

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**  
**Setor de Ciências Agrárias**  
**Departamento de Solos e Engenharia Agrícola**  
**Pós-Graduação em Ciência do Solo**

**MAURÍCIO GOMES DE ANDRADE**

**FITORREMEDIAÇÃO EM BIOENSAIO COM SOLOS DE ÁREA DE  
MINERAÇÃO E PROCESSAMENTO DE CHUMBO, AVALIADA SOB  
DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO**

**CURITIBA**

**2008**

**MAURÍCIO GOMES DE ANDRADE**

**FITORREMEDIAÇÃO EM BIOENSAIO COM SOLOS DE ÁREA DE  
MINERAÇÃO E PROCESSAMENTO DE CHUMBO, AVALIADA SOB  
DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial  
à obtenção do grau de Mestre em Ciências do  
Solo do Curso de Pós-Graduação em Ciência do  
Solo – Área de Concentração em Qualidade e  
Sustentabilidade Ambiental – Linha de pesquisa:  
Poluição do Solo e Recuperação de Áreas  
Degradadas da Universidade Federal do Paraná  
**Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo.**

**CURITIBA**

**2008**

Andrade, Maurício Gomes de

Fitorremediação em bioensaio com solos de área de mineração e processamento de chumbo, avaliada sob diferentes métodos de extração / Maurício Gomes de Andrade.— Curitiba, 2008.

92 f.

Orientador: Vander de Freitas Melo.

Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

1. Solos – Poluição dos. 2. Impacto ambiental. 3. Metais Pesados.  
I. Título.

CDU 614.76:549.25

CDD 363.739.6



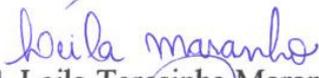
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
DEPARTAMENTO DE SOLOS E ENGENHARIA AGRÍCOLA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO(MESTRADO)  
Rua dos Funcionários, 1540-Curitiba/PR-80035-050-Fone/Fax 41-3350-5648  
Página: [www.pgcsolo.agrarias.ufpr.br/](http://www.pgcsolo.agrarias.ufpr.br/)  
E-mail: [pgcsolo@ufpr.br](mailto:pgcsolo@ufpr.br)

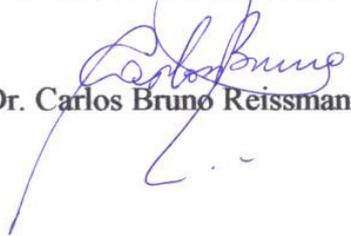
## PARECER

Os Membros da Comissão Examinadora, designados pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado, apresentada pelo candidato **MAURÍCIO GOMES DE ANDRADE**, sob o título: "**Fitorremediação em bioensaio com solos de área de mineração e processamento de chumbo, avaliada sob diferentes métodos de extração**", requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciência do Solo – Área de Concentração: Qualidade e Sustentabilidade Ambiental, do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após haverem analisado o referido trabalho e arguido o candidato, são de Parecer pela "**APROVAÇÃO**" da Dissertação, completando assim, os requisitos necessários para receber o diploma de **Mestre em Ciência do Solo - Área de Concentração: "Qualidade e Sustentabilidade Ambiental"**.

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, em Curitiba, 29 de julho de 2008.

  
Prof. Dr. Vander de Freitas Melo, Presidente.

  
Prof.ª Dr.ª Leila Teresinha Maranhão, I.ª Examinadora.

  
Prof. Dr. Carlos Bruno Reissmann, II.º Examinador.



Aos meus queridos pais,

*María Cândida Gomes de Andrade*

*António Nunes de Andrade (in memoriam),*

torcedores implacáveis do nosso trabalho,

Às lindas mulheres com as quais convivo desde que elas nasceram,

*Beatriz Ott Andrade*

*Bianca Ott Andrade*

Uma vida prazerosa ao lado delas,

*DEDICO*

## *AGRADECIMENTOS*

Foram diversas pessoas que participaram com algum tipo de contribuição nesse trabalho, portanto, peço perdão antecipado por omissões que venha a cometer e que os amigos relevem estas eventuais faltas.

Ao Prof. Dr. Vander de Freitas Melo pela orientação, apoio, companheirismo e amizade durante o desenvolvimento desse trabalho;

À UFPR – Universidade Federal do Paraná e a Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo pela oportunidade de acreditar em nosso potencial;

Aos professores Dr. Antonio Carlos Vargas Motta, Dra. Beatriz Monte Serrat, Dr. Carlos Bruno Reissmann, Dr. Edilberto Possamai, Dr. Juarez Gabardo, Dr. Luiz Cláudio de Paula Souza, Dr. Renato Marques e Dr. Valmique Costa Lima da UFPR pelas importantes sugestões e auxílios que enriqueceram nosso trabalho;

Aos meus colegas da UTFPR - Universidade Tecnológica Federal do Paraná em especial às professoras Dra. Edilsa Rosa da Silva, Dra. Lívia Mari Assis, Dra. Fátima de Jesus Bassetti, Dra. Marlene Soares, Dra. Valma Martins Barbosa, Msc. Sonia Zanello e os professores Msc. Israel Rede, Dr. Julio César Rodrigues de Azevedo e Dr. Thomaz Aurélio Pagioro pelo companheirismo, apoio e sugestões ao nosso trabalho;

Aos funcionários técnicos da UFPR Maria Aparecida Carvalho dos Santos do Laboratório de Mineralogia do Solo, ao secretário do Programa de Pós-Graduação Gerson Novicki, Elda Nazaré Leite Lubasinski do Laboratório de Física do Solo, Flori Roberto Margraf Barberi e Reginaldo Bodziak do Laboratório de Fertilidade do Solo pela prestatividade, amizade e convivência prazerosa;

Ao Dr. Cláudio Guilherme Carvalho Portela da Embrapa Soja pelo envio das sementes de girassol, ao Engenheiro Agrícola Rogério Previatti Berton da COOPERVAL - Cooperativa Triticola Mista Vacariense/RS pelo envio das sementes de trigo mourisco;

Aos amigos e colegas do Programa de Pós-Graduação, especialmente à Larissa Kummer, Yara Jurema Barros e Alessandro Góis Orrutéa por termos dividido a convivência diária no Laboratório de Mineralogia do Solo da UFPR;

Aos estagiários da UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brenda Novaes Buschle, Gabriela Kirsch, Luciane Maranhão Schlichting e Leandro Caron pela dedicação e cumplicidade no desenvolvimento do nosso projeto;

Aos técnicos do Laboratório Carlos e Janilson da Universidade Federal de Viçosa - UFV pela colaboração na leitura dos extratos em ICP-AES;

Ao Secretario de Estado Exmo. Sr. Lindsley da Silva Rasca Rodrigues da Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos - SEMA pelo interesse do Estado do Paraná na realização do nosso trabalho e ao Sr. Alexandre Bellizzi que nos conduziu à Viçosa/MG para que pudéssemos realizar as leituras em ICP-AES na UFV.

*A todos o meu sincero sentimento de profunda gratidão.*

## RESUMO

Com o auxílio da fitorremediação, esse trabalho teve como objetivo avaliar em casa de vegetação a estratégia da fitoextração em solos poluídos de diferentes locais de uma área fabril de mineração e processamento de Pb, utilizando três diferentes espécies de plantas. O delineamento experimental utilizado foi o de blocos ao acaso, com três repetições, com fatorial 4 solos (solo 1 aparentemente sem ação antrópica, e três solos contaminados) x 3 espécies de plantas (*Avena strigosa* Schreber (aveia preta), *Helianthus annuus* L (girassol) e *Paspalum notatum* Flügge (grama batatais) x 2 doses de quelante (ácido cítrico). Foram realizados diversos tipos extrações: pseudo-total (método SW 846-3051A), trocável (DTPA-TEA e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) e não trocável (ácido nítrico 0,5 1,0 e 4,0 mol.L<sup>-1</sup>) de metais pesados dos solos antes e depois do plantio, cuja intenção foi fazer a correlação entre os extratores usados e a predição de extração pelas plantas. Instalado o experimento, a primeira dose de 20 mmol por vaso de quelante se deu no 33º dia após o estabelecimento das plântulas e a segunda dose foi aplicada no 53º dia. Nove dias após aplicação da 2ª dose de quelante, as plantas foram colhidas, preparadas e analisadas, assim como os solos. As raízes e partes aéreas das plantas foram digeridas por mistura nitro-perclórica. Os teores de metais presentes nos extratos dos solos e das plantas foram determinados por ICP-AES. O solo 1 (controle), apresentou baixos teores de metais pesados, possivelmente sem contaminação e as plantas tiveram ótimo desenvolvimento. Enquanto os três outros solos, apresentaram as seguintes faixas de teores (mg.kg<sup>-1</sup>) de metais pesados: Pb = 2.598,51 a 9.678,24; Cd = 1,87 a 22,15; Cu = 165,48 a 969,16; Ni = 22,59 a 38,44; Cr = 15,23 a 27,79 e Zn = 87,4 a 894,8. A adição de quelante não demonstrou resultados significativos estatisticamente. O solo 2, poluído principalmente com Pb, apresentou melhor desenvolvimento das plantas e produção de matéria seca. O girassol deve ser preferido na fitorremediação dessas áreas pois acumulou maior quantidade de Pb na parte aérea. No solo 3 (localizado próximo à fábrica), os teores dos metais pesados foram extremamente elevados, o que limitou sensivelmente o crescimento das plantas por efeito de fitotoxidez. Nesse caso, faz-se necessário testar outras espécies de plantas. O solo 4, de aparência estéril, apresentou rejeitos de textura fina intimamente misturados, assim, as plantas não se desenvolveram possivelmente devido à baixa qualidade de atributos agrônômicos. Não se recomenda a fitorremediação nesse ambiente e sim a remoção e o encapsulamento desse material em aterros apropriados. De forma geral, a translocação dos metais pesados das raízes para as partes aéreas nos tecidos vegetais foi baixa para as plantas estudadas, o que pode ser um mecanismo de resistência aos altos teores de Pb no solo. Houve alta correlação entre os teores de Pb pseudo-total, trocáveis e não trocáveis do solo com os teores do metal nas raízes e partes aéreas das plantas. Os melhores extratores utilizados foram  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{HNO}_3$  0,5 mol.L<sup>-1</sup> fervente.

Termos de Indexação: fitorremediação, plantas fitoextratoras, agente quelante, metais pesados e Vale do Ribeira

## ABSTRACT

With the aid of phytoextraction, this work had as objective to evaluate, in greenhouse, the phytoremediation technique in polluted soils from different locations at a lead mining plant and processing area, using different plant species. The experimental design was made in blocks by chance, in triplicate, with 4 soil factorial (soil 1 apparently without human action, and three contaminated soils) x 3 plant species (*Avena strigosa* Schreber (black oats), *Helianthus annuus* L (sunflower) and *Paspalum notatum* Flügge (bahia grass) x 2 chelating agent portions (citric acid). Several kinds of extraction were used: partial digestion (SW 846-3051A method), exchangeable (DTPA-TEA and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) and non-exchangeable (nitric acid 0,5, 1,0 and 4,0 mol.L<sup>-1</sup>) for metal determinations in soils before and after plantation, which intention was to correlate among other used extractors and prediction of extraction by plants. Initiated the experiment, the first 20 mmol chelating agent dose per vessel was given in the 33<sup>o</sup> day after the plant species establishment, and the second dose was given in the 53<sup>o</sup> day. Nine days after the 2<sup>o</sup> chelating agent dose, the plants were collected, prepared and analyzed, as were the soils. The roots and the aerial parts of the plants were digested by nitro-perchloric mixture. The total contents of metals in soil and plants extracts were determined by ICP-AES. The soil 1 (check), resented low heavy metals levels, possibly without contamination and the plants had great development. The other three soils presented the following (mg.kg<sup>-1</sup>) heavy metals content ranges: Pb = 2.598,51 to 9.678,24, Cd = 1,87 to 22,15, Cu = 165,48 to 969,16, Ni = 22,59 to 38,44, Cr = 15,23 to 27,79 and Zn = 87,4 to 894,8. The chelating agent addiction did not demonstrate statistically significative results. Soil 2, polluted specially with Pb, presented better plants development and production of dry mass. The sunflower should be the preferred at phytoremediation of these areas because it accumulated the greater Pb quantity in aerial parts. In soil 3 (located next to the manufactory), the heavy metal contents were extremely elevated, which limited sensitively the plant growth by the phytotoxicity effect. In this case, it is necessary to test another species of plants. Soil 4, with sterile aspect, presented fine texture rejects well mixtured and, in such case, the plants din not develop possibly due to the low quality of agronomic attributes. Phytoremediation in this environment is not recommended, but its material removal and encapsulation in appropriated landfills. In a general way, the heavy metal translocation from the roots to the aerial parts in plants tissues presented low to the studied plants, what could be a mechanism of resistance to the high Pb levels in soil. There were a high correlation among the soil pseudo-total, exchangeable and non-exchangeable Pb contents and the contents of the same metal in plant roots and aerial parts. The best extractors were  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and boiling  $\text{HNO}_3$  0,5 mol.L<sup>-1</sup>.

Index words: phytoremediation, phytoextraction plants, chelating agent, heavy metals and Vale do Ribeira.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - FORMAS DE ASSOCIAÇÃO: EXEMPLOS PICTÓRICOS PARA ILUSTRAR A FORMAÇÃO DE PARES IÔNICOS E COMPLEXOS .....	15
FIGURA 2 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO ÁCIDO CÍTRICO .....	23
FIGURA 3 - FÓRMULAS ESTRUTURAIS E FORMAÇÃO DE COMPLEXO DO ÁCIDO CÍTRICO .....	23
FIGURA 4 – LOCALIZAÇÃO DO VALE DO RIBEIRA .....	25
FIGURA 5 – FOTO AÉREA FRONTAL DA ÁREA DE ESTUDO .....	26
FIGURA 6 – ESTADOS DIVERSOS DE ANTROPIZAÇÃO E ABANDONO DA ÁREA DE MINERAÇÃO DE Pb .....	27
FIGURA 7 – FÁBRICA ABANDONADA COM FONTES POTENCIAIS DE CONTAMINAÇÃO DO MEIO AMBIENTE POR METAIS PESADOS (RESÍDUOS) .....	28
FIGURA 8 – FOTO AÉREA GEOREFERENCIADA COM OS COMPARTIMENTOS GEOMORFOLÓGICOS (LINHAS EM PRETO), A LOCALIZAÇÃO DA FÁBRICA DESATIVADA E OS PONTOS DE AMOSTRAGEM DENTRO DA ÁREA SELECIONADA PARA O ESTUDO (CONTORNO EM VERMELHO) .....	29
FIGURA 9 – TRANSFORMAÇÃO IHS (MNT X SOMBREAMENTO) REPRESENTANDO OS COMPARTIMENTOS GEOMORFOLÓGICOS, AS ALTITUDES DO RELEVO, A LOCALIZAÇÃO DA FÁBRICA E PONTOS DE COLETA DENTRO DA ÁREA SELECIONADA PARA O ESTUDO (CONTORNO EM VERMELHO). CORES: VERMELHA – COTAS MAIS BAIXAS, PRÓXIMA À FÁBRICA E AO LONGO DO RIO RIBEIRA; AZUL – ÁREAS MAIS ALTAS .....	30
FIGURA 10 - VISTA GERAL E DETALHES DO PERFIL DOS LOCAIS 1 e 2 SELECIONADOS PARA AMOSTRAGEM .....	32
FIGURA 11 - VISTA GERAL E DETALHES DO PERFIL DOS LOCAIS 3 e 4 SELECIONADOS PARA AMOSTRAGEM .....	33
FIGURA 12 – SISTEMAS RADICULARES DAS PLANTAS UTILIZADAS NA FITORREMEDIAÇÃO .....	41
FIGURA 13 - VARIAÇÃO DO pH NO SOLO 2 DURANTE 54 DIAS DE INCUBAÇÃO COM S ELEMENTAR .....	43

FIGURA 14 - VARIAÇÃO DO pH NO SOLO 4 DURANTE 54 DIAS DE INCUBAÇÃO COM S ELEMENTAR .....	43
FIGURA 15 – TEORES DE Pb EXTRAÍDOS POR SOLUÇÕES DE ÁCIDO NÍTRICO NAS CONCENTRAÇÕES 0,5, 1,0 e 4,0 mol.L <sup>-1</sup> .....	52
FIGURA 16 - MÉDIAS FINAIS DOS pH DE TODOS TRATAMENTOS DOS SOLOS AO FINAL DO EXPERIMENTO EM CASA DE VEGETAÇÃO .....	55
FIGURA 17 – DETALHES DAS PLÂNTULAS COM CLOROSE INTENSA E DIFICULDADE DE DESENVOLVIMENTO NOS SOLOS 3 e 4 .....	57
FIGURA 18 – ASPECTOS VISUAIS DO CRESCIMENTO DAS PLANTAS SEM QUELANTE (a, c, e) E COM QUELANTE (b, d, f) APÓS 62 DIAS DE CULTIVO .....	58
FIGURA 19 – MATÉRIA SECA DAS RAÍZES, PARTE AÉREA E TOTAL PRODUZIDAS PELAS ESPÉCIES VEGETAIS .....	60
FIGURA 20 – GRÁFICO DE CONCENTRAÇÕES DE Pb NAS PARTES AÉREAS DOS VEGETAIS NOS SOLOS CONTAMINADOS .....	65

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – FAIXAS E TEORES TOTAIS MÉDIOS DE REFERÊNCIA DE ALGUNS METAIS PESADOS EM SOLOS .....	12
TABELA 2 – VALORES ORIENTADORES PARA SOLOS NO ESTADO DE SÃO PAULO .....	13
TABELA 3 – VALORES DOS RAIOS HIDRATADOS DE ALGUNS METAIS PESADOS E SUAS ENERGIAS DE HIDRATAÇÃO .....	14
TABELA 4 – ESPÉCIES QUÍMICAS DOS METAIS PESADOS NA SOLUÇÃO DO SOLO .....	16
TABELA 5 – FAIXA DE TEORES NATURAIS E FITOTÓXICOS DE METAIS PESADOS EM PLANTAS .....	18
TABELA 6 – TECNOLOGIAS E PROCESSOS DE FITORREMEDIAÇÃO .....	21
TABELA 7 – LOCALIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM .....	31
TABELA 8 – RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICAS .....	35
TABELA 9 – RESULTADOS DAS ANÁLISES QUÍMICAS .....	37
TABELA 10 - MACRO E MICRONUTRIENTES ADICIONADOS AOS SOLOS .....	42
TABELA 11 - TEORES PSEUDO-TOTAIS DE METAIS PESADOS ANTES DA INSTALAÇÃO DO EXPERIMENTO .....	47
TABELA 12 - TEORES TROCÁVEIS DE METAIS PESADOS ANTES DA INSTALAÇÃO DO EXPERIMENTO .....	49
TABELA 13 - TEORES DE METAIS PESADOS NÃO TROCÁVEIS EXTRAÍDOS COM SOLUÇÕES DE ÁCIDO NÍTRICO NAS CONCENTRAÇÕES 0,5, 1,0 e 4,0 mol.L <sup>-1</sup> ANTES DA INSTALAÇÃO DO EXPERIMENTO .....	51
TABELA 14 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES PARA O ELEMENTO Pb ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES .....	53
TABELA 15 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES PARA O ELEMENTO Mn ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES .....	54
TABELA 16 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES PARA O ELEMENTO Cu ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES .....	54
TABELA 17 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES PARA O ELEMENTO Zn ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES .....	54

TABELA 18 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES PARA O ELEMENTO Ni ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES .....	55
TABELA 19 - PRODUÇÃO DE MASSA (g.vaso <sup>-1</sup> ) SECA PELOS VEGETAIS (MÉDIAS DOS TRATAMENTOS COM 3 REPETIÇÕES) .....	59
TABELA 20 - CONCENTRAÇÃO (mg do metal.kg <sup>-1</sup> de matéria seca de raiz) DE Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni E Zn NAS RAÍZES (MÉDIAS DOS TRATAMENTOS COM 3 REPETIÇÕES) .....	63
TABELA 21 - CONTEÚDO (mg.vaso <sup>-1</sup> ) DOS METAIS PESADOS Mn, Pb e Zn EXTRAÍDOS PELAS RAÍZES DAS PLANTAS DOS VASOS (MÉDIAS DOS TRATAMENTOS COM 3 REPETIÇÕES) .....	64
TABELA 22 - CONCENTRAÇÃO (mg do metal.kg <sup>-1</sup> de matéria seca de parte aérea) DE Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni E Zn NAS PARTES AÉREAS (MÉDIAS DOS TRATAMENTOS COM 3 REPETIÇÕES) .....	66
TABELA 23 - CONTEÚDO (mg.vaso <sup>-1</sup> ) DOS METAIS Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni E Zn NAS PARTES AÉREAS (MÉDIAS DOS TRATAMENTOS COM 3 REPETIÇÕES) .....	68
TABELA 24 - FATORES DE TRANSLOCAÇÃO DOS METAIS PESADOS Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni E Zn NAS PLANTAS .....	70
TABELA 25 - CONCENTRAÇÃO (mg.kg <sup>-1</sup> ) DOS METAIS PESADOS Mn, Pb, Cu, Ni E Zn TROCÁVEIS EXTRAÍDOS POR DTPA-TEA (MÉDIAS DOS TRATAMENTOS COM 3 REPETIÇÕES) .....	71
TABELA 26 - CONCENTRAÇÃO (mg.kg <sup>-1</sup> ) DOS METAIS PESADOS Mn, Pb E Ni TROCÁVEIS EXTRAÍDOS POR NITRATO DE CÁLCIO – Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> APÓS EXPERIMENTO EM CASA DE VEGETAÇÃO (MÉDIAS DOS TRATAMENTOS COM 3 REPETIÇÕES) .....	72
TABELA 27 - CONCENTRAÇÃO (mg.kg <sup>-1</sup> ) DOS METAIS PESADOS Pb, Cd, Cr, Cu, Ni E Zn NÃO TROCÁVEIS EXTRAÍDOS POR ÁCIDO NÍTRICO - HNO <sub>3</sub> 1 mol.L <sup>-1</sup> APÓS EXPERIMENTO EM CASA DE VEGETAÇÃO (MÉDIAS DOS TRATAMENTOS COM 3 REPETIÇÕES) .....	74
TABELA 28 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES DO ELEMENTO Pb ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES E AS MASSAS SECAS, CONCENTRAÇÃO E CONTEÚDO DAS RAÍZES E PARTES AÉREAS DE TODOS VEGETAIS .....	75

TABELA 29 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES DO ELEMENTO Pb ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES E AS MASSAS SECAS, CONCENTRAÇÃO E CONTEÚDO DAS RAÍZES E PARTES AÉREAS DAS PLANTAS DE GIRASSOL .....	76
TABELA 30 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES DO ELEMENTO Pb ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES E AS MASSAS SECAS, CONCENTRAÇÃO E CONTEÚDO DAS RAÍZES E PARTES AÉREAS DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA .....	76
TABELA 31 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES DO ELEMENTO Pb ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES E AS MASSAS SECAS, CONCENTRAÇÃO E CONTEÚDO DAS RAÍZES E PARTES AÉREAS DAS PLANTAS DE GRAMA BATATAIS .....	76
TABELA 32 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES DO ELEMENTO Zn ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES E AS MASSAS SECAS, CONCENTRAÇÃO E CONTEÚDO DAS RAÍZES E PARTES AÉREAS DE TODOS VEGETAIS .....	77
TABELA 33 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES DO ELEMENTO Zn ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES E AS MASSAS SECAS, CONCENTRAÇÃO E CONTEÚDO DAS RAÍZES E PARTES AÉREAS DAS PLANTAS DE GIRASSOL .....	77
TABELA 34 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES DO ELEMENTO Zn ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES E AS MASSAS SECAS, CONCENTRAÇÃO E CONTEÚDO DAS RAÍZES E PARTES AÉREAS DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA .....	78
TABELA 35 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES DO ELEMENTO Zn ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES E AS MASSAS SECAS, CONCENTRAÇÃO E CONTEÚDO DAS RAÍZES E PARTES AÉREAS DAS PLANTAS DE GRAMA BATATAIS .....	78

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

ANOVA - análise de variância

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CTC – capacidade de troca catiônica

DTPA – TEA ácido dietilenotriaminopentaacético e trietanolamina

EDTA – ácido etilenodiaminotetracético

EEA - Espectrometria de Absorção Atômica

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FT - Fatores de translocação

GPS - *Global Positioning System*

IAC – Instituto Agronômico de Campinas

IAPAR - Instituto Agronômico do Paraná

ICP-AES - *Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry*

IHS - *Intensity, Hue, Saturation*

IPARDES-PR - Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social

MNT - modelo numérico do terreno

MSPA - matéria seca da parte aérea

MSR - matéria seca das raízes

NTA – ácido nitrilotriacético

PA – para análise

pH – potencial hidrogeniônico

ppm – parte por milhão ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )

PTFE – politetrafluoretileno

SAEG - Sistema de Acompanhamento Estatístico-Gerencial

TFSA - terra fina seca ao ar

rpm – rotações por minuto

UPF - Universidade de Passo Fundo

U.S.EPA - *United States - Environmental Protection Agency*

VI - valores de intervenção

VP - valores de prevenção

VRQ - valores de referência de qualidade

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 OBJETIVO GERAL .....	2
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
2.1 O MUNICÍPIO DE ADRIANÓPOLIS E SUAS ATIVIDADES DE MINERAÇÃO ....	4
2.2 METAIS PESADOS Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn .....	7
2.3 METAIS PESADOS NOS SOLOS .....	11
2.3.1 Mobilidade dos Metais Pesados nos Solos .....	13
2.4 METAIS PESADOS NAS PLANTAS .....	17
2.5 FITORREMEDIAÇÃO DE METAIS PESADOS .....	19
2.6 USO DE AGENTES COMPLEXANTES NA FITORREMEDIAÇÃO .....	22
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	25
3.1 ESTUDOS PRELIMINARES DA ÁREA PARA DEFINIÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM .....	25
3.2 ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS SOLOS .....	34
3.2.1 Análises físicas dos solos .....	34
3.2.1.1 Análise textural .....	34
3.2.1.2 Umidade obtida com mesa de tensão .....	34
3.2.1.3 Densidade aparente .....	34
3.2.1.4 Densidade de partícula .....	35
3.2.2 Análises químicas dos solos .....	35
3.2.2.1 Potencial hidrogeniônico (pH) em água e em solução de $\text{CaCl}_2$ 0,01 mol.L <sup>-1</sup> .....	35
3.2.2.2 Determinação da acidez potencial ou total ( $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ ) .....	35
3.2.2.3 Determinação dos teores de alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) .....	36
3.2.2.4 Determinação dos teores trocáveis de potássio - $\text{K}^+$ e sódio - $\text{Na}^+$ e fósforo - P .....	36
3.2.2.5 Determinação da capacidade de troca catiônica – CTC ou Valor T .....	36
3.3.2.6 Determinação do teor de carbono orgânico .....	36
3.3 DETERMINAÇÃO DOS TEORES PSEUDO-TOTAIS DE METAIS PESADOS (Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn) DOS SOLOS SELECIONADOS ANTES DA INSTALAÇÃO DO EXPERIMENTO EM CASA DE VEGETAÇÃO .....	37
3.4 DETERMINAÇÃO DOS TEORES TROCÁVEIS DE METAIS PESADOS (Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn) ANTES DA INSTALAÇÃO DO EXPERIMENTO EM CASA DE VEGETAÇÃO .....	38
3.4.1 Solução de nitrato de cálcio - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,5 mol.L <sup>-1</sup> .....	38
3.4.2 Solução de ácido dietilenotriaminopentacético e trietanolamina - DTPA-TEA $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{10}$ e $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ .....	38
3.5 DETERMINAÇÃO DOS TEORES NÃO TROCÁVEIS DE METAIS PESADOS (Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn) NOS SOLOS COM SOLUÇÕES DE ÁCIDO NÍTRICO - $\text{HNO}_3$ NAS CONCENTRAÇÕES 0,5, 1,0 e 4,0 mol.L <sup>-1</sup> ANTES DA INSTALAÇÃO DO EXPERIMENTO EM CASA DE VEGETAÇÃO .....	38
3.6 INSTALAÇÃO DO EXPERIMENTO .....	39
3.6.1 Características gerais das espécies vegetais .....	39

3.6.2	Preparação dos solos, semeadura, desenvolvimento e colheita .....	41
3.6.3	Preparação e análises químicas dos solos pós-experimento .....	45
3.6.4	Determinação dos teores dos metais pesados (Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn) nos tecidos vegetais (raízes e partes aéreas) .....	45
3.7	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA LEITURA DOS EXTRATOS POR ICP- AES .....	46
3.8	ANÁLISE DE DADOS .....	46
3.8.1	Tratamento estatístico dos dados .....	46
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>47</b>
4.1	TEORES PSEUDO-TOTAIS E TROCÁVEIS DE METAIS PESADOS ANTES DA INSTALAÇÃO DO EXPERIMENTO .....	47
4.2	TEORES NÃO TROCÁVEIS DE METAIS PESADOS ANTES DA INSTALAÇÃO DO EXPERIMENTO POR EXTRAÇÃO EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO EM CONCENTRAÇÕES 0,5, 1,0 e 4,0 mol.L <sup>-1</sup> .....	50
4.3	CORRELAÇÃO ENTRE TEORES DE METAIS PESADOS (Pb, Mn, Cu, Ni e Zn) OBTIDOS PELOS EXTRATORES ANTES DO EXPERIMENTO .....	53
4.4	pH DOS SOLOS AO FINAL DO EXPERIMENTO EM CASA DE VEGETAÇÃO .....	55
4.5	DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE MASSA SECA DAS PLANTAS .....	56
4.6	EXTRAÇÃO DOS METAIS PESADOS DOS SOLOS PELAS PLANTAS .....	61
4.6.1	Metais pesados nas raízes das plantas .....	62
4.6.2	Metais pesados nas partes aéreas das plantas .....	65
4.7	TRANSLOCAÇÃO DOS METAIS PESADOS NOS TECIDOS DAS PLANTAS .....	69
4.8	TEORES DE METAIS PESADOS NO SOLO APÓS EXPERIMENTO EM CASA DE VEGETAÇÃO .....	70
4.8.1	Teores trocáveis extraídos por DTPA-TEA e nitrato de cálcio - Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	70
4.8.2	- Teores Não Trocáveis Extraídos Por Ácido Nítrico - HNO <sub>3</sub> 1,0 mol.L <sup>-1</sup> .....	72
4.9	- MÉTODOS DE EXTRAÇÃO QUÍMICA PARA ESTIMAR A DISPONIBILIDADE DE CHUMBO E ZINCO PARA AS PLANTAS .....	75
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES</b> .....	<b>79</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>81</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A intensificação das atividades industriais, agrícolas e de urbanização, tem provocado a poluição do solo com metais pesados e é um problema crescente e responsável por sérios impactos ao meio ambiente (SENGUPTA, 1993). As atividades industriais que contribuem expressivamente para a poluição do solo com esses poluentes são a mineração e a indústria metalúrgica, que ao promoverem a extração de alguns metais, produzem grandes quantidades de rejeitos, muitas vezes com elevados teores de metais pesados tais como Ni, Cr, Cu, Pb, Cd e Zn (BAKER *et al.*, 1994). A destruição da cobertura vegetal em áreas contaminadas agrava a degradação do solo, promovendo erosão hídrica e eólica e a lixiviação dos contaminantes para o lençol freático, desencadeando progressivo grau de contaminação de outras áreas. Essas áreas precisam ser reabilitadas, e para tal exigem estudos de diversas naturezas sobre o solo, a vegetação e a água (CUNNINGHAM *et al.*, 1996).

Essa intensificação das atividades industriais e de mineração também tem alterado o ciclo geoquímico e o fluxo natural dos metais pesados, aumentando, assim, a liberação desses elementos químicos na biosfera. A área industrial e de mineração estudada situa-se no município de Adrianópolis, Estado do Paraná, na localidade de Painéis de Brejaúvas, distante 12 km da sede do município e próxima às margens do rio Ribeira, fronteira com o Estado de São Paulo. No local, foram desenvolvidas, por parte de uma empresa, as atividades de mineração e metalurgia de primeira fusão de chumbo - Pb por quase 60 anos, em uma área de 485,45 ha.

Em 1995, a referida mineradora encerrou suas atividades deixando a céu aberto, sem nenhuma proteção, aproximadamente 177.000 t de resíduos de beneficiamento de Pb, à disposição das chuvas, enxurradas e ventos, em contato direto da população sem a menor preocupação com os danos que pudessem causar ao homem, à flora e à fauna. Eysink (1988) registrou elevada concentração de chumbo em suspensão e solução nas águas do Rio Ribeira, nas proximidades da mineradora, superiores aos limites permitidos pelos padrões nacionais e internacionais. Por se tratar de atividade de mineração e metalurgia, é plenamente possível a existência de outros metais pesados, associados ao Pb.

Os metais pesados, definidos como elementos químicos com densidade relativa maior que  $5 \text{ g.cm}^{-3}$ , estão presentes em rochas e em concentrações

elevadas em áreas com adição de rejeitos industriais, biossólidos e alguns agroquímicos. Alguns desses elementos químicos são essenciais para várias funções fisiológicas nos seres vivos, como Fe, Cu, Zn e Mn, enquanto outros, como Cd, Pb e Hg, não têm funções biológicas conhecidas. Quando em excesso no solo, esses elementos podem restringir o crescimento das plantas (BAKER *et al.*, 1994), e exercer efeitos adversos sobre os microrganismos do solo (VALSECCHI *et al.*, 1995).

Grandes esforços têm sido feitos para integrar conhecimentos que facilitem a reabilitação de solos poluídos ou contaminados com metais pesados, e assim, possibilitar o retorno da funcionabilidade e estabilidade do ecossistema (VANGRONSVELD e CUNNINGHAM, 1998).

