



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO SOLO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO CIÊNCIA DO SOLO**

**CLEYTON SAIALY MEDEIROS CUNHA**

**METAIS PESADOS EM SOLOS, PLANTAS E QUALIDADE DA ÁGUA EM  
ÁREA DE MINERAÇÃO FÓSFORO-URANÍFERA**

**FORTALEZA  
2017**

CLEYTON SAIALY MEDEIROS CUNHA

METAIS PESADOS EM SOLOS, PLANTAS E QUALIDADE DA ÁGUA EM ÁREA DE  
MINERAÇÃO FÓSFORO-URANÍFERA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciência do Solo. Área de concentração: Química, Fertilidade e Biologia do Solo.

Orientador: Profa. Dra. Maria Eugenia Ortiz Escobar.

FORTALEZA  
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- C977m Cunha, Cleyton Saialy Medeiros.  
Metais pesados em solos, plantas e qualidade da água em área de mineração fósforo-uranífera / Cleyton Saialy Medeiros Cunha. – 2017.  
168 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Fortaleza, 2017.  
Orientação: Prof. Dr. Maria Eugenia Ortiz Escobar.
1. Metais Pesados. Fitoextração. Análise Multivariada e Geoestatística. Química Ambiental. I. Título.  
CDD 631.4
-

CLEYTON SAIALY MEDEIROS CUNHA

METAIS PESADOS EM SOLOS, PLANTAS E QUALIDADE DA ÁGUA EM ÁREA DE  
MINERAÇÃO FÓSFORO-URANÍFERA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciência do Solo. Área de concentração: Química, Fertilidade e Biologia do Solo.

Aprovado em: 30/08/2017

BANCA EXAMINADORA

---

Profa. Dr<sup>a</sup>. Maria Eugênia Ortiz Escobar  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Fernando Felipe Ferreyra Hernandez  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Raúl Darío Zapata Hernández  
Universidad Nacional de Colombia (UNAL)

---

Prof. Dr. Eriberto Vagner Souza Freitas  
Faculdade Evolução Alto Oeste Potiguar (FACEP)

---

Prof. Dr. Francisco Nildo da Silva  
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

*A Deus.*

*A minha família.*

**DEDICO**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a DEUS por tudo que tem me proporcionado.

Aos meus pais, Sandoval Cândido e Maria Jacinta pelo apoio e carinho incondicional e as minhas irmãs, Cecília e Celane, pela força e confiança durante todo esse percurso.

À minha namorada, Clara Patrícia Félix, pelo companheirismo, amor, incentivo, atenção e por estar sempre ao meu lado em todos os momentos.

À Dra. Maria Eugenia Ortiz Escobar, pela oportunidade dada, pela orientação deste estudo, pelos conhecimentos adquiridos, pela colaboração, por todo incentivo e confiança e pela amizade.

Ao Dr. Fernando Felipe Ferreyra Hernandez pela preciosa ajuda e indispensável colaboração.

Ao estudante de Graduação José Igor Almeida Castro, por estar presente em todas as etapas do estudo, em especial pela ajuda dada no desenvolvimento do trabalho em campo e nas análises laboratoriais.

Ao Dr. David Correia, pela ajuda nas coletas.

Aos Drs. Francisco Nildo da Silva, Clisténes Araújo do Nascimento, Eriberto Wagner e Raul Zapata, pela colaboração no projeto de tese, qualificação de doutorado e defesa de tese.

A Universidade Federal do Ceará e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela oportunidade oferecida para a realização do curso de Doutorado.

A CAPES, pelo auxílio financeiro ao longo do curso de Doutorado.

A Antônio José Duarte de Menezes e José Tavares da Costa, da Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos (FUNCEME/UFC), e, principalmente, ao laboratorista Crisanto Dias Teixeira Filho, do laboratório de Química do Solo, pelo auxílio nas análises laboratoriais do estudo, sem o qual não seria possível a realização desse trabalho.

A Daniel Pontes, pela ajuda nas análises geoestatísticas.

Aos queridos colegas do PPGCS em especial, aos colegas da sala de estudo e aos colegas do grupo de pesquisa Química e poluição do Solo, pela ajuda, troca de conhecimentos e pela amizade.

A todos que de uma forma direta ou indireta contribuíram para que hoje eu me tornasse doutor em Ciência do Solo.

Mensagem:

*“O sertanejo é, antes de tudo, um forte...”*

Euclides da Cunha (Os sertões)

## RESUMO

A Jazida de Itataia-CE contém a maior reserva brasileira conhecida de urânio (U) associado ao fosfato ( $\text{PO}_4$ ), no entanto, a exploração do minério pode provocar contaminação antropogênica dos recursos naturais por elementos tóxicos, devido à grande disposição de rejeitos. Assim, o conhecimento da mobilidade, inter-relações e distribuição destes elementos no solo, água e planta é um ponto de partida para a identificação da concentração real desses metais nesse ambiente. O trabalho foi realizado em três etapas, cada uma estudou uma fase diferente com influência dos elementos tóxicos. Primeiro foram estudados os metais pesados em solos da jazida, com o objetivo de verificar a quantificação, distribuição espacial e suas relações por meio de análises multivariadas (AM) e geoestísticas (AG), averiguando o potencial de risco ambiental na área. O segundo estudo, foi referente à biodisponibilidade do U em solos da jazida e a capacidade de absorção deste pelas plantas, mediante estudo em casa de vegetação, no qual foi avaliada a fitoextração induzida de U pelo girassol, milho e feijão. O terceiro estudo, foi alusivo a atributos químicos e físicos de águas e solos oriundos de reservatórios próximos à jazida, sendo realizada a quantificação e verificadas as relações estabelecidas entre as variáveis, com o intuito de avaliar a influência dos solos da jazida na alteração da qualidade da água. No primeiro estudo, verificou-se que a análise multivariada permitiu identificar as interações entre os atributos do solo com os metais pesados, identificar os grupos geoquímicos dos metais pesados, e possibilitou verificar as fontes e relações dos metais na área. Com o uso da AG foi possível elaborar os mapas de distribuições espaciais e ratificar a contribuição das origens dos metais pesados e elementos na área. O estudo foi capaz de fornecer informações referentes aos teores e dinâmica de elementos na área. No segundo estudo, observou-se que a aplicação de ácido cítrico aos solos não aumentou a eficiência da fitoextração de U pelas plantas. As espécies milho, girassol e feijão foram pouco eficientes em translocar U para a parte aérea nos solos estudados, o qual aumentou proporcionalmente com o teor de U nos solos e variando com as características destes solos. O girassol foi a espécie que acumulou maiores teores de U nas raízes quanto na parte aérea, porém, ainda não pode ser recomendada em programas de remediação de áreas contaminadas por U pela técnica da fitoextração, por apresentar percentagem de remoção e fator de translocação baixos e tempo de recuperação alto. A aplicação de ácido cítrico diminuiu a mobilização de U para as formas mais solúveis e pouco influenciou as frações mais estáveis. No terceiro estudo constatou-se que há uma tendência decrescente dos seguintes íons nas águas analisadas:  $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{K} > \text{HCO}_3 > \text{P}$ , no qual os maiores teores foram

encontrados em águas de reservatórios próximos da jazida e sob influência de agricultura. Os baixos teores dos atributos químicos e físicos encontrados nos solos pouco influenciaram na qualidade dos atributos químicos e físicos da água. Fato corroborado pelas baixas intensidades de correlação encontradas entre os atributos do solo e da água. As técnicas de análises multivariadas e distribuição espacial utilizadas mostraram-se como importantes ferramentas para a análise de atributos hidrológicos e geraram informações importantes sobre a qualidade da água que sofrem influência da Jazida de Itataia-CE, bem como para o planejamento do uso dos seus recursos hídricos.

**Palavras Chave:** Metais Pesados. Fitoextração. Análise Multivariada e Geoestatística. Química Ambiental.

### **ABSTRACT**

The Itataia-CE deposit contains the largest known Brazilian uranium (U) reserve associated with phosphate ( $\text{PO}_4$ ), however, the exploitation of the ore may lead to anthropogenic contamination of the natural resources by toxic elements, due to the large tailings disposal. Thus, knowledge of the mobility, interrelationships and distribution of these elements in soil, water and plant is a starting point for the identification of the actual concentration of these metals in this environment. The work was carried out in three stages; each one studied a different phase with influence of the toxic elements. First, heavy metals were studied in soils of the deposit, and aimed to verify the quantification, spatial distribution and their relations using multivariate (AM) and geostatistical (GA) analyzes, investigating the potential of environmental risk in the area. The second study was related to the bioavailability of U in soils of the deposit and its absorption capacity in a greenhouse study, in which the induced phytoextraction of U by sunflower, corn and beans was evaluated. The third stage studied the chemical and physical attributes of waters and soils coming from reservoirs near the Itataia deposit. Quantification and verification of the established relationships among the variables were carried out to evaluate the influence of the soils of the reserve on the water quality alterations. In the first study, it was verified that the multivariate analysis allowed identifying the interactions between the attributes of the soil with heavy metals, to identify the geochemical groups of the heavy metals, and to verify the sources and relationships of the metals in the area. With the use of GA was possible to create the maps of spatial distributions and to ratify the contribution of the sources of heavy metals and elements in the area. The

study was able to provide information regarding the contents of elements and their dynamics in the area. In the second study, it was observed that the application of citric acid to soils did not potentialize the phytoextraction U efficiency by plants. The corn, sunflower and bean species were not efficient in translocating U to shoot in the studied soils, which increased proportionally with U content in soils and varied according to the characteristics of these soils. The sunflower was the species that accumulated higher levels of U in both, roots and the aerial part, but still can not be recommended in remediation programs of U contamination by phytoextraction, due to the low percentage of removal and translocation factor and high recovery time. The application of citric acid decreased the mobilization of U to the more soluble forms and little influenced the more stable fractions. In the third study it was observed that there is a decreasing trend of the following ions in the analyzed waters:  $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{K} > \text{HCO}_3 > \text{P}$ , in which the highest levels were found in reservoir waters near the deposit and under agricultural influence. The low levels of chemical and physical attributes found in soils had little influence on the quality of the chemical and physical attributes of water. This was verified by the low correlation intensities found between soil and water attributes. The multivariate analysis and spatial distribution techniques are considered as important tools for the analysis of hydrological attributes and, have generated significant information about the quality of the areas influenced by the Itataia-CE deposit, as well as for the proper management program of its water resources.

**Keywords:** Heavy Metals. Phytoextraction. Multivariate Analysis and Geostatistics. Environmental Chemistry.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismos envolvidos na fitorremediação de metais pesados em solos -----	29
Figura 2 – Mapa da mina de Itataia-CE com sua localização, respectivas classes de solos e rios que passam pela área -----	44
Figura 3 – Rocha de natureza fósforo-uranífera (colofanito) -----	44
Figura 4 – Rochas calcárias encontradas na área do estudo-----	45
Figura 5 – Unidades geomorfológicas que caracterizam a área -----	47
Figura 6 – Vegetação presente na área -----	48
Figura 7 – Mapa de superfície topográficas em formato 3D, representando os compartimentos geomorfológicos, as altitudes do relevo e pontos de coleta dentro da área selecionada para o estudo -----	48
Figura 8 – Dendograma para 19 variáveis analisadas de solos da jazida de Itataia-CE-----	61
Figura 9 – Gráfico tridimensional com as relações entre os três primeiros componentes principais que influenciaram na variação de metais pesados em solos da jazida de Itataia-CE-----	64
Figura 10 – Gráfico bidimensional com a relação do componente principal 4 e o metal pesado Zn em solos da jazida de Itataia-CE -----	66
Figura 11 – Mapas de variabilidade espacial em formato 3D de P, U, Zr, Pb e Mn, na profundidade de 0-20 cm -----	69
Figura 12 – Mapas de variabilidade espacial em formato 3D de b, Co, Fe, Cu, Cd, Al e Ti e Zn na profundidade de 0-20 -----	70
Figura 13 – Mapas de variabilidade espacial em formato 3D de Se, Cr, Ni, As e V, na profundidade de 0-20 cm -----	72
Figura 14 – Mapas de variabilidade espacial em formato 3D de Mo e Hg, na profundidade de 0-20 cm -----	73
Figura 15 – Localização dos 4 solos para o estudo de fitoextração -----	85
Figura 16 – (a) Germinação e estabelecimento das plântulas e (b) 35 DAD (dia após o desbaste) das plantas de milho, girassol e feijão -----	90

Figura 17 – Esquema do croqui do experimento de fitoextração-----	92
Figura 18 – Valores de pH dos solos antes e ao final do experimento em casa de vegetação. SAC: sem ácido cítrico; e AAC: aplicação de ácido cítrico no solo (duas aplicações de 20 mmol dm <sup>-3</sup> )-----	93
Figura 19 – Teor de U nas frações do solo: trocável (F1), carbonática (F2), ligado aos óxidos (F3) e ligado a matéria orgânica (F4), antes e após aplicação das doses de ácido cítrico. -----	101
Figura 20 – Mapa da bacia do Rio Acaraú -----	113
Figura 21 – Reservatórios analisados no estudo -----	114
Figura 22 – Mapa dos locais de coleta de água -----	116
Figura 23 – Valores dos atributos químicos e físicos nas águas ao longo das margens do Rio Groaíras e em reservatórios próximos a jazida de Itataia - CE em comparação com valores estipulados pela legislação (L) -----	122
Figura 24 – Mapas de distribuição espacial dos atributos químicos e físicos na água dos pontos de coleta ao longo das margens do Rio Groaíras e em reservatórios próximos a jazida de Itataia- CE-----	124
Figura25 – Projeção bidimensional (biplot) de atributos avaliados nos dois primeiros componentes principais, CP 1 e CP 2-----	129
Figura 26 – Dendrograma obtido pela análise de agrupamento hierárquica para os atributos químicos e físicos nas amostras de água-----	130

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Setores industriais com maior aporte de íons de metais pesados nos resíduos ---	21
Tabela 2 – Localização e concentração de $U_3O_8$ das principais rochas fosfáticas do Brasil -	24
Tabela 3 – Condições de operação do sistema do ICP-----	50
Tabela 4 – Recuperação média dos metais e elementos no solo certificado (NIST SRM 2709 San Soaquin Soil) utilizados nas análises, valores certificados e recuperados por lixiviação-----	53
Tabela 5 – Dados da estatística descritiva para características físicas e químicas em solos da jazida de Itataia-CE-----	54
Tabela 6 – Correlações canônicas e pares canônicos entre as características dos conjuntos I (atributos físicos e químicos) e conjunto II (metais pesados e elementos) referentes às amostras de solo do estudo -----	59
Tabela 7 – Extração dos componentes principais para os teores de metais pesados e seus respectivos autovalores, variância total e variância acumulada, em solos da jazida de Itataia-CE-----	62
Tabela 8 – Coeficientes (efeito pepita, patamar e alcance), relação efeito pepita/patamar, classificação de dependência) e modelos dos semivariogramas ajustados aos dados experimentais -----	67
Tabela 9 – Localização e características dos locais de amostragem identificadas em campo	84
Tabela 10 – Resultados da caracterização química e física dos solos -----	87
Tabela 11 – Matéria seca da raiz (MSR) e da parte aérea (MSPA) em milho, girassol e feijão sem ácido cítrico (SAC) e após a aplicação do ácido cítrico (AAC) -----	94
Tabela 12 – Teores e conteúdos de U ( $mg\ kg^{-1}$ ) nas raízes das plantas -----	95
Tabela 13 – Teores e conteúdos de U na parte aérea das plantas-----	97
Tabela 14 – Fator de translocação de U das raízes para a parte aérea das plantas -----	98
Tabela 15 – Percentagens de remoção anuais e tempo mínimo exigido para 10% de fitoextração de U total para o milho, girassol e feijão em quatro solos sem aplicação de ácido cítrico (SAC) e com aplicação de ácido cítrico (AAC) -----	99

Tabela 16 – Correlação linear de pearson entre a produção de matéria seca ( $\text{g kg}^{-1}$ ), teor ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e conteúdo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de U na parte aérea (PA) e raiz (RA) das plantas de milho, girassol e feijão e disponível do metal com Mehlich 1 ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) com as frações do solo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ); fração trocável (F1), fração carbonática (F2), fração oxídica (F3) e fração orgânica (F4), antes e após a aplicação do ácido cítrico	103
Tabela 17 – Pontos de amostragem de água e solo seguindo o curso do Rio Groaíras-CE e reservatórios próximos da jazida -----	115
Tabela 18 – Dados da estatística descritiva para características físicas e químicas em águas do Rio Groaíras e próximas de reservatórios da jazida de Itataia-CE -----	120
Tabela 19 – Dados da estatística descritiva para características químicas e físicas em solos ao longo do Rio Groaíra e em solos de reservatórios próximos à jazida de Itataia, Ceará-Brasil-----	131
Tabela 20 – Matrizes de correlação de Pearson entre atributos de solos coletados na margem do Rio Groaíras e em reservatórios próximos da jazida de Itataia e atributos de águas coletadas nesses reservatórios -----	133
Tabela 21 – Matrizes de correlação de Pearson entre atributos de solos coletados na parte superior do Rio Groaíras e em reservatórios próximos da jazida de Itataia e atributos dessas águas -----	134

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BGS	Pesquisa Geológica Britânica
CDS	Caritas Diocesana de Sobral
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
COEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DTPA	Ácido Penténico
EDTA	Ácido Etilenodiamino
FUNCEME	Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos
ICP	Plasma Indutivamente Acoplado
INB	Indústrias Nucleares do Brasil
MME	Ministério de Minas e Energia
NIST	Instituto Nacional de Normas e Padrões de Tecnologia dos EUA
RIMA	Relatório de impacto ambiental
SEMACE	Superintendência Estadual do Meio Ambiente
TFSA	Terra Seca Fina ao Ar
USDA	Departamento de Agricultura dos EUA
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos EUA

## LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcetagem
°C	Graus celsius
cmolc dm <sup>-3</sup>	Centimol carga por decímetro cúbico
dSm <sup>-1</sup>	Decisiemens por metro
g kg <sup>-1</sup>	Grama por kilograma
g cm <sup>-3</sup>	Grama por centímetro cúbico
km <sup>2</sup>	kilometro quadrado
Kw	Potência
L min <sup>-1</sup>	Litro por minuto
M	Molaridade
m	Metro
ml	Mililitro
mg L <sup>-1</sup>	Miligramma por litro
mg kg <sup>-1</sup>	Miligramma por kilograma
mm	Milímetro
mol L <sup>-1</sup>	Mol por litro
N	Normalidade
rpm	Rotação por minuto
t	Tonelada
UNT	Unidade nefelométrica de turbidez

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>AVALIAÇÃO DE FONTES DE METAIS PESADOS EM SOLOS POR MEIO DE TÉCNICAS MULTIVARIADAS E GEOESTATÍSTICAS</b> .....	<b>40</b>
<b>4</b>	<b>FITOEEXTRAÇÃO INDUZIDA DE URÂNIO PELO MILHO, GIRASSOL E FEIJÃO EM SOLOS DE UMA JAZIDA FÓSFORO-URANÍFERA</b> .....	<b>80</b>
<b>5</b>	<b>CARACTERÍSTICAS HIDROQUÍMICAS DA ÁGUA SUPERFICIAL EM RESERVATÓRIOS PRÓXIMOS DA JAZIDA DE ITATAIA-CE</b> .....	<b>109</b>
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>138</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>140</b>
	<b>ANEXO A - Análises químicas nos solos da jazida de Itataia-CE e em solos de mata nativa (SMN), na camada 0-20 cm</b> .....	<b>156</b>
	<b>ANEXO B - Análise granulométrica nos solos da jazida de Itataia-CE e e em solos de mata nativa (SMN), na camada 0-20 cm</b> .....	<b>158</b>
	<b>ANEXO C – Teores de Co, Cu, Hg, Mo, Ni, As, Cr, Se e V nos solos da jazida de Itataia-CE e e em solos de mata nativa (SMN), na camada 0-20 cm</b> .....	<b>160</b>
	<b>ANEXO D - Teores Fe, Mn, U, Pb, Ti, Zn, Zr, Al, B e Cd nos solos da jazida de Itataia-CE e e em solos de mata nativa (SMN), na camada 0-20 cm</b> .....	<b>162</b>
	<b>ANEXO E - Semivariogramas dos metais pesados e elementos dos solos da Jazida de Itataia-CE, na profundidade de 0-20 cm</b> .....	<b>164</b>
	<b>ANEXO F - Características físicas e químicas: pH, condutividade elétrica (CE), fósforo (P), capacidade de troca de cátions (CTC<sub>T</sub>), matéria orgânica (M.O), areia, silte e argila do solo nos 20 pontos de coleta ao longo da margem e na parte superior do Rio Groaíras Ceará, Brasil</b> .....	<b>168</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A exploração de minerais e metais podem causar alterações nos teores naturais de metais pesados no ambiente. A prática da mineração poderá resultar em rejeitos de resíduos, o que representa um significativo risco pela sua possível toxicidade para o solo, água, plantas e organismos vivos. A contaminação a partir da resistência ao tempo, processos de lixiviação de rejeitos e inadequado tratamento das minas, aliados à drenagem deficiente, contribui com grandes quantidades de elementos e metais pesados para os compartimentos ambientais, e pode ser disponibilizados às plantas, através das suas formas trocáveis.

A jazida de urânio (U) e fosfato ( $\text{PO}_4$ ) em Itaitaia-CE, é, atualmente, o desafio mais importante da mineração cearense. As imensas e diversificadas jazidas de natureza fósforo-uranífera, ricas em carbonato de cálcio (calcários), são fontes de matéria prima para produção de fertilizantes essenciais para agricultura, sendo, portanto, considerada como a de maior potencialidade mineral do Estado. Além da produção de insumos agrícolas, a geração de energia nuclear será outro fator importante do empreendimento, no qual contribuirá para a diversificação dos tipos de energia gerada no Brasil, redução da importação e aumento de emprego e renda.

Apesar da importância econômica, existe preocupação ambiental com a deposição de rejeitos, principalmente no acúmulo de minério ao longo das extrações e, com isso, afetar os ciclos naturais, a distribuição espacial e a dinâmica de metais pesados e elementos nos solos da área. Além disso, este aporte pode resultar em grandes mudanças associadas à solubilidade e disponibilidade de metais, que poderão ser facilmente absorvidos pelas raízes e estocados nas paredes celulares das plantas, ou podem ser simplesmente lixiviados, atingindo e contaminando as fontes de água próximas a local sob influência da mineração. Deste modo, a definição de biodisponibilidade requer uma compreensão do funcionamento dos processos não somente no solo, mas também na interface solo-água-planta.

Nesse contexto, não há estudos que evidenciem possíveis interações entre os íons  $\text{UO}_2^{2+}$  e  $\text{PO}_4^-$  com concentrações de metais potencialmente tóxicos nos compartimentos ambientais. Portanto, prever a mobilidade, a disponibilidade e a relação existente entre os metais, é um ponto de partida para verificar os teores existentes de metais no ecossistema.

Assim, para verificar o comportamento dos metais pesados e elementos nos diversos compartimentos ambientais ligados à jazida de Itataia-CE, estudou-se a dinâmica e os teores de elementos e metais pesados em solos, águas e, conseqüentemente, acúmulo nas plantas e verificadas as relações existentes entre eles, por meio de técnicas de análises multivariadas, geoestatísticas e pela fitoextração induzida dos elementos. Tais informações podem ser utilizadas para inferências sobre riscos ambientais e ligadas à saúde humana associada à área da mina.

## **2 REVISÃO DE LITERATURA**

### **Metais pesados: definições e ocorrência natural**

O significado do termo metal pesado ainda é motivo de controvérsias entre os pesquisadores. De acordo com Coker e Matthews (1983), Garcia et al. (1990) e Fergusson (1990) o termo está associado a metais que apresentam densidade de no mínimo  $5 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $4,5 \text{ g cm}^{-3}$  e  $6,5 \text{ g cm}^{-3}$ , respectivamente. Para Malavolta (1994) além de uma densidade superior a  $5 \text{ g cm}^{-3}$ , o número atômico deve ser maior que 20. Essas controvérsias são um reflexo da evolução do entendimento e do aperfeiçoamento desse conceito, considerando-se que, ao longo do tempo, novos parâmetros foram sendo incluídos. Porém, há um consenso que os impactos ambientais e os danos à saúde humana, originários dos descartes de metais, semimetais e ametais fizeram com que fatores ambientais e toxicológicos fossem relacionados à definição de metal pesado (LIMA e MERÇON, 2011).

A proporção de metais no ambiente terrestre é menor que 0,1%, sendo encontrados na forma elementar e de complexos (CAZIÑARES, 2000). Sua ocorrência depende, sobretudo, do material de origem sobre o qual o solo se formou e dos seus processos de formação (LU et al., 2012). À medida que os processos físicos, químicos e biológicos atuam, as rochas guardam menos características da sua origem. Assim, solos muito intemperizados tendem a apresentar maiores concentrações de metais, devido à sua acumulação e persistência no solo, diferenciando-se dos compostos orgânicos tóxicos, que podem ser integralmente não-degradáveis, acumulam-se nos compartimentos ambientais onde demonstram sua toxicidade (BAIRD e CANN, 2011).

De acordo com Sarwar et al. (2017), a principal e mais importante fonte de metais pesados é o material de origem do qual um solo foi originado. Do total da crosta terrestre, 95% é constituída por rochas ígneas e cerca de 5% de rochas sedimentares

(TEIXEIRA et al., 2009). Entre as primeiras, destaca-se a rocha basáltica que contém metais pesados como cobalto (Co), cádmio (Cd), zinco (Zn), cobre (Cu) e níquel (Ni) geralmente em concentrações mais elevadas; enquanto que nos derivados de sedimentos finos de origem orgânica e inorgânica os maiores teores de metais pesados encontrados são manganês (Mn), chumbo (Pb), Zn, Cu e Cd. Alloway (1994) salienta que além dos metais citados anteriormente, as rochas compostas por sedimentos finos apresentam-se enriquecidas com boro (B) e molibdênio (Mo) e rochas metassedimentares, como alguns xistos com elevados teores de matéria orgânica, podendo conter Cu e Mo. Desta forma, minerais primários e secundários podem diferir amplamente nas concentrações de metais pesados, variando com o tipo ou classe de solo.

Uma vez no solo, eles podem ser encontrados nas seguintes formas: na solução do solo, adsorvidos eletrostaticamente aos sítios de troca (adsorção não específica), incorporados na superfície da fase inorgânica, como óxidos e hidróxidos de Al, Fe, Mn e Ti (adsorção específica), participando de reações de precipitação e dissolução e ligados a compostos orgânicos (SIPOS et al., 2011; LITTLE e LEE, 2010).

Os metais pesados são separados em dois grandes grupos: primeiro o dos micronutrientes, àqueles requeridos em pequenas quantidades para às plantas e animais, sendo indispensáveis para que os organismos completem o seu ciclo de vida, enquadram-se: B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se e Zn. O segundo grupo são aqueles que ainda não foi comprovado nenhuma função biológica definida, normalmente associada à poluição ambiental, à contaminação e à toxidez, e que em quantidades elevadas no organismo produzem doenças, englobam-se: As, Cd, Hg, Pb, Sb e Bi (JANDOVÁ et al., 2012).

Há um consenso de que a concentração total de metais pesados no solo é insuficiente para avaliar seu comportamento e potencial risco ao ambiente (KRISHNAMURTI e NAIDU, 2003), tendo em vista o alto grau de variação no conteúdo de metais nas rochas. Portanto, informações sobre a distribuição das formas químicas dos metais pesados podem ter maior significado químico e biológico do que a concentração total.

### **Poluição do solo e água pela mineração**

As atividades industriais têm o potencial de causarem contaminação e/ou poluição dos diversos compartimentos ambientais por substâncias tóxicas. A

contaminação refere-se à entrada no ambiente de substâncias em concentração nociva que provoquem doenças ao ser humano, porém, que não alteram as relações ecológicas ali existentes ao longo do tempo. A poluição, por sua vez, é uma alteração ecológica causada por estas substâncias nocivas ou seres patogênicos, isto é, uma mudança na relação entre os seres vivos, desencadeada pelo ser humano, que afeta, direta ou indiretamente, a vida ou o bem-estar, como danos a água e ao solo, e, com isso, impedimento do uso dos recursos naturais (NASS, 2002).

Embora os metais sejam comuns na natureza, as atividades humanas têm contribuído para intensificar suas concentrações em muitos dos ecossistemas naturais. Dentre as diversas formas de atividades antropogênicas que podem gerar contaminação, as originadas pelas deposições de rejeitos da mineração merecem um maior destaque, por apresentarem uma fonte potencial de metais pesados (Tabela 1).

A interligação rejeito - solo - lençol freático compromete a qualidade do solo e da água subterrânea, devido à presença significativa de metais pesados, impedindo, dessa forma, o seu consumo (CAI et al., 2013). Segundo Chang et al. (2008), quanto maior a quantidade de metais no ambiente, maior é a entrada desses elementos na cadeia alimentar e maiores são os efeitos danosos à saúde.

Tabela 1 - Setores industriais com maior aporte de íons de metais pesados nos resíduos

Indústria	Metal
Operações de mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se, V
Operações de eletrodeposição	Cr, Ni, Cd, Zn
Processamento do metal	Cu, Zn, Mn
Geração de energia	Cu, Cd, Mn, Zn
Indústria nuclear	U, Th, Ra, Sr, Eu, Am
Operações especiais	Hg, Au, e metais preciosos.

Fonte: Adaptada de Volesky (2001).

Nesse sentido, o solo e água são os compartimentos ambientais mais afetados pelo processo de mineração. O solo atua como um tampão natural por meio do controle e transporte de elementos químicos e substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biosfera (HUANG et al., 2009). Uma vez no ambiente aquático, alguns metais podem sofrer transformações físicas, químicas e biológicas. A maioria dos metais pesados nos sistemas aquáticos podem se associar a partículas de matéria orgânica, e assim precipitar e acumular nos sedimentos (LUNG e LIGHT, 1996).

Logo, os incidentes de poluição por metais pesados, podem, certamente, estarem associados com atividades de mineração (SHEORAN e SHEORAN, 2006). Quando uma mina é explorada, o minério bruto, uma vez profundamente enterrado é descoberto e empilhado em qualquer lugar da área ou até mesmo ocupa terras agrícolas. Os resíduos estão altamente enriquecidos com metais pesados e representará uma ameaça para as águas subterrâneas próximas, córregos e terrenos agrícolas se forem mal manejados.

Estes incidentes ocorrem devido os processos de oxidação e redução que acontece nos rejeitos das minas, os quais geram a chamada drenagem ácida das rochas, que lixivia grandes quantidades de metais pesados, ameaçando a qualidade das águas subterrâneas e superficiais (CONCAS et al., 2006). Os metais contidos em rochas subsuperficiais ou expostos em minas subterrâneas entram em contato com água, de pH baixo, a partir da erosão e posteriormente sedimentação, contaminando-os, sendo a topografia e as condições meteorológicas regionais e locais responsáveis por desempenhar um papel importante no processo de poluição (NAVARRO et al., 2008). Ademais, a contaminação de solo por metais pesados também poderia ser causada pela emissão de pó de carvão produzido durante a exploração de minério (BHUIYAN et al., 2010).

A drenagem ácida, que ocorre nas minas, aumenta a mobilidade dos metais, especialmente em amostras localizadas perto às fontes de contaminação, onde os solos poderiam ser contaminados de forma secundária, por receber água ácida (GARCÍA-LORENZO et al., 2014).

Os perigos decorrentes dessa mobilização dos metais pesados dependem, sobretudo, das vias que seguem os metais tóxicos. Estas podem ser subdivididas em solo-planta e solo-água. No primeiro caso, é gerado pela entrada dos metais na cadeia trófica, em que são absorvidos pelas plantas, seguida pela dispersão associada com a fauna local. No segundo caso, pela mobilização destes metais através da dissolução, escoamento ou lixiviação pela água, representando um risco de contaminação direta das águas subterrâneas (MEERS et al., 2010).

Outros estudos apontam que as comunidades microbianas também podem ser afetadas em decorrência das atividades de mineração, podendo variar com alterações das propriedades químicas do solo (CORSTANJE et al., 2007). A microbiota é afetada, devido a perturbações dos microambientes presentes no solo, especialmente pela acumulação de metais pesados (CASTILLO e WRIGHT, 2008). A ação tóxica dos

metais sobre os microrganismos do solo inibe a atividade microbiana e altera a diversidade de suas comunidades (HINOJOSA et al., 2004).

No Brasil, o Governo Federal, através do CONAMA, estabelece normas gerais à atividade de mineração, cabendo aos Estados e Municípios fixarem procedimentos de seu interesse, bem como licenciar, controlar e fiscalizar. No Estado do Ceará, o licenciamento ambiental para atividade de mineração é concedido pela Superintendência Estadual do Meio Ambiente – SEMACE, considerando a Lei Complementar nº. 140, de 8 de dezembro de 2011, que fixa normas para a cooperação entre a União, os Estados, o Distrito Federal e os Municípios nas ações administrativas decorrentes do exercício da competência comum relativas à proteção das paisagens naturais notáveis, à proteção do meio ambiente, ao combate à poluição em qualquer de suas formas e à preservação das florestas, da fauna e da flora (COEMA, 2015)

Para atender as exigências estabelecidas pela legislação, os seres vivos necessitam de indicadores capazes de servir como referência para a avaliação continuada dos impactos ambientais causados pelas atividades de mineração sobre os solos e águas, tendo como base as agências de proteção ambiental, que estipulam valores orientadores, permitindo identificar áreas contaminadas ou poluídas e, concomitantemente, avaliar o potencial de risco ao meio ambiente e à saúde humana.

Neste sentido, a resolução Nº 420 CONAMA (2009) e a lista da CETESB (2014) podem ser consultadas, uma vez que esses órgãos ambientais disponibilizam critérios e valores orientadores de qualidade do solo e da água quanto à presença de substâncias químicas e estabelecem diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em virtude de atividades antrópicas.

## **Urânio (U)**

O elemento químico urânio (U) apresenta 92 prótons, 92 elétrons, entre 135 e 148 nêutrons e uma densidade de  $11,3 \text{ g cm}^{-3}$ , sendo considerado o metal mais pesado. Encontra-se na crosta terrestre em forma de minerais, sendo os principais tipos de minerais de urânio, a Pechblenda, a Uraninita, a Carnotita, a Autunita e a Torbenita (LOTTERING et al., 2008). Os compostos de U são considerados recalcitrantes, isto é, particularmente resistentes à degradação química e bioquímica, apresentam meia-vida longa no solo, nos sedimentos e na água, causando maior impacto ao ecossistema. Eles são encontrados naturalmente no meio ambiente principalmente na forma de óxidos. Por

sua vez, ao sofrer degradação, resultam em produtos com toxicidade maior que o mineral que lhe deu origem (AZEVEDO e CHASIN, 2004). Este metal é considerado um elemento químico instável, sendo que seus dois isótopos naturais  $^{238}\text{U}$  e  $^{235}\text{U}$  dão origem a cadeias de decaimento radioativo (BONOTO e SILVEIRA, 2006), em um período de meia-vida que varia entre 713 milhões de anos para o  $^{235}\text{U}$  e de 4,5 bilhões de anos para  $^{238}\text{U}$ . Já o isótopo  $^{234}\text{U}$  é obtido artificialmente e é radiogênico, sendo produzido na série do U após o decaimento do  $^{234}\text{Th}$  e  $^{234}\text{Pa}$ . A proporção relativa dos isótopos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$  na crosta terrestre é, respectivamente, 99,28, 0,72 e 0,054% (IVANOVICH e HARMON, 1992).

O Brasil se destaca na produção de U, sendo detentor da quinta maior reserva natural do planeta, com produção de aproximadamente 300 mil toneladas (INB, 2010). O Nordeste é o principal extrator, distribuídos, principalmente, em jazidas no Ceará, 142 mil toneladas de minerais associados a fosfatos (Tabela 2) e Bahia com uma produção calculada em 93 mil toneladas. Outras jazidas menores são encontradas no País, como Gandarela, em Minas Gerais, onde há ouro associado ao U; Rio Cristalino, no Pará; e Figueira, no Paraná.

Tabela 2 - Localização e concentração de  $\text{U}_3\text{O}_8$  das principais rochas fosfáticas do Brasil

Jazida	Estado	$\text{U}_3\text{O}_8$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
Itataia	Ceará (CE)	1800
Catalão	Goiás (GO)	200
Iguarassu	Paraíba (PB)	200
Araxá	Minas Gerais (MG)	160
Olinda	Pernambuco (PE)	130
Olinda-Paulista	Pernambuco (PE)	130
João Pessoa	Paraíba (PB)	100
Tapira	Minas Gerais (MG)	80
Turiaçu	Maranhão (MA)	80
Itambé	Bahia (BA)	50
Jucupiranga	São Paulo (SP)	30
Patos de Minas	Minas Gerais (MG)	10

Fonte: Adaptada de Paschoa e Godoy (2002).

A jazida de Itataia-CE se destacará na produção e beneficiamento do minério, com capacidade de produção de 1.600 toneladas por ano de U. Para intensificar a extração do minério, formou-se um consórcio entre o Governo do Ceará, INB e Galvani Mineração, com o intuito de quadruplicar a produção nacional de concentrado

de U (ADECE, 2015). A INB é responsável pela produção do concentrado de U que fornecerá fundamentalmente as usinas nucleares localizadas no Brasil (INB, 2011).

