. 527p. ISBN 9723100738.

DAMATO, M. O emprego de indicadores biológicos na determinação de poluentes orgânicos perigosos. In. MAIA, N. B.; MARTOS, H. L.; BARRELLA, W. (Orgs.). **Indicadores ambientais: conceitos e aplicações**. São Paulo: EDUC/COMPED/INEP, 2001. ISBN 85-283-0243-1.

DAMATTO JUNIOR, E. R.; BÔAS, R. L. V.; LEONEL, S.; FERNANDES, D. M. Alterações em propriedades de solo adubado com doses de composto orgânico sob cultivo de bananeira. **Revista Brasileira de Fruticultura**. Jaboticabal, v. 28, n.3, p. 546-549, Dezembro 2006.

DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F., CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO O. A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande, v.5, n.2, p.229-234, Maio/Agosto 2001.

EIGENHEER, E. M. **Lixo, Vanitas e Morte**. Niterói: EdUFF, 2003. 196p. ISBN 8522803609.

EPSTEIN, E.; BLOOM, A. J. **Nutrição mineral de plantas: princípios e perspectivas**. Londrina: Planta, 2006. 403p

ESSINGTON, M. E. **Soil and Water Chemistry: an integrative approach**. CRC Press, Boca Raton, FL. Hardbound, 2004. 534p. ISBN 0-8493-1258-2.

FADINI, P. S.; FADINI, A. A. B. **Lixo: desafios e compromissos**. Maio 2001. p. 9-18. (Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, Edição especial).

FELLEMBERG, G. **Introdução aos problemas da poluição ambiental**. São Paulo. EPU, 1980. 196p. ISBN 85-12-49040-3.

FERREIRA, A. B. de H. **Dicionário Aurélio da Língua Portuguesa**. 2.ed. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1986. 1838p. ISBN. 8520904114.

FONTES, M. P. F.; ALLEONI, L. R. F. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. **Scientia Agricola**. Piracicaba, v.63, n.6, p.589-608, November/December 2006.

GABOS, M. B.; ABREU, C. A. de; COSCIONE, A. R. EDTA assisted phytoremediation of a Pb contaminated soil: metal leaching and uptake by jack beans. **Scientia Agricola**. Piracicaba, v.66, n.4, p.506-514, July/August 2009.

GALVÃO, S. R. da S.; SALCEDO, I. H.; SANTOS, A. C. dos. Frações de carbono e nitrogênio em função da textura, do relevo e do uso do solo na microbacia do agreste em Vaca Brava (PB). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Viçosa, v.29, n.6, p.955-962, Novembro/Dezembro 2005.

GESSA, C.; DEIANA, S.; PREMOLI, A.; CIURLI, A. Redox activity of caffeic acid towards iron(III) complexed in a polygalacturonate network. **Plant and Soil**. v.190, p. 289-299, 1996.

GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soil and sediments: a review os sequential extraction produres. **Trends in analytical chemistry**. v.21, n.6, p.451-467, 2002.

GONÇALVES, F. de A. **Fertilidade e fitodisponibilidade de metais pesados em solo com resíduo de sucata automobilística**. 2008. 89 f. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) - Instituto Agronômico de Campinas, Campinas, 2008.

INOUE, H.; KOBAYASHI, T.; NOZOYE, T.; TAKAHASHI, M.; KAKEI, Y.; SUZUKI, K.; NAKAZONO, M.; NAKANISHI, H.; MORI, S.; NISHIZAWA, N. K. Rice OsYSL15 Is an Iron-regulated Iron(III)-Deoxymugineic Acid Transporter Expressed in the Roots and Is Essential for Iron Uptake in Early Growth of the Seedlings. **Journal of Biological Chemistry**. v. 284, n. 6, p. 3470-3479, 2009.

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

KANNAN, S.; RAMAN, S. Mechanisms of Fe-deficiency tolerance in crop cultivars: effects of dibutyl phthalate and caffeic acid on Fe-chlorosis recovery. **Journal of Plant Nutrition**. v.10, n.9, p. 1051 – 1058, 1987.

KARTAL, Ş.; AYDIN, Z.; TOKALIOĞLU, Ş. Fraction of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data. **Journal of Hazardous Materials**. N. York, v. 132, p. 80-89, 2006.