Técnicas de recuperação de solos poluídos por metais pesados, como escavação e substituição do solo ou tratamento químico *ex situ*, têm sido eficazes em pequenas áreas (MULLIGAN *et al.*, 2001). No entanto, essas técnicas, além de caras, causam grande impacto visual ao meio ambiente.

Uma das estratégias de reabilitação *in situ* dessas áreas é a fitorremediação, que consiste na utilização de plantas hiperacumuladoras de metais pesados, sendo que, após o desenvolvimento do vegetal, pode-se proceder ao corte da parte aérea e a remoção para locais apropriados como aterros industriais (BAKER *et al.*, 1994). A fitorremediação, técnica utilizada para remediar solos poluídos, tem sido sugerida como alternativa viável às técnicas tradicionais em razão dos menores custos e da maior aceitação pela sociedade (CHANEY *et al.*, 1997; GLASS, 2000).

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Essa pesquisa teve como objetivo estudar a técnica de fitorremediação em três solos poluídos de diferentes locais da área fabril de mineração e processamento de Pb em Adrianópolis-PR, utilizando-se três espécies de plantas: *Avena strigosa* Schreber (aveia preta), *Helianthus annuus* L (girassol) e *Paspalum notatum* Flügge (grama batatais).

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliou-se, também, a biodisponibilidade de metais pesados (Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn) por meio da fitoextração induzida pela aplicação de agente quelante (ácido cítrico) aos solos. Foi usado um solo de referência coletando-se amostra em área sob mata, cujas características mostraram-no praticamente isento e distante das atividades de mineração, com o propósito de avaliar o comportamento dos metais pesados de ocorrência natural nos solos da região.

Foram utilizados métodos analíticos com diferentes capacidades de extração de metais pesados para correlacionar com a absorção e acúmulo de metais na parte aérea e raiz das plantas e definir o melhor método de predição da biodisponibilidade dessas espécies químicas nos solos da área.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O MUNICÍPIO DE ADRIANÓPOLIS E AS ATIVIDADES DE MINERAÇÃO

Com uma população residente estimada, em 01/07/2005 em 5.799 habitantes, Adrianópolis é um município que foi criado em 1960, situado a nordeste do Estado do Paraná, divisa com o Estado de São Paulo, e encontra-se, aproximadamente, a 122 km de Curitiba. Possui área de 1.349 km<sup>2</sup>, altitude de 154 m, latitude 24° 40'00" Sul e longitude 48° 59'00" W-GR. O clima da região é subtropical úmido mesotérmico, com verões quentes e tendência de concentração das chuvas (temperatura média superior a 22 °C) e invernos com geadas pouco freqüentes (temperatura média inferior a 18 °C), sem estação de seca definida. Está localizado às margens do rio Ribeira (IPARDES-PR, 2005).

Segundo Maack (1981), a sub-bacia hidrográfica do alto do rio Ribeira, que pertence à Bacia Hidrográfica do Atlântico, é formada pela confluência do ribeirão Ribeirinha e do rio Açungui e seus afluentes. A área de influência do rio Ribeira é de 9.929 km<sup>2</sup>, abrangendo a porção mais setentrional da área considerada. Os principais afluentes do rio Ribeira são: rio Santa Ana, rio Ponta Grossa, rio Bom Sucesso, ribeirão Mico Preto, ribeirão do Rocha, ribeirão Carumbê, ribeirão Grande, ribeirão São Sebastião e ribeirão Tutupeva.

O Vale do Ribeira recebe este nome em função da Bacia do Rio Ribeira de Iguape e possui área aproximadamente de 28.306 km<sup>2</sup>. Este rio nasce no Estado do Paraná estendendo-se por 470 km até chegar a sua foz em Iguape no Estado de São Paulo. A bacia compreende 32 municípios (nove no Paraná e 23 em São Paulo) e contém em si uma das maiores biodiversidades terrestre, pois conserva uma das maiores porções de Mata Atlântica do Brasil. A região é produtora de água de qualidade, tanto para abastecimento humano quanto para a fauna aquática. O Vale do Ribeira apresenta ecossistemas aquáticos (rio, estuário e mar) e terrestres (duna, mangue, restinga e floresta ombrófila densa), os quais contribuem na formação do Complexo Estuarino-Lagunar Iguape-Cananéia (SEMA, 1997).

A região de Adrianópolis e seu entorno apresenta geologia complexa, com as seguintes formações e litologias em ordem decrescente de ocorrência (OLIVEIRA *et al.*, 2002): 1) complexos granitóides (Três Córregos e Cunhaporanga); 2) dolomitos e carbonatos com baixo grau metamórfico; 3) rochas vulcano-sedimentar,

com domínio de rochas psamo-pelíticas; 4) carbonatos e rochas psamo-pelíticas; 5) gnaisses variados, xistos e quartzitos de baixo a médio grau metamórfico e 6) metabrechas, metaconglomerados e metapelitos.

As classes de solo encontradas na área de estudo são: Neossolo Litólico argiloso, Neossolo Quartizarênico arenoso, Neossolo Flúvico textura média arenosa e Cambissolo Háptico argiloso fase floresta tropical subperenifólia relevo montanhoso substrato calcários (EMBRAPA, 1984; EMBRAPA, 2006). Apesar de serem solos de grande fertilidade natural, possuem uso limitado, devido à pouca profundidade que apresentam e à topografia de declive acentuada em que ocorrem.

A exploração dos recursos minerais, no Vale do Ribeira proporcionou freqüentemente práticas ambientalmente deletérias. Quando do fechamento das minas exploradas, constatou-se com freqüência a herança de passivos ambientais muito significativos e de dimensão difícil na sua total recuperação, além da degradação da paisagem (p.e., crateras, túneis, erosão), possivelmente até a contaminação do lençol freático (ANJOS, 2003; CORSI, 1999; COTTA, 2003; MORAES, 1997; SAKUMA, 2004).

É comum, na exaustão econômica das minas submetidas à exploração industrial, deixar algumas contradições (p.e., desemprego, contaminação ambiental, baixa estima, preconceito) nestas localidades que dependiam das mesmas. A atividade mineradora que trouxe inicialmente um impulso desenvolvimentista local, deixa ao final, o estigma da decadência social e ambiental, o qual levará um tempo igual ou maior ao período de mineração na recuperação da auto-estima dos habitantes locais (MONTEIRO, 2005).

As atividades de mineração e fundição de Pb primário (oriundo do minério) e secundário (oriundo da recuperação de sucatas ou baterias) constituem importantes fontes emissoras de Pb e outros metais pesados ao meio ambiente. O impacto das atividades de mineração e fundição pode persistir por longo período de tempo no ambiente (ANJOS, 2003).

Os complexos minero-metalúrgicos denominados Mineração Boquira e Companhia Brasileira de Chumbo - COBRAC, localizados no Recôncavo Baiano/BA, ao encerrarem as atividades do processo de beneficiamento em 1992, deixaram como passivo ambiental uma grande bacia de rejeitos do concentrado do Pb estimada em 6.000.000 t, cujos resíduos estão contaminados por Pb, Zn e Cd (ANJOS, 2003). A metalurgia do Pb foi realizada pela COBRAC na cidade de Santo

Amaro da Purificação/BA, e encerrou suas atividades em 1993, produzindo um total estimado de 491.000 t de escórias.

Segundo Corsi (1999), o processamento de minério de Pb-Ag (Zn), do Vale do Ribeira, no período de 1918 a 1995 acumulou aproximadamente 3.000.000 t de rejeitos, procedentes de nove minas, das quais seis estão localizadas no Estado do Paraná (Panelas, Rocha, Barrinha, Perau, Canoas e Paqueiro) e três no Estado de São Paulo (Lajeado, Furnas e Espírito Santo). Desse minério foram obtidas cerca de 210.000 t de Pb, 240 t de Ag e outras sem estimativa de Au.

O início da atividade mineradora do Vale do Ribeira deu-se por volta de 1919 com a lavra da Mina de Furnas, a qual foi a primeira jazida de Pb economicamente explorada, cujo minério (galena argentífera) era exportado para a Espanha (MELCHER, 1968 citado por MORAES, 1997).

A primeira usina metalúrgica de Pb denominada Companhia de Mineração Iporanga, foi instalada em 1934, próxima às minas do Morro do Chumbo e Espírito Santo; atingiu uma produção de apenas 5 t do metal e em seguida foi desativada (TESSLER, 2001; GUIMARÃES, 2007).

As pesquisas na Mina Panelas tiveram início em 1935 e sua exploração ocorreu de forma intermitente no período de 1938 a 1946 e de forma contínua de 1947 a 1980, quando foi considerada exaurida. A mineralização da Mina Panelas (hospedada em rochas carbonáticas) é composta principalmente por galena, pirrotita e pirita e esta jazida foi responsável por cerca de 55 % da produção de Pb do Vale do Ribeira; foram extraídos aproximadamente 1.330.000 t de minério com teor médio de 6,9 % de Pb (MORAES, 1997).

A Mina do Rocha foi descoberta por volta de 1939 e sua exploração iniciou-se em 1956 e dela foram extraídos aproximadamente 685.000 t de minério de galena com teor médio de 6,2 % de Pb (LA ROSA, 1999).

O depósito da Mina Perau teve o início de sua exploração em 1975 e foram extraídos aproximadamente 200.000 t de minério até 1986, cujos teores médios foram 6,13 % de Pb e  $67 \text{ g.t}^{-1}$  de Ag (MORAES, 1997).

A empresa Plumbum S/A - Indústria Brasileira de Mineração, localizada na área da Mina Panelas, município de Adrianópolis (PR), entrou em operação em 1945 e refinou todo minério de Pb explotado do Vale do Ribeira. Em 1990, a produção de Pb sofreu forte redução devido ao esgotamento e fechamento de algumas minas do Vale do Ribeira. Assim, a empresa Plumbum S/A passou a operar com minérios

provenientes do Peru, Argentina, Bolívia, Chile, Colômbia e Estados Unidos. Foi fechada em novembro de 1995 (GUIMARÃES, 2007).

As condições de mineração no Vale do Ribeira foram realizadas de maneira rudimentar, não havendo qualquer controle sobre os impactos ambientais quando da extração e processamento do Pb. Durante aproximadamente 40 anos, os rejeitos e escórias produzidos pela empresa Plumbum foram lançados no Rio Ribeira de Iguape ou empilhados em áreas no entorno da fábrica. Somente a partir de 1991 foi proibido o lançamento direto de resíduos no Rio Ribeira de Iguape. Com isso, os rejeitos passaram a ser depositados em dois tanques de decantação individual, cada um com cerca de 80.000 m<sup>3</sup>, localizados diretamente sobre o solo e nas proximidades do Rio Ribeira de Iguape (CASSIANO, 2001).

Assim, as atividades principalmente decorrentes do refino do minério de Pb pela empresa Plumbum S/A afetaram todas as populações residentes nos municípios do Alto Vale do Ribeira, em especial a população infantil da Vila Mota e Capelinha, onde um estudo detectou teores de Pb no sangue acima de 100 mg.dL<sup>-1</sup> em aproximadamente 60 % dos pesquisados (CUNHA, 2003; CUNHA *et al.*, 2003).

As pesquisas realizadas por (CASSIANO, 2001; CORSI, 1999; CUNHA, 2003; CUNHA *et al.*, 2003; GUIMARÃES, 2007, MORAES, 1997, SAKUMA, 2004) no Vale do Ribeira demonstraram que a Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape foi afetada ao longo de sua extensão devido à atividade mineradora.

## 2.2 METAIS PESADOS (Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni E Zn)

Os elementos químicos do bloco *d* ou elementos químicos de transição (Cd, Cr, Cu, Ni, Zn) da tabela periódica têm seu penúltimo nível eletrônico expandido de 8 a 18 elétrons no subnível *d*, assim, eles aumentam sua carga nuclear da esquerda para direita nos períodos da tabela periódica. Como os elétrons externos protegem incompletamente a carga nuclear (elétrons *d* protegem menos que os *p* e estes menos que os *s*), esta passa a atrair mais os elétrons, ocorrendo diminuição do raio atômico e, por conseguinte o tamanho do átomo. Logo, os volumes atômicos dos elementos são pequenos, em consequência as densidades desses metais são elevadas; por isso são denominados metais pesados. Em geral suas densidades apresentam valores superiores a 5 g.cm<sup>-3</sup>, pontos de fusão e ebulição elevados e entalpia de vaporização relativamente grande (LEE, 1999).

O elemento químico de transição manganês (Mn) possui número atômico 25, massa atômica 55,0 u, metal branco acinzentado, sólido à temperatura ambiente, apresenta os estados de oxidação 2+, 3+, 4+, 6+ e 7+. Nos sistemas biológicos, o estado de oxidação mais comum é 2+ o qual compete freqüentemente com o íon  $Mg^{2+}$ . O principal minério de Mn é a pirolusita/óxido de manganês (IV) –  $MnO_2$  e também pode ser encontrado como carbonato de manganês (II) –  $MnCO_3$  ou silicato de manganês (II) –  $MnSiO_4$ . Traços de manganês são essenciais para o crescimento de animais e plantas, razão pela qual, pequenas quantidades de sulfato de manganês (II) -  $MnSO_4$  são acrescentadas a alguns fertilizantes. Também é muito usado na fabricação de ligas metálicas e aços (LEE, 1999).

O metal chumbo (Pb do latim *plumbum*) é um elemento representativo que possui número atômico 82, massa atômica 207,19 u, sólido à temperatura ambiente, apresenta brilho metálico acinzentado quando exposto ao ar, baixo ponto de fusão, densidade  $11,4 \text{ g.cm}^{-3}$  e localiza-se no grupo 14 da tabela periódica, apresenta os estados de oxidação Pb (II), que é o mais comum, e Pb (IV). Metal maleável e pobre condutor de eletricidade ( $4,81 \cdot 10^6 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ). O principal minério de onde se extrai o Pb é a galena (sulfeto de chumbo (II) –  $PbS$ ) cuja estrutura octaédrica, tem o átomo Pb central, coordenado por seis átomos de enxofre e este coordenado por outros seis átomos de Pb (RUSSEL, 1994, SHRIVER *et al.*, 2008).

Na galena, a substituição de Pb por outros metais não é muito comum, porém, os elementos que ocorrem em pequena quantidade são: Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Fe, Mn, Sb, Sn, Tl e Zn, ou, em muitos casos, podem estar presentes em minerais que formam impurezas, como: sulfeto de prata -  $Ag_2S$ , blenda, calcopirita, etc (DEER *et al.*, 2000).

Um dos processos de obtenção do Pb consiste em oxidar parcialmente a galena pela passagem de ar através do material aquecido. Logo após, o fornecimento de ar é interrompido, mantendo-se o aquecimento. As impurezas (Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Fe, Mn, Sb, Sn, Tl e Zn) são removidas por resfriamento até próximo do ponto de fusão do Pb, quando solidifica primeiro o Cu e depois o Zn o qual contém a maior parte do Au e de Ag (LEE, 1999).

Os compostos inorgânicos do Pb estão presentes em uma variedade de produtos industriais e comerciais, incluindo tintas, plásticos, baterias, ligas metálicas, inseticidas, cabos elétricos e cerâmicas. Seu uso diversificado é atribuído principalmente à sua maleabilidade e resistência à corrosão. Contudo, o consumo

mundial de Pb vem diminuindo de forma acentuada, principalmente nos países industrializados, basicamente por problemas de contaminação ambiental e por sua toxicidade para o ser humano. Ao lado disso, vêm se desenvolvendo substitutos deste metal por outros produtos menos tóxicos.

O elemento químico de transição cromo (Cr) de número atômico 24 e massa atômica 52,0 u é sólido à temperatura ambiente, apresenta brilho metálico cinza, densidade  $7,19 \text{ g.cm}^{-3}$  e localiza-se no grupo 6 da tabela periódica. Metal duro, resistente à corrosão, pobre condutor de eletricidade ( $7,74 \cdot 10^6 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ), é obtido a partir de seu principal minério chamado cromita (óxido duplo de cromo (III) e ferro (II) –  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Apresenta os seguintes estados de oxidação: os compostos de Cr (II) são fortes agentes redutores, os compostos de Cr (III) são os mais estáveis e mais importantes, os compostos de Cr (IV) são fortes agentes oxidantes (MAHAN e MYERS, 1995, SHRIVER *et al.*, 2008).

Pequenas quantidades, ditas “traço”, de Cr são necessárias na alimentação dos mamíferos. A insulina e o íon Cr (III) estão envolvidos na manutenção do nível adequado de glicose na corrente sanguínea. Assim, certos casos de diabetes podem estar ligados a deficiências no metabolismo do Cr. Sais de Cr em quantidades relativamente grandes podem ser cancerígenos quando ingeridos ou em contato com a pele (LEE, 1999).

O elemento químico de transição cobre (Cu - do latim *cuprum*), de número atômico 29 e massa atômica 63,54 u, é sólido à temperatura ambiente, apresenta brilho metálico avermelhado, densidade  $8,96 \text{ g.cm}^{-3}$  e localiza-se no grupo 11 da tabela periódica. Metal dúctil, maleável, suficientemente resistente à oxidação e bom condutor de eletricidade ( $59,6 \cdot 10^6 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ). O Cu pode ser obtido a partir do minério chamado calcopirita (sulfeto duplo de cobre (II) e ferro (II) –  $\text{CuFeS}_2$ ), encontrado principalmente sob forma de agregados policristalinos e em filões em rochas ígneas máficas e ultramáficas. Apresenta os seguintes estados de oxidação: os compostos de Cu (I) são menos importantes e os compostos de Cu (II) são os mais abundantes (DEER *et al.*, 2000, MAHAN e MYERS, 1995).

Vários compostos de Cu são utilizados na agricultura; a “mistura de Bordeaux” é o hidróxido de cobre (II), obtido através da mistura de sulfato de cobre (II) ( $\text{CuSO}_4$ ) e hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), importante fungicida para plantações de uvas e batatas. Biologicamente importante, uma pessoa acumula cerca de 100 mg

de Cu e é encontrado em várias enzimas do grupo das oxidases, nos transportadores de oxigênio em certos invertebrados e no sistema fotossintético (LEE, 1999).

O elemento químico de transição níquel (Ni), de número atômico 28 e massa atômica 58,71 u, é sólido à temperatura ambiente, razoavelmente duro, apresenta coloração metálica branca prateada, fraco brilho amarelado, densidade  $8,9 \text{ g.cm}^{-3}$  e localiza-se no grupo 10 da tabela periódica. Metal dúctil, de difícil maleabilidade, apresenta caráter ferromagnético, resistente à corrosão e apresenta condutibilidade elétrica de  $14,3 \cdot 10^6 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . É obtido a partir dos minérios chamados garnierita, pentlantita ( $\text{Fe Ni}_9\text{S}_8$ ) e pirrotita. Seu principal estado de oxidação é Ni (II), o qual é estável em solução (MAHAN e MYERS, 1995, SHRIVER *et al.*, 2008).

O elemento químico de transição zinco (Zn - do latim *zincum*), de número atômico 30 e massa atômica 65,37 u, é sólido à temperatura ambiente, apresenta coloração metálica branca azulada, densidade  $7,14 \text{ g.cm}^{-3}$  e localiza-se no grupo 12 da tabela periódica. Metal que apresenta caráter diamagnético, resistente à corrosão ao ar seco ou quando úmido forma superfície isolante de óxido ou carbonato básico e apresenta condutibilidade elétrica de  $16,6 \cdot 10^6 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . É obtido a partir dos minérios chamados: blenda ou esfalerita (sulfeto de zinco - ZnS), willemita (silicato de zinco -  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ), smithsonita (carbonato de zinco -  $\text{ZnCO}_3$ ), calamina ou hemimorfita ( $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), wurtzita [ $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$ ], franklinita [ $(\text{ZnMn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ], hidrozincita [ $2\text{ZnO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ ] e zincita (ZnO). Apresenta o estado de oxidação Zn (II) (DEER *et al.*, 2000, LEE, 1999, MAHAN e MYERS, 1995).

O Zn é um elemento químico essencial ao metabolismo humano, e uma pessoa adulta acumula cerca de 2 g de Zn, o qual participa na catálise enzimática em cerca de 20 enzimas (p.e., anidrase carbônica, carboxipeptidase, fosfatase alcalina, desidrogenase, aldoses, álcool desidrogenase, etc). Funcionam como agentes eletrofílicos fortes (aceptores de elétrons), intervêm no metabolismo de proteínas, carboidratos e ácidos nucléicos, de animais e plantas superiores. Considerado metal de baixa toxicidade, segundo a literatura, é necessária a ingestão de mais de 72 g do mesmo para produzir sintomas tais como febre, diarréia, vômitos e outras irritações, o que significa uma exposição inexistente até mesmo em áreas altamente poluídas (ALLOWAY, 1995, CETESB, 2001, LEE, 1999).

### 2.3 METAIS PESADOS NOS SOLOS

No gerenciamento da qualidade dos solos, tanto ao nível preventivo quanto corretivo, os manuais da CETESB (2001) definem qualidade dos mesmos da seguinte maneira:

“Um solo pode ser considerado “limpo” quando a concentração de um elemento ou substância de interesse ambiental é menor ou igual ao valor de ocorrência natural. Esta concentração foi denominada como valor de referência de qualidade e estes números não serão fixados como padrões em legislação”.

Importante ressaltar que os teores totais de metais pesados em solo sem ação antropogênica são resultados da composição química do material de origem (rocha ou sedimento) e grau de intemperismo, portanto, sua determinação não é usualmente de grande valia por não representar risco ambiental.

Quando elementos químicos (na forma de íons) são lançados no solo, passam para solução e a partir desta seguem vários caminhos: dissolução, sorção, complexação, migração, precipitação, oclusão, difusão, absorção e volatilização (PIERANGELI, 1999; KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001). Esses processos são determinados pelas características físicas, químicas e mineralógicas do solo.

Dentre as propriedades características do solo que afetam a retenção e mobilidade de metais pesados, estão o potencial hidrogeniônico (pH), capacidade de troca catiônica (CTC), quantidade de matéria orgânica, quantidade e tipo de minerais na fração argila (argilas silicatadas e óxidos) e competição iônica (MATOS, 1995). Os solos podem ainda apresentar uma extensa variedade de sítios de adsorção, com várias propriedades de ligação e enorme quantidade de complexos não iônicos e aquo-iônicos, com elevada capacidade de realizarem adsorção e até participarem dos processos de precipitação dos metais (MATOS *et al.*, 1995). A complexidade de todas as reações possíveis no sistema heterogêneo natural do solo necessita de uma grande quantidade de dados para uma apropriada predição das conseqüências ecológicas da poluição do solo com metais pesados.

Os teores médios e alguns níveis de referência de qualidade ambiental de Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn encontrados em solos nas literaturas internacionais

encontram-se relacionados na TABELA 1. Conforme Sparks (2003), as fontes de origem dos elementos-traço são principalmente as rochas ou outras formas naturais; também podem contribuir o enriquecimento dos teores nos solos, os fertilizantes, materiais calcários, biossólidos, águas de irrigação, resíduos da combustão de carvão mineral, emissões de indústrias metalúrgicas e veículos.

Segundo o IBD (2007), instituto de certificação agropecuária, de processamento e de produtos extrativistas, orgânicos e biodinâmicos; para um melhor controle da qualidade dos produtos agrícolas, os solos onde estes são cultivados devem respeitar os teores máximos de metais pesados apresentados na TABELA 1.

Para Ross (1994) as faixas de teores médios apresentados na TABELA 1 são resultados das concentrações totais dos elementos em solos naturais devido ao intemperismo das rochas.

TABELA 1 - FAIXAS E TEORES TOTAIS MÉDIOS DE REFERÊNCIAS DE ALGUNS METAIS PESADOS EM SOLOS

Metais	Faixa normal (a)	Faixa normal (b)	Teor médio (c)	Concentração máxima (d)
	mg.kg <sup>-1</sup>			
Cd	0,05-1,4	0,01-2	0,01-7	1,5
Cr	10-1800	1-1500	5-1000	100
Cu	2-250	2-250	2-100	60
Ni	2-2000	2-750	10-1000	25
Mn	-	20-10000	200-2000	-
Pb	1-80	2-300	2-200	100
Zn	16-110	1-900	10-300	200

FONTE: (a) SPARKS (2003), (b) BOWEN (1979), (c) ROSS (1994), (d) IBD (2007).

Alguns levantamentos sobre os teores totais de metais pesados foram realizados no Brasil (SOUZA *et al.*, 1996; FADIGAS *et al.*, 2002), porém, os mesmos não se tornaram oficiais perante os órgãos públicos de gestão ambiental. O conjunto de valores orientadores de qualidade ambiental para solos mais utilizado no Brasil é o da CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (TABELA 2).

Os valores de referência de qualidade (VRQ) refletem o teor natural médio dos elementos para um solo sob condições naturais, indicando a não-contaminação. Os valores de prevenção (VP) indicam possibilidade de alteração prejudicial à qualidade dos solos, sendo utilizados em caráter preventivo; excedendo-se no solo, obrigatoriamente deverá ser feito o monitoramento dos impactos que venham a ocorrer. Já os valores de intervenção (VI) indicam a concentração limite em que

acima destes existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana. Uma vez excedido esse limite, a área é considerada contaminada e deverá sofrer uma investigação, sendo necessárias ações de intervenção no sentido de recuperação ou mitigação dos efeitos deletérios (CETESB, 2005).

TABELA 2 - VALORES ORIENTADORES PARA SOLOS NO ESTADO DE SÃO PAULO

Substância	Referência de qualidade (VRQ)	Prevenção (VP)	Intervenção (VI)		
			Agrícola	Residencial	Industrial
		mg.kg <sup>-1</sup>			
Cd	<0,5	1,3	3	8	20
Pb	17	72	180	300	900
Cu	35	60	200	400	600
Cr	40	75	150	300	400
Ni	13	30	70	100	130
Zn	60	300	450	1000	2000

FONTE: CETESB (2005).

Fadigas *et al.*, (2002) avaliaram os teores totais de metais pesados de 162 amostras da soloteca da Embrapa Solos (RJ) e concluíram: com exceção do Cd, as concentrações médias dos metais pesados (Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn) estudados foram, em geral, inferiores aos valores médios encontrados na literatura internacional e inferiores aos níveis considerados fitotóxicos.

### 2.3.1 Mobilidade dos Metais Pesados nos Solos

A mobilidade dos metais pesados nos solos depende da dinâmica da água no perfil do solo e da interação química dos metais com a fase sólida, por meio das reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução e complexação (CAMARGO *et al.*, 2001; CORNU *et al.*, 2001; ROSS, 1994). Geralmente a mobilidade dos metais é maior em solos arenosos, ácidos, com baixa capacidade de troca catiônica (CTC), com baixo teor de matéria orgânica e de argila ou estado de oxidação mais elevado (ROSS, 1994).

Os metais pesados podem ser encontrados no solo nas seguintes condições (ALLOWAY, 1995): a) na solução do solo; b) adsorvidos eletrostaticamente nos sítios de troca (adsorção não específica); c) incorporados na superfície da fase inorgânica (adsorção específica); d) participando de reações de precipitação e dissolução e e) ligados a compostos orgânicos. As formas consideradas

biodisponíveis são as duas primeiras (a e b) e as outras três (c, d, e) são consideradas como não biodisponíveis (não-trocáveis).

A concentração de metais pesados na solução da maioria dos solos é bastante baixa, normalmente na faixa de 1 a 1000  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , não sendo raros os casos em que estes teores são menores que 1  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , o que normalmente está abaixo do limite de detecção da maioria dos métodos de análise (McBRIDE, 1994). Nestas condições, esses elementos tendem a ser retidos no solo, principalmente na forma não trocável (McBRIDE, 1994).

Define-se adsorção, como acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície da fase sólida e a solução que estão contidos no solo (SPOSITO, 1989).

Quando ocorre a interação entre íons cátions metálicos na forma hidratada (TABELA 3) e as superfícies das partículas coloidais do solo (SPOSITO, 1989), esta atração é de natureza eletrostática (íons fracamente retidos) e denomina-se adsorção não específica, forma-se um complexo de esfera externa (FIGURA 1) (JI e LI *et al.*, 1997; MEURER, 2000). Esse fenômeno na maioria dos casos apresenta seletividade de um íon pelo outro e está relacionada com o raio iônico hidratado e com a energia de hidratação dos cátions de mesma valência. Um íon que possui um raio iônico hidratado grande é retido com menor intensidade, enquanto outro íon com raio pequeno aproxima-se mais perto da superfície do colóide e, conseqüentemente, a atração coulômbica é maior (CAMARGO *et al.*, 2001).

TABELA 3 – VALORES DOS RAIOS HIDRATADOS DE ALGUNS METAIS PESADOS E SUAS ENERGIAS DE HIDRATAÇÃO

Íon	Raio Hidratado(Å)	Energia de Hidratação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
Mn(II)	4,38	1.845
Cd(II)	4,26	1.806
Cr(III)	4,61	4.402
Cu(II)		2.122
Ni(II)	4,04	2.106
Zn(II)		2.055

FONTE: HARRIS, (2001)

Quando a força de interação entre os íons e as superfícies das partículas sólidas na interface solo-solução é do tipo covalente ou iônica (íons fortemente retidos), esta atração é denominada adsorção específica e forma-se um complexo de esfera-interna (FIGURA 1). Os íons cátions metálicos ligam-se à grupos O e OH das superfícies dos colóides (JI e LI *et al.*, 1997; MEURER, 2000).

Os principais constituintes do solo geralmente responsáveis pela adsorção específica de metais são os óxidos, principalmente, os óxidos de Al, Fe, Mn e sílica ( $\text{SiO}_2$ ) (McBRIDE, 1994), assim, muitas das formas tóxicas dos metais pesados (p.e.,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ) apresentam mobilidade razoavelmente limitada no solo, por formarem fortes complexos de esfera-interna (adsorção específica - FIGURA 1) com esses minerais e oclusão em carbonatos. Esse comportamento ficou bem evidenciado em estudos realizados por Pierangeli *et al.* (2001) para adsorção de Pb em Latossolos brasileiros.



FIGURA 1 - FORMAS DE ASSOCIAÇÃO: EXEMPLOS PICTÓRICOS PARA ILUSTRAR A FORMAÇÃO DE PARES IÔNICOS E COMPLEXOS.

Yu (1997) cita como exemplo a adsorção de Zn e relata que sua retenção é maior em óxidos de Al amorfo do que em óxidos de Fe amorfos. Afirma também que, para um mesmo tipo de óxido, a capacidade de adsorção de cátions metálicos varia com o grau de cristalinidade do óxido. Isso se deve ao processo de intemperismo em promover mudanças na forma do cristal, na área superficial e nas propriedades químicas das superfícies dos óxidos.

É interessante ressaltar que esta capacidade de formar complexos de ligações fortes (covalentes) é geralmente responsável pela alta toxicidade de alguns metais pesados, tornando-os mais persistentes e menos disponíveis no solo. Essas reações apresentam baixa reversibilidade (HAYES e TRAINA, 1998).

Entretanto, em situações em que o produto das concentrações (atividade) do metal pesado e do seu íon acompanhante possa sobrepujar o valor da constante do produto de solubilidade de algumas fases sólidas, reações de precipitação-dissolução passam a ser importantes no controle da solubilidade e disponibilidade de um elemento na solução do solo.

Como exemplo, o metal pesado Pb apresenta-se geralmente na solução do solo como íon  $Pb^{2+}$ , na faixa de pH 4 a 7, formando íons complexos estáveis com os ligantes  $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$  e estruturas orgânicas (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

Conforme McBride (1994), os metais mais eletronegativos tendem a formar ligações covalentes mais intensas com os oxigênios presentes nas superfícies minerais. Para espécies químicas divalentes freqüentemente estudadas, as energias das ligações, as quais refletem o caráter covalente das mesmas, decrescem na seguinte ordem:  $Cu > Ni > Co > Pb > Cd > Zn > Mg > Sr$ . Metais trivalentes como  $Cr^{3+}$  e  $Fe^{3+}$  terão preferência sobre os demais divalentes na quimiosorção.

Estudos realizados por Gomes *et al.* (2001) em que trabalharam com 7 solos brasileiros e 6 metais pesados, com diferentes mineralogias e teores de matéria orgânica, encontraram dois grupos quanto à energia de adsorção: os mais fortemente retidos ( $Cr > Pb > Cu$ ) e os mais fracamente retidos ( $Cd > Zn > Ni$ ).

Mesmo dentro desses compartimentos acima citados, existem especificidades de formas, com diferentes níveis de biodisponibilidade, o que torna o estudo da dinâmica dos metais pesados no solo complexo, necessitando de avaliações interdisciplinares. Por exemplo, é possível encontrar Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn, sob diversas formas na solução do solo (TABELA 4), sendo a grande maioria dessas espécies químicas prontamente disponíveis para absorção por

TABELA 4 - ESPÉCIES QUÍMICAS DOS METAIS PESADOS NA SOLUÇÃO DO SOLO

Principais espécies químicas		
Cátion	Solos ácidos	Solos alcalinos
$Cd^{2+}$	$Cd^{2+}$ , $CdCl^+$ , $CdSO_4^o$	$Cd^{2+}$ , $CdCl^+$ , $CdSO_4^o$ , $CdHCO_3^+$
$Cr^{3+}$	$CrOH^{2+}$	$Cr(OH)_4^-$
$Cr^{6+}$	$CrO_4^{2-}$	$CrO_4^{2-}$
$Cu^{2+}$	$Cu^{2+}$ , $CuCl^+$ , <i>org</i>	<i>org</i> , $CuHCO_3^-$ , $CuCO_3^o$ , $CuB(OH)_4^+$ , $Cu[B(OH)_4]_4^o$
$Mn^{2+}$	$Mn^{2+}$ , $MnSO_4^o$ , <i>org</i>	$Mn^{2+}$ , $MnSO_4^o$ , $MnCO_3^o$ , $MnHCO_3^+$ , $MnB(OH)_4^+$
$Ni^{2+}$	$Ni^{2+}$ , <i>org</i> , $NiSO_4^o$ , $NiHCO_3^+$	$Ni^{2+}$ , $NiHCO_3^+$ , $NiCO_3^o$ , $NiB(OH)_4^+$
$Pb^{2+}$	$Pb^{2+}$ , <i>org</i> , $PbHCO_3^+$ , $PbSO_4^o$	<i>org</i> , $PbHCO_3^+$ , $PbCO_3^o$ , $Pb(CO_3)_2^{2-}$ , $PbOH^+$
$Zn^{2+}$	$Zn^{2+}$ , <i>org</i> , $ZnSO_4^o$ ,	$Zn^{2+}$ , <i>org</i> , $ZnSO_4^o$ , $ZnHCO_3^+$ , $ZnCO_3^o$ , $ZnB(OH)_4^+$

FONTE: SPOSITO (1989), HAYES e TRAINA (1998) e CAMARGO *et al.*, (2001)

“org” = indica que o cátion encontra-se complexado a uma espécie química orgânica

plantas e microorganismos ou serem lixiviados. Estudos de especiação de metais pesados são importantes para definir suas formas na solução do solo e o potencial de poluição das águas subterrâneas.