A extração e tratamento de minérios U é o primeiro passo no ciclo do combustível nuclear e geração de energia elétrica. O U sai das minas na forma de dióxido de urânio ( $\text{UO}_2$ ), misturado à argila, enxofre e outras impurezas. Uma tonelada desse metal na natureza contém apenas 7 kg de  $^{235}\text{U}$ , que poderá gerar energia nuclear. O principal composto restante é o menos aproveitável  $^{238}\text{U}$  (CDS, 2013).

O contato de resíduos com a água é uma fonte potencial de contaminação de U e elementos ao meio ambiente. Os impactos ambientais advindos da exploração e do beneficiamento são em grande parte semelhantes àqueles causados por atividades de mineração em relação a seus rejeitos e efluentes. A liberação de efluentes líquidos e atmosféricos (gases e particulados) para o ambiente tem o potencial de alterar a qualidade do ar, do solo, da água e alimentos (ZHUANG et al., 2013), e segundo CDS (2013) a permanência do U no ambiente pode resultar em sérios problemas de radiações.

Segundo Rout et al., (2016) o U é um dos radionuclídeos mais comuns, que contaminam as águas e os solos. Os danos do U aos seres humanos se dá, principalmente, pelos efeitos da radiação ionizante que se assemelham aos do Pb e resultam essencialmente em doenças renais (SMEDLEY et al., 2006). Além do mais, compostos de U insolúvel são carcinogênicos (HOSSNER et al., 1998). Por isso, a gestão inadequada de solos podem causar riscos toxicológicos significativos pela entrada do U na cadeia alimentar.

Nesse sentido, o entendimento da dinâmica do U se faz necessário quando o processo extrativista mineral se refere ao minério de U, haja vista seus subprodutos e a radioatividade liberada por seus elementos químicos para os demais recursos minerais e naturais, causarem efeitos crônicos à biota e aos seres humanos (AZEVEDO e CHASIN, 2004).

Os principais fatores que afetam a distribuição natural dos isótopos de U no ambiente são, primeiro: teor de U nas rochas, sedimentos e solos, aliados a sua capacidade de lixiviação; segundo: estado de oxidação, pH da água e concentrações de  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^-$ , V,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e outros, como o teor de argila e matéria orgânica, capazes de formar complexos com urânio; terceiro: presença de materiais com capacidade de adsorver urânio como matéria orgânica, argila, óxidos e hidróxidos de ferro, manganês e titânio (LANGMUIR, 1978).

Outro fator importante para a problemática ambiental é que os metais pesados, por apresentarem propriedades químicas semelhantes, como o raio iônico e características toxicológicas, são frequentemente encontrados nas jazidas de minério de U (THOMAS et al., 2014), onde a exploração excessiva de minérios intensifica a deposição de metais, dada a similaridade química com o U (BGS, 2011).

Mendonça et al., (1980) foram os primeiros a relatar sobre a presença do minério de urânio na jazida de Itataia, cerca de  $1800 \text{ mg kg}^{-1}$  de  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Os estudos fundamentavam-se a partir de dados de um reconhecimento radiogeológico e trabalhos sistemáticos de prospecção, baseados em levantamentos radiométricos, mapeamento geológico de detalhe, além de análises geológicas e hidrológicas, através da abertura de trincheiras, de poços, de galerias, e, por fim, de minerais extraídos das sondagens. Outros estudos abordaram sobre a problemática ambiental (JUNIOR e SOUSA, 2012), caracterização hidrogeológica (SILVA, 2004), riscos que a exploração de U pode vir a trazer à saúde da população (CDS, 2013) e metodologias de extração de U (RIBEIRO et al., 2008).

No entanto, nenhum trabalho da literatura nacional se propôs a fazer um levantamento das concentrações de metais pesados em áreas afetadas por U. Tendo em vista o alto tempo de residência do U e dos metais pesados nos solos e água. Portanto, é fundamental que a avaliação dos seus níveis de contaminação possa vir a ser uma ferramenta para diagnóstico baseado essencialmente na comparação com os índices legais, e incorporem uma análise dinâmica das concentrações monitoradas, através de estudos que permitam entender o comportamento e relações que ocorrem com os metais, e, com isso, forneçam bases mais sólidas para a avaliação dos riscos ambientais a eles associados.

### **Fosfato ( $\text{PO}_4$ )**

As reservas mundiais de rocha fosfática, divulgadas em termos de conteúdo de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , representam 47 bilhões de toneladas (t), o que confere uma reserva de vida útil de 281 anos, se forem mantidos os níveis atuais de extração (MME, 2009). As reservas brasileiras correspondem 1% da reserva mundial, o que equivale a 470 milhões de t de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . A produção comercial de rocha fosfática brasileira é da ordem de 1 milhão de t de  $\text{P}_2\text{O}_5$  por ano.

A jazida de Itataia é de natureza fósforo-uranífera, ocorrendo sob a forma de colofanito, abrange 13,8 milhões de t de  $P_2O_5$ , o que corresponde a 3,4% das reservas brasileiras atuais de  $P_2O_5$ . As expectativas de extração da mina pode superar 1 milhão de t de derivados fosfatados por ano. Do minério fosfatado extraído e beneficiado obtêm-se o ácido fosfórico e superfosfato simples usado na produção de fertilizantes e ração animal (RIMA, 2014). Este empreendimento contribuirá para o aumento da oferta de insumos para agricultura e criação animal, fortalecendo o agronegócio na região Nordeste do Brasil.

Apesar dos ganhos econômicos, os processos de produção dos adubos fosfatados, pelo ataque da rocha com ácido sulfúrico concentrado e água, geram um subproduto denominado fosfogesso, que pode conter elevados níveis de resíduos, oriundos da rocha fosfatada (FERNADES et al., 2010). Esta prática representa um risco potencial de contaminação, principalmente para os organismos e sistemas hidrológicos nas imediações dos locais de armazenagem.

De acordo com Kratz et al. (2016), os adubos minerais contendo fosfatos ( $PO_4$ ) são potencialmente perigosos para os seres humanos e ambiente. A produção agrícola e o ecossistema podem ser afetados negativamente pela sua utilização, devido às quantidades indesejáveis de metais pesados adicionados ao solo pelos adubos (MAR e OKAZAKI, 2012). Alguns destes metais são móveis e disponíveis para as plantas e podem ser transferidos para as culturas ou lixiviados para as águas subterrâneas e superficiais (SCHNUG e LOTTERMOSER, 2013). O U é considerado como uma importante impureza em minerais fosfatados, e há uma preocupação particular a respeito deste metal, quando adicionado ao solo, por ser extremamente tóxico (FOULKES et. al 2017). Estudos indicaram que o aporte de U em solos cultivados varia, dependendo do adubo fosfatado, da taxa de aplicação, da classe de solo e do clima prevalente. Por exemplo, após sucessivas aplicações de adubos fosfatados, no intervalo de 60 anos, houve um incremento de 1 kg de U por hectare de solo agrícola (SCHNUG e LOTTERMOSER, 2013) e outros elementos radioativos, como Th e Ra (OLIVEIRA, 2005).

Outros trabalhos na literatura reportam a relação entre a aplicação do fertilizante fosfatado e a acumulação de outros metais. Jarup e Akêsson (2009) enfatizam que a utilização de fosfato na fertilização resultou em acumulação de Cd no solo; já Mandal e Suzuki (2002) verificaram que cargas excessivas da fertilização resultaram em acumulação de As. Mehmood et al. (2009) partem do mesmo princípio,

ao relatarem que a intensa exploração do minério pode acarretar em poluição ambiental, devido os fosfatos encontrados nas rochas, disponibilizarem, durante sua extração, impurezas como As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg, Se e Ag.

Portanto, é importante avaliar os impactos causados pela extração do minério, que vem sendo intensificado pela crescente demanda por fertilizantes fosfatados, o que gera um aumento da produção de subprodutos, e, com isso, elevados teores de metais pesados e elementos radioativos, a ponto de chamar a atenção aos problemas causados ao ambiente.

### **Plantas indicadoras de metais pesados**

A disposição do U de origem antrópica, oriundos das atividades de mineração e processamento do minério, compromete o crescimento, a distribuição e o ciclo biológico das espécies vegetais (BARCELÓ e POSCHENRIEDER, 1992) acarretando em sérios problemas ecológicos. No entanto, algumas plantas são capazes de crescer em regiões com solos poluídos. Isso pode ocorrer em usinas de mineração de U e locais de moagem, bem como sobre antigos cenários de guerra (SCHIMMACK et al., 2007).

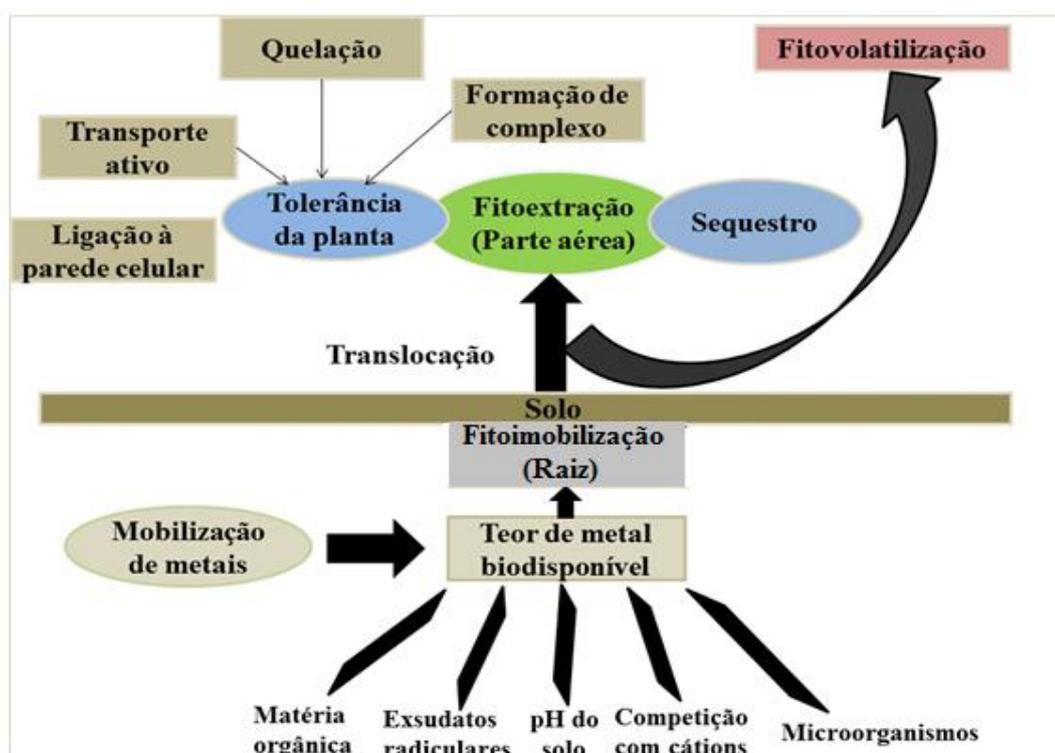
Tal fato ocorre devido às plantas terem uma propensão natural para acumular metais. Pesquisas mostram que as plantas diferem entre si em relação à quantidade e especificidade na absorção de metais pesados, sendo que algumas podem absorver esses elementos além do limite tolerável para consumo (ZURERA et al., 1987). Neste sentido, as formas e a disponibilidade dos metais pesados em solos contaminados podem ser definidas de acordo com o potencial de absorção pelas plantas.

Quanto a isso, Baker (1981) esclarece que as plantas apresentam diferentes estratégias para lidar com altos níveis de metais: exclusão e acumulação. Com base nestas estratégias, sugeriu três tipos de relação solo-planta: as que excluem, as que acumulam e as que indicam metais. As que excluem são definidas como plantas que restringem o transporte de metais para manter a concentração de metal relativamente baixa na planta, em solos com uma ampla concentração de metais. As acumuladoras mostram uma tendência ou capacidade de translocar e acumular elevados níveis de metais nas partes acima do solo. Já as plantas indicadoras, por sua vez, apresentam uma resposta intermédia para a concentração de metal no solo.

Grandes esforços têm sido feitos para integrar conhecimentos que facilitem a reabilitação de solos contaminados com metais pesados e, assim, possibilitar o retorno da funcionalidade e estabilidade do ambiente. Uma das estratégias de reabilitação é a fitorremediação, que consiste na utilização de plantas capazes de retirar metais pesados do solo, onde, após o crescimento, procede-se o corte da parte aérea e à remoção para locais apropriados, como os aterros industriais. Essas plantas são capazes de acumular metais na matéria seca, quando crescem em solos ricos nestes metais. Estas plantas podem refletir a medida da biodisponibilidade da concentração de metais no solo (MARQUES et al., 2000).

Assim, a fitorremediação pode ser classificada de acordo com o tipo de utilização. Quando usada para contaminantes como os metais, esta é classificada como fitoextração, que funciona através da absorção dos contaminantes pelas raízes. Segundo Ali et al., (2013), são cinco os principais mecanismos realizados no processo da fitoextração: mobilização do metal na rizosfera, absorção de íons metálicos pelas raízes de plantas, translocação do metal para a parte aérea, retenção de metais nos tecidos vegetais e tolerância da planta a metais pesados (Figura 1).

Figura 1 - Mecanismos envolvidos na fitorremediação de metais pesados em solos



Fonte: Adaptada de Sarwar et al., 2017.

Segundo Sarwar et al. (2017), uma série de fatores está envolvida e influenciam na biodisponibilidade dos metais no solo, tais como o pH do solo, matéria orgânica, exsudatos radiculares, biomassa microbiana e competição com cátions. Uma vez na solução do solo, pode ocorrer o processo de fitoimobilização, onde os metais pesados em contato com o sistema radicular podem se acumular nos tecidos radiculares, ou podem ser translocados para a parte aérea da planta pelo xilema, em um processo em que o metal é conduzido para o centro da raiz, por meio de espaços externos às membranas celulares, via apoplástica, ou pelo citoplasma das células da epiderme e do córtex, que constituem a via simplástica, ou ainda podem ser fitovolatilizados.

Adicionalmente, as plantas adotam diferentes mecanismos para lidar com toxicidade de metais, que contribuem para certos artifícios de tolerância, como sequestro de metais, compartimentação em determinados organelas celulares, inativação por exudação de ligandos orgânicos (CHOPPALA et al., 2014). Estes mecanismos são importantes para não prejudicar os processos metabólicos celulares em plantas hiperacumuladoras, que é um subgrupo particular dentro das acumuladoras (ADRIANO, 2001).

Alternativamente ao uso de plantas hiperacumuladoras, podem-se usar espécies com grande produção de matéria seca, as quais são quimicamente induzidas a aumentar a eficiência de fitoextração de metais pela aplicação de agentes quelantes ao solo. Para isso, têm-se agentes quelantes naturais, excretados pelas raízes das plantas, como, por exemplo, ácido acético, ácido cítrico, além dos artificiais: DTPA, EDTA (MELO et al., 2006).

No que concerne ao uso dos quelantes, recomenda-se a utilização de ácidos orgânicos naturais de baixo peso molecular. Esses ácidos apresentam vantagem sobre os quelantes sintéticos, visto que são mais rapidamente degradados no solo, evitando contaminação dos solos e do lençol freático. O ácido cítrico, por exemplo, é um ácido orgânico tricarbóxico que pode ser utilizado como indutor da fitoextração. Estudos demonstraram a eficiência do ácido cítrico em aumentar a absorção de Cd pelas raízes de *Halimione portulacoides* (DUARTE et al., 2007), de Cr por plantas de *Datura innoxia* (JEAN et al., 2007), de Pb por plantas de *Zea mays* (FREITAS et al., 2009) e de U por plantas de *Brassica juncea* (DUQUÈNE et al., 2009).

Outros trabalhos demonstraram a eficácia de muitas espécies fitoextratoras de metais pesados no solo, existindo aproximadamente 400 espécies hiperacumuladoras de vários metais pesados (CASSINA et al., 2011). Dentre as espécies, a mamona

(ROMEIRO et al., 2006), girassol (ZEITTOUNI et al., 2007), milho (PEREIRA et al., 2007), nabo forrageiro (JORGE et al., 2010), leguminosas (ROSSI, 2007) já foram analisadas como fitoextratoras de diversos metais em solos contaminados, com resultados satisfatórios.

### **Análise multivariada e geoestatística no estudo de metais pesados**

A utilização de análises de estatística multivariada (AEM) e geoestatística (AG) vêm sendo usada para caracterizar e indentificar as fontes e variações de metais pesados. A combinação destes dois métodos fornece uma solução adequada e mostra ser a mais indicada no estudo da distribuição espacial e na verificação das relações dos metais pesados no ambiente (FACCHINELLI et al., 2001). Assim, para investigar fontes e relações de metais pesados e elementos, bem como das suas variações espaciais em solos, a combinação de estatísticas multivariadas e geoestatística está se tornando um tema emergente e interessante em ciência do solo.

A AEM é uma técnica útil na distribuição dos dados, conduzindo a uma redução da dimensão inicial dos conjuntos de dados, em que facilita sua interpretação (CASTELLANO et al., 2007). Em relação à contaminação por metais, as AEM são úteis para identificação de fontes de contaminantes (SILVA et al., 2016), naturais ou antropogênicas nos sedimentos (LIU et al., 2003), solos urbanos (LEE et al., 2006), solos agrícolas (HUANG et al., 2007), e para verificação das relações entre metais pesados e atributos físicos e químicos do solo (CHAI et al., 2015; PRESTON et al., 2014).

A AG vem se destacando com o rápido crescimento tecnológico, no qual vem surgindo novas metodologias de identificação e quantificação de variáveis químicas e físicas do solo (MARTÍNEZ-MURILLO et al., 2017). Esta ferramenta vem se tornando cada vez mais importante para o estudo de problemas de geoquímica ambiental (ZHANG e SELINUS 1998), uma vez que a AG é responsável pelo mapeamento espacial baseado em sistema de informações geográficas (SIG), que podem ser usadas para avaliar a distribuição espacial de elementos químicos essenciais à agricultura e/ou metais pesados (LIU et al., 2016; ACOSTA et al., 2011).

O estudo da variabilidade espacial dos metais é essencial para alcançar uma melhor compreensão das relações entre os fatores, visto à heterogeneidade espacial do

solo e das características dos metais (GOOVAERTS, 1998). Isso é muito importante para uma gestão bem sucedida do uso do solo (BURGOS et al., 2008).

## REFERÊNCIAS

ACOSTA, J. A., FAZ, S. A., MARTÍNEZ, M., ZORNOZA, R., CARMONA, D. M., 518 KABAS, S. Multivariate statistical and GIS-based approach to evaluate heavy metals behavior in mine sites for future reclamation. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 109, p. 817, 2011.

ADECE – Agência de Desenvolvimento do Estado do Ceará. **Usina de Itaitaia**. Disponível em: <http://www.adece.ce.gov.br/index.php/fofosfato-e-uranio>. Acesso em: 30/03/2015.

ADRIANO, D.C. Trace Elements in Terrestrial Environments: **Biogeochemistry**, Bioavailability and Risks of Metals, 2nd ed. Springer, New York, NY, 2001.

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

ALLOWAY, B. J. e AYRES, D. C. Chemical Principles of Environmental Pollution. **Blackie Academic e Professional**, London, Glasgow, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras. p. 291, 1994.

AZEVEDO, F. A., CHANSIN, A. A. Da M. **As Bases Toxicológicas da Ecotoxicologia**. Editora RIMA, 2004.

BAKER, A.J.M. Accumulators and excluders: strategies in the response to heavy metals. **Journal of Plant Nutrition**, v. 3, p. 643–654, 1981.

BAIRD, C., CANN, M. **Química Ambiental**. 4ed. Porto Alegre. Bookman. p. 403-441, 2011.

BARCELÓ, J.; POSCHENRIEDER, C. Respuestas de las plantas a la contaminación por metales pesados. **Suelo y Planta**, v.2, p. 345-361, 1992.

BGS - British Geological Survey. **Rare Earth Elements**. London, 2011.

BHUIYAN, M.A.H., SURUVI, N.I., DAMPARE, S.B., ISLAM, M.A., QURAIISHI, S.B., GANYAGLO, S., SUZUKI, S. Investigation of the possible sources of heavy metal contamination in lagoon and canal water in the tannery industrial area in Dhaka, Bangladesh. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.175, p. 633-649, 2010.

BONOTO, D. M., SILVEIRA, G. de S. **Geoquímica do Urânio aplicada a águas e minerais**. São Paulo: Editora UNESP, 2006.

BURGOS, P., MADEJON, E., PEREZ-DE-MORA, A., CABRERA, F. Horizontal and vertical variability of soil properties in a trace element contaminated area. **International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation**, v.10, p. 11–25, 2008.

CAI, Q.Y., MO, C.H., LI, H.Q., LU, H., ZENG, Q.Y., Li, Y.W., WU, X.L. Heavy metal contamination of urban soils and dusts in Guangzhou, South China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 1095–1106, 2013.

CASSINA, L. TASSI, E.; MORELLI, E.; GIORGETTI, L.; REMORINI, D.; CHANEY, R. L.; BARBAFIERI, M. Exogenous cytokinin treatments of an Ni hyper-accumulator, *Alyssum Murale*, grown in a serpentine soil: implications for phytoextraction. **International Journal of Phytoremediation**, v.13, p.90-101, 2011.

CASTELLANO, M., RUIZ-FILIPPI, G., GONZÁLEZ, W., ROCA, E., LEMA, J.M. Selection of variables using factorial discriminant analysis for the state identification of an anaerobic UASB–UAF hybrid pilot plant, fed with winery effluents. **Water Science and Technology**, v. 56, p.139–145, 2007

CASTILLO, M.S., WRIGHT, A.L. Microbial activity and phosphorus availability in a subtropical soil under different land uses. **World Journal of Agricultural Sciences**, v. 4, p. 314–320, 2008.

CAZIÑARES, R.O., Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana, **Revista Latinoamericana de Microbiología**, v. 42, p. 131–143, 2000.

CETESB – Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. Decisão da Diretoria nº 195/2005. **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo**, p.4, 2014.

(CDS) - CARITAS DIOCESANA DE SOBRAL. **No Ceará a peleja da vida contra o Urânio**. p. 9–30, 2013.

CHAI, Y. GUO, J., CHAI, S., CAI, J., XUE, L., ZHANG, Q. Source identification of eight heavy metals in grassland soils by multivariate analysis from the Baicheng–Songyuan area, Jilin Province, Northeast China. **Chemosphere**, v. 134, p. 67–75, 2015.

CHANG, A.C., PAGE, A.L., WU, L., KRAGE, N.J, CHEN, W. Fertilizer applications and trace elements in vegetable production soils of California. **Water Air Soil Pollution**, v.219, p. 190-219, 2008.

CHOPPALA, G., SAIFULLAH, BOLAN, N., BIBI, S., IQBAL, M., RENGEL, Z., KUNHIKRISHNAN, A., OK, Y.S. Cellular mechanisms in higher plants governing tolerance to cadmium toxicity. **Critical Reviews in Plant Sciences**, v. 33, p. 374–391, 2014.

COEMA- Conselho Estadual do Meio Ambiente. RESOLUÇÃO COEMA Nº 10, DE 11 DE JUNHO DE 2015. **Procedimentos, critérios, parâmetros e custos aplicados aos processos de licenciamento e autorização ambiental no âmbito da Superintendência Estadual do Meio Ambiente –SEMACE**. p. 1, 2015.

COKER, E. G., MATTHEWS, P. J. Metals in sewage sludge and their potential effects in agriculture. **Water Science and Technology**, v.15, p. 209-245, 1983.

CONAMA - **Conselho Nacional do Meio Ambiente**, no 420/2009. 2009. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso 10 setembro 2015.

CONCAS, A., C. ARDAU, A. CRISTINI, P. ZUDDAS, G. C. A. O. Mobility of heavy metals from tailings to stream waters in a mining activity contaminated site. **Chemosphere**, v. 63, p. 244–253, 2006.

CORSTANJE, R., REDDY, K.R., PRENGER, J.P., NEWMAN, S., OGRAM, A.V. Soil microbial ecophysiological response to nutrient enrichment in a sub-tropical wetland. **Ecological Indicators**. V. 7, p. 277–289, 2007.

DUARTE, B.; DELGADO, M. & CAÇADOR, I. The role of citric acid in cadmium and nickel uptake and translocation, in *Halimione portulacoides*. **Chemosphere**, v. 69, p. 836-840, 2007.

DUQUÈNE, L. VANDENHOVE, H. TACK, F. MEERS, E. BAETEN, J. WANNIJN, J. Enhanced phytoextraction of uranium and selected heavy metals by Indian mustard and ryegrass using biodegradable soil amendments. **Science of the total environment**, v. 407, p. 1496–1505, 2009.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. **Manual de Métodos de Análises de Solos**. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011.

FACCHINELLI, A., SACCHI, E., MALLEEN, L. Multivariate statistical and GIS based approach to identify heavy metal sources in soils. **Environmental Pollution**, v. 114, p. 313–324. 2001.

FERGUSON, J. E. **The heavy elements: chemistry, environmental impacts and health effects**. New York: Pergamon Press, p. 614, 1990.

FERNANDES, F. R. C.; LUZ, A. B.; CASTILHOS, Z. C. **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p. 380, 2010.

FREITAS, E. V. de S., NASCIMENTO, C. W. A., SILVA, A. J., DUDA, G. P. Indução da fitoextração de chumbo por ácido cítrico em solo contaminado por baterias automotivas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p.467–473, 2009.

FOULKES, M., MILLWARD, G., HENDERSON, S., BLAKE, W. Bioaccessibility of U, Th and Pb in solid wastes and soils from an abandoned uranium mine. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 173, p. 85–96, 2017.

GARCÍA-LORENZO, M. L., MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, M. J., PÉREZ-SIRVENT, C. Application of a plant bioassay for the evaluation of ecotoxicological risks of heavy metals in sediments affected by mining activities. **Journal of Soils and Sediments**, v.14, p.1753–1765, 2014.

- GARCIA, C.; HERNANDEZ, T. & COSTA, F. The influence of composting and maturation processes on the heavy-metal extractability from some organic wastes. **Biological Wastes**, v. 31, p. 291–301, 1990.
- GOOVAERTS, P. Geostatistical tools for characterizing the spatial variability of microbiological and physico-chemical soil properties. **Biology and Fertility of Soils**, v. 27, p. 315–334, 1998.
- HINOJOSA, M.B., CARREIR, J.A., GARCIA-RUIZ, R., DICK, R.P. Soil moisture pre-treatment effects on enzyme activities as indicators of heavy metal contaminated and reclaimed soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 36, p. 1559–1568, 2004.
- HOSSNER, L.R., LOEPPERT, R.H., NEWTON, R.J., SZANISZLO. Literature Review: Phytoaccumulation of chromium, uranium, and plutonium in plant systems. **Amarillo National Resource Centre for Plutonium**, Springfield, p. 51, 1998.
- HUANG, S.S., LIAO, Q.L., HUA, M., WU, X.M., BI, K.S., YAN, C.Y., CHEN, B., ZHANG, X.Y. Survey of heavy metal pollution and assessment of agricultural soil in Yangzhong district, Jiangsu Province, China, **Chemosphere**, v. 67, p. 2148–2155, 2007.
- HUANG, H., ZHANG, S., WU, N., LUO, L. e CHRISTIE, P. Influence of *Glomus etunicatum*/*Zea mays* mycorrhiza on atrazine degradation, soil phosphatase and dehydrogenase activities, and soil microbial community structure. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 41, p. 726–734, 2009.
- INB - **Indústrias Nucleares do Brasil**. 2010. Disponível em: <http://www.inb.gov.br/inb/WebForms/default.aspx>. Acesso em 10/01/2015.
- INB - **Indústrias Nucleares do Brasil**. 2011. Disponível em: [http://www.inb.gov.br/inb/WebForms/interna.aspx?secao\\_id=48](http://www.inb.gov.br/inb/WebForms/interna.aspx?secao_id=48). Acesso em 12/01/2015.
- IVANOVICH, M., HARMON, R.S. **Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems**. (2nd ed.) Clarendon Press, Oxford, 1992.
- JANDOVA, J., DVORAK, P., FORMANEK, J., VU, H.N. Recovery of rubidium and potassium alums from lithium-bearing minerals. **Hydrometallurgy**, v. 119, 73–76, 2012.
- JARUP, L., AKËSSON, A. Current status of cadmium as an environmental health problem. **Toxicol. Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 238, p. 201–208, 2009.
- JEAN, L.; BORDAS, F.; GAUTIER-MOUSSARD, C.; VERNAY, P.; HITMI, A. & BOLLINGER, J.C. Effect of citric acid and EDTA on chromium and nickel uptake and translocation by *Datura innoxia*. **Environmental Pollution**, v. 20, p. 1–9, 2007.
- JORGE, R. A. B.; ABREU, C. A.; ANDRADE, C. A.; CAMARGO, O. A. Torta de filtro e da turfa na mitigação de solo contaminado com resíduo de sucata rico em boro. **Bragantia**, v. 1, p. 1–5, 2010.

- JÚNIOR, J. T. G. e SOUZA, M. J. N. Caracterização ambiental de Santa Quitéria, Ceará: A nova cidade uranífera do Brasil. **Revista Geonorte**, Edição Especial, v.2, p. 1368–1377, 2012.
- KRATZ, S., SCHICK, J., SCHNUG, E. Trace elements in rock phosphates and P containing mineral and organo-mineral fertilizers sold in Germany. **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 1013–1019, 2016.
- KRISHNAMURTI, G.S.R. e NAIDU, R. Solid-solution equilibria of cadmium in soils. **Geoderma**, v. 113, p. 17–30, 2003.
- LANGMUIR, D. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 42, p. 547–69, 1978.
- LEE, C.S., LI, X., SHI, W., CHEUNG, S.C., THORNTON, I. Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: a study based on GIS and multivariate statistics. **Science of the Total Environment**, v. 356, p. 45–61, 2006.
- LIMA, V. F., MERÇON, F. Metais Pesados no Ensino de Química. **Química Nova**, v. 33, p. 199-205, 2011.
- LITTLE, M. G. E LEE, C. T. A. Sequential extraction of labile elements and chemical characterization of a basaltic soil from Mt. Meru, Tanzania. **Journal of African Earth Sciences**, v. 57, p. 444–454, 2010.
- LIU, W. X., LI, X.D., SHEN, Z.G., WANG, D.C., WAI, O.W.H., LI, Y.S. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary. **Environmental Pollution**, v. 121, p. 377–388, 2003.
- LIU, R. MEN, C., LIU, Y., YU, W., XU, F., SHEN, Z. Spatial distribution and pollution evaluation of heavy metals in Yangtze estuary sediment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 110, p. 564–571, 2016.
- LOTTERING, M.J., LORENZEN, L., PHALA, N.S., SMIT, J.T., SCHALKWYK, G.A.C., 2008. Mineralogy and uranium leaching response of low-grade South African ores. **Minerals Engineering**, v. 21, p. 16–22, 2008.
- LU, A., WANG, J., QIN, X., WANG, K., HAN, P., ZHANG, S. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the 4 agricultural soils in Shunyi, Beijing, China. **Science of the Total Environment**, v. 425, p. 66–74, 2012.
- LUNG, W. S., LIGHT, R.N. Modelling copper removal in wetland systems. **Ecological Modelling**, v. 93, p. 89-100, 1996.
- MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados – mitos, mistificação e fatos**. Piracicaba: Produquímica, p.153, 1994.

MANDAL, B.K., SUZUKI, K.T. Arsenic round the world: a review. **Talanta**, v. 58, p. 201-235, 2002.

MAR, S.S., OKAZAKI, M. Investigation of Cd contents in several phosphate rocks used for the production of fertilizer. **Microchemical Journal**, v. 104, p. 17–21, 2012.

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

MARTÍNEZ-MURILLO, J.F., HUESO-GONZÁLEZ P., RUIZ-SINOGA, J.D. Topsoil moisture mapping using geostatistical techniques under diferente Mediterranean climatic conditions. **Science of the Total Environment**, v. 595, p. 400–412, 2017.

MEHMOOD, T., M. CHAUDHRY, M. TUFAIL, N. Irfan Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan. **Microchemical Journal**, v. 91, p. 94–99, 2009.

MELO, E.E.C., NASCIMENTO, C.W. A., SANTOS, A.C.Q. Solubilidade, fracionamento e fitoextração de metais pesados após aplicação de agentes quelantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 1051–1060, 2006.

MENDONÇA, J. C. G. S. BRAGA, A. P. G. CAMPOS, M. **Considerações sobre a mineralização fósforo-uranífera da jazida de Itataia – CE**. XXXI Congresso de Geologia –Balneário de Camboriú, SC. Anais. v. 4. p. 2472, 1980.

MEERS, S. VAN SLYCKEN, K. ADRIAENSEN, A. RUTTENS, J. VANGRONVELD, G. DU LAING, N. WITTERS, T. THEWYS, F.M.G. The use of bio-energy crops (*Zea mays*) for phytoattenuation of heavy metals on moderately contaminated soils: a field experiment. **Chemosphere**, v. 78, p. 35–41, 2010.

MME - Ministério de Minas e Energia. **Secretaria de geologia, mineração e transformação mineral-SGM**, 2009. Disponível em: [http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P29\\_RT53\\_Perfil\\_do\\_Fosfato.pdf/48caf3fe-b399-4032-9337-d63ce39b218d](http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P29_RT53_Perfil_do_Fosfato.pdf/48caf3fe-b399-4032-9337-d63ce39b218d). Acesso em: 11/03/2015.

NASS, D. P. O Conceito de Poluição. **Revista Eletrônica de Ciências**. n. 13, 2002. Disponível em: <[http://www.cdcc.usp.br/ciencia/artigos/art\\_13/poluicao.html](http://www.cdcc.usp.br/ciencia/artigos/art_13/poluicao.html)>. Acesso em 04 de setembro de 2017.

NAVARRO, M.C., PÉREZ-SIRVENT, C., MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, M.J., VIDAL, J., TOVAR, P.J., BECH, J. Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: a case study in a semi-arid zone. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 96, p. 183–193, 2008.

OLIVEIRA, S. M. F. **Estudo do comportamento mecânico de misturas de fosfogesso e cal para utilização na construção rodoviária**. 2005. 210 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

PASCHOA, A. S.; GODOY, J. M. The areas of high natural radioactivity and tenorm wastes. **Int. Congress Series**, n. 1225, p. 3-8, 2002.

PEREIRA, B. F. F.; ABREU, C. A.; ROMEIRO, S.; PAZ-GONZÁLEZ, A. Pb phytoextraction by maize in a Pb treated Oxisol. **Scientia Agricola**, v. 64, p. 52–60, 2007.

PRESTON, W., NASCIMENTO, C. W. A., BIONDI, C. M., JUNIOR, V. S. DE S., SILVA, W. R., FERREIRA, H. A. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.38, p. 1028-1037, 2014.

(RIMA) - **Relatório de Impacto Ambiental**. Projeto Santa Quitéria - Santa QUITÉRIA, CE. 2014. Disponível em:  
<http://www.consorciosantaquiteria.com.br/arquivos/RIMA.pdf>. Acesso em 10/03/2015.

RIBEIRO, V. A. L., AFONSO, J. C., WILDHAGEN, G. R. da S., CUNHA, J. W. S. D. Extração líquido-líquido de urânio (VI) do colofanito de Itataia (Santa Quitéria, Ceará) por extratores orgânicos em presença de ácido fosfórico. **Química Nova**, v. 31, p. 2159–2164, 2008.

ROMEIRO, S.; LAGÔA, A. M. M. A.; FURLANI, P. R.; ABREU, C. A.; ABREU, M. F. Lead uptake and tolerance of *Ricinus communis* L. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v.18, p. 1–5, 2006.

ROSSI, S. C. **Fisiologia de leguminosas com potencial fitoextrator para o metal pesado cádmio**. 2007. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) - Instituto agrônômico, Campinas, SP.

ROUT, S., KUMAR, A., RAVI, P.M., TRIPATHI, R.M. Understanding the solid phase chemical fractionation of uranium in soil and effect of ageing. **Journal of Hazardous Materials**, v. 317, p.457–465, 2016.

SARWAR, N. IMRAN, M., SHAHEEN, M. R. ISHAQUE, W., KAMRAN, M. A., MATLOOB, A., REHIM, A., HUSSAIN, S. Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives. **Chemosphere**, v. 171, p. 710–721, 2017.

SCHIMMACK, W., GERSTMANN, U., SCHULTZ, W., GEIPEL, G. Long-term corrosion and leaching of depleted uranium (DU) in soil. **Radiation and Environmental Biophysics**, v. 46, p. 221–227, 2007.

SCHNUG, E., LOTTERMOSER, B.G. Fertilizer-derived uranium and its threat to human health. **Environmental Science e Technology**, v. 47, p. 2433–2434, 2013.

SHEORAN, A.S., SHEORAN, V. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: a critical review. **Minerals Engineering**, v. 19, p. 105–116, 2006.

SILVA, J. R. de A. **Caracterização hidrogeológica da jazida de Itataia-CE**. XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2004.

