



AVALIAÇÃO DE METAIS E FITORREMEDIAÇÃO DE SOLOS ADJACENTES À
RODOVIA WASHINGTON LUIZ NO RIO DE JANEIRO

Aline Copque Fialho do Bonfim

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Cláudio Fernando Mahler

Rio de Janeiro

Junho de 2018

AVALIAÇÃO DE METAIS E FITORREMEDIAÇÃO DE SOLOS ADJACENTES À
RODOVIA WASHINGTON LUIZ NO RIO DE JANEIRO

Aline Copque Fialho do Bonfim

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Examinada por:

Prof. Cláudio Fernando Mahler, D.Sc.

Prof. Ricardo Erthal Santelli, D.Sc.

Dr. Cassiano Augusto Rolim Bernardino, D.Sc.

Dra. Renata Coura Borges, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2018

Bonfim, Aline Copque Fialho

Avaliação de metais e fitorremediação de solos adjacentes à rodovia Washington Luiz no Rio de Janeiro/
Aline Copque Fialho do Bonfim – Rio de Janeiro:
UFRJ/COPPE, 2018.

XV, 84 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Cláudio Fernando Mahler

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 75-84.

1. Metais 2. Fitorremediação. 3. Solos de Rodovias. I. Mahler, Cláudio Fernando *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre ao meu lado, guiando meus passos, me dando forças para enfrentar os obstáculos e mostrando que tudo é possível para aquele que crê.

À minha mãe, Maria do Socorro Rodrigues Fialho, pelo apoio, paciência e por sempre acreditar em meu potencial, à minha irmã, Ilana Copque Fialho do Bonfim, pelo incentivo e à minha prima, Lucianne Fialho Batista, pelo apoio e correção.

Aos meus amigos de PEC/COPPE, por todo companheirismo, momentos de alegria e palavras de conforto, em especial aos “*Chingones*” pela amizade e cumplicidade. Vocês são como uma família para mim!

Aos meus amigos de Salvador, por sempre me incentivarem a continuar, em especial à Pedro Alexandre Dourado, pela paciência e ajuda.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Civil, COPPE, pela oportunidade e apoio na pesquisa.

Ao orientador Prof. Dr. Claudio Fernando Mahler, pelo apoio e orientação.

À Cassiano Augusto Rolim Bernardino, por sua atenção e paciência ao me ajudar com os ensaios de laboratório.

Ao Laboratório de Desenvolvimento Analítico – LADA (IQ/UFRJ) pelas análises concedidas, em especial ao Prof. Dr. Ricardo Erthal Santelli e ao aluno Bernardo Braz.

Aos amigos e funcionários dos laboratórios da Geotecnia (UFRJ), em especial Carlinhos, Luizão e Serginho, pela amizade e colaboração.

Ao CNPq, pela bolsa concedida durante todo o mestrado.

Ao Horto Universitário, pelo apoio a pesquisa.

A todos que, de algum modo, contribuíram para a construção desta dissertação, o meu mais sincero obrigada!

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

AVALIAÇÃO DE METAIS E FITORREMEDIAÇÃO DE SOLOS ADJACENTES À RODOVIA WASHINGTON LUIZ NO RIO DE JANEIRO

Aline Copque Fialho do Bonfim

Junho/2018

Orientador: Cláudio Fernando Mahler

Programa: Engenharia Civil

A contaminação por metais tóxicos em solos adjacentes a rodovias é um grave problema em escala mundial, visto que podem ser potencialmente tóxicos e cancerígenos para a saúde humana e impactam os ecossistemas circundantes. Este tipo de contaminação está diretamente relacionada com a atividade de tráfego e o desgaste das infraestruturas correspondentes. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a concentração de metais tóxicos em solos adjacentes à rodovia Washington Luiz, no Estado do Rio de Janeiro, bem como estudar o potencial de fitorremediação na reabilitação desses solos, utilizando a espécie *Crotalaria juncea*. A partir dos resultados foi possível observar concentração de Pb, Zn, Ni e Co maiores que os valores limites de referência de qualidade definidos pela Resolução CONAMA n° 420 de 2009 e pela CETESB (2014). Somente para o Zn foram observados valores acima dos valores de prevenção, porém abaixo dos valores de intervenção. Com relação à fitorremediação, o crescimento e a produção de biomassa da *C. Juncea*, após 45 e 90 dias de plantio, indicaram boa adaptação e resistência na presença de diversos metais (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn). Além disso, a espécie mostrou-se boa fitoextratora para Sr e boa fitoestabilizadora de Cu, Mn e Zn.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EVALUATION OF METALS AND PHYTOREMEDIATION ON THE ROADSIDE
SOILS OF THE WASHINGTON LUIZ HIGHWAY IN RIO DE JANEIRO

Aline Copque Fialho do Bonfim

June/2018

Advisor: Cláudio Fernando Mahler

Department: Civil Engineering

Heavy metals contamination in highways's adjacent soils is a serious problem on a global scale, as these species can be potentially toxic and carcinogenic to human health and can impact the surrounding ecosystems. This type of contamination is directly related to traffic activity and wear of the road infrastructures. Thus, the present work aims to evaluate heavy metals concentration in adjacent soils of the Washington Luiz highway in the State of Rio de Janeiro, as well as to study the phytoremediation's potential of *Crotalaria juncea* specie to rehabilitate those soils. From the results, it was possible to observe that Pb, Zn, Ni and Co concentrations found on the soil analysed were higher than the reference quality limits defined by CONAMA Resolution 420 and by CETESB. Only Zn presented values above Prevention Values, but below Intervention Values. In relation to phytoremediation, *C. juncea* growth and biomass production, after 45 and 90 days of planting, indicated good adaptation and resistance in the presence of several metals (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V and Zn). In addition, the species proved to be a good phytoextractor for Sr and good phytostabilizers of Cu, Mn and Zn.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivos Gerais	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Metais tóxicos no solo	4
3.2 Efeitos dos metais nas plantas e na saúde humana	5
3.3 Valores orientadores de qualidade do solo.....	9
3.4 Mecanismos de interação na interface solo-solução	11
3.5 Metais tóxicos em solos adjacentes a rodovias	13
3.6 Fitorremediação.....	15
3.6.1 Fatores de bioconcentração e translocação.....	18
3.6.2 Fitoestabilização	19
3.6.3 Fitoextração	20
3.6.4 Vantagens e limitações da fitorremediação	21
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 Área de estudo.....	25
4.2 Análises Físico-químicas do solo	27
4.2.1 Coleta e preparo do solo	27
4.2.2 Caracterização do solo.....	28
4.2.3 Permeabilidade	30
4.2.4 Ataque Sulfúrico.....	30
4.3 Análise de metais tóxicos no solo.....	31
4.3.1 Extração ácida para determinação de metais	31
4.3.2 Determinação dos metais.....	32
4.3.3 Índice de Geoacumulação e o Índice de Poluição	33

4.4 Ensaios de Fitorremediação.....	34
4.4.1 Características avaliadas.....	36
4.4.2 Análise Química	37
4.4.3 Análise de metais nas raízes e parte aérea.....	38
4.5 Métodos estatísticos.....	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Análises Físico-químicas do solo	39
5.1.1 Caracterização granulométrica dos solos	39
5.1.2 Permeabilidade	41
5.1.3 Ataque Sulfúrico.....	42
5.2 Determinação de metais no solo	43
5.3 Fitorremediação.....	52
5.3.1 Crescimento e desenvolvimento da cultura	52
5.3.2 Análise dos metais nas raízes e parte aérea das espécies	59
6. CONCLUSÕES.....	73
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	74
REFERÊNCIAS	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismos de fitorremediação.	18
Figura 2 – Pontos de coleta de solo na Rodovia Washington Luíz.	27
Figura 3 – Vista geral da localização de coleta de solo em cada ponto, onde (a) Ponto 01; (b) Ponto 02; (c) Ponto 03, e (d) Ponto 04.	28
Figura 4 – Preparo das amostras para Caracterização.	29
Figura 5 – Etapa inicial do cultivo da planta <i>Crotalaria juncea</i> cultivada em estufa. (a) Vasos plantados para cultivo em 45 dias. (b) Vasos plantados para o cultivo em 90 dias. 01 – Solos do Ponto 01; 02 – Solos do Ponto 02; 03 – Solos do Ponto 03; 04 – Solos do Ponto 04.	35
Figura 6 – Desenvolvimento médio da <i>C. Juncea</i> após 90 dias de cultivo. (a) Raiz; (b) Parte aérea.	36
Figura 7 - Curvas granulométricas obtidas para os solos coletados nos Pontos 01, 02, 03 e 04.	40
Figura 8 - Concentração média e desvio padrão de Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Sr (mg kg^{-1}) nos solos coletados próximos à rodovia Washington Luiz.	44
Figura 9 - Concentração média e desvio padrão de Mn e Zn (mg kg^{-1}) nos solos coletados próximos à rodovia Washington Luiz.	45
Figura 10 - Concentração média e desvio padrão de Al e Fe (mg kg^{-1}) nos solos coletados próximos à rodovia Washington Luiz.	45
Figura 11 – Espécies de <i>Crotalaria Juncea</i> após 45 dias (a) e 90 dias (b) de plantadas.	53
Figura 12 – Crescimento médio da espécie <i>Crotalaria juncea</i> após 90 dias de cultivo e logo após remoção do vaso.	54
Figura 13 – Comparativo entre os comprimentos das raízes da Crotalaria (cm) após 45 e 90 dias de cultivo \pm DP.	56
Figura 14 – Comprimentos das partes aéreas da Crotalaria (cm) após 45 e 90 dias de cultivo \pm DP.	56
Figura 15 – Biomassa de Crotalaria produzida (mg kg^{-1}) nas raízes após 45 e 90 dias de cultivo \pm DP.	58
Figura 16 – Biomassa de Crotalaria produzida nas partes aéreas após 45 e 90 dias de cultivo \pm DP.	58

Figura 17 – Concentração média de Cd, Co, Cr, Ni e V (mg kg^{-1}) nas raízes após 45 dias (a) de cultivo e 90 dias (b) nos pontos de estudo.	60
Figura 18 – Concentração média de Cu, Pb e Sr (mg kg^{-1}) nas raízes após 45 dias (a) de cultivo e 90 dias (b) nos pontos de estudo.	61
Figura 19 – Concentração média de Mn e Zn (mg kg^{-1}) nas raízes após 45 dias (a) de cultivo e 90 dias (b) nos pontos de estudo.	62
Figura 20 – Concentração média de Al e Fe (mg kg^{-1}) nas raízes após 45 dias (a) de cultivo e 90 dias (b) nos pontos de estudo.	63
Figura 21 - Concentração média de Cd, Cr, Ni, Pb e V (mg kg^{-1}) nas partes aéreas após 45 dias (a) de cultivo e 90 dias (b) nos pontos de estudo.	65
Figura 22 - Concentração média de Cu, Mn e Sr (mg kg^{-1}) nas partes aéreas após 45 dias (a) de cultivo e 90 dias (b) nos pontos de estudo	66
Figura 23 - Concentração média de Al, Fe, Zn (mg kg^{-1}) nas partes aéreas após 45 dias (a) de cultivo e 90 dias (b) nos pontos de estudo.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classes de qualidade dos solos segundo a concentração de substâncias químicas	9
Tabela 2 – Condições operacionais para o ICP OES utilizadas na determinação de metais em extratos de sedimento.	33
Tabela 3 – Índice de Geoacumulação (Igeo) para metais tóxicos	34
Tabela 4 – Índice de Poluição (Pi) para metais tóxicos	34
Tabela 5 - Resultados das análises granulométricas dos solos coletados nos Pontos 01, 02, 03 e 04.	39
Tabela 6 – Classificação textural e coeficiente de uniformidade dos solos coletados nos Pontos 01, 02, 03 e 04.	39
Tabela 7 – Coeficiente de Permeabilidade (k) do solo no Ponto 4 ($m s^{-1}$).	41
Tabela 8 – Valores típicos de coeficientes de permeabilidade ($m s^{-1}$).	42
Tabela 9 – pH e ΔpH do solo coletado no Ponto 04.	42
Tabela 10 – Resultados da análise química obtida por ataque sulfúrico para solos do Ponto 04.	43
Tabela 11 – Concentrações médias e desvio padrão de Al, Co, Cr, Cu e Fe ($mg kg^{-1}$).	46
Tabela 12 – Concentrações médias e desvio padrão de Mn, Ni, Pb, Sr e Zn ($mg kg^{-1}$).	46
Tabela 13 – Concentrações mínimas de detecção dos metais analisados pelo Equipamento – LOQ ($mg kg^{-1}$).	46
Tabela 14 – Valores orientadores (VRQ, VP e VI) para solos ($mg kg^{-1}$).	47
Tabela 15 – Matriz correlação de Pearson para as amostras de solo coletadas na Washington Luiz nos Pontos 01, 02, 03 e 04.	49
Tabela 16 – Classificação dos solos em Classes segundo a concentração de substâncias químicas de acordo com a CONAMA 420 (2009).	50
Tabela 17 – Índice de geoacumulação (Igeo) dos solos analisados.	51
Tabela 18 – Índice de Poluição (Pi) dos solos analisados	51

Tabela 19 – Comprimento médio (cm) das raízes e partes aéreas em cada ponto em 45 e 90 dias \pm DP.	55
Tabela 20 - Biomassa seca de Crotalária (mg kg^{-1}) produzida em 45 e 90 dias \pm DP.	57
Tabela 21 – Concentração média de metais nas raízes da Crotalária (mg kg^{-1}) após 45 e 90 dias de cultivo.	68
Tabela 22 – Concentração média de metais nas partes aéreas da Crotalária (mg kg^{-1}) após 45 e 90 dias de cultivo.	69
Tabela 23 - Fator de Bioconcentração (BF) calculado para a <i>Crotalaria juncea</i>	70
Tabela 24 – Fator de Translocação (TF) calculado para a <i>Crotalaria juncea</i>	71

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BF	Fator de Bioconcentração
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONCER	Companhia de Concessão Rodoviária Juiz de Fora-Rio de Janeiro
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CTC	Capacidade de troca catiônica
DIC	Delineamento Inteiramente Casualizado
FF	Fração Fina
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IGEO	Índice de Geoacumulação
INEA	Instituto Estadual do Ambiente
pH	Potencial hidrogeniônico
PI	Índice de poluição
TF	Fator de Translocação
USEPA	United States Environmental Protection Agency
VI	Valor de Intervenção
VP	Valor de Prevenção
VRQ	Valor de Referência de Qualidade

LISTA DE SÍMBOLOS

Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio (III)
Ca	Cálcio
B _n	Concentração de referência do solo
C _n	Concentração do elemento n na fração fina (FF<2 μm)
C _p	Concentração de metais total na planta
C _r	Concentrações de metais na raiz da planta
C _s	Concentrações de metais na parte aérea da planta
C _{so}	Concentrações de metais no solo
Cd	Cádmio
cm	Centímetro
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Cun	Coefficiente de Uniformidade
D ₁₀	Diâmetro que corresponde ao ponto da curva granulométrica onde 10% passa na peneira
D ₆₀	Diâmetro que corresponde ao ponto da curva granulométrica onde 60% passa na peneira
Fe	Ferro
Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro (III)
g	grama
HCl	Ácido clorídrico
Hg	Mercúrio
HNO ₃	Ácido nítrico
K	Potássio
k	Permeabilidade
Kg	Quilograma
Ki e Kr	Índices de intemperismo
L	Litro
Mg	Magnésio

mg	Miligrama
Mn	Manganês
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
SiO ₂	Dióxido de Silício
Sr	Estrôncio
V	Vanádio
Zn	Zinco

1. INTRODUÇÃO

A utilização indiscriminada e não sustentável dos recursos naturais tem resultado na crescente degradação ambiental observada em diversos países nas últimas décadas. A queima de combustíveis fósseis proveniente de automóveis é uma das principais responsáveis pela poluição observada nos grandes centros urbanos. Além de liberar gases, o uso de veículos resulta na liberação de metais potencialmente tóxicos para o meio ambiente, podendo gerar riscos para os ecossistemas e para a saúde humana.

Estes metais são elementos que ocorrem naturalmente no solo, sendo alguns deles essenciais para várias funções fisiológicas nos seres vivos. O problema ocorre quando estas espécies encontram-se em concentrações elevadas no ar, nas águas superficiais e subterrâneas, no solo ou nos sedimentos, podendo causar danos ao meio ambiente e à cadeia alimentar, conseqüentemente, afetando os seres humanos.

De acordo com Lough *et al.* (2005) e Wiseman *et al.* (2013), o tráfego veicular tem sido apontado como a principal fonte geradora de metais em solos de áreas urbanas. Os elementos comumente encontrados em solos próximos a rodovias são o cádmio (Cd), o chumbo (Pb), o zinco (Zn), o cobre (Cu), o cobalto (Co), o cromo (Cr) e o níquel (Ni) (PAWLAK *et al.*, 2014).

A BR-040 é uma rodovia radial brasileira, que liga a capital do país, Brasília, ao município do Rio de Janeiro, passando pelos estados de Minas Gerais e Goiás. Conhecida como Rodovia Washington Luiz, o trecho localizado entre a capital carioca e a cidade de Petrópolis (RJ), é um trecho de grande importância para o estado do Rio de Janeiro, com grande volume de carros e caminhões. De acordo com a Concer (2013), cerca de 20 milhões de veículos trafegam anualmente na rodovia Washington Luiz. Além disto, a rodovia passa pela região metropolitana do Rio de Janeiro, área altamente populosa, com 11.835.708 habitantes. (IBGE, 2010).

Buscando-se diminuir os riscos à população e ao meio ambiente, bem como atender à legislação vigente, estas áreas devem ser descontaminadas. Diversos são os métodos de remediação de solos contaminados, dentre os quais destacam-se o isolamento da área contaminada, a imobilização por meio de aditivos químicos, a redução da toxidez, a separação física, a extração do material, a biorremediação e a fitorremediação. A escolha da tecnologia a ser utilizada depende da forma e tipo do

contaminante e das características locais, buscando-se sempre a solução que seja mais adequado e forneça o melhor custo-benefício.

Nos últimos anos, as tecnologias de remediação que utilizam agentes biológicos têm recebido melhor aceitação com relação às opções convencionais. A biorremediação e a fitorremediação são tratamentos biológicos que utilizam a ação de microorganismos e da vegetação, respectivamente, para remediar as áreas contaminadas. Estas técnicas podem ser utilizadas conjuntamente ou de forma separada, em alternativa aos demais métodos.

Na fitorremediação, as plantas auxiliam a recuperação de sítios contaminados por meio da remoção, contenção, transferência, estabilização e/ou transformação dos metais presentes no solo. Esta técnica apresenta diversas vantagens, como a possibilidade de aplicação em áreas extensas, possuir baixo custo de implantação e operação e reduzir a erosão e lixiviação dos contaminantes.

O Brasil apresenta um grande potencial para fitorremediação de áreas contaminadas por metais devido à sua rica biodiversidade e ao clima, que favorecem os processos biológicos pertinentes. No entanto, a maior parte das espécies vegetais utilizadas para a fitorremediação tem sido estudada em regiões de climas temperados, o que indica a necessidade de estudos locais, buscando a identificação de espécies com potencial para fitorremediação de solos contaminados por metais no Brasil, buscando identificar aquelas que melhor se adaptam ao clima tropical e com melhor eficiência na absorção destes elementos.

Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo investigar a presença de metais tóxicos em solos adjacentes à rodovia Washington Luiz, na altura do município de Duque de Caxias - RJ, buscando determinar a ocorrência de contaminação devido ao tráfego. Objetiva, também, verificar a aplicabilidade da espécie *Crotalaria juncea* na fitorremediação destes elementos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Avaliar a concentração de metais tóxicos em solos adjacentes à rodovia Washington Luiz, no Estado do Rio de Janeiro, bem como estudar o potencial de fitorremediação na reabilitação desses solos, utilizando-se a espécie *Crotalaria juncea*.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar as concentrações de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn e suas possíveis fontes em quatro pontos coletados em solos adjacentes à rodovia Washington Luiz na altura do município de Duque de Caxias, RJ;
- Utilizar a técnica de fitorremediação na descontaminação destes solos, avaliando o uso da espécie *Crotalaria juncea*;
- Avaliar os teores dos metais Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn nas raízes e partes aéreas da *Crotalaria juncea* após cultivo no solo previamente coletado;
- Avaliar se a espécie supracitada possui potencial fitoextrator ou fitoestabilizador dos metais encontrados, avaliando o acúmulo e distribuição dos elementos na planta.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Metais tóxicos no solo

Do ponto de vista químico, o termo “metal pesado” é o nome mais conhecido e utilizado para o grande grupo de elementos que apresenta densidade atômica maior que 6 (g cm^{-3}) (ALLOWAY, 1995; KABATA-PENDIAS, 2011). Estes metais também são conhecidos como “metais tóxicos” ou “elementos traços”, sendo o último termo não adequado, uma vez que “traço” na Química Analítica Quantitativa é reservado para designar concentrações de qualquer elemento que não pode ser quantificado por ser um valor muito baixo (ALLOWAY, 1995; ZEITOUNI, 2003; KABATA-PENDIAS, 2011).

A maioria dos metais considerados tóxicos ocorre naturalmente no meio ambiente devido a diversos fenômenos. Apesar de nem sempre apresentar toxicidade, a denominação de metal tóxico é frequentemente utilizada em publicações e legislações, estando comumente associado com contaminações de solos e águas subterrâneas (ALLOWAY, 1995; AZEVEDO; CHASIN, 2003; TAVARES, 2013). Alloway (1995) explica que isto ocorre porque os metais, quando presentes em concentrações acima dos valores limites, podem se tornar tóxicos e desencadear diversos problemas ambientais, constituindo-se um grande risco para a saúde dos seres humanos e dos animais.

Quanto à sua origem, os metais tóxicos podem ser classificados como litogênicos, quando ocorrem naturalmente no solo, provenientes de fontes geológicas, ou podem ser antrópicos, quando adicionados pela ação humana (ALLOWAY, 1995; ZEITOUNI, 2003). Os teores de metais encontrados naturalmente nos solos dependem, na maioria dos casos, do teor do elemento na rocha de origem e do grau de intemperização sofrido por este material (TAVARES, 2013).

Existem locais onde os teores de metais tóxicos são naturalmente elevados. No entanto, a influência antrópica é a principal responsável pela quase totalidade dos danos ambientais associados à presença destas substâncias. As contaminações provenientes das atividades humanas, geralmente, são decorrentes da disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos e industriais, da aplicação de pesticidas e fertilizantes na atividade agrícola e pela combustão de combustíveis fósseis (SALT *et al.*, 1995; BAIRD, 2001; ANDRADE *et al.*, 2005; TAVARES, 2013).

Devido ao seu caráter acumulativo, estes elementos tendem a permanecer estáveis no ambiente por um longo período de tempo, uma vez que algumas espécies não sofrem degradação microbiana ou química, como é o caso do Cd, Pb e Hg (ROCHA, 2016). Esta característica contribui com a contaminação dos solos e com o aumento da poluição das águas subterrâneas.

3.2 Efeitos dos metais nas plantas e na saúde humana

O acúmulo de metais nos solos tem alto impacto para as plantas, o que, conseqüentemente, afeta todo o ecossistema (KRISHNA; GOVIL, 2007; ATO *et al.*, 2010; BECH *et al.*, 2012; SASMAZ; OBEK, 2012; SOOKSAWAT *et al.*, 2013). Sabe-se que todas as plantas precisam de um conjunto de nutrientes inorgânicos essenciais (N, P, K, Ca, Mg, Fe, Cl, Zn, Mn e Cu), que são exigidos para seu crescimento, desenvolvimento e reprodução (LUGLI, 2011). Outros elementos inorgânicos não essenciais, como vários contaminantes comuns (Pb, Cd, As, *etc.*) também podem ser absorvidos pelas raízes da planta, substituindo um nutriente essencial, o que pode causar sua morte ou enfraquecimento e menor desenvolvimento.

A atividade biológica de uma substância tóxica depende da sua concentração no organismo, independente do mecanismo de intoxicação. Assim, um cátion de metal representa um perigo a medida que entra na cadeia alimentar dos organismos, dando origem ao fenômeno de magnificação trófica, que é um fenômeno que ocorre quando há acúmulo progressivamente maior de uma substância tóxica, de um nível trófico para outro, ao longo da cadeia alimentar (AGUIAR *et al.*, 2002; LUGLI, 2011). Desta forma, os consumidores, topo da cadeia alimentar, apresentam maior concentração dos produtos tóxicos que os produtores, base da cadeia.

A concentração considerada tóxica depende da fisiologia do organismo afetado e da natureza do elemento (LUGLI, 2011). Para as plantas, destacam-se os seguintes impactos da presença de altos teores metais tóxicos no solo (FOY *et al.*, 1978; ALLOWAY, 1995; KABATA-PENDIAS, 2011; LUGLI 2011; OVEČKA; TAKÁČ, 2014):

- Redução do crescimento;
- Alterações na integridade estrutural e fisiológica das folhas, diminuindo as taxas de fotossíntese e respiração;
- Alguns contaminantes podem competir com metabólitos essenciais (As, Sb, Se, Te, W, F);
- Substituição de íons essenciais (cátions) (Cs, Li, Rb, Se, Sr);
- Alterações nos sistemas de transpiração e transporte entre alguns órgãos;
- Redução da capacidade da planta em absorver água e nutrientes pelas raízes;
- Alterações no funcionamento das raízes afetam os processos de desenvolvimento, como floração, embriogênese e formação de sementes, e
- Danos nas estruturas e membranas celulares das plantas.

É importante destacar que cada metal pode impactar de uma forma diferente o desenvolvimento vegetal, sendo algumas plantas mais tolerantes a alguns elementos que a outros. Assim, o impacto da presença de metais nas plantas dependerá do tipo de metal, da sua biodisponibilidade e da espécie vegetal (FOY *et al.*, 1978; ALLOWAY, 1995; KABATA-PENDIAS, 2011).

