



# Potencial de fitorremediação por plantas de solo contaminado por metais tóxicos

Lays Belloni de Melo Alves

*Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de Bragança para obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia Ambiental*

Orientada por

**Professor Doutor Ramiro José Espinheira Martins**

Coorientada por

**Professora Doutora Renata Felipe Silvino**

**Bragança  
2018**

Lays Belloni de Melo Alves

**POTENCIAL DE FITORREMEDIAÇÃO POR PLANTAS DE SOLO CONTAMINADO  
POR METAIS TÓXICOS**

Dissertação de Mestrado apresentado  
ao programa de Dupla Diplomação do  
Instituto Politécnico de Bragança,  
como requisito parcial para obtenção  
do título de Mestre em Tecnologia  
Ambiental.

Professor Orientador IPB: Prof. Doutor  
Ramiro José Espinheira Martins

Professor Coorientador FUMEC: Prof<sup>a</sup>.  
Doutora Renata Felipe Silvino

Bragança, Portugal

Julho/2018

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Doutor Ramiro Martins, orientador desta dissertação, pela sua disponibilidade, apoio prestado e por todas as críticas construtivas que ajudaram a melhorar este trabalho.

Agradeço à Professora Doutora Renata Silvino, coorientadora deste trabalho, pela partilha de informação e conhecimento, e pela disponibilidade e apoio que mesmo distante se fez sempre presente.

Ao Instituto Politécnico de Bragança e a Universidade Fumec, pela oportunidade e infra-estrutura disponibilizada.

As queridas Engenheiras Maria João e Paula Matos, pela assistência, auxílio e carinho de sempre nos Laboratórios de Processos Químicos e Química Analítica.

Ao Jonathan Simonace e Matheus Maranhão pela amizade e auxílio no LPQ.

A Professora Margarida Arrobas por sua gentileza, atenção, esclarecimentos e informações compartilhadas.

Agradeço a minha família de Bragança, Amanda Leroy e Luiz Eduardo, pela amizade e companheirismo. Vocês tornaram tudo mais leve e agradável.

Agradeço aos meus pais e irmão, por todo o apoio prestado, por todo o incentivo constante no decorrer desta trajetória e por se fazerem presentes em todos os momentos.

Ao meu amor Adriano Lara, por todo companheirismo, compreensão, apoio, paciência, e que também se fez presente durante todo o meu mestrado em Portugal.

A todos que, direta ou indiretamente, me ajudaram na realização e desenvolvimento deste projeto.

## RESUMO

A contaminação de solos representa um grande problema ambiental com implicações para a saúde humana e ambiental. Sendo o solo, um recurso natural com diferentes funções, a necessidade de preservá-lo torna-se uma necessidade. A descarga de metais tóxicos contribui para a contaminação do mesmo, ocorrendo a partir de fontes naturais, mas principalmente, por fontes antropogênicas. Por esse motivo o interesse por técnicas remediadoras vem ganhando proporções a nível mundial. Entre várias técnicas estudadas a fitorremediação se destaca devido à sua eficiência na descontaminação dos solos, além de ser mais acessível economicamente do que outras técnicas. A fitorremediação pode ser definida como o uso de vegetação *in situ* para o tratamento de solos contaminados. O objetivo geral deste trabalho é avaliar o potencial de fitorremediação por duas espécies vegetais *Juncus inflexus* e *Typha latifolia* para a recuperação de solo contaminado pelos metais cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), crômio (Cr), níquel (Ni) e zinco (Zn). O ensaio experimental foi realizado em recipientes de 0,200 L contendo em média 200 gramas de substrato. Foram utilizados sais de cada um dos metais, distribuídos em diferentes concentrações (grau I, grau II e grau III), de forma a fornecer múltiplos dos valores de referências da Lei de Ontário. Todos os ensaios foram realizados em duplicado. Foram determinadas as percentagens de remoção de metal do solo pela planta. Os resultados obtidos para a contaminação grau I foram: a *Juncus inflexus* removeu 45% de Cd, 6% de Pb, 10% Cu, 8% de Cr, 13% de Ni e 32% de Zn, enquanto a *Typha latifolia* removeu 14% de Cd, 18% de Pb, 13% Cu, 32% de Cr, 17% de Ni e 25% de Zn. Para a contaminação grau II, a *Juncus inflexus* removeu 27%, 3%, 2%, 5%, 10% e 18%, de Cd, Pb, Cu, Cr, Ni e Zn, respectivamente, enquanto a *Typha latifolia* removeu 14%, 4%, 5%, 23%, 10% e 17%, respectivamente. Para o nível de contaminação mais severo, grau III, a *Juncus inflexus* removeu 24% de Cd, 3% de Pb, 1% Cu, 7% de Cr, 13% de Ni e 25% de Zn, enquanto a *Typha latifolia* removeu 23% de Cd, 5% de Pb, 2% Cu, 16% de Cr, 11% de Ni e 27% de Zn. Assim, conclui-se que, ambas as espécies apresentaram potenciais de fitorremediação do solo contaminado por metais tóxicos. A *Juncus inflexus* removeu melhor os metais Cd e Zn enquanto a *Typha latifolia* apresentou

uma melhor capacidade de remoção dos metais Pb, Cu, Cr e Ni. Além das amostras contaminadas com um único íon metálico, algumas amostras foram submetidas a uma contaminação multi metal, sendo que a primeira combinação corresponde aos metais Cd, Pb e Zn e a segunda aos metais Cd, Pb, Zn, Cu, Cr, Ni e Zn; nestes casos o nível de contaminação correspondeu ao grau I. Em ambas as amostras, a percentagem de descontaminação do solo decresceu, evidenciando que a contaminação múltipla de metais compromete a eficiência da fitorremediação.

**Palavras-chave:** Metal tóxico, contaminação do solo, fitorremediação, *Juncus inflexus*, *Typha latifolia*, acumulação de metal.

## ABSTRACT

Contamination of soils represents a major environmental problem with implications for human and environmental health. Being the soil, a natural resource with different functions, the need to preserve it becomes a necessity. The discharge of toxic metals contributes to the contamination of the same, occurring from natural sources, but mainly, by anthropogenic sources. For this reason the interest in remedial techniques has been increasing in the world. Among several techniques studied phytoremediation stands out due to its efficiency in soil decontamination, besides being more economically accessible than other techniques. Phytoremediation can be defined as the use of vegetation in situ for the treatment of contaminated soils. The objective of this work is to evaluate the potential of phytoremediation by two plant species *Juncus inflexus* and *Typha latifolia* for the recovery of soil contaminated by cadmium (Cd), lead (Pb), copper (Cu), chromium (Cr), nickel (Ni) and zinc (Zn). The experimental assay was performed in 0.200 L containers containing on average 200 grams of substrate. Salts of each of the metals, distributed in different concentrations (grade I, grade II and grade III) were used in order to provide multiples of the reference values of the Ontario Law. All samples were run in duplicate. The percentages of soil metal removal by the plant were determined. The results obtained for the degree I contamination were: *Juncus inflexus* removed 45% of Cd, 6% of Pb, 10% Cu, 8% of Cr, 13% of Ni and 32% of Zn, while *Typha latifolia* removed 14% Cd, 18% Pb, 13% Cu, 32% Cr, 17% Ni and 25% Zn. For the grade II contamination, *Juncus inflexus* removed 27%, 3%, 2%, 5%, 10% and 18% of Cd, Pb, Cu, Cr, Ni and Zn, respectively, while *Typha latifolia* removed 14% , 4%, 5%, 23%, 10% and 17%, respectively. For the highest level of contamination, grade III, *Juncus inflexus* removed 24% of Cd, 3% of Pb, 1% Cu, 7% of Cr, 13% of Ni and 25% of Zn, while *Typha latifolia* removed 23 % Cd, 5% Pb, 2% Cu, 16% Cr, 11% Ni and 27% Zn. Thus, it was concluded that both species presented potential phytoremediation of the soil contaminated by toxic metals. *Juncus inflexus* better removed the Cd and Zn metals while *Typha latifolia* showed better removal capacity of Pb, Cu, Cr and Ni metals. In addition to the samples contaminated with a single metal ion, some samples were subjected to a multi-metal contamination, the first combination being the Cd, Pb and Zn metals and the second to the Cd, Pb, Zn, Cu, Cr, Ni and Zn; in

these cases the level of contamination corresponded to grade I. In both samples, the percentage of soil decontamination decreased, evidencing that the multiple contamination of metals compromised the phytoremediation efficiency.

**Keywords:** Toxic metal, soil contamination, phytoremediation, *Juncus inflexus*, *Typha latifolia*, accumulation of metal.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	(A) e (B) Colheita da <i>Typha latifolia</i> e <i>Juncus inflexus</i> ; (C) Plantação das espécies em vasos individuais; (D) Identificação das amostras...21
Figura 2	Bloco digestor com capacidade de 12 tubos. Usado na digestão de plantas e do substrato .....26
Figura 3	Espectrofótopmetro de absorção atômica por chama.....26
Figura 4	Acumulação de metal para um período de 90 dias, pelo <i>Juncus inflexus</i> e <i>Typha latifolia</i> , para contaminação do solo de grau I.....30
Figura 5	Acumulação de metal para um período de 90 dias, pelo <i>Juncus inflexus</i> e <i>Typha latifolia</i> , para contaminação de grau II .....31
Figura 6	Acumulação de metal para um período de 90 dias, pelo <i>Juncus inflexus</i> e <i>Typha latifolia</i> , para contaminação de grau III .....32
Figura 7	Percentagem de acumulação do ião metálico para contaminação do solo grau I .....32
Figura 8	Percentagem de acumulação do ião metálico para contaminação do solo grau II .....33
Figura 9	Percentagem de acumulação do ião metálico para contaminação do solo grau III. ....33
Figura 10	Percentagem de acumulação pelas plantas dos metais tóxicos Cd, Pb e Zn, para contaminação multi metal.....36
Figura 11	Percentagem de acumulação pelas plantas de todos os metais, para contaminação multi metal.....37

Figura 12	Curva de calibração para o cádmio por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).....	49
Figura 13	Curva de calibração para o chumbo por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).....	49
Figura 14	Curva de calibração para o zinco por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).....	50
Figura 15	Curva de calibração para o cobre por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).....	50
Figura 16	Curva de calibração para o crómio por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).....	51
Figura 17	Curva de calibração para o níquel por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).....	52

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Valores de referência para solo em condições normais de profundidade e de água subterrânea potável .....18
Tabela 2	Concentração dos metais aplicados na contaminação do solo.....21
Tabela 3	Concentração dos metais aplicados na contaminação de cada vaso contendo 200 g de solo .....22
Tabela 4	Valores de pH do solo no final dos ensaios, para as duas espécies de plantas utilizadas.....27
Tabela 5	Resultados das concentrações dos metais obtidos nos vegetais <i>Juncus inflexus</i> e <i>Typha latifolia</i> para a contaminação grau I, II e III ..29
Tabela 6	Valores médios de metais presentes nos ensaios “Branco” das espécies <i>Juncus inflexus</i> e <i>Typha latifolia</i> . .....35
Tabela 7	Amostras e volume (mL) da solução de metal adicionada ao solo de cada amostra de acordo com os graus de contaminação definidos (Graus I, II e III) .....48
Tabela 8	Dados das concentrações e absorbâncias para a detmrinação da curva de calibração do cádmio .....50
Tabela 9	Dados das concentrações e absorbâncias para a detmrinação da curva de calibração do chumbo.....51
Tabela 10	Dados das concentrações e absorbâncias para a detmrinação da curva de calibração do zinco .....52
Tabela 11	Dados das concentrações e absorbâncias para a detmrinação da curva de calibração do cobre .....53
Tabela 12	Dados das concentrações e absorbâncias para a detmrinação da curva de calibração do crómio.....54

Tabela 13	Dados das concentrações e absorbâncias para a detrminação da curva de calibração do níquel.....	55
-----------	---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>APA</b>	Agência Portuguesa do Ambiente
<b>ASTDR</b>	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
<b>CCME</b>	Canadian Council Of Ministers Of The Environment
<b>CETESB</b>	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
<b>DL</b>	Decreto-Lei
<b>USEPA</b>	United States Environmental Protection Agency
<b>EPAMIG</b>	Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais
<b>ESDAC</b>	European Soil Date Centre
<b>FAAS</b>	Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometry
<b>Fumec</b>	Fundação Mineira de Educação e Cultura
<b>LPQ</b>	Laboratório de Processos Químicos
<b>LQA</b>	Laboratório de Química Analítica
<b>OME</b>	Ontario Ministry Of Environment And Energy
<b>OMS</b>	Organização Municipal de Saúde
<b>PESGRI</b>	Plano Estratégico de Gestão dos Resíduos Industriais
<b>PNAAS</b>	Plano Nacional de Ação Ambiente e Saúde
<b>USDA</b>	United States Department of Agriculture
<b>VR</b>	Valor de referência

## ÍNDICE GERAL

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>III</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>IV</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VI</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>VIII</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>X</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b> .....	<b>XII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 Justificativa .....	3
1.2 Objetivo.....	3
1.3 Estrutura do Trabalho .....	3
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
2.1 Fitorremediação do Solo: conceitos, tipos, prós e contras.....	5
2.2 Seleção das espécies vegetais envolvidas .....	7
2.2.1 A planta <i>Juncus inflexus</i> .....	7
2.2.2 A Planta <i>Typha latifolia</i> .....	8
2.3 Contaminação dos Solos por metais tóxicos .....	9
2.3.1 Cádmio (Cd) .....	11
2.3.2 Chumbo (Pb) .....	12
2.3.3 Cobre (Cu) .....	12
2.3.4 Crómio (Cr) .....	13
2.3.5 Níquel (Ni).....	15
2.3.6 Zinco (Zn) .....	16
2.4 Enquadramento Legal.....	18
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>20</b>
3.1 Procedimentos .....	20
3.2 Amostragem e análises químicas .....	24
3.2.1 Determinação da concentração de metal na planta.....	24
3.2.2 Determinação da concentração de metal no substrato.....	25

<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>27</b>
4.1 pH .....	27
4.2 Metais tóxicos .....	29
4.2.1 Concentração de metais tóxicos presentes nas amostras de plantas designadas para o “Branco” .....	35
4.3 Contaminação multi metal.....	36
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>40</b>
<b>6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>42</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>43</b>
<b>APÊNDICE “A” .....</b>	<b>48</b>
<b>APÊNDICE “B” .....</b>	<b>50</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial, o aumento na esperança de vida e a tendência à padronização do consumo têm aumentado consideravelmente a utilização dos recursos naturais. E assim, conseqüentemente, há um aumento da degradação ambiental, comprometendo a qualidade de vida da população, e a sobrevivência das futuras gerações.

A atividade antrópica é a principal responsável pela degradação do ambiente, que de certa forma acelera os processos de modificação na natureza (Peres, 2010). A degradação e seus efeitos não só causa preocupações ambientais, mas também leva a sérias implicações para a saúde humana (Shakya & Tamrakar, 2011).

Atividades produtivas, em grande parte, utilizam matérias-primas que são obtidas às custas da degradação ambiental. Muitos resíduos do processo produtivo são descartados no meio ambiente, sem levar em conta os riscos de seu impacto nos ecossistemas.

Nesse aspecto, evidenciam os casos de contaminação do solo por metais tóxicos, elementos químicos que, mesmo em pequenas concentrações, podem constituir um grande perigo à saúde humana e ao ambiente, apresentando também características de acumulação e retenção no corpo humano.

A poluição por metais pesado é causada principalmente por atividades antropogénicas, sendo elas: atividades do setor industrial, queima e utilização de combustíveis fósseis, incineração de resíduos sólidos, pesticidas, lubrificantes, pigmentos, componentes de automóveis e carvão, que queima as principais fontes dessa poluição (Christoforidis & Stamatidis, 2009).

De acordo com Lee *et al.*(2006), a alta exposição a metais tóxicos pode interromper o funcionamento dos órgãos internos devido aos seus efeitos nos sistemas nervoso central e circulatório. Além disso, a toxicidade dos metais tóxicos pode levar a déficit de atenção, redução de inteligência e anormalidades comportamentais (Christoforidis e Stamatidis, 2009).

Os problemas gerados por resíduos presentes no meio ambiente são muitos e, portanto, requerem ações de remediação ou descontaminação de modo que os seus efeitos ambientais negativos sejam minimizados ou eliminados. Uma das formas de degradar os resíduos presentes no meio ambiente é utilizar o seu próprio potencial de reação contra esses químicos.