SILVA, F. B. V. do, NASCIMENTO, C. W. A. do, ARAÚJO, P. R. M., dA SILVA, L. H. V., dA SILVA, R. F. Assessing heavy metal sources in sugarcane Brazilian soils: an approach using multivariate analysis. **Environ Monit Assess**, v. 188, p. 457, 2016.

SIPOS, P., NEMETH, T., MAY, Z., SZALAI, Z. Accumulation of trace elements in Fe-rich nodules in a neutral-slightly alkaline floodplain soil. **Carpathian Journal of Earth And Environmental Sciences**, v. 6, p. 13–22, 2011.

SMEDLEY, P.L., SMITH, B., ABESSER, C., LAPWORTH, D. **Uranium occurrence and behaviour in British groundwater**. British Geological Survey Commissioned Report, CR/06/050N. 2006.

TEIXEIRA, W., FAIRCHILD, T. R., TOLEDO, M., CRISTINA, M., TAIOLI, F. **Decifrando a Terra** – 2ª edição. Companhia Editora Nacional. São Paulo. 2009.

THOMAS, P.J., CARPENTER, D., BOUTIN, C., ALLISON, J.E. Rare earth elements (REEs): effects on germination and growth of selected crop and native plant species. **Chemosphere**, v. 96, p. 57–66, 2014.

VOLESKY, B.; Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 203–216, 2001.

ZEITOUNI, C. F.; BERTON, R. S.; ABREU, C. A fitoextração de cádmio e zinco de um latossolo vermelho-amarelo contaminado com metais pesados. **Bragantia**, v. 66, p. 649–657, 2007.

ZHANG, C., SELINUS, O. Statistics and GIS in environmental geochemistry some problems and solutions. **Geochemical Exploration**, v. 64, p. 339–354, 1998.

ZHUANG, P., LI, Z. A., ZOU, B., XIA H. P., WANG, G. Heavy metal contamination In soil and soybean near the Dabaoshan Mine, South China. **Pedosphere**, v. 23, p. 298–304, 2013.

ZURERA, G.; ESTRADA, B.; RINCON, F.; POZO, R. Lead and cadmium contamination levels in ediblevegetables. **Pollution Environmental Contamination Toxicology**, v. 38, p. 805–812, 1987.

### 3 AVALIAÇÃO DE FONTES DE METAIS PESADOS EM SOLOS POR MEIO DE TÉCNICAS MULTIVARIADAS E GEOESTATÍSTICAS

#### RESUMO

A caracterização do teor e das fontes de metais pesados nos solos é imprescindível para monitoramento da contaminação e a avaliação dos riscos potenciais dos metais sobre o ecossistema. Objetivou-se avaliar os teores e origens de metais pesados e elementos químicos, em solos pertencentes à jazida de Itataia-CE, por meio da aplicação de um método integrado de técnicas de análises multivariadas e geoestatísticas. Para tanto, foram coletadas 50 amostras simples deformadas de solo na camada 0-20 cm a fim de determinar os teores dos metais pesados e demais elementos (U, Fe, Al, Mn, Ti, Zn, Cu, Ni, Mo, Co, Cr, Cd, Pb, Hg, As, Se, V, B e Zr), seguindo o método USEPA (3050b) para a extração e determinados por ICP. Teores de Pb, Se, Ni, Cr, As e Mo que se aproximam ou ultrapassam o valor de prevenção do CONAMA para solos foram 59,29, 36,47, 76,04, 59,25, 41,38 e 60 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, e 992 mg kg<sup>-1</sup> de U que é cerca de 500 vezes maior que os teores médios reportados para solos brasileiros. A análise de agrupamento permitiu a identificação de três grupos geoquímicos sob diferentes níveis de contaminação do solo. O componente principal um foi associado à origem litológica e compreendeu Fe, Ti, Cu, Co, Cd, B e Al. Os teores de Zr, Pb, Mn e U relacionaram-se fortemente com o P e no componente principal dois podem estar relacionados a fontes antropogênicas. Não obstante, teores de Se, Cr e Ni no componente principal três; As, V e Zn no componente principal quatro indicaram uma origem mista, natural e antropogênica, indicando diferentes fontes de contaminação química. Metais como Hg e Mo não se relacionaram com outros metais pesados, encontrando-se independentes na área. Com o uso da análise geoestatística foi possível elaborar os mapas de distribuições espaciais que ratificou o aporte e as origens dos metais pesados. A análise multivariada e geoestatística foram capazes de fornecer informações preliminares referentes aos teores e dinâmica de elementos na área.

**Palavras-chave:** Qualidade do Solo. Mineração. Dinâmica de metais pesados. Urânio. Contaminação.

## ASSESSING HEAVY METAL SOURCES IN SOILS BY THE USE OF MULTIVARIATE AND GEOSTATISTICAL TECHNIQUES

### ABSTRACT

The characterization of the contents and sources of heavy metals in soils is essential for monitoring the contamination and to assess the potential risks of metals in the environment. The objective of this study was to evaluate the contents and origins of heavy metals and chemical elements in soils belonging to the Itataia-CE deposit by using an integrated method of multivariate and geostatistical analysis techniques. 50 disturbed simple soil samples were collected in the 0-20 cm layer to determine the contents of heavy metals and other elements (U, Fe, Al, Mn, Ti, Zn, Cu, Ni, Mo, Co, Cr, Cd, Pb, Hg, As, Se, V, B and Zr), following the USEPA method (3050b) and determined by ICP. The contents of Pb, Se, Ni, Cr, As and Mo that approach or exceed the CONAMA prevention value for soils were 59.29, 36.47, 76.04, 59.25, 41.38 and 60 mg kg<sup>-1</sup>, respectively, and 992 mg kg<sup>-1</sup> of U which is about 500 times higher than the average levels reported for Brazilian soils. The cluster analysis allowed the identification of three geochemical groups under different levels of soil contamination. The principal component one was associated to the lithological origin and included Fe, Ti, Cu, Co, Cd, B and Al. The contents of Zr, Pb, Mn and U were strongly related to P and in the principal component two can be related to anthropogenic sources. Nonetheless, Se, Cr and Ni contents in the principal component three; As, V and Zn in the principal component four indicated a mixed, natural and anthropogenic origin, indicating different sources of chemical contamination. Metals as Hg and Mo were not related to other heavy metals, being found independent in the area. With the use of the geostatistical analysis was possible to create the maps of spatial distributions that confirmed the contribution and origins of the heavy metals in this mining area. The multivariate and geostatistical analysis were able to provide preliminary data regarding the contents of elements and their dynamics in the area.

**Keywords:** Soil Quality. Mining. Dynamics of heavy metals. Uranium. Contamination.

## INTRODUÇÃO

A jazida de urânio (U) e fosfato ( $\text{PO}_4$ ) em Itataia-CE, é considerada de grande potencialidade mineral, sendo de suma importância para Brasil. As imensas e diversificadas jazidas de natureza fósforo-uranífera, ricas em carbonato de cálcio (calcários), são fontes de matéria prima para produção de fertilizantes para a agricultura e insumos para geração de energia nuclear (RIMA, 2014).

A exploração da mineração de rocha fosfática pode promover a solubilidade e biodisponibilidade de teores naturais de metais pesados e elementos químicos no ambiente e causar contaminação, que com o passar do tempo pode gerar poluição (ANTUNES et al., 2011; OBIORA et al., 2016). A contaminação por metais pesados tem chamado atenção dos pesquisadores nos últimos anos devido a toxicidade, bioacumulação, persistência no solo (YU et al., 2008) e efeitos desses elementos sobre os seres humanos e o meio ambiente (KELEPERTZIS, 2014).

A dinâmica dos metais pesados e de alguns elementos químicos associados aos minérios é de particular interesse, uma vez que sua disponibilidade é governada por fatores ambientais ligados ao intemperismo da rocha, que controlam a atividade dos microrganismos e às propriedades físicas, químicas e mineralógicas do solo (SCHALLER et al., 2011). Por outro lado, há uma preocupação com a interferência antropogênica, que tem o potencial de intensificar e causar contaminação dos solos em depósitos localizados na jazida e em áreas circunvizinhas pela adição de metais pesados (KIPP et al., 2009; HARIBALA et al., 2016).

Alguns estudos associados à jazida de Itataia foram realizados abordando a problemática ambiental (JUNIOR e SOUSA, 2012), caracterização hidrogeológica (SILVA, 2004), riscos que a exploração de U pode vir a trazer à saúde da população (CDS, 2013), metodologias de extração de U (RIBEIRO et al., 2008) e petrografia, geoquímica e isótopos (VERÍSSIMO et al., 2016). Contudo, não há estudos sobre a química dos solos na área, especialmente sobre a dinâmica de metais pesados.

Tendo em vista o alto tempo de residência dos metais pesados nos solos é fundamental que a avaliação dos seus níveis de contaminação possa vir a ser uma ferramenta para diagnoses baseadas na comparação com índices legais (CONAMA, 2009), a partir do monitoramento de seus teores, de modo a entender o comportamento e as relações que ocorrem com os metais e, com isso, forneçam bases mais sólidas para a avaliação dos problemas ambientais a eles associados.

Dentre os métodos que podem ser utilizados, o uso de análises estatísticas multivariadas simultaneamente com análises geoestatísticas vem sendo bastante explorados em ciência do solo (FRANCO-URIA et al., 2009; QU et al., 2013; NICKEL et al., 2014). As técnicas de análise multivariada são úteis para identificação de fontes de contaminantes (SILVA et al., 2016) e para verificação das relações entre metais pesados e elementos químicos com atributos físicos e químicos do solo (LI, et al., 2009; PRESTON et al., 2014; CHAI et al., 2015). A análise geoestatística, por sua vez, é utilizada para o mapeamento espacial baseado em sistema de informações geográficas (SIG), que podem ser usadas para avaliar a distribuição espacial de elementos químicos ou metais pesados (ACOSTA et al., 2011; LIU et al., 2016).

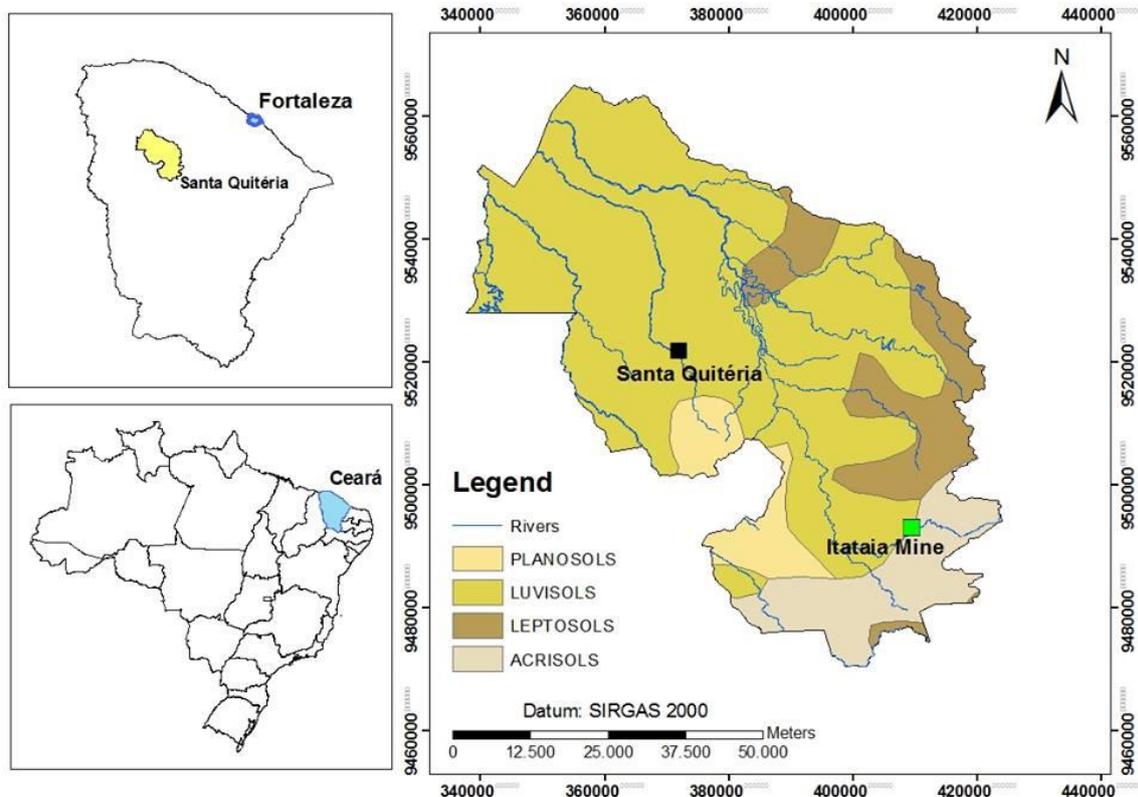
Este estudo investigou sobre as origens de metais pesados e elementos químicos, em solos ligados direta e indiretamente à jazida de Itataia-CE, por meio de técnicas de análises multivariadas e métodos geoestatísticos. Nesse contexto, o estudo teve como objetivos a) avaliar os teores e a dinâmica dos metais pesados e elementos químicos, bem como suas relações com os atributos físicos e químicos do solo e b) analisar as origens e distribuição espacial de metais pesados e elementos químicos, assim como verificar a contribuição no aporte destas variáveis no solo, com base nos mapas gerados usando krigagem ordinária como interpolador. Os resultados permitirão uma melhor compreensão das correlações e distribuições dos metais pesados e elementos químicos na área.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

### **Caracterização da área de estudo**

A área da jazida de Itataia-CE ocupa aproximadamente 1,54 km<sup>2</sup> e situa-se entre os municípios de Santa Quitéria e Itatira, a 176 km de Fortaleza, entre os paralelos 4° 31' 44'' de latitude Sul e meridianos 39° 37' 19'', com altitude média de 350 a 580m (Figura 2). O clima da região é semiárido com temperatura média anual de 27°C e precipitação média anual de 1.350 a 1.450 mm (LOPES FILHO, 1977).

Figura 2 - Mapa da mina de Itataia-CE com sua localização, respectivas classes de solos e rios que passam pela área



Fonte: O autor.

A rocha fosfática, denominada de colofanito, por conter cerca de 80% de colofana, variedade criptocristalina da apatita, na sua constituição mineralógica, apresenta teores superiores a 122.500 t  $U_3O_8$  e 13 milhões de toneladas  $P_2O_5$  (ANGEIRAS, 1988), sendo considerado o principal minério da jazida (Figura 3). Os serviços de administração, manutenção, operação e extração do minério da jazida são de responsabilidade da Indústria Nuclear Brasileira (INB).

Figura 3 - Rocha de natureza fósforo-uranífera (Colofanito)



Fonte: O autor.

A área também é composta por gnaisses da Formação Barrigas e calcários cristalinos (mármore) da Formação Alcantil, pertencentes ao Grupo Itataia (Figura 4).

Figura 4 – Rochas calcárias encontradas na área do estudo



Fonte: O autor.

As classes de solos encontradas na área são: PLANOSSOLOS, LUVISSOLOS, ARGISSOLOS e NEOSSOLOS (EMBRAPA, 2013), correspondendo na classificação americana aos PLANOSOLS, LUVISOLS, ALFISOLS e ENTISOLS, respectivamente (USDA, 2010).

Os PLANOSSOLOS são solos minerais imperfeitamente ou mal drenados, com horizonte superficial ou subsuperficial eluvial, geralmente, pouco profundos, com horizonte superficial de cores claras e textura arenosa ou média (leve), seguido de um horizonte B plânico, com transição abrupta conjugada com acentuada diferença de textura do A para o horizonte B, imediatamente subjacente, de textura média, argilosa ou muito argilosa, pouco permeável, com cores de redução, decorrente de drenagem imperfeita, e responsável pela formação de lençol suspenso temporário. Comumente, apresentam alta CTC, elevada saturação por bases e sorção de Na (EMBRAPA, 2013).

Os LUVISSOLOS incluem solos minerais, não hidromórficos, com horizonte B textural com argila de atividade alta e saturação de bases elevada, imediatamente abaixo do horizonte A ou horizonte E. A argila lhe confere aparência fendilhada nas épocas secas (EMBRAPA, 2013). Está compreendido em uma grande área no município de Santa Quitéria preponderantemente nos setores plano, suave ondulado e ondulado possibilitando o cultivo de espécies de ciclo curto. Tem como as principais limitações a pouca profundidade, a susceptibilidade a erosão, a baixa umidade e presença de materiais de textura grosseira.

Os solos da classe dos ARGISSOLOS são constituídos por material mineral que têm como características diferenciais a presença de horizonte B textural, imediatamente abaixo de horizonte A ou E, de argila de atividade baixa, ou alta conjugada com saturação por bases baixa ou caráter alítico. São de profundidade e textura variável, encontrados desde forte a imperfeitamente drenados. São ácidos a moderadamente ácidos com fertilidade natural média a alta (EMBRAPA, 2013). De acordo com o mapa pedológico do Ceará, na área da jazida são encontrados as seguintes combinações dominantes PVAe1, PVAe2, PVAe3 com relevos forte ondulado e montanhoso, suave ondulado e ondulado, ondulado e forte ondulado e forte ondulado e montanhoso, respectivamente, todos eutróficos, com elevada fertilidade. As restrições de uso se dão nas áreas com topografia mais andulada que favoça a erosão e impede o trabalho de mecanização.

Os NEOSSOLOS são, geralmente, pouco evoluídos compostos por material mineral ou orgânico, que não apresentam alterações expressivas em relação ao material originário devido à baixa intensidade de atuação dos processos pedogenéticos. Sua variabilidade na área expressa à necessidade de análise das classes do 2º nível categórico, sendo encontrados, portanto, os NEOSSOLOS LITÓLICO, NEOSSOLOS FLÚVICO e NEOSSOLOS REGOLÍTICO.

Os NEOSSOLOS LITÓLICOS são solos minerais, com espessuras inferiores a 50cm, de textura arenosa ou média geralmente cascalhenta, com drenagem de moderada à acentuada. O horizonte A encontra-se em contato lítico ou sobre o horizonte C.

Os NEOSSOLOS FLÚVICOS são solos derivados de sedimentos aluviais e que apresentam caráter flúvico, com horizonte A sobre horizonte C, apresentando-se pouco evoluídos, profundo a muito profundos às vezes com sobreposição de camadas de sedimentos aluviais recentes sem relações pedogenéticas entre elas, preservando alta umidade devido à presença do lençol freático, estando sujeitos a inundações nos anos de forte escoamento. Em função da heterogeneidade das propriedades físicas e químicas, como drenagem imperfeita, elevados índices de  $\text{Na}^+$  e susceptibilidade a erosão, estes solos podem ser de alto, médio, e até mesmo de baixo potencial agrícola (EMBRAPA, 2013).

Os NEOSSOLOS REGOLÍTICOS apresentam contato lítico a uma profundidade maior que 50cm e horizonte A sobrejacente a horizonte C ou Cr, admitindo horizonte Bi com menos de 10cm de espessura. Normalmente são arenosos e

bem drenados com alto teor de minerais primários intemperizáveis encontrando-se com alta ou baixa fertilidade (EMBRAPA, 2013). Na jazida são encontrados tanto Neossolos Regolíticos eutróficos, quanto distróficos, sempre em regiões planas e suaves onduladas, suas limitações se dão devido à baixa retenção de água, porém podem ser utilizados para agricultura se bem manejados.

A Depressão Sertaneja e os Planaltos Residuais são duas grandes unidades morfológicas que caracterizam o relevo da região (Figura 5). A jazida de Itataia constitui-se num compartimento rebaixado e embutido entre os níveis elevados dos planaltos, com altitude média de 350 a 580 m. Os planaltos residuais representam compartimentos de níveis mais elevados da área, com altitudes de 650 a 1.000 metros, correspondendo aos maciços montanhosos das serras do Céu, das Cacimbas, da Mata Fome e das Laranjeiras (SILVA, 2004).

Figura 5 - Unidades geomorfológicas que caracterizam a área



Fonte: O autor.

A vegetação demonstra as variações dos níveis topográficos, verificando nas áreas mais elevadas remanescente de mata seca e nas mais rebaixadas a caatinga tende a predominar (Figura 6). Essa vegetação é formada, basicamente, por plantas xerófilas, que apresentam como característica principal a adaptabilidade às condições de aridez.

Figura 6 - Vegetação presente na área

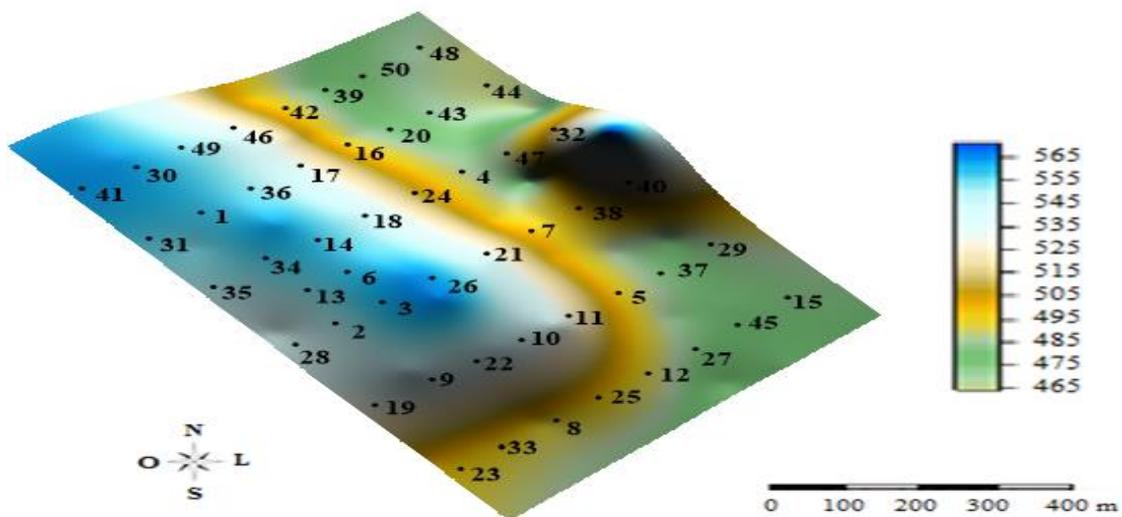


Fonte: O autor.

### Coleta e amostragem do solo

De acordo com a topografia da área e influência da jazida foi estabelecida à malha para amostragem dos solos (Figura 7). Em maio e julho de 2015 foram feitas visitas à área para o reconhecimento e posterior georreferenciamento dos pontos de coleta. Para as coletas de amostras de solo, os pontos foram localizados por GPS, facilitando o processo de prospecção, pois forneceu a coordenada de todos os pontos a serem visitados, diminuindo a possibilidade de erros.

Figura 7 - Mapa de superfície topográfica em formato 3D, representando os compartimentos geomorfológicos, as altitudes do relevo e pontos de coleta dentro da área selecionada para o estudo (pontos pretos). Cores: mais azuis – cotas mais altas; mais amarelas e mais verdes – cotas mais baixas



Fonte: O autor.

Foram coletadas 50 amostras simples de 4kg, na profundidade de 0–20 cm, distanciadas de 100 m, seguindo os traçados da área, formado por depressões sertanejas e planaltos residuais bastante desuniformes, com diferenças de altitudes significativas entre os pontos. Igualmente, foram coletadas 3 amostras de referência sob mata nativa, em solos próximos, onde não se verificou influência da jazida, com teores de metais pesados supostamente naturais.

### **Análises de metais pesados**

As amostras foram secas ao ar e posteriormente passadas em peneiras de nylon com abertura de 2 mm. Foi macerado 5 g deste material em almofariz de ágata e passado em peneiras de 0,3 mm de abertura (ABNT n° 50), com malha de aço inoxidável, visando evitar contaminações.

A digestão das amostras do estudo e da amostra certificada (NIST SRM 2709 San Joaquin soil), em triplicata, foi feita de acordo com o método 3050 B (USEPA, 1998), utilizando 0,5 g da amostra de solo e 5 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado em tubos de digestão em bloco digestor aberto por 10 minutos a 95 ± 5°C. Posteriormente, as amostras foram resfriadas por 15 minutos e novamente foram adicionados 5 mL de HNO<sub>3</sub>, aquecidas em bloco digestor a 95 ± 5°C por mais 2 horas. Após este período as amostras foram resfriadas por 30 minutos e então adicionado 1 mL de água destilada e 1,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30%. Após cessar a efervescência, foram adicionados mais 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e levadas novamente ao bloco digestor por mais 2 horas a 95 ± 5°C. Por fim, as amostras foram resfriadas e receberam 10 ml de HCl concentrado e 20 ml de água destilada e aquecidas por mais 15 minutos a 95 ± 5°C. Os extratos foram resfriados, filtrados com papel filtro de filtração lenta (faixa azul), aferidos em balão volumétrico de 50 mL com água destilada ultrapura, e armazenada em recipientes plásticos.

As curvas de calibração para determinação dos metais pesados foram preparadas a partir de padrões 1000 mg L<sup>-1</sup> (TITRISOL®, Merck), com exceção do U que foi preparado com padrão de 10000 mg L<sup>-1</sup>. Os ácidos utilizados nas análises possuíam elevada pureza (Merck PA) e as soluções preparadas em água ultra pura (Sistema Direct-Q 3 Millipore). Foi usada uma solução de HNO<sub>3</sub> a 5% durante 24h para promover a limpeza e descontaminação das vidrarias, com posterior enxague com água destilada. A solução de trabalho multielementar foi preparada nas concentrações 1; 5 e

10 mg L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 1%, por diluição da solução estoque. Foi preparado um branco com água deionizada em HNO<sub>3</sub> 1%. Na determinação dos metais pesados e demais elementos (U, Fe, Mn, Zn, Ti, Cu, Ni, Mo, Co, Cr, Cd, Pb, Hg, As, Se, B, V e Zr) foi utilizado o espectrofotômetro de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP - ACAP 6300 DUO, Thermo Scientific), de acordo com as condições de operação do sistema apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições de operação do sistema do ICP

Gás refrigerante (Ar)	8,0 L.min <sup>-1</sup>
Gás auxiliar (Ar)	8,0 L.min <sup>-1</sup>
Pressão do nebulizador	2,4 bar
Altura de observação vertical	12 mm*
Potência do plasma	1,13 Kw
Velocidade de introdução da amostra	8,0 L.min <sup>-1</sup>

### **Análises físicas e químicas do solo**

As análises dos atributos do solo foram realizadas segundo a metodologia descrita por EMBRAPA (2011). A granulometria foi determinada pelo método da pipeta (GEE e BAUDER, 1986), com dispersão de 20 g de TFSA com hidróxido de sódio 1 mol L<sup>-1</sup>. As areias foram separadas em peneira de malha 0,053 mm de diâmetro e o silte e a argila separados por sedimentação, conforme a lei de Stoke.

A condutividade elétrica foi determinada no extrato de saturação, utilizando-se um condutivímetro com escala de leitura direta em dS m<sup>-1</sup> a 25°C. Antes de serem feitas as leituras das amostras, foi determinada a constante da célula com solução padrão.

A reação do solo (pH) foi determinada em água, utilizando uma relação solo:líquido na proporção de 1:2,5. A determinação foi realizada com potenciômetro com eletrodo combinado.

Para a extração dos cátions trocáveis divalentes (Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>) foi utilizado como extrator uma solução de KCl 1N e as determinações foram realizadas por titulometria, com solução de EDTA 0,0125N. Para a determinação do (Ca), foi extraído com a mesma solução KCl N e determinação complexiométrica (EDTA 0,0125N) em presença dos indicadores eriochrome black e murexida. A determinação do (Mg) foi realizada pela diferença entre os valores de (Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>) e Ca<sup>2+</sup>.

Os teores de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  foram extraídos do complexo de troca com uma solução extratora de Acetato de Amônio a pH 7 e as determinações foram realizadas por fotometria de chama.

A acidez potencial ( $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ ), foi extraída com solução de acetato de cálcio ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}\cdot\text{H}_2\text{O}$  0,05 M) e determinada por compleximetria com hidróxido de sódio (NaOH 0,025 M), na presença do indicador fenolftaleína 3%. A CTC foi obtida pelo somatório da soma de bases mais a acidez potencial.

Os teores de fósforo assimilável foram extraídos com solução de Mehlich-I. Igualmente, foi determinada a concentração total de P, pela solubilização do elemento pelo ataque sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1, extraindo, dessa maneira, as formas fosfatadas minerais e orgânicas. Ambos foram determinados colorimetricamente na presença de ácido ascórbico.

O teor de carbono orgânico foi determinado por oxidação da matéria orgânica do solo com dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico.

### **Análise estatística descritiva**

Os dados obtidos foram analisados segundo os procedimentos da estatística descritiva (média, mediana, valores máximos e mínimos, desvio padrão, coeficiente de variação), para cada uma das variáveis estudadas, e a distribuição de Shapiro-Wilk ( $p < 0,05$ ) foi usada para avaliar a normalidade dos dados originais. Valores superiores de  $p$  a 0,5 foram usados para denotar que o conjunto de dados apresenta uma distribuição normal.

### **Análise de correlação canônica (ACC), análise de agrupamentos (AA) e análise de componentes principais (ACP)**

Neste estudo, foi utilizada a ACC para relacionar as propriedades do solo com os teores de metais pesados e elementos, adotando-se dois grupos: grupo um (1) (P, pH, CTC, CE e argila) e grupo (2) (U, Ti, Zn, Zr, Al, B, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, As, Cr, Se e V) (DUNTEMAN, 1984). De igual modo, foi realizada a AA constituída pelos dados dos metais e elementos identificados na área, pelo método Ward Algorítmico, com a medida euclidiana para a distância entre os grupos formados. Com base nos resultados da AA foi utilizada técnicas de ACP, e interpretados de acordo às suas origens, na camada 0-20 cm, cujos valores originais foram normalizados para

média igual 0 e variância igual a 1, a fim de compor as variáveis utilizadas na ACP. Os fatores com autovalores maiores que 1,0 foram extraídos por componentes principais, e os eixos fatoriais foram rotacionados pelo método Varimax. Estabeleceu-se para este estudo o valor de 0,5 e 0,65 para cargas canônicas e fatoriais significativas, respectivamente. Para a construção do banco de dados foram utilizados os softwares Microsoft Office Access® (2007), Microsoft Office Excel® (2007) e as análises estatísticas descritivas e multivariadas no STATISTICA (v. 10).

### **Análise geoestatística**

A correlação espacial das amostras foi analisada por semivariogramas experimentais, no qual os modelos matemáticos foram ajustados, necessário para a determinação da estrutura da variação espacial das variáveis estudadas, e para obter parâmetros de entrada da interpolação. Os modelos matemáticos testados foram o exponencial, esférico, gaussiano e linear.

Como critério de seleção do modelo, utilizou-se a técnica de validação cruzada, que fornece o coeficiente de determinação do modelo de regressão ( $R^2$ ) sendo considerados com melhores ajustes os valores  $>0,6$ , como resultado das estimativas de ajuste dos dados. Os mapas foram gerados usando krigagem ordinária como interpolador utilizando o Módulo Surfer (v. 8).

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Controle das análises**

O controle de qualidade das análises foi realizado utilizando a amostra de solo com valores certificados para metais e elementos (NIST SRM 2709 San Joaquin soil). Os valores de recuperação de metais e de elementos para a solubilização pseudototal das amostras variaram de 27 a 110% (Tabela 4), os quais se encontram dentro da faixa recomendada para a maioria dos metais e elementos quando comparados com os valores recuperados e, principalmente, quando comparados aos valores lixiviados.

Tabela 4 - Recuperação média dos metais e elementos no solo certificado (NIST SRM 2709 San Joaquin soil) utilizados nas análises, valores certificados e recuperados por lixiviação

Metal / Elemento	Valor determinado	Valor Certificado (NIST)	Recuperação (determinado)	Recuperação por Lixiviado (NIST)
	.....mg kg <sup>-1</sup> .....		%	%
U	2,8	3**	94	*
Al	20235	75000 ± 600	27	35
B	37,05	*	*	*
Hg	1,01	1,40 ± 0,08	71	*
Mn	461,02	538 ± 17,00	86	87
Mo	4,7	*	*	*
Zr	5,96	*	*	*
Cr	61,98	130 ± 4	48	61
Fe	29000,12	35000 ± 1100	82	86
Ni	65,23	88 ± 5,00	75	89
Pb	9,82	19,8 ± 0,5	52	69
Ti	15200	3420 ± 240	*	*
Zn	79,94	106 ± 3,00	76	94
Cd	0,42	0,38 ± 0,1	110	*
Co	10,23	13,4 ± 0,7	77	90
Cu	26,08	34,6 ± 0,7	76	92
As	8,87	17,7 ± 0,8	51	*
Se	1,43	1,57 ± 0,08	91	*
V	57,65	112 ± 5,00	52	55

\*Valores não fornecidos pelo NIST (2003). \*\* Valor não certificado, fornecido pelo NIST (2002) apenas para informação.

### Análise estatística descritiva

Os atributos, os metais e os elementos das amostras de solo não apresentaram distribuição normal de acordo com o teste de normalidade de Shapiro-Wilk ( $p < 0,05$ ), exceto para o CO, Fe e Al (Tabela 5). Os valores de pH variaram entre 6,2-8,2, sendo que mais da metade das amostras apresentaram um pH alcalino ( $> 7,5$ ), típicos de solos derivados de rochas calcárias. A condutividade elétrica (CE) apresentou valores análogos de média e mediana ( $0,15 \text{ dS m}^{-1}$ ), sendo considerado adequado para solos em geral. O carbono orgânico do solo (MOS) mostrou-se uniforme para a maioria das amostras com valor médio de  $26,50 \text{ g kg}^{-1}$ , sendo considerado um valor elevado, com relação a outras amostras de solos da região. A maioria das amostras de solos analisada apresentou textura arenosa ou franca, com valor médio de  $100 \text{ g kg}^{-1}$  e máximo de  $284 \text{ g kg}^{-1}$  de argila. Estes dados reforçam os obtidos pela Funceme (2006), que afirma que os solos do Ceará possuem solos dominados tanto pela fração areia quanto pela fração argila, sendo a textura média predominantemente. Apesar da

textura do solo não ser argilosa, a capacidade de troca catiônica (CTC) foi considerada elevada para a maioria das amostras, certamente, pelo fato da área ser rica em carbonato de cálcio e MO, que enriquece o solo com bases trocáveis.

Tabela 5 - Dados da estatística descritiva para características Físicas e Químicas em solos da jazida de Itataia-CE

Variável	Md	Med.	CV (%)	Max	Min	Teste S-W	FV (SVP)
U (mg kg <sup>-1</sup> )	353,59	282,2	63,00	992,00	95,74	0	10,05-22,10
Mn (mg kg <sup>-1</sup> )	434,21	379,387	81,00	2500,00	56,80	0	36,47-53,89
Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	45,77	45,37	34,00	84,85	13,55	0	12,55-46,95
Al (g kg <sup>-1</sup> )	11,03	11,16	47,00	24,56	1,37	0,01	3,71-9,89
Ti (mg kg <sup>-1</sup> )	353,30	205,52	103,00	1323,19	110,00	0	126,08-600,79
Co (mg kg <sup>-1</sup> )	7,82	6,83	48,00	16,92	2,26	0	2,83-10,14
B (mg kg <sup>-1</sup> )	14,71	13,29	64,00	51,14	3,07	0	3,65-20,38
Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	9,14	7,37	79,00	27,58	0,28	0	2,40-10,85
Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	23,58	22,46	46,00	76,06	6,14	0	5,44-12,21
Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	13,53	11,88	72,00	59,294	23,247	0	1,10-2,27
Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	0,25	0,20	50,00	0,68	0,06	0	0,11-0,21
Hg (mg kg <sup>-1</sup> )	0,04	0,035	447,00	0,40	0,01	0	0,09-0,21
Zr (mg kg <sup>-1</sup> )	5,69	3,50	168,00	38,67	0,01	0	<ALD
Mo (mg kg <sup>-1</sup> )	25,44	33,90	75,00	60	1,00	0	21,31-29,04
Fe (g kg <sup>-1</sup> )	24,81	23,97	48,00	68,14	4,11	0,05	5,74-25,12
As (mg kg <sup>-1</sup> )	8,22	9,69	91,00	41,38	0,10	0	<ALD - 1,74
Cr (mg kg <sup>-1</sup> )	25,81	24,80	40,00	59,25	7,88	0	6,54-13,24
Se (mg kg <sup>-1</sup> )	11,12	10,22	51,00	36,47	3,48	0	3,25-5,48
V (mg kg <sup>-1</sup> )	37,3	34,06	51,00	94,04	10,82	0	6,65-13,66
P (g kg <sup>-1</sup> )	16,74	8,66	107,00	71,31	0,40	0	0,04-0,30
pH (1:2,5)	7,43	7,51	8,00	8,26	6,20	0	7,12-7,64
CEes (ds/m)	0,15	0,15	47,00	0,69	0,09	0	0,12-2,72
CTC (cmolcdm <sup>-3</sup> )	29,84	29,52	40,00	50,12	8,97	0	8,84-13,55
CO (g kg <sup>-1</sup> )	26,50	24,32	43,00	56,28	6,82	0,01	12,20-20,39
Areia (g kg <sup>-1</sup> )	550,44	530,96	23,70	904,34	233,29	0	273,40-904,40
Silte (g kg <sup>-1</sup> )	355,60	361,40	33,16	626,62	37,98	0	69,00-686,00
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	100,00	86,00	60,00	284,00	34,00	0	27,00-41,00

Valores de média (Md), mediana (Med), coeficiente de variação (CV), valor máximo (Max), valor mínimo (Min) e teste de normalidade das variáveis em solos da jazida; e faixa de variação das variáveis sob vegetação preservada FV (SVP). <LD: Abaixo do limite de detecção do aparelho.