Além de serem tóxicos para as plantas, quando em elevadas concentrações, os metais tóxicos também se tornam tóxicos à saúde humana. De acordo com Abrahams (2002), os principais meios de exposição do homem aos metais tóxicos são a inalação, a absorção pela pele ou a ingestão de alimentos contaminados. Geralmente, as grandes consequências para os seres humanos expostos são a contribuição para doenças cancerígenas, cardiovasculares, distúrbios de comportamento, inteligência reduzida e déficit de atenção (LIU *et al.*, 2013).

Outros danos específicos variarão a depender do tipo de metal envolvido e da sua concentração, conforme exemplificado no Quadro 1, onde são apresentados possíveis efeitos de alguns metais.

Quadro 1 – Efeitos dos metais à saúde humana e ao meio ambiente.

Metal	Efeitos
Al	Pode levar a distúrbios neurológicos como a doença de Alzheimer e outras síndromes e à senilidade cerebral, dores de cabeça, cólicas, secura da pele, membranas, mucosas e outros. Com relação ao meio ambiente, afeta a acidez do solo, que pode acarretar em outros impactos indiretos.
Ca	O excesso de cálcio no sangue pode enfraquecer os ossos, conduzir à formação de cálculos renais e interferir no funcionamento do coração e do cérebro.
Cd	Pode causar anemia crônica, câncer nos pulmões, nariz, seios, garganta e estômago; Efeito tóxico às plantas quando em elevadas concentrações.
Co	Asma brônquica e fibrose; no fígado, prejudica a função hepática; dermatites (eczema e urticária) ou alérgicas; exposições por via oral e pulmonar podem produzir lesões no miocárdio.
Cu	Anemia crônica, danos cerebrais e renais; Efeito tóxico às plantas quando em elevadas concentrações; podem causar sérios efeitos adversos à saúde humana e ao meio biótico.
Fe	Efeito tóxico às plantas quando em elevadas concentrações, afetando seu desenvolvimento.
Hg	Perda de cabelo, fadiga, câncer nos pulmões, nariz, seios, garganta e estômago, danos cerebrais e renais, depressão, perda de equilíbrio, insônia, perda de memória, distúrbios da visão, irritabilidade e sonolência; Efeito tóxico às Plantas quando em elevadas concentrações.
K	Pode levar à deficiência de Zn no solo, limita a absorção de Ca, Na, S e P e inibe a absorção de Mg.
Mn	Efeito tóxico às plantas quando em elevadas concentrações; afeta a acidez do solo; atua principalmente como co-fator para uma série de reações enzimáticas, entra na composição de uma enzima chamada Superóxido dismutase (mitocondrial) que atua na proteção das membranas celulares, em especial a membrana das mitocôndrias.

Ni	Neurotóxico capaz de provocar reações alérgicas e sérios danos ao sistema respiratório, como bronquites crônicas, crises asmáticas, inflamações das cavidades nasais e câncer; Pode causar perda de cabelo, câncer nos pulmões, nariz, seios, garganta e estômago, bem como dermatites alérgicas; Possui efeito tóxico às plantas quando em elevadas concentrações.
P	Pode levar à deficiência de Zn no solo, reduzir a absorção de Mn e bloquear a absorção de K, nutrientes essenciais para o sadio desenvolvimento radicular e folhear.
Pb	Problemas renais, aumento do risco para o doenças cardiovasculares, câncer nos pulmões, nariz, seios, garganta e estômago, pode causar prejuízo ao desenvolvimento de crianças e inibir a formação de óxido nítrico (NO) e alterar o funcionamento de importantes mecanismos fisiológicos; capaz de causar sérios efeitos adversos à ictiofauna, aves, mamíferos e microorganismos.
Zn	Considerado um micronutriente essencial e desempenha papel importante no metabolismo de diversos organismos. Em elevadas concentrações, podem causar sérios efeitos adversos à saúde humana e ao meio biótico, como tonturas, fadiga, efeito tóxico às plantas podendo causar mortandade a depender das concentrações.

Fonte: Adaptado de LIU *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2012; ATSDR, 2007; SHARMA *et al.*, 2007; BARBOSA *et al.*, 2006; ALVES; ROSA, 2003.

São muitos os efeitos associados à contaminação por metais tóxicos, uns potencialmente mais tóxicos que outros, porém todos com sua parcela prejudicial tanto para seres humanos e animais quanto para a flora. Como forma de proteger a saúde da população e o meio ambiente, o Conselho Nacional de Meio Ambiente publicou, em 2009 uma resolução buscando controlar e monitorar a contaminação em solos e águas subterrâneas.

3.3 Valores orientadores de qualidade do solo

No Brasil, a Resolução do CONAMA n° 420 de 2009, na esfera da União, é a legislação que dispõe sobre os critérios e valores orientadores de qualidade do solo e águas subterrâneas quanto à presença de substâncias químicas (CONAMA, 2009). De acordo com esta resolução, os órgãos competentes dos Estados e do Distrito Federal devem determinar os Valores de Referência de Qualidade (VRQ), os Valores de Prevenção (VP) e os Valores de Intervenção (VI) a serem seguidos para cada contaminante.

De acordo com a resolução, os VRQs podem ser entendidos como a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo e que é determinado com base em interpretações estatísticas de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos. Já os VPs representam a concentração limite de uma determinada substância no solo, acima da qual este não seja capaz de sustentar suas funções principais. Por fim, os VIs são definidos pela resolução como a concentração acima da qual existem riscos potenciais diretos ou indiretos à saúde humana, considerando-se um cenário de exposição genérico.

A mesma resolução classifica a qualidade dos solos segundo a concentração de substâncias químicas, conforme visualizado na Tabela 1.

Tabela 1 – Classes de qualidade dos solos segundo a concentração de substâncias químicas.

VRQ		VP	VI
Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4

Fonte: Adaptado de CONAMA (2009).

A Resolução CONAMA n° 420/2009 classifica os solos como Classe 1, Classe 2, Classe 3 e Classe 4. Os solos Classe 1 são caracterizados por possuírem concentrações de substâncias químicas menores ou iguais ao VRQ; os solos Classe 2 apresentam pelo menos a concentração de uma substância acima do VRQ e menor ou igual ao VP; a Classe 3 são os solos onde são encontradas concentrações de pelo menos uma substância acima do VP e menores ou iguais ao VI, e, por fim, como Classe 4 caracterizam-se os

solos que possuem concentrações de no mínimo uma substância química maior que o VI.

A mesma resolução supracitada prevê que sejam implementados os seguintes procedimentos de prevenção e controle da qualidade do solo (CONAMA, 2009):

- Classe 1: não requer ações;
- Classe 2: avaliação do órgão ambiental (possibilidade de ocorrência natural da substância ou da existência de fontes de poluição) com indicativos de ações preventivas de controle;
- Classe 3: identificação da fonte potencial de contaminação; avaliação da ocorrência natural da substância; controle das fontes de contaminação; monitoramento da qualidade do solo e da água subterrânea, e
- Classe 4: gerenciamento de áreas contaminadas.

Até o presente momento, não há uma estimativa sobre a quantidade total de áreas contaminadas no Brasil. No entanto, o CONAMA estabeleceu diretrizes para o gerenciamento ambiental destas áreas (CONAMA, 2009). O Instituto Estadual do Meio Ambiente do Estado do Rio de Janeiro (INEA) atualizou em 2014 o cadastro de áreas contaminadas do estado, e estimou em 220 o número de locais afetados, distribuídos entre as atividades industriais, viação, postos de serviço e aterros (INEA, 2014). Este documento indicou que 130 dessas áreas contaminam de alguma forma os solos e a água, e as 90 áreas restantes apresentam risco para a saúde humana (INEA, 2014). Entretanto, não existem dados estatísticos sobre a contaminação por metais nas áreas do estado do Rio de Janeiro.

O estado de São Paulo possui uma lista ampla e atualizada de valores orientadores para solo e água subterrânea, elaborada pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2014). Em 2013, a CETESB reportou a existência de 4.771 áreas contaminadas, sendo que 720 são contaminadas por algum tipo de metal (CETESB, 2013). A companhia publicou em 2001 a primeira lista de valores orientadores que contemplou 37 substâncias. Em 2005 essa lista foi revisada e atualizada para 84 substâncias e serve como base para os valores orientadores adotados pela resolução CONAMA supracitada (CONAMA, 2009).

3.4 Mecanismos de interação na interface solo-solução

Aspectos relativos à mobilidade e à disponibilidade dos metais no solo devem ser considerados quando se busca uma maior compreensão do comportamento dessas espécies. Sabe-se que somente uma pequena parte do metal no solo é sujeita a fenômenos de mobilização e é a parcela que gera maior preocupação do ponto de vista ambiental, uma vez que esta parte pode migrar mais facilmente e contaminar o lençol freático.

Os metais entram no solo por diferentes caminhos, incluindo o intemperismo, por vias aéreas e pela lixiviação de resíduos, pesticidas ou fertilizantes. O intemperismo é um conjunto de modificações físicas e químicas sofridas pelas rochas decorrente da interação rocha-atmosfera-biosfera (TOLEDO *et al.*, 2000; PINTO, 2011). O material intemperizado sofre, também, processos pedogenéticos que levam à formação dos solos. Os processos pedogenéticos trazem como consequência uma separação dos metais tóxicos entre os vários componentes do solo, o que provoca diferenças em seu padrão de distribuição (TAVARES, 2013).

Alleoni *et al.* (2005) explicam que durante a atuação dos processos de intemperismo e pedogênese, os minerais primários presentes nas rochas são dissolvidos, liberando os elementos químicos neles contidos para o solo. Após serem liberados das rochas, os metais tóxicos, por possuírem eletronegatividade, raios iônicos e estados de oxidação distintos, podem ser precipitados ou co-precipitados com os minerais secundários, adsorvidos nas superfícies dos minerais secundários (argilas ou óxidos de Fe, Al e Mn) ou da matéria orgânica presente no solo ou complexados e lixiviados pela solução do solo (ZEITOUNI, 2003; ALLEONI *et al.*, 2005; HOODA, 2010; KABATA-PENDIAS, 2011).

A mobilidade dos metais no solo, por sua vez, refere-se a processos químicos, os quais incluem interações químicas com o ambiente e a capacidade de movimentação em solução após a dissolução do mineral/composto químico (ALLEONI *et al.*, 2005). As reações químicas desempenham um papel fundamental no transporte de poluentes em meios porosos. De acordo com Boscov (2008), as reações químicas entre os elementos sorvidos nas partículas do solo e os elementos livres na solução intersticial permitem a alteração da concentração de soluto da fase líquida, podendo ocorrer a transferência dos

elementos orgânicos e inorgânicos para a matriz do solo ou para a fase gasosa da zona não saturada.

Os principais processos que controlam a concentração de espécies químicas na solução do solo são os mecanismos de adsorção/dessorção e os de precipitação/dissolução (ALLEONI *et al.*, 2009). Embora essas reações possam estar ocorrendo simultaneamente, os mecanismos de adsorção são reconhecidamente determinantes no controle da disponibilidade e solubilidade dos metais no solo (FORD *et al.*, 2001; SOARES, 2004).

De acordo com Alloway (1995) e com Ford *et al.* (2001), o processo de adsorção é considerado o mais importante processo de controle da geodisponibilidade e do comportamento dos metais tóxicos tanto em solos quanto em corpos d'água, águas superficiais e aquíferos subterrâneos.

A adsorção pode ser definida como um processo físico-químico caracterizado pelo acúmulo de uma substância (inorgânica ou orgânica) na interface sólido-líquido, sólido-gás ou líquido-gás (BOSCOV, 2008; ALLEONI *et al.*, 2009). À substância que está sendo removida da fase é dado o nome de adsorvato, enquanto denomina-se adsorvente a fase na qual ocorre acumulação.

Os atributos que influenciam a capacidade de retenção de metais tóxicos nos solos são diversos e complexos. Para Freitas *et al.* (2010), a ação combinada entre estes atributos e as reações de sorção/dessorção, dissolução/precipitação, complexação e oxirredução governam as principais formas de ocorrência dos elementos no solo. Essas características variam de acordo com o tipo de solo, variando, conseqüentemente, sua capacidade sortiva.

A biodisponibilidade dos metais é determinada pelo tipo de elemento e pelos atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos, dentre os quais destacam-se a carga de superfície da partícula sólida, os teores de óxidos de ferro e de alumínio, os minerais de silicate de argila, a capacidade de troca catiônica (CTC), a matéria orgânica e o potencial hidrogeniônico (pH) (ALLEONI *et al.*, 2009; SHAHEEN, 2009; ROCHA, 2016).

3.5 Metais tóxicos em solos adjacentes a rodovias

A queima de combustíveis fósseis proveniente de automóveis, além de liberar gases de efeito estufa para a atmosfera, resulta na liberação de material particulado tóxico para o meio ambiente, podendo gerar riscos para os ecossistemas e para a saúde humana. Os mecanismos de emissão de metais tóxicos por veículos estão relacionados ao consumo de combustíveis, ao consumo e ao vazamento de óleo pelo motor, ao desgaste dos pneus e dos freios, à corrosão das baterias e peças metálicas, como radiadores, e à deterioração na superfície das rodovias (MARKUS; MCBRATNEY, 1996; WILCKE *et al.*, 1998; WINTHER; SLENTØ, 2010; ZHANG *et al.*, 2012).

Os principais metais liberados para o meio ambiente por essas fontes são o Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, V e Zn. Estes elementos podem ser transportados para os solos por meio de precipitação atmosférica ou pelo escoamento superficial das rodovias (VIARD *et al.*, 2004; NABULO *et al.*, 2006), que conduz a água para os solos e cursos d'água próximos a partir dos mecanismos de drenagem da pista.

Com relação à distribuição dos metais ao longo dos solos adjacentes às rodovias, observa-se uma disposição em forma de “cinto” em termos de distância da borda da rodovia, diminuindo exponencialmente com a distância da estrada (SAEEDI *et al.*, 2009). Comparado com o teor de metais naturalmente encontrado na natureza, o espaço influenciado pela poluição do tráfego pode ser até 50 m de distância da estrada, mas não mais que 100 m (BRADY; WEIL, 1996; FAKAYODE; OLU-OWOLABI, 2003).

Além disso, a maioria das partículas de metal permanece na superfície do solo (cerca de 0 a 5 cm de profundidade), não sendo observados elevados teores em profundidades maiores. As plantas ao longo das margens da rodovia também apresentam maior teor de metais, funcionando como fitorremediadoras, uma vez que reduz a concentração de metais do solo e do ar, conforme explica Carrero (2008).

A concentração de metais tóxicos pode ser influenciada por múltiplos fatores, incluindo as propriedades do solo, características da rodovia, terreno da estrada, distância entre a pista e as margens, direção do vento, dentre outros (ZHANG *et al.*, 2012). De acordo com Bai *et al.* (2009), geralmente, quanto maior o histórico de uso da rodovia, maior a concentração de metais nos solos adjacentes, uma vez que este valor está diretamente relacionado ao volume de tráfego.

Os diversos metais tóxicos encontrados nos estudos de solos adjacentes a rodovias podem ser originados por diversos mecanismos. Winther *et al.* (2010) explicam que o

consumo de óleo pelo motor veicular é o maior responsável pela emissão de Cd e Cu, enquanto o desgaste dos freios é a fonte principal de Cd, Cu, Pb e Zn. O betume e os materiais de enchimentos utilizados no asfalto das rodovias também contêm diferentes metais, incluindo o Cu, Zn, Cd e Pb e V (NORDBERG et al., 2007; KABATA-PENDIAS, 2011; ZHANG et al., 2012).

As rodovias com estruturas galvanizadas são outra fonte de contaminação de Zn, Cd e Cu devido a corrosão, sendo carregado em seguida pela chuva para os acostamentos (KLUGE; WESSOLEK, 2012). Em alguns casos pode haver a contaminação de Hg através das baterias, combustíveis e lâmpadas de faróis (LIANG; HORVAT; DANILCHIK, 1996; KHAN et al., 2011). As baterias de veículos contribuem para a contaminação de Ni, Cd e Pb (NORDBERG et al., 2007).

Destaca-se que a contaminação por chumbo, especificamente, também podem ser oriunda do chumbo tetraetila, encontrado na gasolina, em países que permitem seu uso (NAZZAL; ROSEN; AL-RAWABDEH, 2013). Esta substância é responsável por aumentar o índice de octanagem da gasolina e tem propriedades que retardam as reações de combustão do combustível. Neste processo, o chumbo converte-se em substâncias voláteis e é emitido para o ambiente, onde pode permanecer no solo por centenas de anos (SAEEDI *et al.*, 2009). Este fator contribuiu para que fossem criadas as primeiras medidas legislativas para reduzir o uso do chumbo tetraetila na gasolina em 1970. O Brasil foi um dos primeiros países a realizar a mudança, substituindo o chumbo tetraetila por álcool (ZHANG *et al.*, 2012).

Com relação a estudos de investigação de áreas contaminadas, diversos autores de diferentes países têm relatado a presença de concentrações anormais de metais (Pb, Zn, Cd, Cu, Ni, Sr, V e Hg) em solos próximos a rodovias, tais como na Grécia, Turquia, Canadá, China, Japão, Uganda, Egito e Paquistão. Esses trabalhos mostram a importância de se avaliar a contribuição do tráfego rodoviário na contaminação de solos e espécies vegetais (SEZGIN et al., 2004; NABULO; ORYEM-ORIGA; DIAMOND, 2006; RIGA-KARANDINOS; SAITANIS; ARAPIS, 2006; CHEN; ZHAO; ZHANG, 2010; KHAN et al., 2011; ZHANG et al., 2012; NAZZAL; ROSEN; AL-RAWABDEH, 2013; GALAL; SHEHATA, 2015).

No Brasil, alguns estudos têm sido realizados com o intuito de se determinar elementos potencialmente tóxicos em solos próximos a rodovias. Pereira, Borges e Leandro (2010) analisaram a concentração de cádmio, chumbo, cobre, cromo, ferro, manganês, níquel e zinco no solo e nas folhas de *Brachiaria decumbens Stapf.*, em áreas

sob influência de rodovias com diferentes fluxos de veículos e em uma área testemunha, no Estado de Goiás. Os resultados obtidos não indicaram contaminação no local.

Broska *et al.* (2010) avaliou a concentração de Pb às margens da BR-116 e da BR-277, em trechos que passam pelo município de Curitiba e de São José dos Pinhais. No estudo foi identificado um incremento nos teores deste elemento às margens dos trechos analisados, com relação aos valores de referência.

Canteras (2015), em pesquisa realizada nas rodovias Anhanguera, Bandeirantes, D. Pedro e Zeferino Vaz, no município de Campinas, no Estado de São Paulo, detectou concentrações de alguns elementos, como o Cr, Ni, Cu, Zn e Pb, acima dos valores de referência de qualidade e prevenção, estabelecidos pela CETESB para o Estado de São Paulo.

No estado do Rio de Janeiro, poucos estudos foram desenvolvidos com o intuito de avaliar as áreas adjacentes a rodovias, em busca de contaminação por metais tóxicos. Bernardino (2018) estudou solos de 4 vias importantes tanto para o município do Rio de Janeiro quanto para o estado e encontrou solos com concentrações de Cd, Ni, Pb, V e Zn acima dos valores de referência.

Neste contexto, faz-se fundamental investigar mais detalhadamente esses solos, bem como mecanismos de remediação, buscando-se garantir a qualidade ambiental à população.

3.6 Fitorremediação

A Resolução CONAMA n° 463 de 2014, define “fitorremediador” como qualquer vegetal empregado como remediador, com a finalidade de remover, imobilizar ou reduzir o potencial de contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes no solo ou na água. Assim, a fitorremediação é uma técnica para o tratamento de áreas contaminadas que utiliza espécies vegetais com o objetivo de reduzir a concentração de contaminantes a níveis seguros para a saúde humana e do ambiente, impedindo ou dificultando a propagação de substâncias nocivas (PILON-SMITS, 2005; BALDANTONI *et al.*, 2014).

Muitas espécies vegetais possuem características que possibilitam seu desenvolvimento mesmo em presença de elevados teores de metais tóxicos, o que pode indicar seu potencial para remediação. Para serem consideradas adequadas para projetos

de fitorremediação de metais tóxicos, as espécies a serem utilizadas devem preencher os seguintes requisitos (LUGLI, 2011):

1. Possuir alto nível de tolerância a concentrações elevadas de metais;
2. Adaptabilidade ao solo e ao clima, e
3. Possuir capacidade de absorção elevada de metais tóxicos ou de mobilizar o contaminante.

Métodos tradicionais utilizados para tratar os contaminantes do solo, como as técnicas que preveem a remoção do solo, possuem custos elevados e, às vezes, são inviáveis devido ao volume de material contaminado (LUGLI, 2011). A literatura mostra que programas de fitorremediação podem fornecer uma alternativa mais atraente do que os tratamentos convencionais de remediação visto que possuem custos reduzidos de energia (as plantas utilizam a energia solar) e resultam na conservação dos recursos naturais (adaptam-se a uma grande variedade de condições ambientais) (TROUNG, 2000; SUSARLA *et al.*, 2002; PREUSSLER, 2014). Além disto, este é um processo versátil, podendo ser utilizado para remediar o meio aquoso, o ar ou o solo, a depender dos objetivos a serem atingidos.

Esta é uma técnica que deve ser aplicada diretamente *in situ*. A fitorremediação inclui diferentes mecanismos, onde os vegetais podem atuar de forma direta ou indireta na redução e/ou remoção dos contaminantes (TAVARES, 2009). Na remediação direta os compostos são absorvidos e acumulados nos tecidos vegetais ou metabolizados e transformados em produtos menos tóxicos. Na indireta, os vegetais estabilizam os contaminantes por meio do sistema radicular ou propicia um meio favorável ao aumento da atividade microbiana, auxiliando a degradação do contaminante.

Os mecanismos de fitorremediação considerados diretos dividem-se em fitoextração, fitotransformação e fitovolatilização, enquanto os indiretos são representados pela fitoestabilização e pela fitoestimulação. Cada mecanismo é definido em seguida (BLAYLOCK *et al.*, 1997; TAVARES, 2009; LUGLI, 2011; ALI *et al.*, 2013):

- Fitoextração: absorção do contaminante do solo e armazenamento em suas raízes ou em outros tecidos, como folha e caule, facilitando posteriormente seu descarte.

- Fitotransformação: o contaminante é absorvido e, no interior da planta ou em sua superfície, ocorre a bioconversão do elemento, transformando-o em formas menos tóxicas.
- Fitovolatilização: após a planta absorver os contaminantes do solo ou da água, ela os converte para formas voláteis, sendo posteriormente liberados na atmosfera. A volatilização pode ocorrer pela biodegradação na rizosfera ou após a passagem na própria planta e dependendo da atuação ou não dos processos metabólicos, a liberação do contaminante para a atmosfera pode ocorrer na forma original ou transformada.
- Fitoestimulação: a planta estimula a biodegradação microbiana dos contaminantes presentes no solo ou na água a partir do favorecimento de tecidos vegetais como fonte de energia, sombreamento e aumento da umidade do solo, favorecendo condições ambientais para o desenvolvimento desses microorganismos.
- Fitoestabilização: capacidade que algumas espécies possuem em reduzir a mobilidade e a migração dos contaminantes do solo, seja pela imobilização, lignificação ou umidificação dos poluentes nos seus tecidos vegetais. Os contaminantes permanecem no local, não sendo removidos. A vegetação e o solo podem precisar de um longo período de tempo de manutenção para impedir a liberação dos contaminantes e uma futura lixiviação ao longo do perfil do solo.

A Figura 1 ilustra os mecanismos supracitados, indicando de forma teórica onde cada mecanismo ocorre na espécie vegetal.

A literatura relata que a fitoestabilização e a fitoextração são os métodos mais eficientes de fitorremediação para reduzir a contaminação de metais em solos (ALI; KHAN; SAJAD, 2013).

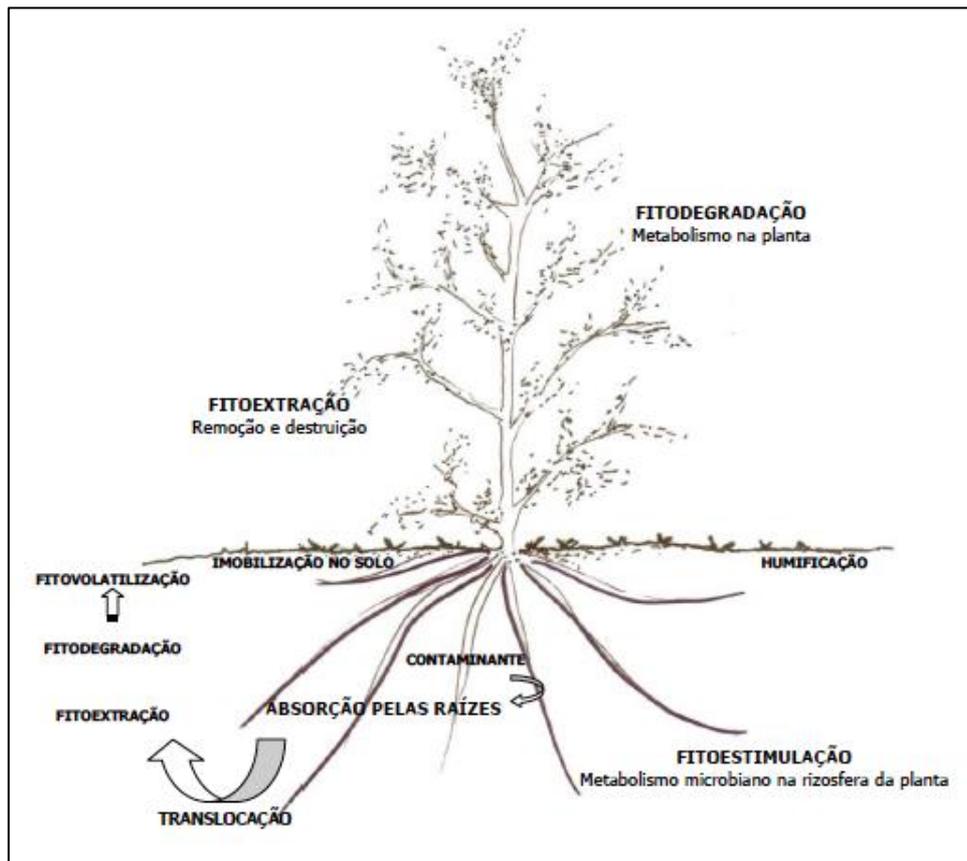


Figura 1 - Mecanismos de fitorremediação.
 Fonte: Tavares (2009).