Os metais pesados também podem ser retidos no solo por espécies químicas orgânicas derivadas da matéria orgânica em decomposição. Os mais comuns, os ácidos húmicos e fúlvicos, com os quais os metais pesados apresentam grande afinidade química, reduzem assim a disponibilidade dos mesmos às plantas, devido à baixa solubilidade desses complexos-quelatos (SPOSITO, 1989).

## 2.4 METAIS PESADOS NAS PLANTAS

A concentração de elementos químicos nas plantas depende da interação de certo número de fatores, incluindo solo, espécie vegetal, estágio de maturação, rendimento, manejo da cultura e clima (McDOWELL *et al.*, 1993). No entanto, o principal fator é o potencial de absorção, específico e geneticamente fixado para os diferentes nutrientes e diferentes espécies vegetais (MENGEL e KIRKBY, 1987). Além disso, o acúmulo de metais pesados é também muito variável de um determinado órgão para outro da planta (PORTO, 1986).

Os metais pesados  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  (TABELA 5) são micronutrientes essenciais para plantas, porém, em excesso são tóxicos como os metais pesados não essenciais  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Outro micronutriente essencial ao metabolismo das plantas é o Ni, pois tem um importante papel na assimilação do N, uma vez que interfere na atividade e estrutura da urease das plantas (DUARTE *et al.*, 2007).

Inúmeros estudos têm contribuído para o conhecimento dos mecanismos de absorção do Cu, apesar de ainda não estarem totalmente esclarecidos; sua toxicidade não é comum, mesmo quando em grandes quantidades (GUPTA, 2001).

Para solos de pH elevados, ocorre deficiência de Mn, porém, sua toxicidade ocorre em plantas cultivadas em solos fortemente ácidos. Fatores ambientais, tais como umidade e temperatura, exercem grande influência na solubilidade e sua toxicidade é manifestada em folhas jovens caracterizada por clorose marginal, pontuações necróticas do limbo e folhas encarquilhadas. Os níveis de toxicidade, adequado e deficiência, variam de acordo com a espécie de planta e mesmo em cultivares de uma mesma espécie; portanto, para que a avaliação seja mais exata, avanços no conhecimento na química desse micronutriente no solo, fatores

ambientais, métodos de amostragem do solo, preparo e procedimentos analíticos são necessários. (BORKERT *et al.*, 2001).

TABELA 5 - FAIXAS DE TEORES NATURAIS E FITOTÓXICOS DE METAIS PESADOS EM PLANTAS

Metais	Teor Normal em folhas (a)	Teor Tóxico (a)	Teor Tolerado em Prática Agronômica (a)	Teor crítico nas plantas (b)
	$\text{mg.kg}^{-1}$			
Cd	0,05-0,2	5-30	0,05-0,5	4-200
Cr	0,1-0,5	5-30	2	2-18
Cu	5-30	20-100	5-20	5-64
Mn	30-300	400-1000	300	100-7000
Ni	0,1-5	10-100	1-10	8-220
Pb	5-10	30-300	0,5-10	
Zn	27-150	100-400	50-100	100-900

FONTE: (a) KABATA-PENDIAS e PENDIAS, (2001), (b) McNICHOL e BECKETT, (1985) citado por ALLOWAY, (1995).

O Pb é um dos maiores poluentes do meio ambiente, sendo muito tóxico ao homem (ATSDR, 1999). Nos solos agrícolas, a concentração total de Pb varia, geralmente, de 2 a 200  $\text{mg.kg}^{-1}$ , concentrando-se nas camadas superficiais (SILVA, 1995). Em solos muito ácidos, assim como naqueles com pH próximo da neutralidade, o Pb pode reagir com o sulfato, preferencialmente, na medida que o pH se eleva, e, em solos alcalinos, este tenderia a associar-se aos carbonatos de baixa solubilidade (LINDSAY, 1979). Todas essas formas são muito pouco solúveis, e acentuam-se ainda mais a insolubilidade à medida que se eleva o pH do meio (SILVA, 1995). Portanto, a disponibilidade do Pb do solo às plantas é baixa devido às reações de insolubilização desse metal, que tem a sua disponibilidade em solo diminuída ainda mais com a adição de calcário e fosfato e à forte retenção desse elemento químico pelo complexo coloidal (BERTON, 1992).

As determinações do teor total de Pb em solo têm um maior significado na identificação e descrição de áreas onde tem ocorrido contaminação. Contudo, fazendo-se uma analogia com o comportamento de nutrientes em solo, pode-se afirmar que somente uma parte do Pb - total está disponível para a absorção pelas plantas.

O Cd é um elemento não essencial às plantas, porém, é eficientemente absorvido tanto pelas raízes quanto pelas partes aéreas. A absorção de Cd é controlada pelo pH do solo, sendo reduzida pela calagem, além disso, os níveis de Ca, presença de S e de metais pesados influem na assimilação desse metal (ARAUJO, 2000; KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001). Mesmo o teor de 1 a 10

ppm de Cd afeta o desenvolvimento das plantas e sua fitotoxidez inibe a fotossíntese, perturba a respiração e fixação de CO<sub>2</sub> e altera a permeabilidade das membranas (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

Os sintomas descritos por Fontes e Souza (1996) de toxidez ao Cd, começam com o surgimento de nervuras e pontuações avermelhadas nas folhas mais basais, com posterior epinastia, clorose nas folhas mais jovens e redução no número de gemas apicais, gerando assim plantas de pequeno porte, raízes pouco desenvolvidas, caules finos, tendência do aparecimento de gemas laterais e queda na produção de matéria seca.

O elemento Ni quando solúvel na solução do solo é prontamente absorvido pelas raízes e acumula-se nas folhas e nas sementes (MARSCHNER, 1995); a fitotoxidez causa clorose e o desenvolvimento das raízes, absorção de nutrientes e o metabolismo são retardados; elevadas concentrações desse elemento nos tecidos vegetais inibem a fotossíntese e a transpiração (ZEITOUNI, 2003). Espécies vegetais pertencentes às famílias: Boraginaceae, Brassicaceae, Myrtaceae, Leguminosae e Caryophyllaceae são reconhecidamente tolerantes e hiperacumuladoras de Ni (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

Os maiores teores de Zn são encontrados nas raízes das plantas do que nas partes aéreas, porém, em excesso é translocado das raízes e se acumula nas partes aéreas das plantas e os sintomas são clorose em folhas jovens e redução do crescimento (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

Compostos formados por Cr são altamente tóxicos e podem causar severos danos às plantas. O elemento Cr afeta o processo fotossintético dos vegetais levando à diminuição do crescimento e desenvolvimento (PANDA e CHOUDHURY, 2005; SHANKER *et al.*, 2005). As plantas não possuem um mecanismo específico para absorção de Cr, pois ele é um elemento não essencial para o metabolismo das mesmas.

## 2.5 FITORREMEDIAÇÃO DE METAIS PESADOS

Pesquisas têm sido feitas para integrar conhecimentos que facilitem a reabilitação de solos poluídos com metais pesados e, assim, possibilitar o retorno da funcionalidade e estabilidade do ecossistema (VANGRONSVELD e CUNNINGHAM, 1998). Para isto, procura-se amenizar o efeito da fitotoxicidade dos

metais no solo, visando ao estabelecimento da vegetação. Estudos realizados em regiões temperadas com plantas tolerantes, membros da família Poaceae (*Agrostis tenuis*, *Agrostis stolonifera* e *Festuca rubra*) e Brassicaceae (*Brassica rapus*, *Brassica juncea* e *Thlaspi* spp.), evidenciaram as oportunidades para a revegetação de solos contaminados utilizando estas espécies vegetais (SALT *et al.*, 1998).

Em programas de recuperação de áreas degradadas e solos contaminados com vários metais pesados, uma das estratégias é a introdução de vegetação com o máximo de diversidade possível. Isto favorece a estabilização de plantas na área e a sucessão vegetal ao longo do processo de restauração (VANGRONSVELD e CUNNINGHAM, 1998). Diferenças na tolerância, no ciclo biológico, na rusticidade e na facilidade de estabelecimento em áreas desprovidas de vegetação também são características que podem contribuir para o sucesso no estabelecimento de plantas em áreas com solos poluídos por metais pesados.

As tecnologias ou processos de maior uso mundial na fitorremediação, estudadas para contaminantes inorgânicos ou orgânicos em solos, sedimentos e águas de superfícies ou subterrâneas, são sumarizadas na TABELA 6.

Plantas que acumulam grandes teores de metais pesados são denominadas hiperacumuladoras e são capazes de acumular mais de 1.000 mg.kg<sup>-1</sup> de Ni, Pb e Cu, 100 mg.kg<sup>-1</sup> de Cd, ou 10.000 mg.kg<sup>-1</sup> de Zn e Mn na matéria seca, quando se desenvolvem em solos ricos nestes metais (RASKIN *et al.*, 1997; ACCIOLY e SIQUEIRA, 2000; MARQUES *et al.*, 2000); isso significa a planta armazenar um conteúdo de 0,1 a 1 % do seu tecido seco, dependendo do metal absorvido.

Plantas acumuladoras produzem alta quantidade de biomassa, porém, acumulam menos metais pesados. Fundamental é a relação entre a concentração dos metais pesados, principalmente na parte aérea e a produção de biomassa; pois o resultado final pretendido é a extração dos metais da área desejada.

Por outro lado, de maneira geral, plantas hiperacumuladoras de metais pesados possuem uma baixa produção de biomassa, porque elas usam mais energia nos mecanismos necessários para a adaptação às altas concentrações dos metais em seus tecidos (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

A fitoextração é uma das técnicas mais eficientes de fitorremediação e envolve o cultivo de plantas que concentram metais pesados do solo na parte aérea; assim, o material vegetal pode então ser removido da área poluída (KRÄMER, 2005; NASCIMENTO e XING, 2006).

TABELA 6 - TECNOLOGIAS E PROCESSOS DE FITORREMEDIAÇÃO

Mecanismo	Meta do processo	Meios	Contaminantes	Alguns tipos de plantas
Fitoextração	Captura e extração do contaminante	Solo, Sedimento e Lodos	Metais, Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn, Radionuclídeos <sup>90</sup> Sr, <sup>137</sup> Cs, <sup>239</sup> Pu, <sup>234</sup> , <sup>238</sup> U	mostarda da índia, girassol, álamos, etc
Rizofiltração	Captura e extração do contaminante	Águas de superfície e subterrâneas	Metais e radionuclídeos	mostarda da índia, girassol, plantas aquáticas (jacinto)
Fitoestabilização	Contenção do contaminante	Solo, Sedimento e Lodos	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn	mostarda da índia, álamos aquáticos, gramas, etc
Rizodegradação	Destruição do contaminante	Solo, Sedimento e Lodos Águas subterrâneas	Compostos orgânicos (TPH, PAHs, PCBs, etc)	gramas, arroz, amora vermelha, álamo aquático, etc
Fitodegradação	Destruição do contaminante	Solo, Sedimento e Lodos e Águas de superfície e subterrâneas	Compostos orgânicos, solventes clorados, fenóis, herbicidas	algas, álamo aquático, cipreste
Fitovolatilização	Extração do contaminante do meio e libera-o ao ar	Águas subterrâneas, Solo, Sedimento e Lodos	Solventes clorados, alguns inorgânicos (Se, Hg e As)	álamos, alfafa preta, mostarda indiana
Controle Hidráulico (controle de pluma)	Destruição ou contenção do contaminante	Águas de superfície e subterrâneas	Compostos orgânicos e inorgânicos solúveis em água	álamo aquático
Cobertura Vegetal (Evapotranspiração)	Contenção do contaminante, controle de erosão	Solo, Sedimento e Lodos	Compostos orgânicos e inorgânicos	álamos, gramas
Corredores Riparian (controle não pontual de fonte)	Destruição do contaminante	Águas de superfície e subterrâneas	Compostos orgânicos e inorgânicos solúveis em água	álamos

FONTE: U.S. EPA (2000)

A planta ideal para uso em fitoextração deve ter as seguintes características:

a) habilidade de hiperacumular metais a serem extraídos preferencialmente nas partes aéreas; b) tolerância às altas concentrações dos metais no solo; c) rápido crescimento e alta produção de biomassa; d) colheita fácil (MARCHIOL *et al.*, 2004).

Na fitoextração os metais pesados podem ser absorvidos de maneira passiva, sem metabolismo, ou ativa, metabolicamente. Pb e Ni são preferencialmente absorvidos passivamente; Cu, Mo e Zn são absorvidos ativamente. O mecanismo de absorção dos metais pesados pelas raízes envolve vários processos, tais como: troca de cátions; transporte intracelular por agentes

quelantes ou outros transportadores e efeitos da rizosfera (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

Muitos tipos de plantas podem ser utilizados para remover metais pesados dos solos, como algumas gramíneas, pois elas acumulam surpreendentemente elevados níveis de metais pesados em suas partes aéreas sem exibir efeitos tóxicos. No entanto, a sua baixa produção de biomassa resulta em uma relativamente baixa taxa de extração de metais.

Existe grande variação quanto à sensibilidade de espécies de vegetais aos metais pesados. Revisão realizada por Adriano (2001), 48 culturas foram classificadas de muito sensíveis a muito tolerantes a diversos metais pesados.

Em revisão feita por Silva *et al.* (2007), citou que para algumas plantas, a sensibilidade à presença de metais pesados no solo diminui na seguinte ordem para essas culturas: amendoim (*Arachis hypogaea* L.), soja (*Glycine max* (L.) Merrill) e milho (*Zea mays* L.). Os autores ainda citaram que dentro da espécie vegetal, a tolerância ou sensibilidade também pode variar de acordo com a variedade.

## 2.6 USO DE AGENTES QUÍMICOS COMPLEXANTES NA FITORREMEDIAÇÃO

Duas estratégias de fitoextração podem ser utilizadas. Primeiramente, é o uso de espécies hiperacumuladoras, capazes de naturalmente acumular elevados teores de metais pesados na parte aérea e raiz, sem desenvolver sintomas de toxidez (BAKER e BROOKS, 1989). A segunda envolve o uso de espécies produtoras de biomassa, que são quimicamente induzidas a aumentar a eficiência de fitoextração de metais pela aplicação de agentes quelantes ao solo. Para tal, têm-se agentes quelantes naturais p.e., ácido acético, ácido cítrico e artificiais p.e., DTPA, EDTA, (MEERS *et al.*, 2004; MELO *et al.*, 2006).

As espécies vegetais hiperacumuladoras, de uma forma natural, têm demonstrado baixo potencial para fitoextração de metais pesados devido à baixa mobilidade e biodisponibilidade de alguns metais (p.e.,  $Cr^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ ).

A ligação com agentes quelantes orgânicos (p.e., EDTA, NTA, DTPA, ácidos: cítrico, málico, succínico) previne a adsorção específica dos metais pesados com os minerais da fração argila dos solos e aumenta a solubilidade desses poluentes, facilitando a adsorção e acúmulo nas plantas hiperacumuladoras na fitoextração.

Os quelantes artificiais p.e., EDTA, DTPA, NTA, são bons agentes complexantes (WILDE *et al.*, 2005; MELO *et al.*, 2006; SANTOS *et al.*, 2006), porém, apresentam baixa biodegradabilidade ambiental, resultando na manutenção de elevados teores de metais solúveis no solo por longo período, aumentando os riscos de lixiviação ao lençol freático (NASCIMENTO *et al.*, 2006; TANDY *et al.*, 2006; KOMÁREK *et al.*, 2007).

O agente químico complexante ácido cítrico (FIGURA 2) é exsudado naturalmente pelas plantas no solo rizosférico (DUARTE *et al.*, 2007; MELO *et al.*, 2008).

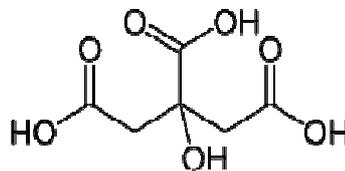


FIGURA 2 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO ÁCIDO CÍTRICO

O ácido cítrico ou citrato de hidrogênio, de nome oficial ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, cuja fórmula química é  $C_6H_8O_7$ , massa molecular 192,13 u, é um ácido orgânico fraco, que se pode ser encontrado nos citrinos. Apresenta boa solubilidade em água ( $50 \text{ g.L}^{-1}$ ), e sofre ionização gerando assim o íon ligante polidentado (tridentado), chamado citrato, que, juntamente com cátions de metais pesados, formam compostos complexos de coordenação ou quelatos (estrutura cíclica) (FIGURA 3). É usado como conservante natural (antioxidante), sendo conhecido também como acidulante INS 330, dando um sabor ácido e refrescante na preparação de alimentos e de bebidas.

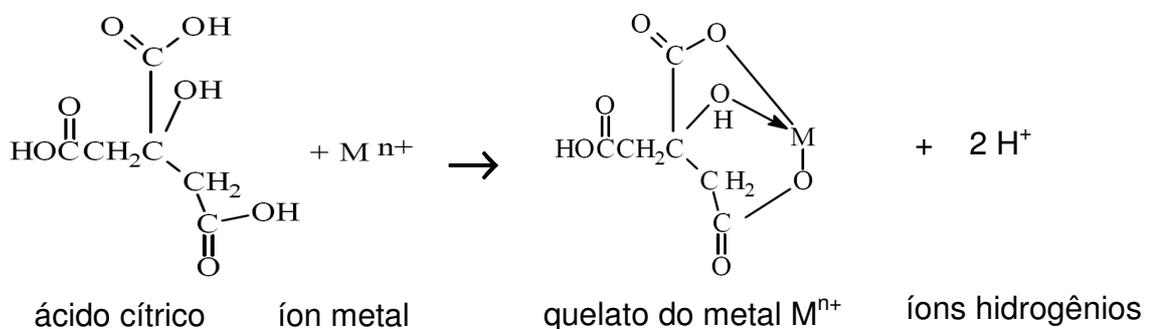


FIGURA 3 - FÓRMULAS ESTRUTURAIS E FORMAÇÃO DE COMPLEXO DO ÁCIDO CÍTRICO

As constantes de ionização em pKa são respectivamente 3,13, 4,76 e 6,40 em pH 6,4 conterá aproximadamente 50 % de íons citrato e 50 % de íons diidrogeno-citrato. Em pH 9 tem-se praticamente em solução apenas íons citrato trivalente (HARRIS, 2001).

Outros ácidos orgânicos naturais de baixa massa molecular, exsudados pelas raízes como os ácidos málico, oxálico e succínico, também possuem habilidade de extrair metais do solo e influenciam na solubilidade destes, assim como na sua absorção mediante formação de complexos metálicos e têm sido estudados na fitoextração (CHEN *et al.*, 2003; TURGUT *et al.*, 2004; KHAN, 2005; QUARTACCI *et al.*, 2005; NASCIMENTO *et al.*, 2006). Os ácidos orgânicos naturais têm a vantagem de serem mais rapidamente degradados no solo, evitando, assim, a contaminação do lençol freático, porém, apresenta menor eficiência na fitoextração de metais pesados (MELO *et al.*, 2006). Na solução do solo, os ácidos orgânicos encontram-se numa concentração estimada em  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  (SPOSITO 1989).

Melo *et al.* (2006) utilizaram ácidos orgânicos naturais (cítrico, gálico e oxálico) com objetivo de solubilização, fracionamento e fitoextração de metais pesados e demonstrou que o mais eficiente dos agentes quelantes em induzir a fitoextração de Pb, Cu e Zn em plantas de milho foi o ácido cítrico.

Duarte *et al.* (2007) também demonstraram a eficiência do ácido cítrico na absorção e translocação de Cd em plantas *Helimione portulacoides*. Solução extratora composta por ácidos orgânicos da rizosfera (PIRES, 2003 e PIRES *et al.*, 2004): acético (43 %,  $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ ), cítrico (31 %,  $0,72 \text{ mol.L}^{-1}$ ), láctico (21 %,  $0,49 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e oxálico (5 %,  $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ , respectivamente, foi utilizada na correlação entre os teores de metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) extraídos do solo e os teores nas plantas, sendo que as correlações foram significativas, indicando a eficiência do extrator para todos os casos estudados. Entre os metais avaliados, as quantidades extraídas de Pb correlacionaram-se melhor com teor fitodisponível (PIRES *et al.*, 2004).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 ESTUDOS PRELIMINARES DA ÁREA PARA DEFINIÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM DE SOLO

A área de estudo localiza-se no município de Adrianópolis, Estado do Paraná, no distrito de Panelas de Brejaúvas, distante 12 km da sede do município e às margens do rio Ribeira, fronteira com o Estado de São Paulo, denominada Vale do Ribeira (FIGURA 4). Neste local, cuja área total estimada é aproximadamente 485,45 ha, funcionou uma empresa mineradora de Pb até o mês de novembro de 1995, quando encerrou suas atividades de 1ª fusão do referido metal.

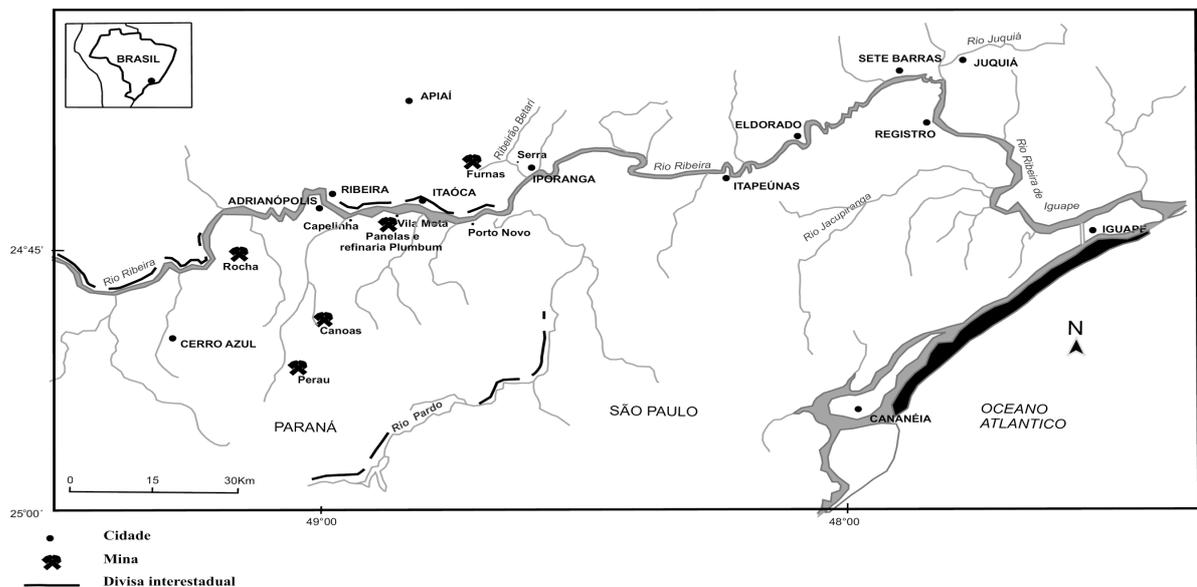


FIGURA 4 – LOCALIZAÇÃO DO VALE DO RIBEIRA  
 FONTE: CUNHA *et al.*, 2003

As primeiras observações da área onde se localiza a fábrica desativada e a mina de Panoias foram feitas por meio de fotografias aéreas, o que evidenciou o relevo muito acidentado do terreno (FIGURA 5). Com base nos mapas das frentes de mineração preparados na época de atividade da empresa, estimou-se que a extensão dos túneis para extração do minério de chumbo (veios de galena - PbS) foi de aproximadamente 190 km, espalhados em diferentes cotas (planos de túneis a cada 50 m de altitude a partir do rio Ribeira) no anfiteatro em frente às instalações da fábrica (FIGURA 5).

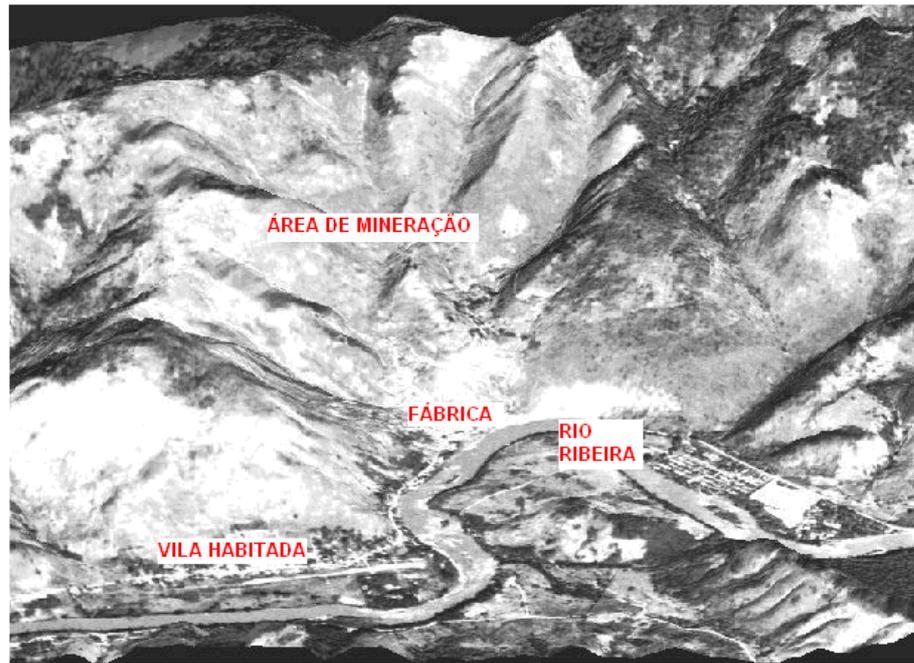


FIGURA 5 - FOTO AÉREA FRONTAL DA ÁREA DE ESTUDO.  
 FONTE: L. C. P. SOUZA (2008)<sup>(1)</sup>.

Na área era evidente a grande degradação do meio ambiente, com ocorrência de intenso processo erosivo, facilitado pelo relevo acidentado, com extensas áreas onde as escórias e os rejeitos sólidos foram espalhados sobre o solo, grande número de bocas de túneis de mineração e estradas abandonadas, antes usadas para o transporte do minério (FIGURA 6).

A fábrica desativada encontrava-se em avançado processo de sucateamento, com grande ocorrência de resíduos sólidos, líquidos e particulados (poeiras) oriundos do processo industrial (FIGURA 7). O risco de contaminação ambiental da área era potencializado pela proximidade desses rejeitos com o leito do rio Ribeira de Iguape (FIGURA 5).

De posse da digitalização das curvas de nível com equidistância de 20 metros foi elaborado o modelo numérico do terreno (MNT), onde em uma imagem contínua com resolução espacial de 10 metros tinha-se um controle da variação altimétrica do terreno. O modelo numérico do terreno (MNT) foi submetido à rotina de sombreamento, imagem esta, que proporciona um destaque da variação do relevo. Com as imagens acima descritas fez-se a fusão do modelo de sombreamento e do MNT através da transformação IHS (FIGURA 8).

<sup>(1)</sup> Imagem do arquivo pessoal de Luiz Claudio de Paula Souza – Prof. Dr. do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da UFPR.

a) processos erosivos



b) rejeitos sólidos espalhados no ambiente



c) túneis de mineração



d) estradas degradadas



FIGURA 6 - ESTADOS DIVERSOS DE ANTROPIZAÇÃO E ABANDONO DA ÁREA DE MINERAÇÃO DE Pb.

Para que fosse possível a compartimentalização da paisagem em unidades mais homogêneas e conseqüentemente uma menor variabilidade das classes de solos, o que permitiu uma amostragem mais representativa da área (FIGURA 5), foi elaborada imagem em ambiente de geoprocessamento que retratasse a variação altimétrica e ao mesmo tempo a paisagem com seus compartimentos geomorfológicos (FIGURA 9).

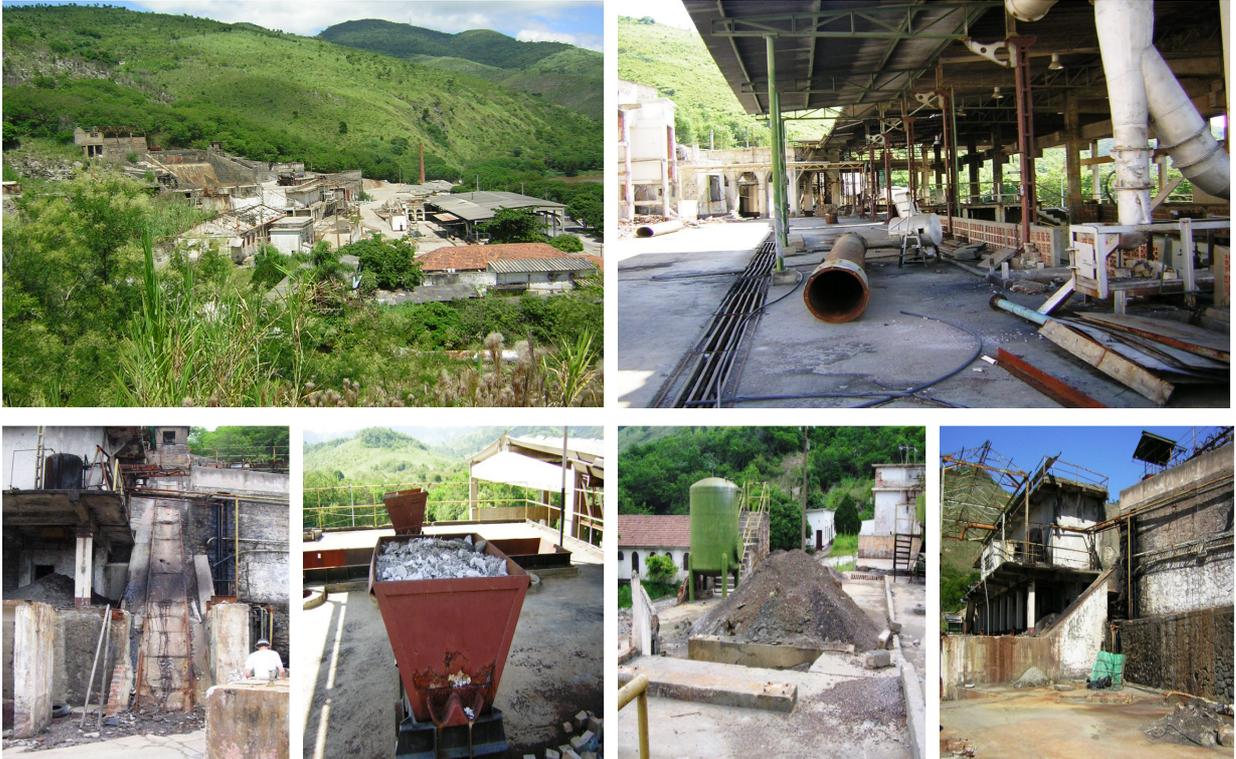


FIGURA 7 - FÁBRICA ABANDONADA COM FONTES POTENCIAIS DE CONTAMINAÇÃO DO MEIO AMBIENTE POR METAIS PESADOS (RESÍDUOS).

Com base no contorno externo das seis unidades geomorfológicas mais centrais em relação à área sob influência direta das atividades de mineração e beneficiamento de Pb, foi estabelecido o perímetro, representado pelo contorno em vermelho nas FIGURAS 8 e 9, para amostragem dos solos. Em dezembro de 2006 foram feitas as primeiras incursões na área da mineradora desativada, coletando-se amostras de solo nessas seis unidades geomorfológicas, priorizando locais com maior nível de antropização dentro de cada unidade, o que direcionou a amostragem para o eixo central da área. Para comparação com os níveis naturais de Pb do solo, também foram amostradas áreas mais preservadas nas unidades geomorfológicas. Ao final, foram amostrados 29 pontos (indicados em preto nas FIGURAS 8 e 9) coletando-se amostras de solo nas profundidades de 0 - 10, 10 - 20 e 20 - 40 cm (total de 87 amostras).

Também foram coletadas seis amostras de rejeitos e de material particulado espalhados na área de mineração e na fábrica desativada (FIGURAS 6 e 7) para se ter conhecimento dos teores de Pb dos resíduos sólidos da área.