Os valores de P total variaram consideravelmente 0,40 - 71,31 g kg<sup>-1</sup>, com média de 16,74 g kg<sup>-1</sup>. Verificou-se um aumento significativo nos teores de P<sub>T</sub> no solo em pontos mais elevados da jazida, onde a rocha fosfática aflorava e encontrava-se mais mineralizada. Tais resultados corroboram os reportados pela literatura (RIMA, 2014),

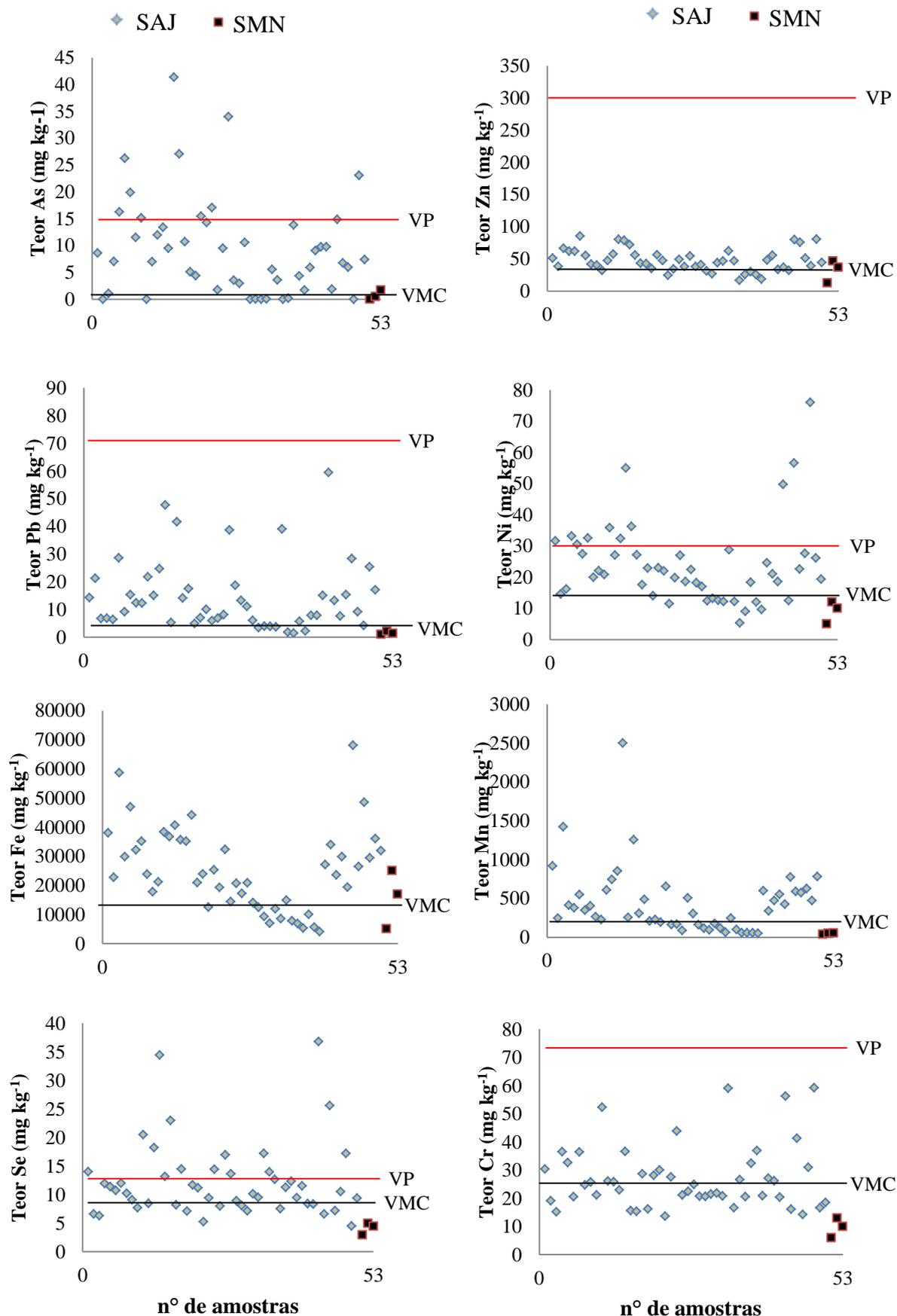
que atribuem à jazida como uma das principais fontes de matéria prima para a produção de fertilizantes fosfatados ligados ao U no Brasil.

Os teores de metais pesados e elementos químicos seguiram a seguinte ordem decrescente: Fe, Al, Mn, Ti, U, V, Zn, Ni, Pb, Cr, Mo, B, As, Se, Zr, Cu, Co, Cd e Hg. Algumas amostras de solo apresentaram teores próximos e superiores aos valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas (VRQs), superando o teor natural médio dos elementos no solo estabelecidos por órgãos ambientais, porém, ainda, em situação de não contaminação (CONAMA, 2009). Outras amostras de solos com teores máximos de Mo, Ni, As e Se  $60,00 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $76,06 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $41,38 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $36,47 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente, superaram valores de prevenção (VPs)  $30 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $30 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $15 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $530 \text{ mg kg}^{-1}$ , Mo, Ni, As e Se, respectivamente (Figura 8), demonstrando uma possível mudança negativa à qualidade dos solos, sendo requerida, neste caso, a fiscalização dos impactos resultantes.

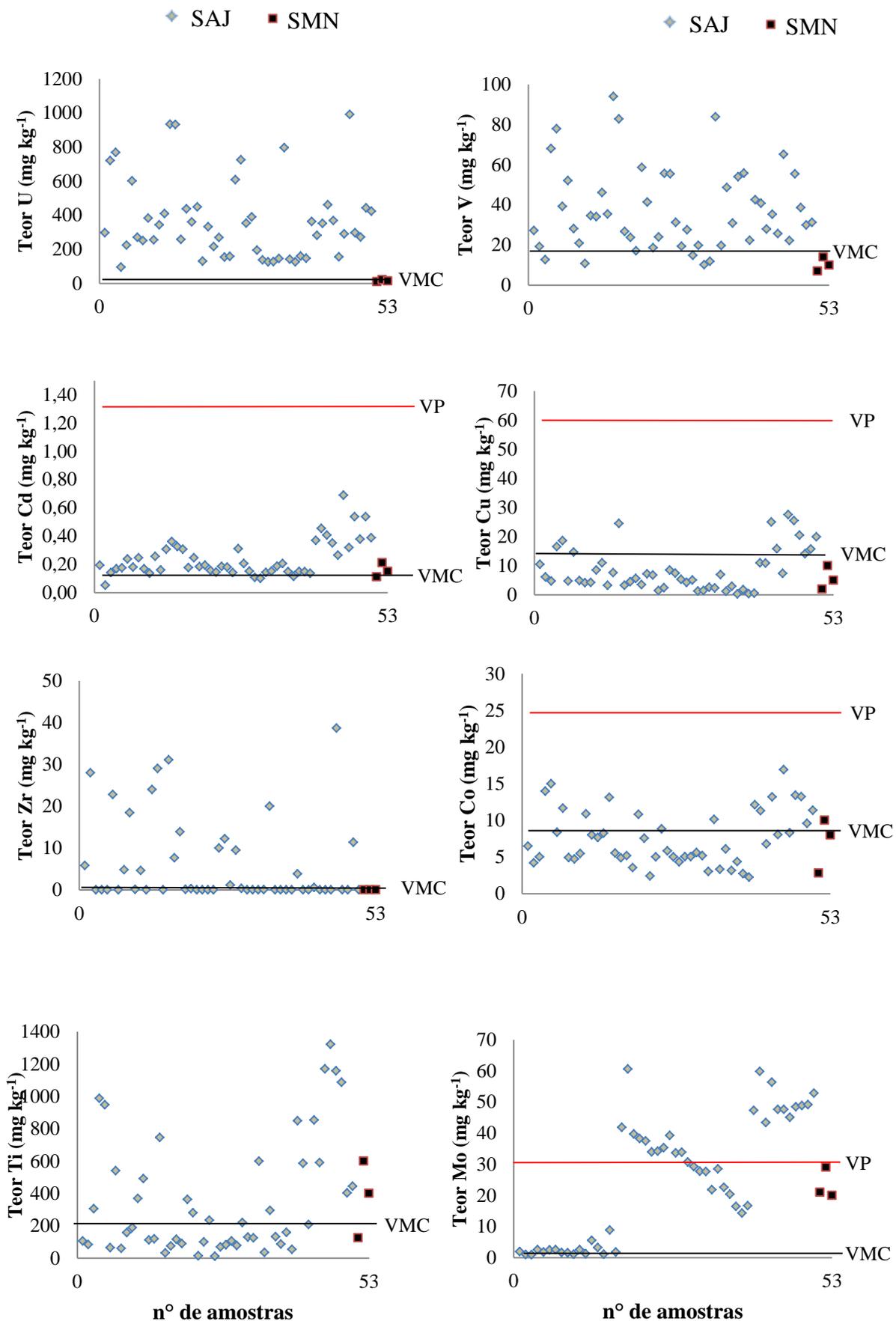
Os teores de Mo foram superiores ao VP em mais de 40% das amostras de solo, os teores de Ni e As em mais de 20% e os teores de Se em mais de 95%, sendo todos estes teores superiores aos valores encontrados em solos de mata nativa (SMN), o que enfatiza a ocorrência de interferência externa nos solos da área. No entanto, nenhuma das amostras analisadas superou o valor de intervenção em cenário industrial (VII), não representando, desta forma, riscos à segurança humana e nem necessitando de ações de intervenção em curto e médio tempo (CONAMA, 2009).

Embora as concentrações médias de Zn, Al, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Pb e Cr situarem-se na faixa dos VRQs, os seus respectivos coeficientes de variação superaram 50% para a maioria dos metais, além disso, todos os metais pesados e elementos apresentaram teores acima dos valores médios para metais e elementos reportados para solos do estado Ceará (CUNHA, 2013) para mais de 60% das amostras de solos analisadas, o que remete uma grande variabilidade dos atributos químicos relacionados com a dinâmica dos metais e elementos e que sugere a existência de interferência antrópica, por meio da intensificação dos processos naturais de intemperismo.

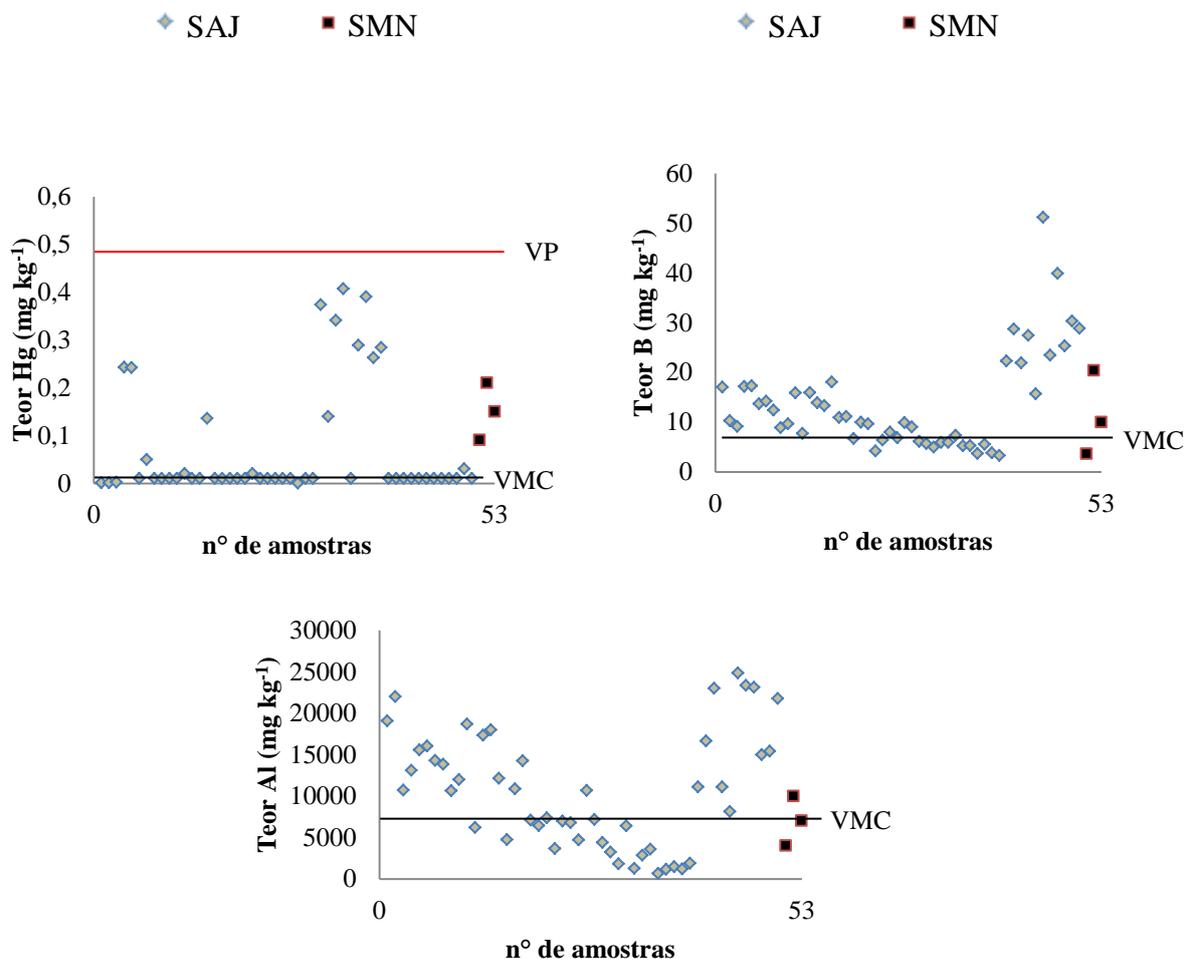
Figura 8 - Teores de metais pesados e elementos em solos da área da Jazida (SAJ) e em solos de mata nativa (SMN), cores azul e preta/vermelha, respectivamente, em comparação com os valores de prevenção (VP) estipulados pelo Conama (2009) e em comparação com valores médios de metais pesados em solos no estado do Ceará (VMC) remetidos por Cunha (2013)



Continuação...



Continuação...



Com relação ao maior teor de U 992 mg kg<sup>-1</sup>, ele é cerca de 500 vezes maior que os teores médios encontrados em solos brasileiros (PEREZ, 1998). Tais resultados já eram esperados, por se tratar de uma área anômala de U, e reforçam os dados reportados por Paschoa (2002), onde o mesmo ressalta que a Jazida de Itataia possui as maiores reservas de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> do Brasil, 1800 mg kg<sup>-1</sup>, em rochas fosfáticas. Logo, há a preocupação com sua acumulação, uma vez que U constitui um dos metais pesados mais tóxico encontrados na natureza e por ser precursor de radionuclídeos naturais, e por seus compostos serem substâncias não degradáveis, que persistirão no meio podendo causar efeitos crônicos à biota e aos seres humanos (AZEVEDO e CHASIN, 2004). Portanto, o monitoramento para os teores destes metais nestes solos será necessário com o passar do tempo e medidas deverão ser tomadas para evitar acumulação, haja vista o perigo eminente para a saúde humana causada por estes metais.

### Análise de correlação canônica (ACC), análise de agrupamentos (AA) e análise de componentes principais (ACP)

A Tabela 6 apresenta as correlações canônicas (CC) e pares canônicos (PC) entre as características físicas e químicas (P, pH, CTC, CE e argila) e teores de metais pesados e demais elementos (U, Ti, Zn, Zr, Al, B, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, As, Cr, Se e V) em solos da jazida.

Tabela 6 - Correlações canônicas e pares canônicos entre as características dos conjuntos I (atributos físicos e químicos) e conjunto II (metais pesados e elementos) referentes às amostras de solo do estudo

Conjunto	Variáveis	Pares canônicos			
		1	2	3	4
		Correlações canônicas <sup>(1)</sup>			
CI	P	-0,97	0,11	0,1	-0,11
	CO	-0,30	0,46	0,22	0,77
	pH	0,28	0,87	-0,04	-0,04
	CTC	0,21	0,93	-0,26	0,11
	CE	-0,17	0,04	-0,63	0,56
	Argila	-0,71	-0,37	0,12	0,08
CII	Pb	-0,60	0,06	-0,02	-0,12
	Ti	0,47	0,55	0,15	0,04
	Zn	-0,31	0,03	0,11	0,07
	Zr	-0,65	0,16	-0,05	-0,24
	Al	-0,22	-0,13	-0,11	0,17
	B	0,10	-0,50	-0,02	0,20
	Cd	-0,06	0,53	0,19	0,15
	Co	0,30	-0,39	0,07	-0,01
	Cu	0,12	-0,37	-0,23	-0,06
	Fe	0,05	-0,11	0,21	-0,01
	Hg	0,22	-0,07	0,04	-0,22
	Mn	-0,50	-0,25	0,32	0,05
	Mo	0,08	-0,65	-0,11	0,01
	Ni	0,01	-0,15	0,25	0,04
	U	-0,93	-0,06	-0,1	-0,12
	As	0,08	0,51	0,03	-0,52
	Cr	0,30	-0,05	0,21	0,05
Se	-0,37	-0,07	0,53	0,03	
V	0,28	-0,03	0,19	-0,50	
	R - Canônico	0,96**	0,84**	0,80**	0,60*
	Qui-quadrado	441,22	244,86	149,15	72,77
	GL	114	90	68	48
	Varição Total (%)	33	27	16	8

GL - Grau de liberdade. <sup>(1)</sup> Correlações canônicas  $\geq 0,5$  foram consideradas significantes para fins de interpretação.

Observa-se que para o primeiro, segundo e terceiro par as correlações canônicas foram altamente significativas (0,01 de probabilidade) e o quarto par significativo (0,05 de probabilidade) pelo teste de qui-quadrado (0,96), (0,84), (0,80) e (0,60), respectivamente. Neste sentido, o conjunto (I) explica o conjunto (II), nos quatro pares canônicos.

No PC1, o P e teor de argila foram as variáveis mais importantes no conjunto I que explicam os teores de metais pesados do conjunto II (U, Zr, Pb, Mn). O P ocorre na solução do solo como íon fosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) carregado negativamente em meio alcalino, interagindo facilmente com as cargas positivas dos metais pesados (ZWONITZER et al., 2003). Nesse sentido, o fosfato pode reagir com U, Pb, Zr e Mn, tanto por aumentar a adsorção, quanto por possibilitar a formação de compostos insolúveis (CRANNELL, 2000). Apesar de boa parte dos teores argila nos solos não ultrapassarem  $100 \text{ g kg}^{-1}$ , foi verificado teores acima de  $250 \text{ g kg}^{-1}$  nas amostras de solo com maiores teores de U, Zr, Pb e Mn, aliados ao pH alcalino do solo os quais estariam contribuindo com a geração de cargas negativas e, conseqüentemente, com a maior retenção de cátions metálicos (CHEN et al., 2016).

No PC2, verificou-se uma relação diretamente proporcional entre os atributos CTC e pH com Ti, As, e Cd e inversamente proporcional com Mo e B. As correlações significativas estabelecidas podem estar relacionadas com a liberação de cargas dependentes de pH, com conseqüente aumento na retenção de cátions e repulsão de ânions. O aumento do pH resulta no aumento da CTC pela desprotonação dos grupamentos ácidos da matéria orgânica e dos grupamentos  $\text{OH}^-$  das bordas dos argilominerais, o que favorece a formação de hidróxidos, carbonatos e fosfatos insolúveis com os metais pesados e na complexação mais efetiva pela matéria orgânica (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001). Fica evidente que solos com elevados valores de pH e eutróficos da área podem afetar significativamente a mobilidade do Ti, As, B, Cd e Mo, reduzindo ou aumentando sua percolação no perfil, bem como sua disponibilidade para as plantas.

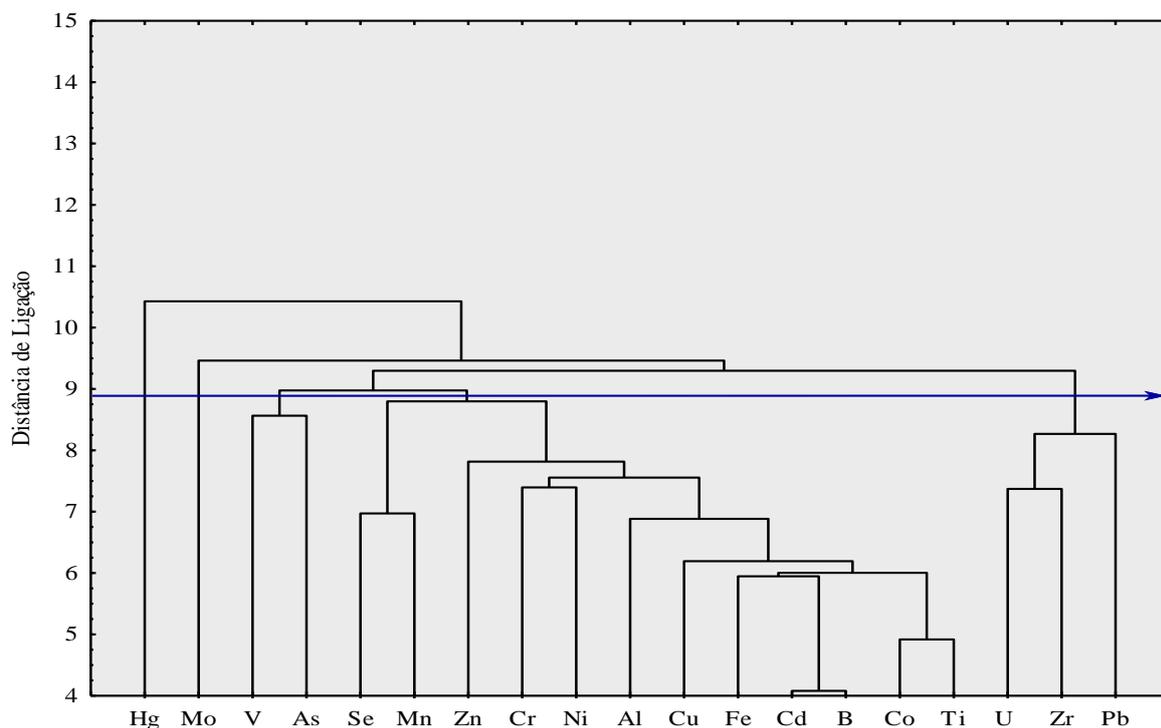
O PC3 estabeleceu uma relação contrária entre a CE com o Se. Tal fato pode partir das seguintes hipóteses: a mobilidade e biodisponibilidade de Se em solos podem ser altamente afetadas pela presença de ânions competidores que são capazes de formar sais, como  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$ ; competição do  $\text{SO}_4^{2-}$  com Se (IV) por sítios de adsorção em óxidos ou hidróxidos (GOH e LIM, 2004); e limitação na adsorção de Se

quando este se encontra em concorrência com  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{MoO}_4^{2-}$  (EICH-GREATOREX et al., 2010).

A relação inversa estabelecida entre o CO e CE com os teores de As e V no solo, conferida pelo PC4, pode ser atribuída à influência da matéria orgânica sobre a CTC e da CE sobre o pH. Uma vez que solos com altos teores de sais elevam o pH do solo e aumentam a dissociação de prótons pela MO gerando cargas negativas. Estas cargas negativas, por sua vez, podem repelir as formas aniônicas do As e podem formar ligações não específicas com alguns cátions como  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{K}^+$  que inibem o V no solo (SILVA et al., 2006).

As respostas de AA são ilustradas por meio do dendrograma (Figura 8), o que permite a identificação de três grupos principais que descrevem as interações dos metais pesados na área do estudo: grupo 1, incluindo V e As; grupo 2, Se, Mn, Zn, Cr, Ni, Al, Cu, Fe, Cd, B, Co e Ti; e grupo 3, U, Zr e Pb.

Figura 8 - Dendrograma para 19 variáveis analisadas de solos da Jazida de Itaitaia-CE



Seta em azul: usada para dividir os grupos formados.

Tendo em vista os metais pesados e elementos relacionados ao minério de natureza fósforo-uranífera, os solos da jazida receberam um incremento de algumas destas variáveis comparadas com os teores de solo sob vegetação preservada (SVP)

como apresentada na Tabela 2. A ACP foi utilizada para diferenciar entre as origens naturais e antropogênicas desses metais e elementos nos solos. As variáveis que compõem os componentes principais foram selecionadas com base na homogeneidade e heterogeneidade dos grupos identificados na AA. Neste contexto, foram descartados Hg e Mo por possuírem altas distâncias de ligação e, por isso, baixas intensidades de correlação. A partir dos resultados de ACP, quatro componentes com autovalores acima de um (1) foram extraídos e juntos explicaram cerca de 81,83% da variabilidade total dos dados (Tabela 7).

Tabela 7 - Extração dos componentes principais para os teores de metais pesados e seus respectivos autovalores, variância total e variância acumulada, em solos da Jazida de Itaitaia-CE

Variável	Componentes <sup>(1)</sup>			
	1	2	3	4
	Cargas fatoriais <sup>(2)</sup>			
Pb	0,26	0,78	-0,13	0,02
Ti	0,77	-0,46	0,24	0,02
Zn	0,40	0,41	0,31	0,47
Zr	-0,19	0,81	0,19	0,12
Al	0,80	0,39	0,09	-0,11
B	0,95	0,06	0,08	0,00
Cd	0,85	0,16	0,13	0,00
Co	0,85	-0,22	0,32	0,21
Cu	0,89	0,01	-0,08	0,16
Fe	0,79	0,17	0,35	0,31
Mn	0,32	0,65	0,50	-0,08
Ni	0,49	0,01	0,72	0,12
U	0,03	0,86	0,11	0,04
As	0,02	0,16	-0,03	0,93
Cr	0,25	-0,42	0,71	0,15
Se	0,01	0,36	0,88	0,10
V	0,26	-0,20	0,40	0,77
Autovalores	7,05	3,31	2,06	1,38
Variância total (%)	39,80	21,03	12,12	8,88
Variância acumulada (%)	39,80	60,83	72,95	81,83

<sup>(1)</sup> Eixos fatoriais rotacionados pelo método Varimax. <sup>(2)</sup> Cargas fatoriais  $\geq 0,65$  foram consideradas significantes para fins de interpretação.

A matriz dos componentes mostrou que o componente principal um (CP1) correlacionou B, Cu, Al, Co, Fe, Cd e Ti, e foi responsável por 39,80% do total da variância (Tabela 7). Presume-se que a variabilidade destes elementos nos solos está associada com uma fonte comum, sendo, a exposição natural do material de origem à

ação do intemperismo. De fato, o maior número de amostras de solos apresentou concentrações de B, Cu, Al, Co, Fe, Cd e Ti muito semelhantes aos encontrados em solos de vegetação preservada (Tabela 2). Adicionalmente, Goldschmidt (1958) ressalta que a correlação estabelecida entre os elementos metálicos está relacionada com a afinidade destes com Fe e Ti, ou, ainda, afinidades geoquímicas entre eles, levando em consideração a densidade dos elementos. Assim, Fe e Ti podem ocorrer em óxidos de Fe (SIPOS et al., 2011) e por isso estão associados, outrossim, B, Cu, Al, Co e Cd poderiam ser mobilizados durante a pedogênese e incorporados aos óxidos e hidróxidos de Fe (LITTLE e LEE, 2010). Logo, esse componente principal engloba, provavelmente, os elementos controlados pela litologia da área.

O segundo componente principal (CP2) inclui U, Zr, Pb e Mn (Tabela 7), explicando 21,03% do total da variabilidade. Como citado na tabela 2, todas as amostras coletadas apresentaram teores mais elevados de U, Zr, Pb e Mn do que o teor encontrado naturalmente no solo. Porém, os teores de Pb ficaram abaixo dos valores de prevenção (VP) atribuídos pelo CONAMA (2009) e valores de U, Zr e Mn não são citados pelo mesmo órgão ambiental.

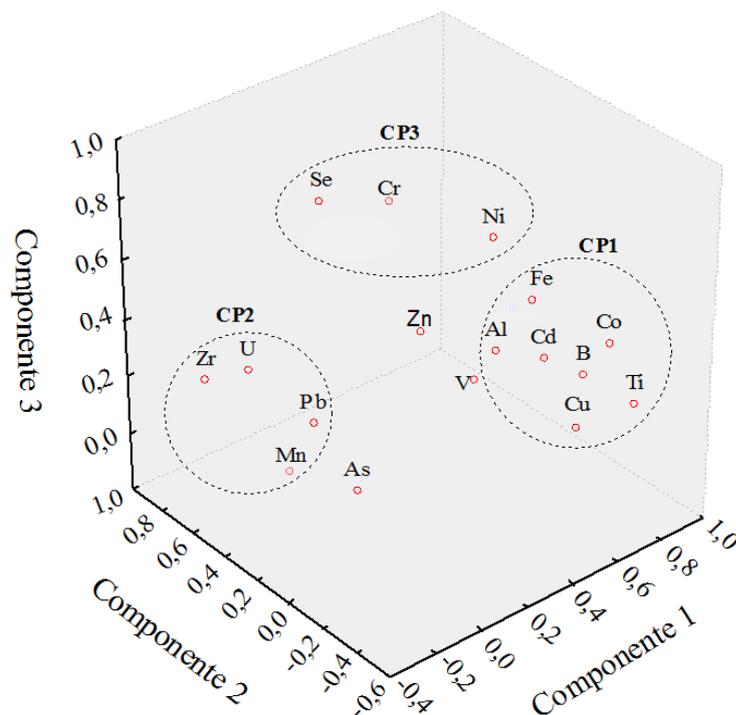
Verificaram-se teores mais elevados destes metais pesados em cotas mais altas, 520 até 569 m, onde o minério de U está presente na rocha rica em colofana e encontra-se mais mineralizada, e no local em que se verificaram escavações e implantação de galerias para extração do minério.

Nesse sentido, alguns metais pesados por apresentarem propriedades químicas semelhantes, como o raio iônico, são frequentemente encontrados nas jazidas de minério de U (THOMAS et al., 2014; HARIBALA et al., 2016), e o aumento da concentração destes metais poderá estar relacionado com a exploração efetiva do minério. Este componente poderá, futuramente, refletir a interferência antropogênica relacionada às práticas de mineração.

Os metais que mostraram alta carga no terceiro componente (CP3) foram Se, Ni e Cr (Tabela 7), com 12,12% da variância total. Os maiores teores de Se e Ni ultrapassaram os VPs, enquanto o Cr foi moderadamente enriquecido em solo superficial, no entanto, os três elementos ficaram abaixo dos valores de investigação industrial (VII) adotados para solos sob mineração (CONAMA, 2009). Estes três metais pesados são comumente encontrados nos solos em baixas concentrações, porém, em áreas de mineração, eles podem estar associados a resíduos (BECH et al., 2010).

Com base no ambiente analisado, é razoável considerar que os teores de Se, Ni e Cr não estão relacionados somente ao material de origem, uma vez que boa parte das amostras de solo apresentaram teores mais elevados que os teores encontrados nos solos sob mata nativa, mas sim a solos que sofreram uma maior aceleração da ação intempérica, influenciados pelo potencial de transporte gravitacional, índice de dissecação do relevo, entalhamento da drenagem, escoamento superficial, erosão, e demais processos que ocorrem na vertente. Este componente principal pode, futuramente, denotar uma ação conjugada entre processos naturais e gerados pela exploração do minério. A representação espacial exibindo a associação dos metais e elementos relacionados aos 3 primeiros componentes se apresenta na Figura 9, enfatizando que a matriz dos componentes mostraram que Fe, Al, Cd, B, Co, Cu e Ti encontram-se associados ao PC1; U, Zr, Pb e Mn estão relacionados ao PC2; enquanto Se, Cr e Ni apresentam-se correlacionados no PC3.

Figura 9 - Gráfico tridimensional com as relações entre os três primeiros componentes principais que influenciaram na variação de metais pesados em solos da Jazida de Itataia-CE

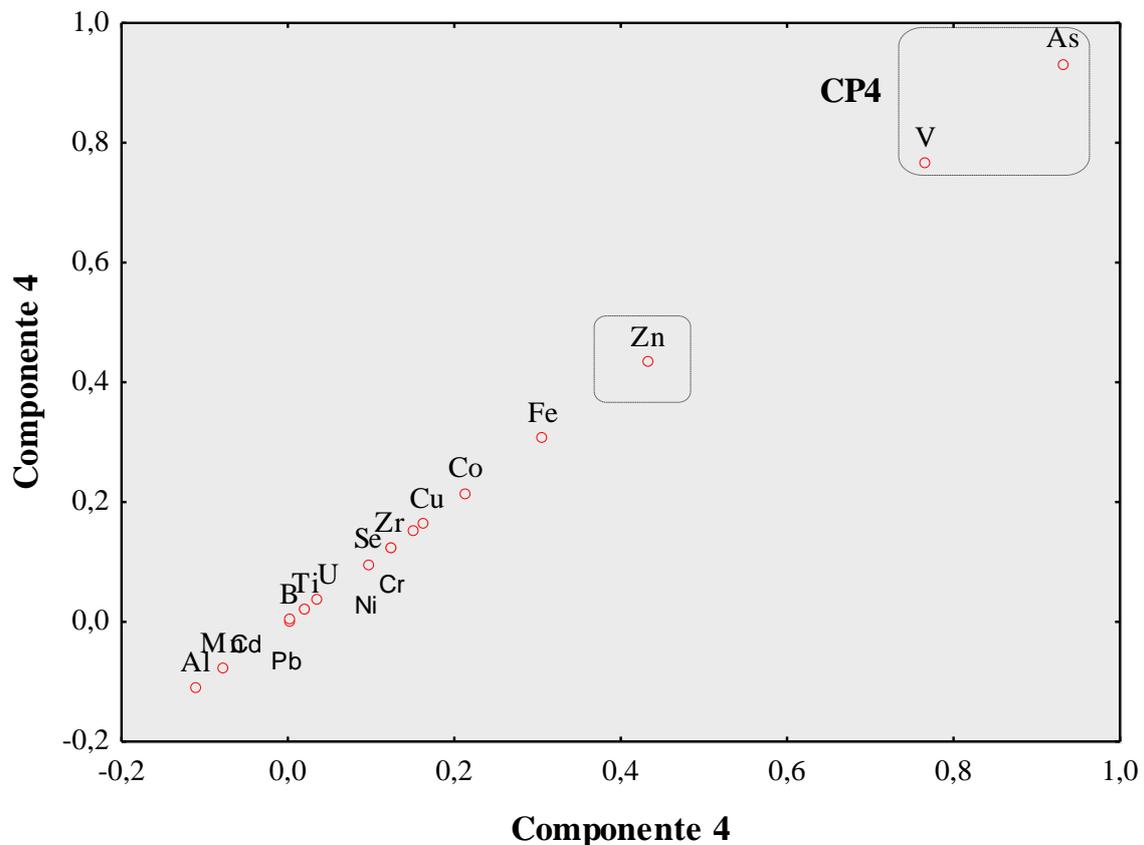


Os metais que melhor explicaram o componente quatro (CP4) foram As e V (Tabela 4), sendo responsável por apenas 8,88% da variância total. A disponibilidade de As e V e o fluxo natural desses elementos no solo podem estar sendo alterados na localidade por fatores exógenos. Embora o maior teor de V 94,04 mg kg<sup>-1</sup> (Tabela 2) ser aproximadamente 10 vezes menor que o estipulado pela legislação brasileira para cenário industrial, 1000 mg kg<sup>-1</sup> (CONAMA, 2009), há preocupação com sua acumulação no solo, uma vez que ele é reconhecido como um poluente potencialmente perigoso, na mesma classe do Hg, Pb e As (NAEEM et al., 2007), e está associado a minerais fosfatados (JANSSON-CHARRIER et al., 1996).

Assim, a relação estabelecida entre o As e V pode ser atribuída ao fato do As apresentar propriedades químicas e comportamentos semelhantes ao P no solo (LEE, 2010). Os elevados teores de P verificados na área da jazida, média de 16,74 g kg<sup>-1</sup> (Tabela 2), poderiam estar inibindo e competindo com o As pelos mesmos sítios de adsorção do solo e absorção pelas plantas (ADRIANO, 2001). Essa competição representa um potencial de risco ambiental, uma vez que o aumento da disponibilidade do P no solo pode aumentar a fitotoxicidade do As e V, por meio da sua liberação para solução do solo e águas subterrâneas (FENDORF et al., 2010).

As intensidades de correlação do Zn foram inferiores ao estabelecido (0,65) nos quatro CP. Não obstante, segundo Hair et al. (2009), correlações maiores ou iguais a 0,30 podem ser atribuídas como cargas significativas. Partindo desse pressuposto, verificou-se carga de 0,47 no CP4 e entre 0,31 a 0,41 nos outros CPs (Tabela 4), o que indica, aparentemente, diferentes formas de adição de Zn nos solos da jazida. A relação espacial do CP4 e do Zn está apresentada na figura 10, demonstrando que a maior interação entre os metais V e As fixa-se no componente principal (CP4), enquanto o Zn situou-se fora dos CP.