Alguns fatores são relevantes para analisar a fitoextração e a fitoestabilização, como é o caso do fator de bioconcentração e do fator de translocação.

3.6.1 Fatores de bioconcentração e translocação

Os fatores de bioconcentração (BF) e translocação (TF) são indicadores importantes para verificar a capacidade das plantas como fitoextratoras ou fitoestabilizadoras, uma vez que permitem identificar o potencial de determinada espécie na extração e acumulação metais.

O BF indica a eficiência de uma determinada espécie vegetal na extração de metais do solo ou água (PEIJNENBURG; JAGER, 2003; KARAMI et al., 2011; BERNARDINO; MAHLER, 2016). Este fator pode ser calculado segundo a Equação 1.

$$BF = \frac{C_r}{C_{so}} \quad (1)$$

C_r é a concentração do metal nas raízes da planta (mg kg^{-1}) e C_{so} é a concentração do elemento no solo (mg kg^{-1}) (BROOKS, 1998; PEIJNENBURG; JAGER, 2003; KARAMI *et al.*, 2011; BERNARDINO; MAHLER, 2016). O BF é uma forma conveniente e confiável de quantificar a diferença relativa na biodisponibilidade dos metais para as plantas e é muito utilizado para comparações em casos de crescimento de plantas em solos homogeneizados ou em culturas hidropônicas (NASEEM *et al.*, 2009; VAN DER ENT *et al.*, 2013).

O Fator de Translocação (TF) caracteriza a capacidade da planta para translocar os metais da raiz para a parte aérea (ZHAO *et al.*, 2007). Este fator é calculado de acordo com a Equação 2.

$$TF = \frac{C_p}{C_r} \quad (2)$$

Onde, C_p e C_r são as concentrações de metais na parte aérea e na raiz da planta (mg kg^{-1}), respectivamente. Para a planta ser considerada eficiente no transporte dos metais, TF deve ser superior a 1 (ZHAO *et al.*, 2007). Ou seja, a concentração de metais na parte aérea deve ser maior que a concentração nas raízes da planta, indicando que está ocorrendo a translocação do elemento. A espécie também deve cumprir este requisito para ser classificada como uma acumuladora.

Em resumo, os fatores de bioconcentração e translocação podem ser utilizados para estimar o potencial de uma planta para a fitorremediação. Plantas com fatores maiores que um (BF e $TF > 1$), são adequadas para fitoextração pois são espécies hiperacumuladoras de metais. Por outro lado, plantas com BF maior que um e TF menor que um ($BF > 1$ e $TF < 1$), terão potencial para a fitoestabilização, pois, apesar de absorver os metais, os fatores indicam que estes ficam retidos nas raízes, não alcançando a parte aérea da espécie.

3.6.2 Fitoestabilização

A fitoestabilização é uma subcategoria da fitorremediação que consiste na imobilização de metais na rizosfera (raízes da planta), reduzindo sua mobilidade e biodisponibilidade no meio ambiente (ABREU; MAGALHÃES, 2009; TAVARES, 2009; LUGLI, 2011; ALI *et al.*, 2013). Esta estratégia é geralmente eficiente e pode ser adotada para um vasto número de metais, conforme explicam Leung *et al.* (2013). Consequentemente, este mecanismo tem grande significado prático e é muito flexível e utilizado na restauração ecológica de rejeitos de minas e na remediação de solos contaminados por metais (SHEORAN; SHEORAN; POONIA, 2009).

Dentre as características requeridas para a espécie vegetal ser considerada uma fitoestabilizadora, destacam-se: ser tolerante aos metais, não ser acumuladora (pouca translocação e acúmulo do metal na parte aérea), devem possuir alta biomassa, crescimento rápido, um extenso sistema de raízes e tolerância a outros fatores ambientais, como a seca e temperatura elevada, por exemplo (SALT *et al.*, 1995; WEI *et al.*, 2005; MARQUES *et al.*, 2009; MANOUSAKI; KALOGERAKIS, 2011; BERNARDINO; MAHLER, 2016; BERNARDINO, 2018). Destaca-se que a espécie deve apresentar fator de bioconcentração (BF) maior que 1 e fator de translocação (TF) menor que 1, indicando que a espécie é capaz de remover o metal do solo, porém não consegue translocá-la para a parte aérea.

O objetivo é proporcionar vegetação suficiente para estabilizar os metais nos solos e, assim, evitar a sua mobilização ou lixiviação para águas subterrâneas e superficiais. A mobilidade dos metais no solo pode ser reduzida, também, a partir da incorporação de aditivos orgânicos ou minerais ao solo, que resultam em alterações em suas propriedades. Esta estratégia é de fundamental importância para elevar o pH, estabilizar os metais e favorecer a revegetação de solos contaminados (MELGAR-RAMÍREZ *et al.*, 2012; NOVO *et al.*, 2013b).

3.6.3 Fitoextração

A fitoextração é um mecanismo da fitorremediação que utiliza a absorção e translocação de metais das raízes para a parte aérea das plantas em solos ou em sistemas aquáticos (VAN NEVEL *et al.*, 2007; TAVARES, 2009; LUGLI, 2011; ALI *et al.*, 2013). Esta técnica pode ser utilizada sozinha ou como método alternativo na remediação de áreas contaminadas por metais. A técnica é ambientalmente adequada,

de baixo custo, visualmente discreta e permite ainda a possibilidade de biorecuperação de metais com retorno econômico (NOVO *et al.*, 2015; BERNARDINO, 2018).

Brooks (1998) explica que, idealmente, a fitoextração exige a utilização de plantas hiperacumuladoras de metais, caracterizadas por apresentar concentrações na parte aérea superior 100 vezes às aquelas não acumuladoras, com desenvolvimento no mesmo substrato. Para serem consideradas hiperacumuladoras, as plantas devem apresentar fatores de bioconcentração e translocação superiores a 1, e serem capazes de acumular nas suas partes aéreas pelo menos 100 mg kg⁻¹ de Cd, 1.000 mg kg⁻¹ de Cu, Pb e Ni, ou 10.000 mg kg⁻¹ de Zn, para mencionar alguns dos principais elementos (BAKER; BROOKS, 1989; REEVES; BAKER, 2000; HA *et al.*, 2011).

As espécies fitoextratoras de metais têm sido relatadas em diversos trabalhos, podendo ocorrer em mais de 450 espécies de plantas vasculares, pertencentes a 45 famílias de angiospermas (REEVES; BAKER, 2000; PADMAVATHIAMMA; LI, 2007; VAMERALI *et al.*, 2009; VERBRUGGEN *et al.*, 2009; CHAVES *et al.*, 2010; BHARGAVA *et al.*, 2012; SILVA, 2012; BERNARDINO, 2018).

3.6.4 Vantagens e limitações da fitorremediação

A fitorremediação é uma técnica muito flexível e adequada à restauração ecológica de solos contaminados por metais. O Brasil apresenta um grande potencial para a fitorremediação devido à sua grande biodiversidade e clima favorável, que favorecem processos biológicos pertinentes (GIULIETTI *et al.*, 2002; MARQUES; AGUIAR; SILVA, 2011). Nos últimos anos houve um aumento de publicações sobre fitorremediação, porém é fundamental estimular o desenvolvimento de novos estudos para avaliar o potencial das espécies nativas na fitoextração e fitoestabilização de solos contaminados por metais ao longo de todo território nacional.

Dentre as principais vantagens da fitorremediação de áreas contaminadas por metais tóxicos, destacam-se (RASKIN; ENSLEY, 2000; MULLIGAN *et al.*, 2001; TAVARES, 2009):

1. Ótima relação custo-benefício: o investimento em capital e o custo de operação são baixos, já que usa como fonte de energia a luz solar;

2. Aplicabilidade para grandes áreas contaminadas (onde outras técnicas de remediação seriam economicamente inviáveis);
3. Aplicável *in situ*, sendo que o solo pode ser posteriormente reutilizado;
4. Aplica-se a uma grande variedade de poluentes, podendo remediar vários contaminantes ao mesmo tempo;
5. Contribuição positiva a nível paisagístico: técnica esteticamente bem aceita, que limita as perturbações ao meio ambiente quando comparado a outras técnicas;
6. Impacto ambiental favorável, visto que é um método altamente sustentável, que conta com boa aceitação por parte da opinião pública e política;
7. Resultam em melhoria da qualidade do solo, no que diz respeito as suas características físicas e químicas, já que aumentam a porosidade, a infiltração de água, fornecem e reciclam nutrientes, além da prevenção da erosão, e
8. As plantas podem ser mais facilmente monitoradas do que, por exemplo, microorganismos, sendo que muitas espécies vegetais são capazes de se desenvolver em solos cujas concentrações de contaminantes são tóxicas para os microorganismos.

Apesar de o Brasil apresentar um elevado potencial para a fitorremediação, o que se observa é que a maior parte das espécies utilizadas para a fitorremediação tem sido estudada em regiões de clima temperado, como EUA, Europa e Ásia, conforme explicam Andrade, Tavares e Mahler (2007). Outra limitação está relacionada com o longo tempo necessário para obter resultados eficazes quando comparado às tecnologias tradicionais de engenharia. O processo de descontaminação depende da implantação, estabilização e crescimento vegetal nos locais contaminados, tendo, assim, um tempo de resposta mais demorada que as demais técnicas (TAVARES, 2009).

Com relação à fitorremediação de metais tóxicos, acrescentam-se as seguintes limitações (TAVARES, 2009; SIRGUEY; OUVRARD, 2013; PIRZADAH *et al.*, 2015):

1. As concentrações dos metais e a presença de outras toxinas no solo devem estar dentro dos limites de tolerância da planta para que esta consiga se desenvolver;

2. Crescimento de algumas espécies são dependentes do clima, da estação do ano e das características do solo, incluindo umidade, nutrientes, textura, pH e salinidade;
3. Necessidade da planta apresentar uma boa biomassa vegetal quando ocorre a hiperacumulação, seguida de uma disposição apropriada após sua remoção do sítio contaminado;
4. Apresenta resultados mais satisfatórios quando aplicado à contaminações na superfície do solo ou às águas existentes a pouca profundidade devido ao alcance das raízes, e
5. Pode favorecer o bioacúmulo na cadeia trófica caso não sejam tomados os devidos cuidados, aumentando os riscos da contaminação e induzindo efeitos negativos aos seres vivos.

Algumas particularidades são observadas na fitoestabilização e na fitoextração. No primeiro, os contaminantes e o solo na região da rizosfera devem ser monitorados com o objetivo de prevenir um aumento indesejado na solubilidade dos metais e sua lixiviação. Com relação à extração e translocação dos metais do solo para a parte aérea, deve-se atentar para o fato que os metais podem apresentar um efeito fitotóxico para a planta, podendo resultar em algumas limitações como o crescimento lento, reduzida produção de biomassa e sistema radicular raso que restringe a capacidade de recuperar solos contaminados (DICKINSON *et al.*, 2009; RASCIO; NAVARI-IZZO, 2011; FUMAGALLI *et al.*, 2014; POLLARD *et al.*, 2014).

O estudo da espécie a ser utilizada no processo de fitorremediação torna-se, assim, um importante ponto a ser observado no momento da escolha desta técnica para o processo de remediação. A escolha da espécie deve levar em consideração a capacidade de absorção daquele metal, bem como sua tolerância a ele, visando sua sobrevivência e completo desenvolvimento.

Assim, pode-se destacar que a fitorremediação é uma técnica de baixo custo (tanto de investimento quanto de operação) e com geração mínima de degradação e desestabilização da área a ser descontaminada. Porém, sua efetividade está limitada pela capacidade da planta em sorver os metais das superfícies das partículas do solo e da solubilidade desses metais, sendo necessário, muitas vezes, o uso de aditivos complexantes, fazendo com que a espécie aumente a sua captação. Além disso, é

importante salientar que é uma técnica que demanda certo período de tempo para que sejam observados resultados, podendo levar de meses até anos para que o efeito esperado seja alcançado.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

A BR-040 é uma rodovia federal radial brasileira, cujo ponto inicial fica localizado em Brasília (DF), enquanto o ponto final localiza-se no município do Rio de Janeiro (RJ), mais especificamente, na Rodoviária Novo Rio. A BR-040 passa pelo Distrito Federal e pelos estados de Goiás, Minas Gerais e Rio de Janeiro, sendo a principal ligação rodoviária entre estas unidades federativas.

Em setembro de 2009, o trecho da rodovia compreendido entre Brasília (DF) e Petrópolis (RJ), passou a receber o nome de Rodovia Presidente Juscelino Kubitschek, através da sanção presidencial da Lei Federal N° 12.028/2009 (BRASIL, 2009) pelo então presidente Luiz Inácio Lula da Silva. Já o trecho localizado entre Petrópolis (RJ) e o Rio de Janeiro (RJ), recebe o nome de Rodovia Washington Luís, em homenagem ao ex-presidente da república Washington Luís, que ficou conhecido por construir diversas rodovias durante o seu mandato (de 1926 até 1930), incluindo este trecho da BR-040.

Para investigação de áreas contaminadas por metais tóxicos em solos próximos à rodovias, foram coletadas amostras de solos em pontos da rodovia Washington Luiz (Br-040), na altura do município de Duque de Caxias, integrante da região metropolitana da cidade do Rio de Janeiro, que possui cerca de 12 milhões de habitantes de acordo com o último censo populacional realizado no Brasil (IBGE, 2010). A presente rodovia foi escolhida devido à sua importância para o país, conectando quatro estados brasileiros. Destaca-se, ainda, que na região de coleta encontram-se instaladas diversas indústrias.

Foram coletadas amostras de solos em quatro pontos na altura do município de Duque de Caxias, conforme se segue:

Ponto 1:

- Em frente à entrada da Refinaria de Duque de Caxias – Reduc
- 22°43'0.43"S; 43°17'16.07"O

Ponto 2:

- No retorno para a rodovia, próximo à Reduc e ao Ponto 1
- 22°42'54.24"S; 43°17'25.90"O

Ponto 3:

- Na margem da rodovia, em frente à Patrus - Transportes Urgentes
- 22°44'52.00"S; 43°17'18.00"O

Ponto 4:

- Na margem da rodovia, em frente à distribuidora Air Products
- 22°39'23.00"S; 43°17'1.00"O.

Os pontos podem ser visualizados na Figura 2, destacando-se a proximidade de uma área com elevada densidade populacional, estando perto dos municípios do Rio de Janeiro e Duque de Caxias, ambos pertencentes à região metropolitana do Rio de Janeiro. É possível observar, ainda, a distância dos pontos coletados até a cidade de Petrópolis, que indica o fim do trecho considerado Rodovia Washington Luiz na Br-040.



Figura 2 - Pontos de coleta de solo na Rodovia Washington Luiz.
Fonte: Google Earth Pro (2017).

4.2 Análises Físico-químicas do solo

4.2.1 Coleta e preparo do solo

A coleta foi feita a cerca de 1 metro de distância da pista e em uma profundidade entre 0-10 cm, levando em consideração estudos que apontam uma contaminação mais superficial no caso estudado. O solo foi coletado de acordo com o Manual de Procedimentos de Coleta e Amostras em Áreas Agrícolas para a Análise de Qualidade Ambiental: Solo, Água e Sedimentos da Embrapa (2006).

Destaca-se que os pontos 3 e 4 foram coletados mais próximos à rodovia (cerca de 1 metro de distância, nos canteiros laterais) que os pontos 1 e 2, que foram obtidos nas proximidades da Reduc, onde possivelmente há um menor fluxo de veículos. A Figura 3 apresenta os Locais de coleta de solos, sendo a letra (a) Ponto 01; (b) Ponto 02; (c) Ponto 03; (d) Ponto 04.

Para a coleta, removeu-se a grama presente nos pontos 01, 03 e 04, sem, no entanto, remover muito solo, o que acarretou em uma grande quantidade de raízes levadas ao laboratório. Os resíduos foram removidos e encaminhados à caracterização.

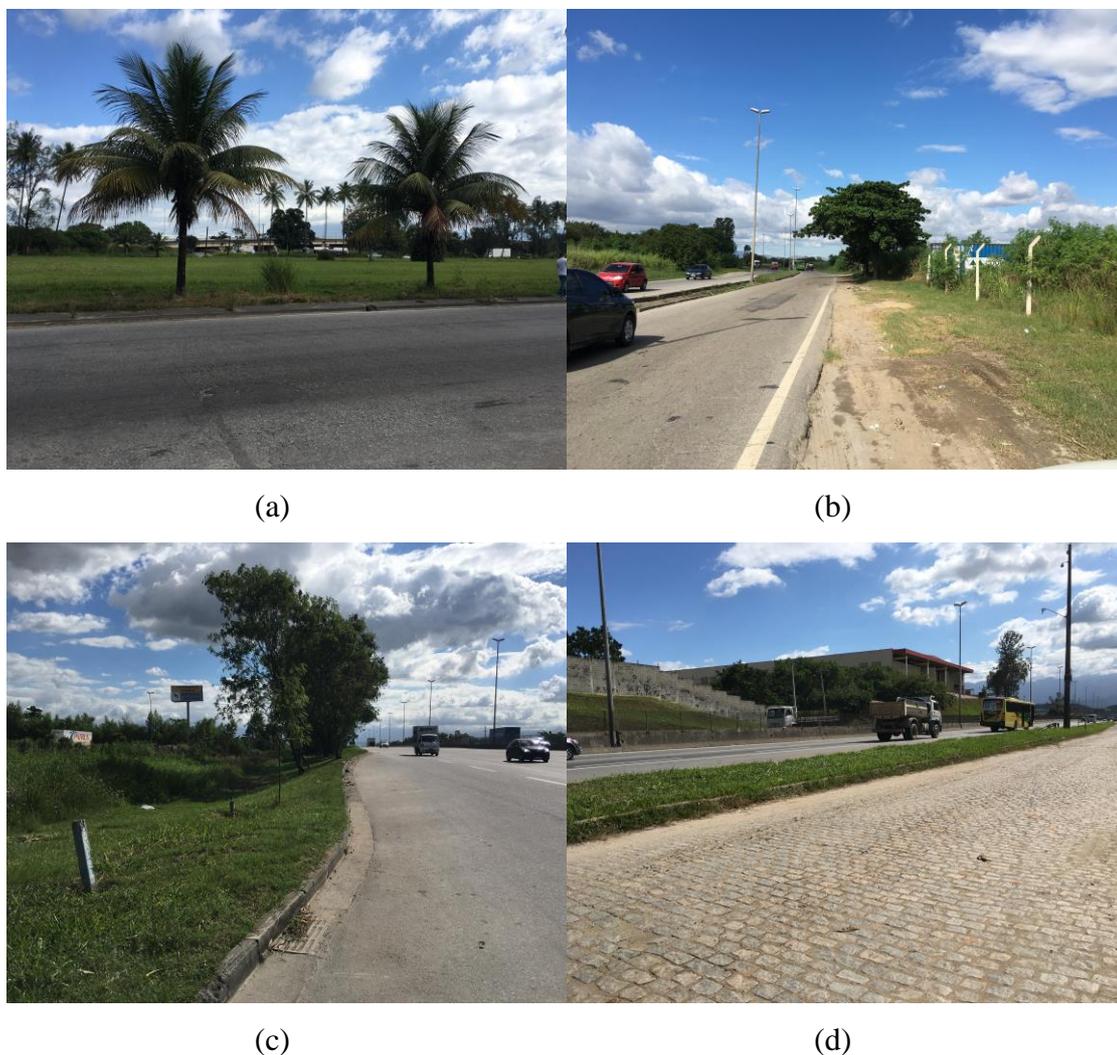


Figura 3 – Vista geral da localização de coleta de solo em cada ponto, onde (a) Ponto 01; (b) Ponto 02; (c) Ponto 03, e (d) Ponto 04.

4.2.2 Caracterização do solo

As amostras foram separadas e preparadas para posterior caracterização no Laboratório de Caracterização de Solos da Geotecnia, na COPPE/UFRJ. Os ensaios seguiram as Normas Técnicas: ABNT NBR 6457 (1986) - Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização; NBR 6457 (ABNT, 1986) - Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização; NBR 6508 (ABNT, 1984): Grãos

de solos que passam na peneira de 4,8 mm - Determinação da massa específica. NBR 7181 (ABNT, 1988): Solo – Análise Granulométrica.

Destaca-se que o ensaio para determinação da fração de finos foi realizada utilizando como desfloculante solução de hexametáfosfato de sódio com a concentração de 45,7 g do sal por 1 L de solução. A Figura 4 apresenta os solos sendo preparados para a caracterização.



Figura 4 – Preparo das amostras para Caracterização.

O ensaio granulométrico visa estabelecer a classificação do solo em função do tamanho de suas partículas, que são divididas em fração grossa e fração fina. A fração grossa representa a parcela do solo que fica retida na peneira de 2 mm, sendo, após processamento, passadas nas peneiras de 50; 38; 25; 19; 9,5 e 4,8 mm. A fração fina, por sua vez, é a parte do solo retida nas peneiras de 1,2; 0,6; 0,42; 0,25; 0,15; 0,075 mm.

Para o cálculo do Coeficiente de não uniformidade utilizou-se a Equação 3

$$Cun = \frac{D_{60}}{D_{10}} \quad (3)$$

Onde D_{10} e D_{60} representam os diâmetros aos quais correspondem ao ponto da curva granulométrica de 10% e 60% passantes nas respectivas peneiras (PINTO, 2011).

4.2.3 Permeabilidade

A permeabilidade, k , do solo foi determinada a partir de dois de ensaios, um de Carga Variável e o outro de Carga Constante, devido à grande heterogeneidade das amostras coletadas. Coletaram-se duas amostras indeformadas, *in situ*, que foram devidamente embaladas e armazenadas para preservação das características naturais. Foram, então, enviadas ao laboratório de Ensaios Hidráulicos da Geotecnia na COPPE/UFRJ e preparadas para realização dos ensaios.

Devido à grande heterogeneidade observada nas amostras coletadas, foram realizados os Ensaios de Carga Constante e de Carga Variável. Adotou-se as normas NBR 13.292 - Solo – Determinação do coeficiente de permeabilidade de solos granulares à carga constante (ABNT, 1993) e NBR 14.545 (ABNT, 2000) - Solo – Determinação do coeficiente de permeabilidade de solos argilosos à carga variável para realização dos ensaios de permeabilidade.

4.2.4 Ataque Sulfúrico

O conhecimento do teor total de diversos elementos do solo auxilia a sua caracterização, além de esclarecer o conteúdo potencial de alguns nutrientes para as plantas (TEIXEIRA *et al.*, 2017). A solubilização de amostras de solo com H_2SO_4 (ácido sulfúrico), visando a determinação de relações moleculares (K_i e K_r), permite avaliar diferentes estágios de intemperização de solos e denotam a composição mineralógica da fração argila.

Os ensaios de ataque sulfúrico foram realizados no Laboratório de Química Ambiental, da Geotecnia na COPPE/UFRJ. A partir dos resultados de teor de sílica, óxido de ferro e alumínio é possível obter as relações moleculares K_i e K_r . Estes índices de intemperismo são calculados pelas Equações 4 e 5 (TEIXEIRA *et al.*, 2017).

$$K_i = \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3} \right) \times 1,70 \quad (4)$$

$$K_r = \frac{\left(\frac{SiO_2}{0,6}\right)}{\left(\frac{Al_2O_3}{1,02}\right) + \left(\frac{Fe_2O_3}{1,60}\right)} \quad (5)$$

Onde SiO_2 é a concentração de dióxido de silício total no solo; Al_2O_3 é a concentração de óxido de alumínio (III) total no solo, e Fe_2O_3 é a concentração de óxido de ferro (III) total no solo, todos obtidos pelo ataque sulfúrico.

Os índices K_i e K_r servem para indicar, conforme seus valores, maior ou menor grau de intemperização do solo. Valores mais elevados indicam menor grau de intemperização; valores mais baixos, maior grau.

4.3 Análise de metais tóxicos no solo

A metodologia para análise de metais tóxicos no solo seguiu a adotada por Bernardino (2018), baseando-se em métodos internacionais de extração de metais. A descrição desta metodologia

4.3.1 Extração ácida para determinação de metais

Alíquotas com aproximadamente 0,5 g de amostras de solo previamente homogeneizadas em moinho de bolas de ágata foram pesadas e tratadas em forno de micro-ondas pressurizado, com 9 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3 65% m/m) e 3 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl 36% m/m), por 10 minutos, de acordo com o programa de temperatura pré-estabelecido pelo método US EPA 3051A (2007).

Para extrair os elementos das amostras empregou-se um forno de micro-ondas (marca Berghof, modelo *speedwave* four) e frascos de digestão de politetrafluoroetileno modificado (TFMTM-PTFE) isoestaticamente moldados, modelo DAP-60+ com controle individual de temperatura e pressão e selos de ruptura metálicos com limite de 60 Bar.

Após resfriamento, o volume dos extratos foi completado a 25,0 ml com água ultrapura obtida de um sistema Milli-Q[®] (modelo Direct 8). A mistura resultante foi, então, centrifugada. Os sobrenadantes foram direcionados à determinação das concentrações pela técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) (EPA 3051A, 2007).

4.3.2 Determinação dos metais

Para determinar as concentrações de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr e Zn em extratos de fração de trocáveis do solo, foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES), sequencial, com visão radial, da marca Horiba Jobin Yvon, modelo Ultima 2, equipado com câmara de nebulização ciclônica, nebulizador do tipo MiraMist (Mira Mist CE, Burgener Research Inc.), amostrador automático modelo AS 421 e software operacional Analyst 5.4 para aquisição dos dados.

A quantificação foi realizada por calibração externa a partir de curva analítica com cinco soluções-padrão para a calibração. As soluções dos metais foram geradas a partir de diluição de solução-padrão estoque SpecSol de concentração 1.000 mg L^{-1} até obtenção das concentrações desejadas, utilizando assemelhamento de matriz e água ultrapura (EPA 3051A, 2007; KHAN et al., 2011; GALAL; SHEHATA, 2015).

As condições operacionais do instrumento são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições operacionais para o ICP OES utilizadas na determinação de metais em extratos de sedimento.