Neste contexto, tem-se a fitorremediação, que constitui um método, que faz uso das plantas para remover (fitoextração), estabilizar (fitoestabilização), desintoxicar ou tornar os contaminantes menos disponíveis no sistema biótico e aos recursos hídricos (Accioly e Siqueira, 2000).

Este método é considerado mais económico e com menos riscos ambientais. Isto se deve ao fato do tratamento ser *in situ*, que é de maior preferência, uma vez que o risco de contaminação secundária, juntamente com os altos custos, são maiores durante o transporte da matéria contaminada (Oliveira *et al.*, 2006).

Desta forma, o presente trabalho objetiva avaliar o potencial de fitorremediação de metais tóxicos no solo por duas espécies vegetais *Juncus inflexus* e *Typha latifolia*. Os metais Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Cobre (Cu), Crómio (Cr), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) serão avaliados de acordo com os valores de referência para o controle de áreas contaminadas fornecidos pelo governo de Ontário, Canadá.

## **1.1 Justificativa**

A realização de estudos relacionados com ambientes degradados e poluídos por metais tóxicos visa colaborar com a qualidade de vida dos seres, uma vez que a deposição do mesmo na superfície do solo pode acarretar graves consequências.

A importância do solo para diversas atividades humanas torna-o mais vulnerável aos danos provocados por tal. Em Portugal, têm sido identificadas situações preocupantes de degradação e contaminação do solo relacionado com práticas agrícolas incorretas, atividades industriais e urbanas.

Assim a escolha deste tema vem da necessidade e interesse de conservação do solo, um recurso natural, que cada vez mais, vem precisando de uma maior manutenção e atenção, devido à acelerada degradação física, biológica e especificamente nesse trabalho, química, proveniente principalmente das atividades antrópicas.

O aprofundamento de conhecimentos sobre o funcionamento do solo e maneiras de conservá-lo é fundamental, podendo servir de apoio a decisões sobre as múltiplas funções deste recurso limitado, que também está diretamente ligado a um outro recurso fundamental, a água. A descontaminação do solo impede a percolação dos metais tóxicos, evitando a contaminação do lençol freático por tais elementos.

## **1.2 Objetivo**

Esta pesquisa tem por objetivo principal avaliar o potencial de utilização da técnica de fitorremediação para a descontaminação do solo contaminado por metais tóxicos a níveis compatíveis com a legislação internacional Ontário através da seleção de plantas locais, colhidas no Instituto Politécnico de Bragança.

## **1.3 Estrutura do Trabalho**

O presente trabalho tem como foco principal a descontaminação de solos por metais tóxicos. O levantamento de dados e informações se dá por meio de levantamento e análise de referências, tais como livros, dissertações, teses, e artigos de profissionais da área.

O trabalho é composto por 6 capítulos, sendo o capítulo 1 a introdução relativa às noções gerais sobre a abordagem da dissertação. O capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica sobre o tema que aborda assuntos como: o comportamento dos metais e suas características gerais; as espécies de plantas selecionadas para a realização do mesmo; esclarecimentos sobre o enquadramento legal adotado em Portugal e a descrição da técnica escolhida para a remediação do solo contaminado, que é a fitorremediação.

O capítulo 3 engloba os materiais e os métodos utilizados para a realização da pesquisa e experimentos, enquanto, no capítulo 4 encontram-se os resultados obtidos após a finalização do experimento e as discussões de todas as análises realizadas referente a quantificação dos metais. O capítulo 5 contempla as considerações finais observadas após a conclusão de toda a dissertação e no capítulo 6 é possível ler as recomendações para os trabalhos futuros.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Fitorremediação do Solo: conceitos, tipos, prós e contras

O uso do termo *phytoremediation* (*Phyto* = vegetal + *remediation* = remediação) é para associar o uso de vegetais como método para remoção, redução, contenção e isolamento das concentrações de contaminantes em meio sólido, líquido ou gasoso (EPA, 2000).

De acordo com Tavares (2013), os vegetais apresentam uma boa capacidade de se adaptarem a ambientes extremamente diversos. Algumas espécies se adaptam com diversos organismos, facilitando sua adaptação em solos, pobres, ricos, ácidos e salinos em nutrientes ou contaminados com elementos químicos como metais tóxicos.

A descontaminação de solos poluídos através da técnica de fitorremediação, é aplicável principalmente para metais tóxicos e poluentes orgânicos, reduzindo seus teores de toxicidade (Tavares, 2013).

Dependendo da propriedade do poluente e da natureza química, a técnica a ser usada pela fitorremediação pode ser classificada como fitoextração, fitoestabilização ou fitovolatilização.

A fitoextração consiste na remoção, absorção, dos contaminantes pelas raízes de plantas hiperacumuladoras, podendo ser armazenados na própria raiz ou transportados e acumulados na parte aérea da planta (Zeitouni, 2003). A fitoextração tem a capacidade de remediar solos contaminados pelos metais Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb e o Zn (EPA, 1998), a partir de plantas hiperacumuladoras, que são plantas com capacidade de acumular altas concentrações de metais (Baker, 1981). O material vegetal colhido, dependendo da sua capacidade de bioacúmulo e o risco ambiental representado, pode ser depositado em aterro, pode ser submetido a processos de redução de sua biomassa, como a incineração, e em caso de aproveitamento, pode ser utilizados para a produção de fibras de móveis (Lasat, 2003).

A técnica de fitoestabilização de metais ocorre num conjunto de mecanismos químicos, alteração química dos contaminantes a partir de amenizantes, que tem a função de converter as frações solúveis dos metais em formas mais estáveis diminuindo a biodisponibilidade e a toxicidade, e os mecanismos físicos, no qual as plantas evitam a erosão superficial prevenindo a distribuição do metal tóxico em

outras áreas. A fitoestabilização pode agir juntamente com a técnica de fitoextração, beneficiando a remediação local (Henry, 2000).

A fitovolatilização ocorre por meio da absorção e transpiração do poluente pela planta, liberando-os na atmosfera. A técnica é muito presente na remediação da contaminação de água subterrânea por compostos orgânicos (solventes clorados), mas também está presente na remediação dos metais tóxicos, atuando na conversão dos contaminantes em espécies menos tóxicas (EPA, 1998).

A fitorremediação apresenta-se como uma alternativa viável devido às vantagens em relação às técnicas convencionais, o custo é relativamente baixo e as propriedades do solo são mantidas, as plantas auxiliam no controle do processo erosivo, eólico e hídrico e reduz o movimento descendente da água contaminada de camadas superficiais do solo para o lençol freático, além de ser uma técnica útil e viável para locais com elevada quantidade de solo a descontaminar.

Segundo Andrade *et al.* (2007) a fitorremediação apresenta também restrições que devem ser levadas em consideração quanto à sua aplicação. Enquanto o baixo custo é uma das relevantes vantagens, o tempo para que sejam observados resultados pode ser uma desvantagem, uma vez que o ciclo de vida da planta é um processo natural que tem de ser respeitado. Além do ciclo de vida da planta a capacidade de tolerância da mesma em relação à concentração do poluente e a presença de outras toxinas devem estar dentro dos limites da mesma. Outra limitação, é que as plantas utilizadas com o objetivo de minimizar a poluição ambiental, podem, através da cadeia alimentar, incorporar os contaminantes em outros seres vivos (Andrade *et al.*, 2007).

Para a realização do tratamento do solo a partir das plantas, deve ser levada em consideração a concentração de contaminantes presentes, uma vez que uma elevada concentração pode ser fitotóxica ou causar prejuízos à saúde da planta, inibindo o crescimento vegetal, conseqüentemente, limitando a sua aplicação.

## 2.2 Seleção das espécies vegetais envolvidas

Para a seleção de plantas indicadas para o uso na fitorremediação devem-se considerar espécies efetivas na remediação dos contaminantes diagnosticados. Caso não se tenha um vegetal predeterminado, devem-se observar as especificidades do sítio contaminado, entre eles: o solo, o clima e a distribuição botânica das espécies vegetais que estão se desenvolvendo na área contaminada (Andrade *et al*, 2007).

As macrófitas são plantas presentes em ambientes aquáticos responsáveis pela produção de oxigênio e renovação de nutrientes dissolvidos, estabilização e fixação dos sedimentos e pela remoção de substâncias tóxicas e de nutrientes, além de outras características ligadas ao refugio e *habitat* para outros seres vivos.

De acordo com Mitsou *et al* (2006) algumas espécies de macrófitas têm sido frequentemente usadas para remover metais, nutrientes, sólidos em suspensão e poluentes orgânicos dos sistemas aquáticos. Devido a esta característica de remoção de substâncias tóxicas, em relação à remediação ambiental, as macrófitas representam um grupo de plantas de interesse considerável.

Para a realização da parte experimental desta dissertação, as espécies *Juncus inflexus* e *Typha latifolia* foram selecionadas levando em consideração a resistência e adaptação que essas espécies têm em relação às condições climáticas da cidade de Bragança.

### 2.2.1 A planta *Juncus inflexus*

*Juncus inflexus*, pertencente à família Juncaceae, é conhecida como junco-desmodulado. É uma macrófita perene com caules, que produzem caules floríferos e folhas roliças semelhantes aos caules. A espécie é oriunda de Portugal e pode ser encontrada em todo país, sua bioecologia são locais húmidos, pântanos, margens de curso de água, alas e prados húmidos nitrificados. Sua propagação é por sementes, disseminadas pela água ou pelo vento, e por rizomas. (Catarino, 2001).

O *Juncus inflexus* apresenta tolerância a ambientes contaminados com metais tóxicos, a espécie apresenta um potencial de bioacumulação elevado para Zn, Fe e o Mn. Caso semelhante ocorre para o Cd. (Verennes, 2003). Estudos realizados por Silva *et al*, 2007, permitem afirmar que o *Juncus inflexus* tem

capacidade de extrair os metais do solo, de os bioacumular e, para o caso de alguns metais, de os translocar eficientemente para as partes aéreas da planta.

### **2.2.2 A Planta *Typha latifolia***

A *Typha latifolia*, conhecida popularmente como tabúia-larga é uma macrófita aquática ou semi-terrestre da família Typhaceae. Estas plantas são oriundas da América do Norte, mas hoje se encontram por todo o mundo. A distribuição da espécie em Portugal é por todo país, principalmente das regiões de centro e norte. São encontradas em margens de cursos de água, valas, canais, lagoas, lagos e terrenos pantanosos. Sua propagação é por semente, produzidas em grande número e disseminadas principalmente pelo vento e por rizomas (Catarino, 2001).

Entre as macrófitas, *Typha latifolia* é uma planta comum em zonas húmidas que possui uma grande capacidade de absorção de metais tóxicos. Além disso, esta espécie tolera grandes níveis de metais tóxicos em seus tecidos sem danos significativos para a planta (Sasmaz, 2008). Por apresentar boa capacidade de filtração, ou seja, retirada de nutrientes a partir de águas de rejeito industrial ou água de esgoto, estas plantas são muito utilizadas na construção de áreas cultivadas de tratamento, conhecidas pelo termo em inglês *wetlands* (Melo, 2003).

Suas folhas duráveis e resistentes podem fornecer fibras como matéria-prima no fabrico de papel e para itens de artesanato (Lorenzi, 2000).

### 2.3 Contaminação dos Solos por metais tóxicos

As atividades extrativas, deposição descontrolada de resíduos, práticas agrícolas incorretas e a rejeição de efluentes industriais não devidamente tratados são fatores de origem antropogênicas que agravam os inúmeros problemas de contaminação do solo, além dos processos geológicos naturais.

Em Portugal situações de contaminação e degradação do solo acarretados por atividades extrativa, industrial ou urbana do passado, têm gerado preocupações, por apresentarem risco para a saúde pública e ecossistemas (PNAAS, 2012)

De acordo com o Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Industriais - PESGRI, em Portugal existem situações dispersas de contaminação do solo ao longo do seu território. As áreas industriais mais importantes encontram-se localizadas na zona litoral, mais especificamente em: Lisboa, Porto, Setúbal, Sines e Aveiro. Na zona interior, as indústrias encontram-se próximas a rios, sem condições para armazenar seus resíduos, acarretando na contaminação dos solos e dos recursos aquíferos. Devido ao declínio das atividades industriais algumas instalações encontram-se desativas ou abandonadas. (DL nº89/2002).

De acordo com a Empresa de Desenvolvimento Mineiro e o Estudo Base para a Reabilitação de Áreas Mineiras Degradadas realizado no final de 2001, há 175 áreas mineiras inventariadas e caracterizadas em Portugal, sendo que 66 estão em locais de intervenção prioritária, que são objeto de ações de remediação (PNAAS, 2012).

A rejeição de resíduos industriais e urbanos é uma grande via de entrada de metais no ambiente (Oliveira *et al*, 2011).

Vários elementos químicos são essenciais para o crescimento e reprodução vegetal, sendo obtidos do meio externo através da absorção radicular ou foliar. Uma parte desses elementos é exigida em quantidades proporcionalmente elevadas, constituindo-se os macronutrientes, e outra parte congrega os elementos exigidos em pequenas quantidades, sendo, assim chamados de micronutrientes. Quando um determinado elemento, nutriente ou não, é absorvido em quantidades suficientemente elevadas, este pode tornar-se fitotóxico e causar prejuízos à vegetação (EPAMIG, 2008).

O excesso de metal pode provocar mudanças fisiológicas, redução de vigor e, em situações extremas, a inibição total do desenvolvimento vegetal com grande

impacto no ecossistema, além de exercer uma série de toxidades em seres humanos e na vida aquática terrestre, que além do potencial de se bioacumular, estruturas específicas, apresentam também propriedades carcinogênicas (Conceição, 2004).

Os metais tóxicos são quimicamente reativos e altamente bio-acumulativos, fatores que influenciam na incapacidade do organismo de elimina-los. Por não serem sintetizados nem destruídos pelo homem, os metais tóxicos se diferem de outros agentes tóxicos (Ohlweiler, 1971)

Presentes naturalmente na rocha-mãe são liberados no solo através de processos de intemperismo. Além dos processos naturais, as concentrações existentes nos solos provêm também de diversas fontes antropogênicas.

As atividades humanas têm contribuído significativamente para o aumento dos níveis de disposição dos metais em diferentes ecossistemas. Entre estas atividades destacam: atividades extrativas, queima de combustíveis fósseis, atividades de fundição de metal, atividades de eliminação de resíduo, atividades industriais metalúrgicas e atividade agrícola, através do uso de produtos como fertilizantes e pesticidas (Allow, 1995).

No solo os metais tóxicos podem-se apresentar sob diversas formas, tais como solúvel, permutável, fixada a minerais, precipitada, na biomassa, utilizada para a produção de energia, e complexada na matéria orgânica. A mobilidade dos metais nesse ambiente é variável em função da sua natureza, forma química e também das propriedades químicas, físicas e biológicas do solo.

Entre os metais tóxicos mais estudados, encontram-se elementos não essenciais para os vegetais, como o chumbo (Pb), cádmio (Cd), crômio (Cr) e mercúrio (Hg) e alguns micronutrientes, como cobre (Cu), Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn), juntamente com o Níquel (Ni) e o Cobalto (Co), ambos considerados úteis também ao desenvolvimento vegetal. Neste estudo serão citados e analisados os elementos Cádmio, Chumbo, Cobre, Crômio, Níquel e Zinco.

De um modo geral Cd, Zn e Ni, apresentam-se mais móveis que o Pb, Cu e Cr, devido aos seus catiões divalentes, altamente hidratáveis, e geralmente, solúveis no solo (EPAMIG, 2008).

Diversas características do solo influenciam na mobilidade dos metais tóxicos, destacando-se: pH, Potencial redox, textura, composição mineral, capacidade de

troca de catião, teor e qualidade dos compostos orgânicos na fase sólida e na solução do solo, competição por sítios de adsorção e queletação, além das propriedades específicas de cada metal (Korcak & Fanning, 1985).

### **2.3.1 Cádmio (Cd)**

Descoberto em 1817 o cádmio passou a ser um importante metal a nível industrial, destacando-se a produção de anticorrosivos em aço galvanizado, pilhas e baterias recarregáveis de níquel-cádmio e pigmentos de tinta. Na sua forma elementar, o cádmio apresenta uma cor entre o branco e o prateado (ATSDR, 2012).

Analisando a abundância na crosta terrestre o cádmio é um metal que ocupa o 67º lugar. Na natureza pode ser encontrado em alguns minerais, em combinação com outros elementos, geralmente associado a sulfetos de minérios de zinco, cobre e chumbo (Silva, 2009).