Figura 10 - Gráfico bidimensional com a relação do componente principal 4 e o metal pesado Zn em solos da jazida de Itataia-CE



#### **Análise geostatística: análise da estrutura e distribuição espacial**

Os metais pesados e elementos químicos podem apresentar distribuição regionalizada no solo, ou seja, apresentarem dependência espacial, representadas pela estrutura e autocorrelação espacial (CHEN et al., 2008), tornando possível fazer inferências e predições a partir de amostras. Os métodos geoestatísticos foram utilizados para analisar estas características de variabilidade espacial e obter os resultados para interpretação da dinâmica e de possíveis fontes de contaminação por metais e elementos químicos na área. Os parâmetros para os semivariogramas dos metais pesados e demais elementos químicos estão resumidos na tabela 8. A análise geoestatística demonstrou que os metais pesados Cd, Hg, Mo e As não apresentaram dependência espacial, isto é, refere-se ao efeito pepita puro: indicando que estes metais são espacialmente independentes e apresentam distribuição aleatória ou de que o espaçamento usado na amostragem é maior que o necessário para denotar a dependência espacial. Ademais, ela pode revelar alguma informação a respeito da variância espacial das variáveis ambientais.

Tabela 8 - Coeficientes (efeito pepita, patamar e alcance), relação efeito pepita/patamar, classificação de dependência) e modelos dos semivariogramas ajustados aos dados experimentais

Atributo	Co <sup>(1)</sup>	C1 + Co <sup>(2)</sup>	Alcance (m)	Co/(C1 + Co) (%)	Classif.	Modelo
P	37060000	983300000	922,50	4,00	Forte	Exponencial
U	22730,00	70080,00	662,10	32,43	Moderado	Exponencial
Mn	68600,00	84300,00	116,00	81,37	Fraca	Esférico
Zn	74,40	181,00	366,00	41,10	Moderado	Gaussiano
Al	6780000,00	29000000,00	70,45	23,37	Forte	Esférico
Ti	14500,00	857800,00	4620,00	1,69	Forte	Exponencial
Co	4,22	27,90	1580,00	15,12	Forte	Exponencial
B	1,97	73,95	277,00	2,66	Forte	Esférico
Cu	4,80	47,53	193,70	10,09	Forte	Esférico
Ni	22,50	70,61	320,00	31,86	Moderado	Esférico
Pb	30,30	40,10	276,00	76,00	Fraca	Esférico
Cd	0,0106	0,0106	-	-	-	Linear
Hg	0,002	0,002	-	-	-	Linear
Zr	51,20	66,00	973,00	77,57	Fraca	Exponencial
Mo	350,00	350,00	-	-	-	Linear
Fe	5390000,00	150000000,00	506,00	3,59	Forte	Esférico
As	71,70	71,70	-	-	-	Linear
Cr	33,90	130,20	946,00	36,03	Moderada	Exponencial
Se	7,03	19,33	576,40	38,35	Moderado	Esférico
V	76,80	240,20	317,00	31,97	Moderado	Gaussiano

<sup>(1)</sup> Co: efeito pepita; <sup>(2)</sup> C1 + Co: patamar; - efeito pepita puro.

Por outro lado, grande parte dos metais pesados e elementos apresentou distribuição regional variável ao longo do espaço geográfico. Assim, Mn, Cu, Ni, Pb, Fe, Al, B e Se ajustaram-se ao modelo esférico, P, U, Ti, Co, Zr e Cr foram ajustados ao modelo exponencial e o modelo gaussiano foi ajustado para Zn e V. Uma variável é considerada como tendo uma forte dependência espacial, se a relação efeito pepita/patamar for inferior a 25%; moderada dependência espacial se esta proporção estiver entre 25 e 75% e fraca dependência quando a relação for superior a 75% (SHI et al., 2007). De acordo com a amplitude das autocorrelações espaciais apresentadas, os solos estudados exibiram para Ti, B, Fe, P, Cu, Co e Al forte dependência espacial em relação ao seu efeito pepita/patamar 1,69%, 2,66%, 3,59%, 4,00% 10,09%, 15,12%, 23,37%, respectivamente.

A forte dependência espacial de uma variável do solo é comumente governada por fatores inerentes, como clima, topografia, teor e quantidade de argila, pH, CTC e MOS, e a moderada ou fraca dependência pode ser um indicativo que a variabilidade dos metais na área, em grande parte, é controlada por fatores extrínsecos

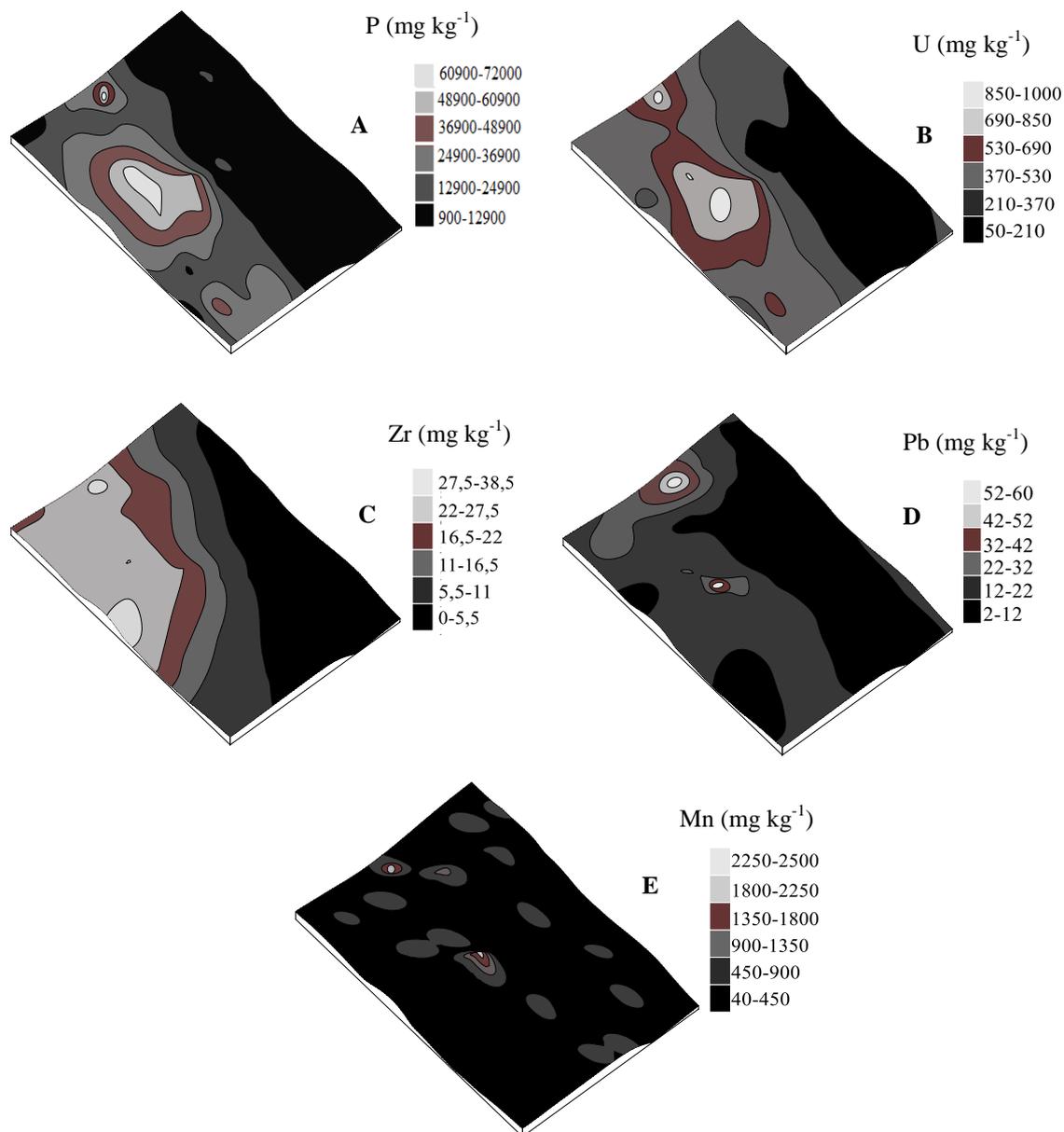
(SADEGHI et al., 2006), que intensificam os processos naturais de intemperismo. Assim, analisando os intervalos de todos as variáveis analisadas com base no efeito pepita/patamar, verificou-se que Ti, B, Fe, P, Cu, Co e Al alcançaram porcentagens mais baixas do que Mn, Zr, Pb, U, Zn, Ni, Pb, Se e Cr. Logo, estes 7 elementos podem apresentar uma estrutura espacial mais forte e serem pouco influenciados por fatores antropogênicos. É coerente inferir que o aporte destes nos solos da área deverão ser pouco influenciados pela extração do minério, sendo seus teores liberados naturalmente, por meio da deterioração do material de origem sobre o qual o solo se formou e dos seus processos de formação.

De fato, os teores pseudototais de Ti, B, Fe, Cu, Co e Al nos solos (Tabela 2) assemelharam-se em relação aos de solos de outras regiões do País e ficaram abaixo em relação aos valores estipulados pelo CONAMA (2009). Por exemplo, Biondi et al. (2011) avaliando teores pseudototais de metais em solos de referência de Pernambuco a partir de vários materiais de origem, observaram teores de a variando entre 0,84 - 94,50  $\text{g kg}^{-1}$ ; 0,10 - 34,73  $\text{mg kg}^{-1}$ ; e 0,07 - 15,66  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente, Fe, Cu e Co, onde os maiores teores de metais foram observados Nitossolos Vermelhos, derivados de rochas máficas, como o basalto.

Já a autocorrelação espacial do U, Zn, Ni, Se, Cr e V nas amostras de solo, apresentaram variabilidade espacial moderada, tal fato pode ser designado a fatores intrínsecos, como presença do minério contendo U e  $\text{PO}_4$ , classes e textura do solo e extrínsecos como aspectos relacionados a atividades na jazida. No que concerne a autocorrelação do Mn, Zr e Pb, verificou-se baixa variabilidade espacial, sendo, neste caso, estritamente afetados por fatores externos ao sistema, no qual pode estar relacionado a perturbações provocadas pelos estudos preliminares para extração do minério.

Os mapas de distribuição espacial de metais pesados no solo com base na análise de estrutura espacial e seus teores agrupados em seis classes em ordem crescente estão detalhados nas figuras 11, 12, 13 e 14. As distribuições espaciais de P, U, Zr, Pb e Mn foram semelhantes uns aos outros (Figura 11A, B, C, D e E) indicando uma tendência decrescente do oeste ao leste. Igualmente, distribuições espaciais semelhantes com elevadas concentrações foram observadas a oeste dos mapas, correspondente à área empregada para futura extração do minério, e norte, onde foi verificado carreamento de minério.

Figura 11 - Mapas de variabilidade espacial em formato 3D de P, U, Zr, Pb e Mn, na profundidade de 0-20 cm

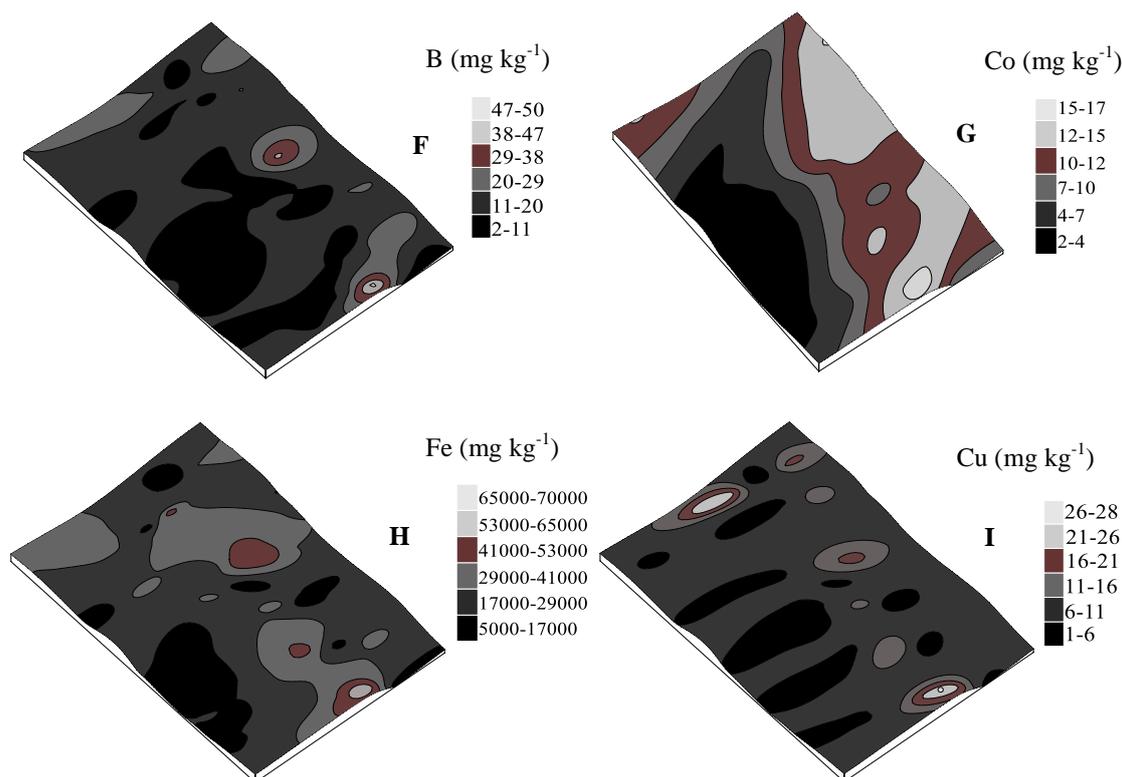


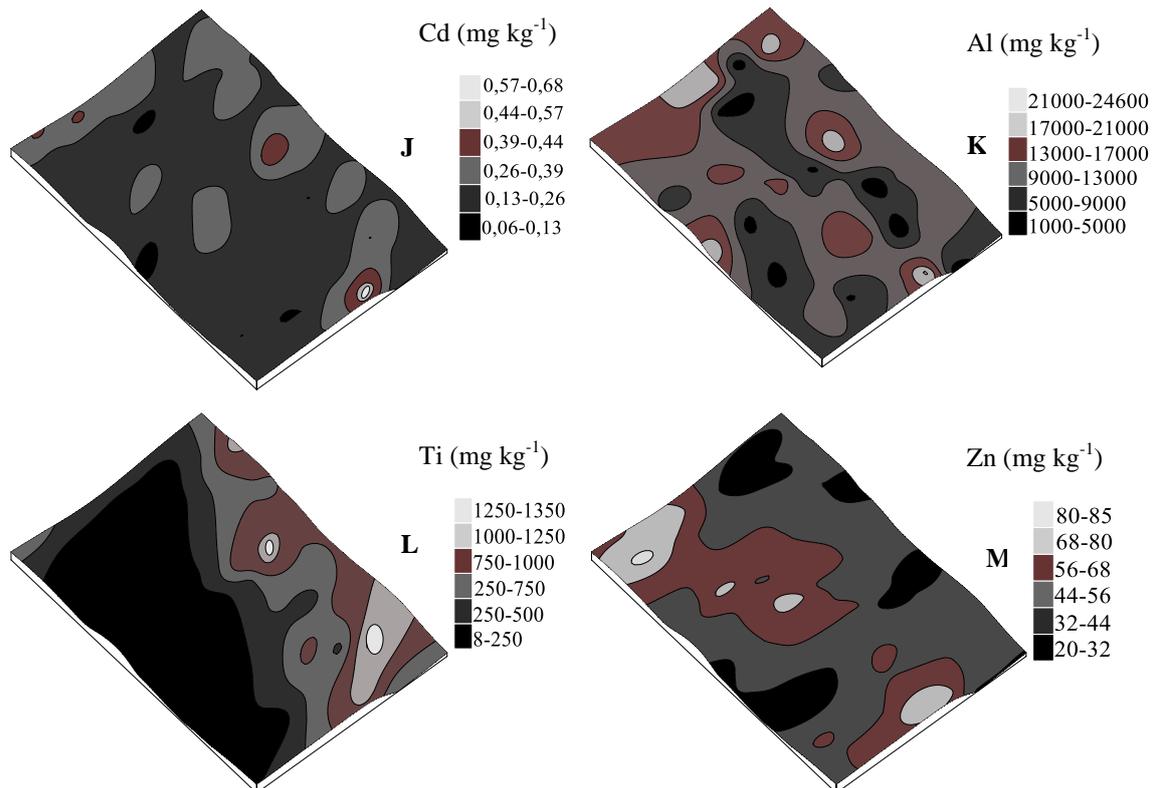
A similaridade da distribuição destes metais pode estar relacionada ao fato da intemperização e deposição regionalizada de sienito, devido a processos de desilicificação, albitização, cloritização e apatitização, albitização e cloritização de gnaisses, escapolitização de mármore e metamorfismo de xistos (ANGEIRAS, 1988). Estes processos geológicos foram precursores da mineralização de U representado pela formação de apatita e zircão (média de  $750 \text{ mg kg}^{-1}$  de  $\text{U}_3\text{O}_8$  e 7,5% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Assim, a

variabilidade destes metais pode ser atribuído a presença regional dos principais minérios relacionado ao U, P, e Zr na área, ou seja, o colofonito e zircão. Os resultados obtidos corroboram com os obtidos por Veríssimo et al., (2016), onde o mesmo ressalta que P e U estão intimamente relacionado ao colofonito na área, e sua variação está condicionada a presença de corpos maciços, lentes, zonas de brecha, veias ou episenita em camadas de mármore, rochas calcio-silicato e gneisse do Grupo Itataia.

Pode-se visualizar na área amostrada que a distribuição espacial de B, Co, Fe, Cu, Cd, Al, Ti e Zn (Figura 12F, G, H, I, J, K, L e M) mostraram-se relativamente semelhantes, pelo fato desses metais terem, provavelmente, origem da litologia local, composta por uma sequência metassedimentar apresentando calcário cristalino no topo, seguido de gnaisses, quartzitos, migmatitos e granito (MENDONÇA et al., 1980).

Figura 12 - Mapas de variabilidade espacial em formato 3D de B, Co, Fe, Cu, Cd, Al e Ti e Zn na profundidade de 0-20

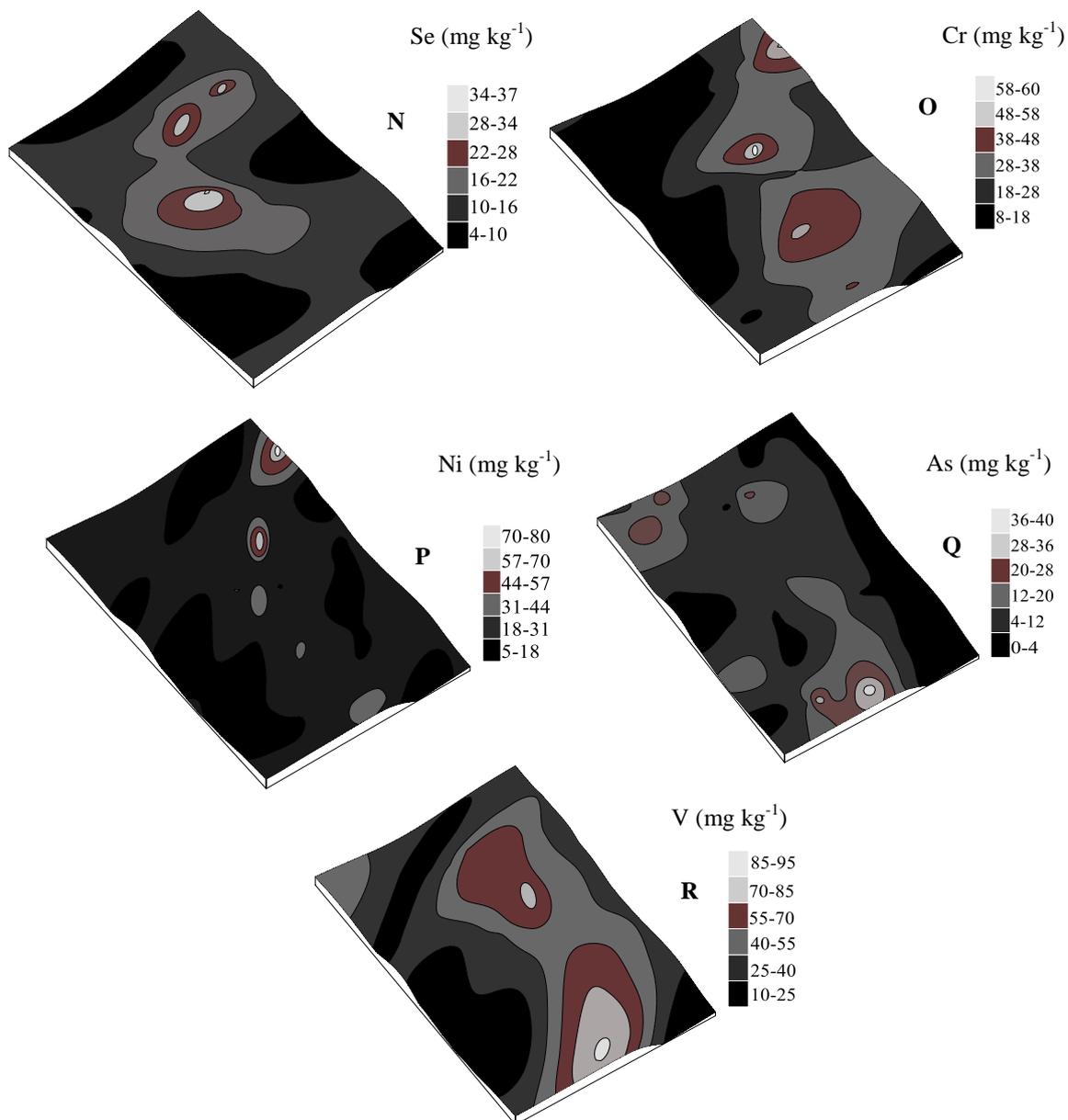




Os teores destes metais e elementos apresentaram dependência espacial e variaram seus teores ao longo da área devido às complexas interações geoambientais com a fase sólida, por meio de reações de adsorção e dessorção, complexação e oxirredução, precipitação e dissolução, com a fase inorgânica e orgânica. Aliados a isto, deve-se ressaltar que às variações das diferentes propriedades do solo em curtas distâncias, provoca variabilidade espacial dos teores naturais de metais pesados nele presentes (ZANINI e BONIFÁCIO, 1991).

Foram encontrados teores elevados de Se, Cr e Ni (Figura 13N, O e P) e de As e V (Figura 13Q e R), que se aproximaram ou ultrapassaram os VPs, em pontos de amostragem no nordeste e sul, respectivamente.

Figura 13 - Mapas de variabilidade espacial em formato 3D de Se, Cr, Ni, As e V, na profundidade de 0-20 cm

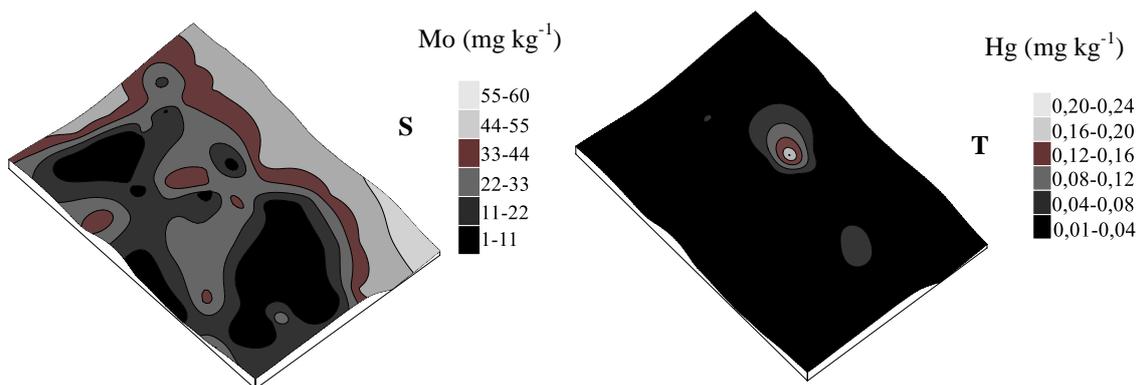


Aparentemente, o acúmulo destes metais pesados nos solos não está associado apenas com o material de origem, mas também devido aos processos de oxidação e redução que acontece com os minerais expostos no solo, que lixivia para as partes mais baixas da área quantidades apreciáveis destes metais, ameaçando a qualidade das águas subterrâneas e superficiais. Não obstante, alguns estudos sugerem que a concentração de metais pesados em solos não relacione apenas o seu conteúdo

total para designar solo poluído, mas também relacione com a concentração de metais pesados disponíveis (NANNONI e PROTANO, 2016).

Em geral, os teores de Mo (Figura 14S) aumentaram do oeste para leste, à medida que se distanciava das galerias da jazida. Em vista disso, há pouca ou nenhuma influência da jazida no incremento desse metal no solo, sendo seus teores inerentes da localidade. Com relação ao Hg, observaram-se teores mais elevados em uma mancha próximo ao centro do mapa (Figura 14T) correspondente a uma área mais plana; no entanto, os teores desse metal demonstraram aleatoriedade e baixas concentrações ao longo da área.

Figura 14 - Mapas de variabilidade espacial em formato 3D de Mo e Hg, na profundidade de 0-20 cm



Com base nas análises dos metais pesados na área do estudo, verificou-se que os teores de alguns metais pesados foram moderadamente aportados nos solos, porém os teores situaram-se abaixo dos VIs industrial. A causa pode ser entradas mistas, isto é, processos de intemperismo natural da rocha e entradas antropogênicas por meio de estudos exploratórios do colofonito, relacionados a instalação e escavação das galerias. A atividade antrópica poderá ser um potencial contribuinte no aporte de alguns metais pesados e elementos do solo. A distribuição espacial dos metais pesados do solo revelou que existiu correlação com o acúmulo de alguns metais e elementos, ao passo que, observou-se distribuições irregulares e independentes para outros metais.

## CONCLUSÕES

Os resultados reportados nesse estudo são um ponto de partida sobre inferências ligadas às origens e teores de metais pesados e elementos nos solos associada à área da Jazida, que poderão ser intensificados futuramente com a extração efetiva do minério gerando riscos ambientais para saúde humana.

Os teores de metais pesados e elementos seguiram a seguinte ordem decrescente: Fe, Al, Mn, Ti, U, V, Zn, Ni, Pb, Cr, Mo, B, As, Se, Zr, Cu, Co, Cd e Hg. Observou-se em algumas amostras de solos teores de Pb, Se, Ni, Cr, As e Mo próximos ou superiores a VPs estabelecidos pelo CONAMA (2009), e de U, que é cerca de 500 vezes maior que os teores médios reportados para solos brasileiros, corroborando a necessidade de um maior conhecimento das diversidades regionais dos materiais de origem na área. No entanto, os teores mais elevados desses metais e elementos situaram-se em um faixa considerada adequado para solos em cenário industrial.

A análise de correlação canônica identificou interações entre os atributos do solo com os metais pesados e com os elementos. Variáveis ligadas ao minério fosfatado, como teor de argila e fósforo, associaram-se ao U, Zr, Pb e Mn; CTC e pH influenciaram na dinâmica do Ti, As, B, Cd e Mo; CE relacionou-se com o Se; e CO e CE contribuíram para explicar os teores de V e As.

A análise de agrupamentos permitiu a identificação de três grupos de metais e elementos sob diferentes teores de metais pesados no solo e permitiu selecioná-los para as análises de componentes principais. O componente principal um (PC1) foi associado à origem litogênica, e compreendeu os metais Fe, Al, Ti, Cu, Co, B, Hg e Cd. De fato, a maioria das concentrações médias destes metais esteve próximo das concentrações dos SVP. Os teores de Zr, Pb, Mn e U (PC2) nos solos foram superiores aos teores de SVP, e podem, no momento, estar relacionados a fontes antropogênicas em consequência da mineração de fosfato.

Os teores de Se, Cr e Ni (PC3) e As e V (PC4) e Zn indicam origem natural e antropogênica; sendo esse o motivo deles não estarem relacionados apenas com o material de origem, como também pela influência da extração do minério na lixiviação destes metais para as partes mais baixas da área. Metais como Hg e Mo encontraram-se independentes na área.

A análise geoestatística, por meio krigagem ordinária como interpolador, possibilitou o mapeamento dos metais e elementos, confirmou as interpretações e ainda

complementou os resultados obtidos nas análises multivariadas. O método usado é uma ferramenta eficaz na identificação e distribuição de fontes de contaminação de solo por metais pesados e elementos e, ainda, pôde fornecer informações valiosas para as autoridades locais na tomada de decisões de controle de poluição e manejo do solo.

## REFERÊNCIAS

- ACOSTA, J. A., FAZ, S. A., MARTÍNEZ, M., ZORNOZA, R., CARMONA, D. M., KABAS, S. Multivariate statistical and GIS-based approach to evaluate heavy metals behavior in mine sites for future reclamation. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 109, p. 8–17, 2011.
- ADRIANO, D. C. Trace elements in the terrestrial environment: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. **Springer**, p. 867, 2001.
- ANGEIRAS, A.G. Geology and metallogeny of the northeastern Brazil uranium-phosphorus province emphasizing the Itataia deposit. **Ore Geology Reviews**, v. 3, p. 211–225, 1988.
- ANTUNES, S.C., PEREIRA, R., MARQUES, S.M., CASTRO, B.B., GONÇALVES, F. Impaired microbial activity caused by metal pollution: a field study in a deactivated uranium mining area. **Science of the Total Environment**, v. 410, p. 87–95, 2011.
- AZEVEDO, F. A., CHANSIN, A. A. Da M. As Bases Toxicológicas da Ecotoxicologia. **Editora RIMA**, 2004.
- BECH, J., SUAREZ, M., REVERTER, F., TUME, P., SÁNCHEZ, P., JOAN, B. D., LANSAC, A. Selenium and other trace elements in phosphate rock of Bayovar–Sechura (Peru). **Journal of Geochemical Exploration**, v.107, p. 136–145, 2010.
- BIONDI, C. M., NASCIMENTO, C. W. A.; NETA, A. B. F., RIBEIRO, M. R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 1057-1066. 2011.
- (CDS) - CARITAS DIOCESANA DE SOBRAL. **No Ceará a peleja da vida contra o Urânio**. p. 9–30, 2013.
- CHAI, Y. GUO, J., CHAI, S., CAI, J., XUE, L., ZHANG, Q. Source identification of eight heavy metals in grassland soils by multivariate analysis from the Baicheng–Songyuan area, Jilin Province, Northeast China. **Chemosphere**, v. 134, p. 67–75, 2015.
- CHEN, Y. M., GAO, B. J., YUAN, Q. Y., MA, J., YU, S. Relationship between heavy metal contents and clay mineral properties in surface sediments: implications for metal pollution assessment. **Continental Shelf Research**, v. 124, p. 125–133, 2016.
- CHEN, T., LIU, X., ZHU, M., ZHAO, K., WU, J., XU, J., HUANG, P. Identification of trace element sources and associated risk assessment in vegetable soils of the urban–

rural transitional area of Hangzhou, China. **Environmental Pollution**, v. 151, p. 67–78, 2008.

CONAMA - **Conselho Nacional do Meio Ambiente**, no 420/2009. 2009. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso 14 Junho 2016.

CRANNELL, S.B. Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate. **Waste Management**, v. 20, p. 135–148, 2000.

CUNHA, C. S. M. **Relação entre solos afetados por sais e concentração de metais pesados em quatro perímetros irrigados no Ceará**. 2013. 94p. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal Rural do Ceará (UFC).

DUNTEMAN, G.H. **Introduction to multivariate analysis**. Beverly Hills: Sage Publications, p. 237, 1984.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. **Manual de métodos de análises de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011.

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3.ed. Brasília, p. 353, 2013.

FRANCO-URIA, A., L´OPEZ-MATEO, C., ROCA, E. AND FERN´ANDEZ-MARCOS, M. L. Source identification of heavy metals in pastureland by multivariate analysis in NW Spain. **Journal of Hazardous Materials**, v.165, p. 1008–1015, 2009.

FUNCEME. **Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos. Zoneamento Ambiental do Estado do Ceará: Parte II – Mesorregião do Sul Cearense**. Departamento de Recursos Ambientais. Fortaleza, 2006.

EICH-GREATOREX, S., KROGSTAD, T., SOGN, T. A. Effect of phosphorus status of the soil on selenium availability. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Weinheim, v. 173, p. 337-344, 2010.

FENDORF, S., MICHAEL, H., VAN GEEN, A. Spatial and temporal variations of groundwater arsenic in South and Southeast Asia. **Science**, v. 328, p. 1123–1127, 2010.

GEE, G.W., BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil analysis. Parte 1: Physical and mineralogical methods. Madison, **Soil Science Society of America**, p. 383–412, 1986.

GOH, K. H.; LIM, T. T. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of reaction time, pH and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. **Chemosphere**, v. 55, p. 849–859, 2004.

GOLDSCHMIDT, V. M. **Geochemistry**. London: Oxford University Press, p. 425, 1958.

HARIBALA, BITAO. H. , CHENGGUO, W., GERILEMANDAHU, XIAO, X., SHUAI, Z., SHANHU, B, YUHONG, L. Assessment of radioactive materials and heavy metals in the surface soil around uranium mining area of Tongliao, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 130, p. 185–192, 2016.

HAIR Jr., J.F.; BLACK, W.C.; BABIN, B.J.; ANDERSON, R.E. e TATHAM, R.L. **Análise multivariada de dados**. 6.ed. Porto Alegre, Bookman, p. 688, 2009.

JANSSON-CHARRIER, M., GUIBAL, E., ROUSSY, J., DELANGHE, B., LE CLOIREC, P. Vanadium (IV) sorption by chitosan: kinetics and equilibrium. **Water Research**, v. 30, p. 465–475, 1996.

JÚNIOR, J. T. G. e SOUZA, M. J. N. Caracterização ambiental de Santa Quitéria, Ceará: A nova cidade uranífera do Brasil. **Revista Geonorte**, Edição Especial, v. 2, p. 1368–1377, 2012.

KABATA-PENDIAS, A. e PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3.ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, p. 315, 2001.

KELEPERTZIS, E. Accumulation of heavy metals in agricultural soils of Mediterranean: insights from Argolida basin, Peloponnese, Greece. **Geoderma**, v. 222, p. 82–90, 2014.

KIPP, G.G., STONE, J.J., STETLER, L.D. Arsenic and uranium transport in sediments near abandoned uranium mines in Harding County, South Dakota. Appl. **Applied Geochemistry**, v. 24, p. 2246–2255, 2009.

LEE, Y.J. Spectroscopic investigation of arsenate and selenate incorporation into hydroxylapatite. Curr. **Current Applied Physics**, v. 10, p. 158–163, 2010.

LI, J. L., HE, M., HAN, W. AND GU, Y. F. Analysis and assessment on heavy metal sources in the costal soils developed from alluvial deposits using multivariate statistical methods. **Journal of Hazardous Materials**, v.164, p. 976 –981, 2009.

LITTLE, M. G. E LEE, C. T. A. Sequential extraction of labile elements and chemical characterization of a basaltic soil from Mt. Meru, Tanzania. **Journal of African Earth Sciences**, v. 57, p. 444–454, 2010.

LIU, R. MEN, C., LIU, Y., YU, W., XU, F., SHEN, Z. Spatial distribution and pollution evaluation of heavy metals in Yangtze estuary sediment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 110, p. 564 e 571, 2016.

LOPES FILHO, A. F. **Bases de estudos hidrogeológicos para a região de Itatira**. Nota técnica. Fortaleza: Nuclebrás/DRM, 1977.

MENDONÇA, J.G.S., BRAGA, A.P.G. DE CAMPOS, M. **Considerações sobre a mineralização fósforo-uranífera da jazida de Itataia – CE**. In: XXXI Congr. Bras. Geologia, Camburid, v. 4, p. 2472–2486,1980.

NAEEM, A., WESTERHOFF, P., MUSTAFA, S. Vanadium removal by metal (hydr) oxide adsorbents. **Water Research**, v. 41, p. 1596–1602, 2007.

NANNONI, F., PROTANO, G. Chemical and biological methods to evaluate the availability of heavy metals in soils of the Siena urban area (Italy), **Science of the Total Environment**, v. 568, p. 1–10, 2016.

NICKEL, S., HERTEL, A., PESCH, R. SCHRODER, W., STEINNES, E., UGGERUD H. MODELLING.T. Mapping spatio-temporal trends of heavy metal accumulation in moss and natural surface soil monitored 1990 e 2010 throughout Norway by multivariate generalized linear models and geostatistics. **Atmospheric Environment**, p. 99, p. 85–93, 2014.

NIST - **National Institute of Standards and Technology Standard**. Reference Material -SRM 2709 Addendum Issue Date: 18 July 2003.