Parâmetro	Valor
Potência incidente (W)	1200
Vazão de gás do plasma (L min ⁻¹)	12
Vazão de gás de revestimento (L min ⁻¹)	0,2
Vazão de gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,02
Pressão do nebulizador (bar)	1,0
Vazão de introdução de amostra (mL min ⁻¹)	1,0
Tempo de integração (s)	1
Resolução	Alta
	Cd: $\lambda = 226,502$
	Co: $\lambda = 228,616$
	Cr: $\lambda = 205,552$
	Cu: $\lambda = 324,750$
	Fe: $\lambda = 259,940$
Comprimento de onda (nm)	Mn: $\lambda = 257,610$
	Ni: $\lambda = 231,604$
	Pb: $\lambda = 220,353$
	Sr: $\lambda = 215,284$
	Zn: $\lambda = 213,856$

4.3.3 Índice de Geoacumulação e o Índice de Poluição

Diversos métodos têm sido propostos para quantificar o grau de poluição nos solos. Os Índice de Geoacumulação (Igeo) e o Índice de Poluição (Pi) são indicadores de poluição causada por metais tóxicos no ambiente, sendo alguns dos modelos atualmente utilizados para avaliar o nível de contaminação (FRAZEN, 2001; MALKOC; YAZICI; SAVAS KOPARAL, 2010).

O Igeo e o Pi são definidos pelas Equações 6 e 7.

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1.5 B_n} \right] \quad (6)$$

$$P_i = \frac{C_n}{B_n} \quad (7)$$

Onde C_n é a concentração do elemento n na fração fina ($FF < 2 \mu m$), B_n é a concentração de referência do solo para o elemento estudado e 1,5 é o fator para minimizar variações do background causadas por diferenças litológicas. A Tabela 3 apresenta a classificação para o I_{geo} , enquanto a Tabela 4 demonstra os valores usuais de P_i .

Tabela 3 - Índice de Geoacumulação (I_{geo}) para metais tóxicos.

Intensidade de poluição	Acumulação
Extremamente poluído	≥ 5
Forte a extremamente poluído	$4 < I_{geo} \leq 5$
Fortemente poluído	$3 < I_{geo} \leq 4$
Moderado a fortemente poluído	$2 < I_{geo} \leq 3$
Moderadamente poluído	$1 < I_{geo} \leq 2$
Pouco a moderadamente poluído	$0 < I_{geo} \leq 1$
Praticamente não poluído	≤ 0

Tabela 4 – Índice de Poluição (P_i) para metais tóxicos.

Intensidade de poluição	Acumulação
Nível baixo de poluição	≤ 1
Nível médio de poluição	$1 < P_i \leq 3$
Nível alto de poluição	$P_i > 3$

4.4 Ensaios de Fitorremediação

Para fitorremediação foi utilizada a espécie *Crotalaria juncea* (Crotalária). A Crotalária é uma leguminosa subarbuscular, com origem na Índia e na Ásia tropical, de

porte alto, entre 2 e 3 m, com caule ereto, semilenhoso e ramificado na parte superior (LAMÔNICA, 2008). É uma planta anual e de rápido crescimento inicial, sendo bem adaptada a climas tropicais e subtropicais, apresentando bom comportamento nos solos argilosos e arenosos. Além disso, seu uso é recomendado para situações que necessitem de grande produção de biomassa em pouco tempo, de 3 a 4 meses.

As mudas foram plantadas em Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC), sob condições naturais de luz e temperatura, em casa de vegetação. Os solos coletados às margens da rodovia Washington Luiz foram dispostos em vasos de polietileno de cerca de 15 cm de altura e 10 cm de diâmetro. Foram utilizados em cada vaso cerca de 1 kg de solo.

Foram plantadas um total de oito mudas para cada ponto, sendo 4 para serem coletadas após 45 dias de plantio e as outras 4 após 90 dias. Desta forma, tem-se um total de 32 mudas, sendo 16 vasos para serem coletados com 45 dias e 16 com 90 dias, conforme observa-se na Figura 5. Após coletadas, as amostras foram enviadas para laboratório, para análise da produção de biomassa e análise de absorção de metais por compartimento.



Figura 5 – Etapa inicial do cultivo da planta *Crotalaria juncea* cultivada em estufa. (a) Vasos plantados para cultivo em 45 dias. (b) Vasos plantados para o cultivo em 90 dias. 01 – Solos do Ponto 01; 02 – Solos do Ponto 02; 03 – Solos do Ponto 03; 04 – Solos do Ponto 04

4.4.1 Características avaliadas

4.4.1.1 Crescimento

A avaliação do crescimento da cultura em estudo ocorreu após sua colheita, sendo os seguintes parâmetros analisados: o comprimento da parte aérea da planta e o comprimento da raiz.

No laboratório, as mudas foram separadas em raízes e parte aérea para cada ponto. As partes seccionadas foram medidas separadamente com o auxílio de uma régua graduada, lavadas e pesadas para obtenção da biomassa úmida, conforme observa-se na Figura 6.

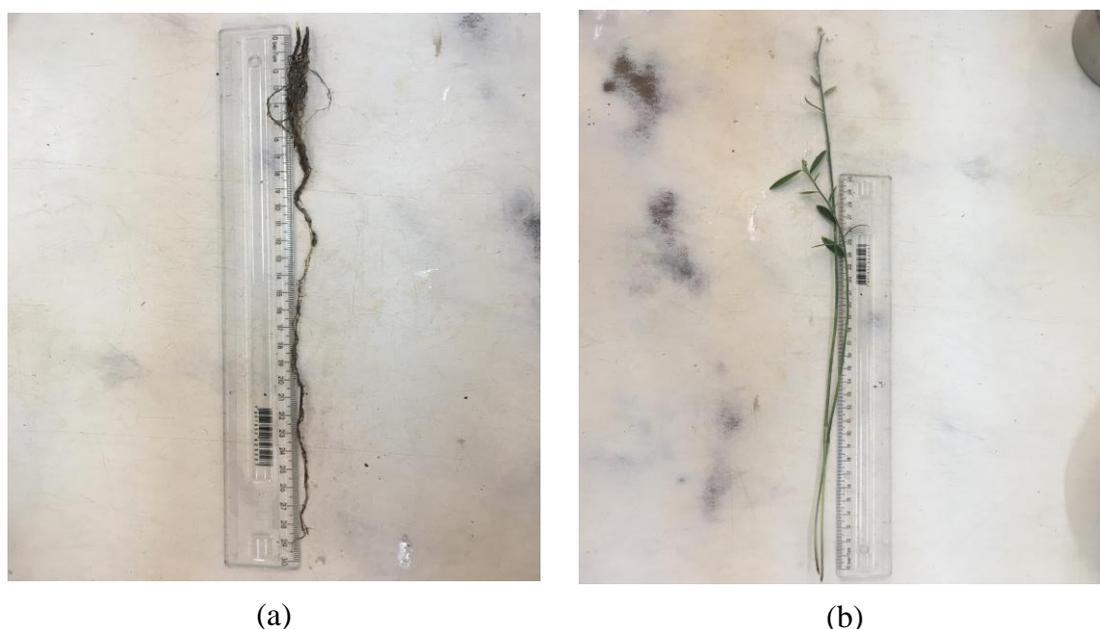


Figura 6 – Desenvolvimento médio da *C. Juncea* após 90 dias de cultivo. (a) Raiz; (b) Parte aérea.

4.4.1.2 Biomassa

Após análise do crescimento da cultura, as partes foram devidamente pesadas em balança de precisão $\pm 0,01$ g. Em seguida, as amostras foram dispostas em recipientes de metal, secas em estufas de ar com circulação forçada à temperatura entre 65 e 70 °C por cerca de 48 horas (NOVO *et al.*, 2013a). Depois de secas, as raízes e parte aérea foram novamente pesadas para a determinação da biomassa seca.

Após determinada a biomassa produzida, as amostras foram moídas e acondicionadas separadamente, e, então, direcionadas para a análise química, com o objetivo de determinar os teores de metais absorvidos pelas raízes e pela parte aérea (NOVO *et al.*, 2013b).

4.4.2 Análise Química

4.4.2.1 Extração ácida para determinação de metais

Após separadas em raiz e parte aérea e moídas, as amostras foram direcionadas ao Laboratório de Química. Foram pesadas e tratadas em forno de micro-ondas pressurizado com 3 mL de ácido nítrico (HNO₃) concentrado e 1 mL de HCl concentrado, por 10 minutos, de acordo com o programa de temperatura pré-estabelecido pelo método US EPA 3051A. O forno de micro-ondas utilizado foi da marca Berghof, modelo *speedwave* four (Eningen, Alemanha) e frascos de digestão de politetrafluoroetileno modificado (TFMTM-PTFE) isoestaticamente moldados, modelo DAP-60+ com controle individual de temperatura e pressão e selos de ruptura metálicos com limite de 60 bar.

Após resfriamento, o volume dos extratos foi completado a 25,0 mL com água ultrapura e a mistura resultante foi então centrifugada. Os sobrenadantes foram direcionados à determinação das concentrações pela técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) (EPA 3051A, 2007).

4.4.2.2 Determinação dos metais

Para a determinação das concentrações de Cd, Co, Cr, Cu, Sr, Ni, V, Pb e Zn, foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

A quantificação foi realizada por interpolação a partir de utilização da curva analítica com cinco soluções-padrão para a calibração. As soluções de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V e Zn foram geradas a partir de diluição de solução-padrão estoque SpecSol de concentração 1.000 mg L⁻¹ (EPA 3051A, 2007; KHAN *et al.*, 2011; GALAL; SHEHATA, 2015).

Para determinar o teor de metais absorvidos pelas raízes e parte aérea das plantas, adotou-se a mesma metodologia utilizada para a análise do solo.

As análises foram feitas, com três repetições, por Espectrometria de Emissão Óptica e por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). As extrações dos metais foram feitas por água régia.

4.4.3 Análise de metais nas raízes e parte aérea

Para verificar o potencial das plantas para a fitorremediação desses metais, foram utilizados os fatores de bioconcentração (BF) e translocação (TF) conforme as Equações 8 e 9 (GALAL; SHEHATA, 2015).

$$BF = \frac{C_r}{C_{so}} \quad (8)$$

Onde C_r e C_{so} são as concentrações de metais na raiz da planta (mg kg^{-1}) e de metais no solo (mg kg^{-1}), respectivamente (PEIJNENBURG; JAGER, 2003; KARAMI *et al.*, 2011).

$$TF = \frac{C_p}{C_r} \quad (9)$$

Onde, C_r é a concentração de metais (mg kg^{-1}) nas raízes da planta (GALAL; SHEHATA, 2015).

4.5 Métodos estatísticos

Para confirmação, comprovação e efeitos de comparações dos resultados foram utilizados meios estatísticos tais como, análise de variância (ANOVA), teste de Tukey e coeficiente de correlação de Pearson que foram usados para determinar a relação entre os valores dos diferentes parâmetros nos solos e plantas. As análises estatísticas foram feitas com o software IBM SPSS Statistics. Além disso, foram usados os índices de geoacumulação e de poluição para avaliar os níveis de contaminação nos solos coletados

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análises Físico-químicas do solo

5.1.1 Caracterização granulométrica dos solos

As classificações texturais são importantes, pois indicam alguns aspectos quanto a biodisponibilidade de metais no solo, bem como seu comportamento. Os solos são classificados como argilas, areias e siltes: os tamanhos dos grãos devem ser menores que 0,002 mm para serem classificados como argilas, entre 0,002 a 0,063 mm para siltes e entre 0,063 e 2 mm para areias. A partir dessas informações o solo pode ser classificado quanto a sua textura.

A Tabela 5 apresenta as propriedades físicas das amostras de solos coletadas na rodovia Washington Luís. As análises físicas realizadas foram: densidade real, composição granulométrica e a classificação textural. Com a composição foi possível verificar as classes texturais dos solos, apresentados na Tabela 6.

Tabela 5 - Resultados das análises granulométricas dos solos coletados nos Pontos 01, 02, 03 e 04.

Localização	ρ_s [g.m ⁻³]	Composição Granulométrica (%)					Pedregulho
		Argila	Silte	Fina	Areia Média	Grossa	
Ponto 01	2,602	7	20	17	24	20	3
Ponto 02	2,707	2	12	10	16	18	25
Ponto 03	2,595	18	31	16	18	15	2
Ponto 04	2,557	22	24	17	19	17	1

Tabela 6 – Classificação textural e coeficiente de uniformidade dos solos coletados nos Pontos 01, 02, 03 e 04.

Localização	Classificação Textural	Coeficiente de não uniformidade
Ponto 01	Franco arenoso	100
Ponto 02	Franco arenoso	23
Ponto 03	Franco	150
Ponto 04	Franco argilo arenoso	200

As classificações texturais são importantes, pois podem indicar alguns aspectos quanto à mobilidade dos metais presentes nestes solos. Os solos classificados como Franco podem ser caracterizados como uma mistura com propriedades quase que em proporções iguais de partículas de areia, silte e argila. As estradas com maior quantidade de areia têm menor troca catiônica e conseqüentemente maior mobilidade dos metais, o que se observa nos resultados granulométricos obtidos, onde, em todos os pontos, houve maior concentração de areia que silte e argila (SHEORAN; SHEORAN; POONIA, 2016).

Com relação ao coeficiente de não uniformidade do solo (C_u), Pinto (2011) explica que solos granulares podem ser “bem-graduados” ou “malgraduados”, havendo predominância de partículas com um certo diâmetro no primeiro, enquanto, no segundo, existem grãos ao longo de uma faixa de diâmetros bem extensa. O coeficiente de não uniformidade indica a amplitude dos tamanhos de grãos. Quando C_u é menor que 5, observa-se uma curva granulométrica verticalizada e pouca variação de diâmetros, caracterizando um solo uniforme. Quando C_u é maior que 15, nota-se que a curva torna-se abatida e com presença de muitos diâmetros diferentes (solo desuniforme).

A Figura 7, a seguir, apresenta as curvas granulométricas obtidas para cada ponto de coleta, permitindo que seja feita uma comparação entre estas.

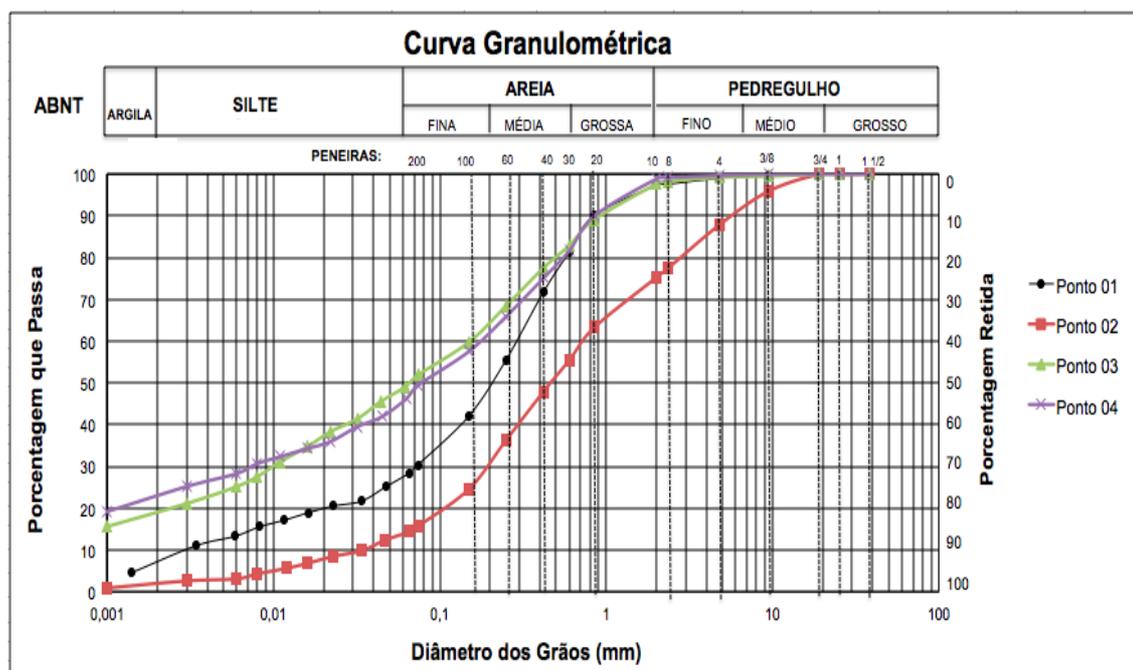


Figura 7 - Curvas granulométricas obtidas para os solos coletados nos Pontos 01, 02, 03 e 04.

É possível observar que as curvas mostram-se pouco verticalizadas, indicando a não homogeneidade destes solos, em concordância com o apresentado na Tabela 6. Nota-se também que as curvas dos pontos 03 e 04 apresentam quase o mesmo traçado, enquanto dos pontos 01 e 02 diferem totalmente das demais, tendo o ponto 01 somente a porção de grossos similar ao 03 e ao 04.

5.1.2 Permeabilidade

Devido à grande heterogeneidade observada nos solos coletados, decidiu-se utilizar o Ponto 4 como referência para análise da permeabilidade devido à maior presença de argila em sua composição granulométrica. O tipo de ensaio de permeabilidade a ser realizado depende do tipo de solo coletado. Quando o solo é mais permeável, é feito o Ensaio de Carga Constante e, quando menos permeável, o Ensaio de Carga Variável.

Duas amostras foram coletadas, objetivando a realização do ensaio em duplicata. No entanto, o que se observou foi uma maior heterogeneidade do que o esperado nas propriedades do solo, sendo necessária a realização dos dois ensaios, um para cada amostra. A Tabela 7 permite visualizar os resultados obtidos de permeabilidade (k) no Ponto 4, enquanto a Tabela 8, a seguir, apresenta os valores típicos de k para cada tipo de solo (PINTO, 2011).

Tabela 7 – Coeficiente de Permeabilidade (k) do solo no Ponto 4 (m s^{-1}).

Ensaio de Carga Constante	Ensaio de Carga Variável
$2,45 \times 10^{-5}$	$2,25 \times 10^{-7}$

Tabela 8 – Valores típicos de coeficientes de permeabilidade (m s^{-1}).

Argilas	$> 10^{-9}$
Siltes	10^{-6} a 10^{-9}
Areias argilosas	10^{-7}
Areias finas	10^{-5}
Areias médias	10^{-4}
Areias grossas	10^{-3}

Fonte: PINTO (2011).

A partir das Tabelas apresentadas, nota-se que uma das amostras pode ser caracterizada como uma areia fina, enquanto a outra classifica-se como uma areia argilosa ou silte. Ambos os resultados são compatíveis com aqueles obtidos na classificação textural.

É possível observar que houve uma grande diferença de permeabilidade entre as duas amostras coletadas, sendo uma 100 vezes mais permeável que a outra. Estes valores demonstram a grande heterogeneidade dos solos adjacentes às rodovias, o que já era esperado, uma vez que estes solos são considerados aterros adicionados àqueles locais no momento da construção da rodovia.

5.1.3 Ataque Sulfúrico

A análise química após a solubilização por ataque sulfúrico, assim como o ensaio de permeabilidade, só foi realizado para o Ponto 4, que foi utilizado como referência devido ao melhor desenvolvimento da espécie no referido solo. Os resultados encontrados podem ser visualizados na Tabela 9.

Tabela 9 – pH e ΔpH do solo coletado no Ponto 04.

pH		ΔpH^*
H ₂ O	KCl	
6,16	5,56	Negativo

* $\Delta\text{pH} = \text{pH}(\text{KCl}) - \text{pH}(\text{H}_2\text{O})$

Os valores obtidos de pH mostram que os solos estudados são levemente ácidos ($\text{pH} < 7$). Este parâmetro é de grande importância para estudos de solos contaminados por metais tóxicos, uma vez que influencia na mobilidade destes elementos. O pH do solo em áreas adjacentes às rodovias está fortemente relacionado às atividades rodoviárias. A abrasão da rodovia pode alterar o valor do pH do solo ao longo do tempo para neutro ou mesmo para o alcalino. O pH alcalino aumenta a retenção do metal no solo, enquanto o pH mais ácido indica alta resistência à dessorção e influencia positivamente na mobilidade do metal (AGNELLI; ALBIERO, 1997; WERKENTHIN *et al.*, 2014).

Agnelli e Albiero (1997) explicam que através do pH pode-se verificar se o solo possui capacidade de retenção de ânions ou cátions. Valores negativos de ΔpH indicam retenção de cátions, e valores positivos sugerem retenção de ânions, sendo a primeira característica apresentada pelo solo analisado.

Na Tabela 10 a seguir são apresentados os resultados de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , e os valores de K_i e K_r obtidos pelo ataque sulfúrico para o Ponto 04.

Tabela 10 – Resultados da análise química obtida por ataque sulfúrico para solos do Ponto 04.

SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	Fe₂O₃ (%)	K_i	K_r
14,2	9,7	3,8	2,50	2,00

Os índices K_i e K_r indicam maior ou menor grau de intemperização do solo, relacionando a quantidade de sílica e de óxido de alumínio presentes (TEIXEIRA *et al.*, 2017). Valores mais elevados indicam menor grau de intemperização; valores mais baixos, maior grau. No presente caso, estes índices de intemperismo indicam uma maior quantidade de sílica que de óxido de alumínio (e de óxido de ferro), apontando um maior grau de intemperismo.

5.2 Determinação de metais no solo

Foram analisados dez espécies de metais, dentre os quais, uns apresentaram maiores concentrações e outros menores, conforme esperado. Buscando facilitar a visualização destes resultados, separou-se os gráficos gerados por faixas de concentração.

A Figura 8, apresenta as concentrações dos metais Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Sr na rodovia Washington Luiz. Nota-se que os menores valores obtidos foram para o cobalto, com concentrações menores que 5 mg kg^{-1} , seguidos pelo níquel e estrôncio, com cerca de 10 mg kg^{-1} e pelo cromo, com valores um pouco maiores, entre 20 e 30 mg kg^{-1} . Não houve variação muito grande entre os Pontos coletados para cada metal, com exceção do Cu e Pb, sendo que, no caso do Pb, o maior valor foi de cerca de 60 mg kg^{-1} (Ponto 03) e o menor valor não chegou a 10 mg kg^{-1} (Ponto 02).

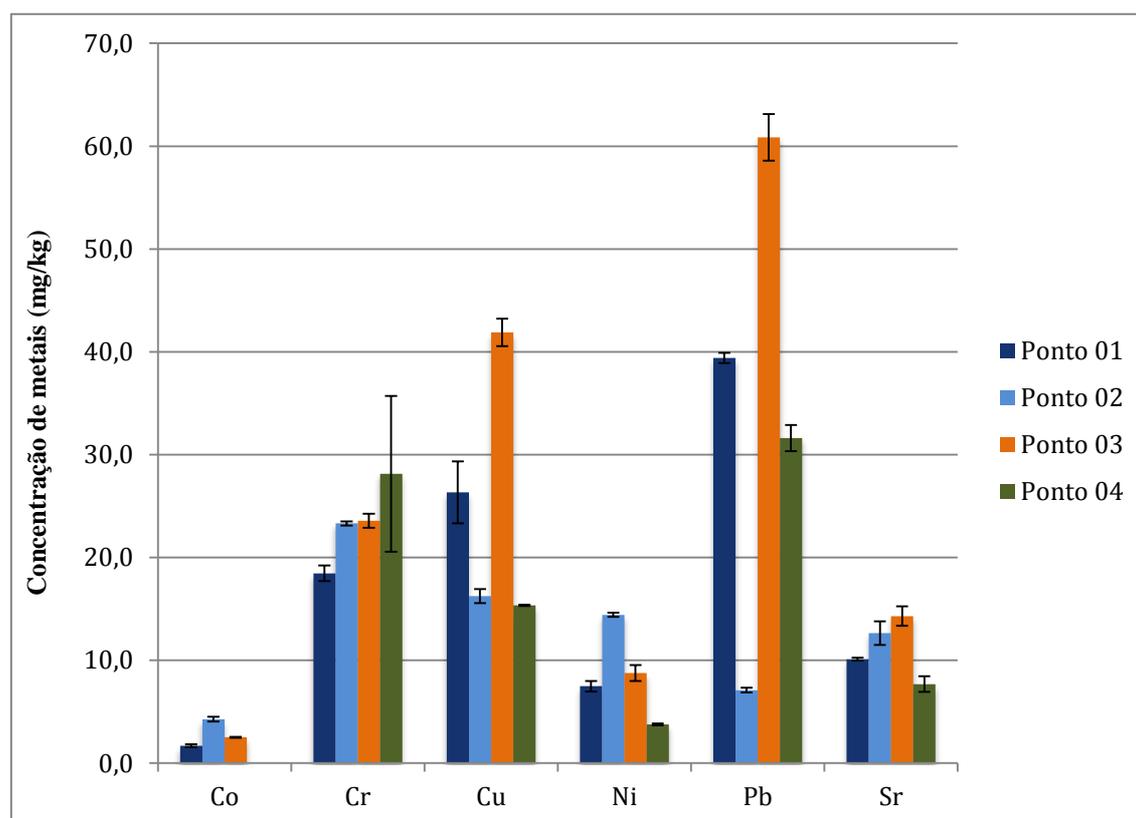


Figura 8 - Concentração média e desvio padrão de Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Sr (mg kg^{-1}) nos solos coletados próximos à rodovia Washington Luiz.

A Figura 9 apresenta os valores obtidos para o Mn e o Zn, que apresentaram concentrações um pouco maiores que aquelas obtidas para os metais supracitados na Figura 12. Para o Mn, observa-se valores parecidos entre os 4 pontos, entre 200 e 350 mg kg^{-1} , sendo que, no Ponto 02, a concentração obtida foi menor que nos demais Pontos. As concentrações do Zn variaram um pouco mais entre os pontos, onde o menor valor obtido foi igual a 50 mg kg^{-1} e o maior com cerca de 350 mg kg^{-1} .