Atividades vulcânicas, incêndios florestais e a erosão de rochas sedimentares e fosfáticas são fontes naturais de cádmio. As fontes antropogénicas incluem as atividades de mineração, produção, consumo e disposição de produtos que utilizam cádmio, como os recobrimentos de produtos ferrosos e não ferrosos, estabilizadores, produtos de PVC, pigmentos, ligas de cádmio e baterias de níquel-cádmio (CETESB, 2012)

De acordo com a Agência Federal Americana de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças em 2012 – ATSDR, 83% de todo o Cádmio é usado na produção de pilhas e baterias.

A partir de estudos realizados em humanos e animais, o cádmio e os seus compostos são classificados como carcinogénicos. O rim é o órgão que fica mais comprometido com os efeitos da toxicidade crónica do metal no corpo, devido a sua maior capacidade de armazená-lo (Environment Agency, 2009).

A exposição humana ao Cádmio ocorre principalmente por inalação de fumos contendo cádmio e contaminação de alimentos (OMS, 2011).

### 2.3.2 Chumbo (Pb)

O chumbo é um elemento metálico, sólido, apresenta uma cor cinza azulado e há muitos anos já é conhecido pelo seu potencial tóxico. É um elemento químico de símbolo Pb, número atômico 82 com massa molar igual a 207,21 g.mol<sup>-1</sup>.

Naturalmente presente nos solos, o chumbo que é oriundo de alguns minerais, sucedendo em níveis muito baixos, não oferece grandes riscos. Apesar das fontes naturais serem importantes, incluindo também as atividades vulcânicas e incêndios florestais, o enriquecimento das concentrações deste elemento no solo através de fontes antrópicas tem gerado sérias preocupações devido à alta toxicidade, mesmo em baixas concentrações, aos seres humanos e aos animais. O uso de insumos agrícolas com altos teores de chumbo, resíduos industriais, emissões atmosféricas e principalmente as atividades extrativas e o processamento metalúrgico são uma das influências humanas que dispõe ainda mais o elemento no ambiente (Pierangeli *et al.*, 2001).

Quando presente no ambiente o chumbo apresenta um longo tempo de residência, o que o caracteriza como um elemento de alto potencial acumulador nos solos e sedimentos. Devido à sua relativa dificuldade para degradação microbiana e à sua baixa solubilidade, pode permanecer acessível para o homem por muito tempo (Alloway, 1995).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde – OMS a absorção do chumbo pode ocorrer através da ingestão de alimentos e água potável contaminada, assim como também pode ocorrer pela via respiratória a partir de partículas suspensas no ar e pelo ambiente doméstico.

### 2.3.3 Cobre (Cu)

O cobre é um elemento amplamente distribuído na natureza e pode ser encontrados na sua forma elementar metálica e em minerais como sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos (Moore e Ramammorthy, 1984).

O Cobre é um membro dos elementos de transição da tabela periódica, apresentando variação em suas propriedades espectrais, magnéticas e nos estados de oxidação. O elemento apresenta quatro estados de oxidação (Cu, Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>3+</sup>), nos sistemas biológicos o Cu<sup>2+</sup> predomina. O metal possui uma cor castanho-

avermelhada e é maleável, além de ser um excelente condutor elétrico e um bom condutor térmico (Moore e Ramammorthy, 1984).

O cobre é utilizado pelos Homens há muitos anos, onde começou exercendo a função de matéria prima para criação de objetos de arte valiosos, em conjunto com o ouro e a prata. O cobre é muito utilizado nas indústrias elétricas e eletrônica, assim na processo de galvanoplastia e fotografia . Alguns compostos estão presentes também na produção de fungicidas e inseticidas e como catalisadores em indústrias químicas (Alloway, 1995).

Apesar de ser essencial a todos os organismos, o metal é altamente tóxico se exposto a grandes quantidades. A mineração é uma das atividades que contribui fortemente com o aumento da concentração de cobre no ambiente, devido aos resíduos e poeira oriunda da atividade. Por apresentar alguns compostos com características de solubilidade, o cobre pode ser facilmente encontrado na água, e atividade como produção de fertilizantes e esgotos industriais e domésticos, contribuem, sendo a principal via de entrada do mesmo no ambiente aquático (Alloway, 1995).

O cobre é fortemente absorvido pelo solo, comparado com outros metais, o mesmo apresenta uma baixa mobilidade, resultando em uma maior tendência em se acumular.

São diversos os fatores que influenciam na disponibilidade do metal no solo, a presença de óxidos de Fe, Mn e Al, o pH, o potencial de oxidação-redução e a capacidade de troca de cátions (CCME, 1999).

#### **2.3.4 Crómio (Cr)**

O crómio é um metal de transição localizado no grupo VI – B da tabela periódica. Apesar de apresentar nove diferentes estados de oxidação, o estado trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ) e o hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ) são as formas mais comuns. Ambas apresentam propriedades químicas diferentes, o Crómio hexavalente, Cr (VI), é considerado a forma mais tóxica, normalmente associado ao oxigénio como íões cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) ou dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), já o crómio trivalente, Cr (III), apresenta-se menos tóxico, devido a sua menor solubilidade e conseqüentemente menor mobilidade biológica na forma de óxidos, hidróxidos ou sulfeto (Cervantes et al., 2001).

O Crômio trivalente, Cr(III) é encontrado naturalmente no ambiente, enquanto o Hexavalente, Cr(VI), provém basicamente de fontes antrópicas de poluição como as emissões atmosféricas oriundas de atividades ligadas a indústria metalúrgica (CCME, 1999).

A principal forma de obtenção do crômio na natureza é através da mineração de cromita ( $\text{FeOCr}_2\text{O}_3$ ). Desde 1800 o crômio já era utilizado como pigmento pela Inglaterra, França e Alemanha, e além de continuar presente em processos de coloração na indústria têxtil o crômio também é utilizado em processos de curtimento de couro. Apesar da utilização do crômio ter começado na indústria dos tecidos, atualmente, sua principal utilização é na indústria metalúrgica, estando presente na fabricação de ligas com ferro, que são usadas principalmente no fabrico de aço inoxidável e aços resistentes a elevadas temperaturas, podendo ser usadas em processos petroquímicos, partes de turbina, ambientes corrosivos ferramentas mecânicas e revestimentos para forno. Sua utilização na confecção dessas ligas é capaz de aumentar a resistência do material à oxidação, corrosão e resistência a altas temperaturas e tensão (Moore e Ramammorthy, 1984).

O Crômio trivalente apresenta-se no solo na forma de óxido de Cr Insolúvel. Apesar de ser relativamente estável, em determinadas condições ambientais, pode acontecer à oxidação deste em Cr hexavalente. Fatores como pH, compostos orgânicos, disponibilidade de óxidos de manganês e a atividade de água no solo, influenciam nessa taxa de oxidação (CCME, 1999).

Os fatores relevantes para a redução do Cr (VI) e Cr (III) no solo são: o pH, presença de matéria orgânica e os níveis de oxigênio no solo. A redução do Cr no solo é favorecida quando o mesmo se encontra inundado com água. Tal situação favorece a redução do metal devido ao aumento de dióxido de carbono, que tende a diminuir o pH do solo (CCME, 1999).

O crômio é um elemento natural dos tecidos vegetais, e o mesmo pode variar de acordo com a espécie de planta, tecido vegetal e o tipo de solo. O crômio trivalente é fundamental na nutrição humana, porém, o excesso do metal no organismo pode influenciar no aumento dos níveis de insulina, de colesterol e de triglicéridos no sangue e prejudica a tolerância à glucose. A forma hexavalente além de induzir reações de hipersensibilidade cutânea em seres humanos, causar úlceras na passagem nasal e na pele, é classificada como cancerígeno (CCME, 1999).

### 2.3.5 Níquel (Ni)

O níquel é o 24º metal mais abundante na crosta terrestre, que apresenta como características um metal prateado, brilhante, razoavelmente duro, podendo ser facilmente forjado e soldado, com uma boa condutividade térmica e elétrica (Nascimento, 2008). O níquel apresenta também uma forte ligação reativa com o ar ambiente, podendo inflamar espontaneamente, além de ser resistente ao processo de corrosão tanto pela água quanto pelo ar em condições ambientais normais (ATSDR, 2005).

O níquel possui diferentes estados de oxidação, e o mais frequente e importante é o íon bivalente  $Ni^{2+}$ , que tem a capacidade de formar vários complexos.

As principais utilizações do níquel são no fabrico do aço inoxidável, na indústria da galvanoplastia, na produção de ligas, no fabrico de baterias (baterias de níquel-cádmio), placas elétricas, pigmentos inorgânicos, produtos de petróleo e catalisadores (Duarte & Pasqual, 2000). Combinados com outros metais o níquel pode formar ligas altamente resistentes à corrosão e à temperatura, podendo ser utilizadas também no fabrico de joias e na cunhagem de moedas (Nascimento, 2008).

O níquel no solo, é um elemento influenciado pelo pH, a disponibilidade do mesmo diminui com a elevação desse indicador. Sua distribuição está ligada à matéria orgânica, óxidos amorfos e fração de argila, sendo que a matéria orgânica tem a capacidade de torna-lo imóvel, devido à eficácia de absorção do metal. O níquel é um elemento que ocorre associado a carbonatos, fosfatos e silicatos, e é estável em solução (Berton, 1992).

Segundo Kabata-Pendias e Pendias (1992), o níquel é um sério poluente emitido no ambiente por fontes naturais ou antropogênicas. Entre as fontes que contribuem para a elevação da concentração de níquel libertada pelo homem, estão o processamento de metais, deposição atmosférica oriunda da queima de óleos e combustíveis fósseis, incineração de lixo, mineração, materiais agrícolas como os fertilizantes fosfatados que possuem uma pequena porção de níquel, aplicação de lodos de esgoto no solo, ligas e compostos, no seu processo de fundição e fabricação e na libertação dos resíduos industriais que utilizam níquel (Duarte e Pasqual, 2000).

A exposição ao níquel pode acontecer através da inalação de ar, ingestão de alimentos, água ou contato direto com a pele. A exposição dérmica pode causar dermatite, cujo efeito é o mais frequente da exposição, muito comum no uso de acessórios e adereços de roupas contendo o metal. Outra via de exposição importante é o tabaco. A principal via de exposição ocupacional é a respiratória. A exposição crônica por inalação acarreta em efeitos no sistema respiratório, especificamente asma por irritação primária ou alergia (Grandjean *et al*, 1996). A exposição ocupacional do níquel pode acarretar em um cancro de pulmão, laringe e nasal, classificando-o como um elemento carcinógeno (Duarte e Pasqual, 2000).

### **2.3.6 Zinco (Zn)**

Essencial na nutrição humana o zinco auxilia no metabolismo de ácidos nucleicos e proteínas, é um componente importante para estimular a atividade das enzimas, além de colaborar com o sistema imunológico e ajudar na cicatrização dos ferimentos (Peakall e Burger, 2003).

O zinco é um elemento pouco abundante na crosta na sua forma elementar, porém pode ser obtido com facilidade, sendo extraído, principalmente, do mineral esfalerite [(ZnFe)S]

O principal uso industrial está ligado à proteção anticorrosiva do Ferro e aço, produção de ligas metálicas, bronze, latão e aplicação em baterias. O óxido de zinco é um dos compostos mais utilizados na indústria, na produção de produtos cosméticos, têxteis, plásticos, tintas e equipamentos elétricos e eletrônicos (Peakall e Burguer, 2003).

As concentrações do metal na água e no solo têm aumentado devido às fontes antrópicas, a metalurgia é o principal emissor de Zn para a atmosfera, assim como combustão de combustíveis fósseis, atividade minerária (CCME, 1999).

O pH é um fator que tem grande influência na adsorção de Zn pelo solo, que juntamente com o potencial redox, estabelece o equilíbrio entre as formas hidrolisadas dos metais (Lindsay, 1979).

Os diferentes compostos de zinco possuem várias solubilidades, sendo o óxido de Zn relativamente insolúvel em solução do solo, enquanto o sulfato de zinco apresenta-se muito solúvel (Bradl, 2004).

Em contato com o homem apresentando concentrações elevadas, o zinco adquire caráter tóxico e sua absorção pode gerar sintomas que incluem desidratação, diarreias, fraqueza, perda de apetite e perda ou ganho de peso (CCME,1999).

## 2.4 Enquadramento Legal

Segundo a Agência Portuguesa do Ambiente – APA, Portugal não dispõe de legislação que defina valores de referência ou critérios para poluentes em solos. Como valor orientador de qualidade ambiental para os meios investigados, é recomendada a utilização da Norma de Ontário, para definir a qualidade do solo no país. De acordo com a APA, é aceitável a utilização de outras normas que não a de Ontário, desde que a mesma conte com uma exigência igual ou superior ao da norma supracitada.

A norma Ontário, estabelecida pelo Ministério do Ambiente de Ontário, Canadá, atualizada em abril de 2011, define os critérios de avaliação da contaminação do solo de acordo com a utilização do mesmo, sendo elas: Uso Agrícola, Residencial ou Industrial (OME, 2011).

O desenvolvimento dos valores de referência pelo governo de Ontário tem como principal objetivo a redução ou eliminação de substâncias que provocam a degradação e poluição dos solos, água subterrânea e sedimento.

Para a presente dissertação, apresentam-se na Tabela 1 os valores de referência adotados para os seis elementos em estudo, que indicam as concentrações máximas permitidas de metal no solo.

**Tabela 1** - Valores de referência para solo em condições normais de profundidade e de água subterrânea potável.

Elemento	Valores de Referência		
	Ontário 2011		
	Solo Agrícola mg.kg <sup>-1</sup>	Solo Residencial mg.kg <sup>-1</sup>	Solo Industrial mg.kg <sup>-1</sup>
<b>Cd</b>	1	1,2	1,9
<b>Cr total</b>	160	160	160
<b>Cu</b>	140 (180)	140 (180)	230 (300)
<b>Ni</b>	100	100	270

**Tabela 1** - Valores de referência para solo em condições normais de profundidade e de água subterrânea potável (Cont.)

Elemento	Valores de Referência		
	Ontário 2011		
	Solo Agrícola	Solo Residencial	Solo Industrial
	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>
<b>Pb</b>	45	120	120
<b>Zn</b>	340	340	340

Fonte: Adaptado de Ontário Ministry of the Environment (2011).

## 3 METODOLOGIA

### 3.1 Procedimentos

Os ensaios experimentais foram desenvolvidos numa estufa pertencente à Escola Superior Agrária – ESA, localizada em Bragança, Portugal. O ensaio teve o seu início em outubro de 2017.

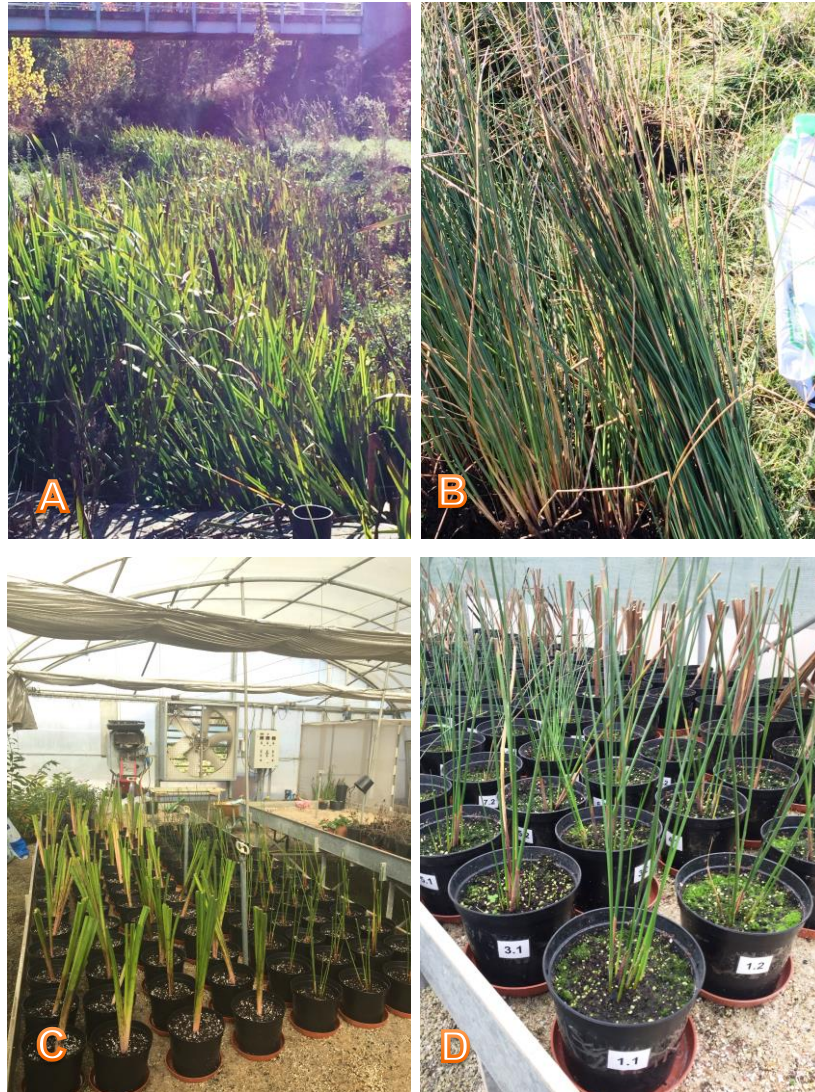
Entre os dias 25 e 27 de outubro foram colhidas junto ao curso de água que atravessa o Campus do Instituto Politécnico de Bragança 42 plantas da espécie *Juncus inflexus* e igual número da espécie *Typha latifolia* (Figuras 1 A e B). As mudas colhidas foram adequadas e preparadas (lavadas e cortadas) para o tamanho do vaso, com o intuito de que todas apresentassem características, como tamanho das raízes e quantidades de folhas, semelhantes. O plantio foi concluído no dia 30 de outubro do mesmo ano.