OBIORA, S. C., ANTHONY CHUKWU, THEOPHILUS C. Davies. Heavy metals and health risk assessment of arable soils and food crops around Pb e Zn mining localities in Enyigba, southeastern Nigeria. **Journal of African Earth Sciences**, v. 116, p. 182–189, 2016.

PASCHOA, A. S.. The areas of high natural radioactivity and TENORM wastes. **Int. Congress Series**, n. 1225, p. 3-8, 2002.

PRESTON, W., NASCIMENTO, C. W. A., BIONDI, C. M., JUNIOR, V. S. DE S., SILVA, W. R., FERREIRA, H. A. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.38, p. 1028-1037, 2014.

PEREZ D. V. Total concentration of uranium and thorium in some Brazilian soils. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 33, p. 1417–1423, 1998.

QU, M. K., LI, W. D., ZHANG, C. R., WANG, S. Q., YANG, Y. AND HE, L. Y. Source apportionment of heavy metals in soils using multivariate statistics and geostatistics. **Pedosphere**, v. 13, p. 437–444, 2013.

RIBEIRO, V. A. L., AFONSO, J. C., WILDHAGEN, G. R. da S., CUNHA, J. W. S. D. Extração líquido-líquido de urânio (VI) do colofanito de Itaitaia (Santa Quitéria, Ceará) por extratores orgânicos em presença de ácido fosfórico. **Química Nova**, v. 31, p. 2160, 2008.

(RIMA) - Relatório de impacto ambiental. **Projeto Santa Quitéria - Santa Quitéria, CE**. 2014. Disponível em:

<http://www.consorciosantaquiteria.com.br/arquivos/RIMA.pdf>. Acesso de junho de 2016.

SADEGHI, A., GRAFF, C.D., STARR, J., MCCARTY, G., CODLING, E., SEFTON, K. Spatial variability of soil phosphorous levels before and after poultry litter application. **Soil Science**, v.171, p. 850–857, 2006.

- SCHALLER, J., WEISKE, A. DUDEL, E.G. Effects of gamma-sterilization on DOC, uranium and arsenic remobilization from organic and microbial rich stream sediments. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 3211–3214, 2011.
- SHI, J., WANG, H., XU, J., WU, J., LIU, X., ZHU, H., YU, C. Spatial distribution of heavy metals in soils: a case study of Changxing, China. **Environmental Geology**, v. 52, p. 1–10, 2007.
- SILVA, F. B. V. do, NASCIMENTO, C. W. A. do, ARAÚJO, P. R. M., DA SILVA, L. H. V., DA SILVA, R. F. Assessing heavy metal sources in sugarcane Brazilian soils: an approach using multivariate analysis. **Environ Monit Assess**, v. 188, p. 457, 2016.
- SILVA, L. S., CAMARGO, F. A. O., CERETTA, C. A. **Composição da fase sólida orgânica do solo**. In: Fundamentos de química do solo. 3ed. Porto Alegre: Evangraf, p. 63–90, 2006.
- SILVA, J. R. de A. **Caracterização hidrogeológica da jazida de Itaitaia-CE**. XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2004.
- SIPOS, P., NEMETH, T., MAY, Z., SZALAI, Z. Accumulation of trace elements in Fe-rich nodules in a neutral-slightly alkaline floodplain soil. **Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences**, v. 6, p. 13–22, 2011.
- THOMAS, P.J., CARPENTER, D., BOUTIN, C., ALLISON, J.E. Rare earth elements (REEs): effects on germination and growth of selected crop and native plant species. **Chemosphere**, v.96, p. 57–66, 2014.
- USEPA - US Environmental Protection Agency. **Method 3050 B**. 1998. <<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf>>. 10 Julho. 2016.
- USDA - United States Department of Agriculture. **Keys to soil taxonomy**. 11.ed. Washington, Soil Survey Staff, Department of Agriculture, 2010. 338p.
- VERÍSSIMO, C. U. V., SANTOS, R. V., PARENTE, C. V., DE OLIVEIRA, C. G., CAVALCANTI, J. A. D., NETO J. A. N. The Itaitaia phosphate-uranium deposit (Ceara, Brazil) new petrographic, geochemistry and isotope studies. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 70, p. 115–144, 2016.
- YU, R.L. et al. Heavymetal pollution in intertidal sediments from Quanzhou Bay, China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 664–669, 2008.
- ZANINI, E. & BONIFACIO, E. Variabilità spaziale di microelementi assimilabili nei suoli alluvionali della pianura a sud di Torino. **Rivista di Agronomia**, v. 25, p. 416–421, 1991.
- ZWONITZER. J.C., PIERZYNSKY. G.M., HETTIARACHCHI. G. M. Effects of phosphorus additions on lead, cadmium, and zinc bioavailability in metal-contaminated soil. **Water Air and Soil Pollution**, v. 143, p. 193–209, 2003.

#### 4 FITOEXTRAÇÃO INDUZIDA DE URÂNIO PELO MILHO, GIRASSOL E FEIJÃO EM SOLOS DE UMA JAZIDA FÓSFORO-URANÍFERA

##### RESUMO

A fitoextração induzida tem sido proposta como uma técnica de fitorremediação promissora por ser viável economicamente, com impactos mínimos ao ambiente e por aumentar a biodisponibilidade da concentração de metais na solução do solo. Objetivou-se, com esse estudo, avaliar a fitoextração induzida, com o uso de ácido cítrico como agente quelante de urânio (U), com girassol (*Helianthus annuus* L.), feijão caupi (*Vigna unguiculata* L.) e milho (*Zea mays*), para a remoção de U de quatro solos, sendo um de mata nativa e os outros três pertencentes à jazida de Itataia. Em um experimento em casa de vegetação as plantas foram cultivadas em vasos durante 60 dias, nesse intervalo foram aplicadas duas doses de 20 mmol kg<sup>-1</sup> de ácido cítrico, aos 30 e 50 dias após a emergência das plantas. Os tratamentos foram distribuídos em delineamento em blocos casualizados em esquema fatorial, com três repetições, (4x3x2x3) corresponderam a quatro tipos de solos, três tipos de plantas, com e sem adição de ácido cítrico, com três repetições, totalizando 72 unidades experimentais. Nas amostras de solo antes e após aplicação dos tratamentos, foram determinados os teores de U solúvel e ligado a frações do solo. Após a colheita das plantas, determinaram-se a massa de matéria seca, os teores de U nas raízes e parte aérea por digestão nítrico-perclórica e calculado os conteúdos, e então foram verificadas as correlações existentes com os teores de U nos solos. Houve um efeito depressivo da aplicação de ácido cítrico (quelante) aos solos, na dose aplicada, na absorção de U pelas plantas. As espécies milho, girassol e feijão foram pouco eficientes em translocar U para a parte aérea nos solos estudados, aumentando proporcionalmente com o teor de U nos solos e variando com as características destes solos. O girassol foi a espécie que acumulou maiores teores de U tanto nas raízes, quanto na parte aérea, porém ainda não pode ser recomendada em programa de remediação de áreas contaminadas por U pela técnica da fitoextração, uma vez que expressou baixos fatores de translocações e porcentagem de remoção e o tempo mínimo necessário para remediar a área seria alto. A aplicação de ácido cítrico diminuiu a mobilização de U para as formas mais solúveis e pouco influenciou as frações mais estáveis.

**Palavras-chave:** Frações do Solo. Fitorremediação. Translocação de Urânio.

## INDUCED URANIUM PHYTOEXTRACTION OF CORN, SUNFLOWER AND BEANS IN SOILS OF AN URANIUM-PHOSPHORUS MINING AREA

### ABSTRACT

Induced phytoextraction has been proposed as a promising phytoremediation technique for being economically viable, with minimal impacts to the environment and by increasing the bioavailability of the metal concentration in the soil solution. This study aimed to evaluate the phytoextraction induced by the use of citric acid as uranium (U) chelating agent with sunflower (*Helianthus annuus L.*), cowpea (*Vigna unguiculata L.*) and corn (*Zea mays*), for the removal of U from four soils, being one from a native forest nearby the deposit and the other three belonging to the Itataia deposit. Plants were cultivated in pots during 60 days in a greenhouse experiment, in which two doses of 20 mmol kg<sup>-1</sup> of citric acid were applied at 30 and 50 days after the plants emergence. The treatments were distributed in a randomized complete block design with three replicates, (4x3x2x3) corresponding to four types of soils, three plants species, with and without chelating agent, with three replications, for a 72 experimental units. Soluble-U contents and U-fractionation were determined in soils before and after application of the treatments. The mass of dry matter and the U contents in the roots and aerial part were determined by nitric-perchloric acid digestion after harvesting and then, the correlations were verified with the contents of U in the soils. There was a depressive effect of the application of citric acid (chelant) to the soils (when added), in the absorption of U by plants. The corn, sunflower and bean species were not efficient in translocating U to shoot in the studied soils, increasing proportionally with U content in soils and varying according to the characteristics of these soils. The sunflower was the species that most accumulated U in both roots and shoot, however, cannot be recommended in a remediation program for U- contaminated areas by phytoextraction, due to low percentage of removal and translocation factor and high recovery time. The application of citric acid reduced the mobilization of U for the more soluble forms and seems to have little influence on the more stable fractions.

**Keywords:** Soil Fractions. Phytoremediation. Uranium Translocation.

## INTRODUÇÃO

O crescimento das atividades industriais e agrícolas tem aumentado o risco de poluição dos solos por metais pesados. Entre as atividades industriais, destaca-se a mineração, que produz grandes quantidades de rejeitos ricos nesses poluentes (YILDIRIM e SASMAZ, 2016; XIAO et al., 2017), os quais acumulados no solo influenciam negativamente a qualidade e o rendimento das culturas, envolvendo perigos à saúde humana (TANG et al., 2017).

A exploração da rocha de natureza fósforo-uranífera na jazida de Itataia-CE poderá resultar em ambientes onde o solo estará com elevados teores de urânio (U) devido ao processamento do minério. Esses locais podem disponibilizar resíduos aos solos e águas (WU et al., 2015) e, conseqüentemente, causar problemas em seres humanos e animais. Assim, a gestão adequada de U nos solos é imprescindível para evitar a entrada na cadeia alimentar.

Diante dos problemas ambientais causados por metais pesados como o U, a comunidade científica tem buscado incorporar conhecimentos que favoreçam a recuperação de solos contaminados por metais pesados e, com isso, viabilizar o retorno das atividades e equilíbrio do ecossistema.

Entre as técnicas ou opções apresentadas, a fitoremediação tem sido proposta como uma abordagem ambientalmente sustentável para gerenciar solos contaminados (SARWAR et al., 2017). A fitoextração visa eliminar os elementos tóxicos do solo através de absorção pelas plantas ou pela volatilização dos mesmos. As espécies de plantas adequadas para a fitoextração dos solos são aquelas que produzem alta biomassa e que acumulam teores elevados do poluente na parte aérea da planta (GARBUSI e ALKORTA, 2001; SHEORAN et al., 2016). Dentre as espécies que podem ser utilizadas, o milho e o feijão são boas opções para fitoextração devido à alta produção de biomassa e alta demanda de água e nutrientes (PEREIRA et al., 2007; ROSSI, 2007), e o girassol, no qual sua eficiência já foi demonstrada para remoção de metais, incluindo U (SHAHANDEH e HOSSNER, 2002; ZEITOUNI et al., 2007).

Quando removidos do solo, os metais pesados são absorvidos pelas plantas através dos tecidos corticais das raízes e adotam o caminho simplástico e / ou apoplástico para alcançar o transporte do xilema (SARWAR et al., 2015). O U é absorvido pelas plantas principalmente como uranil ( $UO_2^{2+}$ ) (EBBS et al., 1998; MORTON et al., 2001), possivelmente devido a similaridade com outros íons metálicos

considerados essenciais. Devido a sua baixa afinidade da absorção pelas plantas, a translocação para a parte aérea é normalmente limitada (MIHALÍK et al., 2012), e sua disposição no interior da planta é equivalente às distribuições de outros metais pesados, ou seja, maior nas raízes do que na parte aérea (CHANDRA et al., 2017).

A limitada fito-disponibilidade do U no solo dificulta o uso da técnica de fitoextração, pois as culturas devem ter à sua disposição teores disponíveis suficientes de metais no solo, de modo que eles possam ser extraídos do solo numa escala de tempo compatível com seu ciclo de vida.

Logo, estimular o desempenho da fitoextração e, com isso aumentar os teores de U biodisponível no solo, torna-se um pré-requisito de suma importância para reabilitação desses solos. Com intuito de aumentar os teores de U disponível no solo, o uso de ácidos orgânicos de baixo peso molecular vem sendo bastante indicado para aumentar a absorção pelas plantas de metais pesados no processo da fitoextração (DUQUÈNE et al., 2009; GAO et al., 2010 ). O ácido cítrico, por exemplo, quando disponibilizado ao solo, pode aumentar a eficiência da técnica, por atuar como um agente quelante (FREITAS et al., 2009; MIHALÍK et al., 2012; SHAKOOR et al., 2014).

Neste contexto, o trabalho partiu da hipótese de que a fitoextração induzida aumentará a absorção U pelas plantas, podendo ser usada para acelerar a remoção de U de solos da jazida de Itaitaia-CE. Portanto, objetivou-se avaliar a fitoextração induzida, com a utilização de ácido cítrico como agente quelante de U, com o cultivo de girassol (*Helianthus annuus* L.), feijão caupi (*Vigna unguiculata* L.) e milho (*Zea mays*) sobre: (a) remobilização de U do solo para a solução do solo, (b) absorção de U pelas plantas, (c) distribuição de U dentro de plantas e (d) tempo necessário para retirar o U do solo. Pretendeu-se associar a eficiência dessa técnica de fotoextração com os diferentes tipos ou classes de solos da área pertencente à jazida, em Itaitaia-CE.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

### **Fitoextração induzida de metais - local do experimento**

O experimento foi conduzido em casa de vegetação, em vasos, e as análises realizadas no Laboratório de Química e Fertilidade do Solo do Departamento de Ciências do Solo do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará, campus Pici, Fortaleza – CE. Fortaleza está localizada a 20 m acima do nível do mar,

com 3° 44' S de latitude e 38° 33' W de longitude. Apresenta tipo climático (Aw), da classificação de Köppen (AGUIAR, 2004). Trata-se da região pertencente ao grupo de clima tropical chuvoso, com temperatura, pluviosidade e umidade relativa média de 27,3 °C, 1.606,6 mm e 76 %, respectivamente.

### Coleta do solo para o experimento da Fitoextração Induzida

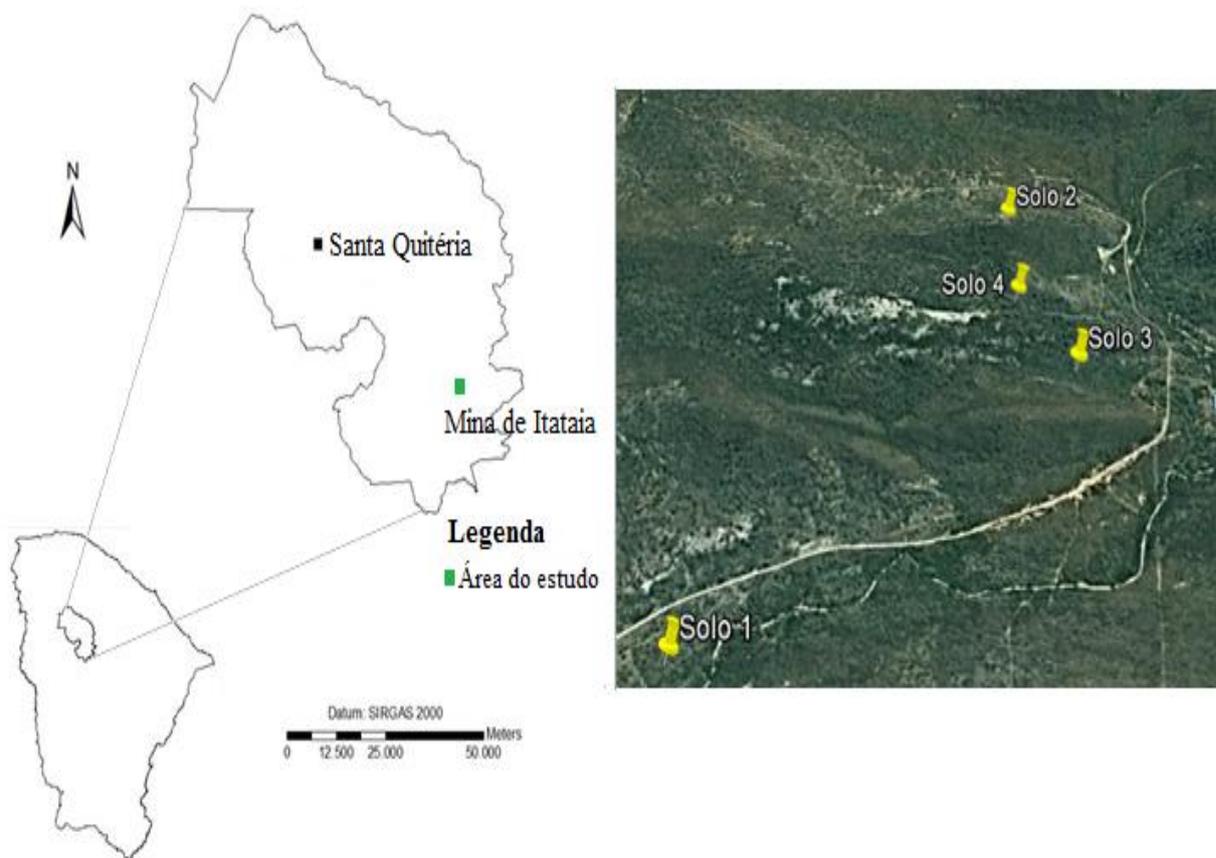
Com base nos tipos ou classes de solos, altitude e com observações dos distintos ambientes encontrados na área da Jazida, foram definidos quatro locais, para amostragem dos solos para o presente experimento, sendo um dos locais representado por solo de referência sob vegetação preservada que, em tese, não foi afetado por atividades antrópicas, no qual não se verificou presença de minérios de natureza fósforo-uranífero (Tabela 9 e Figura 15).

Tabela 9 - Localização e características dos locais de amostragem identificadas em campo

Local	UTM		Altitude (m)	Solos	Características
	N-S (m) Latitude	E-W (m) Longitude			
Solo 1	413402,395	9496528,925	431	Neossolo Litólico	Solo de vegetação preservada, com teores de metais supostamente naturais. Devido à distância da Jazida em relação ao ponto, não foi verificada a presença de minério ou materiais relacionados.
Solo 2	414280,507	9495792,579	567	Mistura de solos mais rejeito fino	Solo misturado com colofonito altamente mineralizado, inerentes da área, com aspecto alaranjado. Em vista disso, a camada de coleta (0-20 cm) não apresentou estrutura e não se verificou diferenciação de horizontes.
Solo 3	414053,359	9495828,878	510	Neossolo Quartizário	Próximo às galerias, com os horizontes preservados e com coloração mais esbranquiçada. Esse local representou os solos que receberam pouco aporte de minério.
Solo 4	414053,359	9495829,00	540	Neossolo Litólico	Posição intermediária da encosta, logo acima das galerias, local onde se verificou grande incorporação de minérios e coloração mais escura do solo.

Os outros três solos foram selecionados com base nos compartimentos geomorfológicos, que exibiam diferenças topográficas e de altitude e, conseqüentemente, variabilidade das classes de solos, de modo que permitiu uma amostragem mais representativa dos solos da área. Foram coletados aproximadamente 100 kg de solo na profundidade de 0 a 20 cm de cada local selecionado, para a instalação do experimento de fitoextração induzida em casa de vegetação.

Figura 15 - Localização dos 4 solos para o estudo de fitoextração



Fonte: Google Earth. 2017.

### Caracterização Química e Física dos Solos

Aproximadamente 400g dos 4 solos foi seco ao ar e passado em peneira de 2 mm (TFSA), para realização de análises físicas e químicas de rotina (EMBRAPA, 2011) e 5g foi macerada em almofariz de ágata e passado em peneiras de 0,3 mm de

abertura (ABNT n° 50), com malha de aço inoxidável, visando evitar contaminações, para a determinação dos teores de U, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Mo e B.

A reação do solo (pH) foi medida em água, na relação solo-água 1:2,5 em volume. A condutividade elétrica (CE) foi obtida em extrato solo / água 1:1 utilizando condutivímetro de bancada.

A determinação dos cátions trocáveis monovalentes potássio (K) e sódio (Na) foram obtidos por fotometria de chama, depois de extraídos com solução de acetato de amônio a pH 7. Já o cátions trocáveis divalentes cálcio (Ca) e magnésio (Mg) foram determinados por titulação, após a extração com a solução de KCl N.

A acidez potencial (H+Al) foi extraída com acetato de cálcio tamponado a pH 7,0 e determinada por titulometria; alumínio (Al) trocável extraído com solução KCl 1M e determinado por titulometria.

A CTC<sub>T</sub> foi determinada pelo somatório da soma de base mais acidez potencial; já a saturação por bases foi obtida pela proporção (taxa percentual, V%=100. S/T) de cátions básicos trocáveis em relação à capacidade de troca determinada a pH 7.

O fósforo (P) disponível foi extraído pela solução extratora Mehlich 1 e determinado por fotolorimetria, após adição da solução de molibdato de amônio e presença de ácido ascórbico.

O teor de carbono orgânico total (COT) foi determinado de acordo com o método descrito por Yeomans e Bremner (1988), que se baseia na oxidação da matéria orgânica via úmida com dicromato de potássio, em presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e aquecimento externo em bloco digestor, e titulação do excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal.

A granulometria foi determinada pelo método da pipeta (GEE e BAUDER, 1986), com dispersão de 20 g de TFSA com hidróxido de sódio 1 mol L<sup>-1</sup>. As areias foram separadas em peneira de malha 0,053 mm. O silte e a argila foram separados por sedimentação, conforme a Lei de Stokes.

Os teores de metais pesados foram determinados por espectrofotômetro de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP - ACAP 6300 DUO, Thermo Scientific), após digestão das amostras, em bloco digestor, a 95± 5°C, com ácido nítrico, peróxido de hidrogênio (30%) e ácido clorídrico. Resultados da caracterização física e química e teores de metais pesados das amostras de solo são apresentados na tabela 10.

Tabela 10 – Resultados da caracterização química e física dos solos

Parâmetros	Solo 1	Solo 2	Solo 3	Solo 4
Areia (g kg <sup>-1</sup> )	495,43	449,6	759,11	316,73
Silte (g kg <sup>-1</sup> )	364,49	222,865	191,45	553,5
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	140,08	327,54	49,44	129,78
pH em H <sub>2</sub> O	7,28	7,70	8,00	7,20
CE (ds/m)	0,42	0,12	0,16	0,25
H+Al (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	2,80	3,50	2,50	3,70
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	33,34	8,00	14,01	34,50
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	5,40	2,00	7,40	7,20
K+ (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,35	0,23	0,23	0,30
Na+ (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,15	0,11	0,35	0,14
CTC total (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	42,08	13,84	24,52	45,84
Saturação por bases (%)	93,00	75,00	90,00	92,00
P disponível	28,40	7117,75	10,65	4934,5
Carbono orgânico (g kg <sup>-1</sup> )	28,80	20,26	8,79	45,30
U total (mg kg <sup>-1</sup> )	4,04	768,90	43,00	410,20
Fe (mg kg <sup>-1</sup> )	30539,00	58691,00	24641,00	36695,00
Mn (mg kg <sup>-1</sup> )	700,00	1421,00	360,00	745,00
Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	40,00	99,00	31,00	57,00
Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	6,50	16,00	22,00	8,00
Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	18,00	34,00	17,00	26,00
Mo (mg kg <sup>-1</sup> )	1,20	3,30	0,61	2,00
B (mg kg <sup>-1</sup> )	15,00	28,00	10,00	20,00

### Teores disponíveis e fracionamento do U

Foram analisados os teores disponíveis de U nas amostras de solo antes do experimento e após o experimento, por Mehlich-1. Para tanto, 5g de solo foi transferido para erlenmeyer de 125 ml e então adicionado 50 ml de solução extratora (HCl 0,05 N e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,025 N), com posterior agitação por 15 minutos. A suspensão foi filtrada em papel de filtro quantitativo faixa azul Watman n° 42 e os teores de U foram determinados por ICP-AES. Esse extrator foi escolhido em razão de sua capacidade em estimar a concentração de metais na solução do solo (MORALES et al., 2011).

O fracionamento químico do U do solo, antes e depois do experimento, foi realizado de acordo com o método proposto por Tessier et al. (1979) e obtidas as seguintes frações:

**Fração Trocável (FT):** foi adicionado 8 mL de cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$ )  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , a  $\text{pH} = 7,0$ , agitado por 1 h a 200 rpm. Após o tempo de agitação, as amostras foram centrifugadas a 10000 rpm durante 30 minutos e o sobrenadante filtrado em papel de filtro quantitativo faixa azul Watman n° 42 e, em seguida, transferidos para balão volumétrico de 25 mL.

**Fração Carbonática (FC):** a partir do resíduo da fração trocável, foi adicionado 8 mL de acetato de sódio anidro ( $\text{NaOAc}$ )  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  ajustado a  $\text{pH} = 5,0$  com ácido acético ( $\text{HOAc}$ ) e, posteriormente, agitada por um período de 5 h a 200 rpm. Por fim, as amostras foram centrifugadas a 10000 rpm durante 30 minutos e o sobrenadante filtrado com papel de filtro quantitativo faixa azul e então recolhidos em balão volumétrico de 25 mL.

**Fração Oxídica (FO):** foi adicionado a partir do resíduo obtido da fração carbonática, 20 ml de cloridrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ )  $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$  em ácido acético ( $\text{HOAc}$ ) a 25% (v/v) em  $\text{pH}=2,0$ . A mistura foi aquecida a  $96 \text{ }^\circ\text{C}$  com agitação esporádica por 6 horas. Após esse tempo, as amostras foram centrifugadas a 10000 rpm por 30 minutos e o sobrenadante foi filtrado com papel de filtro quantitativo faixa azul para então transportadas para balão volumétrico de 50 ml. Os frascos foram cobertos com papel alumínio para evitar degradação.

**Fração Orgânica (FMO):** a partir do resíduo da fração oxídica foram adicionados 3 ml de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ )  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  e 5 ml de peróxido de oxigênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a 30%, após a mistura o valor do  $\text{pH}$  deve ser ajustado para dois 2 com  $\text{HNO}_3$  concentrado. Em seguida a mistura foi aquecida a  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2h com agitação ocasional e então adicionada uma alíquota de 3ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 30% ( $\text{HNO}_3$  com  $\text{pH}=2,0$ ). Novamente a amostra foi aquecida a  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  por mais 3h com agitação intermitente. Finalizando o aquecimento, as amostras foram esfriadas até temperatura ambiente e, logo após, receberam 5 ml de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  ( $3,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ) em  $\text{HNO}_3$  a 20% (v/v) e agitada por 30 minutos. Por fim, as amostras foram centrifugadas a 10000 rpm por 30 minutos e o

sobrenadante foi filtrado com papel de filtro quantitativo faixa azul e recolhido em balão volumétrico de 50 mL. As leituras de U das 4 frações foram determinados por ICP-AES em aparelho ICP - ACAP 6300 DUO da Thermo Scientific.

### **Instalação e Condução do Experimento**

A parcela experimental foi constituída de vasos de polietileno com 2 dm<sup>3</sup> de solo, com três repetições e em blocos ao acaso, para um total de 72 unidades experimentais. Foram utilizadas as seguintes espécies: feijão caupi (*Vigna unguiculata* L.) e milho (*Zea mays*), por demonstrarem boa produção de biomassa e por apresentarem capacidade de acumulação de metais pesados (ZANCHETA et al., 2011; FREITAS et al., 2009), e a terceira espécie usada foi girassol (*Helianthus annuus* L.), por apresentar crescimento rápido, boa produção de biomassa, vigor e tolerância à contaminação.

Tendo como base as características físicas e químicas das amostras de solos (Tabela 10), foram homogeneizadas soluções de macro e micronutrientes aos vasos, com o objetivo de corrigir as deficiências de nutrientes para o cultivo das plantas. As fontes dos nutrientes utilizados foram: NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>, KCl, Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, CaSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O como fonte, respectivamente, de N, K, P, Ca, Fe, Mn, Zn, Cu, B e Mo.

Nos solos 1 e 3 buscou-se corrigir o pH (pH 7,8 e 8,43), com a adição de 5,0 e 26 g, respectivamente, de S elementar em cada vaso. Onde as doses de S elementar foram determinadas em estudo prévio de incubação dos solos por 45 dias.

Foram semeadas 8 sementes de cada espécie por vaso (Figura 16). Os vasos foram irrigados com água deionizada a 85 % da capacidade de campo. Após a germinação e estabelecimento das plântulas foi realizado o desbaste, permanecendo uma plântula de cada espécie por vaso.

Após 30 dias do desbaste, metade dos vasos (36) recebeu a primeira aplicação de ácido cítrico, na dose de 20 mmol kg<sup>-1</sup> de quelante, com a finalidade de aumentar a biodisponibilidade de U nos solos (DUQUÈNE et al., 2009). Passados 20 dias após a primeira dose, foi realizada uma segunda aplicação de agente quelante na mesma proporção. Depois de 60 dias da semeadura, início da fase reprodutiva das plantas, foram coletadas e separadas em parte aérea e raízes. As amostras foram lavadas,

secas em estufa com circulação forçada a 60 °C até massa constante e moídas em moinho tipo Wiley.

Figura 16 - (A) Germinação e estabelecimento das plântulas e (B) 35 DAD (dia após o desbaste) das plantas de milho, girassol e feijão



Fonte: O autor.

### **Análise de U nas plantas**

A extração do U do tecido vegetal (raiz e parte aérea) foi feita por digestão úmida em sistema aberto com mistura  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$  (EMBRAPA, 2011). Foram pesados 0,5g de material seco e moído para tubo de digestão. Posteriormente foi adicionado 6 ml de uma mistura de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HClO}_4$  na proporção de 3:1 (v/v) e então levadas para bloco digestor, no qual a temperatura foi aumentada gradativamente até atingir 160°C, deixando nessa temperatura até o volume ser reduzido à metade (cerca de 40 minutos). Logo após, a temperatura foi aumentada para 210°C permanecendo até se verificar fumos brancos de  $\text{HClO}_4$  e o extrato apresentar-se incolor. Por fim, o extrato foi deixado à temperatura ambiente e depois transferido para um balão volumétrico de 50 ml, o qual foi retirado do tubo de digestão com porções de água deionizada. Os volumes dos balões volumétricos foram completados com água deionizada até atingir os

50 ml. Os teores de U, depois de extraídos das raízes e da parte aérea, foram determinados por ICP-AES.

O cálculo do fator de translocação (FT) de U foi obtido de acordo com Marchiol et al. (2004) e calculado da seguinte forma:

$$FT = \frac{\text{Teor de U na parte aérea (mg kg}^{-1}\text{)}}{\text{Teor de U nas raízes (mg kg}^{-1}\text{)}}$$

A percentagem de redução anual de U foi calculada com base na seguinte equação:

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{T_{\text{planta}} \times \text{produção}}{T_{\text{solo}} \times m_{\text{solo}}}$$

Onde:  $T_{\text{planta}}$  é a concentração de metal na parte aérea ( $\text{kg ha}^{-1}$ ); produção é o rendimento da biomassa da matéria seca colhida anualmente ( $\text{kg ha}^{-1}$ ),  $T_{\text{solo}}$  é o teor do metal no solo ( $\text{g ha}^{-1}$ ) e  $m_{\text{solo}}$  é o volume da camada de solo contaminada ( $\text{kg ha}^{-1}$ ).

A estimativa de tempo para fitoextração da área foi calculado com base na seguinte equação:

$$C_{\text{solo}, t} = C_{\text{solo}, t=0} \exp\left(\frac{C_{\text{planta}} \times \text{produção}}{C_{\text{solo}} \times m_{\text{solo}}}\right)$$

Onde:  $C_{\text{soil}, t=0}$  é a concentração de U no solo ( $\text{kg ha}^{-1}$ ) em  $t=0$  e  $C_{\text{soil}, t}$  é a concentração estimada no solo ( $\text{kg ha}^{-1}$ ) no tempo  $t$  (y).

### **Análise estatística**

O experimento foi conduzido em delineamento de blocos ao acaso, com esquema fatorial (4 solos x 3 espécies de plantas x 2 doses de quelante (0 e 20  $\text{mmol kg}^{-1}$  de ácido cítrico ao solo, duas aplicações)) com três repetições, totalizando 72 unidades experimentais (UE) (Figura 17).

Figura 17 - Esquema do croqui do experimento de fitoextração



Fonte: O autor.

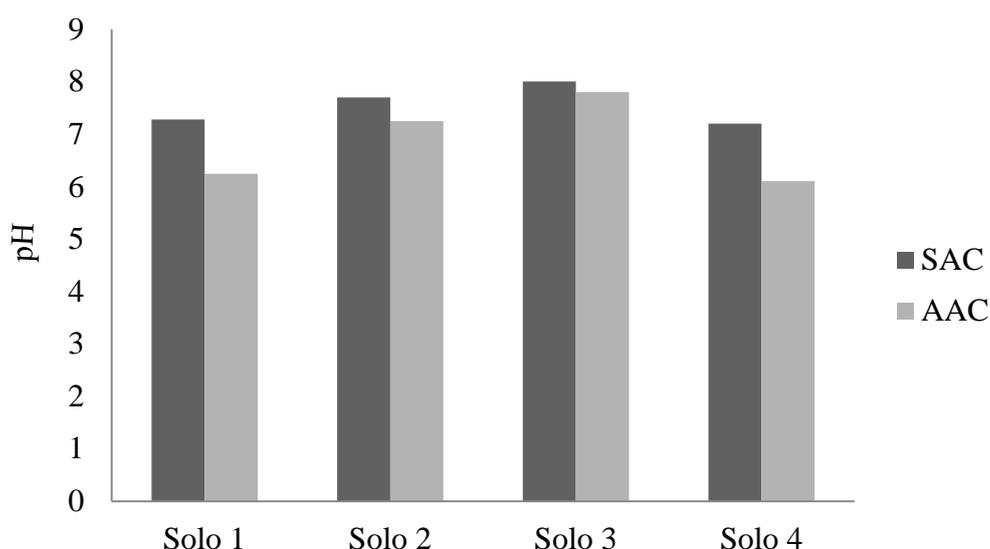
A distribuição de Shapiro-Wilk ( $p < 0,05$ ) foi usada para avaliar a normalidade dos dados originais. Valores superiores de  $p$  a 0,5 foram usados para admitir que o conjunto de dados apresentam distribuição normal. Em seguida, foi realizada a análise de variância e quando os testes indicaram diferenças significativas, as médias foram comparadas entre si pelo teste de Scott Knott, ao nível de 5% de probabilidade. Adicionalmente, foram realizadas análises de correlações simples (Pearson) entre a matéria seca e os teores e conteúdos de metais pesados da parte aérea e raízes das plantas com os teores biodisponíveis e trocáveis do solo. Para a construção do banco de dados, foram utilizados os programas ASSISTAT, desenvolvido no Centro de Tecnologia e Recursos Naturais da Universidade Federal de Campina Grande, e o STATISTICA (v. 10).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Análises de pH e massa seca da parte aérea e raiz

Os solos estudados apresentaram texturas, conteúdo de MO, CTC e teores de U diferentes entre si (Tabela 10). Os solos ricos em carbonato de cálcio mostraram valores de pH próximos e superiores da neutralidade. Ao término da condução do experimento, foram verificadas diminuições nos valores de pH: solo 1 – 7,28 a 6,24; solo 2 – 7,70 a 7,25; solo 3 – 8,0 a 7,8; e solo 4 – 7,20 a 6,10 (Figura 18). A aplicação de S elementar nos solos 1 e 3 foi pouco eficiente na correção do pH, valores iniciais de 7,8 e 8,4, diminuíram para 7,28 e 8,0, respectivamente.

Figura 18 - Valores de pH dos solos antes e ao final do experimento em casa de vegetação. SAC: sem ácido cítrico; e AAC: aplicação de ácido cítrico no solo (duas aplicações de  $20 \text{ mmol dm}^{-3}$ )



O pH, entre as propriedades químicas do solo, é a que mais influencia na especiação química de U (EBBS et al., 1998), no que se refere, principalmente, a sua biodisponibilidade e solubilidade. De acordo com Langmuir (1978), em solos mais ácidos,  $\text{pH} < 5$ , a fração oxídica predomina com 80-90% sob a forma de íon urânio ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), ao passo que em faixas próximas da neutralidade situa-se, frequentemente, complexado com vários ligantes apresentando as seguintes espécies solúveis:  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ ,  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH}_2)^{2+}$  e  $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$ ; para pH mais alcalino, próximos e superiores a 8, predominam a fração carbonática ( $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ), com alta solubilidade.

Além disso, o pH influencia na maior ou menor produção de matéria seca da planta. Desta forma, foi verificado, de modo geral, efeito significativo na aplicação do ácido cítrico na diminuição da produção de matéria seca da parte aérea (MSPA) e raiz (MSR), quando comparada aos 4 solos sem adição do ácido (Tabela 11). Manchas e clorose apareceram nas folhas e, posteriormente, rápida desfolha após as duas aplicações do quelante, reduzindo em 27, 34 e 20% em média, a biomassa do sistema radicular do milho, girassol e feijão, respectivamente.