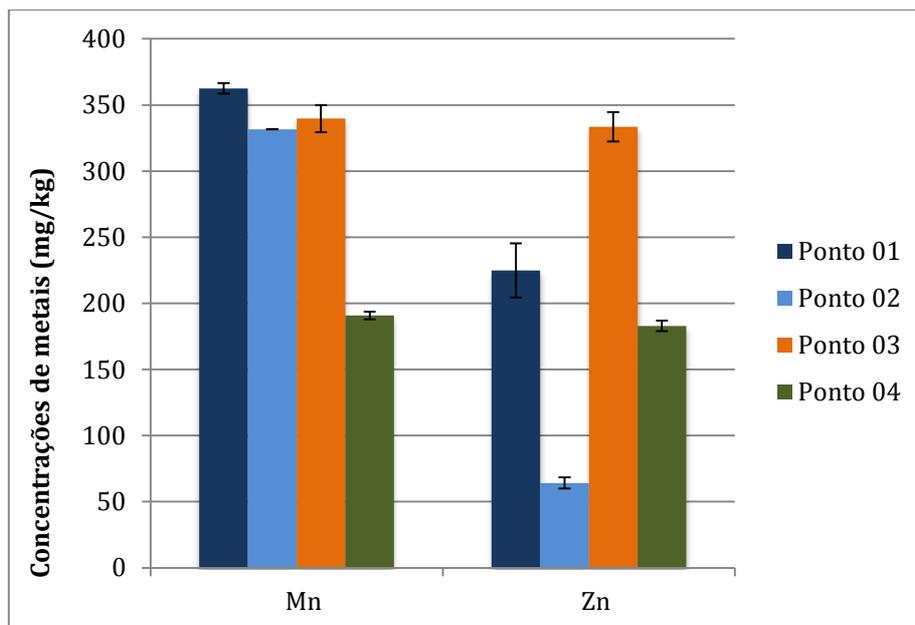


Figura 9 - Concentração média e desvio padrão de Mn e Zn (mg kg^{-1}) nos solos coletados próximos à rodovia Washington Luiz.

Por fim, na Figura 10, apresentam-se as concentrações médias obtidas para o Al e para o Fe.

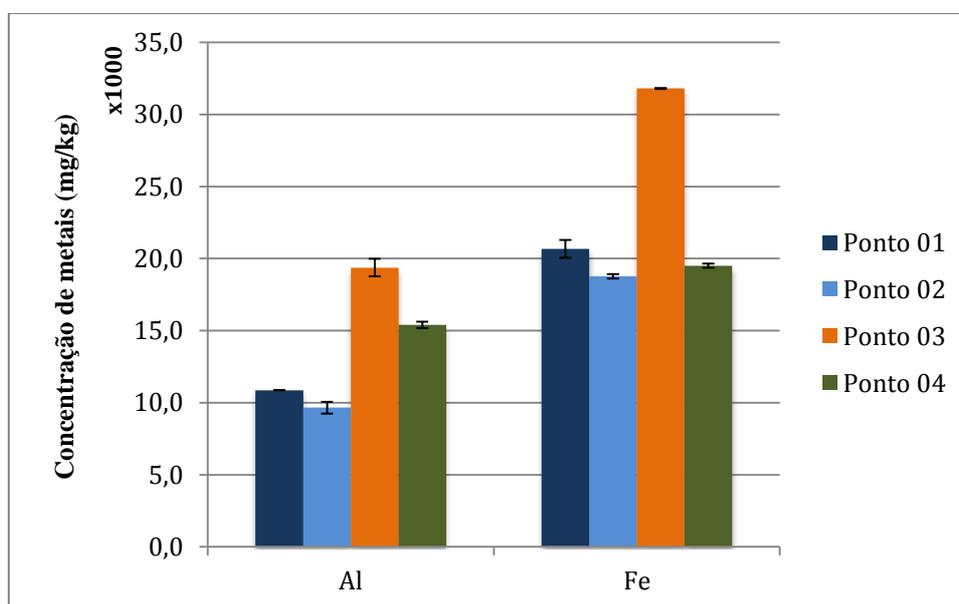


Figura 10 - Concentração média e desvio padrão de Al e Fe (mg kg^{-1}) nos solos coletados próximos à rodovia Washington Luiz.

Observa-se valores elevados de Al e Fe, o que era esperado, uma vez que são características de solos tropicais, como é o caso do Brasil. Foram obtidas concentrações muito maiores que os demais metais para o Al e para o Fe, variando entre 10000 e 20000

mg kg⁻¹ para o Al e entre 20000 e 30000 mg kg⁻¹ para o Fe. Nota-se que o Ponto 03 apresentou maiores concentrações de ambos os metais, enquanto os demais pontos apresentaram concentrações parecidas.

As Tabelas 11 e 12 apresentam as concentrações dos metais supracitados nos solos analisados. Destaca-se que as análises foram feitas em duplicata e foi calculada a média e o desvio padrão para cada metal em cada ponto. Como forma de avaliar se há presença de contaminação ou não, comparou-se os resultados obtidos com os valores da Resolução CONAMA 420 de 2009 – Gerenciamento Ambiental de Áreas Contaminadas e os Valores Orientadores de para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo (CONAMA, 2009; CETESB, 2014). A Tabela 14 permite visualizar estes valores.

Tabela 11 – Concentrações médias e desvio padrão de Al, Co, Cr, Cu e Fe (mg kg⁻¹).

Localização	Al	Cd	Co	Cr	Cu
Ponto 1	10866 ± 16	< LOQ ¹	2 ± 0,1	19 ± 1	26 ± 3
Ponto 2	9660 ± 413	< LOQ	4 ± 0,2	23 ± 0,2	16 ± 1
Ponto 3	19376 ± 607	< LOQ	3 ± 0,1	24 ± 1	42 ± 1
Ponto 4	15399 ± 220	< LOQ	< LOQ	28 ± 8	15 ± 0,1

¹LOQ – Concentração Mínima de Detecção do Equipamento

Tabela 12 – Concentrações médias e desvio padrão de Mn, Ni, Pb, Sr e Zn (mg kg⁻¹).

Localização	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Ponto 1	20672 ± 628	363 ± 4	7 ± 1	39 ± 0,5	225 ± 21
Ponto 2	18772 ± 151	332 ± 0,01	14 ± 0,2	7 ± 0,2	64 ± 4
Ponto 3	31806 ± 29	340 ± 10	9 ± 1	61 ± 2	334 ± 11
Ponto 4	19506 ± 138	191 ± 3	4 ± 0,1	32 ± 1	183 ± 4

Tabela 13 – Concentrações mínimas de detecção dos metais analisados pelo Equipamento – LOQ (mg kg⁻¹).

Elemento	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn
LOQ (mg L ⁻¹)	155,1	1,2	0,9	4,8	4,5	5750,0	54,3	0,8	4,8	3,9	12,3

Tabela 14 – Valores orientadores (VRQ, VP e VI) para solos (mg kg⁻¹).

Metais	VRQ ¹	VP ²	VI ³ (mg kg ⁻¹)		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Alumínio	-	-	-	-	-
Cádmio	<0,5	1,3	3	8	20
Chumbo	17	72	180	300	900
Cobalto	13	25	35	65	90
Cobre	35	60	200	400	600
Cromo	40	75	150	300	400
Ferro	-	-	-	-	-
Manganês	-	-	-	-	-
Níquel	13	30	70	100	130
Zinco	60	300	450	1000	2000

Fonte: Adaptado de CETESB (2014); CONAMA (2009).

¹Valor de Referência de Qualidade. ² Valor de Prevenção. ³Valor de Intervenção.

Comparando as concentrações obtidas com os valores exigidos pela legislação, nota-se que nenhum metal ultrapassou o Valor de Intervenção, sendo alguns maiores que o Valor de Referência de Qualidade, como é o caso do Chumbo e do Zinco no Ponto 1 e 4, do Níquel e do Zinco no Ponto 2 e do Cobalto e do Chumbo no Ponto 3. Destaca-se que somente a concentração do elemento Zinco, no Ponto 3, foi maior do que o Valor de Prevenção previsto em lei.

O Cádmio foi o único metal que, em todos os pontos, apresentou concentração inferior à concentração de detecção do equipamento (LOQ), no caso, menor que 1,2 mg kg⁻¹. Destaca-se que o VRQ do Cd na Resolução vigente para áreas contaminadas (Tabela 12) é, aproximadamente, 0,5 mg kg⁻¹, e o VP igual a 1,3 mg kg⁻¹, o que permite concluir que a concentração deste elemento nos solos analisados encontram-se abaixo do VP, porém inconclusivo quanto ao VRQ.

O Fe, Al e Mn, que apresentaram os maiores concentrações, são elementos que ocorrem em abundância nos solos brasileiros, não sendo definidos valores orientadores na legislação. No entanto, o Fe e o Mn, quando co-ocorrem com outros metais como Ni, Cu, Zn, Cr, Pb e Cd, podem indicar uma influência na contaminação por fontes de tráfego devido à presença destes elementos no desgaste dos pneus e freios. Além disso, os óxidos de Fe são também usados como agentes de abrasão na lona de freio e nas faixas de pneus, conforme explicam Wawer *et al.*, (2015).

Como forma de apresentar estas correlações entre os metais, foi construída a matriz de correlação de Pearson. Esta ferramenta estatística é uma relação inter-elementar capaz de auxiliar na obtenção de informações sobre as fontes dos metais. A Tabela 15 apresenta a matriz supracitada para os Pontos 01, 02, 03 e 04. Algumas correlações significativas entre os metais foram encontradas, principalmente relacionadas ao Fe, K, Mg, Na, Ni, P e Zn, o que pode indicar que a maior parte dos metais encontrados nos solos próximos à rodovia estudada são provenientes de uma mesma fonte.

Destaca-se as relações entre Fe:Cu (0,95), K:Ca (0,97), Mg:K (0,98), Na:Fe (0,98), Ni:Co (0,99), Ni:Mg (0,97), P:Ca (0,96), P:K (1,00), P:Mg (0,99) e Zn:Pb (1,00).

Tabela 15 – Matriz correlação de Pearson para as amostras de solo coletadas na Washington Luiz nos Pontos 01, 02, 03 e 04.

	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Sr	Zn
Al	1,00														
Ca	-0,71	1,00													
Co	-0,37	0,72	1,00												
Cr	0,44	0,00	-0,38	1,00											
Cu	0,67	-0,60	0,12	-0,33	1,00										
Fe	0,83	-0,57	0,08	-0,04	0,95	1,00									
K	-0,58	0,97	0,86	-0,05	-0,38	-0,34	1,00								
Mg	-0,54	0,91	0,94	-0,18	-0,22	-0,21	0,98	1,00							
Mn	-0,26	0,14	0,69	-0,89	0,53	0,32	0,29	0,45	1,00						
Na	0,77	-0,36	0,27	0,03	0,89	0,97	-0,11	0,01	0,33	1,00					
Ni	-0,47	0,81	0,99	-0,34	-0,02	-0,05	0,92	0,97	0,63	0,15	1,00				
P	-0,60	0,96	0,88	-0,11	-0,36	-0,33	1,00	0,99	0,34	-0,12	0,94	1,00			
Pb	0,81	-0,91	-0,38	-0,12	0,88	0,85	-0,77	-0,66	0,15	0,70	-0,50	-0,76	1,00		
Sr	0,23	0,18	0,79	-0,32	0,67	0,68	0,43	0,57	0,71	0,79	0,70	0,45	0,24	1,00	
Zn	0,81	-0,90	-0,36	-0,13	0,88	0,86	-0,76	-0,65	0,17	0,71	-0,49	-0,75	1,00	0,26	1,00

As fortes correlações positivas ($p > 0,9500$) estão destacadas em negrito.

Os resultados apresentados, comparados com os valores orientadores de qualidade do solo, permite classificar cada ponto em classes de qualidade dos solos segundo a concentração de substâncias químicas (CONAMA, 2009). As classes apresentam-se na Tabela 16.

Tabela 16 – Classificação dos solos em Classes segundo a concentração de substâncias químicas de acordo com a CONAMA 420 (2009).

Localização	Elementos								
	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Ponto 01	1	1	1	1	1	1	1	2	2
Ponto 02	1	1	1	1	1	1	2	1	2
Ponto 03	1	1	1	2	1	1	1	2	3
Ponto 04	1	1	1	1	1	1	1	2	2

Conforme anteriormente destacado, a resolução CONAMA (2009) exige que sejam implementados procedimentos de prevenção e controle da qualidade do solo de acordo com cada classe. No caso do Al, Co, Cr, Fe e Mn, nenhuma ação é requerida, uma vez que todos os solos foram classificados como Classe 1, com concentrações menores que o VRQ.

Os Pontos 1, 3 e 4 foram classificados como Classe 2 para chumbo e zinco, indicando uma concentração entre o VRQ e o VP. Neste caso, deve ser feita a avaliação pelo órgão ambiental (possibilidade de ocorrência natural da substância ou da existência de fontes de poluição) com indicativos de ações preventivas de controle. Destaca-se ainda que o Ponto 2 foi classificado como Classe 2 para o níquel e o Ponto 3 como Classe 2 para o cobre.

Por fim, o zinco no Ponto 3, com concentrações superiores ao VP e inferiores ao VI, classificou-se como Classe 3. Aqui, a legislação exige que seja feita uma identificação da fonte potencial de contaminação, a avaliação da ocorrência natural da substância, o controle das fontes de contaminação e o monitoramento da qualidade do solo e da água subterrânea. Nenhum ponto foi classificado como Classe 4, indicando que não é obrigatório o gerenciamento de áreas contaminadas em nenhum dos casos.

Outros métodos propostos para quantificar o grau de poluição nos solos são o Índice de Geoacumulação (Igeo) e o Índice de Poluição (Pi), que permitem avaliar o nível de contaminação em solos próximos às rodovias (MALKOC; YAZICI; SAVAS KOPARAL, 2010).

Conforme mencionado no Capítulo 4 – Materiais e Métodos, o Igeo é classificado da seguinte forma: $Igeo < 0$ – Não poluído; $0 < Igeo \leq 1$ – Pouco a moderadamente poluído; $1 < Igeo \leq 2$ – Moderadamente poluído; $2 < Igeo \leq 3$ – Moderadamente a fortemente poluído; $3 < Igeo \leq 4$ – Fortemente poluído; $4 < Igeo \leq 5$ – Forte a muito fortemente poluído, e $Igeo > 5$ – Muito fortemente poluído. A Tabela 17 mostra os valores calculados para Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos solos adjacentes à rodovia Washington Luiz.

Tabela 17 – Índice de geoacumulação (Igeo) dos solos analisados.

Localização	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Ponto 1	-3,52	-1,70	-0,99	-1,38	0,63	1,32
Ponto 2	-2,19	-1,36	-1,69	-0,44	-1,84	-0,49
Ponto 3	-2,95	-1,35	-0,33	-1,16	1,26	1,89
Ponto 4	-	-1,09	-1,78	-2,37	0,31	1,02

Analisando a Tabela 17, observa-se que a maioria dos resultados apresentou valores negativos ($Igeo < 0$), indicando que não há poluição nos solos nestes casos. Somente nos Pontos 01, 03 e 04, o chumbo e o zinco apresentaram valores positivos. No caso do Pb, os Pontos 01 e 04 apresentaram valores entre 0 e 1, sendo classificado como pouco a moderadamente poluído, e o Ponto 03 apresentou valor entre 01 e 02, igualmente aos Pontos 01, 03 e 04 para o Zn, neste caso, sendo avaliado como moderadamente poluído.

Os Índices de poluição calculados encontram-se dispostos na Tabela 18. Neste parâmetro, a classificação é dada da seguinte forma: $Pi \leq 1$ - Nível baixo de poluição; $1 < Pi \leq 3$ - nível médio de poluição e $Pi > 3$ - nível alto de poluição.

Tabela 18 – Índice de Poluição (Pi) dos solos analisados

Localização	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Ponto 01	0,13	0,46	0,75	0,58	2,32	3,75
Ponto 02	0,33	0,58	0,46	1,11	0,42	1,07
Ponto 03	0,19	0,59	1,20	0,67	3,58	5,56
Ponto 04	-	0,70	0,44	0,29	1,86	3,05

O índice Pi indicou baixos níveis de poluição para o cobalto e cromo, nos Pontos 01, 02 e 04; para o cobre, nos Pontos 01, 03 e 04; para o níquel e no Ponto 2 para o chumbo. O Cu no Ponto 03 e o Ni no Ponto 02, bem como o Pb no Ponto 1 e 4, e o Zn no Ponto 02 foram classificados como nível médio de poluição. Somente o chumbo no Ponto 03 e o zinco nos Pontos 01, 03 e 04 apresentaram Pi classificado como alto nível de poluição.

Bernardino (2018) estudou a concentração de metais tóxicos em solos adjacentes às rodovias do Rio de Janeiro e encontrou valores acima do VP para o chumbo na Linha Vermelha, importante via expressa que liga o município do Rio de Janeiro até Duque de Caxias, e por onde circulam milhares de veículos diariamente, bem como na Avenida Brasil, outra via de extrema importância para a capital carioca. Além do Pb, foram encontrados valores superiores ao VP para o Ni e Zn também na Linha Vermelha, Avenida Brasil, Via Dutra e BR-465.

No presente estudo, o Pb, o Zn, o Ni e o Co tiveram destaque em alguns pontos, superando os valores limites de referência de qualidade exigidos pela legislação vigente, mas somente o Zn foi maior que o valor de prevenção. Analisando a contaminação pelo Igeo e pelo Pi, o chumbo e o zinco foram considerados como moderadamente poluídos pelo primeiro índice, e como nível médio a alto de poluição pelo segundo.

5.3 Fitorremediação

5.3.1 Crescimento e desenvolvimento da cultura

Durante o período de desenvolvimento da *Crotalaria juncea*, pode-se observar que esta espécie possui um crescimento inicial rápido, brotando após cerca de dois dias de plantio. Outro fator observado foi a forte dependência hídrica da cultura, não sendo muito tolerante à ausência de água, o que pode ser um empecilho ao seu plantio em margem de rodovias, uma vez que, no período de estiagem, haveria a necessidade de irrigação.

A Figura 11 apresenta os vasos após 45 (letra a) e 90 dias (letra b). Os valores (1), (2), (3) e (4) indicam, respectivamente, os vasos contendo solo dos Pontos 01, 02, 03 e 04, previamente coletados e analisados. É possível observar um desenvolvimento mais acentuado da Crotalária nos Pontos 01 e 04 com relação aos pontos 02 e 03.



(a) (b)
Figura 11 – Espécies de *Crotalaria Juncea* após 45 dias (a) e 90 dias (b) de plantadas.

Esta diferença no desenvolvimento entre os pontos pode estar relacionada à concentração de matéria orgânica no solo e a presença/ausência de nutrientes essenciais ao crescimento vegetal. Nota-se na Figura 11 uma grande diferença na coloração dos solos entre os pontos, sendo o do Ponto 01 e 04 mais escuros que os demais, o que geralmente está associado à presença de matéria orgânica. Nos Pontos 02 e 03 é visível uma coloração relativamente mais clara, sendo, no Ponto 02, uma cor predominantemente cinza, e no 03 um marrom claro, alaranjado. Esta característica pode indicar ausência/presença de matéria orgânica e nutrientes para a planta, podendo este ser um dos fatores determinantes para a sobrevivência ou não da espécie nestes solos, conforme observado.

Com relação ao Ponto 02, a morte das mudas pode, também, estar associada a presença de óxidos de alumínio no solo, ainda observando a cor acinzentada. Os teores deste mineral não foram calculados para o Ponto 02, no entanto, a cor é uma das características predominantes que solos com elevadas concentrações de Al_2O_3 apresentam (OLIVEIRA, 2014). A depender da concentração, o alumínio pode ser tóxico para as plantas, impedindo seu desenvolvimento.

A Figura 12, em seguida, permite visualizar a amostra que mais cresceu dentre todas as observadas, tanto em termos de parte aérea quanto de raiz, comparadas a uma régua de 30 cm de graduação.



Figura 12 – Crescimento médio da espécie *Crotalaria juncea* após 90 dias de cultivo e logo após remoção do vaso.

Na Tabela 19 são verificados os valores de comprimento das raízes e partes aéreas em 45 e 90 dias. Comparando o crescimento entre os pontos analisados, verificou-se que o solo onde a espécie se desenvolveu melhor (raiz e parte aérea), em termos de comprimento, foi no Ponto 01, tanto em 45 quanto em 90 dias. Os piores resultados ocorreram nos Pontos 02 e 03, sendo que, no primeiro, nenhuma espécie sobreviveu e no segundo, em 45 dias, duas mudas das quatro plantadas persistiram (apesar de não ter tido um crescimento tão acentuado quanto as outras) e, em 90 dias, somente uma. Destaca-se que, como somente uma muda sobreviveu no Ponto 03, após 90 dias de cultivo, neste ponto não foi possível obter média e desvio padrão, como nos demais.

Tabela 19 – Comprimento médio (cm) das raízes e partes aéreas em cada ponto em 45 e 90 dias \pm DP.

Localização	Raiz		Parte aérea	
	45 dias	90 dias	45 dias	90 dias
Ponto 01	18,7 \pm 5,3	23,3 \pm 4,9	21,6 \pm 4,1	35,6 \pm 7,5

Ponto 02	-	-	-	-
Ponto 03	8,7 ± 0,6	8,0	12,7 ± 5,0	33,0
Ponto 04	8,3 ± 3,3	23,1 ± 4,5	17,7 ± 2,7	34,2 ± 5,0

A Figura 13 apresenta um comparativo entre o crescimento das raízes de cada ponto em 45 e 90 dias. A única diferença significativa com relação ao tempo de cultivo ocorreu no Ponto 04, onde a raiz de 90 dias cresceu praticamente o dobro que a de 45. Nos demais casos não houve uma diferença significativa, sendo que, no Ponto 03, é possível observar que não houve um desenvolvimento tão bom quanto nos Pontos 01 e 04, tanto para 45 dias quanto para 90. Além disso, destaca-se que, no tempo de cultivo de 45 dias, as raízes não se desenvolveram tão bem quanto as de 90 dias, com exceção do Ponto 01, onde, em 45 dias de cultivo, a raiz mediu aproximadamente 19 cm e, em 90 dias, mediu cerca de 23 cm.

A Figura 14 apresenta as partes aéreas de cada ponto em 45 e 90 dias. É visível que houve um desenvolvimento consideravelmente maior da parte aérea em 90 dias com relação à 45, sendo cerca de 10 cm maior. No entanto, observa-se que não houve diferença significativa no comprimento entre as amostras de 90, que tiveram praticamente o mesmo desenvolvimento, entre 33 e 35 cm de altura. A maior diferença observada entre as partes aéreas ocorreu no Ponto 03, onde, em 45 dias, a espécie cresceu cerca de 13 cm e, em 90 dias, cresceu por volta de 33 cm, mais que o dobro da primeira.

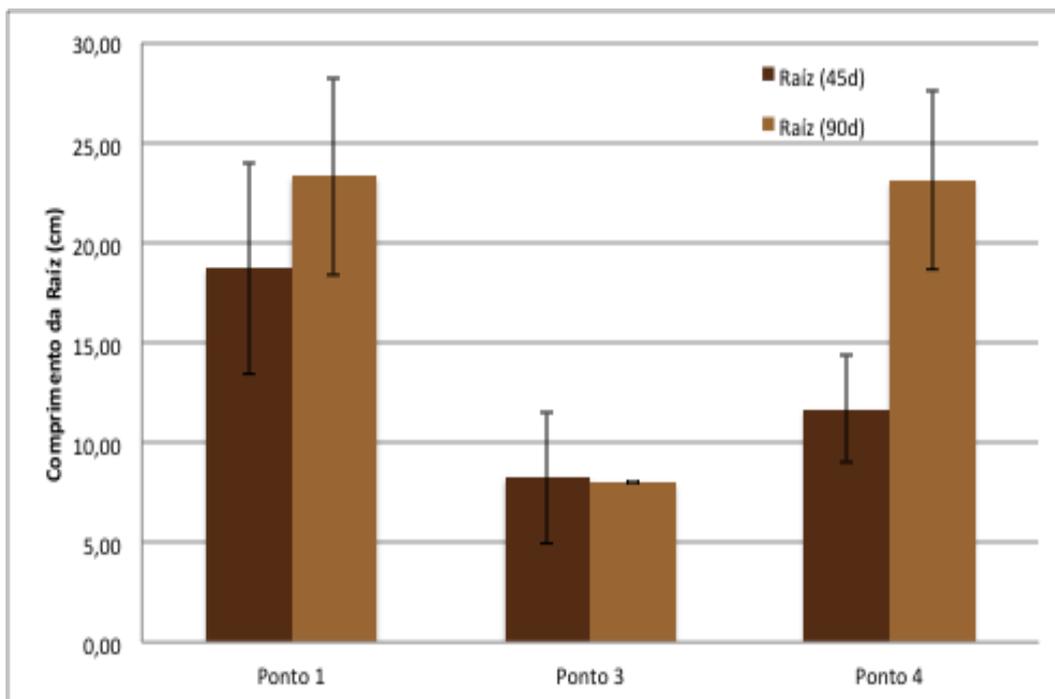


Figura 13 – Comparativo entre os comprimentos das raízes da Crotalária (cm) após 45 e 90 dias de cultivo \pm DP.

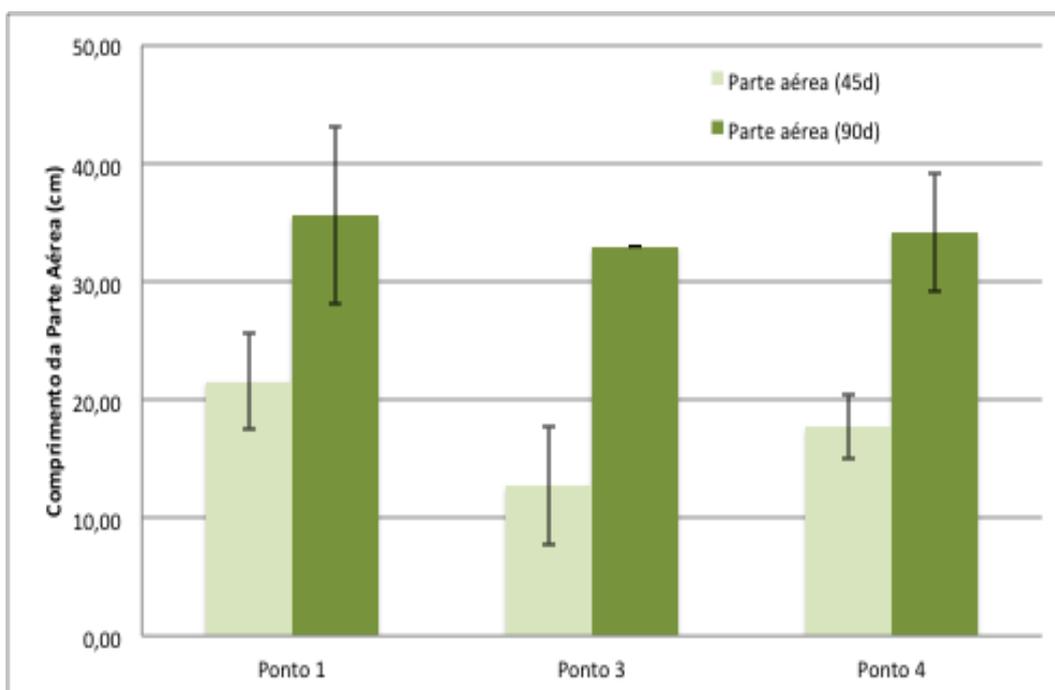


Figura 14 – Comprimentos das partes aéreas da Crotalária (cm) após 45 e 90 dias de cultivo \pm DP.