Os ensaios foram realizados em recipientes de polietileno (vasos) de 2 litros, contendo em média 200 g de substrato seco, totalizando 84 (oitenta e quatro) vasos, contabilizando também os quatro vasos designados ao Branco (experimentos sem a contaminação do solo) (Figura 1 C). O substrato utilizado para o preenchimento dos vasos foi fornecido pela própria administração da estufa, sendo à base de turfas de Sphagnum, do fabricante Gramoflor. Todos os experimentos foram realizados em duplicatas, ou seja, para cada metal, com suas respectivas concentrações (três graus diferentes).

Para a contaminação do solo foram utilizados sais puros de cada um dos metais estudados, cloreto de cádmio, nitrato de chumbo, sulfato de cobre, dicromato de potássio, nitrato de níquel e sulfato de zinco.

Os sais de metal foram adicionados ao solo em diferentes concentrações, como referência para a contaminação de menor concentração foram utilizados os valores de referência da norma Ontário para condições normais de profundidade do solo agrícola em condição de água subterrânea potável, e posteriormente, múltiplos desse valor (1x - VR; 2x - VR e 3x - VR).

Antes de iniciar a contaminação do solo, os vasos foram etiquetados para facilitar a sua identificação (Figura 1 D).



**Figura 1** – (A) e (B) Colheita da *Typha latifolia* e *Juncus inflexus*; (C) Plantação das espécies em vasos individuais; (D) Identificação das amostras.

A Tabela 2 apresenta os valores da concentração de metal aplicados na contaminação realizada nos diversos ensaios.

**Tabela 2** - Concentração dos metais aplicados na contaminação do solo.

Metal	Contaminação Grau I (mg.kg <sup>-1</sup> )	Contaminação Grau II (mg.kg <sup>-1</sup> )	Contaminação Grau III (mg.kg <sup>-1</sup> )
Cádmio	1	2	3
Chumbo	45	90	135
Cobre	140	280	420
Crómio	160	320	480

**Tabela 2** - Concentração dos metais aplicados na contaminação do solo (Cont.).

<b>Metal</b>	<b>Contaminação Grau I (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Contaminação Grau II (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Contaminação Grau III (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>
<b>Níquel</b>	100	200	300
<b>Zinco</b>	340	680	1020

Tendo o conhecimento de que cada vaso possui em média 200 g de solo, foram realizados os cálculos de cada metal para realizar a contaminação exata do mesmo através das soluções preparadas no Laboratório de Processos Químicos – LPQ, nas dependências do Instituto Politécnico de Bragança (Tabela 3).

**Tabela 3** - Massa dos metais aplicados na contaminação de cada vaso contendo 200 g de solo.

<b>Metal</b>	<b>Contaminação Grau I (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Contaminação Grau II (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Contaminação Grau III (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>
<b>Cádmio</b>	0,2	0,4	0,6
<b>Chumbo</b>	9	18	27
<b>Cobre</b>	28	56	84
<b>Crómio</b>	32	64	96
<b>Níquel</b>	20	40	60
<b>Zinco</b>	68	136	204

A partir dos cálculos realizados, ressaltando que a massa do solo nos vasos é de 200 g e a Norma utilizada para o atual trabalho é a Ontário, para a preparação da solução foram realizados cálculos para adquirir a massa necessária de cada metal puro para análise, supramencionados, levando em consideração as massas moleculares e o volume fixado de 1000 mL. Soluções como a de Chumbo e Cádmio, depois de realizada a solução mãe, passaram por um processo de diluição, com o objetivo de facilitar a injeção dessas soluções no solo, uma vez que volumes extremamente baixos seria de difícil precisão. A Tabela 4 com as identificações das amostras, grau de concentração, número de espécies e volume adicionado de cada solução para cada concentração desejada, encontra-se detalhada no **Apêndice A**.

Além de ensaios com cada metal, foram realizados também ensaios combinando alguns íons metálicos ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) e ensaios combinando todos os seis íons ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ ).

No dia 15 de novembro foi realizada a contaminação do solo. Os vasos foram mantidos na estufa por 90 dias para posteriormente as plantas e o substrato passarem por procedimento que permitem a quantificação dos metais retidos, determinado pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica por chama – FAAS.

## 3.2 Amostragem e análises químicas

O ensaio experimental decorreu durante 90 dias, após esse período foi realizada a colheita das plantas e do substrato para determinação das concentrações dos iões metálicos.

### 3.2.1 Determinação da concentração de metal na planta

As plantas foram retiradas da superfície do substrato dos vasos, enxaguadas em água corrente, até não se observar sujeiras superficiais, e encaminhadas para o Laboratório de Processos Químicos (LPQ). Em seguida foram secas em estufa com circulação forçada de ar à temperatura de 65°C, até peso constante. Posteriormente as amostras foram moídas em moinho analítico - IKA A11, homogenizadas e acondicionadas em frascos de polietileno. Todas as amostras foram pesadas.

A digestão nitroperclórica foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Zasoski e Burau (1977) em blocos digestores, onde foram transferidos 0,500 g do material vegetal, seco moído, para os tubos. Os tubos foram colocados em bloco aquecedor com capacidade para 12 tubos (Figura 2). A cada tubo foram adicionados 2,5 mL de ácido nítrico concentrado, sob temperatura ambiente. Após repouso por uma noite, teve início o aquecimento, 80°C por uma hora, provocando a evaporação do ácido nítrico. Em seguida, após uma hora e o arrefecimento dos tubos, foram adicionados 5 mL de ácido perclórico concentrado. A temperatura foi gradativamente aumentada até atingir 190 °C, procedendo a digestão por mais duas horas e trinta minutos. Os tubos foram então resfriados e transferidos para balões de 50 mL, no qual se adicionou água destilada até o menisco, com exceção das amostras que continham o metal Zinco, que foram utilizados balões volumétricos de 20mL. Após a adição da água destilada, as amostras foram filtradas, com filtro de seringa, e armazenadas em frascos plásticos para posterior determinação dos metais.

A concentração dos metais presentes nas plantas foi determinada através da técnica de espectrofotometria de absorção atômica usando um espectrofotómetro de Absorção Atômica com chama Varian Spectr AA 220, pertencente ao Laboratório de Química Analítica (LQA) (Figura 3), a partir do extrato obtido após a digestão nitroperclórica. As curvas de calibração obtidas nas análises de cada metal, juntamente com os respectivos coeficientes de correlação, encontra-se no **Apêndice B**. A partir da posse das absorbâncias e concentrações, com a elaboração dos

gráficos de calibrações utilizando o software *Microsoft Office Excel*, foi possível determinar a equação de reta para posteriormente calcular a concentração de cada elemento.

### **3.2.2 Determinação da concentração de metal no substrato**

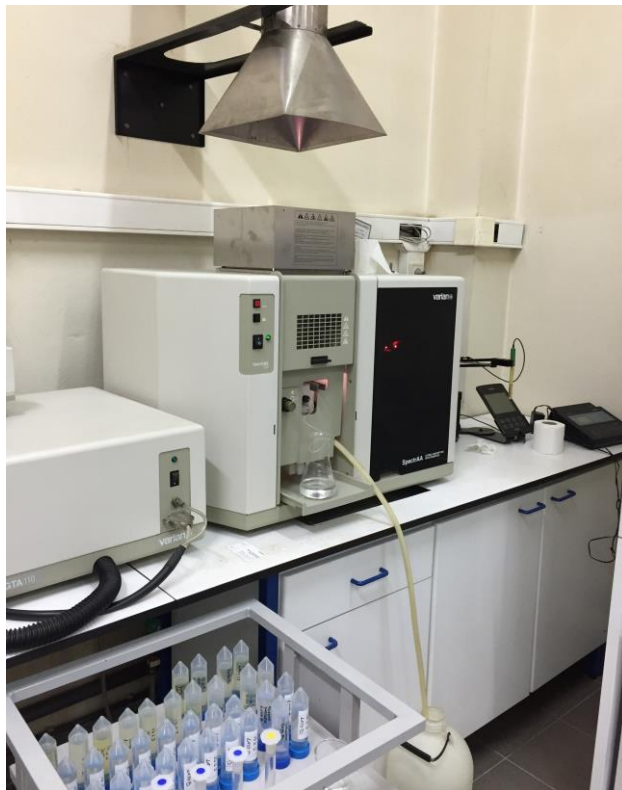
Os substratos foram retirados dos vasos, armazenados em sacos plásticos devidamente identificados e encaminhados para o Laboratório de Processos Químicos (LPQ). Antes da translocação do substrato para os sacos, o mesmo foi homogeneizado, misturado, no próprio recipiente de polietileno. No laboratório uma parcela de cada amostra foi seca em estufa a uma temperatura de 105°C durante 48h. Dessa parcela seca, foram pesados 0,5 gramas de substrato destinado à digestão e 5,0 gramas destinado a medição do pH.

O protocolo utilizado na determinação do pH nas amostras de substrato consistiu na secagem de 5,0 gramas de cada amostra em um goblet, ao qual se juntou 50 mL de água destilada. Em seguida, as amostras foram levadas para um agitador magnético e foram agitadas durante 30 minutos. Logo após, foi feita a leitura num medidor de pH da Hanna instruments modelo EDGE, devidamente calibrado.

Para a digestão do substrato e a quantificação dos metais, nas respectivas amostras, foram utilizadas as mesmas técnicas aplicadas na determinação da concentração de metal nas plantas.



**Figura 2** - Bloco digestor com capacidade para 12 tubos. Usado na digestão das plantas e do substrato.



**Figura 3** - Espectrofotômetro de absorção atômica por chama.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Será feita a discussão dos resultados obtidos referentes aos metais tóxicos analisados, observando o comportamento relativo às concentrações nas várias amostras de plantas e de substrato. Para interpretação dos resultados foram realizados gráficos e curvas de calibração com base no software Microsoft Office Excel. As estatísticas estão apresentadas a seguir.

### 4.1 pH

Na Tabela 4 apresentam-se os valores médios de pH para o substrato, que intervêm na fixação/mobilidade dos iões metálicos.

**Tabela 4** – Valores médios de pH do solo no final dos ensaios, para as duas espécies de plantas utilizadas.

<b>Amostras</b>	<b>pH Médio</b>	<b>pH Mínimo</b>	<b>pH Máximo</b>
<i>Juncus Inflexius</i>	6,02	5,8	6,27
<i>Juncus (Branco)</i>	6,06	-	-
<i>Typha Latifolia</i>	6,14	5,9	6,29
<i>Typha (Branco)</i>	6,18	-	-

Vale ressaltar que mesmo os experimentos sendo desenvolvidos em substratos, alguns fatores foram realizados embasados nos estudos sobre solo, uma vez que os substratos são produtos inertes ou que não possuem liberação de nutrientes.

De acordo com a classificação USDA, os solos que apresentam pH inferior a 6,6 são classificados como ácidos, enquanto os com pH superior a 7,3 são classificados como básicos, e entre estes limites são classificados como neutros (Cachada, 2007). Verifica-se que as médias obtidas no experimento classificam estes substratos como sendo ácidos.

O pH exerce efeito sobre a disponibilidade dos metais no solo. Em solos ácidos, a concentração de iões metálicos na solução aumenta facilitando sua absorção pelas plantas (Garbisu & Alkorta, 2001) Embora haja uma relação entre o

pH do solo e as frações disponíveis, esta é diferente para cada um dos metais (Fernandez *et al.* 2007).

O pH do substrato utilizado, medido no final dos 90 dias, apresentou uma média de 6,02 e 6,14 para as espécies *Juncus inflexus* e *Typha latifolia*, respectivamente (Tabela 4), e a acidez pode ter favorecido a absorção de alguns dos metais.

Sabendo que o pH inicial do substrato era de 5,8, pode-se observar que não ocorreram alterações significativas após os 90 dias do ensaio experimental.

## 4.2 Metais tóxicos

Na Tabela 5 são apresentados valores médios para as concentrações de metal registadas para as plantas *Juncus inflexus* e *Typha latifolia* para os diferentes graus de contaminação do solo (grau I, II e III)

**Tabela 5** - Resultados das concentrações dos metais tóxicos obtidos nos vegetais *Juncus inflexus* e *Typha latifolia* para a contaminação grau I, II e III.

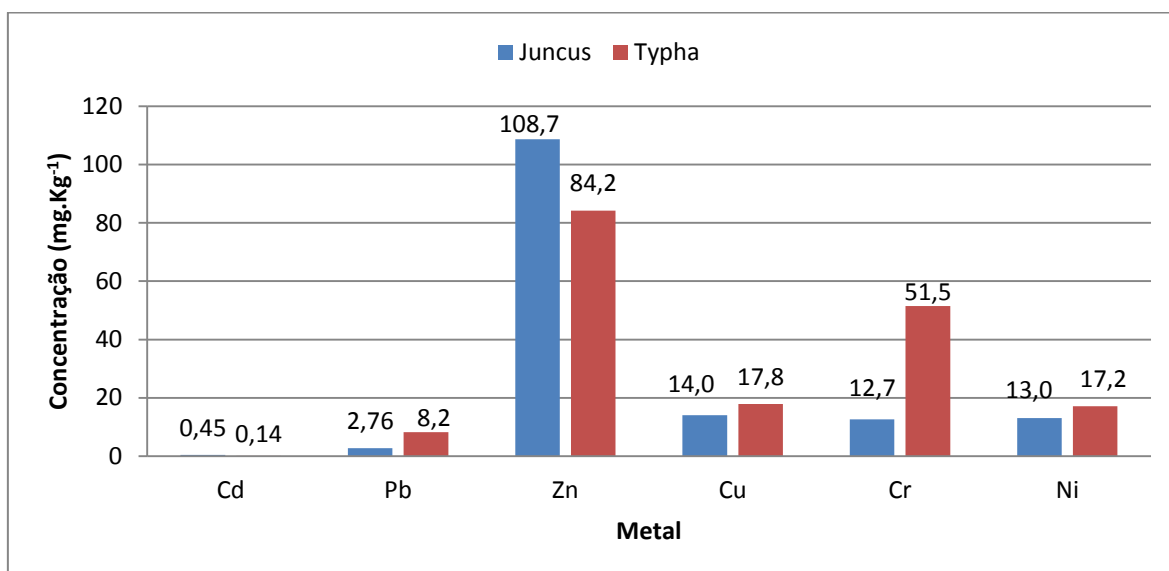
Metais	Valor acumulado de metal (mg.kg <sup>-1</sup> ) para os 3 graus de contaminação					
	<i>Juncus inflexus</i>			<i>Typha latifolia</i>		
	Grau I	Grau II	Grau III	Grau I	Grau II	Grau III
<b>Cd</b>	0,45	0,54	0,73	0,14	0,28	0,68
<b>Pb</b>	2,76	3,1	4,25	8,20	3,63	6,43
<b>Zn</b>	108,7	122	253	84,2	115	279
<b>Cu</b>	14,0	5,68	5,71	17,8	12,9	10,4
<b>Cr</b>	12,7	16,5	34,5	51,5	74,2	78,2
<b>Ni</b>	13,0	19,1	38,0	17,2	19,6	33,8

Para o *Juncus inflexus* verifica-se que, com o aumento do grau de contaminação do solo, ocorre uma maior acumulação de metais, com exceção do ião cobre. No caso do cádmio, ao variar a contaminação do solo de 1 mg.kg<sup>-1</sup> para 3 mg.kg<sup>-1</sup>, a acumulação na planta aumentou de 0,45 para 0,73 mg de Cd por kg de planta (Tabela 5). O comportamento observado para o cobre pode estar associado ao facto do aumento da concentração de Cu no solo (140 para 420 mg.Kg<sup>-1</sup>) corresponder a valores tóxicos para a planta, promovendo a degradação dos mecanismos de acumulação. Para a *Typha latifolia* foi observado comportamento similar ao do Cu (diminuição do total acumulado) para os ensaios de contaminação do solo pelo ião chumbo na gama 45-135 mg.Kg<sup>-1</sup>.