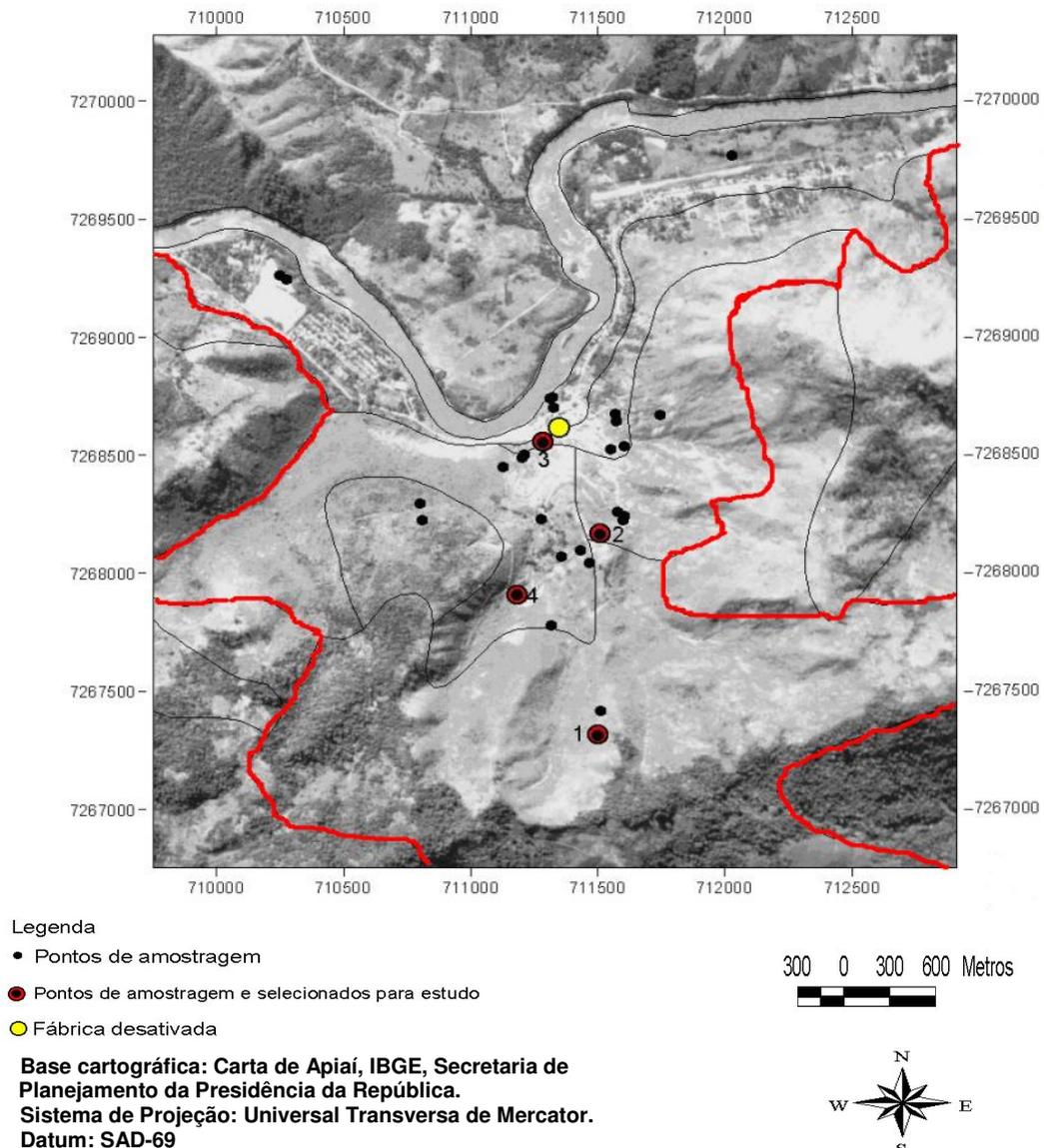


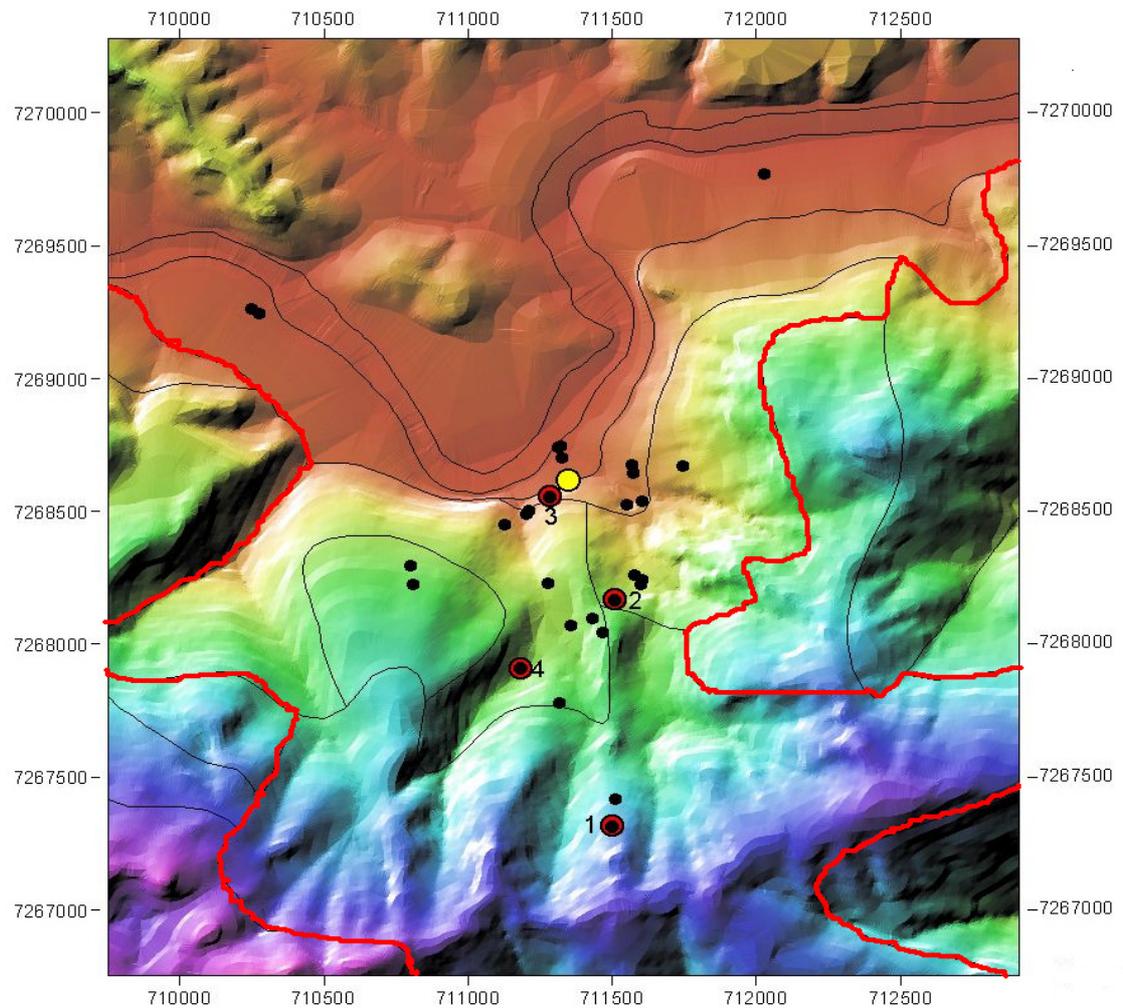
FIGURA 8 - FOTO AÉREA GEORREFERENCIADA COM OS COMPARTIMENTOS GEOMORFOLÓGICOS (LINHAS EM PRETO), A LOCALIZAÇÃO DA FÁBRICA DESATIVADA E OS PONTOS DE AMOSTRAGEM DENTRO DA ÁREA SELECIONADA PARA O ESTUDO (CONTO RNO EM VERMELHO).

FONTE: L. C. P. SOUZA (2008).

As amostras foram levadas ao laboratório e secas ao ar, moídas, peneiradas em malha de 2 mm (TFSA) e submetidas à extração de Pb. Os teores trocáveis e totais de Pb foram determinados por espectrometria de absorção atômica, após tratamento das amostras com  $\text{BaCl}_2$  1 mol.L<sup>-1</sup>, de acordo com Hendershott e Duquete (1986), e aquecimento com mistura triácida concentrada de HF, HNO<sub>3</sub> e

(<sup>1</sup>) Imagem do arquivo pessoal de Luiz Claudio de Paula Souza – Prof. Dr. do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da UFPR.

$\text{HClO}_4$ , conforme Lim e Jackson (1986), em cadinhos de teflon em sistema aberto, respectivamente.



Legenda

- Pontos de amostragem
- Pontos de amostragem e selecionados para estudo
- Fábrica desativada

**Base cartográfica:** Carta de Apiaí, IBGE, Secretaria de Planejamento da Presidência da República.  
**Sistema de Projeção:** Universal Transversa de Mercator.  
**Datum:** SAD-69

300 0 300 600 Metros



FIGURA 9 - TRANSFORMAÇÃO IHS (MNT X SOMBREAMENTO) REPRESENTANDO OS COMPARTIMENTOS GEOMORFOLÓGICOS, AS ALTITUDES DO RELEVO, A LOCALIZAÇÃO DA FÁBRICA E PONTOS DE COLETA DENTRO DA ÁREA SELECIONADA PARA O ESTUDO (CONTO RNO EM VERMELHO). CORES: VERMELHA – COTAS MAIS BAIXAS, PRÓXIMA À FÁBRICA E AO LONGO DO RIO RIBEIRA; AZUL – ÁREAS MAIS ALTAS.

FONTE: L. C. P. SOUZA (2008)<sup>(1)</sup>.

<sup>(1)</sup> Imagem do arquivo pessoal de Luiz Claudio de Paula Souza – Prof. Dr. do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da UFPR.

Com base nos resultados dos teores totais (variação de 199,3 a 17.250,8 mg.kg<sup>-1</sup>) e trocáveis (variação de 14,7 a 1.572,6 mg.kg<sup>-1</sup>) de Pb foram definidos quatro locais para amostragem final dos solos (pontos em vermelho nas FIGURAS 8 e 9 e TABELA 7).

Os teores máximos totais e trocáveis de Pb dos rejeitos sólidos espalhados na área de mineração (FIGURAS 6 e 7) foram de 23.540 mg.kg<sup>-1</sup> e 53,5 mg.kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Já os teores máximos de Pb do material particulado (resíduo sólido) da fábrica desativada foram ainda superiores (total 207.007 mg.kg<sup>-1</sup> e trocável 29.909 mg.kg<sup>-1</sup>).

TABELA 7 - LOCALIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM

UTM (22J)					
	N-S (m)	E-W (m)			
Ponto	Latitude	Longitude	Altitude	Classe de solo	Observações
<b>Solo 1</b>	7267313 S	711502 W	546 m	Neossolo Litólico	Floresta (testemunha), solo argiloso.
<b>Solo 2</b>	7268164	711513	326 m	Cambissolo Háplico	Corte de estrada. Influência de colúvio. Sem rejeito na superfície do solo (argiloso).
<b>Solo 3</b>	7268555	711287	165 m	Neossolo Litólico	Corte de estrada na pista de concreto de acesso à fábrica, solo argiloso.
<b>Solo 4</b>	7267907	711187	327 m	Mistura de solo mais rejeito fino	Vale soterrado com solo (argiloso) e rejeito.

A textura dos solos selecionados (TABELA 7) foi determinada pelo material de origem do local. A quadrícula de Adrianópolis apresenta geologia complexa, com as seguintes formações e litologias em ordem decrescente de ocorrência (OLIVEIRA *et al.*, 2002): 1) complexos granitóides (Três Córregos e Cunhaporanga); 2) dolomitos e carbonatos com baixo grau metamórfico; 3) rochas vulcano-sedimentar, com domínio de rochas psamo-pelíticas; 4) carbonatos e rochas psamo-pelíticas; 5) gnaisses variados, xistos e quartzitos de baixo a médio grau metamórfico e; 6) metabrechas, metaconglomerados e metapelitos.

Além dos teores de Pb, os quatro locais selecionados representaram os distintos ambientes observados em campo em decorrência das atividades de mineração e metalurgia do metal:

**Ponto/Ambiente 1.** Solo de referência (floresta nativa) (FIGURA 10) com teores de Pb supostamente naturais. No estudo preliminar, os teores totais e trocáveis (263,1 e 34,6 mg.kg<sup>-1</sup>, respectivamente) foram baixos em relação aos Valores Orientadores da CETESB (TABELA 2), indicando que devido à grande altitude do local em relação

à fábrica (diferença de cota de 380 m) (FIGURAS 8, 9 e 10), o solo, aparentemente, não estava contaminado.

**Ponto/Ambiente 2.** Ponto localizado em uma posição intermediária da encosta (FIGURAS 8, 9 e 10), representando uma condição onde ocorreu incorporação de rejeito no perfil de solo, devido a deposição de colúvio das áreas mais altas. A montante desse ponto há grande incidência de rejeitos sólidos na superfície do solo. Verificou-se que tanto os teores totais como trocáveis no solo foram elevados, indicando que grande parte do Pb presente no rejeito sólido foi parcialmente solubilizado, aumentando o risco de contaminação ambiental (teores trocáveis de  $1.572 \text{ mg.kg}^{-1}$ ).

#### Ponto/Ambiente 1



#### Ponto/Ambiente 2

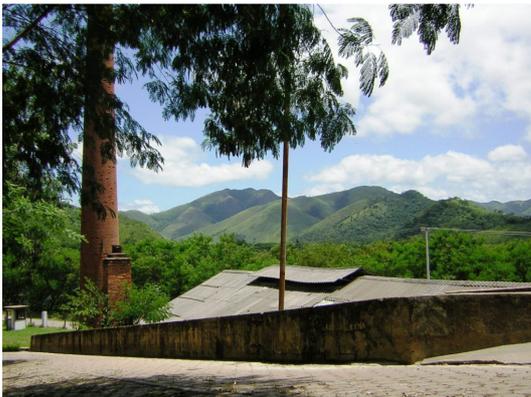


FIGURA 10 - VISTA GERAL E DETALHES DO PERFIL DOS LOCAIS 1 e 2 SELECIONADOS PARA AMOSTRAGEM.

**Ponto/Ambiente 3.** Ponto localizado próximo à fábrica (FIGURAS 8, 9 e 11), com os horizontes do solo preservados e sem incorporação de rejeitos sólidos. Com essa escolha, procurou-se representar os solos que receberam deposição de material particulado oriundos do processo de fusão do Pb e conseqüente disseminação através da emissão de fumaça pelas chaminés (observar detalhe da chaminé na FIGURA 11). Nessa condição, ocorreu intensa contaminação com formas mais biodisponíveis de Pb, em que os teores trocáveis atingiram  $1.337 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Já os teores totais máximos no perfil atingiram  $9.170 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

**Ponto/Ambiente 4.** Amostra retirada de um extenso volume de solo mais rejeitos, intimamente misturados (FIGURA 11). Os rejeitos eram de textura fina e os teores totais de Pb muito elevados (máximo de  $8.932 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), porém, com menor proporção de formas biodisponíveis (teor trocável máximo de  $95 \text{ mg.kg}^{-1}$ ).

#### Ponto/Ambiente 3



#### Ponto/Ambiente 4



FIGURA 11 - VISTA GERAL E DETALHES DO PERFIL DOS LOCAIS 3 e 4 SELECIONADOS PARA AMOSTRAGEM.

Essa mistura de solo mais rejeito foi usada para soterrar um vale situado a cerca de 170 m acima da fábrica (FIGURAS 8, 9 e 11).

### 3.2 ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS SOLOS

Foram coletados aproximadamente 100 kg de solo de cada local selecionado na profundidade de 0 a 40 cm para a instalação do experimento de fitorremediação. As amostras foram secas ao ar, moídas e passadas em peneira de plástico de malha 5 mm, para se evitar o máximo de contato com partes metálicas.

Uma massa aproximada de 0,5 kg de cada solo seco foi passado em peneira de 2 mm (TFSA) para realização de análises físicas e químicas de rotina, cujos métodos analíticos são descritos a seguir e os resultados apresentados nas TABELAS 8 e 9.

#### 3.2.1 Análises físicas dos solos

##### 3.2.1.1 Análise textural

Foi determinada na TFSA pelo método da pipeta, segundo procedimento da EMBRAPA (1997).

##### 3.2.1.2 Umidade obtida com a mesa de tensão

A umidade retida nos poros do solo – TFSA, foi determinada por uso do método do anel e mesa de tensão em que esta provocou a drenagem da água retida nos poros do solo através da sucção provocada pelo vácuo, conforme metodologia EMBRAPA (1997).

##### 3.2.1.3 Densidade aparente

Foi realizada aplicando-se o método da proveta, conforme metodologia EMBRAPA (1997).

### 3.2.1.4 Densidade de partícula

Colocou-se 20 g de solo - TFSA em um balão volumétrico de 50 mL e em seguida completou-se o volume do balão com etanol; metodologia EMBRAPA (1997).

TABELA 8 – RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICAS

Parâmetro		Solo 1	Solo 2	Solo 3	Solo 4
Distribuição de partículas	Areia %	17,00	9,85	21,15	14,54
	Silte %	43,03	64,18	37,58	62,98
	Argila %	39,97	25,97	41,26	22,37
Capacidade de Campo	%	44,54	42,92	48,03	39,37
Densidade Aparente	g.cm <sup>-3</sup>	1,1117	1,2097	1,0874	1,2378
Densidade de Partícula	g.cm <sup>-3</sup>	2,33	2,44	2,33	2,56
Classificação do Solo		Franco-argiloso-siltoso	Franco-siltoso	Argiloso	Franco-siltoso

### 3.2.2 Análises químicas dos solos

#### 3.2.2.1 Potencial hidrogeniônico (pH) em água e em solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol.L<sup>-1</sup>

Numa suspensão de solo-água deionizada e suspensão solo-solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol.L<sup>-1</sup> ambas na proporção de 1:2,5 (v/v), foi medida a concentração efetiva de íons H<sup>+</sup> na solução do solo (EMBRAPA, 1999).

#### 3.2.2.2 Determinação da acidez potencial ou total (H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>)

Essa acidez constitui-se em duas partes: a acidez residual, representada pelos H<sup>+</sup> não ionizados e a acidez trocável, representada pelos íons Al<sup>3+</sup>. Foram colocados 5 mL de TFSA em um erlenmeyer de 125 mL e adicionado 75 mL de solução de acetato de cálcio 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Em seguida, foi feita uma titulação alcalimétrica. Os detalhes metodológicos são apresentados na EMBRAPA (1999).

### 3.2.2.3 Determinação dos teores de alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ )

Para determinar os teores dos cátions trocáveis  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , foi tomada uma alíquota de 10 g de TFSA e foi acrescentado 100 mL de solução  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  de cloreto de potássio – KCl. Agitou-se durante 10 min. Após decantação, foi tomada em uma fração do extrato e a quantificação do  $\text{Al}^{3+}$  foi feita por titulação alcalimétrica. Em outra fração do extrato, foram determinados os teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  trocáveis pelo método complexométrico (UFPR, 2003).

### 3.2.2.4 Determinação dos teores trocáveis de potássio – ( $\text{K}^+$ ) e sódio – ( $\text{Na}^+$ ) e fósforo – (P)

Uma alíquota de 10 g de TFSA foi transferida para um erlenmeyer de 125 mL, acrescentou-se 100 mL de solução extratora Mehlich-1 ( $\text{HCl } 0,05 \text{ mol.L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Em seguida o sistema foi agitado por 5 min e deixado em repouso por 12 h. Os teores de  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$  foram obtidos por espectrofotometria de chama e o P foi determinado por espectrofotometria através da leitura da intensidade da cor do complexo fosfomolibdico, produzido pela redução do molibdato com ácido ascórbico, cujo comprimento de onda usado foi 660 nm (EMBRAPA, 1999).

### 3.2.2.5 Determinação da capacidade de troca catiônica (total) – CTC ou Valor T

Consistiu na soma dos cátions/bases trocáveis -  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$  e acidez potencial -  $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$  (EMBRAPA, 1999).

### 3.2.2.6 Determinação do teor de carbono orgânico

Uma alíquota de 1 g de TFSA foi transferida para um erlenmeyer de 125 mL e foram adicionados 10 mL de solução extratora de dicromato de sódio –  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; em seguida, o sistema foi agitado por 10 min a 180 rpm, após 45 min procedeu-se a diluição para 100 mL e deixado em repouso por 12 h. Os teores de carbono nos

extratos obtidos foram determinados por fotocolorimetria, cujo comprimento de onda adotado foi 650 nm (UFPR, 2003).

TABELA 9 – RESULTADOS DAS ANÁLISES QUÍMICAS

Parâmetro	Unidade	Solo 1	Solo 2	Solo 3	Solo 4
pH em H <sub>2</sub> O		5,97	7,45	6,66	8,43
pH em CaCl <sub>2</sub>		5,52	6,60	5,87	7,61
Al <sup>3+</sup>		0	0	0	0
H + Al		8,8	4,7	5,9	3,0
Mg <sup>2+</sup>		6,6	4,3	4,5	2,5
Ca <sup>2+</sup>		22,0	41,3	29,6	33,2
K <sup>+</sup>	cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup>	0,15	0,17	0,48	0,38
Na <sup>+</sup>		0,07	0,07	0,07	0,16
P		3,7	12,2	92,4	18,1
CTC efetiva		28,82	45,84	34,65	36,24
CTC total		37,62	50,54	40,55	39,24
C	g.dm <sup>-3</sup>	44,4	31,7	34,1	14,8
V %		76,6	90,7	85,4	92,3
Matéria Orgânica	g.dm <sup>-3</sup>	76,5	54,6	58,7	25,5

### 3.3 DETERMINAÇÃO DOS TEORES PSEUDO-TOTAIS DE METAIS PESADOS (Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni E Zn) DOS SOLOS ANTES DA INSTALAÇÃO DO EXPERIMENTO EM CASA DE VEGETAÇÃO

A digestão das amostras em triplicata de cada solo sob condições de campo, para obtenção dos extratos, foram realizadas em forno de microondas modelo ETHOS 1 (Milestone, Itália) equipado com sensor de fibra ótica para monitoramento da temperatura interna dos frascos fechados, manufaturados em PTFE modificado, segundo o método SW 846-3051A (U.S.EPA, 2007). Foi tomado aproximadamente 0,5 g de solo e reagiu-se com 9 mL de ácido nítrico - PA (65%) e 3 mL ácido clorídrico - PA (36 %), em pré-aquecimento por 5 min a uma potência de 1.000 W até atingir a temperatura de  $175 \pm 5$  °C, a qual foi mantida por 10 min. Em seguida, a amostra foi resfriada por cerca 30 min, mantida no interior do aparelho. A suspensão foi retirada e filtrada em papel filtro qualitativo junto com a água usada para lavar o frasco e tampa do recipiente e coletado em balão volumétrico de 50 mL, em completado com água destilada-deionizada. Determinou-se os teores de metais pesados (Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn) por ICP-AES - *Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry*.

### 3.4 DETERMINAÇÃO DOS TEORES TROCÁVEIS DE METAIS PESADOS (Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni E Zn) ANTES DA INSTALAÇÃO DO EXPERIMENTO EM CASA DE VEGETAÇÃO

#### 3.4.1 Solução de nitrato de cálcio - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

Transferiram-se cerca de 2 g de TFSA para um erlenmeyer de 125 mL e adicionaram-se 20 mL de solução de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , agitou-se a suspensão por 1 h de acordo com Miller *et al.* (1986). A suspensão foi filtrada em papel filtro faixa azul. Os teores de metais pesados (Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn) foram determinados nos extratos por ICP-AES.

#### 3.4.2 Solução de ácido dietilenotriaminopentacético e trietanolamina - DTPA-TEA – $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{10}$ e $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$

Optou-se por DTPA-TEA por ser um agente quelante eficiente e por possuir habilidade de simular os exsudatos presentes na rizosfera no auxílio da absorção de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn pelas plantas (ABREU *et al.*, 1997).

Em um erlenmeyer de 125 mL, colocou-se 10 mL de TFSA e adicionou-se 20 mL de solução de ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA)  $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$  + trietanolamina (TEA)  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  +  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  a pH 7,3. O conjunto foi agitado por 2 h a 220 rpm. A suspensão foi filtrada em papel filtro faixa azul, conforme metodologia IAC (LINDSAY e NORVELL, 1978). Os teores de metais pesados (Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn) foram determinados nos extratos por ICP-AES.

### 3.5 DETERMINAÇÃO DOS TEORES NÃO TROCÁVEIS DE METAIS PESADOS (Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni E Zn) NOS SOLOS COM SOLUÇÕES DE ÁCIDO NÍTRICO - $\text{HNO}_3$ NAS CONCENTRAÇÕES 0,5, 1,0 E 4,0 $\text{mol.L}^{-1}$ ANTES DA INSTALAÇÃO DO EXPERIMENTO EM CASA DE VEGETAÇÃO

Para a extração de metais não trocáveis foi utilizado solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ )  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  fervente como extrator (PRATT e MORSE, 1954, citado por LANYON e HEALD, 1986).

Cerca de 10 g de solo na forma de TFSA, foi posta em reação com 25 mL de solução de  $\text{HNO}_3$   $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  durante 25 min em banho de óleo vegetal em chapa de aquecimento à temperatura de  $113^\circ\text{C}$ . Após, o extrato foi filtrado em papel filtro faixa azul, o resíduo foi lavado com um volume de 15 mL de solução de ácido nítrico  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  por 4 vezes e recolhido em um balão volumétrico de 100 mL, em seguida o volume foi completado com a mesma solução de lavagem. O mesmo procedimento foi realizado com soluções de ácido nítrico -  $\text{HNO}_3$   $0,5$  e  $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ . Os teores dos metais pesados Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn foram analisados por ICP-AES.

### 3.6 INSTALAÇÃO DO EXPERIMENTO

Nesse estudo de fitorremediação foram utilizadas as espécies *Avena strigosa* Schreber (aveia preta), *Paspalum notatum* Flügge (grama batatais) e *Helianthus annuus* L. (girassol), cujos resultados publicados de outras pesquisas (U.S. EPA 2000, SCHMIDT, 2003, TURGUT *et al.*, 2004, ROMEIRO, 2005, URAGUCHI *et al.*, 2006) que trabalharam com pelo menos uma dessas espécies, relatam a alta capacidade desses vegetais na acumulação e tolerância a altos teores de metais pesados em solos contaminados ou poluídos. Outro critério da escolha da grama batatais é que esta é uma espécie nativa do local de estudo e apresenta alta rusticidade.

Outros fatores determinantes para a escolha dessas espécies foram: ciclo vegetativo relativamente curto, crescimento rápido e sistema raízes abundante.

#### 3.6.1 Características gerais das espécies vegetais

*Avena strigosa* Schreber (aveia preta) variedade IAPAR 61, UPF 21 ou Preta comum, procedente de Guarapuava/PR. É uma Poaceae anual, muito rústica, pouco exigente no trato agrônômico, resistente a baixa umidade do solo devido ao abundante sistema de raízes fasciculado (FIGURA 12a) e resistente às pragas e doenças (NORO *et al.*, 2003).

Apresenta excelente capacidade de perfilhamento, empregada para adubação verde e como planta de cobertura para plantio direto em sistemas de rotação de culturas, podendo ainda ser utilizada para pastejo, fenação, ensilagem ou aproveitamento de grãos na formulação de concentrados para animais (DERPSCH e CALEGARI, 1992).

*Helianthus annuus* L. (girassol) procedente de Londrina/PR – EMBRAPA Soja. Pertence à família Asteraceae, genótipo híbrido AGROBEL 960. Procedente originalmente da América do Norte (Sul dos Estados Unidos e México), o girassol é uma planta anual com ciclo vegetativo (semeadura-colheita), oscilando entre 100 e 140 dias, dependendo da precocidade do cultivar e das condições de ambiente, principalmente a temperatura (BARNI *et al.*, 1985).

Do girassol, de acordo com Mota (1990), pode-se extrair óleo de suas sementes que, entre outras aplicações, serve para fabricar margarina de alta qualidade além de produzir farinha semelhante a do trigo e de milho. Além disso, pode ser utilizado na alimentação de animais bem como fonte de pólen para produção de mel durante o período de floração.

Segundo Peixoto (1972), o girassol resiste muito bem aos períodos de estiagem em consequência do sistema radicular pivotante, com grande abundância de raízes laterais (FIGURA 12b). Esta resistência é mais desenvolvida nos tipos anões precoces do que nos tipos gigantes nos climas frios e temperados.

*Paspalum notatum* Flüggé, (grama batatais) procedente de Presidente Prudente/SP. É uma planta forrageira herbácea de origem da América do Norte onde a mesma é conhecida como Bahia grass; também pode ser encontrada pelo nome de Tejona em Cuba, jengi brillo na Costa Rica ou mesmo Paraguay paspalum no Zimbábue (FAO 2007). No Brasil é também conhecida como grama mato grosso, grama da bahia, grama de pasto, grama forquilha ou gramão. É da família Poaceae com sistema de raízes fasciculado (FIGURA 12c) e ciclo de vida perene; preferida na Região Sul do Brasil, possui boa resistência à seca, suporta bem as queimadas e tolera temperaturas baixas. Planta muito rústica, que pode atingir de 15 a 30 cm de altura, adapta-se bem a solos secos e inférteis e é recomendada para a formação de pastagens, gramados, conservação de taludes, controle de erosão. Produz grande quantidade de massa verde, o que contribui muito para seu desenvolvimento em solos pobres e seu crescimento é abundante no verão.

A grama batatais tem folhas alongadas, firmes, muito pilosas e coloração verde-clara. É rizomatosa, isto é, o caule fica abaixo do solo e emite as folhas para fora da superfície. Para a aplicação em fitorremediação apresenta grandes vantagens tais como: grande rusticidade, baixo custo, resistência a seca, adaptação a solos pobres e rápido crescimento.

a) raízes de aveia preta



b) raízes de girassol



c) raízes de grama batatais



FIGURA 12 - SISTEMAS DE RAÍZES DAS PLANTAS UTILIZADAS NA FITORREMEDIAÇÃO DO SOLO NÃO CONTAMINADO

### 3.6.2 Preparação dos solos, semeadura, desenvolvimento e colheita

Com base no teor de argila e características químicas das amostras de solos (TABELAS 8 e 9), foram misturadas soluções de macro e micronutrientes aos 2 L de solo, com o objetivo de corrigir as deficiências dos nutrientes no solo e dar condições similares de fertilidade ao cultivo das plantas (TABELA 10). Os solos foram acondicionados em vasos plásticos com capacidade aproximada de 3,0 L, nos quais foram semeadas as diferentes espécies de plantas. Teste de germinação das sementes de girassol e aveia preta foi realizado e constatou 95% e 77%, respectivamente, de surgimento de plântulas.

Para os Solos 1 e 3, cujos pH em água foram 5,97 e 6,66 (TABELA 9), respectivamente, não foi realizada calagem, em virtude de se evitar a indisponibilidade dos metais pesados e micronutrientes essenciais ao desenvolvimento das plantas.

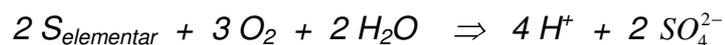
TABELA 10 - MACRO E MICRONUTRIENTES ADICIONADOS AOS SOLOS

Elemento	Fórmula do Composto	Solo 1	Solo 2	Solo 3	Solo 4
concentrações em mol.L <sup>-1</sup> volume total de 10 mL por vaso					
Boro	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,0184	0,0184	0,0184	0,0184
Cobre	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	4,726.10 <sup>-3</sup>	4,726.10 <sup>-3</sup>	4,726.10 <sup>-3</sup>	4,726.10 <sup>-3</sup>
Molibdênio	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O	2,5893.10 <sup>-5</sup>	2,5893.10 <sup>-5</sup>	2,5893.10 <sup>-5</sup>	2,5893.10 <sup>-5</sup>
Zinco	ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	7,651.10 <sup>-3</sup>	7,651.10 <sup>-3</sup>	7,651.10 <sup>-3</sup>	7,651.10 <sup>-3</sup>
Nitrogênio e Fósforo	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,11207	0,045434	0,03029	0,09686
Potássio e Fósforo	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,074635	0,074635	0,096452	0,096452
Nitrogênio e Enxofre	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,060537	-	0,12713	-
Nitrogênio	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO(uréia)	-	0,11333	-	0,073333

Considerando que a mobilidade dos metais pesados em solos com pH acima de 7 torna-os pouco disponíveis (MATOS, 1995) e que o desenvolvimento de plantas é dificultado pela indisponibilidade de nutrientes, procurou-se então reduzir o pH dos solos 2 e 4 (7,45 e 8,43 respectivamente) ao nível dos pH dos solos 1 e 3 (5,97 e 6,66 respectivamente) mantendo-os em condições similares de acidez.

Para os Solos 2 e 4, foi acrescentado 1,21 g e 29,71 g de enxofre elementar –S em cada vaso, respectivamente, cujo objetivo foi diminuir os pH desses solos até valores máximos dos Solos 1 e 3.

As massas de enxofre elementar acrescentadas em cada vaso foram determinadas depois de um estudo preliminar de incubação. Verificou-se redução nos valores de pH destes solos (FIGURAS 13 e 14) pois a oxidação do S-elementar (HOROWITZ e MEURER, 2006) é realizada, principalmente, por microorganismos quimioautotróficos como as bactérias do gênero *Thiobacillus*, fotoautotróficos e heterotróficos (bactérias e fungos) na seguinte forma:



Ao final de 54 dias de incubação, adotaram-se as doses 0,5 (pH = 6,4) e 12,0 g (pH = 7,45) de S-elementar por kg de solo para os solos 2 e 4, respectivamente, para incubação dos solos e condução do experimento de fitorremediação.