A espécie *Crotalaria juncea* foi estudada por Bernardino (2018) em solos adjacentes a rodovias e notou-se um crescimento médio das raízes entre 12 e 30 cm e

das partes aéreas entre 22 e 49 cm. No presente estudo não foi observado um desenvolvimento tão acentuado, variando entre 8 e 23 cm para a raiz e entre 12 e 35 cm.

Como forma de comparar o crescimento mais precisamente, analisou-se também a biomassa produzida (seca, em gramas) de cada amostra. Os resultados após 45 e 90 dias de cultivo foram expostos na Tabela 20. O comparativo entre os dois pode ser visualizado nas Figuras 15 e 16.

Tabela 20 - Biomassa seca de Crotalária (mg kg^{-1}) produzida em 45 e 90 dias \pm DP.

Localização	Raiz		Parte aérea	
	45 dias	90 dias	45 dias	90 dias
Ponto 1	0,13 \pm 0,03	0,12 \pm 0,04	0,27 \pm 0,04	0,36 \pm 0,05
Ponto 2	-	-	-	-
Ponto 3	0,03 \pm 0,02	0,07 g	0,15 \pm 0,12	0,37 g
Ponto 4	0,06 \pm 0,01	0,26 \pm 0,07	0,29 \pm 0,03	0,57 \pm 0,22

Analisando a Tabela acima, observa-se que o único caso onde houve praticamente a mesma produção de biomassa, entre 45 e 90 dias, foi na raiz do Ponto 1. Nos demais, a biomassa de 90 dias foi maior que a de 45, e a única diferença observada foi no Ponto 04, onde em 90 dias foram produzidas 0,26g e, em 45, 0,06 g.

A parte aérea manteve o mesmo padrão da raiz, produzindo maior biomassa após 90 dias de cultivo. Nota-se que os Pontos 1 e 3 obtiveram, basicamente, a mesma biomassa em 90 dias, com 0,36 g e 0,37 g, respectivamente, enquanto o Ponto 4 apresentou a maior produção, com 0,57 g.

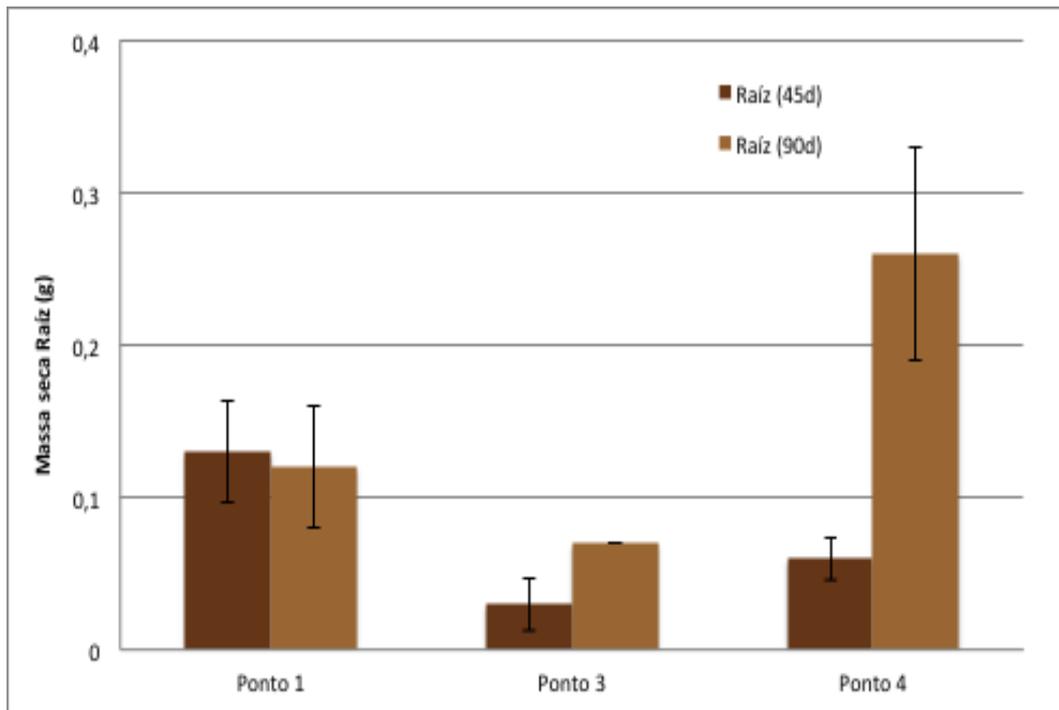


Figura 15 – Biomassa de Crotalaria produzida (mg kg^{-1}) nas raízes após 45 e 90 dias de cultivo \pm DP.

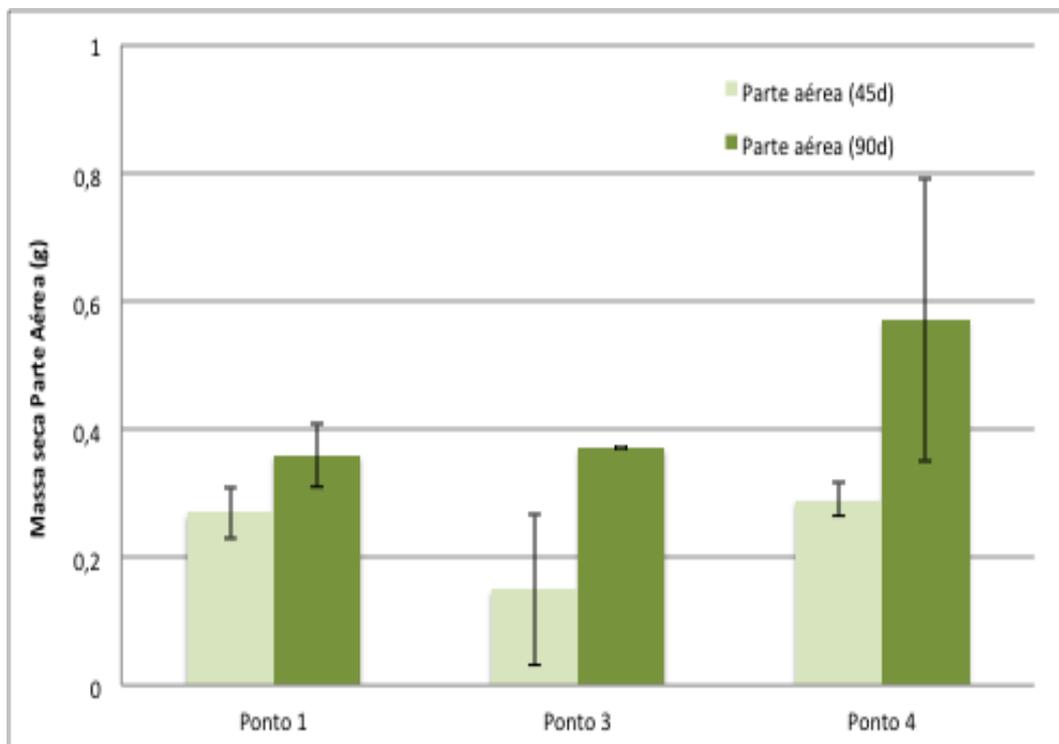


Figura 16 – Biomassa de Crotalaria produzida nas partes aéreas após 45 e 90 dias de cultivo \pm DP.

Destaca-se que o estudo realizado por Bernardino (2018) observou uma variação de produção de biomassa seca da raiz parecida ao presente trabalho, tendo variado entre 0,03 e 0,29g para solos adjacentes à Linha Vermelha, Av. Brasil, Via Dutra e Br-465, enquanto aqui a biomassa da raiz variou entre 0,03 e 0,26g. Com relação à parte aérea, Bernardino obteve uma variação entre 0,14 e 0,64g, valores sensivelmente mais altos que aqui observados, variando entre 0,15 e 0,57g.

5.3.2 Análise dos metais nas raízes e parte aérea das espécies

Nas Figuras 17, 18, 19 e 20 são apresentadas as concentrações médias dos metais nas raízes e nas partes aéreas da espécie *C. juncea* após 45 e 90 dias de cultivo (mg kg^{-1}). Os metais foram separados por concentrações médias, sendo agrupados aqueles com concentrações semelhantes, de forma a facilitar a visualização dos resultados. Destaca-se, ainda, que alguns dos metais analisados são nutrientes essenciais para o desenvolvimento de espécies vegetais, sendo sua absorção, desta forma, esperada.

Os resultados mostram que não houve um aumento considerável na acumulação de metais entre os períodos de cultivo, sendo, em alguns casos, a concentração do metal, em 45 dias, maior do que a de 90, como é o caso do Al, do Fe e do Cr em diferentes pontos.

Na Figura 17 são comparados os metais Cd, Co, Cr, Ni e V nas raízes. Analisando as espécies coletadas em 45 dias, nota-se que os menores valores observados foram para o cobalto, com concentrações menores que 1 mg kg^{-1} . O Cd apresentou concentrações médias em torno de 2 mg kg^{-1} , não variando muito entre os pontos. O mesmo não ocorreu para o Cr, Ni e V, onde os valores variaram entre menor que 1 mg kg^{-1} e cerca de 7 mg kg^{-1} . Já nas amostras coletadas em 90 dias, observou-se concentrações similares às de 45 para o Co, Cd, Ni e V. Somente o Cr mostrou-se relativamente diferente, onde, em 45 dias, no Ponto 03, as raízes absorveram cerca de 1 mg kg^{-1} e em 90 dias, 20 mg kg^{-1} .

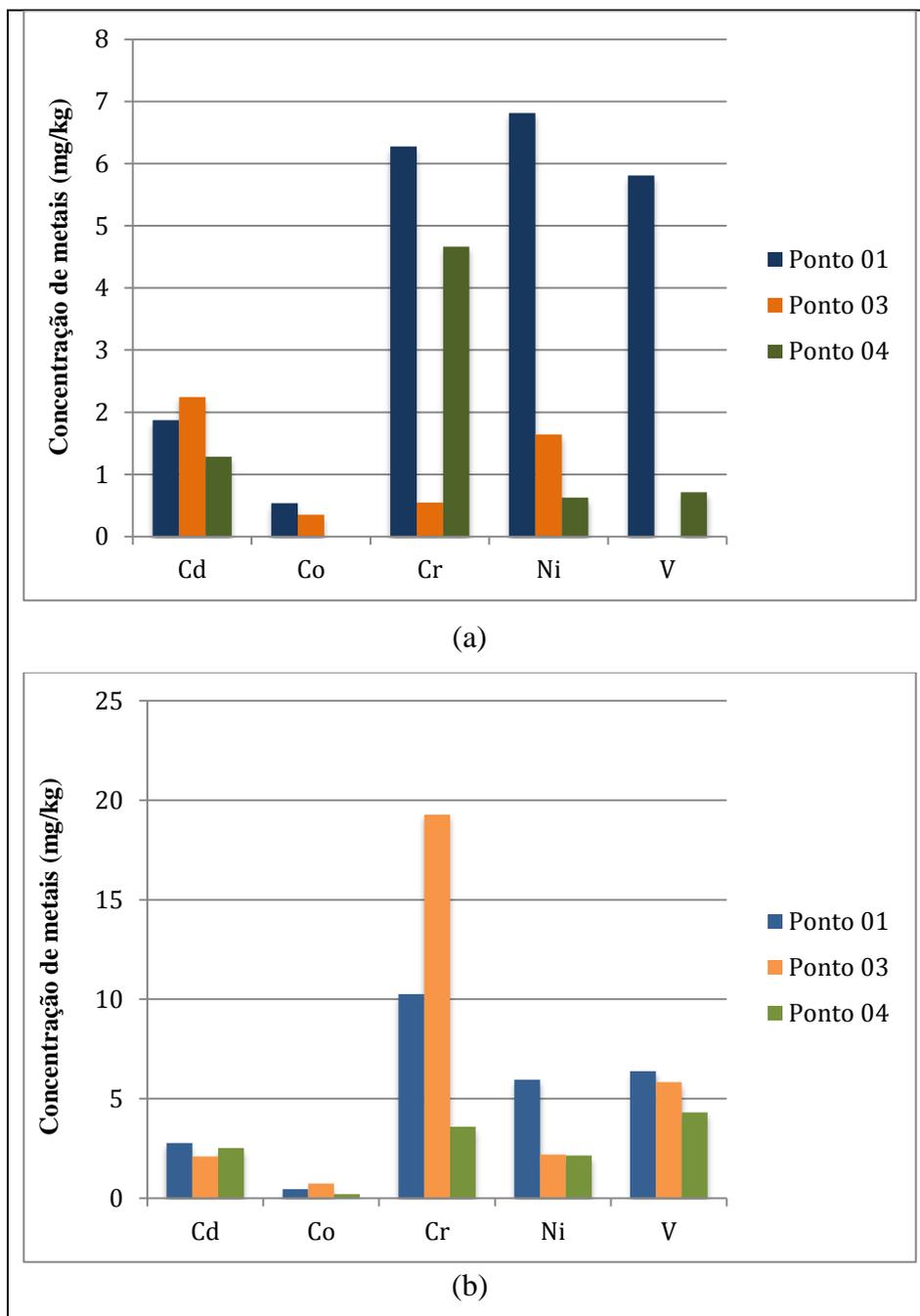


Figura 17 – Concentração média de Cd, Co, Cr, Ni e V (mg kg^{-1}) nas raízes após 45 dias (a) de cultivo e 90 dias (b) nos pontos de estudo.

A Figura 18 apresenta as concentrações de Cu, Pb e Sr nas raízes após 45 dias de cultivo e após 90. Com relação ao cobre, observa-se valores um pouco maiores em 90 dias do que em 45, em todos os três pontos analisados. O chumbo, por sua vez, apresentou concentrações similares em 45 e 90 dias para os Pontos 01 e 04, enquanto a concentração no Ponto 03 em 90 dias foi aproximadamente 10 vezes maior que a concentração do mesmo ponto com 45 dias de coleta. No caso do estrôncio, os valores

em 90 dias foram levemente maiores que em 45, com exceção do ponto 03, onde a raiz absorveu um pouco a mais em 45 que em 90.

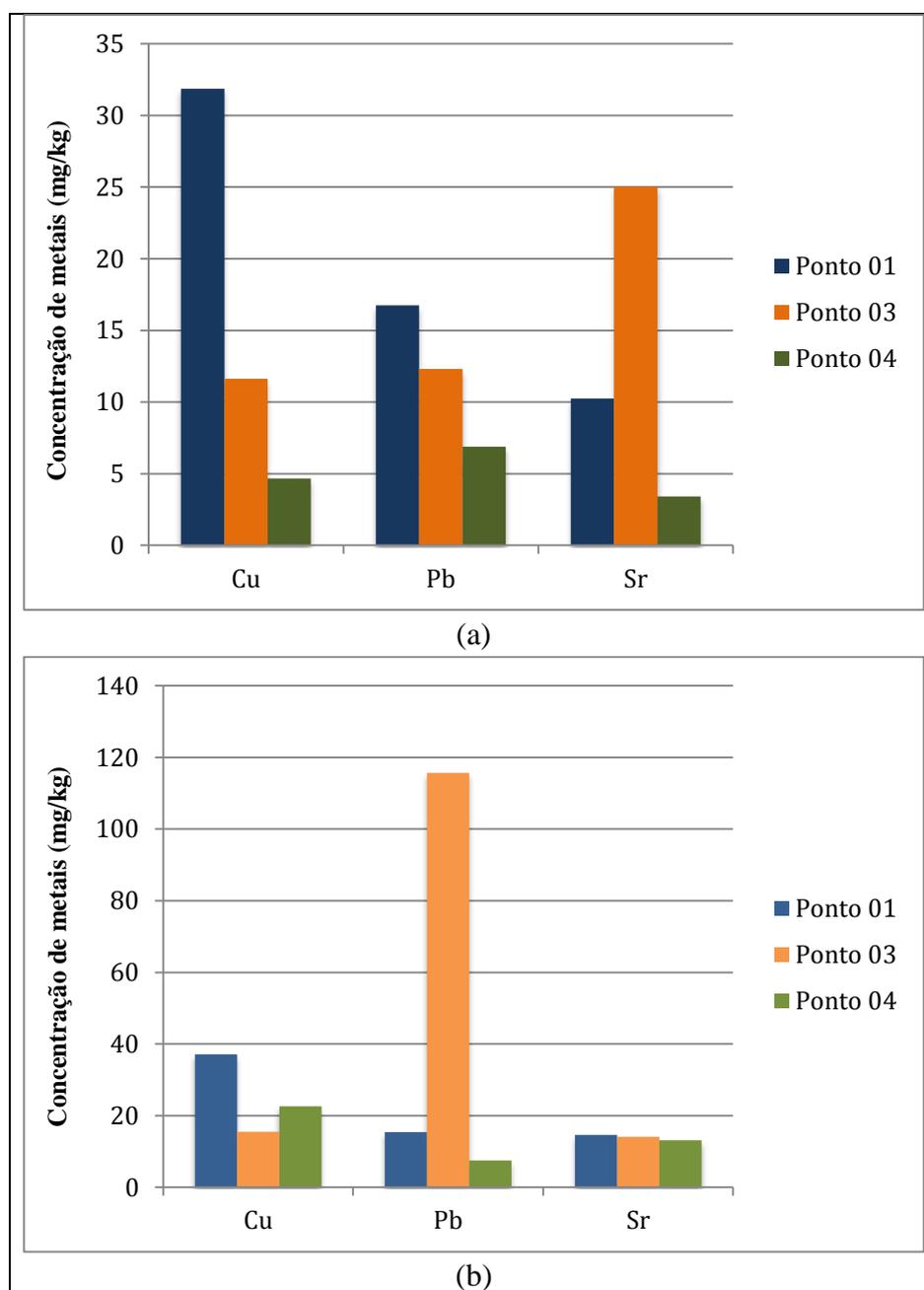


Figura 18 – Concentração média de Cu, Pb e Sr (mg kg^{-1}) nas raízes após 45 dias (a) de cultivo e 90 dias (b) nos pontos de estudo.

A Figura 19, em seguida, compara os resultados obtidos para o Mn e Zn em 45 e 90 dias, que tiveram concentrações parecidas. No caso do manganês, os valores nos Pontos 03 e 04 em 90 dias foram maiores, enquanto no Ponto 01, foi praticamente igual.

No zinco, o Ponto 03 apresentou concentrações levemente maiores em 45 dias, enquanto, no Ponto 04, em 90 dias, foi cerca de três vezes maior que em 45.

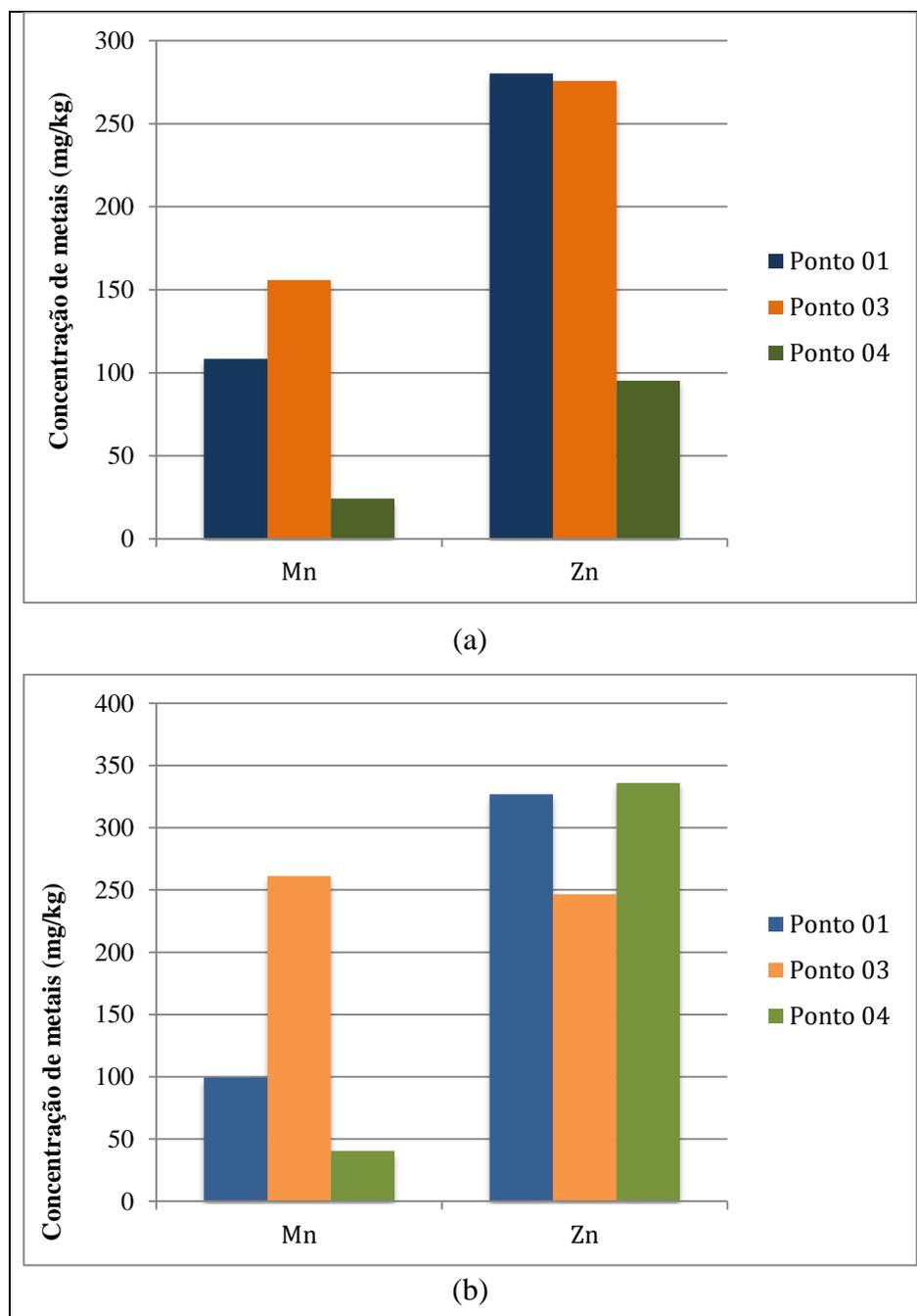


Figura 19 – Concentração média de Mn e Zn (mg kg^{-1}) nas raízes após 45 dias (a) de cultivo e 90 dias (b) nos pontos de estudo.

A Figura 20, por fim, apresenta as concentrações de Al e Fe nas raízes da Crotalária. Observou-se valores mais elevados que nos demais casos, o que já era

esperado devido à maior disponibilidade destes elementos no solo e porque os mesmos são essenciais ao desenvolvimento da espécie, sendo, por estes fatores, mais facilmente absorvidos. Comparando 90 com 45 dias para ambos os metais, somente no Ponto 01 a concentração absorvida em 45 dias foi maior que em 90. Nos demais casos, a concentração após 90 dias de cultivo foi maior que a concentração após 45.

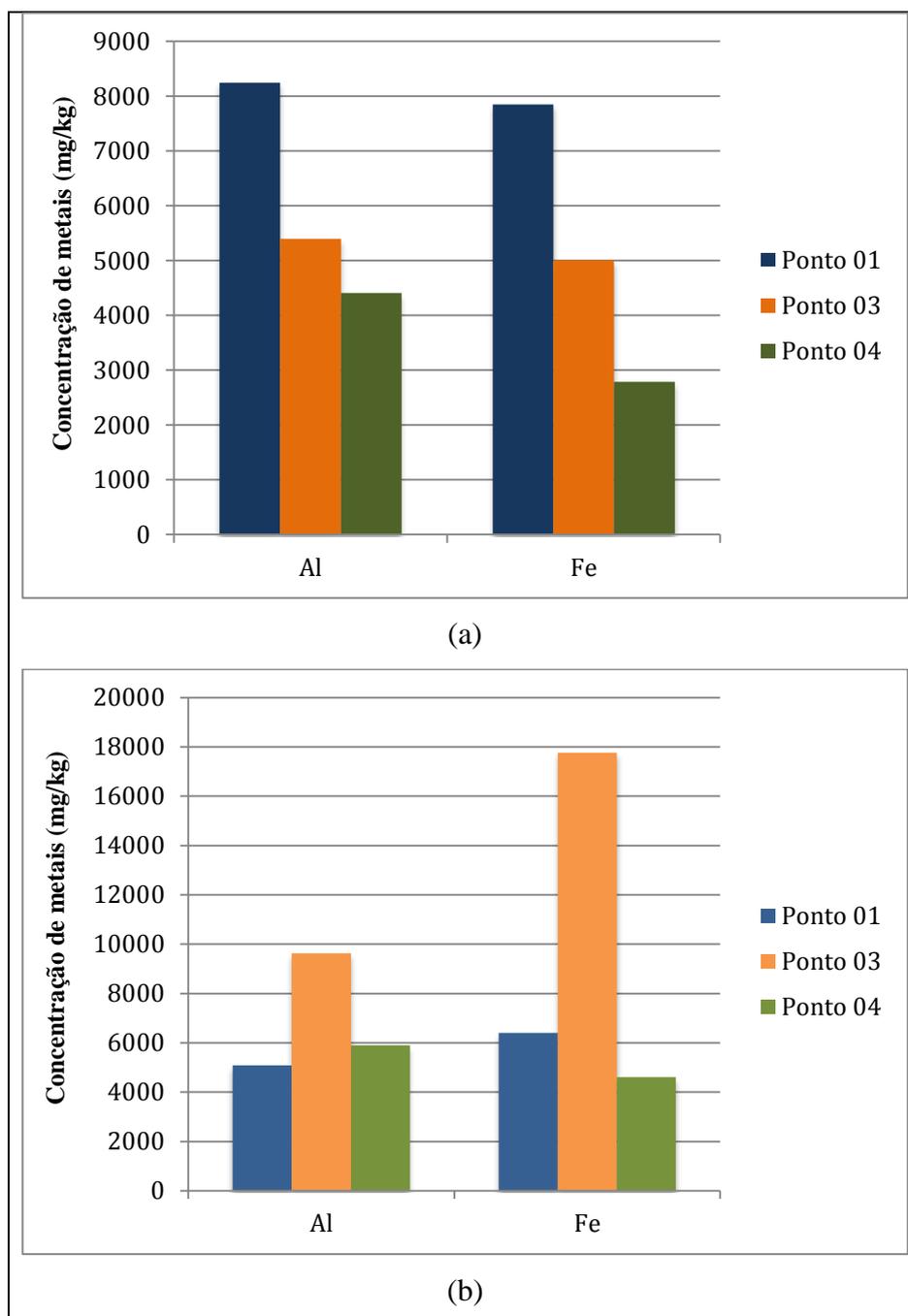


Figura 20 – Concentração média de Al e Fe (mg kg^{-1}) nas raízes após 45 dias (a) de cultivo e 90 dias (b) nos pontos de estudo.