Observações idênticas em relação aos metais acumulados, com exceção do Cu e Pb, foram analisadas e comentadas por Droge em 2002, num estudo referente ao stress oxidativo com a planta *Arabidopsis thaliana*. Quanto maior a concentração de metal a que foi exposta a planta, maiores os valores de metal acumulados. A

adaptação a diferentes níveis de contaminação é uma característica importante das plantas, que segundo Drodge (2002), têm a capacidade de ativar um sistema antioxidante quando estão expostas a um stress oxidativo.

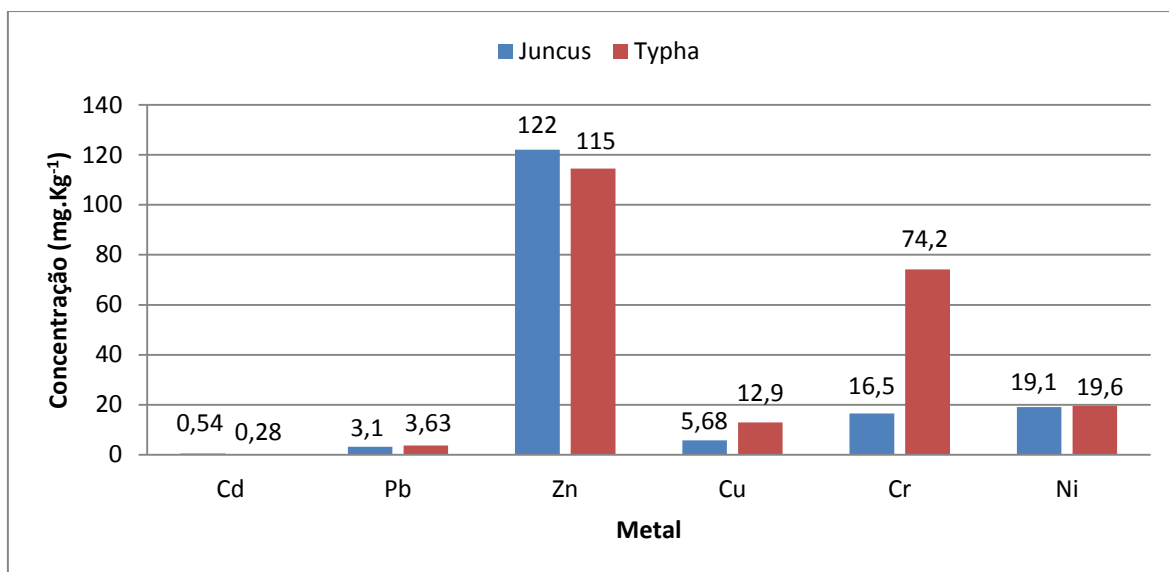
Na Figura 4 podem ser visualizadas as médias da concentração de cada metal nas duas espécies do estudo, para contaminação grau I.



**Figura 4** – Acumulação de metal para um período de 90 dias, pelo *Juncus inflexus* e *Typha latifolia*, para contaminação do solo de grau I.

A partir da Figura 4, pode-se observar que a *Juncus inflexus* absorve melhor metais como cádmio e zinco, enquanto a *Typha latifolia* demonstra uma maior apetência para a acumulação de chumbo, cobre, crómio e níquel para a contaminação grau I do solo.

Quando o nível de contaminação aumenta de grau I para grau II é observado comportamento similar ao relatado anteriormente (Figura 5).



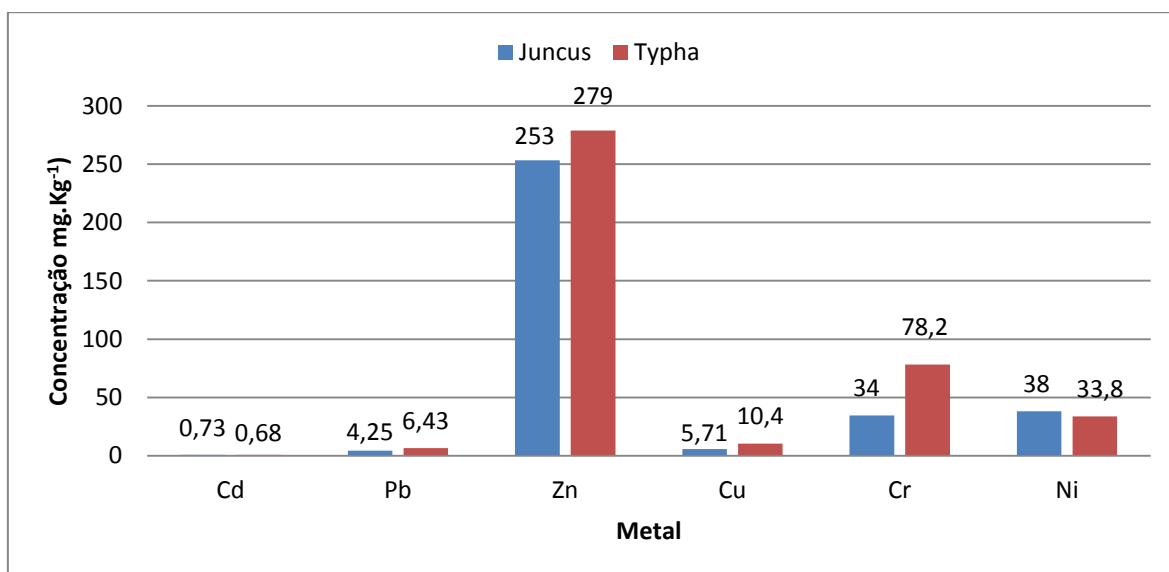
**Figura 5** - Acumulação de metal para um período de 90 dias, pelo *Juncus inflexus* e *Typha latifolia*, para contaminação de grau II.

A espécie *Juncus inflexus* absorve melhor os metais como cádmio e Zinco, enquanto a *Typha latifolia* absorve melhor metais como chumbo, cobre, crômio e níquel, para a contaminação grau II. De realçar o facto da acumulação de Pb diminuir de forma significativa, quebra de 56% para a contaminação de grau II relativamente à contaminação de grau I, na espécie *Typha latifolia*.

O comportamento das plantas em relação à capacidade de remoção dos metais tóxicos presentes no substrato mantém a aptidão de maiores acúmulos quando expostas as doses de grau III (Figura 6). A espécie *Juncus inflexus* aumenta em 26%, 52% e 49% a capacidade de concentrar metais como cádmio, zinco e níquel, respectivamente, em seu tecido vegetal, quando comparadas com a acumulação grau II. Em relação a *Typha latifolia* é observado o mesmo comportamento, um acréscimo de aproximadamente 50% para os mesmos metais.

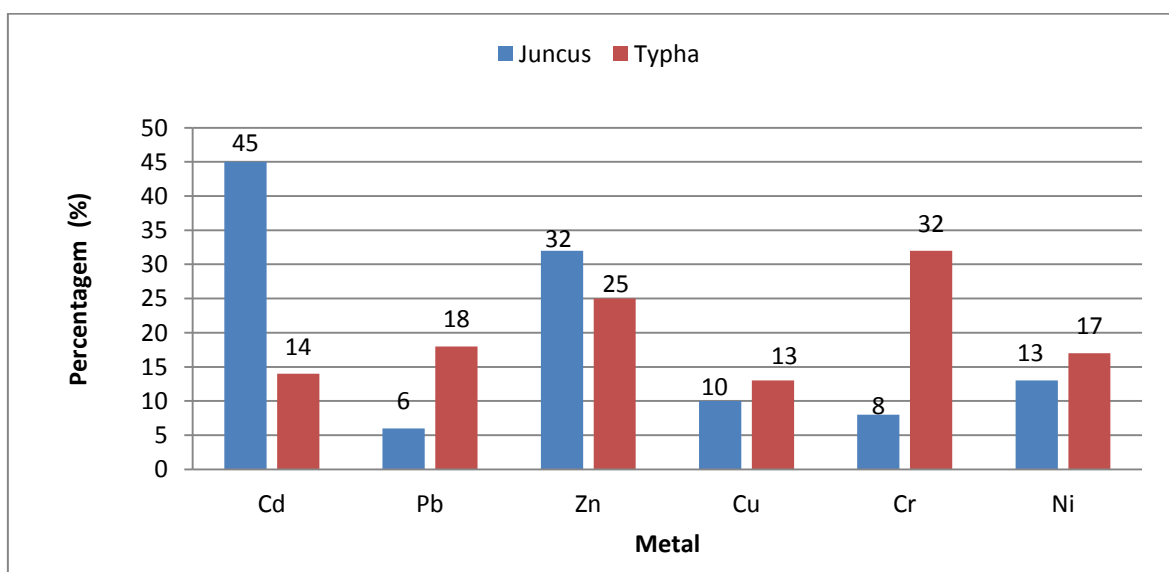
Observando o comportamento de remoção do chumbo e cobre em ambas as espécies e crômio, apenas na *Typha latifolia*, os metais mantiveram-se praticamente inalterados, mesmo aumentando suas concentrações de grau II para grau III. Ou seja, a capacidade de fitorremediação tendeu a permanecer constante independente da quantidade adicionada desses contaminantes no solo. Esse fato leva-nos a concluir que a planta possui sítios finitos para a absorção dos referidos metais. Tal comportamento pode ser explicado pelo funcionamento de proteção da mesma, que

mesmo absorvendo metais cria mecanismos celulares para diminuir essa absorção e controlar suas atividades celulares.

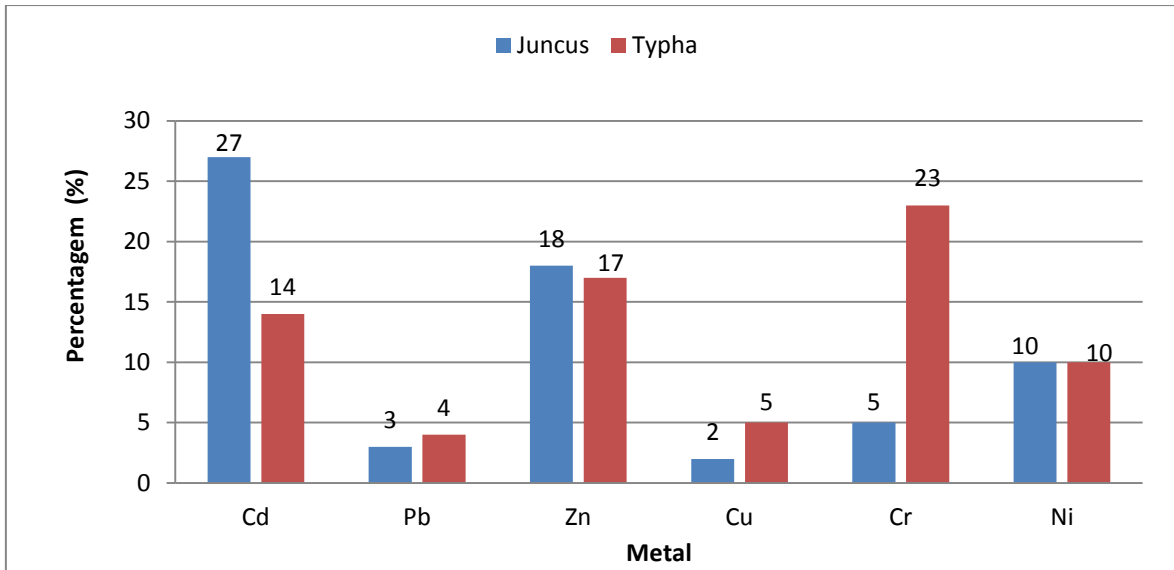


**Figura 6** – Acumulação de metal para um período de 90 dias, pelo *Juncus inflexus* e *Typha latifolia*, para contaminação de grau III.

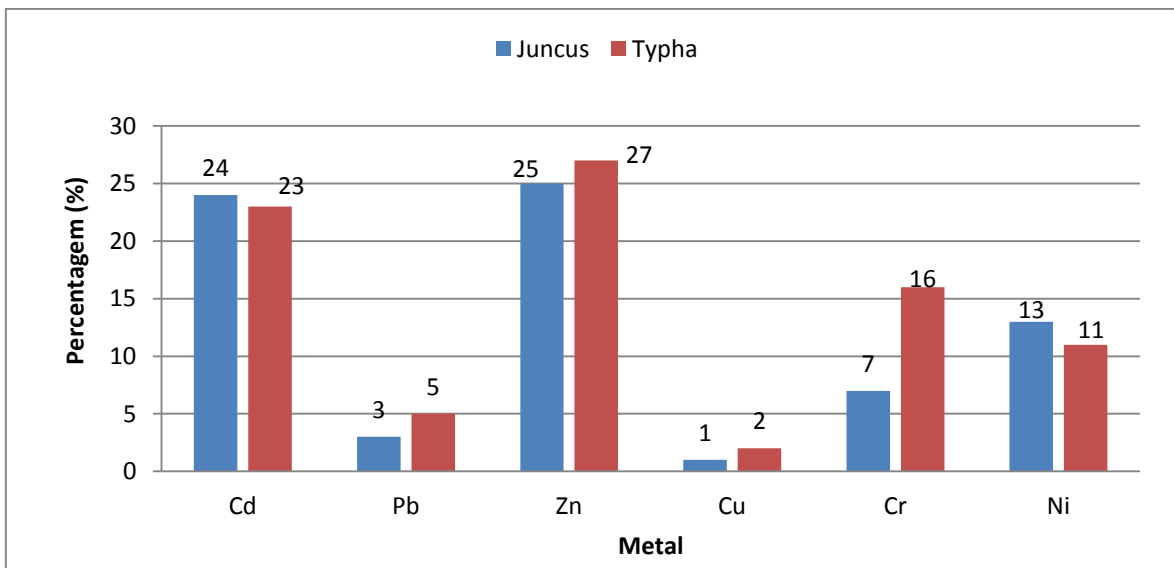
Apesar das plantas apresentarem tendências de maior acúmulo de contaminante quando submetidas a um grau de contaminação mais elevado, comparando o comportamento da capacidade de acumulação das duas espécies, proporcionalmente a concentração inicial (Figura 7, 8 e 9), observa-se que a capacidade de absorção não é proporcional ao grau de contaminação.



**Figura 7** - Percentagem de acumulação do ião metálico na planta para contaminação do solo grau I.



**Figura 8** - Percentagem de acumulação do ião metálico para contaminação do solo grau II.



**Figura 9** - Percentagem de acumulação do ião metálico para contaminação do solo grau III.

Segundo Accioly e Siqueira (2000), as espécies para serem consideradas potencialmente fitorremediadoras devem realizar a translocação dos metais para o seu tecido celular, mesmo estando o metal em pequenas quantidades no solo. Apesar de alguns metais apresentarem valores de absorção pelas plantas maiores que outros, as duas espécies estudadas demonstraram potenciais de fitorremediação para todos os metais que as mesmas foram submetidas.

O cádmio e o zinco foram os metais tóxicos que registraram uma maior percentagem de acumulação pelas plantas. Já os valores mais reduzidos de acumulação são os respeitantes ao cobre e chumbo. Segundo R. Mano (2015), o cádmio apresenta um bom coeficiente de mobilidade no sistema solo-planta, a que correspondem valores acumulados relativamente elevados. No caso do chumbo, por oposição ao cádmio, é baixo o seu coeficiente de transferência do solo para a planta. Antoniadis *et al.* (2007) e Oliveira *et al.* (2009) atribuem a baixa mobilidade do Pb à sua eletronegatividade; o Cd, cuja eletronegatividade é 1,7 seria mais móvel que o Pb (eletronegatividade de 2,3), o que vem de encontro aos resultados obtidos no presente estudo.

Outro argumento válido para explicar a diferença de translocação entre Cd e Pb, refere-se às propriedades periódicas dos dois metais, densidade (8,6 g.cm<sup>-3</sup> para Cd e 11,3 g.cm<sup>-3</sup> para Pb), e raio iónico (Cd-0,97 Å e Pb-1,32 Å). São fatores que dificultam a mobilidade e, portanto, a atividade do chumbo em maior extensão do que a do cádmio (Shriver & Atkins, 2008).