KLUMPP, A. Utilização de bioindicadores de poluição em condições temperadas e tropicais. In. MAIA, N. B.; MARTOS, H. L.; BARRELLA, W. (Orgs.). **Indicadores ambientais: conceitos e aplicações**. São Paulo: EDUC/COMPED/INEP, 2001. ISBN 85-283-0243-1.

KOTRLÝ, S.; SUCHA, L. **Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry**. New York: Ellis Horwood Ltd, Chichester 1985. 414p.

LÃ, O. R.; BARRA, C. M.; SOBRINHO, N. M. B. do A; MAZUR, N.; VELLOSO, A. C. X. Avaliação dos métodos de extração seqüencial de Tessier, Keller e Miller na Determinação de ferro nativo em três tipos de solos: orgânico, brunizem e latossolo. **Química nova**. Campos, v.26, n.3, p.323-330, 2003.

LANGE, A.; MARTINES, A. M.; SILVA, M. A. C. da; SORREANO, M. C. M.; CABRAL, C. P.; MALAVOLTA, E. Efeito de deficiência de micronutrientes no estado nutricional da mamoneira cultivar Iris. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília, v.40, n.1, p.61-67, Janeiro 2005.

LANTERI, M. L.; PAGNUSSAT, G. C.; LAMATTINA, L. Calcium and calcium-dependent protein kinases are involved in nitric oxide- and auxin-induced adventitious root formation in cucumber. **Journal of Experimental Botany**. v.1, n. 6, p. 1341–1351, 2006.

LARCHER, W. **Ecofisiologia Vegetal**. São Carlos: RIMA, 2004. 531p.

LAROUSSE CULTURAL, **Grande enciclopédia**. São Paulo: Nova Cultural, 1998. , v.1 e v.4. ISBN 8513007641.

LAVRES, J. J.; BOARETTO, R. M.; SILVA, M. L. de S.; CORREIA, D.; CABRAL, C. P.; MALAVOLTA, E. Deficiência de macronutrientes no estado nutricional da mamoneira cultivar Iris. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília, v.40, n.2, p.145-151, Fevereiro 2005.

LIMA, J. S. Processos biológicos e o biomonitoramento: aspectos bioquímicos e morfológicos. In. MAIA, N. B.; MARTOS, H. L.; BARRELLA, W. (Orgs.). **Indicadores ambientais: conceitos e aplicações**. São Paulo: EDUC/COMPED/INEP, 2001. ISBN 85-283-0243-1.

LIMA, L. M. Q. **Lixo: tratamento e biorremediação**. 3. ed. São Paulo: Hemus, c2004. 265 p. ISBN 8528901491.

LINDQVIST, L. Accumulation of Cadmium, Copper, and Zinc in Five Species of Phytophagous Insects. **Entomological Society of America**. Lanham , v.21, n.1, p.160-163, February 1992.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. **Interpretação de análise do solo: conceitos e aplicações**. 3.ed. São Paulo: ANDA – Associação Nacional para difusão de adubos, 1989 - 1992. 64p. (Boletim Técnico, 2).

LOPES, A. S.; SILVA, M. de C.; GUILHERME, L. R. G. **Acidez do solo e calagem**. 3.ed. São Paulo: ANDA – Associação Nacional para difusão de adubos, 1990 - 1991. 22p. (Boletim Técnico, 1).

LUIZ, A. J. B.; NEVES, M. C.; DYNIA, J. F.. **Implicações potenciais na qualidade das águas subterrâneas das atividades agrícolas na região metropolitana de Campinas, SP**. 1.ed. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004. 33p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 25).

MALAVOLTA, E. Absorção e transporte de íons e nutrição mineral. In. FERRI, M. G. (Coord.). **Fisiologia Vegetal**. 2.ed. São Paulo: EPU, 1985. cap.2. ISBN 8512119101.

MANTOVANI, J. E.; NOVO, E. M. L. de M. Comportamento Espectral da Matéria Orgânica Dissolvida. **Anais VIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto- INPE**, Salvador, p. 917-923, abril 1996.

MARSOLA, T.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. Acumulação de cobre e zinco em tecidos do feijoeiro em relação com o extraído do solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.9, n.1, p.92-98, 2005.

MARTINS, A. P. L.; REISSMANN, C. B.; FAVARETTO, N.; BOEGER, M. R. T. & OLIVEIRA, E. B. de. Capacidade da *Typha dominguensis* na fitorremediação de efluentes de tanques de piscicultura na Bacia do Iraí – Paraná. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande, v.11, n.3, p.324–330, Janeiro 2007.