Desta forma, o observado foi que concentrações médias de metais nas raízes de *Crotalaria juncea*, em ambos os tempos de cultivo, apresentaram maiores concentrações de Al e Fe e menores teores de Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn.

No caso das concentrações médias de metais nas partes aéreas, 45 e 90 dias após o cultivo, observou-se uma translocação de quantidades moderadas de Al, Fe, Mn, Sr e Zn e baixas concentrações de Cd, Cu, Pb e V. Destaca-se, ainda, que houve uma maior movimentação dos metais para a parte aérea em 45 dias de cultivo que em 90, conforme observado nas Figuras 21, 22 e 23.

Na Figura 21 são comparadas as concentrações de Cd, Cr, Ni, Pb e V nas partes aéreas da *Crotalaria* em 45 e em 90 dias. Observa-se para todos os metais valores menores que $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo que, em alguns casos, os valores foram tão baixos que não ultrapassaram os valores mínimos de detecção do equipamento (LOQ), como é o caso do Ni no Ponto 04 em 45 dias, e do Cr nos Pontos 03 e 04 em 90 dias. Destaca-se também que, apesar de terem apresentado concentrações similares, alguns metais foram mais absorvidos pela parte aérea em 45 dias, como é o caso do Cr, Pb e V, e do Ni no Ponto 03.

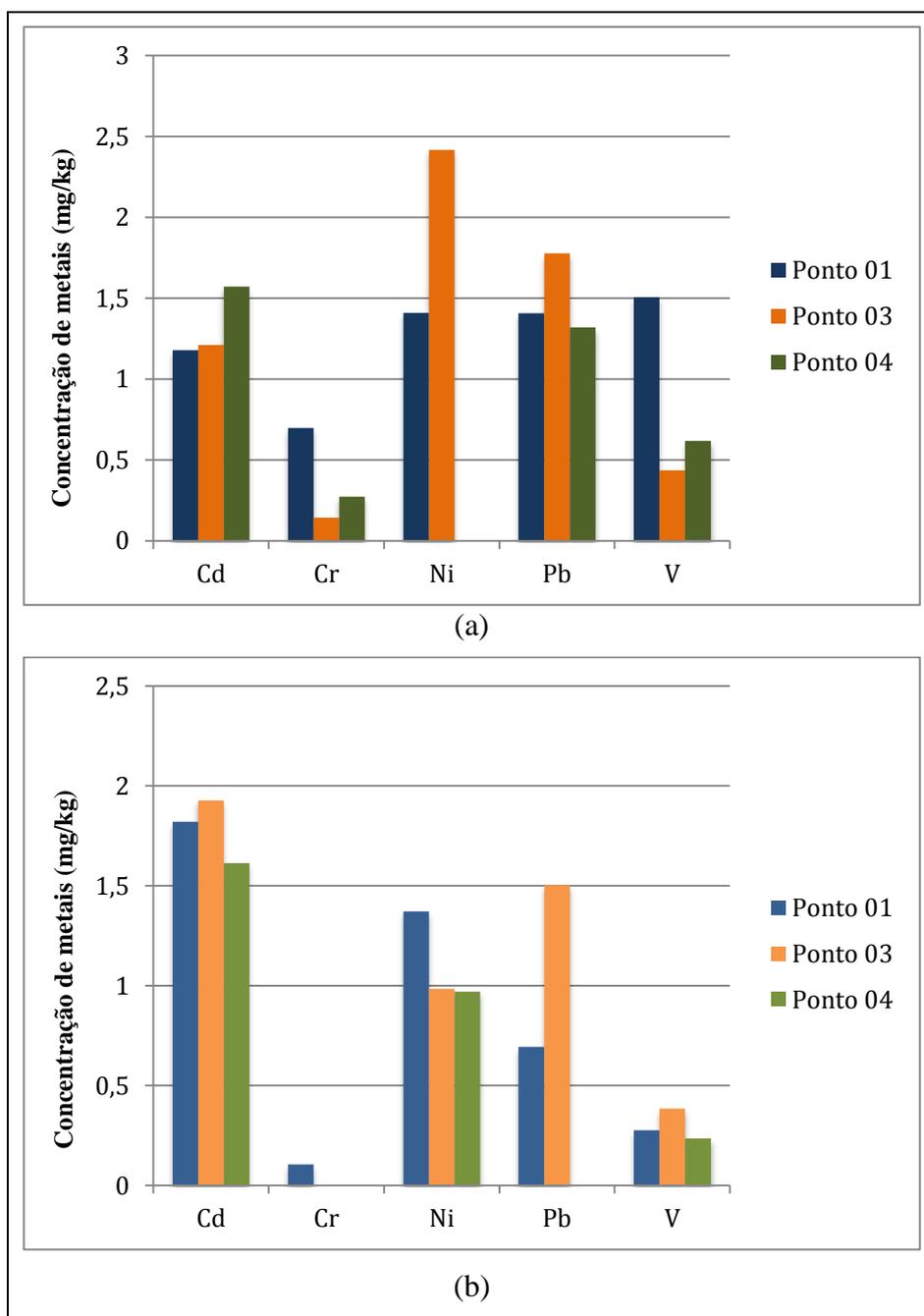


Figura 21 - Concentração média de Cd, Cr, Ni, Pb e V (mg kg^{-1}) nas partes aéreas após 45 dias (a) de cultivo e 90 dias (b) nos pontos de estudo.

Na Figura 22 são apresentadas as concentrações de Cu, Mn e Sr. Foram observados valores muito similares entre 45 e 90 dias para todos os metais.

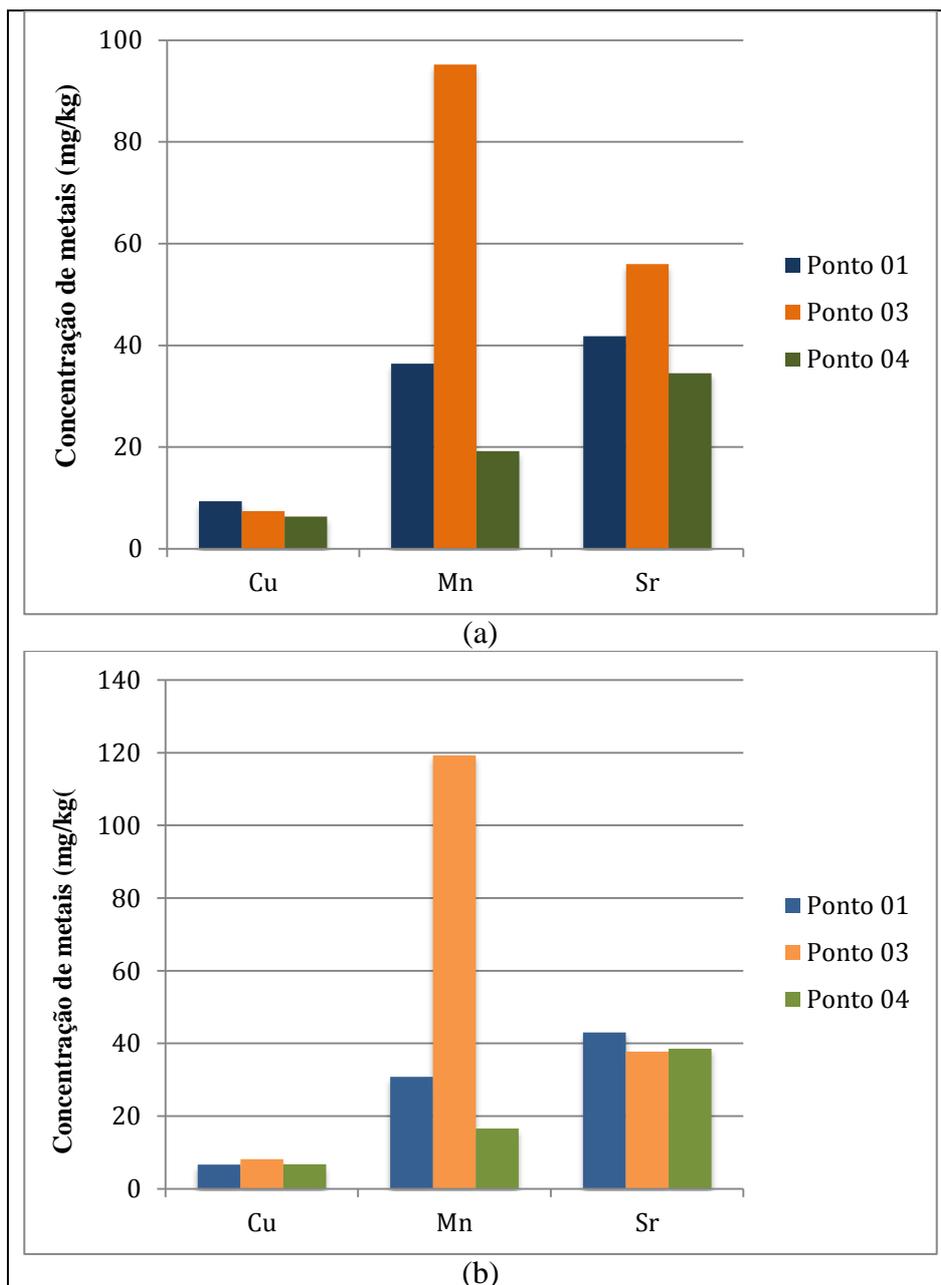


Figura 22 - Concentração média de Cu, Mn e Sr (mg kg^{-1}) nas partes aéreas após 45 dias (a) de cultivo e 90 dias (b) nos pontos de estudo.

Na Figura 23 são expressas as concentrações de Al, Fe e Zn encontradas nas partes aéreas. No presente caso observou-se que os valores de alumínio e ferro em 45 dias foram maiores que em 90, em todos os casos. O zinco seguiu o mesmo padrão, sendo somente a concentração do Ponto 03 levemente maior em 90 dias.

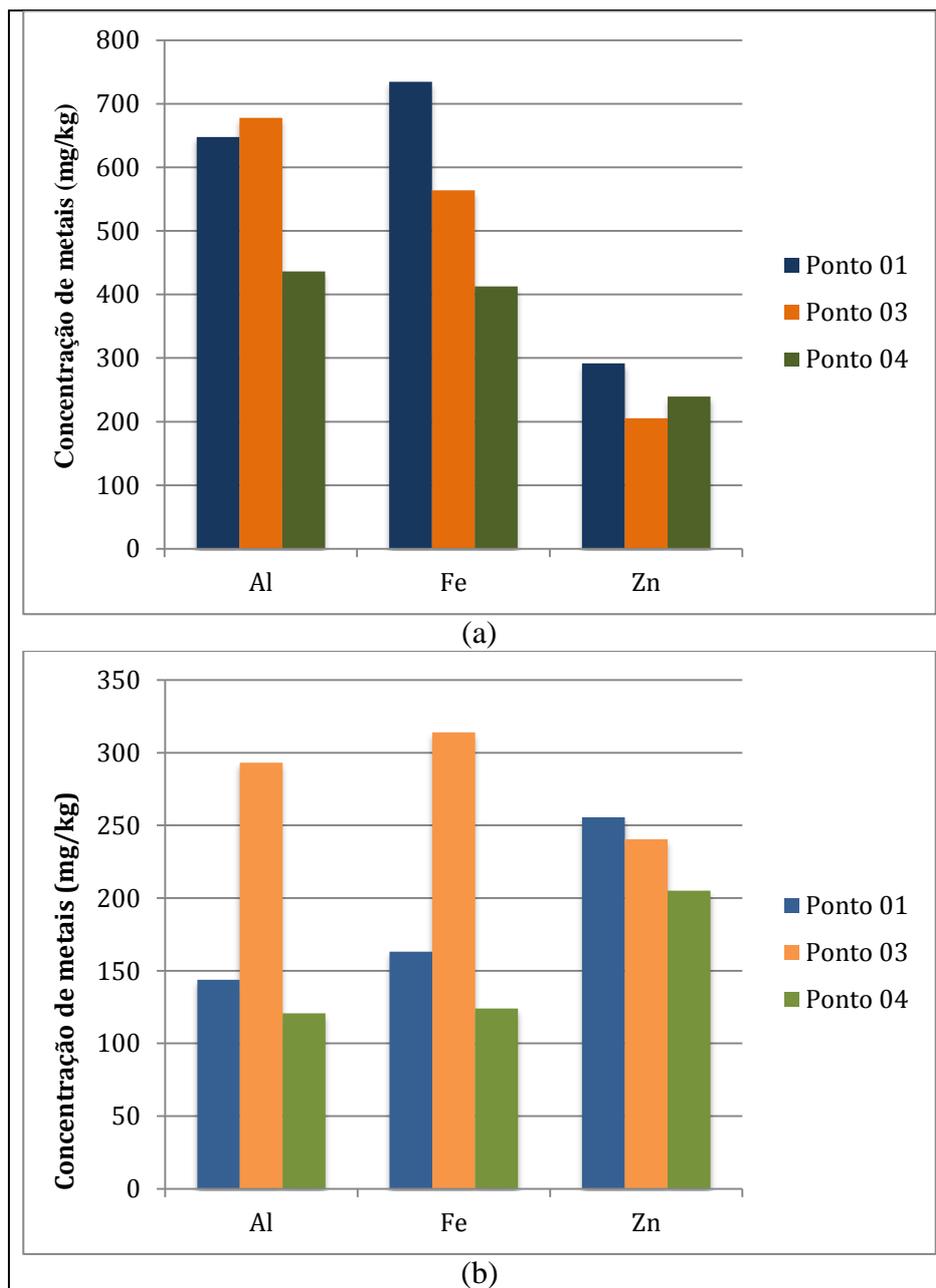


Figura 23 - Concentração média de Al, Fe, Zn (mg kg^{-1}) nas partes aéreas após 45 dias (a) de cultivo e 90 dias (b) nos pontos de estudo.

As Tabelas 21 e 22, a seguir, permitem visualizar os valores supracitados para as raízes e partes aéreas.

Tabela 21 – Concentração média de metais nas raízes da Crotalária (mg kg⁻¹) após 45 e 90 dias de cultivo.

Metais	45 dias			90 dias		
	Ponto 1	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 1	Ponto 3	Ponto 4
Al	8242 ± 5957	5396 ± 720	4406 ± 1102	5080 ± 957	9620,8	5897 ± 3658
Cd	2 ± 0,2	2 ± 1	1 ± 0,4	3 ± 0,5	2,1	3 ± 1
Co	0,5 ± 0,2	0,4 ± 0,3	-	0,4 ± 0,04	0,7	0,2 ± 0,1
Cr	6 ± 4	0,6	5 ± 6	10 ± 9	19,3	4 ± 2
Cu	32 ± 5	12 ± 8	7 ± 1	37 ± 9	15,5	23 ± 8
Fe	7851 ± 3660	5007 ± 2999	2787 ± 674	6404 ± 448	17764,3	4605 ± 2734
Mn	109 ± 48	156 ± 62	24 ± 5	100 ± 7	261,3	40 ± 21
Ni	7 ± 3	1,6	1 ± 1	6 ± 1	2,2	2 ± 0,4
Pb	17 ± 8	12 ± 4	3 ± 2	15 ± 2	115,7	8 ± 3
Sr	10 ± 0,5	25 ± 1	14 ± 1	15 ± 2	14,1	13 ± 1
V	6 ± 3	-	1 ± 0,1	6 ± 0,4	5,8	4 ± 3
Zn	280 ± 61	276 ± 146	95 ± 23	327 ± 29	246,6	336 ± 23

Tabela 22 – Concentração média de metais nas partes aéreas da Crotalária (mg kg⁻¹) após 45 e 90 dias de cultivo.

Metais	45 dias			90 dias		
	Ponto 1	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 1	Ponto 3	Ponto 4
Al	648 ± 272	678 ± 96	437 ± 181	144 ± 67	293,1	121 ± 2
Cd	1 ± 0,4	1 ± 0,4	2 ± 0,3	2 ± 0,1	1,9	2 ± 0,2
Co	0,2	-	-	-	-	-
Cr	0,7 ± 0,5	0,14	0,3 ± 0,2	0,10	-	-
Cu	9 ± 2	7 ± 3	6 ± 0,7	7 ± 1	8,1	23 ± 8
Fe	735 ± 300	564 ± 414	413 ± 167	163 ± 13	314,1	124 ± 20
Mn	36 ± 10	95 ± 10	19 ± 17	31 ± 12	119,3	17 ± 6
Ni	1 ± 0,1	2,4	-	1 ± 0,3	2,2	2 ± 0,4
Pb	1 ± 0,2	2 ± 0,1	1 ± 0,6	0,7 ± 2	115,7	-
Sr	42 ± 11	66 ± 13	35 ± 5	43 ± 7	14,1	39 ± 8
V	2 ± 0,8	0,4 ± 0,2	0,6 ± 0,2	0,3 ± 0,1	0,4	0,2 ± 0,1
Zn	292 ± 55	205 ± 37	239 ± 32	256 ± 0,3	240,5	205 ± 57

Comparou-se estatisticamente as concentrações entre os pontos e entre os metais, buscando-se identificar uma diferença significativa entre eles. Foram realizados os testes ANOVA e Teste T para os resultados apresentados anteriormente. Não foram observadas diferenças significativas na absorção entre os pontos coletados para a raiz com 45 e com 90 dias de cultivo, e para a parte aérea com 45 dias. Já na parte aérea de 90 dias houve essa diferença entre os pontos.

Existiu também diferença significativa na absorção entre a maioria dos metais em relação aos outros, como é o caso do Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn e Ni absorvidos após 45 dias de cultivo pela parte aérea; do Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Sr e Zn absorvidos após 45 dias de cultivo pela raiz; do Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb absorvidos após 90 dias de cultivo pela parte aérea, e do Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb absorvidos após 90 dias de cultivo pela raiz.

A capacidade da planta em acumular metais do solo é estimada pelo fator de bioconcentração (BF) e a capacidade de translocar esses metais das raízes para a parte aérea é dada pelo fator de translocação (TF). BFs maiores que 1 e TFs menores que 1 indicam que a espécie é mais suscetível à fitoestabilização, enquanto BFs e TFs maiores que 1 apontam para uma boa eficiência na translocação das raízes para a parte aérea da planta, sinalizando que a espécie é promissora para a fitoextração.

Os resultados calculados de BF e TF são apresentados nas Tabelas 23 e 24.

Tabela 23 - Fator de Bioconcentração (BF) calculado para a *Crotalaria juncea*

Amostra	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	
45 dias	Ponto 1	0,76	0,34	1,21	0,38	0,30	0,91	0,42	1,01	1,25
	Ponto 3	0,28	0,02	0,28	0,16	0,46	0,19	0,20	1,75	0,83
	Ponto 4	0,29	0,17	0,45	0,14	0,13		0,11	1,77	0,52
90 dias	Ponto 1	0,47	0,55	1,41	0,31	0,27	0,79	0,39	1,45	1,45
	Ponto 3	0,50	-	0,37	0,56	0,77	0,25	1,90	0,99	0,74
	Ponto 4	0,38	-	1,48	0,24	0,21	0,56	0,00	1,71	1,84

Tabela 24 – Fator de Translocação (TF) calculado para a *Crotalaria juncea*

Amostra	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	
45 dias	Ponto 1	0,08	0,11	0,29	0,09	0,34	0,21	0,08	4,09	1,04
	Ponto 3	0,13	0,26	0,64	0,11	0,61	1,47	0,14	2,24	0,74
	Ponto 4	0,10	0,06	0,92	0,06	0,80	-	0,39	2,54	2,52
90 dias	Ponto 1	0,03	0,01	0,18	0,03	0,31	0,23	0,05	2,94	0,78
	Ponto 3	0,03	-	0,52	0,02	0,46	0,45	0,01	2,67	0,98
	Ponto 4	0,02	-	0,30	0,03	0,41	0,45	-	2,93	0,61

Os resultados mostraram que a *Crotalaria juncea* possui $BF > 1$ somente para o Cu no Ponto 01, para o Ni no Ponto 03, em todos os pontos para o Sr, e para o Zn nos Pontos 01, após 45 dias. Já com 90 dias de plantio, observou-se maior translocação nos Pontos 01 e 04 para o Cu, no Ponto 03 para o Mn e Pb, e para os Pontos 01 e 04 para o Sr e o Zn. Destaca-se que o Cu é um micronutriente e, como tal, é indispensável ao desenvolvimento vegetal.

No caso do TF, para 45 dias de plantio, o Sr em todos os pontos e o Zn nos Pontos 01 e 04 apresentaram $TF > 1$, enquanto em 90 dias só foi observado valores superiores a 1 no caso do Sr.

Desta forma, a partir das análises dos dois fatores, é possível concluir que a espécie estudada possui potencial fitoextrator para o Sr em todos os pontos estudados, tanto em 45 quanto em 90 dias, e para o Zn, nos Pontos 01 e 04 com 45 dias de cultivo. Nestes casos, ambos apresentaram BF e TF maiores que 1. A espécie destacou-se como possível fitoestabilizadora para o Cu no Ponto 01, 45 dias, e nos Pontos 01 e 04, 90 dias; para o Zn nos Pontos 01 e 04, em 90 dias; e para o Pb no Ponto 3, com 90 dias.

Bernardino (2018) obteve concentrações maiores em seu estudo após 60 dias de cultivo, quando comparado a 30 dias. Nas raízes também foram observados maiores teores de Al e Fe do que dos demais elementos, enquanto na parte aérea houve maior acúmulo de Al, Fe, Mn, Sr e Zn, igualmente ao obtido no presente estudo.

Com relação ao BF e TF, a *Crotalaria juncea* mostrou-se boa fitoextratora para Sr e como fitoestabilizadora para Cd, Cu, Mn e Zn (BERNARDINO, 2018). Comparando aos resultados previamente analisados, pode-se concluir que a espécie apresenta um elevado potencial para fitoextrair estrôncio do solo e fitoestabilizar cobre, manganês e zinco.

6. CONCLUSÕES

O presente estudo permitiu avaliar a ocorrência, ou não, de contaminação por metais em solos adjacentes à rodovia Washington Luiz. Não foram observadas concentrações muito elevadas nos solos investigados, no entanto alguns elementos ultrapassaram os valores de referência de qualidade exigidos pela legislação brasileira vigente.

Os metais que apresentaram maior concentração, assim como observados em outros estudos, foram o Fe, Al, Mn, Ni, Co, Pb e o Zn. No entanto, destaca-se que os três primeiros metais são elementos encontrados em grande abundância nos solos brasileiros e que somente as concentrações de Pb, Zn, Ni e Co destacaram-se em alguns pontos, superando os valores limites de referência de qualidade exigidos, e o Zn apresentou valor maior que o valor de prevenção em um ponto.

Analisando o grau de contaminação pelo Igeo e pelo Pi, o chumbo e o zinco foram considerados como moderadamente poluídos pelo primeiro índice e como nível médio a alto, de poluição, pelo segundo, o que pode indicar a necessidade de um monitoramento regular destes locais, bem como a investigação de outras áreas.

Com relação à fitorremediação, o crescimento e a produção de biomassa da *Crotalaria juncea* após 45 e 90 dias de plantio indicaram adaptação na presença de diversos metais (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn). Além disso, a espécie apresentou boa eficiência em acumular metais nas raízes, principalmente, e nas partes aéreas, tanto após 45 dias de plantio quanto após 90. A *C. juncea* mostrou-se boa fitoextratora para Sr e boa fitoestabilizadora para Cu e Zn, e possível estabilizadora para o Pb.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como forma de complementar o presente estudo, são feitas as seguintes sugestões:

1. avaliar as concentrações dos elementos ao longo dos canteiros laterais da rodovia Washington Luiz, aumentando a distância dos pontos amostrados em relação a rodovia, buscando-se confirmar a presença destes elementos e sua relação com o tráfego;
2. verificar a possibilidade de contaminação nas camadas mais profundas do solo, aumentando a profundidade da coleta;
3. realizar a amostragem de material particulado em conjunto com a amostragem dos solos superficiais, para verificar a relação entre os poluentes atmosféricos e os presentes nos solos;
4. avaliar a presença de metais nas vegetações ao longo da rodovia, e
5. realizar a modelagem matemática da contaminação bem como da fitorremediação ao longo da área com maiores concentrações observadas.

REFERÊNCIAS

ABRAHAMSON, P. W. **Soils**: Their implications to human health. *Science of the Total Environment*, v. 291, p. 1–32, 2002.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Toxicological profile for nickel**. U.S. Department of Health and Human Services, 2005. Disponível online em <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.pdf>>. Acesso em 15 mai. 2018.