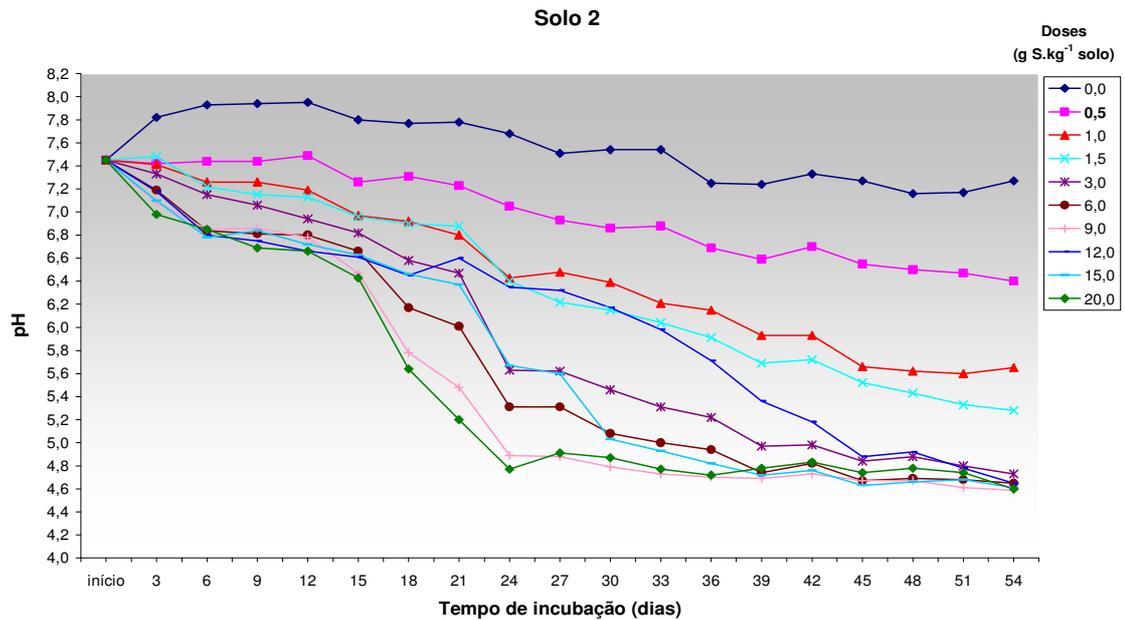


FIGURA 13 – VARIACÃO DO pH NO SOLO 2 DURANTE 54 DIAS DE INCUBAÇÃO COM S ELEMENTAR.

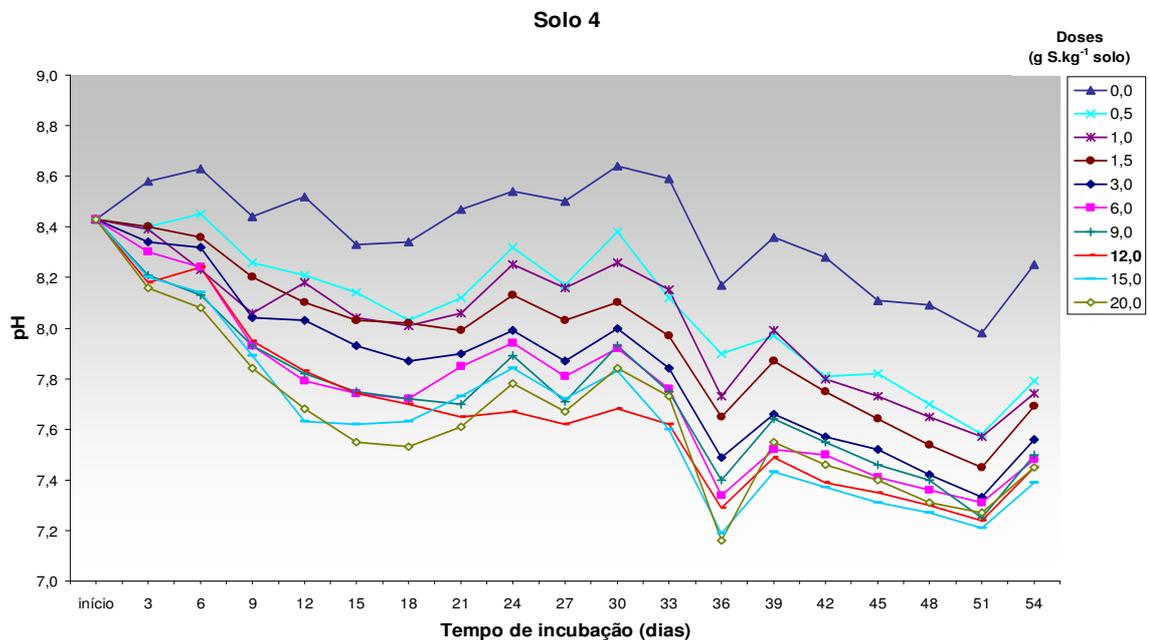


FIGURA 14 – VARIACÃO DO pH NO SOLO 4 DURANTE 54 DIAS DE INCUBAÇÃO COM S ELEMENTAR.

Após a adição de nutrientes em todos os vasos (TABELA 10) e S elementar aos tratamentos dos solos 2 e 4, no dia 02 de julho de 2007, foi realizada a semeadura. Para o girassol e a aveia preta a semeadura foi direta nos vasos,

colocando, a cerca de 2 cm de profundidade, 8 sementes de girassol e 20 sementes de aveia preta em cada vaso. Já o plantio de grama batatais foi feito por meio de estolões previamente limpos para remoção de solo aderido. Foram colocados 6 estolões, bem distribuídos na extensão de cada vaso.

O experimento foi conduzido em casa de vegetação, com delineamento em blocos ao acaso, com três repetições, no seguinte fatorial: 4 solos x 3 espécies de plantas x 2 doses de quelantes (0 e 20 mmol de ácido cítrico por vaso) x 3 repetições = 72 unidades experimentais. Os vasos foram irrigados com água deionizada a 85% da capacidade de campo. A reposição de água era feita, no início do experimento, a cada dois dias e depois do estabelecimento das plantas, o período de rega passou a ser diário.

Após a germinação das sementes, foi feito o desbaste no dia 11 de julho de 2007, resultando, em cada vaso, 2 indivíduos mais vigorosos de girassol e 5 indivíduos de aveia preta. Cada vaso recebeu 6 estolões de grama batatais. Essa data foi tomada como tempo zero para efeito da aplicação do agente quelante (ácido cítrico).

Após 33 (trinta e três) dias de desenvolvimento após o desbaste, metade dos vasos receberam a 1ª aplicação de ácido cítrico - PA ( $C_6H_8O_7$ ), na dose de 10 mL por vaso de solução de concentração  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ , ou 20 mmol de quelante por vaso, cuja função foi aumentar a biodisponibilidade dos metais pesados nos solos. Decorridos 20 (vinte) dias após a 1ª dose, foi realizada uma 2ª aplicação de 10 mL do agente quelante na mesma concentração.

9 (nove) dias depois da aplicação da 2ª dose da solução de ácido cítrico ou 71 dias da sementeira (girassol e aveia preta) e o plantio dos estolões de grama batatais, todas plantas foram coletadas, separadas em partes aéreas e raízes (FIGURA 12).

As amostras foram lavadas abundantemente com água de torneira e em seguida com água deionizada, ensacadas, identificadas e secadas em estufa com circulação forçada a  $60^\circ\text{C}$  até massa constante, obtendo-se a massa da matéria seca da parte aérea (MSPA) e das raízes (MSR). Esses materiais vegetais foram moídos em moinho tipo Willey para determinação dos teores totais de metais pesados (Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn) nos extratos dos tecidos.

### 3.6.3 Preparação e análises químicas dos solos pós-experimento

O solo de cada unidade experimental (vaso) foi seco ao ar, passado em peneira de malha 2 mm - TFSA, homogeneizado e acondicionado em sacos plásticos. Em seguida, determinaram-se formas de metais pesados (Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn); trocáveis/disponíveis utilizando soluções de nitrato de cálcio -  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  e solução de ácido dietilenotriaminopentacético – trietanolamina DTPA-TEA –  $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{10}$  e  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$  e não trocáveis/não disponíveis com solução de ácido nítrico -  $\text{HNO}_3$  na concentração  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ . Foram adotados os mesmos procedimentos metodológicos e analíticos usados nas determinações químicas dos solos antes do experimento (item 3.4.1, 3.4.2 e 3.5).

### 3.6.4 Determinação dos teores dos metais pesados (Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn) nos tecidos vegetais (raiz e partes aérea)

A extração dos metais pesados do tecido vegetal (raiz e parte aérea) foi feita por digestão úmida em sistema aberto através da mistura ácido nítrico + ácido perclórico –  $\text{HNO}_3$  +  $\text{HClO}_4$ . Esse procedimento seguiu o protocolo adotado pelo Forest Ecology Lab/Forestry Department of Michigan State University (HUNTER, 1975).

Cerca de 0,5 g de tecido vegetal seco e moído foi transferida para tubo digestor de capacidade de 80 mL onde se adicionou 5 mL de ácido nítrico - PA (65%). A mistura foi coberta com pequeno funil de vidro e deixada reagindo durante uma noite. No dia seguinte, a mistura foi colocada em bloco digestor à temperatura de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  por 45 minutos; em seguida, foi retirada do bloco digestor e esfriada à temperatura ambiente na capela durante 5 min.

Após resfriamento foram adicionados 2 mL de ácido perclórico - PA (72%) e a amostra foi retornada ao bloco digestor à temperatura de  $215 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2h15; removeu-se o funil de vidro que cobria o tubo digestor e nessa mesma temperatura a digestão foi prolongada por mais 15 min.

Após resfriamento final do extrato obtido, foram adicionados aproximadamente 30 mL de água destilada-deionizada. Em seguida, o extrato foi transferido e avolumado em balão volumétrico de 50 mL.

Os teores dos metais pesados Pb, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn foram analisados por ICP-AES.

### 3.7 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA LEITURA DOS EXTRATOS POR ICP-AES

Os extratos foram analisados por ICP-AES, modelo OPTIMA 3300 DV da marca PERKIN ELMER com visão axial, potência de rádio frequência de 1.300 W, gerador de rádio frequência de 40 MHz, vazão de gás plasma 15 L.min<sup>-1</sup>, vazão de gás auxiliar 0,7 L.min<sup>-1</sup>, com tempo de 25 s na leitura das 2 replicatas. As curvas analíticas e as soluções de calibração utilizadas nas análises dos metais pesados foram preparadas a partir de diluições de soluções estoque 1000 mg.L<sup>-1</sup> (Titrisol, Merck, Alemanha), respeitando-se as concentrações e os respectivos extratores. As linhas espectrais (nm) adotadas para cada elemento foram: Mn= 259,372, Pb= 220,353, Cd= 214,440, Cr= 267,716, Cu= 224,700, Ni= 231,604 e Zn= 213,857.

### 3.8 ANÁLISES DOS DADOS

#### 3.8.1 Tratamento estatístico dos dados

A análise dos dados relativos às diferentes variáveis foi feita considerando o delineamento bloco ao acaso, com parcelas distribuídas no esquema fatorial (4 x 3 x 2). Sempre que teve necessidade, a ANOVA (Análise de Variância) foi complementada com o teste de médias de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Análises de correlações simples (Pearson) foram executadas entre os teores de metais pesados na parte aérea e raízes das plantas e os teores trocáveis, não-trocáveis e totais dessas espécies nos solos. As análises foram feitas utilizando-se o Programa ASSISTAT desenvolvido no Centro de Tecnologia e Recursos Naturais da Universidade Federal de Campina Grande/PB.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 TEORES PSEUDO-TOTAIS E TROCÁVEIS DE METAIS PESADOS ANTES DA INSTALAÇÃO DO EXPERIMENTO

Os teores pseudo-totais dos metais pesados Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn variaram de 1,87 a 9.678,24 mg.kg<sup>-1</sup> (TABELA 11). A digestão realizada pelo método U.S.EPA SW 846-3051A não solubilizou totalmente a amostra de solo. Alguns compostos não foram completamente solubilizados pelos ácidos nítrico e clorídrico como quartzo, silicatos, óxido de titânio, alumina e alguns outros tipos de óxidos. Os elementos químicos ligados a esses materiais não são considerados móveis no meio ambiente e, portanto, excluídos de muitos mecanismos de transporte de poluição (U.S.EPA, 2007). Portanto, considera-se que esse método extraiu o teor máximo potencialmente biodisponível dos metais pesados em condições consideradas extremas.

Adicionalmente, a utilização do consagrado método U.S.EPA SW 846-3051A teve como objetivo evitar possíveis perdas por volatilização e secagem da solução extratora, além de ser um método menos poluidor, com menor tempo de digestão, com boa recuperação de muitos elementos voláteis e ter reduzido risco de contaminação externa (BETTINELLI *et al.*, 2000 citado por CAMPOS, *et al.*, 2003).

TABELA 11 - TEORES PSEUDO-TOTAIS DE METAIS PESADOS NOS SOLOS ANTES DA INSTALAÇÃO DO EXPERIMENTO

Solo	Metais mg.kg <sup>-1</sup>						
	Pb	Mn	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn
1	234,79	2.896,47	3,76	8,98	49,23	16,49	57,06
2	4.504,98	2.510,43	1,87	15,23	165,48	24,16	123,92
3	9.678,24	2.620,16	22,15	27,79	969,16	38,44	894,82
4	2.598,51	2.345,73	2,16	18,01	175,98	22,59	87,45

Para o solo 1 (referência), os teores de metais encontrados indicam que essa área localizada a montante da fábrica não sofreu atividade antrópica. Com exceção do Pb, os teores dos demais metais pesados ficaram próximos aos obtidos em outros estudos que utilizaram digestão com ácido perclórico-fluorídrico-nítrico (SOUZA *et al.*, 1996) ou com água régia (FADIGAS *et al.*, 2002; CAMPOS *et al.*,

2003). O teor de Pb do solo 1 é de origem litogênica associados a Formação Votuverava, Grupo Açungui na região.

A jazida de Panelas (município de Adrianópolis) apresenta classificação mineralógica de Pb – Zn (Pb-Zn-Ag), sendo que os filões minerais encontram-se alojados em rochas carbonáticas e são compostos principalmente por galena, pirrotita e pirita (MORAES, 1997; SILVA, 1997).

Os teores elevados de metais pesados encontrados no solo 2 se devem a sua localização em uma posição intermediária da encosta (FIGURA 10), representando uma condição de solo com incorporação de rejeito no perfil, devido à deposição de colúvio das áreas mais altas. À montante desse ponto verificou-se grande incidência de rejeitos sólidos, que foram espalhados pela área.

Os maiores teores dos metais pesados foram encontrados no solo 3, localizado ao lado da fábrica. Este solo apresenta os horizontes preservados e sem incorporação de resíduos sólidos (FIGURA 11), porém, provavelmente recebeu, por muitas décadas, grande deposição de materiais atmosféricos particulados, provenientes de poeiras liberadas na preparação (moagem) do mineral galena e da emissão de materiais em suspensão de fumaças liberadas pelas chaminés da planta fabril. Com isso, esse material finamente particulado incorporado ao solo promoveu intensa poluição e aumentou significativamente os teores pseudo-totais de todos os metais pesados em relação ao solo referência.

Os teores de Pb, devido a baixa mobilidade do elemento no solo tendem a aumentar nas camadas superficiais dos solos devido ao longo período de residência e contínua deposição de material atmosférico particulado, permanecendo assim por muitos anos (CUNHA, 2003).

No solo 4, o Pb foi o único elemento em que o teor foi superior aos Valores Orientadores para Solos da CETESB (TABELA 2). No local em que se encontrou o solo 4, apresentava um extenso volume de solo mais rejeitos finamente divididos (p.e., cinzas), intimamente misturados (TABELA 11 e FIGURA 11) provavelmente oriundos de outras fases do processo de produção do Pb.

Os teores totais encontrados demonstraram que os rejeitos e escórias espalhados por toda área da Mina de Panelas e da fábrica de processamento tiveram um papel agressivo ao meio ambiente, porém, as emissões de materiais particulados pela preparação e beneficiamento do minério de Pb foram mais deletérias.

Portanto, conforme a TABELA 2 dos Valores Orientadores para Solos Contaminados da CETESB para o Estado de São Paulo, os teores para: Pb nos solos 2, 3 e 4, Cd nos solos 1 e 3 e Cu e Zn no solo 3, estão na faixa de intervenção agrícola, portanto, necessitando de procedimentos de remediação para que a área possa ser recuperada.

Os teores pseudo-totais dos metais pesados nos solos são considerados biodisponíveis a longo prazo; para disponibilidade imediata, tem-se os teores trocáveis, os quais se correlacionam com extratores químicos menos agressivos.

Os teores trocáveis (TABELA 12) dos metais pesados nos solos, associados à fração trocável, adsorvidos à fase sólida, mineral e orgânica, foram obtidos utilizando os extratores DTPA-TEA e Nitrato de Cálcio –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

Conforme Mattiazzo *et al.* (2001), fazer uma previsão do teor de metais presentes no solo sob a forma fitodisponível ou biodisponível é um trabalho complexo, o qual depende das características de cada solo e do metal estudado, da planta e de outros elementos presentes, portanto, uma única forma de avaliação é tarefa extremamente difícil de definir, considerando o elevado número de variáveis.

TABELA 12 - TEORES TROCÁVEIS DE METAIS PESADOS ANTES DA INSTALAÇÃO DO EXPERIMENTO

Solos	Extratores	Metais $\text{mg.kg}^{-1}$				
		Mn	Pb	Cu	Ni	Zn
1	DTPA-TEA	316,72	63,44	6,63	3,12	11,45
	Nitrato de cálcio	327,69	0,49	nd	1,11	nd
2	DTPA-TEA	51,97	977,08	16,81	1,46	1,44
	Nitrato de cálcio	30,54	5,20	nd	0,25	nd
3	DTPA-TEA	13,58	746,99	153,88	6,90	104,79
	Nitrato de cálcio	91,17	426,67	1,13	7,57	157,14
4	DTPA-TEA	19,17	528,11	15,40	0,08	2,77
	Nitrato de cálcio	nd	1,39	nd	0,12	nd

nd – teor abaixo do limite de detecção

Os teores trocáveis de Cd e Cr não foram apresentados por se apresentarem abaixo do limite de detecção de leitura do aparelho ICP-AES.

Os elevados teores encontrados pela extração DTPA-TEA corroboram com o maior poder extrator dos metais pesados por esse agente quelante orgânico polidentado em relação aos extratores a base de sais neutros como o  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (CANCELA *et al.*, 2001; ABREU *et al.*, 1995; ABREU *et al.*, 1998; GOMES *et al.*, 2006; MILAGRES *et al.*, 2007; ANJOS e MATTIAZZO, 2001).

Enquanto o solo 1 (referência) confirma seus baixos teores de origem litogênica, os demais solos mostraram elevado grau de biodisponibilidade dos metais pesados ao meio ambiente extraídos pelo DTPA-TEA, confirmando assim, preocupação ambiental.

A íntima mistura de rejeitos sólidos ao solo 2 (FIGURA 10), favoreceu a solubilização do Pb e a passagem do elemento para formas mais biodisponíveis (altos teores pelo DTPA-TEA).

Para o solo 3, mesmo com a extração utilizando o sal neutro  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , verificou-se elevado teor de Pb trocável. Assim, estima-se que os solos de toda extensão próxima à fábrica (FIGURAS 8, 9 e 11) pela deposição de material atmosférico particulado, apresenta a maior contaminação da área. Portanto, apresentando os maiores teores de Pb pseudo-total e trocável, o solo 3, constitui elevado risco de poluição às águas superficiais, do lençol freático e sedimentos devido à grande declividade do terreno.

Pode-se afirmar que, o nível de contaminação por Pb no solo 3 é tão elevado que, mesmo o teor de Pb extraído com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ( $426,67 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) é superior ao Valor de Intervenção Agrícola ( $180 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) estabelecido pela CETESB (pseudo-total - TABELA 2) para a utilização agrícola da área. Vale ressaltar, que o poder de extração preconizado pela CETESB (digestão nítrico-clorídrica) é muito superior à extração com sal neutro.

A comparação entre os teores pseudo-total (TABELA 11) e trocável (TABELA 12) para Pb, confirma que o solo 4, compreende uma mistura íntima de solos com rejeitos de textura finamente dividida, usada para soterrar o vale o qual se encontra (FIGURA 11).

#### 4.2 TEORES NÃO TROCÁVEIS DE METAIS PESADOS ANTES DA INSTALAÇÃO DO EXPERIMENTO POR EXTRAÇÃO EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO EM CONCENTRAÇÕES 0,5, 1,0 E 4,0 mol.L<sup>-1</sup>

O levantamento dos teores não trocáveis dos metais pesados utilizando soluções de ácido nítrico de diferentes concentrações teve como referencial, o estudo realizado por Melo (1994) o qual, avaliou os teores de Mg e K em solos de uma região do Estado do Rio Grande do Sul.

Os metais não trocáveis ou não disponíveis são aqueles que estão ligados a sítios específicos; para tanto, são necessárias maiores energias para desprendê-los (MELO *et al.*, 2005) e no solo representam formas de liberações mais lentas (complexo de esfera interna).

Martins *et al.* (2004) e Melo *et al.* (2005), utilizaram extrações com  $\text{HNO}_3$  1,0 mol.L<sup>-1</sup> para estimar os teores de K trocável, os quais encontram-se retidos em minerais de argila 2:1 com alta densidade de carga negativa e nas bordas parcialmente intemperizadas de micas. No presente trabalho, além da concentração 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, utilizaram-se também soluções de ácido nítrico nas concentrações 0,5 e 4,0 mol.L<sup>-1</sup>, visando ter uma amplitude de variação nos teores de formas não trocáveis de metais pesados.

Essa extração de formas não trocáveis (TABELA 13), teoricamente, apresenta energia de extração intermediária entre as formas trocáveis e pseudo-totais, o que pode representar melhor a biodisponibilidade dos metais pesados na área, uma vez que, por se tratar de contaminação antiga ( $\cong$  50 anos), esse tempo de residência dos metais pesados no ambiente é importante para definir as interações com a fase sólida do solo.

TABELA 13 - TEORES DE METAIS PESADOS NÃO TROCÁVEIS EXTRAÍDOS COM SOLUÇÕES DE ÁCIDO NÍTRICO NAS CONCENTRAÇÕES 0,5, 1,0 E 4,0 mol.L<sup>-1</sup> ANTES DA INSTALAÇÃO DO EXPERIMENTO

Solos	Extratores	Metais mg.kg <sup>-1</sup>						
		Mn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn
1	N 0,5	3.169,95	271,58	2,48	1,21	5,09	4,08	26,96
	N 1,0	3.397,11	431,53	2,77	1,64	9,96	11,88	47,78
	N 4,0	3.829,21	439,53	2,83	16,99	48,58	18,28	65,04
2	N 0,5	1.843,80	2.989,36	1,22	0,72	24,26	0,78	14,98
	N 1,0	2.370,96	3.962,91	1,16	2,75	22,09	10,71	43,01
	N 4,0	2.725,63	4.319,29	1,37	18,49	113,18	20,51	85,76
3	N 0,5	2.444,34	7.722,33	21,07	1,77	626,16	18,97	602,90
	N 1,0	2.861,54	9.155,17	21,93	2,98	720,52	28,58	692,49
	N 4,0	3.067,92	9.823,49	21,96	19,44	1.023,84	36,64	780,54
4	N 0,5	555,66	1.164,97	1,66	0,007	24,18	7,58	12,80
	N 1,0	1.321,32	2.225,72	1,35	1,80	37,65	9,47	41,51
	N 4,0	1.856,42	2.452,99	1,64	18,72	124,76	19,91	75,91

N 0,5 - solução de ácido nítrico –  $\text{HNO}_3$  0,5 mol.L<sup>-1</sup>

N 1,0 – solução de ácido nítrico –  $\text{HNO}_3$  1,0 mol.L<sup>-1</sup>

N 4,0 – solução de ácido nítrico –  $\text{HNO}_3$  4,0 mol.L<sup>-1</sup>

Conforme McBride (1994), o metal adicionado recentemente ao solo é mais facilmente trocável que aquele mais remoto, seja de origem natural ou incorporado por ação humana.

Comparando os extratores DTPA-TEA e Nitrato de Cálcio (TABELA 12) observa-se que as extrações nítricas demonstraram maior potencial de extração de metais pesados (TABELA 13), principalmente nas concentrações 1,0 e 4,0 mol.L<sup>-1</sup>. Melo (1994) cita que, o ataque nítrico, mesmo em concentração mais elevada é um extrator brando, onde, ao final das extrações, os minerais micáceos do tamanho areia não são desagregados.

A extração com soluções de ácido nítrico a quente (TABELA 13 e FIGURA 15), confirmaram o alto índice de poluição de Pb nos solos 2, 3 e 4, acompanhando, assim, as variações nas concentrações obtidas pela extração do pseudo-total (TABELA 11).

Outro destaque, é a eficiência da solução de ácido nítrico 4,0 mol.L<sup>-1</sup> que extraiu os metais pesados com praticamente o mesmo vigor, quando comparada com a extração pseudo-total (TABELAS 11 e 13).

Assim, o solo 3 apresentou o maior potencial de poluição devido ao fato de possuir maiores concentrações, tanto na extração pseudo-total (liberação a longo prazo) como teores trocáveis em nitrato de cálcio e DTPA-TEA (liberação a curto prazo) e soluções de ácido nítrico (liberação a médio prazo) (FIGURA 15).

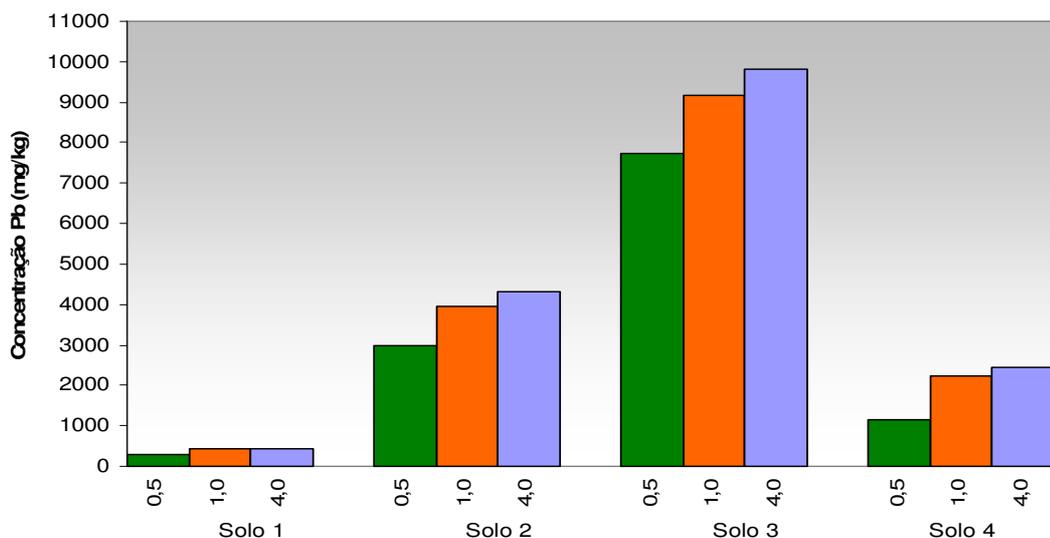


FIGURA 15 – TEORES DE Pb DOS SOLOS EXTRAÍDOS POR SOLUÇÕES DE ÁCIDO NÍTRICO NAS CONCENTRAÇÕES 0,5, 1,0 e 4,0 mol.L<sup>-1</sup>

Conforme também constatado por Melo (1994), com exceção do solo 1 (não contaminado), nos demais solos poluídos por Pb, o aumento da concentração da solução extratora de ácido nítrico, também promoveu uma extração crescente de teores desse metal pesado (FIGURA 15).

#### 4.3 CORRELAÇÃO ENTRE OS TEORES DE METAIS PESADOS (Pb, Mn, Cu, Ni E Zn) OBTIDOS PELOS EXTRATORES ANTES DO EXPERIMENTO

Com exceção do DTPA-TEA para Pb, os métodos de extração de formas trocável, não trocável e pseudo-total dos metais pesados se correlacionaram entre si (TABELAS 14, 15, 16, 17 e 18).

Mesmo variando a energia de extração, por conseqüência os teores obtidos para Pb, Mn, Cu, Zn e Ni (TABELAS 11, 12 e 13), os diferentes métodos empregados (exceto DTPA-TEA para Pb) foram igualmente eficientes em separar os solos quanto aos níveis de metais pesados: coeficientes de correlação altos e significativos entre os extratores (TABELAS 14 a 18).

TABELA 14 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES PARA O ELEMENTO Pb ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES

	PbDT	PbNC	Pb05A	Pb1A	Pb4A
PbNC	0,30*				
Pb05A	0,59**	0,94***			
Pb1A	0,63***	0,93***	1,00***		
Pb4A	0,64***	0,92***	0,99***	1,00***	
PbEPA	0,69***	0,90***	0,99***	1,00***	1,00***

(PbDT) concentração de Pb extraído por DTPA-TEA, (PbNC) concentração de Pb extraído por  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , (Pb05A) concentração de Pb extraído por solução de ácido nítrico  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , (Pb1A) concentração de Pb extraído por solução de ácido nítrico  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , (Pb4A) concentração de Pb extraído por solução de ácido nítrico  $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , (PbEPA) concentração de Pb extraído pelo método SW 846-3051A da U.S.EPA.

\* coeficientes de correlação(r) significativos ao nível de 5 % de probabilidade

\*\* coeficientes de correlação(r) significativos ao nível de 1 % de probabilidade

\*\*\* coeficientes de correlação(r) significativos ao nível de 0,1 % de probabilidade

Conforme discutido anteriormente, o solo 3, por exemplo, apresentou os maiores teores de Pb em todas as suas formas, o contrário foi verificado para o solo de referência (solo 1).

As quantidades de metais pesados extraídas foram diferentes (p.e. métodos SW 846-3051A da U.S.EPA e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), mas observou-se que os solos com maiores teores de metais pesados extraídos pelo método SW 846-3051A da

U.S.EPA também apresentaram maiores teores extraídos por  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , assim como o contrário também para solos com menores teores. Portanto, isso vai ao encontro das discussões incluídas nos itens 4.1 e 4.2, em que solos que apresentaram maiores teores de metais trocáveis ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  – nitrato de cálcio) prontamente disponível às plantas, também apresentaram maiores reservas a curto prazo; a médio prazo, (soluções de ácido nítrico 0,5, 1,0 e 4,0 mol.L<sup>-1</sup>) e a longo prazo, (método SW 846-3051A da U.S.EPA).

TABELA 15 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES PARA O ELEMENTO Mn ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES

	MnDT	MnNC	Mn05A	Mn1A	Mn4A
MnNC	0,95***				
Mn05A	0,70***	0,85***			
Mn1A	0,69***	0,83***	1,00***		
Mn4A	0,78***	0,90***	0,99***	0,99***	
MnEPA	0,87***	0,96***	0,96***	0,95***	0,98***

(MnDT) concentração de Mn extraído por DTPA-TEA, (MnNC) concentração de Mn extraído por  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , (Mn05A) concentração de Mn extraído por solução de ácido nítrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, (Mn1A) concentração de Mn extraído por solução de ácido nítrico 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, (Mn4A) concentração de Mn extraído por solução de ácido nítrico 4,0 mol.L<sup>-1</sup>, (MnEPA) concentração de Mn extraído pelo método SW 846-3051A da U.S.EPA.

\*\*\* coeficientes de correlação(r) significativos ao nível de 0,1 % de probabilidade

TABELA 16 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES PARA O ELEMENTO Cu ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES

	CuDT	Cu05A	Cu1A	Cu4A
Cu05A	1,00***			
Cu1A	1,00***	1,00***		
Cu4A	1,00***	1,00***	1,00***	
CuEPA	1,00***	0,99***	0,99***	1,00***

(CuDT) concentração de Cu extraído por DTPA-TEA, (Cu05A) concentração de Cu extraído por solução de ácido nítrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, (Cu1A) concentração de Cu extraído por solução de ácido nítrico 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, (Cu4A) concentração de Cu extraído por solução de ácido nítrico 4,0 mol.L<sup>-1</sup>, (CuEPA) concentração de Cu extraído pelo método SW 846-3051A da U.S.EPA.

\*\*\* coeficientes de correlação(r) significativos ao nível de 0,1 % de probabilidade

TABELA 17 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES PARA O ELEMENTO Zn ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES

	ZnDT	Zn05A	Zn1A	Zn4A
Zn05A	1,00***			
Zn1A	1,00***	1,00***		
Zn4A	0,99***	1,00***	1,00***	
ZnEPA	0,99***	1,00***	1,00***	1,00***

(ZnDT) concentração de Zn extraído por DTPA-TEA, (Zn05A) concentração de Zn extraído por solução de ácido nítrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, (Zn1A) concentração de Zn extraído por solução de ácido nítrico 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, (Zn4A) concentração de Zn extraído por solução de ácido nítrico 4,0 mol.L<sup>-1</sup>, (ZnEPA) concentração de Zn extraído pelo método SW 846-3051A da U.S.EPA.

\*\*\* coeficientes de correlação(r) significativos ao nível de 0,1 % de probabilidade

TABELA 18 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES PARA O ELEMENTO Ni ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES

	NiDT	NiNC	Ni05A	Ni1A	Ni4A
NiNC	0,95***				
Ni05A	0,97***	1,00***			
Ni1A	0,95***	1,00***	0,99***		
Ni4A	0,86***	0,97***	0,95***	0,98***	
NiEPA	0,73***	0,88***	0,85***	0,90***	0,97***

(NiDT) concentração de Ni extraído por DTPA-TEA, (NiNC) concentração de Ni extraído por  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , (Ni05A) concentração de Ni extraído por solução de ácido nítrico  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , (Ni1A) concentração de Ni extraído por solução de ácido nítrico  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , (Ni4A) concentração de Ni extraído por solução de ácido nítrico  $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , (NiEPA) concentração de Ni extraído pelo método SW 846-3051A da U.S.EPA.

\*\*\* coeficientes de correlação(r) significativos ao nível de 0,1 % de probabilidade

#### 4.4 pH DOS SOLOS AO FINAL DO EXPERIMENTO EM CASA DE VEGETAÇÃO

Os valores de pH em  $\text{H}_2\text{O}$  dos solos sob condições de campo eram variáveis (TABELA 9): solo 1 – 5,97; solo 2 – 7,45; solo 3 - 6,66; solo 4 – 8,43.