Para a parte aérea, a dose de 40 mmol kg<sup>-1</sup> de ácido cítrico, em duas aplicações, promoveu redução média de 37 % da matéria seca para o milho, 34% para o girassol e 48% para o feijão, indicando limitação da aplicação de doses elevadas de ácido cítrico pela diminuição de biomassa e, por conseguinte, menor eficiência líquida de fitoextração. Segundo Freitas et al. (2009), concentrações de ácido cítrico acima de 20 mmol kg<sup>-1</sup> podem promover redução na capacidade de fitoextração e causar fitotoxidez nas plantas.

Tabela 11 - Matéria seca da raiz (MSR) e da parte aérea (MSPA) em milho, girassol e feijão sem ácido cítrico (SAC) e após a aplicação do ácido cítrico (AAC)

Solo	Milho		Girassol		Feijão	
	SAC	AAC	SAC	AAC	SAC	AAC
MSR (g/vaso)						
1	5,397 bA	4,158 bA	1,854 bA	1,283 aA	1,837 cA	0,795 bB
2	7,831 aA	4,896 bB	4,236 aA	3,170 aB	3,781 aA	2,819 aB
3	8,653 aA	7,918 aA	2,550 bA	1,638 aB	0,769 dB	1,600 bA
4	8,348 aA	4,973 bB	4,2833 aA	2,964 aB	3,208 bA	2,465 aB
MSPA (g/vaso)						
1	10,813 cA	9,076 bA	8,433 bA	7,616 aA	7,326 bA	3,090 bB
2	26,266 aA	10,416 bB	9,346 bA	6,383 aB	11,296 aA	5,6367 aB
3	19,713 bA	19,010 aA	7,200 bA	6,936 aA	3,533 cB	5,783 aA
4	20,413 bA	9,736 bB	13,460 aA	6,250 aB	12,073 aA	6,2833 aB

<sup>(1)</sup> Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de teste de Scott-Knott a 5 %: indicação em letras minúsculas nas colunas e letras maiúsculas nas linhas.

Considerando a importância da produção de matéria seca pelas plantas no estudo de fitorremediação, os solos 2 e 4, apesar de possuírem maiores teores de U em relação aos outros solos, permitiram crescimento satisfatório das 3 plantas, com o milho produzindo maior MSPA. Mesmo com menores teores de U, as plantas apresentaram

menor crescimento nos solos 1 e 3, provavelmente, pelo fato do pH estar acima da neutralidade e pelas diferentes características físicas do solo.

### **Análises dos teores e conteúdos de U na parte aérea e raiz**

Verificou-se efeito significativo entre os teores de U nas raízes das plantas e entre as espécies estudadas (Tabela 12). No solo 2, no tratamento sem aplicação de ácido cítrico, constatou-se maior concentração de U nas raízes das plantas. Os teores de U encontrados nas raízes de girassol foram superiores às outras espécies, em que o maior teor de U (888,10 mg kg<sup>-1</sup>) foi cerca 4,5 e 5,7 vezes maior que os observados para o feijão (198,21 mg kg<sup>-1</sup>) e para o milho (155 mg kg<sup>-1</sup>), respectivamente, mostrando que se trata de uma espécie com capacidade de acumular U nas raízes (MIHALÍK et al., 2012).

Tabela 12 - Teores e conteúdos de U (mg kg<sup>-1</sup>) nas raízes das plantas

Solos com e sem ácido	Milho	Girassol	Feijão
		Teor U na raiz (mg kg <sup>-1</sup> )	
S1C	1,7667 gB	4,20 gA	1,90 gB
S2C	109,106 cC	719,20 bA	130,66 cB
S3C	9,70 eC	18,20 eA	10,65 eB
S4C	91,00 dC	480,33 dA	104,20 dB
S1S	1,50 gB	3,68 gA	1,61 gB
S2S	155,00 aC	888,10 aA	198,21 aB
S3S	7,20 fC	15,63 fA	8,10 fB
S4S	122,31 bC	641,40 cA	157,98 bB
Solos com e sem ácido	Milho	Girassol	Feijão
		Conteúdo U na raiz (mg kg <sup>-1</sup> )	
S1C	0,007347 gA	0,005389 fA	0,001522 fA
S2C	0,5341cB	2,2798 cA	0,3681 cC
S3C	0,077 eA	0,0494 eB	0,0152 eC
S4C	0,4526067dB	1,4224 dA	0,2568 dC
S1S	0,00805 gA	0,0068 fA	0,0029 fA
S2S	1,2139 aB	3,7625 aA	0,7495 aC
S3S	0,0622 fA	0,039 eB	0,0063 fC
S4S	1,0210 bB	2,75 bA	0,5061 bC

<sup>(1)</sup> Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5 %: indicação em letras minúsculas nas colunas e letras maiúsculas nas linhas.

Houve uma relação direta entre os maiores teores de U no solo e sua acumulação nas raízes das plantas. A ocorrência mais propícia de extração e de acúmulo de U nas raízes foi verificada para o girassol no solo 2 ( $3,76 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e solo 4 ( $2,75 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Mesmo com menores teores, o acúmulo de U nas raízes do milho nos solos 2 e 4 foram maiores em relação ao do feijão, o que corrobora a importância da junção de elementos como produção de matéria seca e teor nos tecidos na eficiência da fitoextração. No que concerne aos solos 1 e 3, as plantas não apresentaram teores e conteúdos significativos de U nas raízes. Estes resultados concordam com Huang et al. (1998), ao relatarem que há variações significativas na acumulação de U entre plantas e cultivares, e que essa variação é influenciada pelo tipo ou classe de solo. Portanto, os diversos tipos de solos e espécies de plantas utilizadas no estudo, contribuíram para maior ou menor retirada do U do solo e absorção pelas raízes das plantas.

Os teores de U nas raízes das espécies de plantas foram significativamente maiores que na parte aérea (Tabela 13). Verificou-se que o teor de U nas raízes foi de 20 a 40 vezes maior que a concentração de U na parte aérea. Segundo Arduini et al. (1996), o transporte radial de metais na raiz, sobretudo apoplástico, é controlado pela absorção de metais pesados da rizosfera e acúmulo desses nas raízes, conservando suas funções e integridade, sendo então, vistos como artifícios dos quais o sistema radicular pode contribuir, com a baixa translocação para a parte aérea, para a tolerância a metais pesados.

Os teores e conteúdos de U na parte aérea das 3 espécies vegetais estudadas estão ilustrados na tabela 13. Todas as espécies cultivadas nos 4 solos apresentaram teores de U na parte aérea abaixo da faixa que elas iniciariam sintomas de toxidez ( $< 300 \text{ mg kg}^{-1}$ ) sugerida por Sheppard et al. (1992). O girassol foi estatisticamente superior às demais, com teores de U mais altos no solo 2,  $44,16$  e  $27,68 \text{ mg U kg}^{-1}$ , sem e com aplicação de ácido cítrico, respectivamente; enquanto feijão e milho obtiveram os menores teores de U, diferindo estatisticamente um do outro,  $10,06$  e  $7,53 \text{ mg kg}^{-1}$  de U, respectivamente, sem aplicação do ácido, e não diferindo estatisticamente após aplicação do ácido,  $6,72$  e  $5,25 \text{ mg kg}^{-1}$  de U, feijão e milho, respectivamente.

A complexidade e os requisitos de biodisponibilidade se fazem necessário quando se trata de metais como o U, visto que teores próximos a  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  de U no solo, faixa tida como normal, pode causar sintomas de toxidez nas plantas (GULATI et al., 1980); todavia, há relato na literatura que solos com  $10000 \text{ mg kg}^{-1}$  não causaram toxicidade às plantas (SHEPPARD et al., 1992). Assim, apesar do teor total presente nos

solos 2 e 4 ser elevado, é no teor disponível que encontra a maior importância, por encontrar-se em forma móvel e assimilável, que permite sua adsorção e transporte por intermédio das raízes das plantas.

Tabela 13 - Teores e conteúdos de U na parte aérea das plantas

Solos com e sem ácido	Milho	Girassol	Feijão
Teor de U na parte aérea (mg kg <sup>-1</sup> )			
S1C	0,04 dA	0,1067 eA	0,08 dA
S2C	5,25 bB	27,6833 bA	6,7267 bB
S3C	0,3067 dA	0,92 eA	0,39 dA
S4C	2,61 cB	16,71 dA	3,3667 cB
S1S	0,033 dB	0,090 eA	0,0533 dB
S2S	7,530 aC	44,1667 aA	10,06 aB
S3S	0,2367 dB	0,7667 eA	0,3233 dB
S4S	3,6333 bB	22,13 cA	4,6333 bB
Solos com e sem ácido	Milho	Girassol	Feijão
Conteúdo de U na parte aérea (mg kg <sup>-1</sup> )			
S1C	0,0003eA	0,0007 eA	0,0002 dA
S2C	0,0546 cB	0,1767 cA	0,0259 cC
S3C	0,0058 eA	0,0063 eA	0,0022 dA
S4C	0,0253 dB	0,1043dA	0,0211 cB
S1S	0,0003 eA	0,0008 eA	0,0004 dA
S2S	0,2974 aB	0,4128 aA	0,1136 aC
S3S	0,0046 eA	0,0055 eA	0,0011 dA
S4S	0,0751 bB	0,2974 bA	0,0559 bC

<sup>(1)</sup> Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5 %: indicação em letras minúsculas nas colunas e letras maiúsculas nas linhas.

O uso de quelante diminuiu o teor disponível de U nos solos 2 e 4 e, conseqüentemente, influenciou na absorção e translocação do U para a parte aérea das espécies (Tabela 13). Possivelmente, a diminuição do pH não permitiu que o efeito do quelante na absorção de U se expressasse, uma vez que a toxicidade do U para as plantas pode estar relacionada com sua alta disponibilidade e mobilidade sob condições de solos alcalinos. Nesse contexto, devido à maior alcalinidade do solo, o maior potencial de extração de U pelas raízes foi atingido sem aplicação de quelante. Esses resultados corroboram com Shahandeh e Hossner (2002), no estudo de fitoextração de U, ao verificarem que o girassol e a mostarda indiana foram as espécies com maior propensão de acumular U na raiz e na parte aérea e que o maior acúmulo se deu em

solos com maior taxa de contaminação e, sobretudo, mais alcalinos, variando com o tipo ou classe de solo.

O girassol apresentou os maiores acúmulos de U na parte aérea para o solo 2 (Tabela 13). Essa espécie possui a grande vantagem de permitir 3 ciclos sucessivos em trabalho de fitorremediação. Para os 4 solos, o milho foi a planta que apresentou maior produção de matéria seca de parte aérea (Tabela 11), todavia não expressou boa propensão para o acúmulo de U, devido aos menores teores do metal nos tecidos em decorrência, provavelmente, do término do experimento antes do fim do ciclo da planta.

### **Fator translocação, porcentagem de remoção e tempo de recuperação do U**

O fator de translocação (FT) de U variou de 0,021 a 0,051 para os 4 solos estudados, com pouca diferença entre os solos após aplicação de ácido cítrico (Tabela 14). O FT mede a eficiência da planta em translocar um elemento da raiz para a parte aérea. Quando este fator é superior a 1, pode-se inferir que a espécie vegetal é eficiente em translocar o metal, designando-a como acumuladora (DENG et al., 2004). Nos solos 3 e 4, o girassol foi a espécie com maiores FT de U; enquanto que nos solos 1 e 2, o feijão permitiu maior transporte desse metal para a parte aérea. Porém, nenhuma das espécies estudadas foi eficiente em translocar U da raiz para a parte aérea. Esse efeito é ainda mais expressivo para a o milho nos 4 solos, o que pode estar associado à diminuição do conteúdo de U durante a fitoextração, levando a um menor estoque do mesmo dissolvido na solução do solo, o que possivelmente afetou a remoção pelas culturas. Por outro lado, Mahar et al. (2016) relaciona o baixo FT a práticas de defesa das plantas cultivadas em solos contaminados.

Tabela 14 - Fator de translocação de U das raízes para a parte aérea das plantas

Solos com e sem ácido	Milho	Girassol	Feijão
	Fator de Translocação (FT)		
S1C	0,0226	0,0244	0,0401
S2C	0,0481	0,0385	0,0515
S3C	0,0316	0,0505	0,0416
S4C	0,0286	0,0348	0,0323
S1S	0,0211	0,0263	0,0331
S2S	0,0485	0,0497	0,0508
S3S	0,0329	0,0490	0,0399
S4S	0,0301	0,0345	0,0293

A eficácia da fitoextração depende tanto da concentração de contaminantes na biomassa colhida, quanto da produção alcançada. Desta forma, a percentagem de redução anual das concentrações de U ou de outros metais, pode ser calculada a partir da percentagem de remoção, baseando-se nos teores na parte aérea em determinada produção e em dado volume de solo.

Assim, assumindo uma profundidade de enraizamento de 20 cm e uma densidade média de  $1,4 \text{ g cm}^{-3}$  dos solos estudados, o volume de solo em contato com o sistema radicular é igual a  $2800000 \text{ kg ha}^{-1}$ . Os rendimentos das espécies estudadas, por sua vez, são citados na literatura valores médios anuais de campo de 12000, 2500 e  $1800 \text{ kg ha ano}^{-1}$ , para milho, girassol e feijão, respectivamente. Com base nestas informações foram calculadas as percentagens de remoção, porém, no presente estudo, os cálculos dos rendimentos foram considerados menores, em virtude dos períodos de cultivos também serem menores, menos de 8 semanas ao invés dos ciclos completos, uma vez que os tratamentos com ácido cítrico diminuíram bastante a MSR e MSPA e algumas plantas demonstraram sintomas de fitotoxidez, além disso, o rendimento foi afetado pelo tipo ou classe de solo.

Tendo com base os rendimentos de campo, as percentagens foram estimadas, todavia, permaneceu pequena para U, variando de 0,011 a 0,103% (Tabela 15).

Tabela 15 - Percentagens de remoção anuais e tempo mínimo exigido para 10% de fitoextração de U total para o milho, girassol e feijão em quatro solos sem aplicação de ácido cítrico (SAC) e com aplicação de ácido cítrico (AAC).

Espécie	Solo 1		Solo 2		Solo 3		Solo 4	
	SAC	AAC	SAC	AAC	SAC	AAC	SAC	AAC
Remoção Anual (%)								
Milho	0,034	0,043	0,052	0,037	0,028	0,037	0,048	0,034
Girassol	0,035	0,037	0,103	0,064	0,032	0,039	0,096	0,073
Feijão	0,016	0,022	0,019	0,012	0,011	0,013	0,016	0,012
Tempo mínimo necessário para 10% de fitoextração (anos)								
Milho	-	-	191	273	351	267	208	295
Girassol	-	-	97	156	314	255	104	138
Feijão	-	-	535	800	931	772	620	853

-: solo com teor de U abaixo de  $4,2 \text{ mg kg}^{-1}$

A mais alta percentagem de extração foi obtida no solo 2 cultivado com girassol na ausência de ácido cítrico, sendo aproximadamente, 2 vezes maior do que

com adição do quelante para o mesmo solo. Resultados diferentes ao do presente estudo foram obtidos por Vandenhove et al. (2001), no qual as porcentagens de remoção anual máxima chegaram aos 5%, obtido após aplicação de  $25 \text{ mmol kg}^{-1}$  de ácido cítrico, uma semana antes da colheita do azevém. Tal fato pode ser atribuído às diferenças nas propriedades dos solos e maiores teores de U biodisponível, que favoreceu maior absorção pela planta após alteração do pH. Contudo, os percentuais de remoção máximo nos solos do estudo assemelharam-se aos obtidos por Vandenhove et al. (2001), em solos de controle, sem aplicação de ácido cítrico.

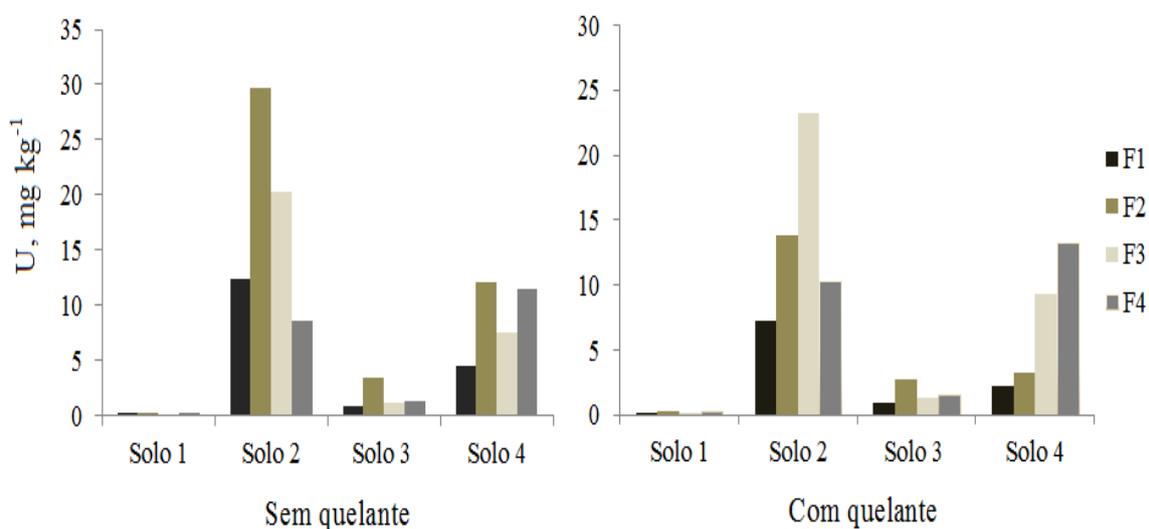
Projeções dos teores de U no solo depois de vários anos sucessivos de fitoextração também estão ilustrados na tabela 15. Uma redução de 10% na concentração de U no solo poderá ser atingida num período de 97 e 104 anos ou menos para os solos 2 e 4, respectivamente, cultivado com girassol. Entre as três espécies, o feijão seria a espécie que extrairia menos U do solo. Cabe salientar que a aplicação do ácido cítrico, na dose aplicada, aumentaria o tempo para reduzir o U em relação ao controle, o que não seria indicado, uma vez que o tempo necessário limita a viabilidade prática e eficiência da fitoextração, no que concerne a reabilitação de solos com elevados teores de U, bem como de outros metais. Logo, com aplicação do quelante seria necessário um período de tempo maior para retirar o U do solo pelo girassol: 156 e 138 anos, solos 2 e 4, respectivamente. Resultados divergentes foram obtidos por Duquène et al. (2009), no estudo de fitoextração induzida de U utilizando as espécies mostarda indiana e azevém, no qual foi verificado redução de 10% nos teores de U nos solos em intervalo de 60 a 18000, em que os menores tempos de recuperação foram alcançados após aplicação do ácido cítrico no solo.

Dadas as porcentagens anuais de remoção, pode-se calcular o tempo necessário para obter uma redução desejada do teor de U em solos da Jazida de Itataia, com base em valores de referência de qualidade de solo quanto a presença de U (PEIXOTO, 2013) e em valores médios de U remetidos para solos brasileiros (PEREZ et al., 1998). A partir dessas referências, o valor próximo a  $4,2 \text{ mg kg}^{-1}$  é atribuído ao mesmo. Assim, para o U no solo 2: 965, 1900 e 5322 anos seriam necessários para atingir esse limite nas espécies girassol, milho e feijão, respectivamente. Para o solo 4, por sua vez, os intervalos em anos necessários seriam 1030 para o girassol, 2060 para o milho e 6142 para o feijão, para então atingirem o limite admissível de U no solo, assumindo uma porcentagem de remoção anual constante ao longo dos anos.

### Efeitos do ácido cítrico na disponibilidade e nas formas de U no solo

Após 60 dias de crescimento das plantas, os teores de U extraídos sequencialmente na fração trocável e carbonática nos solos 2 e 4 foram diminuídos em função das doses de ácido cítrico aplicado (Figura 19). Verificou-se, no solo 2, uma diminuição de 2 e de 1,7 vezes do U ligado as frações carbonática e trocável, respectivamente. Para o solo 4, constatou-se um decréscimo de 3,6 e 2 vezes para as frações carbonática e trocável, respectivamente. Por outro lado, observou-se que os teores extraídos da fração oxídica e ligada a MO, para os mesmos solos, apresentaram um moderado aumento da mobilidade do U, certamente por uma maior afinidade do U com essas frações em pH ácido, desencadeada após a aplicação do ácido cítrico ao solo. Os teores de U nos solos 1 e 3 foram pouco influenciados pela adição do quelante.

Figura 19 - Teor de U nas frações do solo: trocável (F1), carbonática (F2), ligado aos óxidos (F3) e ligado a matéria orgânica (F4), antes e após aplicação das doses de ácido cítrico.



Segundo Boileau et al. (1985), a toxicidade do íon uranilo é fortemente dependente da fração em que o U se encontra no solo, e a formação de complexos de ligação aniônica com os carbonatos é mais tóxica, uma vez que sua absorção a partir da solução do solo é maior do que as de complexo catiônico  $UO_2^{+2}$ . Assim, solos enriquecidos com carbonatos, provavelmente, teria como único processo viável para extração de U de seus minérios a lixiviação alcalina, sendo, neste caso, a mais indicada para conseguir a remediação de solos contaminados com U (MASON et al., 1997).

Ademais, o aumento do teor de U biodisponível no solo, principalmente nas frações mais solúveis, também podem estar relacionadas com alterações causadas pelo crescimento e desenvolvimento das plantas. Estudos já demonstraram maior concentração de U na solução do solo na presença de plantas (TAKEDA et al., 2008). Em Duquène et al. (2006), observaram um aumento da solubilidade de U entre 9 a 53 vezes após 7 semanas de cultivo em meio alcalino. Além disso, ácidos orgânicos também podem formar complexos catiônicos com o U e aumentar seus teores solúveis (DUQUÈNE et al., 2008).

Verificou-se diminuição das intensidades de correlações do U ligadas às frações carbonática e trocável com os teores e conteúdos de U acumulados nas raízes e na parte aérea das plantas, bem como com o U na fração trocável nos solos após a aplicação do quelante (Tabelas 16), em que foi demonstrado um efeito depressivo desse extrator, na dose utilizada, em aumentar os teores de U prontamente disponíveis para absorção.

Uma gama de fatores podem estar relacionados com a diminuição destas correlações, incluído aumento da concentração de íons competidores, proporcionado pela diminuição do pH, redução de exsudatos radiculares e estratégias das espécies de plantas presentes no ensaio (JUNG, 2008). Esses fatores influenciam na liberação de U para solução do solo e, provavelmente, afetaram a capacidade de absorção de U pela planta no solo.

Além disso, a baixa disponibilidade do U pode estar relacionada com baixa fração de argila no solo (média de 16%) e baixo teor de matéria orgânica (média de 20 g kg<sup>-1</sup> de solo) (Tabela 10), e, conseqüentemente, média a baixa CTC ligada a estes colóides. De acordo com Laroche et al. (2005), a adsorção das espécies livre de urânio, forma oxidada mais comum, ocorre, substancialmente, na presença de MO e minerais argilosos carregados negativamente, os quais constituem superfícies propícias para o urânio se ligar, predominantemente em condições ácidas.

Tabela 16 - Correlação linear de Pearson entre a produção de matéria seca ( $\text{g kg}^{-1}$ ), teor ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e conteúdo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de U na parte aérea (PA) e raiz (RA) das plantas de milho, girassol e feijão e disponível do metal com Mehlich 1 ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) com as frações do solo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ); fração trocável (F1), fração carbonática (F2), fração oxídica (F3) e fração orgânica (F4), antes e após a aplicação do ácido cítrico.

	MS (RA)	MS (PA)	Teor (RA)	Cont. (RA)	Teor (PA)	Cont. (PA)	F1	F2	F3	F4	Mehl.
Urânio											
Antes da aplicação do ácido cítrico											
MS (RA)	1	0,91**	0,70**	0,60*	0,41*	0,30*	-0,28 <sup>ns</sup>	-0,31*	0,29 <sup>ns</sup>	0,34*	0,30*
MS (PA)		1	0,21 <sup>ns</sup>	0,09 <sup>ns</sup>	0,46 <sup>ns</sup>	0,58*	0,65*	0,70**	0,78**	0,80**	0,65*
Teor (RA)			1	0,98**	0,88**	0,59*	0,69*	0,72**	0,54*	0,58*	0,67*
Cont. (RA)				1	0,47*	0,52*	0,44*	0,63*	0,49*	0,34*	0,57*
Teor (PA)					1	0,82**	0,78*	0,87**	-0,60*	-0,63*	0,82**
Cont. (PA)						1	0,70**	0,83**	-0,30*	-0,21 <sup>ns</sup>	0,81**
F1							1	0,90**	0,66*	0,69*	0,85**
F2								1	0,64*	0,68*	0,83**
F3									1	0,79**	0,64*
F4										1	0,69*
Mehl.											1
Após a aplicação do ácido cítrico											
MS (RA)	1	0,85**	0,79**	0,68*	0,64*	0,34*	0,17 <sup>ns</sup>	0,18 <sup>ns</sup>	-0,16 <sup>ns</sup>	-0,17 <sup>ns</sup>	0,15 <sup>ns</sup>
MS (PA)		1	0,41*	0,50*	0,76**	0,69*	0,55*	0,60*	-0,71**	-0,79**	0,58*
Teor (RA)			1	0,98**	0,83**	0,58*	0,62*	0,62*	0,65*	0,55*	0,69*
Cont. (RA)				1	0,48*	0,68*	0,76**	0,74**	0,79**	0,67**	0,83**
Teor (PA)					1	0,70**	0,65*	0,65*	0,68*	0,57*	0,72**
Cont. (PA)						1	0,21 <sup>ns</sup>	-0,22 <sup>ns</sup>	0,14 <sup>ns</sup>	0,22 <sup>ns</sup>	0,28 <sup>ns</sup>
F1							1	0,80**	-0,16 <sup>ns</sup>	-0,23 <sup>ns</sup>	0,58*
F2								1	-0,19 <sup>ns</sup>	-0,20 <sup>ns</sup>	0,53*
F3									1	0,73**	0,70**
F4										1	0,80**
Mehl.											1

\*\* e \* Significativo respectivamente a  $p < 0,01$  e  $p < 0,05$ , ns: não-significativo.

## CONCLUSÕES

O ácido cítrico não foi eficiente em aumentar a biodisponibilidade da concentração de U às plantas e com isso melhorar a eficiência da fitoextração em solos ao redor da jazida. Verificou-se, de maneira geral, efeito depressivo da aplicação de ácido cítrico (quelante) aos solos, na dose utilizada, na absorção de U pelas plantas.

As espécies milho, girassol e feijão foram pouco eficientes em translocar U para a parte aérea nos solos estudados, aumentando proporcionalmente com o teor de U nos solos e variando com as características destes solos.

Dentre as espécies estudadas, o girassol foi a que acumulou maiores teores de U nas raízes e parte aérea, porém ainda não pode ser recomendada em programa de fitorremediação de áreas contaminadas por U pela técnica da fitoextração; uma vez que, os índices de remoção do solo e coeficientes de translocação de U foram baixos e, por conseguinte, o período mínimo necessário para extração de U alto, indicando a atuação de mecanismo de resistência das plantas com elevados teores de U nos solos.

As percentagens baixas de U nas quatro frações geoquímicas em relação ao U pseudototal indicam que as atividades observadas nos quatro solos estão, predominantemente, associadas ao material que deu origem a esses solos, e não a um processo de contaminação por alguma perturbação na área.

A aplicação de ácido cítrico diminuiu a mobilização de U para as formas mais solúveis e pouco influenciou as frações mais estáveis. Verificou-se uma redução na distribuição de U na fração carbonática e trocável, enquanto foi observado um moderado aumento na sua disposição associadas à fração oxídica e ligadas a MO.

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M de J. N.; VIANA, T. V. de A; AGUIAR, J. V. de; JUNIOR, R. R C.; AQUINO, F. C. de; JUNIOR, J. H. C. B. Dados climatológicos: Estação de Fortaleza, [recurso eletrônico] – Fortaleza – CE: **Embrapa Agroindustrial Tropical**, (Documentos 86 / Embrapa agroindustrial Tropical, ISSN 1677-1915), 2004.
- ARDUINI, I., GODBOLD, D.L., ONNIS, A. Cadmium and copper uptake and distribution in Mediterranean tree seedlings. **Physiologia Plantarum**, v. 97, p. 111–117, 1996.
- BOILEAU, L. J. R., NIEBOER, E., RICHARDSON, D. H. S. Uranium accumulation in the lichen *Cladonia rangiferina*. Part II. Toxic effects of cationic, neutral, and anionic forms of the uranyl ion. **Canadian Journal of Botany**, v. 63, p. 390–397, 1985.

CHANDRA, R., YADAV., S., YADAV., S. Phytoextraction potential of heavy metals by native wetland plants growing on chlorolignin containing sludge of pulp and paper industry. **Ecological Engineering**, v. 98, 134–145, 2017.

DENG, H.; YE, Z. H. WONG, M. H. Accumulation of lead, zinc, copper and cadmium by 12 wetland plant species thriving in metal - contaminated sites in China. **Environmental Pollution**, v. 132, p. 29– 40, 2004.

DUQUÈNE, L., VANDENHOVE, H., TACK, F., VAN DER AVOORT, E., VAN HEES, M., WANNIJN, J. Plant-induced changes in soil chemistry do not explain differences in uranium transfer. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 90, p. 1–14, 2006.

DUQUÈNE, L., TACK, F., MEERS, E., BAETEN, J., WANNIJN, J., VANDENHOVE, H. Effect of biodegradable amendments on U solubility in contaminated soils. **Science of the Total Environment**, v. 391, 26–33, 2008 .

DUQUÈNE, L., VANDENHOVE, H., TACK, F., MEERS, E., BAETEN, J., WANNIJN, J. Enhanced phytoextraction of uranium and selected heavy metals by Indian mustard and ryegrass using biodegradable soil amendments. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 1496 –1505, 2009.

EBBS, S. D., BRADY, D. J. KOCHIAN, L. V. Role of uranium speciation in the uptake and translocation of uranium by plants. **Journal of Experimental Botany**, v. 49, p.1183–1190, 1998.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. **Manual de Métodos de Análises de Solos**. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011.

FREITAS, E. V. DE S., DE NASCIMENTO, C. W. A., SILVA, A. J., DUDA, G. P. INDUÇÃO DA Fitoextração de chumbo por ácido cítrico em solo contaminado por baterias automotivas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 467–473, 2009.

GAO, Y., MIAO, C., MAO, L., ZHOU, P., JIN, Z., SHI, W. Improvement of phytoextraction and antioxidative defense in *Solanum nigrum* L. under cadmium stress by application of cadmium-resistant strain and citric acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 771–777, 2010.

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

GEE, G.W., BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil analysis. Parte 1: Physical and mineralogical methods. Madison, **Soil Science Society of America**, p. 383–412, 1986.

GULATI, K. L., OSWAL, M.C., NAGPAUL, K. K . Assimilation of uranium by wheat and tomato plants. **Plant Soil**, v. 55, p. 55–59, 1980.

HUANG, J. W., BLAYLOCK, M. J., KAPULNIK, Y. K. ENSLEY, B. D. Phytoremediation of Uranium-Contaminated Soils: Role of organic acids in triggering uranium hyperaccumulation in plants. **Environmental Science e Technology**, v. 32, p. 2004–2008, 1998.

JUNG, M.C. Heavy metal concentration in soils and factors affecting metal uptake by plants in the vicinity of a Korean Cu-W mine. **Sensors**, v. 8, p. 2413–2423, 2008.

LANGMUIR, D. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. **Geochimical Cosmochimica Acta**, v. 42, p. 547–569, 1978.

LAROCHE L, HENNER P, CAMILLERI V, MORELLO M, GARNIER-LAPLACE J, Root uptake of uranium by a higher plant model (*Phaseolus vulgaris* L.) – bioavailability from soil solution. **Radioprotection**, v. 40, p. 33–39, 2005.

MAHAR, A., WANG, P., ALI, A. AWASTHI, M. K., LAHORI, A. H., WANG., Q. W., LI, R., ZHANG, Z. Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 126, p. 111–121, 2016.

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

MASON, C. F. V., TURNEY, W. R. J. R., THOMSON, B. M., LU, N., LONGMIRE, P. A. e CHISHOLM-BRAUSE, C. I. Carbonate leaching of uranium from contaminated soils. **Environmental Science and Technology**, v. 31, p. 2707–2711, 1997.

MORTON, L.S., EVANS, C.V., HARBOTTLE, G., ESTES, G.O. Pedogenic fractionation and bioavailability of uranium and thorium in naturally radioactive spodosols. **Soil Science Society of America**, v. 65, p. 1197–1203, 2001.

MIHALÍK, J., HENNER, P., FRELON, S., CAMILLERI, V., FÉVRIER, L. Citrate assisted phytoextraction of uranium by sunflowers: Study of fluxes in soils and plants and resulting intra-planta distribution of Fe and U. **Environmental and Experimental Botany**, v. 77, p. 249–258, 2012.

MORALES, L. A., VIDAL VÁZQUEZ, R., PAZ-FERREIRO, J. Influence of liming on the spatial and temporal variability of Mehlich-1 extractable Fe in a rice field. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 109, p. 78–85, 2011.

PEIXOTO, C.M. **Determinação dos valores de referência de qualidade de solo para U e Th no estado de Minas Gerais**. 2013. 144 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologias Radiações, Minerais e Materiais) – Comissão nacional de Energia Nuclear, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Minas Gerais, 2013.

PEREIRA, B. F. F.; ABREU, C. A.; ROMEIRO, S.; PAZ-GONZÁLEZ, A. Pb-phytoextraction by maize in a Pb-EDTA treated Oxisol. **Scientia Agricola**, v.64, p.52–60, 2007.

PÉRES, D.V., SALDANHA, M.F. da COSTA, MOREIRA, J.C. VAITSMAN, D.S. Concentração total de urânio e tório em alguns solos brasileiros. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 33, p.1417–1423, 1998.

ROSSI, S. C. **Fisiologia de leguminosas com potencial fitoextrator para o metal pesado cádmio**. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) - Instituto agrônômico, Campinas, SP, p. 72, 2007.

SHAHANDEH, H. HOSSNER, L. R. Role of soil properties in phytoaccumulation of uranium. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 141, p. 165–180, 2002.

SARWAR, N. IMRAN, M., SHAHEEN, M. R. ISHAQUE, W., KAMRAN, M. A., MATLOOB, A., REHIM, A., HUSSAIN, S. Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives. **Chemosphere**, v. 171, p. 710–721, 2017.

SARWAR, N., ISHAQ, W., FARID, G., SHAHEEN, M.R., IMRAN, M., GENG, M., HUSSAIN, S. Zinc e cadmium interactions: impact on wheat physiology and mineral acquisition. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 122, p. 528–536, 2015.

SHAKOOR, M. B., ALI, S., HAMEED, A., FARID, M., HUSSAIN, S., YASMEEN, T., NAJEEB, U., BHARWANA, S. A., ABBASI, G. H. Citric acid improves lead (pb) phytoextraction in brassica napus L. by mitigating pb-induced morphological and biochemical damages. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 109, p. 38–47, 2014.

SHEORAN, V., SHEORAN, A. S., POONIA, P. Factors affecting phytoextraction: A Review. **Pedosphere**, v. 26, p. 148–166, 2016.

SHAHANDEH, H., HOSSNER, L.R. Enhancement of uranium phytoaccumulation from contaminated soils. **Soil Science**, v. 167, p. 269–280, 2002.

SHEPPARD, S.C., EVENDEN, W.G., ANDERSON, A.J. Multiple assays of uranium in soil. *Environ.* **Toxicology and Water Quality**, v. 7, p. 275–294, 1992.

TANG, Z., CHAIA, M., CHENGB, J., JINC, J., YANGD, Y., NIED, Z., HUANGD, Q., LIE, Y. Contamination and health risks of heavy metals in street dust from a coalmining city in eastern China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 138, 83–91, 2017.

TAKEDA, A., TSUKADA, H., TAKAKU, Y., AKATA, N., HISAMATSU, S. Plant induced changes in concentrations of caesium, strontium and uranium in soil solution with reference to major ions and dissolved organic matter. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 99, p. 900–911, 2008.

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

VANDENHOVE, H. VAN HEES, M., VAN WINCKEL, S. Feasibility of phytoextraction to clean up low-level uranium-contaminated soil. **International Journal of Phytoremediation**, V. 3, p. 301–20, 2001.

WU, Q., LEUNG, J.Y.S., GENG, X., CHEN, S., HUANG, X., LI, H., HUANG, Z., ZHU, L., CHEN, J., LU, Y. Heavy metal contamination of soil and water in the vicinity of an abandoned e-waste recycling site: Implications for dissemination of heavy metals. **Science of the Total Environment**, v. 506, p. 217–225, 2015.

XIAO, R., WANG, S., LI, R., WANG, J. J., ZHANG, Z. Soil heavy metal contamination and health risks associated with artisanal gold mining in Tongguan, Shaanxi, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 141, p. 17–24, 2017.