MASCARENHAS, H.A.A; TANARA, R.T. Crescimento em vasos, de cultivares de soja e de trigo em função da saturação de alumínio. **Scientia Agrícola**. Piracicaba, v. 52, n.2, Maio/Agosto 1995.

MAVROPOULOS, E. **A hidroxiapatita como removedora de chumbo**. 1999. 126 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Fundação Oswaldo Cruz Escola Nacional de Saúde Pública Toxicologia, Rio de Janeiro, 1999.

MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: a modification of Mehlich 2 extractant. **Comm. In Soil Science and Plant Analysis**. North Carolina, v.15, n. 12, p.1409-1416, 1984.

MELLO, G. de; BUENO, C. R. P.; PEREIRA, G. T. Variabilidade espacial das propriedades físicas e químicas do solo em áreas intensamente cultivadas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande, v.10, n.2, p.294-305, Abril/Junho 2006.

MELO, É. E. C. de; NASCIMENTO, C. W. A. do; ACCIOLY, A. M. de A.; SANTOS, A. C. Q. Phytoextraction and Fractionation of heavy metals in soil after multiple applications of natural chelants. **Scientia Agrícola**. Piracicaba, v.65, n.1, p.61-68, January/February 2008.

MIRANDA, E.R.; PATTANAGUL, W.; MADORE, M.A. Phloem Transport of Solutes in Crop Plants. In: DEKKER, M. **Handbook of Plant and Crop Physiology**. 4 ed. New York: Mohammad Pessaraki (ed), 2002.

MOREIRA, A.; MALAVOLTA, E.; HEINRICHS, R.; TANAKA, R. T. Influência do magnésio na absorção de manganês e zinco por raízes destacadas de soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, n. 1, p. 95-101, 2003.

NORVELL, W. A.; LINDSAY, W. L. Reactions of DTPA chelates of iron, zinc, copper, and manganese with soils. **Soil Science Society of America Journal**. v. 40, p. 282-286, 1972.

OCHIAI, E. I. **Bioinorganic Chemistry**: An Introduction. Boston: Allyn and Bacon, Inc., 1977. 515p.

OLIVEIRA, A. F. **Equilíbrio em Solução Aquosa Orientados à Aplicação**: sistemas ácido-base de Bronsted e outros equilíbrios. Campinas: Átomo, 2009.

OLIVEIRA, J. A.; CAMBRAIA, J.; CANO, M. A. O.; JORDÃO, C. P. Absorção e acúmulo de cádmio e seus efeitos sobre o crescimento relativo de plantas de Aguapé e de Salvinia. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**. Lavras, v.13, n.3. 2001.

OLIVEIRA, J. B. de; JACOMINE, P. K. T.; CAMARGO, M. N. **Classes gerais de solos do Brasil**: guia auxiliar para seu reconhecimento. Jaboticabal: FUNEP, 1992. 201p.

PAIVA, H. N. de; CARVALHO, J. G. de; SIQUEIRA, J. O.; MIRANDA, J. R. P. de; FERNANDES, A. R. Absorção de nutrientes por mudas de Ipê-roxo (*Tabebuia impetiginosa* (Mart.) Standl.) em solução nutritiva contaminada por cádmio. **Revista Árvore**. Viçosa, v.28, n.2, p.189-197, 2004.

PASSOS, J. A. L. **Avaliação da transferência de metais pesados no sistema solo-planta e seu desenvolvimento**: estudo de caso do lodo da CETREL. 2004. 115 f. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo) - Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador, 2004.

PEREIRA, W. L. M.; VELOSO, C. A. C.; GAMA, J. R. N. F.. Propriedades químicas de um Latossolo Amarelo cultivado com pastagens na Amazônia Oriental. **Scientia Agricola**. Belém, v.57, n.3, p.531-537, Julho/Setembro 2000.

POTTOSIN, I. I.; SCHÖNKNECHT, G. Vacuolar calcium channels. **Journal of Experimental Botany**. v. 58, n. 7, p. 1559-1569, 2007.

QUEVAUVILLER P. ; RAURET G. ; LOPEZ SANCHEZ J. F. ; RUBIO R. ; URE A. ; MUNTAU H. ; Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. **Science of the total environment**. Irlanda, v. 205, n.2-3, p.223-234, 1997.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade em solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. 285p.