A ocorrência de rochas carbonáticas na área (OLIVEIRA *et al.*, 2002) resultou em valores de pH mais próximos da neutralidade.

Para o solo 4, o rejeito fino misturado ao solo era proveniente do processo de metalurgia, o que, provavelmente levou à formação de óxidos (CaO e MgO) com alta capacidade corretiva.

Portanto, ao final da condução dos experimentos em casa de vegetação e em função dos tratamentos (espécies de plantas e doses de quelante), foram observadas as seguintes variações nos valores de pH (FIGURA 16): solo 1 – 5,66 a 6,11, solo 2 - 6,08 a 6,42, solo 3 - 6,02 a 6,20, solo 4 – 6,71 a 7,01.

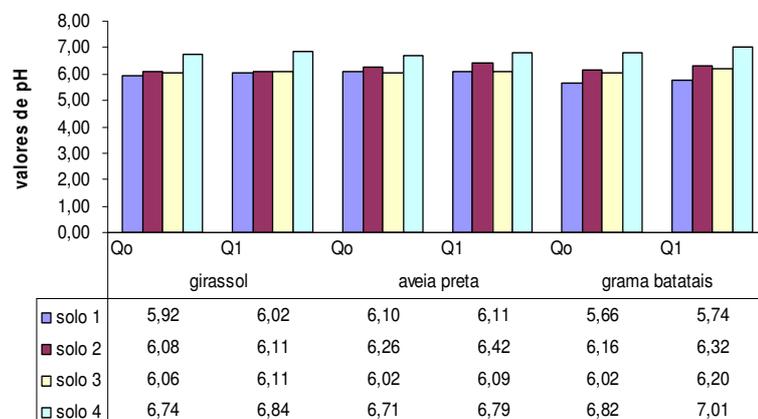


FIGURA 16 - MÉDIAS FINAIS DOS pH DE TODOS TRATAMENTOS DOS SOLOS AO FINAL DO EXPERIMENTO EM CASA DE VEGETAÇÃO.

De maneira geral, em relação aos níveis naturais, verificou-se uma acidificação dos solos.

Mesmo com a aplicação prévia de S-elementar (29,71 g) obtiveram-se os maiores valores de pH para o solo 4, porém, o efeito esperado de abaixamento se concretizou.

A mobilidade dos metais pesados no solo é dependente da reação do solo (pH).

O abaixamento do pH dos solos 2 e 4 foi fundamental, visto que, nessa condição, os metais são mais biodisponíveis. Em solos alcalinos pode-se ter a precipitação de metais pesados na forma de hidróxidos. Na faixa de pH 4 a 7 dos solos, a espécie química  $Pb^{2+}$  encontra-se em maior porcentagem (acima de 83 %) na solução do solo, enquanto que para valores de pH superiores a 7,0, a espécie química predominante é  $PbOH^+$  (HARTER, 1983).

Outra observação ocorrida foi o efeito consistente de ligeiro aumento de pH com a aplicação de quelante para todos os solos e espécies de plantas (FIGURA 16).

#### 4.5 DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE MASSA SECA DAS PLANTAS

O desenvolvimento das plantas em vasos tem a desvantagem da limitação do volume de solo disponível a um maior enraizamento, portanto, limita a produção de biomassa, tanto de raiz como parte aérea. Porém, a realização do experimento em casa de vegetação teve o objetivo de controlar os fatores (umidade, distribuição solar, pragas) que envolvem o desenvolvimento da planta, para que se tenha maior precisão de comparação entre as variáveis em estudo.

Após estabelecimento das plântulas verificou-se dificuldade de crescimento nos solos 3 e 4 (FIGURAS 17 e 18). O aparecimento de clorose intensa em plantas no solo 3 pode ser indicativo de sintoma de fitotoxidez por metais pesados, pois esse solo apresentou os maiores teores pseudo-totais, trocáveis com DTPA-TEA e nitrato de cálcio e não-trocáveis extraídos com diferentes concentrações de  $HNO_3$  principalmente para Pb (TABELAS 11, 12 e 13, respectivamente).

Contudo, o pior desenvolvimento das plantas foi verificado no solo 4, possivelmente atribuído a grande quantidade de rejeitos finamente divididos e misturados ao solo, assim como o pH inicial e final elevados, que pode ter dificultado

a absorção de micronutrientes (ferro) pelas planta. Outro fato relevante é que possivelmente o solo 4, em função de suas adversidades apresentava baixo desenvolvimento de microorganismos.

Devido a todos esses fatores e aos menores teores de Pb no solo 4 em relação aos demais (2 e 3), pode-se concluir que não foi fitotoxidez de Pb, mas sim condições agronômicas desfavoráveis (pilha de solo e rejeito – FIGURA 11).



FIGURA 17- DETALHE DAS PLÂNTULAS COM CLOROSE INTENSA E DIFICULDADE DE DESENVOLVIMENTO NOS SOLOS 3 e 4

Na tentativa de reduzir a clorose e beneficiar o desenvolvimento das plantas nos solos 3 e 4, foi feita aplicação foliar de micronutrientes em concentração de 0,2 % de sulfato de ferro (II) heptaidratado –  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e sulfato de manganês (II) monoidratado –  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , porém, não houve resposta nutricional e na produção de matéria seca. Nesses solos a grama batatais apresentou melhor crescimento, atribuído a sua ocorrência natural na área, possivelmente por sua maior rusticidade.

Relatos feitos por Gupta (2001) mostraram que aveia cultivada em solos que receberam grandes quantidades de metais pesados na forma de resíduos, tais como esgoto ou lodo de esgoto, ou cultivada próximo de minerações, fundições ou em solos de rochas ultrabásicas, demonstraram toxicidade, incluindo clorose e outros sintomas.

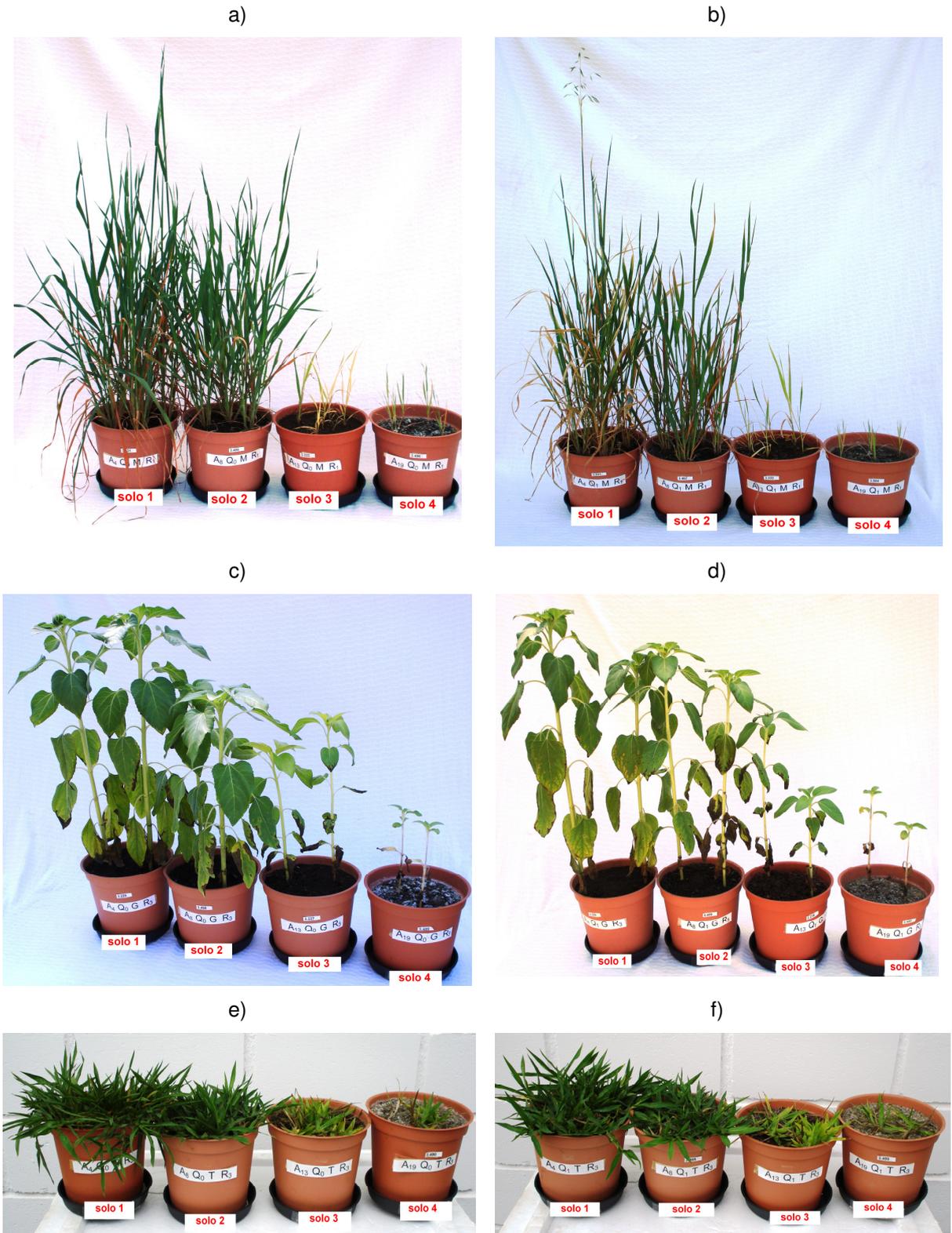


FIGURA 18 - ASPECTOS VISUAIS DO CRESCIMENTO DAS PLANTAS SEM QUELANTE (a, c, e) E COM QUELANTE (b, d, f) APÓS 62 DIAS DE CULTIVO.

O mesmo fato de diminuição do crescimento, clorose e aparecimento de manchas escuras ocorreram quando plantas de feijão-de-porco (*Canavalia ensiformes* L.), de mamona (*Ricinus communis* L.) e de girassol (*Helianthus annuus*

L.) foram tratadas com doses crescentes de solução de Pb, cultivadas em sistema hidropônico (ROMERO, 2005). Necroses e cloroses também foram verificadas em folhas de mostarda da Índia (*Brassica juncea*) em solos contaminados por Pb, Cd, Cu, Ni e Zn em doses crescentes e tratados com quelantes naturais (ácido cítrico, ácido acético) e artificiais (EDTA, NTA), assim como, severa redução no desenvolvimento das plântulas (NASCIMENTO *et al.*, 2006).

Constatou-se um discreto efeito da aplicação de quelante na diminuição da produção de massa seca dos vegetais apenas para os solos 1 e 2 (FIGURA 19). No solo 2, considerado contaminado, conforme discutido anteriormente, possivelmente, o ácido cítrico favoreceu maior absorção de Pb o que interferiu na produção de matéria seca das plantas. O mesmo efeito foi constatado por Marques *et al.* (2000) em experimento com espécies arbóreas cultivadas em solo contaminado por vários metais pesados.

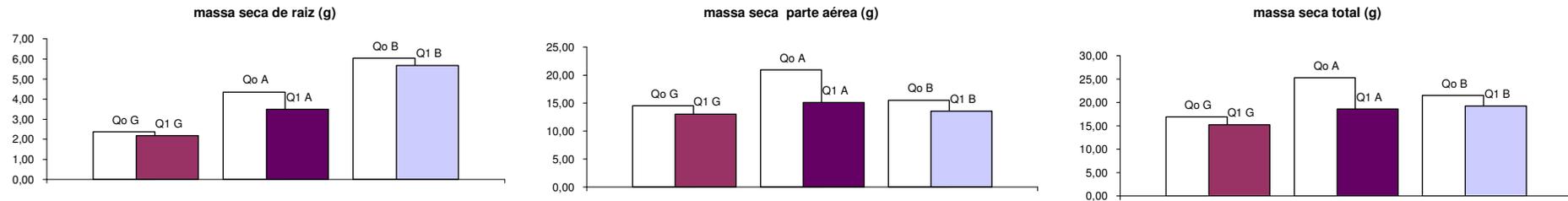
TABELA 19 - PRODUÇÃO DE MASSA SECA (g.vaso<sup>-1</sup>) PELOS VEGETAIS (MÉDIAS DOS TRATAMENTOS COM 3 REPETIÇÕES)\*

solo	raiz de girassol	raiz de aveia preta	raiz de grama batatais
1	2,28 aC	3,92 aB	5,86 aA
2	1,12 bC	2,87 bB	3,70 bA
3	0,34 cB	0,18 cB	2,16 cA
4	0,19 cB	0,13 cB	1,60 cA
solo	parte aérea de girassol	parte aérea de aveia preta	parte aérea de grama batatais
1	13,80 aB	18,01 aA	14,54 aB
2	7,78 bB	11,65 bA	6,84 bB
3	1,63 cA	0,33 cB	2,54 cA
4	0,58 cA	0,15 cA	1,27 cA
solo	massa seca total de girassol	massa seca total de aveia preta	massa seca total de grama batatais
1	16,08 aB	21,94 aA	20,40 aA
2	8,91 bB	14,52 bA	10,53 bB
3	1,97 cB	0,51 cB	4,69 cA
4	0,76 cB	0,28 cB	2,88 cA

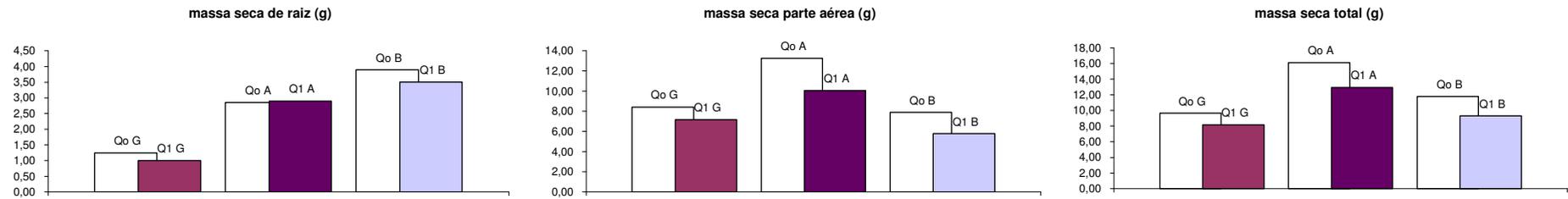
\*Para colunas classificação em letras minúsculas e linhas letras maiúsculas; médias seguidas da mesma letra não são diferentes entre si pelo Teste de Tukey a 5 %

Nos solos 3 e 4 (FIGURAS 18 e 19 e TABELA 19) ocorreram reduções severas no desenvolvimento e produção de matéria seca para as três espécies, o mesmo fato foi verificado por Melo *et al.* (2006) em estudo de um Argissolo

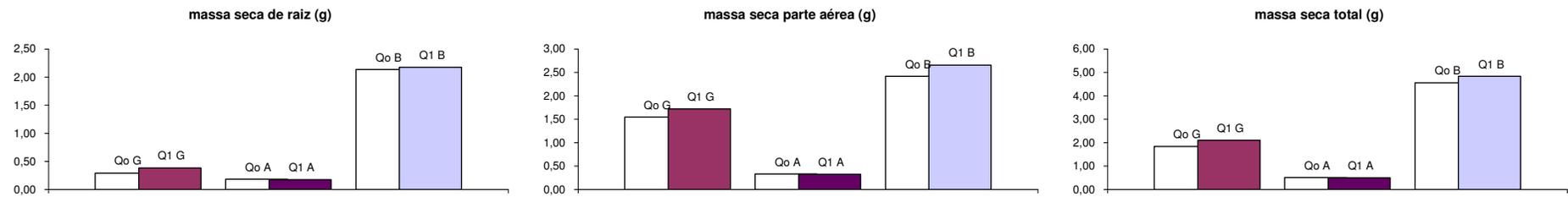
## Solo 1



## Solo 2



## Solo 3



## Solo 4

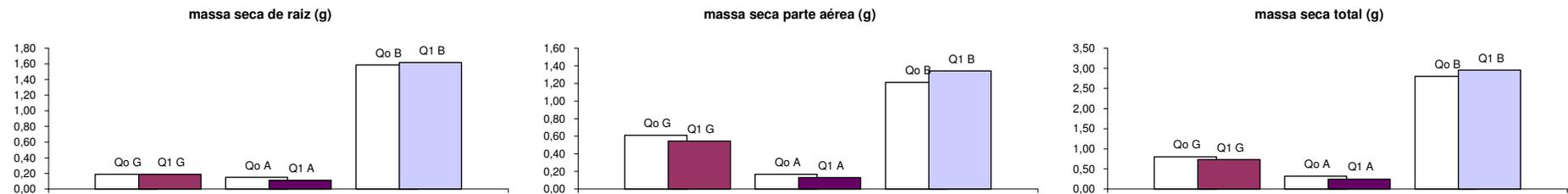


FIGURA 19 - MATÉRIA SECA DAS RAÍZES, PARTE AÉREA E TOTAL PRODUZIDAS PELAS ESPÉCIES VEGETAIS  
Qo=tratamento sem quelante, Q1= tratamento com quelante, G=girassol, A=aveia preta e B= grama batatais

Vermelho-Amarelo distrófico contaminado por Pb, Cu e Zn, usando quelantes sintéticos e naturais como o ácido cítrico em fitoextração com plantas de milho (*Zea mays*) e mucuna preta (*Stizolobium aterrimum*), o qual constatou redução em 91,8 % e 96,4 % na produção de raiz e parte aérea do milho, respectivamente, e 78,9 % e 79,9 % na produção de raiz e parte aérea da mucuna preta, respectivamente.

Os dados obtidos de produção de massa seca (TABELA 19) confirmaram as observações visuais de crescimento das plantas (FIGURA 18 e TABELA 19) em que solo 1 > solo 2 > solo 3  $\cong$  4.

Estudos realizados com canola (*Brassica napus*) e nabo forrageiro - radish (*Raphanus sativus*) (MARCHIOL *et al.*, 2004), girassol (*Helianthus annuus* L.), mamona (*Ricinus communis* L.), tabaco (*Nicotiana tabacum* L.) e pimenta da Amazônia (*Capsicum baccatum* L.) (ZEITOUNI, 2003), mostarda da Índia (*Brassica juncea*) (NASCIMENTO *et al.*, 2006), mostraram também que solos contaminados ou poluídos por metais pesados reduzem drasticamente a produção de massa seca.

Considerando que na fitorremediação o mais importante é a produção de massa seca de parte aérea (TABELA 19), os dados mostraram que, dos solos poluídos, o solo 2, foi o único que permitiu crescimento satisfatório das plantas e a espécie que produziu maior quantidade de matéria seca de parte aérea foi a aveia preta.

Mesmo com a maior produção de matéria seca de parte aérea nos solos 3 e 4, a grama batatais não apresentou crescimento satisfatório, indicando que para esses solos seria necessário a continuidade desse trabalho, testando outras espécies, preferencialmente tolerantes ao Pb.

#### 4.6 EXTRAÇÃO DOS METAIS PESADOS DOS SOLOS PELAS PLANTAS

É sabido que a eficiência de uma cultura em absorver os metais pesados de um solo contaminado ou poluído é relacionando a concentração dos mesmos na parte aérea, por ser a parte extraível para uma possível destinação (ex. aterro sanitário, compostagem) e a quantidade acumulada por unidade de área de solo. Portanto, não basta que uma planta apresente alta concentração de metal pesado se sua produção de massa seca na parte aérea foi prejudicada pela alta concentração dos metais pesados.

Outra observação que se deve analisar é a relação de produção raiz x parte aérea; no solo 2 (melhor agronomicamente) a aveia preta produziu mais parte aérea do que raiz quando comparada com a grama batatais. Portanto, esperava-se que a grama batatais absorvesse mais metais pesados (maior massa seca de raiz), porém, após a morte e decomposição das raízes, os metais pesados retornam ao solo possivelmente em forma muito mais biodisponível do que se encontrava antes da absorção.

O conteúdo acumulado na parte de raiz e/ou parte aérea foi obtido com a seguinte expressão:

$$CA = MS \times [R \text{ ou } PA]/1000$$

MS = massa seca de raiz e/ou parte aérea (g)

[R ou PA] = concentração na raiz e/ou parte aérea ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )

CA = conteúdo acumulado na raiz e/ou parte aérea ( $\text{mg.vaso}^{-1}$ )

#### 4.6.1 Metais pesados nas raízes das plantas

Vários fatores influenciam a absorção de íons pelas raízes, tais como: distribuição e densidade das raízes, fluxo de água para a raiz, coeficiente de difusão efetivo, capacidade tampão e concentração inicial da solução e os fatores morfológicos: taxa de crescimento e raio médio da raiz, freqüência de pêlos absorventes, comprimento dos pêlos radiculares e quantidade e freqüência de micorrizas (associações simbióticas entre certos fungos do solo e as raízes da planta) (BONATO *et al.*, 1998).

Para o solo 3 verificou-se grande concentração dos seguintes metais nas raízes do girassol e da aveia preta, respectivamente (TABELA 20): Cd 116,95 e 209,52  $\text{mg.kg}^{-1}$ ; Pb 2.317,68 e 4.603,83  $\text{mg.kg}^{-1}$ ; Cu 200,37 e 1.023,76  $\text{mg.kg}^{-1}$ ; Zn 1.106,40 e 1.432,72  $\text{mg.kg}^{-1}$ , demonstrando assim, que são plantas hiperacumuladoras (RASKIN *et al.*, 1997; ACCIOLY e SIQUEIRA, 2000; MARQUES *et al.*, 2000) em nível de raiz.

Já as concentrações de Cr e Ni foram baixas nas raízes, refletindo os baixos teores nos solos. Mesmo com a adição de quelante ao solo não induziu a absorção desses metais.

TABELA 20 - CONCENTRAÇÃO (mg do metal.kg<sup>-1</sup> de matéria seca de raiz) DE Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn NAS RAÍZES (MÉDIAS DOS TRATAMENTOS COM 3 REPETIÇÕES)\*

<b>Mn</b>			
solo	<b>girassol</b>	<b>aveia preta</b>	<b>grama batatais</b>
1	131,54 aA	155,38 cA	170,96 aA
2	105,65 aB	216,69bcA	186,87 aAB
3	134,10 aC	401,60abA	205,76 aB
4	49,06 bC	280,12 aA	173,52aB
<b>Pb</b>			
solo			
1	30,26 dA	24,57 dA	14,01 dB
2	403,35 bA	438,35 bA	210,19 bB
3	2.317,68 aB	4.603,83 aA	1.089,32 aC
4	133,00 cB	314,12 cA	131,39 cB
<b>Cd</b>			
solo			
1	2,96 cA	2,54 cA	2,29 cA
2	7,11 bA	7,97 bA	7,85 bA
3	116,95 aB	209,52 aA	41,34 aC
4	0,84 dB	1,37 dB	3,28 cA
<b>Cr</b>			
solo			
1	2,23 bA	0,39 bA	2,05 aA
2	18,53 aA	0,69 abB	3,04 aB
3	2,85 bA	8,79 aA	1,92 aA
4	0,25 bB	3,90 abB	5,74 aA
<b>Cu</b>			
solo			
1	9,69 dA	10,69 dA	11,52 cA
2	23,50 cB	39,90 cA	28,03 bB
3	200,37 aB	1.023,76 aA	155,30 aB
4	39,04 bB	101,86 bA	23,94 bC
<b>Ni</b>			
solo			
1	3,36 cA	2,72 bA	3,79 cA
2	9,31 bA	4,31 bB	7,23 bA
3	39,65 aB	56,02 aA	42,49 aAB
4	1,43 dB	5,34 bA	6,19 bcA
<b>Zn</b>			
solo			
1	33,44 cC	77,45 bA	42,77 bB
2	32,17 cC	83,26 bA	42,88 bB
3	1.106,40 aB	1.432,72 aA	732,94 aC
4	48,70 bB	90,52 bA	47,36 bB

\*Para colunas classificação em letras minúsculas e linhas letras maiúsculas;médias seguidas da mesma letra não são diferentes entre si pelo Teste de Tukey a 1 %.

Como destacado anteriormente, o baixo crescimento e produção de matéria seca das plantas nesses solos contaminados (TABELA 19 e FIGURA 18), pode ser atribuído ao efeito de fitotoxicidez, principalmente por Pb.

O baixo crescimento das plantas no solo 4 deveu-se a outras limitações agrônômicas do próprio solo, uma vez que os teores de metais pesados nas raízes dos vegetais cultivados nesse solo não foram elevados (TABELA 20).

Para o Cd, a adição de quelante provocou, em geral, uma menor concentração do mesmo nas raízes das plantas. Fato contrário foi detectado para o Mn, em que a adição de ácido cítrico aos solos induziu maior absorção do mesmo. Esse comportamento indica uma competição entre esses metais no acúmulo pelas raízes, principalmente devido ao alto teor de manganês nos solos estudados (TABELA 11).

A grama batatais foi a espécie com melhor desempenho na retirada de Zn – 1,567 mg.vaso<sup>-1</sup> (TABELA 21). Devido aos baixos teores nas plantas, os valores de conteúdo de Cd, Cr, Cu e Ni não foram apresentados na TABELA 21.

TABELA 21 - CONTEÚDO (mg.vaso<sup>-1</sup>) DOS METAIS PESADOS Mn, Pb e Zn EXTRAÍDOS PELAS RAÍZES DAS PLANTAS DOS VASOS (MÉDIAS DOS TRATAMENTOS COM 3 REPETIÇÕES)\*

<b>Mn</b>			
solo	<b>girassol</b>	<b>aveia preta</b>	<b>grama batatais</b>
1	<b>0,297 aC</b>	<b>0,600 aB</b>	<b>1,000 aA</b>
2	<b>0,116 bB</b>	<b>0,624 aB</b>	<b>0,663 bA</b>
3	<b>0,050 bB</b>	<b>0,070 bB</b>	<b>0,437 cA</b>
4	<b>0,009 bB</b>	<b>0,035 bB</b>	<b>0,281 cA</b>
<b>Pb</b>			
solo	<b>média</b>	<b>média</b>	<b>média</b>
1	<b>0,069 cA</b>	<b>0,095 cA</b>	<b>0,083 cA</b>
2	<b>0,452 bC</b>	<b>1,258 aA</b>	<b>0,759 bB</b>
3	<b>0,796 aB</b>	<b>0,829 bB</b>	<b>2,305 aA</b>
4	<b>0,025 cB</b>	<b>0,041 cB</b>	<b>0,211 cA</b>
<b>Zn</b>			
solo	<b>girassol</b>	<b>aveia preta</b>	<b>grama batatais</b>
1	<b>0,076 bB</b>	<b>0,306 aA</b>	<b>0,252 bA</b>
2	<b>0,037 bC</b>	<b>0,236 aA</b>	<b>0,157 cB</b>
3	<b>0,375 aB</b>	<b>0,251 aC</b>	<b>1,567 aA</b>
4	<b>0,009 bA</b>	<b>0,012 bA</b>	<b>0,075 dA</b>

\*Para colunas classificação em letras minúsculas e linhas letras maiúsculas; médias seguidas da mesma letra não são diferentes entre si pelo Teste de Tukey a 1 %.

A situação mais favorável de extração de Pb do solo e acúmulo nas raízes foi verificada para a grama batatais no solo 3 (2,305 mg.vaso<sup>-1</sup> - TABELA 21), o que

evidencia a importância de conjugação de dois fatores na fitorremediação: produção de biomassa e concentração nos tecidos. Mesmo com maior concentração ( $4.603,83 \text{ g.kg}^{-1}$  - TABELA 20), o acúmulo de Pb nas raízes da aveia preta no solo 3 foi menor em relação a grama batatais no mesmo solo (TABELA 21).

#### 4.6.2 Metais Pesados nas partes aéreas das plantas

O teor considerado tóxico para o Mn varia de 400 a  $1000 \text{ mg.kg}^{-1}$  de material vegetal seco (TABELA 5), portanto, pode-se considerar que não houve efeito negativo desse metal na produção de matéria seca das plantas (TABELA 22).

Todas as plantas (girassol, aveia preta e grama batatais) apresentaram teores de Pb na faixa tóxica de 30 a  $300 \text{ mg.kg}^{-1}$  de material vegetal seco (TABELA 5) para o solo 3. Em relação aos outros solos contaminados, apenas a grama batatais esteve dentro da faixa tóxica no solo 4 e as plantas de girassol e grama batatais no solo 2.

O uso do quelante foi eficiente em aumentar a absorção de Pb apenas para a grama batatais para o solos 2, 3 e 4 (FIGURA 20).

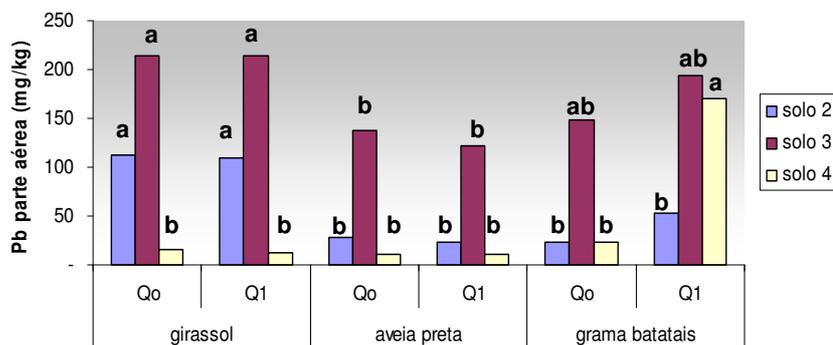


FIGURA 20 – GRÁFICO DE CONCENTRAÇÕES DE Pb NAS PARTES AÉREAS DOS VEGETAIS NOS SOLOS CONTAMINADOS

Q0 = TRATAMENTO SEM QUELANTE, Q1 = TRATAMENTO COM QUELANTE

\*médias seguidas de mesma letra para o mesmo solo (barra de mesma cor) e mesma cultura não diferem entre si pelo teste Tukey a 1%.

Para os metais pesados e suas faixas de fitotoxicidade, Ni ( $10$  a  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), Cu ( $20$  a  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) e Cr ( $5$  a  $30 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), os teores encontrados apresentaram em geral, valores abaixo ou inferiores ao limite máximo para todos vegetais nos solos 2, 3 e 4 (TABELA 22), portanto, a interferência desses elementos

no desenvolvimento das plantas é possível somente em associação com outros metais pesados.

TABELA 22 - CONCENTRAÇÃO (mg do metal.kg<sup>-1</sup> de matéria seca de parte aérea) DE Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn NAS PARTES AÉREAS (MÉDIAS DOS TRATAMENTOS COM 3 REPETIÇÕES)\*

<b>Mn</b>			
solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1	290,63 ns	171,80 ns	102,91 ns
2	409,24 ns	178,03 ns	117,64 ns
3	487,81 ns	191,61 ns	140,88 ns
4	687,77 ns	379,46 ns	360,81 ns
<b>Pb</b>			
solo	média	média	média
1	4,94 dA	1,19 dB	1,32 dB
2	110,64 bA	25,91 bB	38,38 cB
3	213,93 aA	130,25 aB	171,10 aAB
4	13,47 cB	10,90 cB	96,61 bA
<b>Cd</b>			
solo	média	média	média
1	1,32 cA	0,56 cC	1,87 cB
2	6,84 bA	3,24 bB	4,09 bB
3	43,50 aB	67,92 aA	37,25 aB
4	1,76 dA	0,00 dB	0,40 dB
<b>Cr</b>			
solo	média	média	média
1	1,08 aAB	0,00 cB	1,72 aA
2	0,88 aB	0,00 cB	1,84 aA
3	0,00 aC	11,61 aA	1,37 aB
4	0,00 aB	2,12 bA	0,71 aAB
<b>Cu</b>			
solo	média	média	média
1	10,80 bA	4,02 bB	5,82 cB
2	12,87 bA	4,06 bB	10,65 bA
3	20,09 aB	25,76 aAB	31,39 aA
4	7,47 cA	1,16 cB	9,55 bcA
<b>Ni</b>			
solo	média	média	média
1	0,32 bcB	0,73 cB	2,83 cA
2	0,69 bC	3,05 bB	4,03 bA
3	10,74 aB	52,79 aA	11,88 aB
4	0,11 cC	4,31 bB	5,42 bA
<b>Zn</b>			
solo	média	média	média
1	80,11 bA	39,51 bA	45,97 bA
2	80,11bA	33,07 bA	58,38 bA
3	624,73 aB	640,75 aB	829,38 aA
4	51,21 bA	18,50bA	46,44 bA

\*Para colunas classificação em letras minúsculas e linhas letras maiúsculas; médias seguidas da mesma letra não são diferentes entre si pelo Teste de Tukey a 1 %.

No solo 3, o Zn apresentou teores superiores à faixa fitotóxica (100 a 400 mg.kg<sup>-1</sup>) para todos vegetais, reflexo do maior teor do metal nesse solo (TABELA 11). Normalmente, o excesso de Zn na parte aérea é percebido por cloroses (deficiência de Fe) e aparecimento de manchas foliares escuras que podem evoluir para necrose e morte das folhas (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001), conforme pode ser observado na FIGURAS 17 e 18).

Ainda em relação à interação na absorção dos metais, o excesso de Zn também interfere negativamente na absorção de Cd (ACIOLLY e SIQUEIRA, 2000).

Sellami *et al.* (2003) observaram que em solo contaminado exclusivamente por 20 mg.kg<sup>-1</sup> de Cd, os teores do metal na parte aérea de *Thlaspi caerulescens* e *Brassica napus* foram 1.122 mg.kg<sup>-1</sup> e 206 mg.kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

A grama batatais apresentou os maiores acúmulos de Pb e Zn na parte aérea para o solo 3 (TABELA 23). Esse vegetal rústico possui a grande vantagem de permitir cortes sucessivos das partes aéreas em trabalho de fitorremediação.