Alguns estudos em relação ao chumbo indicam um comportamento diferente. Batista (2013), verificou que a concentração do ião metálico chumbo nas plantas aumentou para maior contaminação do solo, avaliadas em 5 concentrações: 0, 50, 100, 200 e 400 mg.L<sup>-1</sup> nas seguintes espécies vegetais: *Vetiveria zizanioides* L., *Helianthus annuus* L., *Canavalia ensiformis* L., *Alocasia macrorrhiza*, *Syngonium angustatum* e *Cecopria* sp,. Além das espécies *Desmanthus virgatus* L., *Prosopis juliflora* e também *Vetiveria zizanioides* L., que foram avaliadas por Alves (2008) na gama 0-200 mg.L<sup>-1</sup>.

Porém, não há sempre uma relação entre as concentrações no solo e nas espécies vegetais. As diferenças na captação dos iões metálicos entre as espécies de plantas são geneticamente controladas e influenciadas por vários fatores. Diferentes tipologias de solo e características específicas da espécie vegetal são uma das condicionantes que interferem na transmissão da contaminação solo-vegetal. Além do citado anteriormente, de acordo com Kabata (2001), as condições climáticas são outros fatores que podem influenciar a absorção de metais pelas plantas, devido aos fluxos de água e temperatura. Neste contexto, Chaney (1997) defende que a absorção do chumbo é passiva, sendo diminuída pela calagem

(adição de calcário ou outra substância alcalina) e baixa temperatura. Um fator que deve ser levado em consideração nesse estudo, uma vez que os ensaios realizados para este estudo foram realizados em Bragança durante o período de inverno rigoroso, cujas temperaturas se aproximavam de 0°C.

#### 4.2.1 Concentração de metais tóxicos presentes nas amostras de plantas designadas “Branco”

As amostras denominadas branco, ensaios sem a contaminação do solo, foram realizadas a fim de verificar uma possível presença de nutrientes nas plantas antes mesmo da iniciação do experimento. A Tabela 6 apresenta os valores de ião metálicos quantificados nessas amostras.

Vale ressaltar que os calculos realizados anteriormente, no tópico 4.2, referente à acumulação de metais tóxicos pelas plantas, foram feitos descontando esses valores médios já existentes nas espécies.

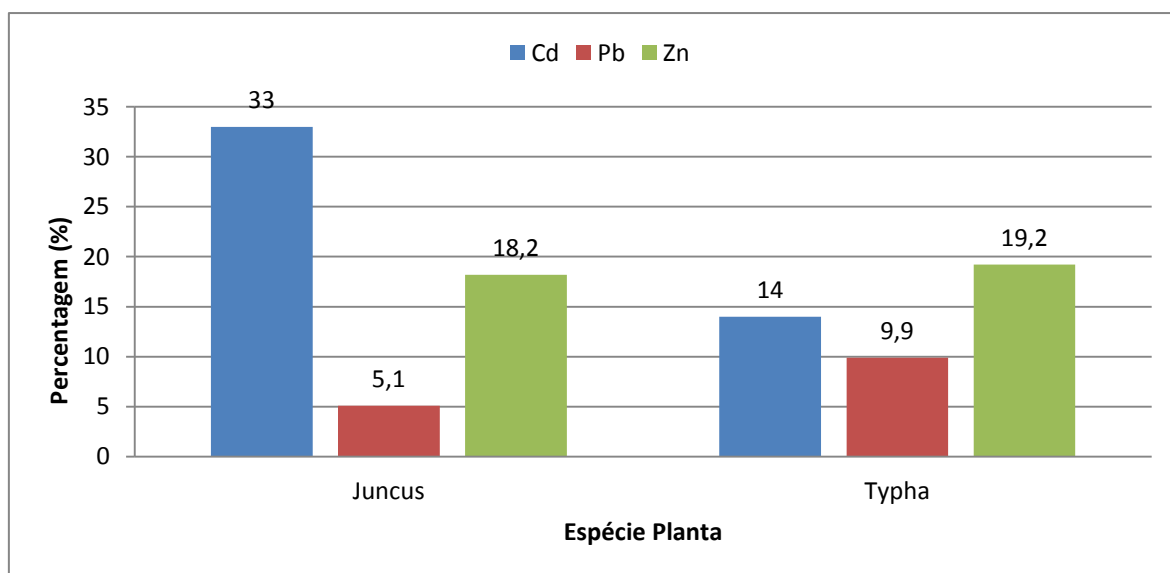
**Tabela 6** – Valores médios de metais presentes nos ensaios “Branco” das espécies *Juncus inflexus* e *Typha latifolia*.

Valores médios de metais presentes nos ensaios “Branco”		
Metais	<i>Juncus inflexus</i>	<i>Typha latifolia</i>
	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>
Cd	1,65	1,52
Pb	12,71	14,01
Zn	67,84	84,19
Cu	26,03	27,89
Cr	14,15	27,43
Ni	3,80	10,73

### 4.3 Contaminação multi metal

Os ensaios “multi metal” consistiram na realização de dois diferentes tipos de contaminação, a contaminação com a combinação cádmio/chumbo/zinco (Figura 10), e a combinação de todos os metais (Figura 11). Ambas as contaminações tiveram como referência os valores da norma de Ontário para condições normais de profundidade do solo agrícola em condição de água subterrânea potável, que nessa dissertação é denominado como concentração grau I.

Em geral, a contaminação do solo com a combinação de metal tóxico originou um decréscimo na percentagem de metal acumulado pelas plantas.



**Figura 10** - Percentagem de acumulação pelas plantas dos metais tóxicos Cd, Pb e Zn, para contaminação multi metal (grau I).

A acumulação pelas plantas, em um substrato com diferentes metais tóxicos, foi diferente da verificada com os elementos isolados, como resultado das diversas interações entre eles, que podem ser independentes, antagonistas ou sinérgicas. Devido a diversos fatores, diferentes sequências de afinidades podem surgir, sendo muito difícil estabelecer uma sequência universal entre eles (Moreira, 2004).

A análise da Figura 10 revela que os metais cádmio e zinco, em ambas as espécies, apresentaram um decaimento expressivo na percentagem de acumulação. Enquanto a planta *Juncus inflexius* apresentou nas amostras de contaminação isolada uma percentagem de 45% e 32% de acúmulo de Cd e Zn, respectivamente,

quando realizado a investigação da amostra multi metal (Cd/Zn/Pb) a eficiência de acumulo pela espécie decaiu para 33% em relação ao cádmio e aproximadamente 18% para o zinco. Essas constatações corroboram com as alegações de Wiersma e Moraghan, 2013, de que o cádmio e o zinco são elementos antagônicos, a presença de um diminui a absorção do outro. A mesma interação pode ser visualizada quando observado a queda de percentagem referente ao acumulo de Zn na planta *Typha latifolia*, que de 25% decaiu para 19% quando combinado com o Cd.

Analisando ainda a Figura 10, observa-se que a percentagem de chumbo alterou-se pouco para a amostra da *Juncus inflexius*, de 6% para 5,1%. Já para a amostra da *Typha latifolia* a capacidade de acumulo do mesmo metal reduziu em aproximadamente 50% na análise dessa contaminação multi metal. Entretanto, é importante ressaltar que os resultados sugerem certa tolerância das duas espécies em relação ao chumbo, desde a primeira aplicação (contaminação isolada). As duas espécies apresentaram mecanismos de sobrevivência, resultando em uma baixa e quase inalterada acumulação do ião metálico, mesmo quando expostas a concentrações mais altas.

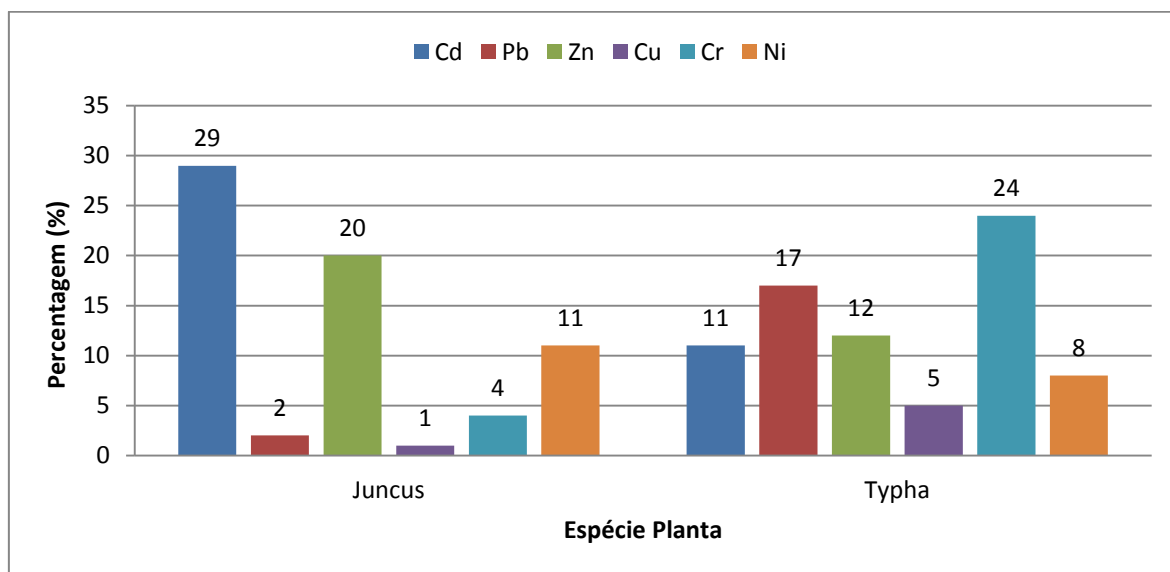
As amostras cuja contaminação combina todos os metais apresentam também uma possível interação entre eles, acarretando em uma diminuição nas concentrações acumuladas.

Apesar de a interação entre os iões metálicos resultar em um decaimento nas taxas de retenção dos mesmos pelas plantas, a afinidade e tolerância que cada espécie apresenta aos contaminantes inseridos no solo, mantém-se. A análise da Figura 11 permite verificar que a planta *Juncus inflexius* continua absorvendo melhor metais como o cádmio e zinco, enquanto a *Typha latifolia* demonstra uma maior predisposição para a acumulação de chumbo, cobre, crómio e níquel.

O cádmio, apesar de ter sido o metal inserido com a menor concentração, entre os seis selecionados para a dissertação, apresentou em todos os momentos, uma das maiores percentagens de acumulo pelas espécies de planta. De acordo com Kabata (2001), o Cd tende a ser mais móvel nos solos e, portanto, mais disponível para as plantas que muito outros elementos, incluindo Pb e Cu. Esta alta mobilidade, além da densidade e raio iônico no metal, como já supracitado, está

atribuída também ao fato que o ião é adsorvido bastante fracamente na matéria orgânica e óxidos do solo em solo em pH inferior a 6,00 (McBride, 1994).

Enquanto o Cd apresentou uma percentagem de 29% de acumulo na espécie *Juncus inflexius*, o chumbo, cobre e crômio apresentaram valores expressivamente baixos, sendo eles 2%, 1% e 4%, respectivamente. Em relação à *Typha latifolia* as diferenças de acumulo de metais foram menos discrepantes.



**Figura 11** - Percentagem de acumulação pelas plantas de todos os metais, para contaminação multi metal (grau I).

Apesar de cada metal ter sua concentração específica, que foram definidos a partir dos valores de referência da legislação Ontário, pode-se concluir que há uma interação entre eles. De acordo com as análises estatísticas, de fácil visualização na figura 11 e 7, o níquel foi o metal que apresentou maior independência de absorção, ou seja, foi o que menos sofreu influência de outros metais. A constatação de que o Cd e o Zn são antagônicos, também pode ser observada nas amostras com a combinação de todos os metais.

A baixa absorção de alguns metais pelas plantas também pode ser explicado partindo do principio da tolerância que cada espécie tem em relação a algum elemento. De acordo com Jones *et al.* (2013), diversas plantas que são fortemente tolerantes a elementos nocivos, conseguem restringir a sua acumulação, limitando a absorção do mesmo. Situação que pode ser observada nessa dissertação, principalmente nos dados referentes ao acumulo dos metais chumbo, cobre o crômio

pela espécie *juncus inflexius*, cujas percentagens não ultrapassaram 5% em relação à capacidade de remoção desses iões metálicos do solo.

Ao contrário dos metais Pb, Cu e Cr, o Zn demonstrou sempre um boa capacidade de acumulação pelas plantas. O destaque de absorção em todas as amostras, cujo metal está presente, pode ser explicado por Taiz e Zeiger (2002). De acordo com os pesquisadores, as elevadas taxas de absorção de nutriente resultam da grande necessidade do mesmo pelos tecidos da planta e da disponibilidade no solo à sua volta. O zinco é um elemento considerado micronutriente essencial e nesse estudo foi o metal injetado nos substratos com as maiores concentrações. Mesmo em interação com outros metais, o ião metálico essencial as plantas apresentou ainda uma acumulação de aproximadamente  $67 \text{ mg.kg}^{-1}$  pela espécie *juncus inflexius*, o que equivale a 20% de absorção, e  $40,37 \text{ mg.kg}^{-1}$  pela *Typha latifolia*, que é equivalente a 12%. Apesar de serem valores medianos, tais percentagens estão entre as mais altas observadas nas amostras multi metal.

## 5 CONCLUSÃO

A existência de uma área contaminada pode gerar, além de danos à saúde humana, comprometimento da qualidade dos recursos hídricos e restrições ao uso do solo.

A fitorremediação é uma importante técnica *in situ* usada na descontaminação de solos, através da remoção, contenção e redução de iões metálicos.

As espécies vegetais estudadas, pelo teor determinado de metais tóxicos acumulado, apresentaram as características necessárias para serem utilizadas na fitorremediação de locais contaminados.

A espécie *Juncus inflexus* destacou-se em relação á acumulação do cádmio e zinco, já a *Typha latifolia* demonstrou maior aptidão pelos iões metálicos chumbo, cobre, crómio e níquel.

As espécies selecionadas demonstram uma predisposição de que, quanto maior a concentração de metal disponibilizado, maior foi a quantidade de metal acumulado pelas mesmas.

Devido a diversos fatores, é muito difícil estabelecer um padrão de comportamento entre as diferentes espécies de plantas.

Nem sempre um elevado teor de contaminante no solo está relacionado com um elevado conteúdo na planta. Quando a planta apresenta tolerância a um metal, as mesmas criam mecanismos para sobreviver, diminuindo a absorção e controlando as suas atividades celulares.

Para contaminação grau I do solo a *Juncus inflexus* removeu 45% de Cd, 6% de Pb, 10% Cu, 8% de Cr, 13% de Ni e 32% de Zn, enquanto a *Typha latifolia* removeu 14% de Cd, 18% de Pb, 13% Cu, 32% de Cr, 17% de Ni e 25% de Zn.

Para a contaminação grau II, a *Juncus inflexus* removeu 27%, 3%, 2%, 5%, 10% e 18%, de Cd, Pb, Cu, Cr, Ni e Zn, respetivamente, enquanto a *Typha latifolia* removeu 14%, 4%, 5%, 23%, 10% e 17%, respetivamente.

Para o nível de contaminação mais severo, grau III, a *Juncus inflexus* removeu 24% de Cd, 3% de Pb, 1% Cu, 7% de Cr, 13% de Ni e 25% de Zn,

enquanto a *Typha latifolia* removeu 23% de Cd, 5% de Pb, 2% Cu, 16% de Cr, 11% de Ni e 27% de Zn.

Nos ensaios de contaminação multi metal (Cd/Pb/Zn e Cd/Cu/Pb/Cr/Ni/Zn concentração grau), a acumulação pelas plantas é diferente da verificada em condições com elementos isolados, em razão das diversas interações entre os iões. Em ambas as amostras, a percentagem de descontaminação do solo decresceu, evidenciando que a contaminação múltipla de metais compromete a eficiência da fitorremediação.

## 6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Germinação de sementes para quantificação exata de metais acumulados nos ensaios experimentais;
- Uso de brita no fundo dos vasos para evitar drenagem da água e uma possível lixiviação dos metais;
- Realização dos mesmos testes em outras estações a temperaturas mais elevadas;
- Introdução de novas variáveis que permitem compreender melhor os valores encontrados, como por exemplo, a determinação dos valores da capacidade de troca catiónica e o crescimento e observação da parte aérea da planta, fatores que proporcionam melhores resultados associados à fitotoxicidade.
- Novos estudos que possam promover alternativas para o destino das plantas contaminadas, para que não causem impacto negativo ao meio.