RANGEL, O.J.P.; SILVA, C. A.; BETTIOL, W.; DYNIA, J. F. Efeito de aplicações de lodos de esgoto sobre os teores de metais pesados em folhas e grãos de milho. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**. v. 30, p. 583-594, 2006.

RAURET, G.; LOPEZ-SANCHEZ, J. F.; SAHUQUILLO, A.; RUBIO, R.; DAVISON, C.; URE, A.; QUEVAUVILLER, Ph. Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. **J. Journal of Environmental Monitoring**. v.1, p.57-61, 1999.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F., EICHHORN, S. E.. **Biologia Vegetal**. 6.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2001. 728p. ISBN 85-277-0366-1.

REICHARDT, K. A água: absorção e translocação. In: FERRI, M. G (Coord.). **Fisiologia Vegetal**. 2.ed. São Paulo: EPU, 1985. cap. 1. ISBN 8512119101.

REICHMAN, S. M.; PARKER, D. R. Revisiting the Metal-Binding Chemistry of Nicotianamine and 2'-Deoxymugineic Acid. Implications for Iron Nutrition in Strategy II Plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 129, p. 1435-1438, 2002.

RIGATTO, P. A.; DEDECEK, R. A.; MATTOS, J. L. M. de. Influência dos atributos do solo sobre a produtividade de Pinus taeda. **Revista Árvore**. Viçosa, v.29, n.5, p.701-709, Setembro/Outubro 2005.

ROBERT L. A. **Practical Statistics for Analytical Chemists**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1987. 316p. ISBN 0442209738

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas: interações com espécies metálicas**. 1.ed. São Paulo: UNESP, 2003. 120p. ISBN 8571394741.

RODRIGUÊS, G. B.; MALTONI, K. L.; CASSIOLATO, A. M. R. Dinâmica da regeneração do subsolo se áreas degradadas dentro do bioma do Cerrado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande, v.11, n.1, p.73-80, Janeiro/Fevereiro 2007.

ROMHELD, V.; KRAMER, D. Relationship between proton efflux and rhizodermal transfer cells induced by iron deficiency. **Zeitschrift für Pflanzenphysiologie**. Stuttgart, v.113, p. 73-83, 1983.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C. **Fluxos de matéria e energia no reservatório solo: da origem a importância para a vida**. 2003. 65p. (Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, 5).  
SACRAMENTO, L. V. S. do; MARTINEZ, H. E. P.; MONNERAT, P. H.; OLIVEIRA, L. M. Absorção de magnésio por raízes destacadas de cultivares de tomateiro. **Scientia Agricola**. Piracicaba, v.56, n.3, Julho 1999.

SANTOS, G. C. G. dos; ABREU, C. A. de; CAMARGO, A. de; ABREU, M. F. de. Pó-de-aciaria como fonte de zinco para o milho e seu efeito na disponibilidade de metais pesados. **Bragantia**. Campinas, v.61, n.3, p.257-266, Setembro/Dezembro 2002.

SANTOS, H. de O. **Caracterização preliminar das substâncias húmicas aquáticas dos rios Biritiba e Paraitinga**. 2007. 84 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade de Mogi das Cruzes, Mogi das Cruzes, 2007.

SARTORI, R. H.; BOARETTO, A. E.; VILLANUEVA, F. C. A.; FERNANDES, H. M. G. Absorção radicular e foliar de <sup>65</sup>Zn e sua redistribuição em Laranjeiras. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 30, n. 2, p. 523-527, Junho 2008.

SCHULTEN, H. R. A New Approach to the Structural Analysis of Humic Substances in Water and Soils: Humic Acid Oligomers. In. GAFFNEY, J. S.; MARLEY, N. A.; CLARK, S. B. **Humic and fulvic acids: isolation, structure, and environmental role**. Washington: American Chemical Society, 1996. cap. 4. ISBN 084123468X.

SCHWANKE, R. O. **Determinação da difusividade de hidrocarbonetos aromáticos em zeólitas y por métodos cromatográficos**. 2003. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

SCHWANZ, M.; FERREIRA, J.J. FRÖEHLICH, P.; ZUANAZZI, J. A. S.; HENRIQUES, A. T. Análise de metais pesados em amostras de *Peumus boldus* Mol. (Monimiaceae). **Revista Brasileira de Farmacognosia**. Porto Alegre, v. 18, n. 1, p. 98-100, Janeiro/Março 2008.