AGNELLI, N.; ALBIERO, J. – Aspectos Físicos, Químicos e Mecânicos de um Solo Colapsível, Inundado com Diferentes Líquidos. Solos e Rochas, **Revista Brasileira de Geotecnia**, vol. 18, no 1, p. 77-95, 1997.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. *Química Nova*, v. 25, n. 6b, pp. 1145-1154.

ALI, H.; KHAN, E.; SAJAD, M. A. **Phytoremediation of heavy metals** - Concepts and applications. *Chemosphere*, v. 91, p. 869–881, 2013.

ALLEONI, L. R. F.; BORBA, R. P.; CAMARGO, O. A. **Metais pesados**: da cosmogênese aos solos brasileiros. In: Tópicos em Ciência do Solo, Viçosa, MG. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005, vol. IV, pp. 1-42.

ALLEONI, L. R. F., MELLO, J. W. V. de, ROCHA, W. S. D. Eletroquímica, Adsorção e Troca Iônica no Solo. In: Melo, V.F.de, Alleoni, L.R.F. (eds), **Química e Mineralogia do Solo. Parte II – Aplicações**, 1 ed., capítulo XII, Viçosa, BR, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metal in soils**. 2° Ed. London: Blackie Academic & Professional 1995. 363 p.

ANDRADE, J.C.M.; TAVARES, S.R.L.; MAHLER, C.F. **Fitorremediação**: o uso de plantas na melhoria da qualidade ambiental. São Paulo: Oficina de Textos, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6457**: Amostras de solo – Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro, 1986.

_____. **NBR 6508**: Grãos de solos que passam na peneira de 4,8 mm - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 1984.

_____. **NBR 7181**: Solo – Análise Granulométrica. Rio de Janeiro, 1988.

_____. **NBR 13292**: Solo - Determinação do coeficiente de permeabilidade de solos granulares à carga constante. Rio de Janeiro, 1993.

_____. **NBR 14545** - Solo – Determinação do coeficiente de permeabilidade de solos argilosos à carga variável. Rio de Janeiro, 2000.

- ATO, A. F.; SAMUEL, O.; OSCAR, Y. D.; ALEX, P.; MOI, N.; AKOTO, B. **Mining and Heavy Metal Pollution: Assessment of Aquatic Environments in Tarkwa (Ghana) using Multivariate Statistical Analysis.** Journal of Environmental statistics, v. 1, p. 1–13, 2010.
- ALVES, A. N. L., ROSA, H. V. D. Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas.** V.39, n.2, 129-139. 2003.
- AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. C. **Metais** - Gerenciamento da Toxicidade. 1° Ed. São Paulo: Editora Atheneu, 2003. 554 p.
- BAI, J.; CUI, B.; WANG, Q. Assessment of heavy metal contamination of roadside soils in Southwest China. **Stoch. Environ. Res. Risk Assess.** 2009, 23, 341–347.
- BAIRD, C. **Environmental Chemistry.** 2.ed. New York: W.H. Freedman & Company, 2001.
- BAKER, A. J. M.; BROOKS, R. R. **Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements** - a review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery*, v. 1, p. 81–126, 1989.
- BAKER, D. E.; SENFT, J. P. **Copper.** In: ALLOWAY, B. J. Heavy metal in soils. 2° Ed. London: Blackie Academic & Professional 1995. 363 p.
- BALDANTONI, D.; CICALTELLI, A.; BELLINO, A.; CASTIGLIONE, S. **Different behaviours in phytoremediation capacity of two heavy metal tolerant poplar clones in relation to iron and other trace elements.** Journal of Environmental Management, v. 146, p. 94–99, 2014.
- BARBOSA, F., SERTORIO, J. T. C., GERLACH, R. F., TNUS-SANTOS, J. E. Clinical evidence for lead-induced inhibition of nitric oxide formation. **Archives of Toxicology**, v. 80, p. 811-816, 2006.
- BECH, J.; ROCA, N.; BARCELÓ, J.; DURAN, P.; TUME, P.; POSCHENRIEDER, C. **Soil and plant contamination by lead mining in Bellmunt (Western Mediterranean Area).** Journal of Geochemical Exploration, v. 113, p. 94–99, 2012.
- BERNARDINO, C.A.R. **Avaliação de metais e fitorremediação de solos adjacentes a rodovias do Rio de Janeiro.** Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018. 113p. Tese de Doutorado.
- BERNARDINO, C. A. R.; MAHLER, C. F. **State of the Art of Phytoremediation in Brazil – Review and Perspectives.** Water, Air Soil Pollutant, 2016, pp. 227-272.
- BHARGAVA, A.; CARMONA, F. F.; BHARGAVA, M.; SRIVASTAVA, S. **Approaches for enhanced phytoextraction of heavy metals.** Journal of environmental management, v. 105, p. 103–120, 2012.
- BLAYLOCK, M.; SALT, D. E.; DUSHENKOV, S.; ZAKHAROVA, O.; GUSSMAN, C.; KAPULNIK, Y.; DENSLEY, B. D.; RASKIN, I. **Enhanced**

Accumulation of Pb in Indian Mustard by soil-applied Chelating Agents.

Environmental Science & Technology, 1997, v. 31, n. 3. pp. 860-865.

BOSCOV, M. E. G. **Geotecnia Ambiental**. 1 ed., Brasília, Oficina de Textos, 2008.

BRADY, N.C.; WEIL, R.R. *The Nature and Properties of Soil*; Prentice-Hall, International, Inc.: London, UK, 1996.

BRASIL. **Lei nº 12.028, de 10 de Setembro de 2009**. Denomina Rodovia Presidente Juscelino Kubitschek o trecho da rodovia BR-040 compreendido entre as cidades de Brasília, Distrito Federal, e Petrópolis, Estado do Rio de Janeiro. 2009.

BROOKS, R. R. **Plants that hyperaccumulate heavy metals**. Wallingford: CAB Internacional, 1998.

BROSKA, C.Z.; ANDRADE, C.M.; ZANELLO, S.; MELO, V.F. Chumbo em solos às margens de estradas na região metropolitana de Curitiba. **Rev. Acad., Ciênc. Agrár. Ambient.**, Curitiba, v. 8, n. 1, p. 47-53, 2010

CANTERAS, F.B. **Determinação dos elementos potencialmente tóxicos em solos superficiais localizados nos canteiros centrais das principais rodovias de acesso da cidade de Campinas (SP) empregando fluorescência de raios X: dispersão por energia e reflexão total**. Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – UNICAMP, 2015, 323p. Tese de Doutorado.

CARRERO, J.A. Diagnosing the Impact of Traffic on Roadside Soils Through Chemometric Analysis on the Concentrations of More Than 60 Metals Measured by ICP/MS. In **Proceedings of the Highway and Urban Environment Alliance for Global Sustainability Bookseries**, Madrid, Spain, 9–11 June 2008; 17, pp. 329–336.

CHAVES, H. B.; MESQUITA, E. F.; ARAUJO, D. L.; FRANÇA, C. P. **Crescimento, distribuição e acúmulo de cobre e zinco em plantas de pinhão-manso**. Revista Ciência Agronômica, v. 41, n. 02, p. 167-176, 2010.

CHEN, X.; XIA, X.; ZHAO, Y.; ZHANG, P. Heavy metal concentrations in roadside soils and correlation with urban traffic in Beijing, China. **J. Hazard Mater** 2010, 181, 640–646.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Texto explicativo** - Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo. São Paulo, 2013.

_____. **Valores orientadores para solo e água subterrânea no estado de SP**. São Paulo, 2014.

CONCER. **História**: 88 anos da Rodovia Washington Luiz. 2013. Disponível em: <<http://www.concer.com.br/Institucional/História.aspx>>. Acesso em 04 Out. 2017.

CONSELHO NACIONAL MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução nº 420 de dezembro de 2009**. Conselho Nacional de Meio Ambiente, Brasil, 2009.

_____. **Resolução CONAMA Nº 463, de 29 de julho de 2014.** Conselho Nacional do Meio Ambiente, Brasil, 2014.

DICKINSON, N. M.; BAKER, A. J. M.; DORONILA, A.; LAIDLAW, S.; REEVES, R. D. **Phytoremediation of inorganics: realism and synergies.** International Journal of Phytoremediation, v. 11, n. 2, p. 97–114, 2009.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISAS ENERGÉTICAS (EMBRAPA). **Manual de Procedimentos de Coleta e Amostras em Áreas Agrícolas para a Análise de Qualidade Ambiental: Solo, Água e Sedimentos.** Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, SP, 2006. 169p.

EPA 3051A. **Method Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils.** Environmental Protection Agency, USA, 2007.

FAKAYODE, S.O.; OLU-OWOLABI, B.I. Heavy metal contamination of roadside topsoil in Osogbo, Nigeria: Its relationship to traffic density and proximity to highways. *Environ. Geol.* 2003, 44, 150–157.

FORD, R. G.; SCHEINOST, A. C.; SPARKS, D. L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. **Advances in Agronomy**, v.74, p. 41-62, 2001.

FOY, C. D.; CHANEY, R. L.; WHITE, M. C. **The physiology of Metal Toxicity in Plants.** Annual Review of Plant Physiology: 1978, v. 29, pp. 511-566.

FREITAS, I. C. V.; MALDONATO, A. C. D.; ALVARENGA, C. B. CAMARGO, R.; WENDLING, B. Adsorção e dessorção de metais no solo e coeficientes de isotermas de Freundlich e Langmuir. **Agropecuária Técnica**, v.31, n. 2, p. 153-163, 2010.

FUMAGALLI, P.; COMOLLI, R.; FERRÈ, C.; GHIANI, A.; GENTILI, R.; CITTERIO, S. **The rotation of white lupin (*Lupinus albus L.*) with metal-accumulating plant crops: a strategy to increase the benefits of soil phytoremediation.** Journal of environmental management, v. 145, p. 35–42, 2014.

GALAL, T. M.; SHEHATA, H. S. Bioaccumulation and translocation of heavy metals by *Plantago major L.* grown in contaminated soils under the effect of traffic pollution. **Ecological Indicators**, v. 48, p. 244–251, 2015.

GIULIETTI, A. M.; HARLEY, R. M.; QUEIROZ, L. P.; WANDERLEY, M. das G.; BERG, C. V. D. **Biodiversidade e conservação das plantas no Brasil.** Megadiversidade, v. 1, n. 1, p. 52–61, 2005.

GOOGLE EARTH PRO. **Software.** Versão 7.3.1. Disponível em <<http://www.google.com>>. Acesso em 30 Out. 2017.

HOODA, P. S. **Trace elements in Soils.** London: Editora Wiley, 2010. 618 p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Censo Demográfico 2010.** Disponível online em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em 12 Jan. 2018.

- INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE (INEA). **Gerenciamento de áreas contaminadas do estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, 2014.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (IPT). **Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas**. I ed. Rev. São Paulo, IPT/SP. BNDES, 2014.
- KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in Soils and Plants**. 4° Ed. Boca Raton: CRC Press, 2011. 534 p.
- KARAMI, N.; CLEMENTE, R.; MORENO-JIMÉNEZ, E.; LEPP, N. W.; BEESLEY, L. **Efficiency of green waste compost and biochar soil amendments for reducing lead and copper mobility and uptake to ryegrass**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 191, p. 41–48, 2011.
- KHAN, M. N.; WASIM, A. A.; SARWAR, A.; RASHEED, M. F. Assessment of heavy metal toxicants in the roadside soil along the N-5, National Highway, Pakistan. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 182, p. 587–595, 2011.
- KRISHNA, A. K.; GOVIL, P. K. **Soil contamination due to heavy metals from an industrial area of Surat, Gujarat, Western India**. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 124, p. 263–275, 2007.
- LAMÔNICA, K.R. **Benefícios da crotalária na nutrição e crescimento de mangueira, gravioleira e neem e nas alterações de características do solo em sistemas agroflorestais**. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 73 f., 2008.
- LEUNG, H. M.; WANG, Z. W.; YE, Z. H.; YUNG, K. L.; PENG, X. L.; CHEUNG, K. C. **Interactions between arbuscular mycorrhizae and plants in phytoremediation of metal-contaminated soils: A review**. *Pedosphere*, v. 23, p. 549–563, 2013.
- LOUGH, G. C.; SCHAUER, J. J.; PARK, J. S.; SHAFER, M. M.; DEMINTER, J. T.; WEINSTEIN, J. P. Emissions of metals associated with motor vehicle roadways. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 826–836, 2005.
- LUGLI, F. **Modelagem numérica de processos de fitorremediação de solos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 155 f., 2011.
- LUGLI, F.; MAHLER, C. F. A Soil-Plant Model Applied to Phytoremediation of Metals, **International Journal of Phytoremediation**, v.18, pp. 295-307, 2015. Disponível online em <<http://dx.doi.org/10.1080/15226514.2015.1094445>>. Acesso em 16 Out. 2017.
- MAGALHÃES, M. O. L.; SOBRINHO, N. M. B. do A.; SANTOS, F. S.; MAZUR, N. **Potencial de duas espécies de eucalipto na fitoestabilização de solo contaminado com zinco**. *Revista Ciência Agronômica*, v. 42, n. 3, p. 805–812, 2011.

- MANOUSAKI, E.; KALOGERAKIS, N. **Halophytes Present New Opportunities in Phytoremediation of Heavy Metals and Saline Soils**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 2, p. 656–660, 2011.
- MARKUS, J.A.; MCBRATNEY, A.B. An urban soil study: Heavy metals in Glebe, Australia. *Aust. J. Soil Res.* 1996, N. 34, 453–465.
- MARQUES, A. P. G. C.; RANGEL, A. O. S. S.; CASTRO, P. M. L. **Remediation of heavy metal contaminated soils: phytoremediation as a potentially promising clean-up technology**. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 39, n. 8, p. 622–654, 2009.
- MARQUES, M.; AGUIAR, C. R. C.; SILVA, J. J. L. S. **Desafios técnicos e barreiras sociais, econômicas e regulatórias na fitorremediação de solos contaminados**. *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, v. 35, n. 1, p. 1–11, 2011.
- MELGAR-RAMÍREZ, R.; GONZÁLEZ, V.; SÁNCHEZ, J. A.; GARCÍA, I. **Effects of application of organic and inorganic wastes for restoration of sulphur-mine soil**. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 223, n. 9, p. 6123–6131, 2012.
- NABULO, G.; ORYEM-ORIGA, H.; DIAMOND, M. Assessment of lead, cadmium, and zinc contamination of roadside soils, surface films, and vegetables in Kampala city, Uganda. *Environ. Res.*, 2006, 101, 42–52.
- NASEEM, S.; BASHIR, E.; SHIREEN, K.; SHAFIQ, S. **Soil-plant relationship of Pteropyrum olivieri, a serpentine flora of Wadh, Balochistan, Pakistan and its use in mineral prospecting**. *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Geologia*, v. 54, n. 2, p. 33–39, 2009.
- NAZZAL, Y.; ROSEN, M. a.; AL-RAWABDEH, A. M. Assessment of metal pollution in urban road dusts from selected highways of the Greater Toronto Area in Canada. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 185, p. 1847–1858, 2013.
- NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. T. *Handbook on the toxicology of metals*. 3. ed. **Elsevier**, 2007.
- NOVO, L. A. B.; COVELO, E. F.; GONZÁLEZ, L. **Phytoremediation of amended copper mine tailings with Brassica juncea**. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, v. 27, p. 215–226, 2013a.
- NOVO, L. A. B.; COVELO, E. F.; GONZÁLEZ, L. **The potential of Salvia verbenaca for phytoremediation of copper mine tailings amended with technosol and compost**. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 224, n. 4, p. 1513, 2013b.
- NOVO, L. A. B.; MAHLER, C. F.; GONZÁLEZ, L. **Plants to harvest rhenium: scientific and economic viability**. *Environmental Chemistry Letters*, 2015.
- OLIVEIRA, M. J. C. *Ecotoxicologia do Alumínio nos solos, águas e plantas nas lagoas de sedimentação de Alvarães*. Dissertação (Mestrado em Toxicologia e Contaminação Ambiental) – Instituto de Ciências Biomédicas de Abel Salazar, Universidade do Porto, Porto, 103 f., 2014.

OVEČKA, M.; TAKÁČ, T. **Managing heavy metal toxicity stress in plants: biological and biotechnological tools.** *Biotechnology advances*, v. 32, n. 1, p. 73–86, 2014.

PADMAVATHIAMMA, P. K.; LI, L. Y. **Phytoremediation technology: hyper-accumulation metals in plants.** *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 184, n. 1-4, p. 105–126, 2007.

PAWLAK, J.; ŁODYGA-CHRUŚCIŃSKA, E.; CHRUSTOWICZ, J. Fate of platinum metals in the environment. **Journal of trace elements in medicine and biology : organ of the Society for Minerals and Trace Elements (GMS)**, v. 28, n. 3, p. 247–54, 2014.

PEIJNENBURG, W. J. G. M.; JAGER, T. **Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: Matrix issues.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 56, p. 63–77, 2003.

PEREIRA, A.A.; BORGES, J.D.; LEANDRO, W.M. Metais pesados e micronutrientes no solo e em folhas de *Brachiaria decumbens* às margens de rodovias. **Biosci. J.**, Uberlândia, v. 26, n. 3, p. 347-357, 2010.

PINTO, C. S. **Curso Básico de Mecânica dos Solos.** 3° Ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2011.

PILON-SMITS, E. **Phytoremediation.** *Annual review of plant biology*, v. 56, p. 15–39, 2005.

PIRZADAH, T. B.; MALIK, B.; INAYATULLAH, T.; KUMAR, M.; VARMA, A.; REIAZ, R. U. I. **Phytoremediation: an eco-friendly green technology for pollution prevention, control and remediation.** In: HAKEEM, K. R.; SABIR, M.; ÖZTÜRK, M.; MERMUT, A. R. (Ed.). *Soil remediation and plants: prospects and challenges.* New York: Elsevier, p. 107–129, 2015.

POLLARD, A. J.; REEVES, R. D.; BAKER, A. J. M. **Facultative hyperaccumulation of heavy metals and metalloids.** *Plant science : an international journal of experimental plant biology*, v. 217-218, p. 8–17, 2014.

PREUSSLER, K. H. **Avaliação de um sistema de wetlands no tratamento de lixiviado de aterro.** 2014. 119 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

RASCIO, N.; NAVARI-IZZO, F. Heavy metal hyperaccumulating plants: how and why do they do it? And what makes them so interesting? **Plant science : an international journal of experimental plant biology**, v. 180, n. 2, p. 169–81, 2011.

RASKIN, I.; ENSLEY, B. D. **Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean up the environment.** New York: Wiley-Interscience, 2000.

REEVES, R. D.; BAKER, A. J. M. **Metal-accumulation plants.** In: RASKIN, I.; ENSLEY, B. D. (Ed.). *Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean up the environment.* New York: John Wiley and Sons, p. 193–230, 2000.

- RIGA-KARANDINOS, A. N.; SAITANIS, C. J.; ARAPIS, G. First study of anthropogenic platinum group elements in roadside top-soils in Athens, Greece. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 172, p. 3–20, 2006.
- ROCHA, N. S. **Análise de sorção/dessorção de Cádmio e Chumbo em solos da Amazônia Legal**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.
- SAEEDI, M.; HOSSEINZADEH, M.; JAMSHIDI, A.; PAJOOHESHFAR, S.P. Assessment of heavy metals contamination and leaching characteristics in highway side soils, Iran. **Environ. Monit. Assess.** 2009, 151, 231–241
- SALT, D. E.; BLAYLOCK, M.; KUMAR, N.; DUSHENKOV, V.; ENSLEY, B. D., CHET, I.; RASKIN, I. **Phytoremediation: A novel strategy for the removal of toxic metals from the Environment using plants**. Nature Biotechnology, v. 13, pp. 468-474. Disponível em <<http://www.nature.com/naturebiotechnology>>. Acesso em 08 mar. 2017.
- SASMAZ, A.; OBEK, E. **The accumulation of silver and gold in Lemna gibba L. exposed to secondary effluents**. Chemie der Erde - Geochemistry, v. 72, n. 2, p. 149–152, 2012.
- SEZGIN, N.; OZCAN, H. K.; DEMIR, G.; NEMLIOGLU, S.; BAYAT, C. Determination of heavy metal concentrations in street dusts in Istanbul E-5 highway. **Environment International**, v. 29, p. 979–985, 2004.
- SHAHEEN, M. S., Sorption and libility of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece, **Geoderma**, v. 153, n. 1-2, pp. 61-68, 2009.
- SHARMA, R.K., AGRAWAL, M., MARSHALL, F. Heavy metal contamination of soil and vegetables in suburban areas of Varanasi, India. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 66, p. 258-266, 2007.
- SHEORAN, V.; SHEORAN, A.S.; POONIA, P. **Phytomining: A review**. Minerals Engineering, v. 22, n. 12, p. 1007–1019, 2009.
- SILVA, J. F. **Prospecção de Plantas Fitorremediadoras em solos contaminados por Metais Pesados**. 2012. 91 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Programa Multi-Institucional de Pós-Graduação em Biotecnologia, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2012.
- SIRGUEY, C.; OUVARD, S. **Contaminated soils salinity, a threat for phytoextraction?** Chemosphere, v. 91, n. 3, p. 269–274, 2013.
- SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição (K_D) de Metais Pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2004. 214 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.
- SOOKSAWAT, N.; MEETAM, M.; KRUATRACHUE, M.; POKETHITIYOOK, P.; NATHALANG, K. **Phytoremediation potential of charophytes: Bioaccumulation**

and toxicity studies of cadmium, lead and zinc. Journal of Environmental Sciences, v. 25, n. 3, p. 596–604, 2013.

SUSARLA, S., MEDINA, V. F., MCCUTCHEON, S. C. **Phytoremediation:** An ecological solution to organic chemical contamination. Ecological Engineering, v. 18, pp. 647-658, 2002.

TAVARES, S.R.L. **Fitorremediação em solo e água de áreas contaminadas por metais pesados provenientes da disposição de resíduos perigosos.** 2009. 415 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

TAVARES, S. R. L. **Remediação de solos e águas contaminadas por metais pesados:** Conceitos básicos & Fundamentos. 1° Ed. Rio de Janeiro, RJ: 2013. 147 p.

TEIXEIRA, P.C.; DONAGEMMA, G.K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W.G. **Manual de métodos de análise de solo.** 3° ed. rev. e ampl. – Brasília, DF: Embrapa, 2017. 573p.

TOLEDO, M. C. M.; OLIVEIRA, S. M. B.; MELFI, A. J. **Intemperismo e formação do solo.** In: TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. **Decifrando a terra.** São Paulo: Oficina de Textos, 2000. pp. 139-166.

TROUNG, P. **Application of the vetiver sistem for phytoremediation of mercury pollution in the lake and yolo counties, Northern California.** Pollution Solutions Seminar, Clear Lake, 2000.

VAN DER ENT, A.; BAKER, A. J. M.; REEVES, R. D.; POLLARD, A. J.; SCHAT, H. **Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements:** Facts and fiction. Plant and Soil, v. 362, n. 1-2, p. 319–334, 2013.

VAMERALI, T.; BANDIERA, M.; MOSCA, G. **Field crops for phytoremediation of metal-contaminated land.** A review. Environmental Chemistry Letters, v. 8, n. 1, p. 1–17, 2009.

VAN NEVEL, L.; MERTENS, J.; OORTS, K.; VERHEYEN, K. **Phytoextraction of metals from soils: how far from practice?** Environmental Pollution, v. 150, n. 1, p. 34–40, 2007.

VERBRUGGEN, N.; HERMANS, C.; SCHAT, H. **Molecular mechanisms of metal hyperaccumulation in plants.** The New phytologist, v. 181, n. 4, p. 759–776, 2009.

VIARD, B.; PIHAN, F.; PROMEYRAT, S.; PIHAN, J.C. Integrated assessment of heavy metal (Pb, Zn, Cd) highway pollution: Bioaccumulation in soil, graminaceae and land snails. **Chemosphere** 2004, 55, 1349–1359.

WAWER, M.; MAGIERA, T.; OJHA, G.; APPEL, E.; KUSZA, G.; HU, S.; BASAVAI AH, N. Traffic-related pollutants in roadside soils of different countries in Europe and Asia. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 226, n. 7, p. 216, 2015.

WERKENTHIN, M.; KLUGE, B.; WESSOLEK, G. Metals in European roadside soils and soil solution – A review. **Environmental Pollution**, v. 189, p. 98–110, jun. 2014.

WEI, S.; ZHOU, Q.; WANG, X. **Identification of weed plants excluding the uptake of heavy metals**. *Environment International*, v. 31, p. 829–834, 2005.

WILCKE, W.; SILKE, M.; NUALSRI, K.; WOLFGANG, Z. Urban soil contamination in Bangkok: Heavy metal and aluminium partitioning in topsoils. **Geoderma** 1998, 86, 211–228.

WINTHER, M.; SLENTØ, E. Heavy Metal Emissions for Danish Road Transport; **NERI Technical Report**, n. 780; Aarhus Universitet: Roskilde, Denmark, 2010.

WISEMAN, C. L. S.; ZEREINI, F.; PÜTTMANN, W. Traffic-related trace element fate and uptake by plants cultivated in roadside soils in Toronto, Canada. **Science of the Total Environment**, v. 442, p. 86–95, 2013.

ZEITOUNI, C. F. **Eficiência de espécies vegetais como fitoextratoras de cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco em um latossolo vermelho amarelo distrófico**. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical). Instituto Agronômico, Campinas, São Paulo, 2003.

ZHANG, F.; YAN, X.; ZENG, C.; ZHANG, M.; SHRESTHA, S.; DEVKOTA, L. P.; YAO, T. Influence of traffic activity on heavy metal concentrations of roadside farmland soil in mountainous areas. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 9, p. 1715–1731, 2012.

ZHANG, H.; ZHANG, Y.; WANG, Z.; DING, M. Heavy metal enrichment in the soil along the Delhi-Ulan section of the Qinghai-Tibet railway in China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 5435–5447, 2013.

ZHAO, G. Q.; MA, B. L.; REN, C. Z. **Growth, gas exchange, chlorophyll fluorescence, and ion content of naked oat in response to salinity**. *Crop Science*, v. 47, n. 1, p. 123–131, 2007.