## REFERÊNCIAS

- Accioly, A.M.A e Siqueira, J.O. (2000). Contaminação química e biorremediação do solo. Tópicos em Ciência do Solo, v.1, p.299-351.
- Alloway, B.J. (1995). Heavy Metals In Soils. John Wiley And Sons, Inc. New York
- Alves, J.C.; Souza, A.P.; Poerto, M.L.; Arruda, J.A.; Tompson Júnior, U.A.; Silva, G.B.; Araújo, R.C.; Santos, D. (2008). Absorção e distribuição de Pb em plantas de vetiver, jureminha e algaroba. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.32, p.1329-1336.
- Andrade, J.C.M.; Tavares, S.R.L.; Mahler, C.F. (2007) Fitorremediação: O Uso Das Plantas Na Melhoria Da Qualidade Ambiental. Oficina De Textos, São Paulo.
- Antoniadis, V.; Mckinley, J.D.; Zuhairi, Y.W. (2007). Single-element and competitive mobility measured with column infiltration and batch tests. Journal of Environmental Quality, Madison, v.36, p.53-60.
- APA – Agência Portuguesa Do Ambiente. Guia De Boas Práticas. Portugal, 2010. Disponível Em: [https://www.apambiente.pt/\\_Zdata/Políticas/Resíduos/Guia%20de%20boas%20praticas\\_Apa\\_Final.Pdf](https://www.apambiente.pt/_Zdata/Políticas/Resíduos/Guia%20de%20boas%20praticas_Apa_Final.Pdf)
- ATSDR – Agency Of Toxic Substances And Disease Registry. (2012). Toxicological Profile For Cadmium. Atlanta: Us Department Of Health And Human Services, 487pp.
- ATSDR – Agency Of Toxic Substances And Disease Registry. (2005). Toxicological Profile For Nickel. Atlanta: Us Department Of Health And Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 397pp.
- Bradl, H.B. (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. Journal of Colloid and Interface Science, v.277, p.1–18.
- Baker, A.J.M. (1981). Accumulators and excluders -strategies in the response of plants to heavy metals. Journal of Plant Nutrition, v.3, p.643–654.
- Batista, A.A. (2013). Seleção de espécies com potencial fitorremediador de chumbo. Universidade Federal do Recôncavo da Bahia. Dissertação de Mestrado.
- Berton, R.S. (1992). Fertilizantes E Poluição. In: Reunião Brasileira De Fertilidade Do Solo E Nutrição De Plantas, Campinas: Fundação Cargil.
- Carneiro, C., Reissmann, C.B., & Marques, R. (2006). Métodos de análise química de K, Ca, Mg e Al, em folhas de erva-mate. Cerne, v.12, p.113–122.
- Catarino, L.; Moreira, I.; Ferreira, T.; Duarte, M.C. (2001) Plantas Aquáticas: Infestantes De Valas E Canais, ISBN, 160pp.
- CCME – Canadian Council Of Ministers Of The Environment. (1999) Canadian Soil Quality Guidelines For The Protection Of Environmental And Human Health: Cadmium. Winnipeg.

CCME – Canadian Council Of Ministers Of The Environment. (1999) Canadian Soil Quality Guidelines For The Protection Of Environmental And Human Health: Chromium. Winnipeg.

CCME – Canadian Council Of Ministers Of The Environment. (1999) Canadian Soil Quality Guidelines For The Protection Of Environmental And Human Health: Zinc. Winnipeg.

Cervantes, C., Campos-García, J., Devars, S., Gutiérrez-Corona, F., Loza-Tavera, H., Torres-Guzmán, J.C., & Moreno-Sánchez, R. (2001). Interactions of chromium with microorganisms and plants. *FEMS Microbiology Reviews*, v.25, p.335–347.

Cachada, A.F.O. (2007). *Geoquímica e Qualidade Ambiental de Solos Urbanos*. Universidade de Aveiro, 155 pp. Tese de Mestrado.

Chaney, R.L.; Malik, M.; Li, Y.M.; Brown, S.L.; Brewer, E.P.; Angle, J.S.; Baker, A.J (1997). Phytoremediation of soil metals. *Curr Opin Biotechnol*, v.8, p.279-84.

Christoforidis, A., & Stamatis, N. (2009). Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece. *Geoderma*, v.151, p.257–263.

Conceição, G. (2004). *Distribuição De Elementos-Traço Em Sedimentos Superficiais Do Rio Itajaí-Mirim Em Santa Catarina*. Universidade Regional De Blumenau, Blumenau-Sc. Dissertação de Mestrado.

Decreto-Lei n.º 89/2002 de 9 de Abril de 2002. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território. Proceda à revisão do Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Industriais (PESGRI 99), aprovado pelo Decreto-Lei n.º 516/99, de 2 de Dezembro, que passa a designar-se PESGRI 2001.

Droge, W. (2002). Free Radicals in the Physiological Control of Cell Function. *Physiological Reviews*, v.88, p.47–95.

Duarte, R.S.; Pasqual, A. (2000). Avaliação Do Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) E Zinco (Zn) Em Solos, Plantas E Cabelos Humanos. *Energia na Agricultura*, v.15, p.30-40.

EPA – United States Environmental Protection Agency. (1994). *Indoor Air Pollution: An Introduction For Health Professionals*. U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, Ohio.

EPA – United States Environmental Protection Agency. (1998). *A Citizen's Guide To Phytoremediation*. U.S. Environmental Protection Agency. Washington, D.C.

EPA – United States Environmental Protection Agency. (2000). *Introduction to Phytoremediation*. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 72pp.

EPAMIG – Empresa De Pesquisa Agropecuária De Minas Gerais. (2001) *Informe Agropecuário: Recuperação De Áreas Degradadas*. Belo Horizonte.

EPAMIG – Empresa De Pesquisa Agropecuária De Minas Gerais. (2008) *Informe Agropecuário: Áreas Degradadas*. Belo Horizonte, v. 29, n. 244.

Fernandez, R.O., Cervera, J.V.G., Vanderlinden, K., Bojollo, R.C., & Fernández, P.G. (2007). Temporal and spatial monitoring of the pH and heavy metals in a soil polluted by mine spill. post cleaning effects. *Water, Air, and Soil Pollution*, v.178, p.229–243.

- Garbisu, C., & Alkorta, I. (2001). Phytoextraction: a cost-effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. *Bioresource Technology*, v.77, p.229–236.
- Grandjean, P., Weihe, P., Debes, F., & White, R. (1996). Health implications for Faroe Islanders of heavy metals and PCBs from pilot whales. *Science of The Total Environment*, v.186, p.141–148.
- Henry, J.R. (2000). *An Overview of the Phytoremediation of Lead and Mercury*. Usepa. Washington, D.C., 31pp.
- Jones, R.; Ougham, H.; Thomas, H.;Waaland, S. (2013). *The Molecular Life of Plants*. American Society of Plant Biologists, Wiley-Blackwell, UK.
- Kabata-Pendias, A.; Pendias, H. (1992). *Trace Elements In Soil And Plants*. , Crc Press, Boca Raton.
- Kabata-Pendias, A.; Pendias, H. (2001). *Trace Elements In Soil And Plants*. 3th, Crc Press, Florida.
- Koarcak, R.F.; Fanning, D.S. (1985). Availability Of Applied Heavy Metals As A Function Of Type Of Soil Material And Metal Source. *Soil Science*, v.140, p.23-34.
- Lasat, M.M. (2003). Phytoextraction of metals from contaminated soil: A review of plant/soil/ metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues. *Journal of Hazardous Substance Research*, v.2, p.5–25.
- Lee, C.S., Li, X., Shi, W., Cheung, S.C., & Thornton, I. (2006). Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistics. *Science of The Total Environment*, v.356, p.45–61.
- Lindsay, W.L. (1978). *Chemical Equilibria In Soils*. John Wiley & Sons, New York.
- Lorenzi, H. (2000). *Plantas Daninhas Do Brasil, Terrestres, Aquáticas, Parasitas E Tóxicas*. 3 Ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum. 608pp.
- Mano, R. (2015). *Metais pesados nos solos portugueses*. INIAV-Oeiras.
- McBRIDE, M.B., 1994, *Environmental chemistry of sols*. New York: Oxford University Press, 406pp.
- Melo Jr, A.D.S. (2003). *Dinâmica da remoção de nutrientes em alagados construídos com Typha sp*, Universidade Estadual De Campinas: Faculdade De Engenharia Agrícola. Campinas-Sp, 295pp, Dissertação de Mestrado.
- Mitsou, K., Koulianou, A., Lambropoulou, D., Pappas, P., Albanis, T., & Lekka, M. (2006). Growth rate effects, responses of antioxidant enzymes and metabolic fate of the herbicide Propanil in the aquatic plant Lemna minor. *Chemosphere*, v.62, p.275–284.
- Moore, J.W.; Ramammorthy, S. (1984). *Heavy Metals In Natural Waters: Applied Monitoring And Impact Assessment*. Sprimger-Verlag, New York.
- Moreira, C.S. (2014). *Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos*. Universidade de São Paulo, Dissertação de mestrado.

Nascimento, L.A. (2008). Diagnóstico Da Possível Influência Da Atividade Petrolífera Em Sedimentos De Fundo Da Bacia Piranhas-Açu, Região Baixo Açu/Rn. Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte, Natal-Rn. Dissertação de Mestrado.

Ohlweiler, O.A. (1971). Química Inorgânica, Edgar Blücher, São Paulo.

Oliveira, D.M.; Cara, D.V.C.; Xavier, P.G.; Sobral, L.S.; Lima, R.B.; Almeida, A.L. (2006); Fitorremediação: O Estado Da Arte. Universidade Federal Do Rio De Janeiro.

Oliveira, R.C.B., & Marins, R.V. (2011). Dinâmica de metais-traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: Revisão. Revista Virtual de Química, v.3, p.88–102.

Oliveira, R.C.; ARAUJO, A.R.; CARVALHO, R.; PASSOS, L.P. (2009) Movimento de zinco em colunas de solo tratados com resíduos de calcário oriundo de mineração. Revista Ceres, Viçosa, MG, v.56, p.679-684.

OME – Ontario Ministry Of Environment And Energy. (2011). Ground Water And Sediment Standards For Use Under Part Xv.1 Of The Environmental Protection Act Ontario. Canada. Disponível Em: <https://www.ontario.ca/page/soil-ground-water-and-sediment-standards-use-under-part-xv1-environmental-protection-act>

OMS – Organização Mundial Da Saúde. (2011) Substâncias Químicas Perigosas À Saúde E Ao Ambiente. 240pp.

Peakall, D., & Burger, J. (2003). Methodologies for assessing exposure to metals: speciation, bioavailability of metals, and ecological host factors. Ecotoxicology and Environmental Safety, v.56, p.110–121.

Peres, V.P. (2010). Qualidade Da Água Da Microbacia Do Córrego Fundo, Municípios De Catalão E Ouidor (Go): Uma Análise Geoquímica. Universidade Federal De Goiás – Campus Catalão. Dissertação de Mestrado.

Pierangeli, M.A.P., Guilherme, L.R.G., Curi, N., Silva, M.L.N., Oliveira, L.R., & Lima, J.M. (2001). Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. Revista Brasileira de Ciência Do Solo, v.25, p.269–277.

PNAAS – Plano Nacional De Acção Ambiente E Saúde (2012). Relatório De Atividades Da EP Solos E Sedimentos 2009/2011. Lisboa, v.1, 120pp.

Ribeiro, M.A.C. (2013) Contaminação Do Solo Por Metais Pesados. Universidade Lusófona De Humanidades E Tecnologias, Lisboa – Portugal, 249pp. Dissertação de Mestrado.

Sasmaz, A., Obek, E., & Hasar, H. (2008). The accumulation of heavy metals in *Typha latifolia* L. grown in a stream carrying secondary effluent. Ecological Engineering, 33(3–4), 278–284.

Shriver, D.F.; Atkins, P.W. (2008). Química Inorgânica. Porto Alegre: Bookman.

Silva, Ferreira; Durães, N.; Bobos, I. (2007). Transferência de metais tóxicos no sistema solo-planta e sua complexação no *Juncus effusus* L. VI Congresso Ibérico, p.422–425.

Silva, L.A. (2009). Avaliação Da Biodisponibilidade De Metais Em Amostras De Sedimentos Do Rio Uberabinha (Uberlândia - Minas Gerais). Universidade Federal De Uberlândia – Campus Santa Monica, Uberlândia-Mg, 75pp. Dissertação de Mestrado.

Shakya, P.R., & Tamrakar, C.S. (2011). Assessment of heavy metals in street dust in Kathmandu Metropolitan City and their possible impacts on the environment. *Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry*, v.12(1 & 2).

Taiz, L., & Zeiger, E. (2002). *Plant Physiology*. Annals of Botany, 690.

Tavares, S.R.L., Oliveira, S.A., & Salgado, C.M. (2013). Avaliação de espécies vegetais na fitorremediação de solos contaminados por metais pesados. *Holos*, v.5, p.80–97.

Varenes, A. (2003). *Produtividade dos solos e ambiente*. Escolar Editora, Lisboa, 409pp.

Wiersma, J.V., & Moraghan, J.T. (2013). Within-seed distribution of selected mineral elements among soybean genotypes that vary in iron efficiency. *Crop Science*, v.53, p.2051–2062.

Zasoski, R.J.; Burau, R.G. (1977). A rapid nitric-perchloric acid digestion method for multielement tissue analysis. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 8, p.425-436.

Zeitouni, C.F. (2003). Eficiência De Espécies Vegetais Como Fitoextratoras De Cádmio, Chumbo, Cobre, Níquel E Zinco De Um Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico. Instituto Agrônomo De Campinas. Dissertação de Metrado.

## APÊNDICE “A”

**Tabela 7:** Amostras e volume (mL) da solução de metal adicionada ao solo de cada amostra de acordo com os graus de contaminação definidos (Graus I, II e III)

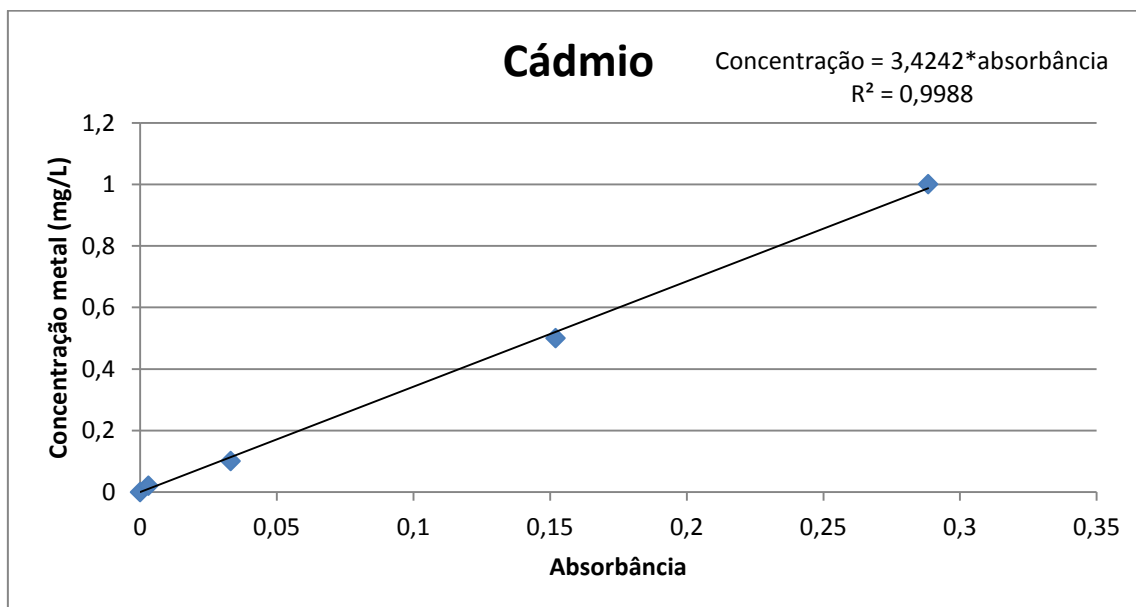
Concentrações	Pb (mL)	Cd (mL)	Zn (mL)	Cu (mL)	Cr(mL)	Ni (mL)	nº espécies
1.1 Pb	45	-	-	-	-	-	2
1.2 Pb	45	-	-	-	-	-	2
2.1 Pb	90	-	-	-	-	-	2
2.2 Pb	90	-	-	-	-	-	2
3.1 Pb	135	-	-	-	-	-	2
3.2 Pb	135	-	-	-	-	-	2
4.1 Cd	-	40	-	-	-	-	2
4.2 Cd	-	40	-	-	-	-	2
5.1 Cd	-	80	-	-	-	-	2
5.2 Cd	-	80	-	-	-	-	2
6.1 Cd	-	120	-	-	-	-	2
6.2 Cd	-	120	-	-	-	-	2
7.1 Zn	-	-	34	-	-	-	2
7.2 Zn	-	-	34	-	-	-	2
8.1 Zn	-	-	68	-	-	-	2
8.2 Zn	-	-	68	-	-	-	2
9.1 Zn	-	-	102	-	-	-	2
9.2 Zn	-	-	102	-	-	-	2
10.1 Cu	-	-	-	28	-	-	2
10.2 Cu	-	-	-	28	-	-	2
11.1 Cu	-	-	-	56	-	-	2
11.2 Cu	-	-	-	56	-	-	2
12.1 Cu	-	-	-	84	-	-	2
12.2 Cu	-	-	-	84	-	-	2
13.1 Cr	-	-	-	-	32	-	2
13.2 Cr	-	-	-	-	32	-	2
14.1 Cr	-	-	-	-	64	-	2
14.2 Cr	-	-	-	-	64	-	2
15.1 Cr	-	-	-	-	96	-	2
15.2 Cr	-	-	-	-	96	-	2
16.1 Ni	-	-	-	-	-	20	2
16.2 Ni	-	-	-	-	-	20	2
17.1 Ni	-	-	-	-	-	40	2
17.2 Ni	-	-	-	-	-	40	2