Para o solo 2, a aveia preta foi o vegetal que apresentou maior produção de massa seca de parte aérea (TABELA 19), porém, não demonstrou boa aptidão no acúmulo de Pb devido aos menores teores do metal nos tecidos. O vegetal com melhor perfil e eficiência na fitorremediação de Pb para o solo 2 foi o girassol.

Todos os vegetais cultivados no solo 4 apresentaram os menores índices de acumulação de metais pesados (exceto Mn) nas partes aéreas. Isso se deve às condições agronômicas desfavoráveis desse solo, as quais interferiram no desenvolvimento das plantas.

Após o desenvolvimento e colheita da parte aérea, as plantas poderão sofrer reciclagem para recuperação dos metais absorvidos ou dispostas em aterro sanitário (KHAN *et al.*, 2000 e GARBISU e ALKORTA, 2001).

TABELA 23 - CONTEÚDO (mg.vaso<sup>-1</sup>) DOS METAIS Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni Zn NAS PARTES AÉREAS (MÉDIAS DOS TRATAMENTOS COM 3 REPETIÇÕES)\*

<b>Mn</b>			
solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1	<b>3,965 aA</b>	<b>3,034 aB</b>	<b>1,474 aC</b>
2	<b>3,151 bA</b>	<b>2,028 bB</b>	<b>0,730 bC</b>
3	<b>0,731 cA</b>	<b>0,061 cB</b>	<b>0,364 cB</b>
4	<b>0,392 cA</b>	<b>0,057 cB</b>	<b>0,468 bcA</b>
<b>Pb</b>			
solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1	<b>0,069 cA</b>	<b>0,022 bA</b>	<b>0,019 dA</b>
2	<b>0,856 aA</b>	<b>0,302 aB</b>	<b>0,241 bB</b>
3	<b>0,341 bB</b>	<b>0,041 bC</b>	<b>0,433 aA</b>
4	<b>0,008 cB</b>	<b>0,002 bB</b>	<b>0,129 cA</b>
<b>Cd</b>			
solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1	<b>0,048 bA</b>	<b>0,010 bcC</b>	<b>0,027 bB</b>
2	<b>0,053 abA</b>	<b>0,037 aB</b>	<b>0,027 bB</b>
3	<b>0,069 aB</b>	<b>0,022 abC</b>	<b>0,094 aA</b>
4	<b>0,001 cA</b>	<b>0,000 cA</b>	<b>0,001 cA</b>
<b>Cr</b>			
solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1	<b>0,016 aA</b>	<b>0,000 aB</b>	<b>0,02 aA</b>
2	<b>0,008 abAB</b>	<b>0,000 aB</b>	<b>0,012 abA</b>
3	<b>0,000 bA</b>	<b>0,004 aA</b>	<b>0,004 bA</b>
4	<b>0,000 bA</b>	<b>0,000 aA</b>	<b>0,001 bA</b>
<b>Cu</b>			
solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1	<b>0,149 aA</b>	<b>0,071 aB</b>	<b>0,085 aB</b>
2	<b>0,100 bA</b>	<b>0,047 bC</b>	<b>0,074 aB</b>
3	<b>0,033 cB</b>	<b>0,008 cC</b>	<b>0,080 aA</b>
4	<b>0,004 dA</b>	<b>0,000 cA</b>	<b>0,012 bA</b>
<b>Ni</b>			
solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1	<b>0,004 bC</b>	<b>0,013 bB</b>	<b>0,041 aA</b>
2	<b>0,005 bC</b>	<b>0,035 aA</b>	<b>0,028 bB</b>
3	<b>0,017 aB</b>	<b>0,017 bB</b>	<b>0,030 bA</b>
4	<b>0,000 bB</b>	<b>0,001 cB</b>	<b>0,007 cA</b>
<b>Zn</b>			
solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1	<b>1,105 aA</b>	<b>0,703 aB</b>	<b>0,671 bB</b>
2	<b>0,620 bA</b>	<b>0,385 bB</b>	<b>0,398 cB</b>
3	<b>1,016 aB</b>	<b>0,212 bC</b>	<b>2,110 aA</b>
4	<b>0,030 cA</b>	<b>0,003 cA</b>	<b>0,058 dA</b>

\*Para colunas classificação em letras minúsculas e linhas letras maiúsculas; médias seguidas da mesma letra não são diferentes entre si pelo Teste de Tukey a 1 %.

#### 4.7 TRANSLOCAÇÃO DOS METAIS PESADOS NOS TECIDOS DAS PLANTAS POR CONCENTRAÇÃO E CONTEÚDO

A translocação dos metais pesados entre tecidos das plantas cultivadas foi calculada na relação da concentração da parte aérea e a raiz. Esse fator teve a finalidade de avaliar e reforçar a habilidade da planta através da fitoextração em translocar um elemento das raízes para as partes aéreas (MARTTINA *et al.*, 2003; MARCHIOL *et al.*, 2004).

Com exceção do Mn e Zn, os Fatores de Translocação [ $FT = C_{\text{parte aérea}}(\text{mg.kg}^{-1})/C_{\text{raízes}}(\text{mg.kg}^{-1})$ ], ( $FT = C_{\text{parte aérea}}/C_{\text{raízes}}$ ) (TABELA 24) dos metais pesados foram baixos, o que pode ser atribuído a um mecanismo de defesa das plantas cultivadas em solos contaminados.

Nas plantas em geral, o Pb é pouco translocado para a parte aérea devido à associação com a parede celular da superfície das raízes, conforme observado em espécies arbóreas por Marques *et al.* (2000), portanto, o acúmulo desse metal pesado é preferencialmente nas raízes. Assim, o Pb remanescente nas células das raízes transloca-se pouco para a parte aérea (McBRIDE, 1994; WHO, 1995; SIMÃO e SIQUEIRA, 2001). Assim, a toxicidade de Pb nos vegetais interfere nos processos de fotossíntese, de mitose e de absorção de água (KABATA - PENDIAS e PENDIAS, 2001).

O girassol foi a espécie com maiores índices de translocação de metais pesados, o que é desejável no estudo de fitorremediação.

A grama batatais translocou com maior eficiência os metais Mn, Cd, Ni e Zn, sendo que as menores translocações ocorreram para Cu e Pb.

Resultados semelhantes foram obtidos por Marchiol *et al.* (2004), os quais encontraram índices apreciáveis de translocação de Zn e Cd em plantas como canola (*Brassica napus*) e nabo forrageiro - radish (*Raphanus sativus*), enquanto que os menores índices foram para Pb e Cr.

Outra forma de avaliação da translocação dos metais pesados das raízes para a parte aérea é utilizando os valores dos conteúdos acumulados nessas partes dos vegetais. Assim pode-se concluir (Quadro 9) que os metais que apresentaram os melhores FT foram Mn, Cd e Zn para o girassol. Confirma também que o Pb apresentou os piores FT para todos os vegetais, o que se conclui ser um metal exclusivamente armazenado nas raízes das plantas.

TABELA 24 - FATORES DE TRANSLOCAÇÃO DOS METAIS PESADOS Mn, Pb, Cd, Cu, Ni e Zn NAS PLANTAS POR CONCENTRAÇÃO E CONTEÚDO

<b>Mn</b>			
solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1	<b>2,21 (13,34)</b>	<b>1,11 (5,06)</b>	<b>0,60 (1,47)</b>
2	<b>3,87 (27,2)</b>	<b>0,82 (3,25)</b>	<b>0,63 (1,10)</b>
3	<b>3,64 (14,69)</b>	<b>0,48 (0,88)</b>	<b>0,68 (0,83)</b>
4	<b>14,02 (42,81)</b>	<b>1,35 (1,61)</b>	<b>2,08 (1,67)</b>
<b>Pb</b>			
solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1	<b>0,16 (1,01)</b>	<b>0,05 (0,23)</b>	<b>0,09 (0,23)</b>
2	<b>0,27 (1,90)</b>	<b>0,06 (0,24)</b>	<b>0,18 (0,32)</b>
3	<b>0,09 (0,43)</b>	<b>0,03 (0,05)</b>	<b>0,16 (0,19)</b>
4	<b>0,10 (0,31)</b>	<b>0,03 (0,04)</b>	<b>0,74 (0,61)</b>
<b>Cd</b>			
solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1	<b>0,44 (6,99)</b>	<b>0,22 (0,97)</b>	<b>0,82 (2,02)</b>
2	<b>0,96 (6,66)</b>	<b>0,41 (1,63)</b>	<b>0,52 (0,93)</b>
3	<b>0,37 (1,73)</b>	<b>0,32 (0,59)</b>	<b>0,90 (1,07)</b>
4	<b>2,09 (6,68)</b>	<b>0,00</b>	<b>0,12 (0,10)</b>
<b>Cu</b>			
solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1	<b>1,11 (6,72)</b>	<b>0,38 (1,67)</b>	<b>0,51 (1,25)</b>
2	<b>0,55 (3,50)</b>	<b>0,10 (0,41)</b>	<b>0,38 (0,70)</b>
3	<b>0,10 (0,47)</b>	<b>0,03 (0,04)</b>	<b>0,20 (0,24)</b>
4	<b>0,19 (0,60)</b>	<b>0,01 (0,01)</b>	<b>0,40 (0,33)</b>
<b>Ni</b>			
solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1	<b>0,09 (0,57)</b>	<b>0,27 (1,19)</b>	<b>0,75 (1,83)</b>
2	<b>0,07 (0,49)</b>	<b>0,71 (2,86)</b>	<b>0,56 (1,02)</b>
3	<b>0,27 (1,23)</b>	<b>0,94 (1,66)</b>	<b>0,28 (0,33)</b>
4	<b>0,08 (0,37)</b>	<b>0,81 (0,96)</b>	<b>0,88 (0,71)</b>
<b>Zn</b>			
solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1	<b>2,40 (14,60)</b>	<b>0,51 (2,30)</b>	<b>1,07 (2,66)</b>
2	<b>2,49 (16,96)</b>	<b>0,40 (1,63)</b>	<b>1,36 (2,54)</b>
3	<b>0,56 (2,71)</b>	<b>0,45 (0,84)</b>	<b>1,13 (1,35)</b>
4	<b>1,05 (3,32)</b>	<b>0,20 (0,24)</b>	<b>0,98 (0,77)</b>

( ) valores de translocação dos metais pesados considerando os conteúdos [FT =  $\frac{\text{CONT}_{\text{parte aérea}}(\text{g})}{\text{CONT}_{\text{raízes}}(\text{g})}$ ]

#### 4.8 TEORES DE METAIS PESADOS NO SOLO APÓS EXPERIMENTO EM CASA DE VEGETAÇÃO

##### 4.8.1 Teores trocáveis extraídos por DTPA-TEA e nitrato de cálcio – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Como o solo 1 (natural/referência) não apresentava evidências de ação antropogênica, era previsível uma discreta diminuição nos teores naturais

disponíveis (TABELA 13, 25 e 26) dos metais pesados (Mn, Pb, Cu, Ni e Zn) após terminado o ciclo das culturas.

TABELA 25 - CONCENTRAÇÃO ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) DOS METAIS PESADOS Mn, Pb, Cu, Ni e Zn TROCÁVEIS EXTRAÍDOS POR DTPA-TEA (MÉDIAS DOS TRATAMENTOS COM 3 REPETIÇÕES)\*

<b>Mn</b>			
solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1	<b>319,21 aA</b>	<b>304,67 aAB</b>	<b>301,42 aA</b>
2	<b>116,81 bA</b>	<b>97,18 bB</b>	<b>89,75 cB</b>
3	<b>13,78 cA</b>	<b>13,38 cA</b>	<b>15,38 dA</b>
4	<b>108,55 bA</b>	<b>106,21 bA</b>	<b>115,12 bA</b>
<b>Pb</b>			
solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1	<b>47,06 dA</b>	<b>56,47 dA</b>	<b>52,45 dA</b>
2	<b>930,46 aB</b>	<b>974,32 aA</b>	<b>989,75 aA</b>
3	<b>795,39 bA</b>	<b>777,79 bA</b>	<b>771,61 bA</b>
4	<b>571,84 cA</b>	<b>599,55 cA</b>	<b>572,83 cA</b>
<b>Cu</b>			
solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1	<b>6,31 cA</b>	<b>6,42 cA</b>	<b>6,03 cA</b>
2	<b>14,49 bA</b>	<b>15,59 bA</b>	<b>15,05 bA</b>
3	<b>161,69 aC</b>	<b>164,6 aB</b>	<b>167,64 aA</b>
4	<b>14,77 bA</b>	<b>14,88 bA</b>	<b>14,06 bA</b>
<b>Ni</b>			
solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1	<b>2,94 ns</b>	<b>2,89 ns</b>	<b>2,87 ns</b>
2	<b>1,48 ns</b>	<b>1,45 ns</b>	<b>1,42 ns</b>
3	<b>7,01 ns</b>	<b>7,08 ns</b>	<b>7,14 ns</b>
4	<b>0,70 ns</b>	<b>0,73 ns</b>	<b>0,55 ns</b>
<b>Zn</b>			
solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1	<b>10,81 ns</b>	<b>10,64 ns</b>	<b>10,02 ns</b>
2	<b>1,59 ns</b>	<b>1,67 ns</b>	<b>1,43 ns</b>
3	<b>105,30 ns</b>	<b>106,05 ns</b>	<b>105,07 ns</b>
4	<b>3,58 ns</b>	<b>3,54 ns</b>	<b>3,07 ns</b>

\*Para colunas classificação em letras minúsculas e linhas letras maiúsculas; médias seguidas da mesma letra não são diferentes entre si pelo Teste de Tukey a 1 %.

Os solos 2, 3 e 4 estavam poluídos, principalmente por Pb; portanto, os teores biodisponíveis variaram de acordo com a condição de cada solo, ou seja, no solo 2, de melhor condição para crescimento das plantas, houve discreta diminuição dos teores de Pb; o solo 3, onde houve maior deposição de material atmosférico particulado, a prática agrícola deve ter estimulado o aumento nos teores biodisponíveis de Pb e no solo 4, possivelmente, o desenvolvimento das culturas e a adição de expressiva dose de S elementar, facilitaram o aumento dos teores trocáveis de Pb.

TABELA 26 - CONCENTRAÇÃO ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) DOS METAIS PESADOS Mn, Pb e Ni TROCÁVEIS EXTRAÍDOS POR NITRATO DE CÁLCIO –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  APÓS EXPERIMENTO EM CASA DE VEGETAÇÃO (MÉDIAS DOS TRATAMENTOS COM 3 REPETIÇÕES)\*

<b>Mn</b>			
solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1	<b>370,27 aA</b>	<b>293,51 aB</b>	<b>308,97 aB</b>
2	<b>156,61 bA</b>	<b>117,60 bB</b>	<b>104,10 bB</b>
3	<b>94,43 cA</b>	<b>82,45 cA</b>	<b>104,55 bA</b>
4	<b>99,55 cA</b>	<b>102,41 bcA</b>	<b>99,68 bA</b>
<b>Pb</b>			
solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1	<b>0,87 ns</b>	<b>0,26 ns</b>	<b>0,42 ns</b>
2	<b>36,75 ns</b>	<b>27,88 ns</b>	<b>25,56 ns</b>
3	<b>530,03 ns</b>	<b>518,77 ns</b>	<b>528,20 ns</b>
4	<b>2,06 ns</b>	<b>2,41 ns</b>	<b>2,03 ns</b>
<b>Ni</b>			
solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1	<b>1,27 ns</b>	<b>1,07 ns</b>	<b>1,17 ns</b>
2	<b>0,66 ns</b>	<b>0,55 ns</b>	<b>0,55 ns</b>
3	<b>8,72 ns</b>	<b>8,58 ns</b>	<b>8,75 ns</b>
4	<b>0,49 ns</b>	<b>0,51 ns</b>	<b>0,43 ns</b>

\*Para colunas classificação em letras minúsculas e linhas letras maiúsculas; médias seguidas da mesma letra não são diferentes entre si pelo Teste de Tukey a 1 %.

Confrontando os teores iniciais (TABELA 12) para os elementos Mn, Pb e Ni no solo 1 (natural/referência), praticamente as concentrações mantiveram-se constantes com discretas elevações ou diminuições, demonstrando assim, um solo em estado estável. Para os demais solos (2, 3 e 4), todos apresentaram aumento nos teores dos metais avaliados, o que leva a concluir que a prática da agricultura e/ou adição de S elementar estimula a biodisponibilização de elementos no solo. Portanto, essas práticas deverão ser aplicadas com critério para que não potencializem ainda mais a disponibilidade dos metais ao meio ambiente.

#### 4.8.2 Teores não trocáveis extraídos por ácido nítrico - $\text{HNO}_3$ $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$

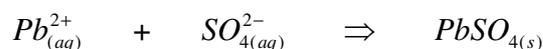
Comparado os teores não trocáveis dos metais pesados Pb, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn extraídos por solução de ácido nítrico -  $\text{HNO}_3$   $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  antes (TABELA 13) e após experimento em casa de vegetação (TABELA 27), tem-se as seguintes observações: a) as concentrações do elemento Mn não foram avaliadas; b) os teores dos metais Cd, Ni e Zn praticamente se mantiveram nos mesmos valores iniciais, alternando discretas elevações ou diminuições para todos os solos, vegetais

e tratamentos; c) o elemento Cr apresentou concentrações praticamente inalteradas para os solos 1 e 2; ocorreu ligeira diminuição no solo 3 e discreta elevação no solo 4; d) o micronutriente Cu apresentou, em geral, ligeira diminuição nos solos 1, 2 e 3 e discreta elevação no solo 4; e) considerando os teores pseudo-total (TABELA 11) do metal Pb nos solos, em geral, ocorreram pequenas diminuições nas concentrações dos solos 1, 2 e 3, porém, no solo 4, ocorreu uma diminuição muito expressiva (2.225,72 mg.kg<sup>-1</sup>) para 416,98 mg.kg<sup>-1</sup> (girassol), 414,51 mg.kg<sup>-1</sup> (aveia preta) e 366,61 mg.kg<sup>-1</sup> (grama batatais).

Considerando que: a) o solo 4 recebeu uma massa de 29,71 g de enxofre elementar por ocasião da instalação do experimento em casa de vegetação; b) o teor inicial de Pb no solo 4 era de 2.225,72 mg.kg<sup>-1</sup> e ao final constatou-se um teor médio de 399,37 mg.kg<sup>-1</sup>; c) o teor de Pb no solo 4 que se tornou indisponível é 1.826,35 mg.kg<sup>-1</sup>; d) o rejeito fino (óxidos, carbonatos, sulfetos) misturado ao solo era proveniente do processo de metalurgia do Pb; e) o Pb ligados às espécies químicas citadas anteriormente são todas reativas a ácidos.

Conforme cita Lindsay (1979), o Pb pode reagir com o íon sulfato, preferencialmente, na medida que o pH do solo se eleva.

Leva-se a concluir que no solo 4, a atividade biológica praticada (liberação de exsudatos na rizosfera – dessorção de íons Pb<sup>2+</sup> adsorvidos à parte mineral e orgânica), a adição de solução de ácido cítrico (reação com óxidos, carbonatos, etc – liberação de íons Pb<sup>2+</sup> - adsorvidos à parte mineral e orgânica), a adição de grande massa de S elementar, a estimulação de microorganismos quimioautotróficos como as bactérias do gênero *Thiobacillus*, fotoautotróficos e heterotróficos (bactérias e fungos) os quais possuem a capacidade de oxidação do S para sua forma mais estável (S<sup>6+</sup>) formando o íon sulfato -  $SO_{4(aq)}^{2-}$ , o abaixamento do pH do solo (8,43 para 6,71 a 7,01) o qual promoveu maior disponibilidade de íons Pb<sup>2+</sup>; pode-se concluir que todos íons Pb<sup>2+</sup> que sofreram dessorção foram precipitados na seguinte forma:



O  $PbSO_{4(s)}$ , sólido branco (poeirento ou cristalino) é solúvel em ácidos minerais concentrados (FERNANDES, 1982; VAITSMAN *et al.*, 1981), portanto, inatacável por soluções de ácidos inorgânicos diluídos.

Para os demais metais pesados - Cd, Cr, Cu, Ni e Zn, os íons sulfatos -  $SO_{4(aq)}^{2-}$  originados não interferiram significativamente nos teores finais, pois, todos os sulfatos desses metais são altamente solúveis na solução do solo.

TABELA 27 - CONCENTRAÇÃO ( $mg.kg^{-1}$ ) DOS METAIS PESADOS Pb, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn NÃO TROCÁVEIS EXTRAÍDOS POR ÁCIDO NÍTRICO -  $HNO_3$   $1 mol.L^{-1}$  APÓS EXPERIMENTO EM CASA DE VEGETAÇÃO (MÉDIAS DOS TRATAMENTOS COM 3 REPETIÇÕES)\*

<b>Pb</b>				
	solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1		417,12 ns	388,35 ns	384,63 ns
2		3.954,68 ns	3.953,58 ns	3.985,21 ns
3		9.077,89 ns	9.246,72 ns	9.051,43 ns
4		416,98 ns	414,51 ns	366,61 ns
<b>Cd</b>				
	solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1		2,70 bA	2,62 bA	2,62 bA
2		1,45 cA	1,42 cA	1,40 cA
3		22,06 aA	21,88 aA	21,92 aA
4		1,29 cA	1,23 cA	1,25 cA
<b>Cr</b>				
	solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1		1,70 cA	1,66 cA	0,75 dB
2		2,67 aA	2,70 aA	2,56 bA
3		2,17 bA	2,07 bA	2,10 cA
4		2,72 aA	2,85 aA	3,03 aA
<b>Cu</b>				
	solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1		7,10 ns	6,38 ns	7,12 ns
2		22,63 ns	22,71 ns	22,80 ns
3		709,91 ns	729,78 ns	712,27 ns
4		41,06 ns	41,91 ns	42,44 ns
<b>Ni</b>				
	solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1		12,50 bA	12,28 bA	11,46 bB
2		9,98 cA	10,14 cA	9,93 cA
3		27,68 aA	27,68 aA	27,65 aA
4		9,35 cA	9,37 cA	9,82 cA
<b>Zn</b>				
	solo	girassol	aveia preta	grama batatais
1		48,76 ns	47,63 ns	44,89 ns
2		42,39 ns	42,77 ns	42,04 ns
3		686,62 ns	702,37 ns	682,15 ns
4		42,54 ns	42,32 ns	40,91 ns

\*Para colunas classificação em letras minúsculas e linhas letras maiúsculas; médias seguidas da mesma letra não são diferentes entre si pelo Teste de Tukey a 1 %.

#### 4.9 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO QUÍMICA PARA ESTIMAR A DISPONIBILIDADE DE CHUMBO E ZINCO PARA AS PLANTAS

Devido aos baixos teores de Cd, Cr, Cu e Ni nos solos e nas plantas e a maior associação de Mn ao material de origem (origem natural), trabalhou-se apenas com Pb e Zn para se estabelecer os extratores mais eficientes para predição de suas disponibilidades para as plantas.

Com exceção do extrator DTPA-TEA (TABELA 28), os demais extratores apresentaram boas correlações com os teores de Pb nas raízes e partes aéreas dos vegetais. O grande número de correlações altas e significativas é atribuído a relação estreita entre os próprios extratores, conforme discutido no item 4.3.

TABELA 28 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES DO ELEMENTO Pb ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES E AS MASSAS SECAS, CONCENTRAÇÃO E CONTEÚDO DAS RAÍZES E PARTES AÉREAS DE TODOS VEGETAIS

	MSR	MSPA	MST	PbR	CPbR	PbPA	CPbPA	CPbRA
PbNC	-0,39	-0,48	-0,48	0,82***	0,71**	0,89***	0,09	0,61*
PbDT	-0,41	-0,49	-0,49	0,30	0,51 <sup>o</sup>	0,50 <sup>o</sup>	0,60*	0,63*
Pb05A	-0,43	-0,52 <sup>o</sup>	-0,52 <sup>o</sup>	0,79**	0,78**	0,92***	0,31	0,75**
Pb1A	-0,48	-0,59*	-0,58*	0,78**	0,77**	0,92***	0,31	0,74**
Pb4A	-0,49	-0,59*	-0,59*	0,78**	0,77**	0,91***	0,31	0,74**
PbEPA	-0,51 <sup>o</sup>	-0,61*	-0,61*	0,76**	0,77**	0,91***	0,33	0,75**

(PbNC) concentração de Pb extraído por  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , (PbDT) concentração de Pb extraído por DTPA-TEA, (Pb05A) concentração de Pb extraído por solução de ácido nítrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, (Pb1A) concentração de Pb extraído por solução de ácido nítrico 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, (Pb4A) concentração de Pb extraído por solução de ácido nítrico 4,0 mol.L<sup>-1</sup>, (PbEPA) concentração de Pb extraído pelo método SW 846-3051A da U.S.EPA, (MSR) massa seca de raiz, (MSPA) massa seca de parte aérea, (MST) massa seca total, (PbR) concentração de Pb na raiz, (CPbR) conteúdo de Pb na raiz, (PbPA) concentração de Pb na parte aérea, (CPbPA) conteúdo de Pb na parte aérea, (CPbRA) conteúdo de Pb total na raiz e parte aérea).

<sup>o</sup> coeficientes de correlação(r) significativos ao nível de 10 % de probabilidade

\* coeficientes de correlação(r) significativos ao nível de 5 % de probabilidade

\*\* coeficientes de correlação(r) significativos ao nível de 1 % de probabilidade

\*\*\* coeficientes de correlação(r) significativos ao nível de 0,1 % de probabilidade

As soluções de nitrato de cálcio e ácido nítrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup> apresentaram as melhores correlações principalmente considerando-se as plantas separadamente (TABELAS 29, 30 e 31). Outro ponto favorável para a escolha desses extratores é a menor energia de extração, o que disponibiliza uma concentração de Pb mais próxima da absorção pela planta.

TABELA 29 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES DO ELEMENTO Pb ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES E AS MASSAS SECAS, CONCENTRAÇÃO E CONTEÚDO DAS RAÍZES E PARTES AÉREAS DAS PLANTAS DE GIRASSOL

	MSR	MSPA	MST	PbR	CPbR	PbPA	CPbPA	CPbRA
PbNC <sup>(1)</sup>	-0,48	-0,48	-0,48	0,99***	0,75	0,87	-0,21	0,33
PbDT <sup>(1)</sup>	-0,58	-0,51	-0,52	0,42	0,74	0,67	0,78	0,83
Pb05A <sup>(1)</sup>	-0,55	-0,53	-0,53	0,98*	0,91 <sup>o</sup>	0,98*	0,28	0,60
Pb1A <sup>(1)</sup>	-0,62	-0,60	-0,60	0,97*	0,89	0,97*	0,29	0,60
Pb4A <sup>(1)</sup>	-0,62	-0,60	-0,61	0,97*	0,90	0,97*	0,29	0,60
PbEPA <sup>(1)</sup>	-0,65	-0,63	-0,63	0,95*	0,90	0,97*	0,32	0,62

TABELA 30 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES DO ELEMENTO Pb ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES E AS MASSAS SECAS, CONCENTRAÇÃO E CONTEÚDO DAS RAÍZES E PARTES AÉREAS DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA

	MSR	MSPA	MST	PbR	CPbR	PbPA	CPbPA	CPbRA
PbNC <sup>(1)</sup>	-0,55	-0,54	-0,55	1,00***	0,63*	0,99*	-0,25	0,42
PbDT <sup>(1)</sup>	-0,45	-0,46	-0,46	0,33	0,80	0,44	0,69	0,84
Pb05A <sup>(1)</sup>	-0,56	-0,56	-0,56	0,95*	0,83	0,98*	0,06	0,67
Pb1A <sup>(1)</sup>	-0,62	-0,62	-0,62	0,94 <sup>o</sup>	0,82	0,97*	0,06	0,67
Pb4A <sup>(1)</sup>	-0,62	-0,63	-0,63	0,94 <sup>o</sup>	0,82	0,97*	0,07	0,67
PbEPA <sup>(1)</sup>	-0,64	-0,65	-0,65	0,92 <sup>o</sup>	0,83	0,96*	0,10	0,69

TABELA 31 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES DO ELEMENTO Pb ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES E AS MASSAS SECAS, CONCENTRAÇÃO E CONTEÚDO DAS RAÍZES E PARTES AÉREAS DAS PLANTAS DE GRAMA BATATAIS

	MSR	MSPA	MST	PbR	CPbR	PbPA	CPbPA	CPbRA
PbNC <sup>(1)</sup>	-0,42	-0,45	-0,44	0,99***	0,97*	0,99*	0,88	0,96*
PbDT <sup>(1)</sup>	-0,55	-0,59	-0,58	0,40	0,49	0,41	0,66	0,51
Pb05A <sup>(1)</sup>	-0,49	-0,53	-0,52	0,97*	0,99***	0,97*	0,98*	0,99***
Pb1A <sup>(1)</sup>	-0,56	-0,59	-0,59	0,96*	0,98*	0,96*	0,97*	0,98*
Pb4A <sup>(1)</sup>	-0,56	-0,60	-0,59	0,96*	0,98*	0,96*	0,97*	0,98*
PbEPA <sup>(1)</sup>	-0,56	-0,60	-0,59	0,96*	0,98*	0,96*	0,97*	0,98*

<sup>(1)</sup> (PbNC) concentração de Pb extraído por Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (PbDT) concentração de Pb extraído por DTPA-TEA, (Pb05A) concentração de Pb extraído por solução de ácido nítrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, (Pb1A) concentração de Pb extraído por solução de ácido nítrico 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, (Pb4A) concentração de Pb extraído por solução de ácido nítrico 4,0 mol.L<sup>-1</sup>, (PbEPA) concentração de Pb extraído pelo método SW 846-3051A da U.S.EPA, (MSR) massa seca de raiz, (MSPA) massa seca de parte aérea, (MST) massa seca total, (PbR) concentração de Pb na raiz, (CPbR) conteúdo de Pb na raiz, (PbPA) concentração de Pb na parte aérea, (CPbPA) conteúdo de Pb na parte aérea, (CPbRA) conteúdo de Pb total na raiz e parte aérea).

<sup>o</sup> coeficientes de correlação(r) significativos ao nível de 10 % de probabilidade

\* coeficientes de correlação(r) significativos ao nível de 5 % de probabilidade

\*\* coeficientes de correlação(r) significativos ao nível de 1 % de probabilidade

\*\*\* coeficientes de correlação(r) significativos ao nível de 0,1 % de probabilidade

Mesmo com valores de coeficientes baixos, era previsível obter correlações negativas entre os teores de metais pesados no solo e a produção de matéria seca das plantas.

De forma similar ao Pb, todos extratores apresentaram correlações significativas em relação à concentração de Zn nas raízes e partes aéreas dos vegetais quando se considera o conjunto de observações (TABELA 32), ou quando se estabelece as correlações por espécie de planta (TABELAS 33, 34 e 35).

Os extratores que melhor se correlacionaram com esse metal foram o DTPA-TEA e a solução de ácido nítrico 1,0 mol.L<sup>-1</sup> (maiores valores de correlação).

TABELA 32 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES DO ELEMENTO Zn ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES E AS MASSAS SECAS, CONCENTRAÇÃO E CONTEÚDO DAS RAÍZES E PARTES AÉREAS DE TODOS VEGETAIS

	MSR	MSPA	MST	ZnR	CZnR	ZnPA	CZnPA	CZnRA
ZnDT <sup>(1)</sup>	-0,34	-0,42	-0,42	0,94***	0,63*	0,99***	0,52 <sup>o</sup>	0,60*
Zn05A <sup>(1)</sup>	-0,38	-0,47	-0,46	0,81***	0,63*	1,00***	0,50 <sup>o</sup>	0,59*
Zn1A <sup>(1)</sup>	-0,39	-0,47	-0,47	0,95***	0,63*	1,00***	0,49	0,58*
Zn4A <sup>(1)</sup>	-0,40	-0,49	-0,49	0,95***	0,62*	0,99***	0,48	0,57*
ZnEPA <sup>(1)</sup>	-0,47	-0,41	-0,43	0,86***	-0,07	0,66**	-0,05	-0,06

(ZnDT) concentração de Zn extraído por DTPA-TEA, (Zn05A) concentração de Zn extraído por solução de ácido nítrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, (Zn1A) concentração de Zn extraído por solução de ácido nítrico 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, (Zn4A) concentração de Zn extraído por solução de ácido nítrico 4,0 mol.L<sup>-1</sup>, (ZnEPA) concentração de Zn extraído pelo método SW 846-3051A da U.S.EPA, (MSR) massa seca de raiz, (MSPA) massa seca de parte aérea, (MST) massa seca total, (ZnR) concentração de Zn na raiz, (CZnR) conteúdo de Zn na raiz, (ZnPA) concentração de Zn na parte aérea, (CZnPA) conteúdo de Zn na parte aérea, (CZnRA) conteúdo de Zn total na raiz e parte aérea).