SEVERINO, L. S.; FERREIRA, B. G.; MORAES, C. R. de A.; GONDIM, T. M. de S., FREIRE, W. S. de A.; CASTRO, D. A. de; CARDOSO, G. D.; BELTRÃO, N. E. de M.. **Adubação Química da Mamoneira com Macro e Micronutrientes em Quixeramobim, Ce**. 1.ed. Campina Grande: EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Centro Nacional de Pesquisa de Algodão, Agosto/2005. 23p. (Boletim de Pesquisa e desenvolvimento, 61).

SILVA, F. C. da. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999. 370p. ISBN 8585864060 e 8573830662.

SILVA, M. C. B.; CHERMANN, M. **Plano de manejo Parque Natural Municipal da Serra do Ipatety**. CEMASI: Centro de monitoramento ambiental da Serra do Itapety. Mogi das Cruzes, Junho/Julho: [S.n], 2004.

SILVEIRA, V. C. da; OLIVEIRA, A. P. de; SPEROTTO, R. A.; ESPINDOLA, L. S.; AMARAL, L.; DIAS, J. F.; CUNHA, J. B. da; FETT, J. P. Influence of iron on mineral status of two rice (*Oryza sativa* L.) cultivars. **Brazilian Journal of Plant Physiology**. v.19, n.2, p. 127-139, 2007.

SIMONETE, M. A.; KIEHL, J. C. Extração e fitodisponibilidade de metais em resposta à adição de lodo de esgoto no solo. **Scientia Agrícola**. Piracicaba, v.59, n.3, p.555-563, Julho/Setembro 2002.

SISINNO, C. L. S. ; MOREIRA J. C. Avaliação da contaminação e poluição ambiental na área de influência do aterro controlado do Morro do Céu, Niterói, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v.12, n.4, p.515-523, Outubro/Dezembro 1996.

SKORUPA, L. A.; SOUZA, M. D.; PIRES, A. M. M.; FILIZOLA, F. F.; BETTIOL, W.; GUINI, R.; LIGO, M. A. V. Uso de Lodo de Esgoto na Recuperação de Áreas Degradadas. In. ANDREOLI, C. V. (Coord.). **Alternativas de uso de resíduos do saneamento**. Curitiba: Prosab, 2006. cap. 7. ISBN 8570221517.

SOARES, C. R. F. S.; ACCIOLY, A. M. de A.; MARQUES, T. C. L. L. de S e M.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Acúmulo e distribuição de metais pesados nas raízes, caule e folhas de mudas de árvores em solo contaminado por rejeitos de indústria de zinco. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**. Lavras, v.13, n.3, p. 302-315, 2001.

SOARES, R. R. S. **Estudo de propriedades da Clorofila a e da Feofitina a visando a Terapia Fotodinâmica**. 2006. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.

STEFANUTTI, R.; MURAOKA, T.; MALAVOLTA, E. Comportamento de extratores em solo tratado com fontes diversas de fósforo. **Scientia Agrícola**. Piracicaba, v.51, n.1, p.105-112, 1994.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. 3 ed. **Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters**. Nova York: J.Wiley e Sons. 1996. 1022p.

SUTHERLAND, R. A. Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment. **Applied Geochemistry**. v.17, p. 353–365, 2002.

TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry Society**. Canadá, v. 51, n.7, p. 844–851, 1979.

TUZEN, M.; SOYLAK, M. Column system using diaion HP-2MG for determination of some metal ions by flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**. p.504-525, 2004.

VELOSO, C. A. C.; BORGES, A. L.; MUNIZ, A.S.; VEIGAS, I. A. de J. M. Efeito de diferentes materiais no pH do solo. **Scientia Agricola**. Piracicaba, v.49, n.1, p.123-128, 1992.

VITORELO, V. A. CAPALDI, F.R.; STEFANUTO, V.A. Recent Advances in aluminum toxicity and resistance In higher plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**. Londrina, v.17, n. 1, p. 129-143, 2005.

VON WIRÉN, N.; KLAIR, S.; BANSAL, S.; BRIAT, J. F.; KHODR, H.; SHIOIRI, T.; LEIGH, R. A.; HIDER, R. C. Nicotianamine Chelates Both FeIII and FeII. Implications for Metal Transport in Plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**. v. 119, p. 1107–1114, 1999.

# 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](#)