<b>Concentrações</b>	<b>Pb (mL)</b>	<b>Cd (mL)</b>	<b>Zn (mL)</b>	<b>Cu (mL)</b>	<b>Cr(mL)</b>	<b>Ni (mL)</b>	<b>nº espécies</b>
<b>18.1 Ni</b>	-	-	-	-	-	60	2
<b>18.2 Ni</b>	-	-	-	-	-	60	2
<b>19.1 Todos metais</b>	45	40	34	28	32	20	2
<b>19.2 Todos metais</b>	45	40	34	28	32	20	2
<b>20.1 (Pb/Cd/Zn)</b>	45	40	34	-	-	-	2
<b>20.2 (Pb/Cd/Zn)</b>	45	40	34	-	-	-	2
<b>21.1 (Branco)</b>	-	-	-	-	-	-	2
<b>21.2 (Branco)</b>	-	-	-	-	-	-	2

Fonte: A autora (2018)

## APÊNDICE “B”

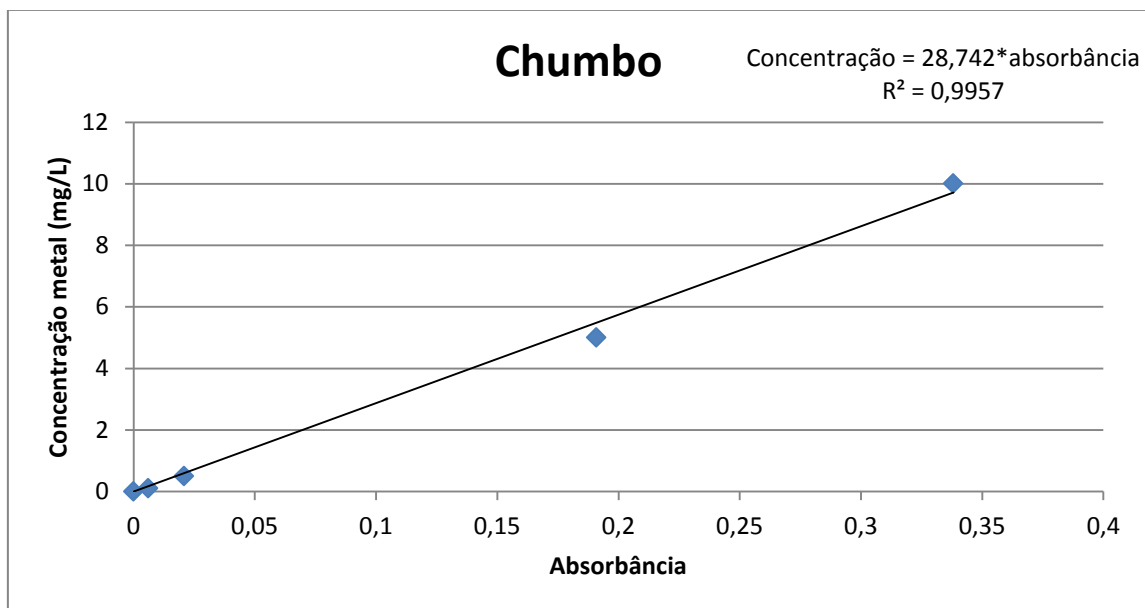
Curvas de calibração para os metais por FAAS.



**Figura 12** – Curva de calibração para o cádmio por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).

**Tabela 8** – Dados das concentrações e absorbâncias para a determinação da curva de calibração do cádmio.

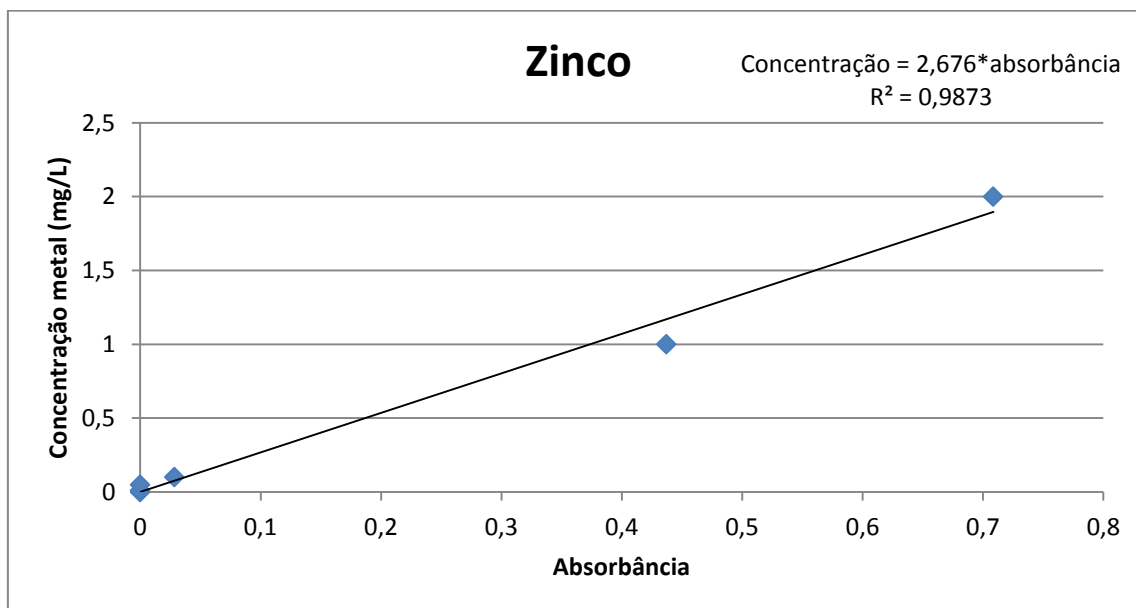
CÁDMIO	Conc. (mg/L)	Abs	Conc. Corrigida (mg/L)	Abs corrigida
Zero	0	-0,0001	0	0
Padrão 1	0,02	0,0029	0,02	0,003
Padrão 2	0,1	0,0331	0,1	0,0332
Padrão 3	0,5	0,152	0,5	0,1521
Padrão 4	1	0,2883	1	0,2884



**Figura 13** – Curva de calibração para o chumbo por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).

**Tabela 9** – Dados das concentrações e absorbâncias para a detrminação da curva de calibração do chumbo.

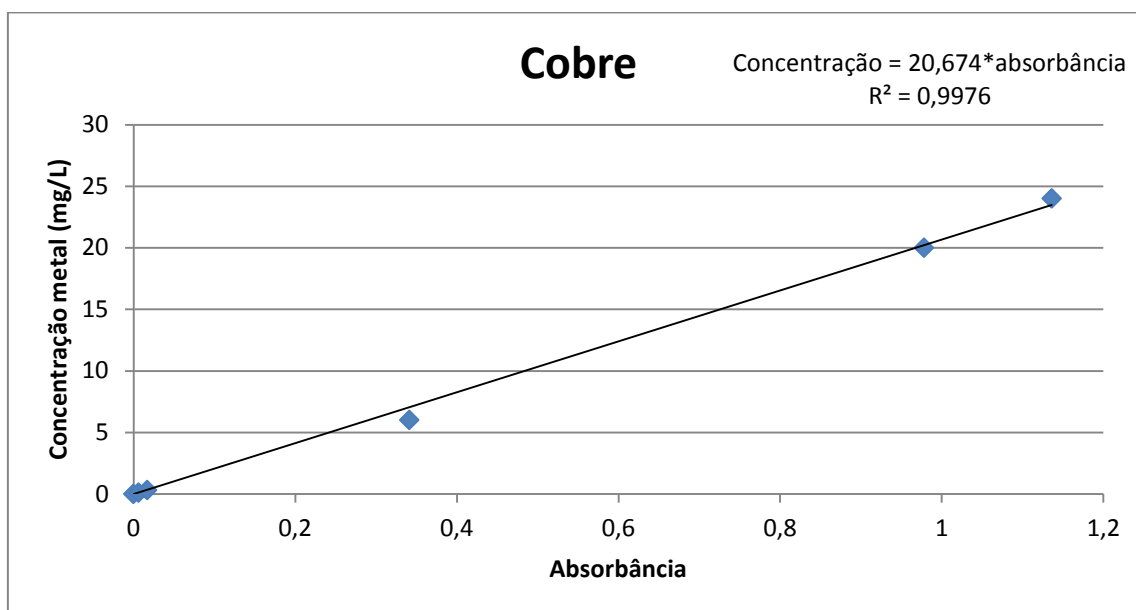
CHUMBO	Conc. (mg/L)	Abs	Conc. Corrigida (mg/L)	Abs corrigida
Zero	0	0,0014	0	0
Padrão 1	0,1	0,0074	0,1	0,006
Padrão 2	0,5	0,0222	0,5	0,0208
Padrão 3	5	0,1923	5	0,1909
Padrão 4	10	0,3395	10	0,3381



**Figura 14** – Curva de calibração para o zinco por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).

**Tabela 10** – Dados das concentrações e absorbâncias para a determinação da curva de calibração do zinco.

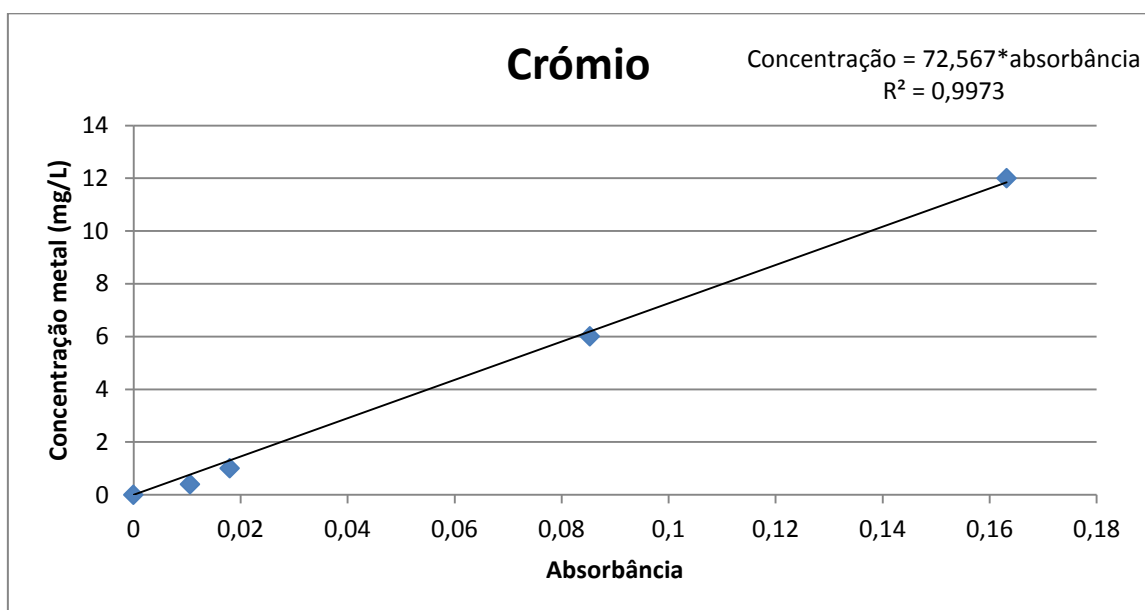
ZINCO	Conc. (mg/L)	Abs	Conc. Corrigida (mg/L)	Abs corrigida
Zero	0	0,0109	0	0
Padrão 1	0,05	0,0159	0,05	0,005
Padrão 2	0,1	0,0393	0,1	0,0284
Padrão 3	1	0,4479	1	0,437
Padrão 4	2	0,7196	2	0,7087



**Figura 15** – Curva de calibração para o cobre por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).

**Tabela 11** – Dados das concentrações e absorbâncias para a determinação da curva de calibração do cobre.

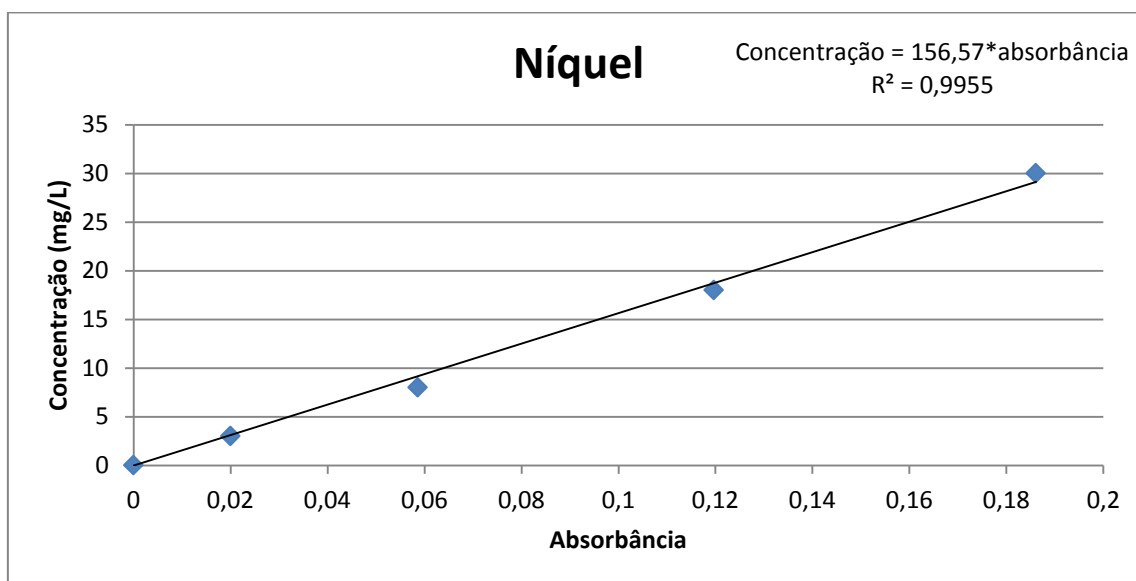
COBRE	Conc. (mg/L)	Abs	Conc. Corrigida (mg/L)	Abs corrigida
Zero	0	-0,0002	0	0
Padrão 1	0,1	0,0062	0,1	0,0064
Padrão 2	0,3	0,0169	0,3	0,0171
Padrão 3	6	0,3411	6	0,3413
Padrão 4	20	0,9781	20	0,9783
Padrão 5	24	1,1359	24	1,1361



**Figura 16** – Curva de calibração para o crômio por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).

**Tabela 12** – Dados das concentrações e absorbâncias para a determinação da curva de calibração do crômio.

CRÓMIO	Conc. (mg/L)	Abs	Conc. Corrigida (mg/L)	Abs corrigida
Zero	0	-0,0022	0	0
Padrão 1	0,4	0,0084	0,4	0,0106
Padrão 2	1	0,0158	1	0,018
Padrão 3	6	0,0831	6	0,0853
Padrão 4	12	0,161	12	0,1632



**Figura 17** – Curva de calibração para o níquel por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).

**Tabela 13** – Dados das concentrações e absorbâncias para a determinação da curva de calibração do níquel.

NÍQUEL	Conc. (mg/L)	Abs	Conc. Corrigida (mg/L)	Abs corrigida
Zero	0	0,003	0	0
Padrão 1	3	0,023	3	0,02
Padrão 2	8	0,0616	8	0,0586
Padrão 3	18	0,1227	18	0,1197
Padrão 4	30	0,1891	30	0,1861