<sup>o</sup> coeficientes de correlação(r) significativos ao nível de 10 % de probabilidade

\* coeficientes de correlação(r) significativos ao nível de 5 % de probabilidade

\*\* coeficientes de correlação(r) significativos ao nível de 1 % de probabilidade

\*\*\* coeficientes de correlação(r) significativos ao nível de 0,1 % de probabilidade

TABELA 33 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES DO ELEMENTO Zn ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES E AS MASSAS SECAS, CONCENTRAÇÃO E CONTEÚDO DAS RAÍZES E PARTES AÉREAS DAS PLANTAS DE GIRASSOL

	MSR	MSPA	MST	ZnR	CZnR	ZnPA	CZnPA	CZnRA
ZnDT <sup>(1)</sup>	-0,41	-0,42	-0,42	0,97	0,99***	1,00***	0,52	0,67
Zn05A <sup>(1)</sup>	-0,46	-0,47	-0,47	1,00***	0,99*	1,00***	0,48	0,64
Zn1A <sup>(1)</sup>	-0,47	-0,48	-0,48	1,00***	0,98*	1,00***	0,47	0,63
Zn4A <sup>(1)</sup>	-0,49	-0,49	-0,49	1,00***	0,98*	1,00***	0,46	0,61
ZnEPA <sup>(1)</sup>	-0,50	-0,51	-0,51	1,00***	0,98*	1,00***	0,44	0,60

TABELA 34 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES DO ELEMENTO Zn ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES E AS MASSAS SECAS, CONCENTRAÇÃO E CONTEÚDO DAS RAÍZES E PARTES AÉREAS DAS PLANTAS DE AVEIA PRETA

	MSR	MSPA	MST	ZnR	CZnR	ZnPA	CZnPA	CZnRA
ZnDT <sup>(1)</sup>	-0,49	-0,49	-0,49	0,99***	0,31	1,00***	-0,20	-0,05
Zn05A <sup>(1)</sup>	-0,53	-0,53	-0,53	1,00***	0,27	1,00***	-0,24	-0,09
Zn1A <sup>(1)</sup>	-0,54	-0,54	-0,54	1,00***	0,26	1,00***	-0,26	-0,10
Zn4A <sup>(1)</sup>	-0,55	-0,55	-0,55	1,00***	0,25	1,00***	-0,27	-0,12
ZnEPA <sup>(1)</sup>	-0,56	-0,56	-0,56	1,00***	0,24	1,00***	-0,29	-0,13

TABELA 35 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO LINEAR SIMPLES DO ELEMENTO Zn ENTRE OS VÁRIOS EXTRATORES E AS MASSAS SECAS, CONCENTRAÇÃO E CONTEÚDO DAS RAÍZES E PARTES AÉREAS DAS PLANTAS DE GRAMA BATATAIS

	MSR	MSPA	MST	ZnR	CZnR	ZnPA	CZnPA	CZnRA
ZnDT <sup>(1)</sup>	-0,36	-0,38	-0,37	1,00***	1,00***	1,00***	0,96*	0,98*
Zn05A <sup>(1)</sup>	-0,41	-0,43	-0,42	1,00***	1,00***	1,00***	0,94°	0,98*
Zn1A <sup>(1)</sup>	-0,42	-0,44	-0,43	1,00***	1,00***	1,00***	0,94°	0,97*
Zn4A <sup>(1)</sup>	-0,43	-0,46	-0,45	1,00***	0,99***	1,00***	0,93°	0,97*
ZnEPA <sup>(1)</sup>	0,16	0,15	0,15	-0,85	-0,87	-0,84	-0,86	-0,87

(ZnDT) concentração de Zn extraído por DTPA-TEA, (Zn05A) concentração de Zn extraído por solução de ácido nítrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, (Zn1A) concentração de Zn extraído por solução de ácido nítrico 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, (Zn4A) concentração de Zn extraído por solução de ácido nítrico 4,0 mol.L<sup>-1</sup>, (ZnEPA) concentração de Zn extraído pelo método SW 846-3051A da U.S.EPA, (MSR) massa seca de raiz, (MSPA) massa seca de parte aérea, (MST) massa seca total, (ZnR) concentração de Zn na raiz, (CZnR) conteúdo de Zn na raiz, (ZnPA) concentração de Zn na parte aérea, (CZnPA) conteúdo de Zn na parte aérea, (CZnRA) conteúdo de Zn total na raiz e parte aérea).

° coeficientes de correlação(r) significativos ao nível de 10 % de probabilidade

\* coeficientes de correlação(r) significativos ao nível de 5 % de probabilidade

\*\* coeficientes de correlação(r) significativos ao nível de 1 % de probabilidade

\*\*\* coeficientes de correlação(r) significativos ao nível de 0,1 % de probabilidade

## 5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

1) Com relação à fitorremediação, os solos estudados representaram ambientes distintos da área;

Solo 1 – Solo mais distante da fábrica, com baixo teor de Pb pseudo-total, trocáveis e não trocáveis, possivelmente sem contaminação por metais pesados;

Solo 2 – Ponto localizado em posição intermediária da encosta, representando uma condição onde ocorreu incorporação de rejeito no perfil do solo, devido à deposição de colúvio das áreas mais altas. Solo poluído principalmente com Pb e com exceção do solo 1, foi o que apresentou melhor condição de crescimento das plantas e produção de matéria seca de raiz e parte aérea. Dentre as três espécies testadas, o girassol deve ser preferido na fitorremediação dessas áreas uma vez que acumulou maior quantidade de Pb na parte aérea das plantas;

Solo 3 – Localizado próximo à fábrica, com os horizontes do solo preservados e sem incorporação de rejeitos sólidos. Por outro lado, representa uma posição com intensa deposição atmosférica de material do processamento de Pb. Como resultado, tanto os teores pseudo-totais como trocáveis foram extremamente altos, o que limitou sensivelmente o crescimento das plantas testadas (girassol, aveia preta e grama batatais) por efeito de fitotoxicidade. Observou-se teores elevados de Pb nas raízes das plantas (máximo de  $4.603,83 \text{ g.kg}^{-1}$  - aveia preta). Com a baixa produção de matéria seca e acúmulo de Pb na parte aérea, não se recomenda o uso dessas espécies para fitorremediação nesse ambiente. São necessários estudos complementares, testando outras espécies de plantas, preferencialmente, resistentes aos altos níveis de Pb no solo.

Solo 4 – Amostra retirada de extenso volume de solo mais rejeito de textura fina, intimamente misturados e colocados em um vale da encosta, à montante da fábrica. Apesar de apresentar menores teores de Pb que o solo 2, as plantas não se desenvolveram e a produção de matéria seca foi muito pequena. Possivelmente, a maior limitação desse solo foi sua aparência estéril, baixa qualidade de atributos agrônômicos, como estrutura, matéria orgânica, etc. Dessa forma, também não se recomenda a fitorremediação nesse ambiente. Como alternativa, recomenda-se a remoção e o encapsulamento desse material em aterros apropriados.

2) Não se verificou efeito expressivo do ácido cítrico (quelante) na absorção de metais pesados pelas plantas nos solos contaminados:

Solo 2 – Os altos teores de formas trocáveis de Pb mascaram o efeito do quelante em aumentar a biodisponibilidade do metal;

Solos 3 e 4 – O crescimento pífio das plantas não evidenciou o efeito do quelante.

3) Os valores de pH dos solos após a condução do experimento oscilaram entre 5,66 e 7,01, o que não comprometeu a disponibilidade de metais, uma vez que a formação de hidróxidos insolúveis ocorre na faixa alcalina de pH.

4) Os coeficientes de translocação de Pb foram baixos ( $FT = C_{\text{parte aérea}}/C_{\text{raízes}}$ ) principalmente para a aveia preta e grama batatais. A baixa translocação para a parte aérea pode ser um mecanismo de resistência aos altos teores de Pb no solo. Para a aveia preta no solo 3, os teores de Pb nas raízes foram de 4.603,83  $\text{mg.kg}^{-1}$  e na parte aérea apenas 130,25  $\text{mg.kg}^{-1}$ .

5) Os métodos de extração utilizados para determinar os teores de Pb pseudo-total, trocáveis e não trocáveis no solo foram altamente correlacionados com os teores do metal nas raízes e partes aéreas das plantas. A melhor capacidade preditiva da disponibilidade de Pb da área para as plantas foi feita pelos extratores  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0,5  $\text{mol.L}^{-1}$  e  $\text{HNO}_3$  0,5  $\text{mol.L}^{-1}$  fervente.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; RAIJ, B. van; SANTOS, W. R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, 19:463-468, 1995.
- ABREU, C. A. de; ABREU, M. F. de; HARADA, L. S.; ANDRADE, J. C. de The effects of the DTPA extraction conditions on the determination of micronutrients in Brazilian soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.28, n.1/2, p. 1-11, 1997.
- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; ANDRADE, J. C. Distribuição de chumbo no perfil de solo avaliada pelas soluções de DTPA e Mehlich-3. **Bragantia**, Campinas, v.57, n.1, 1998.
- ACCIOLY, A. M. A.; SIQUEIRA, J. O. Contaminação Química e Biorremediação do Solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V, V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.1, p. 299-352, 2000.
- ADRIANO, D. C. **Trace elements in the terrestrial environment: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals**. New York: Springer, 2001. 867 p.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils**. Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1995. 368 p.
- ANJOS, A. R. M.; MATTIAZZO, M. E. Extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Pb e Zn em Latossolos tratados com biossólido e cultivado com milho. **Scientia Agrícola**, v.58, n.2, p. 337-344, 2001.
- ANJOS, J. A. S. A. **Avaliação de Eficiência de uma zona alagadiça (wetland) no controle da poluição por metais pesados: o caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA**. 328 f. Tese – Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo, 2003.
- ARAUJO, J. M. **Alterações morfofisiológicas induzidas pelo cádmio em células de *Saccharum officinarum* L. (cana-de-açúcar) e *Citrus aurantium* L. var. Murcote (laranja) cultivadas em suspensão**. Campinas, 108 f. Tese – Instituto de Biologia - Universidade Estadual de Campinas, 2000.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for lead**. Atlanta: U. S. Department of health and human services, Public Health Service, 1999. 587 p.
- BAKER, A. J. M.; BROOKS, R. R. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements – A review of their distribuion, ecology and phytochemistry. **Biorecovery**, 1:81-126, 1989.

BAKER, A. J. M.; McGRATH, S. P.; SODOLI, C. M. D.; REEVES, R. D. The possibility of *in situ* heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metalaccumulating plants. **Resources, Conservation and Recycling**, Amsterdam, v. 11, p. 41-49, 1994.

BARNI, N. A.; DIDONÉ, I. A.; MIGON, L.; GONÇALVES, J. C. **Regionalização do cultivo no Rio Grande do Sul**. In: UFRGS. Faculdade de Agronomia. **Girassol; indicações para o cultivo no Rio Grande do Sul**. 3.ed. Porto Alegre: Ed. da UFRGS, IPAGRO, p. 11-12, 1985.

BERTON, R. S. **Fertilizantes e poluição**. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 20., 1992, Piracicaba. **Anais...** Campinas: Fundação Cargill, 1992. 425 p.

BONATO, C. M.; RUBIN FILHO, C. J.; MELGES, E., SANTOS, V. D.; **Nutrição mineral de plantas**. Universidade Estadual de Maringá. 1998. 60 p.

BORKERT, C. M., PAVAN, M. A., BATAGLIA, O. C., **Disponibilidade e Avaliação de Elementos Catiônicos: Ferro e Manganês**. In FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. (Ed). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/PATAFOS, 2001, p. 151-185.

BOWEN, H. J. M., **Environmental chemistry of the elements**. London: Academic Press. 1979, 333 p.

CAMARGO, O. A., ALLEONI, L. R. F., CASAGRANDE, J. C. **Reações dos Micronutrientes e Elementos Tóxicos no Solo**. In FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. (Eds). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/PATAFOS, 2001, p. 89-124.

CAMPOS, M. L.; PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; CURI, N. Baseline concentration of heavy metals in Brazilian Latosols. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 34, p. 547-558, 2003.

CANCELA, R. C.; FREIRE, A. R.; ABREU, C. A.; GONZÁLES, A. P. Eficacia de cuatro extractantes em la evaluación de la disponibilidad de cobre para maíz y soja. **Bragantia**, Campinas, 60 (3), p. 205-212, 2001.

CASSIANO, A. M. **Fonte de contaminação por elementos-traço na bacia do rio Ribeira de Iguape (SP-PR): estratégia para a remediação de uma área de disposição de rejeitos de mineração de Pb-Ag**. 159 f. Tese - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

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, CETESB, 2001.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Decisão de diretoria nº 195-2005 para valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, CETESB, 2005.

CHANEY, R. L.; MALIK, M.; LI, Y. M.; BROWN, S. L.; BREWER, E. P.; ANGLE, J. S.; BAKER, A. J. M. Phytoremediation of soil metals. **Current Opinions in Biotechnology**, 8:279-284, 1997.

CHEN, H.; CUTRIGHT, T. EDTA and HEDTA effects on Cd, Cr and Ni uptake by *Helianthus annuus*. **Chemosphere**, v. 45, p. 21-28, 2001.

CHEN, Y. X.; LIN, Q.; LUO, Y. M.; HE, Y. E.; ZHEN, S. J.; YU, Y. L.; TIAN, G. M.; WONG, M. H. The role of citric acid on the phytoremediation of heavy metal contaminated soil. **Chemosphere**, v. 50, p. 507–811, 2003.

CORNU, S.; NEAL, C.; AMBROSI, J. P.; WHITEHEAD, P.; NEAL, M.; SIGOLO, J.; VACHIER, P. **The environmental impact of heavy metals from sewage sludge in Ferrasols** (São Paulo, Brazil). *Sci. Total Environ.*, 271:27-48, 2001.

CORSI, A. C. **Estudo da dispersão de metais pesados em água e sedimentos decorrente a partir de minerações de chumbo-zinco-prata: o exemplo das jazidas de Canoas, Perau e Barrinha (Vale do Ribeira, PR)**. Dissertação - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Campus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro/SP, 1999.

COTTA, J. A. O. **Diagnóstico ambiental do solo e sedimento do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR)**. 116 f. Dissertação - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2003.

CUNHA, F. G. **Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos estados de São Paulo e Paraná, Brasil**. 111 f. Tese - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

CUNHA, F. G.; PAOLIELLO, M. M. B.; FIGUEIREDO, B. R.; CAPITANI, E. M. **Contaminação humana e ambiental por chumbo em Adrianópolis no alto Vale do Ribeira, no estado do Paraná, Brasil**. IX CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA – BELÉM/PA, Livro de Resumo, p. 68-69, 2003.

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

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes das rochas – Uma introdução**. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian. 2000. 727 p.

DERPSCH, R.; CALEGARI, A. **Plantas para adubação verde de inverno**. Londrina: IAPAR, 1992. 80 p. (Circular IAPAR, 73)

DUARTE, B.; DELGADO, M.; CAÇADOR, I. The role of citric acid in cadmium and nickel uptake and translocation, in *Halimione portulacoides*. Technical Note. **Chemosphere**, doi:10.1016/j.chemosphere.2007.05.007.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. SNLCS. **Levantamento de reconhecimento dos solos do estado do Paraná.** Londrina: IAPAR: Rio de Janeiro, 1984.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análises de solo.** Rio de Janeiro. 2<sup>a</sup> ed. 1997. 212 p.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes.** Rio de Janeiro. 1<sup>a</sup> ed. 1999. 370 p.

EMBRAPA, **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** Serviço de Produção de Informação, Brasília: Embrapa, 2006. 306 p.

EYSINK, G. G. J. Metais pesados no Vale do Ribeira e em Iguape-Cananéia. **Ambiente** 2: 6-13, 1988.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. ; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos Brasileiros. **Bragantia**, 61(2):151-159, 2002.

FERNANDES, J. **Química Analítica Qualitativa.** Cursos técnicos e profissionalizantes do 2<sup>o</sup> grau, curso superior de química industrial e curso superior de química. São Paulo, Hemus, 1982, 319 p.

FONTES, R. L. F.; SOARES, C. R. F. S. **Toxidez de cádmio em plantas de soja crescidas em diferentes concentrações de enxofre.** In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, Manaus, Anais, 1996, v. 22, p. 545-546.

GARBISU, C.; ALKORTA, I. Phytoextraction: a cost effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 229-236, 2001.

GLASS, D. J. **Economical potential of phytoremediation.** In: RASKIN, I.; ENSLEY, B. D., eds. **Phytoremediation of toxic metals: Using plants to clean up the environment.** New York, John Wiley & Sons, 2000, p. 15-31.

GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; SILVA, A. G.; MENDONÇA, E. S.; NETTO, A. R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Science Society America Journal**, 65: 843-852, 2001.

GOMES, S. B. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; ACCIOLY, A. M. A. Distribuição de metais pesados em plantas de milho cultivadas em Argissolo tratada com lodo de esgoto. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.36. n. 6, p. 1689-1695, 2006.

GUIMARÃES, V. **Resíduos de mineração e metalurgia: efeitos poluidores em sedimentos e em espécie biomonitora – Rio Ribeira de Iguape-SP.** 160 f. Tese - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2007.

GUPTA, U. C., **Micronutrientes e elementos tóxicos em planta e animais.** In FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. (Ed). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura.** Jaboticabal: CNPq/FAPESP/PATAFOS, 2001, p.13-41.

HAYES, K. F.; TRAINA, S. J. Metal speciation and its significance in ecosystem health. In: Huang, P.M. (ed.) Soil chemistry and ecosystem health. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, p. 45–84, 1998. (SSSA Special Publication N° 52).

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa.** Tradução de: Carlos Alberto da Silva Riehl e Alcides Wagner Serpa Guarino. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2001, 862 p.

HARTER, R. D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. **Soil Science Society America Journal**, 47: 47-51, 1983.

HENDERSHOTT, W. H.; DUQUETE, M. A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations. **Soil Science Society America Journal**, v. 50 p. 605-608, 1986.

HOROWITZ, N.; MEURER, E. J. Oxidação do enxofre elementar em solos tropicais. **Ciência Rural**, v. 36, n. 3. p. 822-828, 2006.

HUNTER, A. H. **Laboratory analysis of vegetal tissues samples.** Raleigh: North Carolina University, 1975. 5 p.

IBD - **Diretrizes para o Padrão de Qualidade Orgânico IBD - INSTITUTO DE BIODINÂMICA** – Disponível em:  
<<http://www.ibd.com.br/Downloads/DirLeg/Diretrizes/DiretrizesIBD142007.pdf>>.  
Acesso em: 19 abr 2008.

IPARDES - INSTITUTO PARANAENSE DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL Disponível em:  
<[http://www.pr.gov.br/ipardes/publicacoes/anuario/anuario\\_2005/index.html](http://www.pr.gov.br/ipardes/publicacoes/anuario/anuario_2005/index.html)>.  
Acesso em: 05 fev. 2008.

JI, G. L.; LI, H. Y. **Electrostatic adsorption of cátions.** In YU, T. R. **Chemistry of variable charge soils.** New York: Oxford University Press, 1997, p. 65-79.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants.** CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, 2001. 413 p.

KHAN, A. G.; KUEK, C.; CHAUDHRY, T. M.; KHOO, C. S.; HAYES, N. J. Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation. **Chemosphere**, v. 41, p. 197–207, 2000.

KHAN, A. G. Role of soil microbes in the rhizospheres of plants growing on trace metal contaminated soils in phytoremediation. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, 18 p. 355–364, 2005.

KOMÁREK, M.; TLUSTOS, P.; SZÁKOVÁ, J.; CHRASTNÝ, V. The use of poplar during a two-year induced phytoextraction of metals from contaminated agricultural soils. **Environmental Pollution**, p. 1-12, 2007.

KRÄMER, U. Phytoremediation: Novel approaches to cleaning up polluted soils. **Current Opinions in Biotechnology**, 16:1-9, 2005.

LANYON, L. E.; HEALD, W. R. Magnesium, calcium, strontium and barium. In: PAGE, A. L. (Ed.), **Methods of soil analysis**. Part 2. Chemical and microbiological properties, **American Society of Agronomy**. Madison, p. 247-262, 1982.

LA ROSA, R. T. **Arsênio e metais associados na região aurífera do Piririca, Vale do Ribeira, São Paulo, Brasil**. 56 f. Dissertação - Instituto de Geociências. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

LEE, J. D. **Química inorgânica: não tão concisa**. Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1999, 527 p.

LIM, C. H.; JACKSON, M. L. Dissolution for total elemental analysis. In: PAGE, A. L. (Ed.) **Methods of soil analysis**. Part 2, Chemical and microbiological properties, **American Society of Agronomy**, Madison, p. 1-12, 1986.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. Wiley-Interscience, New York, 1979. 449 p.

LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of DTPA soil for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 42. p. 421-428, 1978.

MAACK, R. **Geografia física do estado do Paraná**. José Olympio Editora/Secretaria da Cultura e Esporte do Paraná, Curitiba, 1981, 450 p.

MAHAN, B. H., MYERS, R. J. **Química Um curso universitário**. 4ª ed. Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1995. 582 p.

MARCHIOL, L., ASSOLARI, S., SACCO, P., ZERBI, G. Phytoextraction of heavy metals by canola (*Brassica napus*) and radish (*Raphanus sativus*) grown on multicontaminated soil. **Environmental Pollution**, v. 132, p. 21-27, 2004.

MARQUES, T. C. L. L. S. M.; MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. Crescimento e teor de metais de mudas de espécies arbóreas cultivadas em solo contaminado com metais pesados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 1, p. 121-132, 2000.

MARSCHNER, H **Mineral nutrition of higher plants**. 2a ed. London-Academic Press, 1995, 889 p.

MARTINS, R.; MELO, V. F.; SERRAT, B. M. Métodos de determinação da disponibilidade de potássio para a cultura do trigo em solos dos Campos Gerais, Estado do Paraná. **Revista Ceres**, 51(298):787-801, 2004.

MATOS, A. T. **Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão dos metais zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa – MG.** 110 f. Tese - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa/MG 1995.

MATOS, A. T.; COSTA, L. M.; FONTES, M. P. F.; NEVES, J. C. L. **Adsorção dos metais zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa - MG.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DO SOLO. 25, Viçosa. MG, 23-29/07/1995. **Resumos expandidos.** Viçosa: SBCS, 1995, p. 2384-86.

MATTIAZZO, M. E.; BERTON, R. S.; CRUZ, M. C. P. **Disponibilidade e avaliação de metais pesados potencialmente tóxicos.** In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura.** CNPq/FAPESP/POTAFOS. Jaboticabal, 2001, p. 213-234.

MATTINA, M. J. I.; LANNUCCI-BERGER, W.; MUSANTE, C.; WHITE, J. C. Concurrent plant uptake of heavy metals and persistent organic pollutants from soil. **Environmental Pollution**, v. 124, p. 375-378, 2003.

McBRIDE, M. **Environmental chemistry of soils.** Oxford University Press, Inc. 1994, 406 p.

McDOWELL, L. R.; CONRAD, J. H.; HEMBRY, F. G. **Minerals for grazing ruminants in tropical regions.** 2. ed. Gainesville: University of Florida, 1993, 77 p.

MEERS, W. E. HOPGOOD, M.; LESAGE, E.; VERVAEKE, P.; TACK, F. M. G.; VERLOO, M. G. Enhanced phytoextraction: In Search of EDTA Alternatives. **International Journal of Phytoremediation**, 6:95-109, 2004.

MELO, V. F. **Relação entre a reserva mineral de solos e a produção e nutrientes em povoamentos de *Eucalyptus saligna* Smith, no Rio Grande do Sul.** 145 f. Dissertação - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa/MG 1994.

MELO, V. F.; CORRÊA, G. F.; RIBEIRO, A. N.; MASCHIO, P. A. Cinética de liberação de potássio e magnésio pelos minerais da fração argila de solos do Triângulo Mineiro. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, 29:533-545, 2005.

MELO, E. E. C.; NASCIMENTO, C. W. A.; SANTOS, A. C. Q. Solubilidade, fracionamento e fitoextração de metais pesados após aplicação de agentes quelantes. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, 30:1051-1060, 2006.

MELO, E. E. C.; NASCIMENTO, C. W. A.; ACCIOLY, A. M. A.; SANTOS, A. C. Q. Phytoextraction and fractionation of heavy metals in soil after multiple applications of natural chelants. **Scientia Agricola** (Piracicaba, Brasil), v. 65, n. 1, p. 61-68, 2008.

MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. **Principles of plant nutrition.** 4.ed. Bern: International Potash Institute, 1987. 687 p.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo.** Porto Alegre: Genesis, 2000, 173 p.

MILAGRES, J. J. M.; ALVAREZ V, V. H.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. Determinação de Fe, Zn, Cu e Mn extraídos do solo por diferentes extratores e dosados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido e espectrofotometria de absorção atômica. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, 31:237-245, 2007.

MILLER, W. P.; MARTENS, D. C.; ZELAZNY, L. W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. **Soil Science Society America Journal**, 50:598-601, 1986.

MONTEIRO, M. A. Meio século de mineração industrial na Amazônia e suas implicações para o desenvolvimento regional. **Estudos Avançados**, São Paulo, v.19, n.53, p. 187-207, 2005.

MORAES, R. P. **Transporte de chumbo e metais associados no Rio Ribeira de Iguape, São Paulo, Brasil**. 94 f. Dissertação - Instituto de Geociências. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

MOTA, F. S. da. Zoneamento agroclimático para girassol no Rio Grande do Sul. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 25, n. 1, p. 39-42, 1990.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: An evaluation. **Engineering Geology**, 60:193-207, 2001.

NASCIMENTO, C. W. A.; AMARASIRIWARDENA, D.; XING, B. Comparison of natural organic acids and synthetic chelates at enhancing phytoextraction of metals from a multi-metal contaminated soil. **Environmental Pollution**, 140:114-123, 2006.

NASCIMENTO, C. W. A.; XING, B. Phytoextraction: A review on enhanced metal availability and accumulation. **Scientia Agricola** v. 63, n. 3, p. 299-311, 2006.

NORO, G.; SCHEFFER-BASSO, S. M.; FONTENELI, R. S.; ANDREATTA, E. Gramíneas anuais de inverno para produção de forragem: avaliação preliminar de cultivares. **Agrociência**, v. VII, n.1, p. 35-40, 2003.

OLIVEIRA, M. A. F.; MANIESI, V.; TEIXEIRA, W.; DAITX, E. C. Caracterização Isotópica de Metabasitos e Anfibólitos dos Grupos Açungui e Setuva na Porção Sul da Faixa Ribeira. **Geologia da USP Série Científica**, 2: 161-170, 2002.

PANDA, S. K.; CHOUDHURY, S. **Cromium stress in plants**. Brazilian Journal of Plant Physiology. 17(1) p.95-102, 2005.

PEIXOTO, A. R. **Plantas oleaginosas herbáceas**. São Paulo: Nobel, 1972. 171 p.

PIERANGELI, M. A. P. **Pb em Latossolos brasileiros: adsorção e dessorção sob efeito de pH e força iônica**. 108 f. Dissertação - Universidade Federal de Lavras, Lavras/MG, 1999.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; OLIVEIRA, L. R.; CURI, N. SILVA, M. L. N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, 36:1077–1084, 2001.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; COSTA, E. T. S.; LIMA, J. M.; MARQUES, J. J. G. S. M.; FIGUEIREDO, L. F. P. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, 31: 819-826, 2007.

PIRES, A. M. M. **Ácidos orgânicos da rizosfera: aspectos qualitativos e quantitativos e fitodisponibilidade de metais pesados originários de biossólidos**. 94 f. Tese - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2003.

PIRES, A. M. M.; MATTIAZZO, M. A.; BERTON, R. S. Ácidos orgânicos como extratores de metais pesados fitodisponíveis em solos tratados com lodo de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 39, n. 7, p. 671-676, 2004.

PORTO, M. L. **Vegetação metalófila e o desenvolvimento do setor mineral**. In: SIMPÓSIO DO TRÓPICO ÚMIDO, Belém, 1986. **Anais**. Belém: EMBRAPA, CPATU, p.171-183, 1986.

QUARTACCI, M. F.; BAKER, A. J. M.; NAVARI-IZZO, F. Nitrilotriacetate and citric acid assisted phytoextraction of cadmium by Indian mustard (*Brassica juncea* (L.) Czernj, Brassicaceae). **Chemosphere**, 59:1249-1255, 2005.

RASKIN, I.; SMITH, R. D.; SALT, D. E. Phytoremediation of metals using plants to remove pollutants from the environment. **Current Opinions in Biotechnology**, 8:221-226, 1997.

ROMEIRO, S. **Potencial fitoextrator de *Ricinus communis* L., *Helianthus annuus* L. e *Canavalia ensiformes* L. para o chumbo, em solução nutritiva**, 84 f. Dissertação, Instituto Agrônômico de Campinas, Campinas, 2005.

ROSS, S. M. **Toxic metals in soil-plant systems**. Chichester, England, John Willey & Sons, 1994. 469 p.

RUSSEL, J. B. **Química geral**. Tradução Márcia Guekezian *et al.*, Vols 1 e 2. 2ª ed. São Paulo, Pearson Education do Brasil, 1994. 1268 p.

SAKUMA, A. M. **Avaliação da exposição humana ao arsênio no Alto Vale do Ribeira, Brasil**. 196 p. Tese - Faculdade de Ciências Médicas, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

SALT, D. E.; SMITH, R. D.; RASKIN, I. **Phytoremediation**. Annual Review of Plant Physiology, Palo Alto, v. 49, p. 643-668, 1998.

SANTOS, F. S.; HERNÁNDEZ-ALLICA, J.; BECERRIL, J. M.; AMARAL-SOBRINHO, N.; MAZUR, N.; GARBISU, C. Chelate-induced phytoextraction of metal polluted soil with *Brachiaria decumbens*. **Chemosphere**, 62:1454-1463, 2006.

SCHMIDT, U. Enhancing phytoextraction: The effect of chemical soil manipulation on mobility, plant accumulation, and leaching of heavy metals. **Journal Environmental Quality**, v. 32, p. 1939-1954, 2003.

SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE. **Macrozoneamento do Vale do Ribeira: proposta preliminar para discussão pública**. ed. Secretaria do Meio Ambiente, São Paulo (BR), 1997, 55 p.

SELLAMI, R.; GHARBI, F.; REJEB, S.; REJEB, M. N.; SCHWARTZ, C.; MOREL, J. L. **Short-term phytoextraction of soil Cd with *Thlapsi caerulea* and rape**. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE BIOGEOCHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS, 7., 2003, Uppsala-Sweden: SLU Service, 2003. p.204-205.

SENGUPTA, M. **Environmental impacts of mining: monitoring, restoration, and control**. Boca Raton: Lewis, 1993, 494 p.

SHANKER, A. K.; CERVANTES, C.; LOZA-TAVERA, H.; AVUDAINAYAGAM, S. Chromium toxicity in plants. **Environment Internacional**, 31, p. 739-753, 2005.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG F. A. **Química Inorgânica**. 4. Ed. Porto Alegre. Bookman, 2008. 848 p.

SILVA, F. C. **Uso agrônômico de lodo de esgoto: efeitos em fertilidade do solo e qualidade da cana-de-açúcar**. 154 f. Tese - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1995.

SILVA, M. L. S.; VITTI, G. C.; TREVISAM, A. R. Concentração de metais pesados em grãos de plantas cultivadas em solo com diferentes níveis de contaminação. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 42, n. 4, p. 527-535, 2007.

SILVA, R. H. P. **Geoquímica e impacto ambiental do arsênio no Vale do Ribeira (SP-PR)**. 100 f. Dissertação – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

SIMÃO, J. B. P.; SIQUEIRA, J. O. Solos contaminados por metais pesados: características, implicações e remediação. **Informe Agropecuário**, v. 22, n. 210, p. 18–26, 2001.

SOUZA, M. L. P.; ANDRIOLI, C. V.; AMARAL, M. B., DOMASZAK, S. C. Levantamento preliminar dos teores de metais pesados em alguns solos do Paraná. **Sanare – Revista Técnica da Sanepar**, Curitiba, v. 5, p. 68-75, 1996.

SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**. London. Academic Press, 2003, 352 p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989, 277 p.

TANDY, S.; SCHULIN, R.; NOWACK, B. The influence of EDDS on the uptake of heavy metals in hidroponically grown sunflowers. **Chemosphere**, 62:1454-1463, 2006.

TESSLER, M. G. **Taxa de sedimentação holocênica na plataforma continental sul do Estado de São Paulo**. 155 p. Tese de Livre-Docência – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, 2001.

TURGUT, C.; PEPE, M. K.; CUTRIGHT, T. J. The effect of EDTA and citric acid on phytoremediation of Cd, Cr and Ni from soil using *Helianthus annuus*. **Environmental Pollution** 131:147-154, 2004.

UFPR - UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ **Manual de diagnóstico de fertilidade e manejo dos solos agrícolas**. 2 ed. rev. e ampl. Curitiba: Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, 2003.

URAGUCHI, S.; WATANABE, I.; YOSHITOMI, A. Characteristics of cadmium accumulation and tolerance in novel Cd-accumulating crops, *Avena strigosa* and *Crotalaria juncea*. **Journal of Experimental Botany**, v. 57 n. 12, p. 2955-65, 2006.

U. S. ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY, **Introduction to Phytoremediation**. Cincinnati, Ohio. 2000. 74 p.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, **Method 3051A – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. Washington, DC, Revision 1, 2007. 30 p. Disponível em:  
<<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em: 07 mar. 2007.

VAITSMAN, D. S.; BITTENCOURT, O. A.; PINTO, A. A. **Análise química qualitativa**. Rio de Janeiro. Editora Campus Ltda, 1981, 302 p.

VALSECCHI, G.; GIGLIOTTI, C.; FARINI, A. Microbial biomass, activity, and organic matter accumulation in soils contaminated with heavy metals. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 20, n. 4, p. 253-259, Sept. 1995.

VANGRONSVELD, J.; CUNNINGHAM, S. D. **Metal-contaminated soils: *in situ* inactivation and phytoremediation**. Berlin: Springer, 1998, 265 p.

YU, T. R. **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, USA, 1997, 520 p.

ZEITOUNI, C. F. **Eficiência de espécies vegetais como fitoextratoras de cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco de um latossolo vermelho amarelo distrófico**. 91 f. Dissertação, Instituto Agronômico de Campinas, Campinas, 2003.

WILDE, E. W.; BRIGMON, R. L.; DUNN, D. L.; HEITKAMP, M. A.; DAGNAN, D. C. Phytoextraction of lead from firing range soil by Vetiver grass. **Chemosphere**, 61:1451-1457, 2005.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. IPCS. **Environmental health criteria 165 – inorganic lead**. Geneva, 1995. 300 p. Publish under the joint sponsorship of the United Nations Environment Program the International Labour Organization, and the World Health Organization.