YEOMANS, J. C.; BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communication in Soil Science and Plant Analyses**, v. 19, p. 1467-1476, 1988.

YILDIRIM, D. SASMAZ, A. Phytoremediation of As, Ag, and Pb in contaminated soils using terrestrial plants grown on Gumuskoy mining area (Kutahya Turkey). **Journal of Geochemical Exploration**, xxx, xxx–xx x, 2016.

ZANCHETA, A. C. F., DE ABREU, C. A., ZAMBROSI, F. C. B., ERISMANN, N. M. MAGALHÃES, M. A., LAGÔA, A. Fitoextração de cobre por espécies de plantas cultivadas em solução nutritiva. **Bragantia**, v. 70, p.737-744, 2011.

ZEITOUNI, C. F., BERTON, R. S., ABREU, C. A fitoextração de cádmio e zinco de um latossolo vermelho-amarelo contaminado com metais pesados. **Bragantia**, v. 66, p. 649–657, 2007.

## 5 CARACTERÍSTICAS HIDROQUÍMICAS DA ÁGUA SUPERFICIAL EM RESERVATÓRIOS PRÓXIMOS DA JAZIDA DE ITATAIA-CE

### RESUMO

A caracterização da água é uma questão crucial para a segurança da qualidade da água, de forma que o líquido distribuído à população tenha as características de qualidade determinadas pela legislação vigente do país. Este estudo teve como objetivo a caracterização de alguns parâmetros químicos e físicos da qualidade da água e do solo de reservatórios próximos à jazida de Itataia-CE. Foram coletadas amostras de água e de solo em 20 pontos, compreendendo águas do rio Groaíras, dos Açudes Quinze e Quixaba e da Barragem Edson Queiroz, usando como testemunha a área da nascente com mata nativa. Igualmente, foram coletadas amostras de solos nas margens dos reservatórios e em pontos situados na parte superior dos reservatórios. Os atributos estudados na água incluíram pH, CE, Ca, Mg, K, Na, HCO<sub>3</sub>, P e turbidez; e pH, CE, CTC, CO, P, areia, silte e argila foram analisados no solo. Observou-se uma tendência decrescente dos seguintes íons nas águas analisadas: Ca > Na > Mg > K > HCO<sub>3</sub> > P, indicando a qualidade da água superficial está sendo influenciada pelo intemperismo de rochas calcárias, principalmente, e por aporte antropogênico, ultrapassando, em alguns pontos, os valores estipulados pelos órgãos ambientais. O monitoramento e medidas para os teores destes íons nos reservatórios próximos da Jazida e próximos às áreas agrícolas deverão ser tomadas para evitar acumulação. Por outro lado, os valores médios de CE, pH e turbidez foram considerados adequados para as águas analisadas. Os baixos teores dos atributos químicos e físicos encontrados nos solos pouco influenciaram no aporte dos atributos químicos e físicos da água, fato corroborado pelas baixas intensidades de correlação encontradas entre os atributos do solo e da água. As técnicas de análises multivariadas e distribuição espacial utilizadas se mostraram como importantes ferramentas para a análise de atributos hidrológicos e, conseqüentemente, geraram informações sobre o monitoramento dos processos e das relações estabelecidas entre os atributos nas áreas que sofrem influência da Jazida de Itataia-CE, bem como para o planejamento do uso dos seus recursos hídricos.

**Palavras-chave:** Poluição da Água. Atributos Químicos e Físicos. Análises Multivariadas.

## HYDROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SURFACE WATER IN RESERVOIRS NEAR THE ITATAIA-CE DEPOSIT

### ABSTRACT

The characterization of water is a crucial issue to certify the water quality, in order to warrant that the liquid achieve the characteristics determined by the current legislation. This study aimed to characterize some chemical and physical parameters of water and soil quality of reservoirs nearby the Itataia-CE deposit. Water and soil samples were collected at 20 points, from the Groaíras River, Quinze and Quixaba reservoirs, and from Edson Queiroz dam, considering the headwater of the river with native forest as a reference. Soil samples were also collected at the margins of the river, reservoirs and dam, respectively. The water analyzed attributes were pH, CE, Ca, Mg, K, Na, HCO<sub>3</sub>, P and turbidity; and pH, CE, CTC, CO, P, sand, silt and clay were analyzed in soils. The results showed a decreasing tendency of Ca > Na > Mg > K > HCO<sub>3</sub> > P in the analyzed waters, indicating weathering process of limestone rocks, mainly, and anthropogenic activities, as the main factors affecting the quality of surface water, surpassing, in some points, the reference values stipulated by the environmental agencies. It is extremely recommended the monitoring and control measures in the influence area of the water as well as in agricultural areas, the contents of these ions to avoid their accumulation. On the other hand, the mean values of EC, pH and turbidity were considered appropriate for the analyzed waters. The low levels of chemical and physical attributes found in soils had little influence on the quality of the chemical and physical attributes of water. This was verified by the low correlation intensities found between soil and water attributes. The multivariate analysis and spatial distribution techniques are considered as important tools for the analysis of hydrological attributes and, have generated significant information about the quality of the areas influenced by the Itataia-CE deposit, as well as for the proper management program of its water resources.

**Keywords:** Water Pollution. Chemical and Physical Attributes. Multivariate Analysis.

## INTRODUÇÃO

A jazida de Itataia-CE tem potencial para produzir e beneficiar o minério de Fosfato ( $\text{PO}_4$ ) e Urânio (U), com capacidade de produção de 1.600 toneladas por ano, o que gerará desenvolvimento econômico e social, principalmente para a cidade de Santa Quitéria-CE (RIMA, 2014). Todavia, a extração dos minérios associados ao  $\text{PO}_4$  e U poderá produzir grandes volumes de rejeitos e metais pesados a partir de rochas e minerais residuais acumulados ao redor da mina, que por lixiviação poderão infiltrar no solo e alcançar o lençol freático.

O Rio Groaíras, que tem sua nascente em Santa Quitéria e banha o município, poderá ser influenciado pelas atividades humanas modificadoras das paisagens, interferindo nas características geoambientais, no qual poderá acelerar a entrada de elementos químicos na sub-bacia.

A variabilidade espacial e temporal dos ciclos de elementos químicos é controlado por uma série de processos físicos, químicos e biológicos (TRIBOVILLARD et al., 2006), em que a avaliação do comportamento e mobilidade em sistemas de drenagem abrange uma gama de características litológicas, climáticas e topográficas, que rege a dinâmica dos ciclos biogeoquímicos dos elementos em sistemas aquosos. O contato de resíduos da jazida com água natural é fonte potencial de contaminação por elementos.

Tal fato ocorre devido os processos de oxidação e redução, que acontece nos rejeitos das minas, gerarem a chamada drenagem ácida das rochas. Os sulfetos presentes são oxidados, provocando a acidificação da água e, conseqüentemente, lixiviação de grandes quantidades de elementos químicos, ameaçando a qualidade das águas subterrâneas e superficiais (CONCAS et al., 2006), uma vez que eles podem se associar a partículas de matéria orgânica, precipitar e acumular nos sedimentos (LUNG e LIGHT, 1996). Além disso, a liberação de efluentes líquidos e atmosféricos (gases e particulados) para o ambiente pode vir a alterar a qualidade da água e alimentos (ZHUANG et al., 2013).

Nesse sentido, o entendimento dos valores estabelecidos pela portaria do Ministério da Saúde n. 518/2004 e da Resolução do CONAMA 357 de 17 de março de 2005, que trata do controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade no Brasil, é imprescindível para comparação com valores

encontrados em reservatórios e, com isso, avaliar os riscos potenciais da qualidade da água.

Por isso, o conhecimento da origem, quantidade e variação dos atributos químicos e físicos permitem uma gestão mais eficiente da água superficial e subterrânea, principalmente em áreas afetadas por mineração, e é importante na compreensão dos processos ambientais.

Diante do exposto e da escassez de informações sobre o comportamento dos atributos físicos e químicos nas águas e nos solos do rio Groaíras, o trabalho partiu da seguinte hipótese: a concentração dos atributos químicos e físicos variam ao longo da sub-bacia do rio em função da influência da jazida de Itataia-CE, acelerando o aporte destes nos solos e águas.

Portanto, objetivou-se: a) avaliar os teores de atributos químicos e físicos na água e no solo nas margens do Rio Groaíras e em reservatórios próximos da jazida de Itataia, b) estudar a dinâmica espacial dos atributos químicos e físico ao longo das margens do Rio Groaíras, utilizando técnicas geoestatísticas, visando caracterizar futuras áreas com problemas de contaminação ambiental e c) verificar as correlações existentes entre as concentrações dos atributos químicos e físicos acumulados no solo e na água do rio, com o uso de técnicas de análises multivariadas. O conhecimento destes resultados pode promover uma gestão eficaz dos recursos hídricos do Rio Groaíras e adicionar novos dados de atributos químicos e físicos para a geoquímica das águas e solos próximos da Jazida de Itataia-CE.

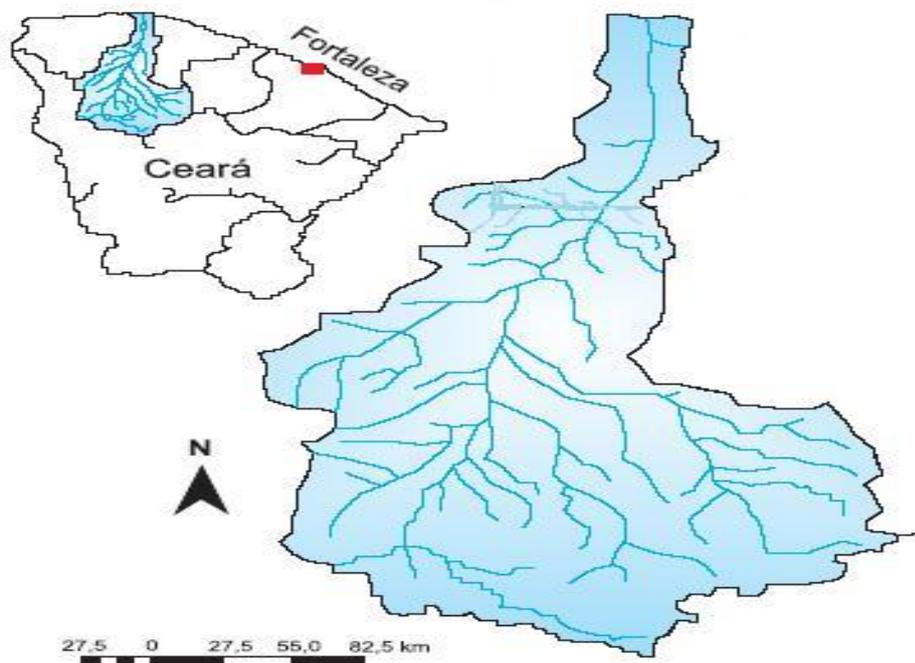
## **MATERIAL E MÉTODOS**

### **Área do estudo**

O local é parte integrante da sub-bacia do rio Groaíras. Trata-se de uma importante bacia contribuinte (contribui no abastecimento da bacia principal) de 2.700 km<sup>2</sup> e percurso aproximado de 85 quilômetros desde as suas cabeceiras até a sua foz, perfazendo boa parte da margem esquerda do rio Acaraú. O padrão de drenagem mais característico é o retangular a montante e sub-dentrítico a jusante em direção à Depressão Sertaneja. A bacia do rio Acaraú (Figura 20) abrange uma superfície territorial de 14.416 km<sup>2</sup>, com drenagem fluvial percorrendo 28 municípios do Estado, dentre os quais Santa Quitéria e Itatira. Essa bacia foi escolhida por possuir relação com

a jazida de Itataia e devido ter poucas informações referentes às condições atuais da qualidade ambiental do Rio Groaíras.

Figura 20 - Mapa da Bacia do rio Acaraú



Fonte: Adaptada de Dinis et al., 2008.

Segundo a classificação de Koopen, o clima da região é semiárido quente com chuvas concentradas entre os meses de dezembro a junho, com temperaturas médias mensais ultrapassando 20°C. Já o da parte baixa da bacia em estudo, por sua vez, é Aw', tropical chuvoso com maior concentração de chuvas no outono. Quanto à pluviometria, a média para o conjunto da bacia é de 1000 mm ao ano, marcado pela escassez e acentuada irregularidade espaço-temporal inerentes do semiárido (INESP, 2009). Segundo o Mapa de Solos do Estado do Ceará (IPLANCE, 1992), na bacia do rio, encontram-se, principalmente, seis classes de solo: LATOSSOLOS, LUVISSOLOS, PLANOSSOLOS, NEOSSOLOS FLÚVICOS, NEOSSOLOS LITÓLICOS e ARGISSOLOS. O relevo é suave na maior parte de sua área, formado, preponderantemente, pela unidade geomorfológica da depressão sertaneja.

## Coleta e amostragem de água e solo

Para estudar a variação espacial dos atributos químicos e físicos ao longo do Rio Groaíras e em reservatórios próximos a jazida de Itataia-CE, que podem ser considerados como fontes potenciais, foram feitas, inicialmente, visitas para caracterização das áreas e subsequentemente georreferenciamento por meio de GPS, com coordenadas em UTM (SAD 69), zona-24 (Figura 21).

Figura 21 - Reservatórios analisados no estudo



Rio Groaíras (Santa Quitéria)



Barragem Edson Queiroz (Santa Quitéria)



Açude Quixada (Próximo à Jazida)



Açude quinze (Próximo à Jazida)

Fonte: O autor.

Foram coletadas amostras simples de água e de solo durante o período de 27 de março a 20 de abril de 2017, em 20 pontos ao longo das margens do Rio Groaíras, em pontos representativos às diferentes formas de exploração (próximos à área da jazida, a áreas agrícolas, a estradas com tráfego e seguindo o curso do Rio) (Tabela 17 e Figura 22), usando como testemunha a área da nascente com mata nativa.

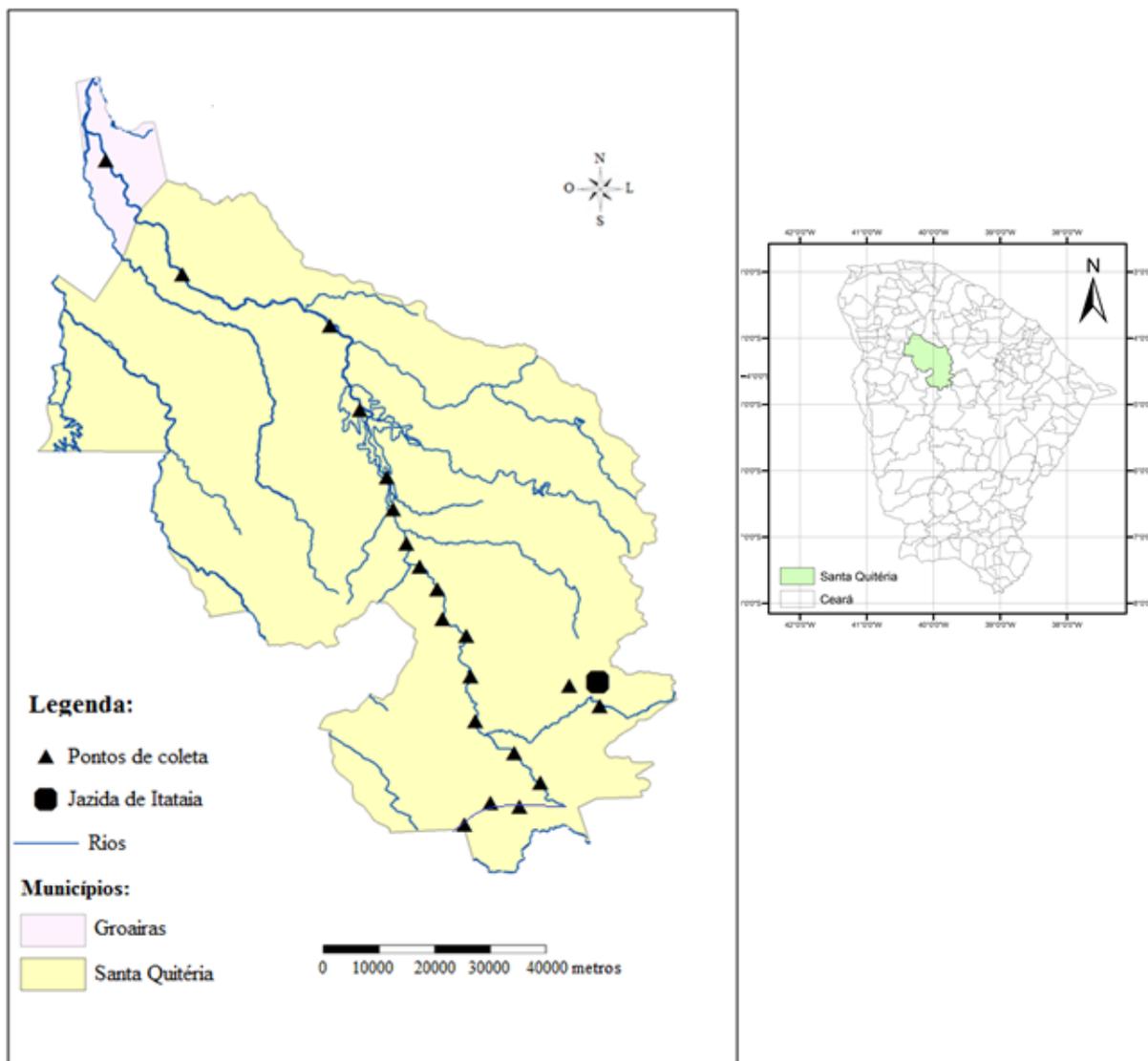
Tabela 17 - Pontos de amostragem de água e solo seguindo o curso do Rio Groaíras-CE e reservatórios próximos da jazida

Ponto	Coordenadas		Localização
1	413641.00 m E	9493324.00 m S	Açude Quixaba
2	409553.00 m E	9496083.00 m S	Açude Quinze
3	395320.00 m E	9477130.00 m S	Nascente do Rio Groaíras (SQ)
4	398832.00 m E	9480062.00 m S	Rio Groaíras (SQ)
5	405745.00 m E	9480659.00 m S	Rio Groaíras (SQ)
6	402180.00 m E	9486904.00 m S	Rio Groaíras (SQ)
7	396818.00 m E	9491210.00 m S	Rio Groaíras (Área agrícola-SQ)
8	396597.00 m E	9493836.00 m S	Rio Groaíras (SQ)
9	394532.00 m E	9499697.00 m S	Rio Groaíras (SQ)
10	394614.00 m E	9503381.00 m S	Rio Groaíras (SQ)
11	392588.00 m E	9506159.00 m S	Rio Groaíras (SQ)
12	391645.00 m E	9509256.00 m S	Rio Groaíras (SQ)
13	390027.00 m E	9511895.00 m S	Rio Groaíras (SQ)
14	387273.00 m E	9512934.00 m S	Rio Groaíras (SQ)
15	387115.00 m E	9517154.00 m S	Rio Groaíras (SQ)
16	384844.00 m E	9524515.00 m S	Rio Groaíras (Ponte-SQ)
17	381184.06 m E	9533734.47 m S	Barragem Edson Queiroz (SQ)
18	379331.60 m E	9543592.01 m S	Rio Groaíras (SQ)
19	369342.18 m E	9548308.46 m S	Rio Groaíras (SQ)
20	347104.49 m E	9567324.05 m S	Rio Groaíras (GR)

SQ: Município de Santa Quitéria; GR: Município de Groaíras.

Fonte: O autor.

**Figura 22.** Mapa dos locais de coleta de água



As amostras de água foram coletadas a 30 cm da superfície e, então, acondicionadas em garrafas plásticas do tipo *pet* de 1000 mL, identificadas e previamente lavadas três vezes com a mesma água que foi coletada. Foram avaliados teores dos atributos químicos e físicos, em pontos próximos da onde foram colhidas as amostras de solo.

Foram coletadas 500 g de amostras de solo na profundidade de 0-20 cm, na margem do rio, com vegetação e sob influência de cheias do Rio, e na área superior a margem do rio, onde não se verificou influência de enchentes.

Após a coleta, foram armazenadas e levadas para o Laboratório de Química e Fertilidade do Solo no Departamento de Ciências do Solo do Centro de Ciências

Agrárias da Universidade Federal do Ceará, para a determinação das características avaliadas.

### **Atributos químicos e físicos da água**

Foram analisados, em laboratório, as características da condutividade elétrica (CE), pH, cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na), potássio (K), bicarbonato ( $\text{HCO}_3$ ), fósforo (P) e turbidez da água do Rio Groaíras.

Determinou-se o pH pelo método da potenciometria direta, utilizando um pHmetro acoplado a um eletrodo combinado de vidro. A condutividade elétrica foi determinada com condutivímetro de bancada pelo método condutométrico.

O K e Na foram determinados por espectrometria de emissão atômica com chama. O Ca + Mg foram determinados por titulometria, com solução de (EDTA 0,0125N). O Ca foi determinado por compleximetria (EDTA 0,0125N) em presença dos indicadores eriochrome e murexida. O Mg foi determinado pela diferença entre os valores de (Ca + Mg) – (Ca).

O  $\text{HCO}_3$  das águas foi determinado através de titulação de neutralização ácido/base, empregando ácido sulfúrico 0,01 mol/L, na presença do indicador alaranjado de metila.

O P foi determinado por colorimetria na presença de ácido ascórbico. A turbidez foi medida através do turbidímetro.

Tais resultados foram confrontados com os limites determinados pelos valores orientadores da portaria do Ministério da Saúde n. 518/2004 e da Resolução do CONAMA 357 (CONAMA, 2005), com o intuito de verificar os teores dos atributos nas águas do Rio Groaíras.

Estes valores foram usados devido à ausência de informações acerca da qualidade das águas superficiais do Rio Groaíras, que sofram influência da jazida de Itataia-CE.

### **Análises químicas e físicas do solo**

As análises dos atributos do solo foram realizadas conforme a metodologia descrita por EMBRAPA (2011).

As bases trocáveis do solo ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ) foram extraídas utilizando a solução de acetato de amônio  $(\text{CH}_3\text{COONH}_4)1\text{N}$  a pH 7. O extrato foi filtrado em papel de filtro de passagem lenta (faixa azul) e os teores de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  foram determinados pelo espectrofotômetro de chama (DM-62). O Mg foi determinado através do espectrofotômetro de absorção atômica iCE 3300.

A acidez potencial ( $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ ) do solo foi extraída do solo com a solução tamponada de acetato de cálcio  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  1N a pH 7. Após a agitação, foram retiradas alíquotas para a determinação da acidez potencial por titulação com NaOH 0,0606 N e fenolftaleína a 3% como indicador.

O P assimilável foi extraído pelo extrator de Mehlich 1. Uma alíquota de 5 mL foi usada para a determinação do P pelo método sulfo-bismuto-molibdico e as leituras foram realizadas no espectrofotômetro.

O carbono orgânico total (COT) foi quantificado por oxidação da matéria orgânica via úmida com solução de dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )  $0,167 \text{ mol L}^{-1}$  em ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado.

A análise granulométrica foi realizada utilizando hidróxido de sódio (NaOH) 1N como dispersante das partículas. As areias foram separadas através de uma peneira com malha de 0,053 mm de diâmetro. O silte e a argila foram separados por sedimentação, conforme a Lei de Stoke.

### **Análise estatística descritiva**

Os dados obtidos de água e de solo foram analisados segundo as metodologias da estatística descritiva (média, mediana, valores máximos e mínimos, desvio padrão, coeficiente de variação), para cada uma das variáveis estudadas, e a distribuição de Shapiro-Wilk ( $p < 0,05$ ) foi usada para avaliar a normalidade dos dados originais. Valores superiores de  $p$  a 0,5 foram usados para evidenciar que o conjunto de dados apresenta uma distribuição normal.

### **Análises de componentes principais e de agrupamentos**

Foi realizada análise multivariada empregando técnicas de análise de componentes principais (ACP) para o entendimento de como os atributos interagem.

Foram considerados os atributos CE, pH, Ca, Mg, Na, K, HCO<sub>3</sub>, P e turbidez nas amostras de água e CE, pH, CTC, MO, areia, silte e argila nas amostras de solos. Os valores originais foram inicialmente normalizados média igual 0 e variância igual a 1, para posteriormente compor as variáveis utilizadas na ACP.

A matriz de correlação dos atributos químicos e físicos com os componentes considerou-se o nível de significância de 5% de probabilidade, posteriormente selecionou-se as variáveis tidas como significativas, àquelas que apresentaram alta correlação com o componente principal em que se encontraram. Foram selecionados os atributos que apresentaram correlação de no mínimo 0,6 em módulo, em pelo menos um dos componentes principais.

Para a análise de agrupamento das variáveis, que é uma técnica que tem o objetivo de unir objetos verificados nos grupos em que exista homogeneidade dentro do grupo e heterogeneidade entre os grupos (VICINI, 2005), foi utilizado o método de Ward, com a medida euclidiana para a distância entre os casos nos grupos.

Adicionalmente, foram estabelecidas correlações lineares de Pearson, ( $p < 0.05$ ), entre as variáveis ligadas ao solo com as variáveis ligadas à água.

Para a construção do banco de dados foram utilizados os softwares Microsoft Office Access® (2007), Microsoft Office Excel® (2007) e as análises estatísticas descritivas e multivariadas no IBM PASW Statistics 18.0 (2010).

### **Análise geoestatística**

Para identificar e mapear os atributos e químicos e físicos da água ao longo do Rio Groaíras e em reservatórios próximos da Jazida de Itataia-CE foi utilizado o módulo Surfer 10. Os pontos de coleta foram georreferenciados usando um GPS. A correlação espacial das amostras foi analisada por semivariogramas experimentais, no qual os modelos matemáticos foram ajustados, etapa importante para definir a estrutura da variação espacial dos atributos analisados, e para conseguir parâmetros de entrada da interpolação. Os modelos matemáticos testados foram o exponencial, esférico, gaussiano e linear. Para a seleção do modelo, utilizou-se a técnica de validação cruzada, que gera um coeficiente de determinação do modelo de regressão ( $R^2$ ) como resultado das estimativas de ajuste dos dados. Sendo considerados com melhores ajustes os valores de  $R^2 > 0,6$ , cujos mapas foram gerados usando krigagem ordinária como interpolador.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Análise estatística descritiva das variáveis ligadas à água

As características das variáveis químicas e físicas (média, mediana, máximo, mínimo, coeficiente de variação e desvio padrão), bem como o teste de normalidade, da água do Rio Groaíras e em águas próximas a jazida de Itataia, estão apresentadas na tabela 18. Verifica-se, pelo teste de distribuição de Shapiro-Wilk ( $p < 0,05$ ), que apenas o pH apresentou distribuição normal, enquanto as demais variáveis não apresentaram distribuição de probabilidade contínua.

Tabela 18 - Dados da estatística descritiva para características Físicas e Químicas em águas do rio Groaíras e próximas de reservatórios da jazida de Itataia-CE

Características	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio padrão	CV (%)	Teste S-W
pH	8,02	8,00	7,48	9,00	0,35	4,41	0,18
CE (ds m <sup>-1</sup> )	0,63	0,37	0,09	3,660	0,84	132,97	0,00
Na (mg L <sup>-1</sup> )	520,48	338,85	23,30	3675,00	805,53	154,76	0,00
K (mg L <sup>-1</sup> )	71,19	47,65	18,20	391,000	80,80	113,51	0,00
Mg (mg L <sup>-1</sup> )	117,74	100,30	20,90	692,40	140,37	119,21	0,00
Ca (mg L <sup>-1</sup> )	435,25	356,15	79,10	2307,60	474,49	109,01	0,00
P (mg L <sup>-1</sup> )	0,21	0,20	0,05	21,680	5,55	33,98	0,002
HCO <sub>3</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	20,44	21,79	6,41	0,37	7,22	35,31	0,002
Turbidez (UNT)	32,75	20,50	8,00	106,00	26,47	80,846	0,002

Os resultados da condutividade elétrica (CE) nos diferentes pontos analisados variou de 0,09 a 3,66 dS m<sup>-1</sup>, com elevado coeficiente de variação (CV) 132 %. Os maiores teores de CE estão relacionados com a maior presença de íons, mobilidade e valência, bem como a temperatura do ambiente. Com base nas delimitações estabelecidas pela CETESB (2009), que estabelece CE máxima de 10 ds m<sup>-1</sup>, todos os pontos analisados estão abaixo do valor estipulado.

O valor do potencial hidrogeniônico (pH) da água variou de 7,48 a 9 e exibiu valores semelhantes de média e mediana (8,02 e 8,00, respectivamente). Mais de 100% das amostras apresentaram pH superior a 7,0 e 40% acima de 8, expressando um caráter alcalino. Os maiores valores de pH da água podem estar associados a maiores concentrações de sais dissolvidos, tais como cálcio, magnésio, sódio, potássio e bicarbonatos e reduzidos teores de cloro e flúor. Com base na Portaria 2914 do

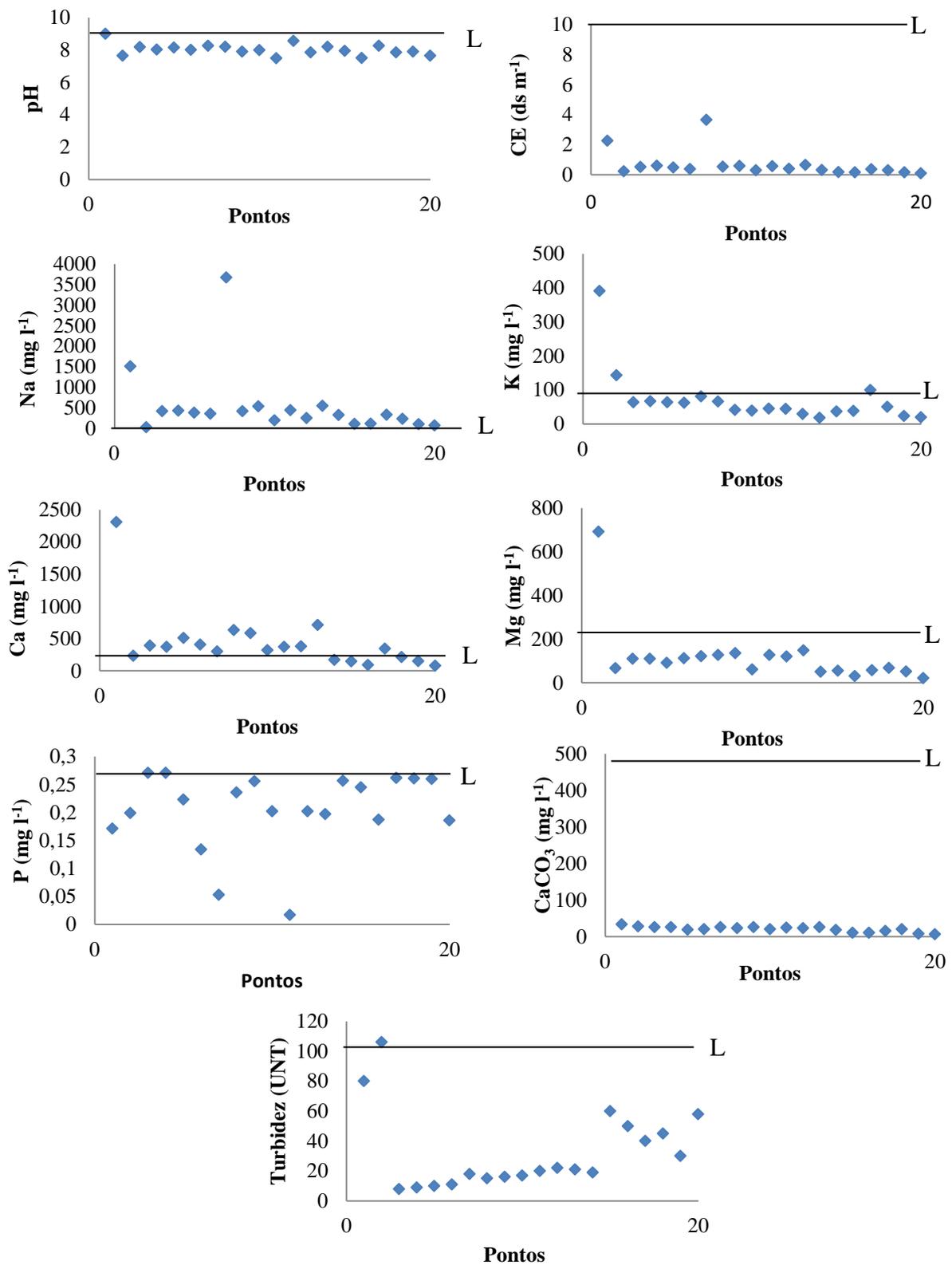
Ministério da Saúde, que recomenda que o valor do pH da água destinada ao consumo humano e fornecida pela rede pública de abastecimento esteja na faixa entre 6,0 a 9,5, o pH das amostras estão dentro da faixa sugerida para o uso da água (Figura 23).

Os valores da turbidez variaram consideravelmente 8,00 e 106,00 UNT com média de 33,80 UNT (Tabela 18). A Turbidez é uma característica física que indica as partículas que impedem a passagem de luz pela água, ficando em suspensão. Diante dos resultados pode ser constatado que alguns pontos apresentaram valores superiores aos encontrados em águas superficiais, ratificando o efeito de práticas inadequadas das áreas ao redor desses pontos que intensificam o aporte de materiais na água. No entanto, os resultados dos pontos analisados, com exceção do ponto 2, atestam que os vários pontos analisados estão abaixo do valor máximo estipulado pela normativa do CONAMA 357, 100 UNT, para água doce (Figura 23).

As concentrações de Na e K variaram consideravelmente dentro dos pontos analisados 23,3-3675 e 18,2-391 mg L<sup>-1</sup>, Na e K, respectivamente (Tabela 18). A dissolução de minerais contendo Na e K, tais como os plagioclásios e feldspatos potássicos, respectivamente, correspondem às principais vias de introdução indireta do elemento nos aquíferos. No entanto, a atividade antrópica, através das descargas industriais e de áreas agrícolas, tem contribuído com a lixiviação e entrada desses elementos em águas doces. O teor médio de Na, 520,48 mg L<sup>-1</sup>, excede a concentração máxima recomendado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2009), 200 mg L<sup>-1</sup> de Na em águas potáveis (Figura 23). Para o K, o teor médio encontrado, 71,19 mg L<sup>-1</sup>, ultrapassa os teor citado pela CETESB para água natural, 10 mg l<sup>-1</sup>, porém fica abaixo do valor atribuído para águas de fontes quentes, 100 mg L<sup>-1</sup>.

Os teores totais de Ca, Mg e HCO<sub>3</sub> das amostras de água analisadas variaram de 79,10 a 2307,60, 20,90 a 692,4 0 e 6,41 a 33,33 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente (Tabela 18). Os íons são provenientes, possivelmente, de depósitos como calcário ou dolomita que agregam à composição da água quantidade excessiva de Ca e Mg, na forma de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, elevado a dureza da água. Atribui-se à água dura teores de Ca e Mg acima de 150 mg/l e água mole, as que possuem teores abaixo de 75 mg L<sup>-1</sup>. Neste sentido, 90 % das amostras analisadas manifestaram o caráter duro da água. Segundo a portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, que estabelece como padrão, na somatória das concentrações de Ca e Mg, o valor máximo permissível de 500 mg/l, 50% das amostras estudadas estão acima do valor recomendado (Figura 23).

Figura 23 - Valores dos atributos químicos e físicos nas águas ao longo das margens do Rio Groaíras e em reservatórios próximos a Jazida de Itataia - CE em comparação com valores estipulados pela legislação (L)



No que diz respeito à alcalinidade, verifica-se três formas de alcalinidade na água (bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos) variando de acordo com seu pH: pH > 9,4 (hidróxidos e carbonatos); pH entre 8,3 e 9,4 (carbonatos e bicarbonatos); pH entre 4,4 e 8,3 (apenas bicarbonatos). Geralmente, no ambiente aquático a alcalinidade é oriunda sobremaneira à presença de  $\text{HCO}_3^-$ , uma vez que os valores de pH, normalmente, encontram-se próximos da neutralidade. Logo, a alcalinidade das amostras do estudo foi devido, principalmente, à presença de íons bicarbonato. A dureza de carbonatos é formada pela presença de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ . A portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde estabelece para dureza o teor de 500 mg/L em termos de  $\text{CaCO}_3$  como o valor máximo permitido para água potável. Analisando os teores de  $\text{HCO}_3^-$  das amostras de água do estudo, ficaram bem abaixo do valor estipulado pela legislação (Figura 23).

De maneira geral, os teores de P foram semelhantes nas águas do rio Groaíras e próximas da Jazida de Itataia, com valores de média e mediana de 0,21 e 0,20 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, e, baixo valor de desvio padrão, 5,55 (Tabela 18). Diante dessa similaridade, 75% das amostras analisadas encontram-se na faixa de 0,21 a 0,27 mg L<sup>-1</sup>. Neste sentido, tanto as águas do rio quanto dos reservatórios próximos à Jazida, encontram-se acima dos teores máximo recomendado por CONAMA 357/2005 (0,075 mg L<sup>-1</sup>) para águas de classe III (Figura 23), logo os resultados apontam um possível impacto decorrente de fontes externas ao longo das áreas analisadas.

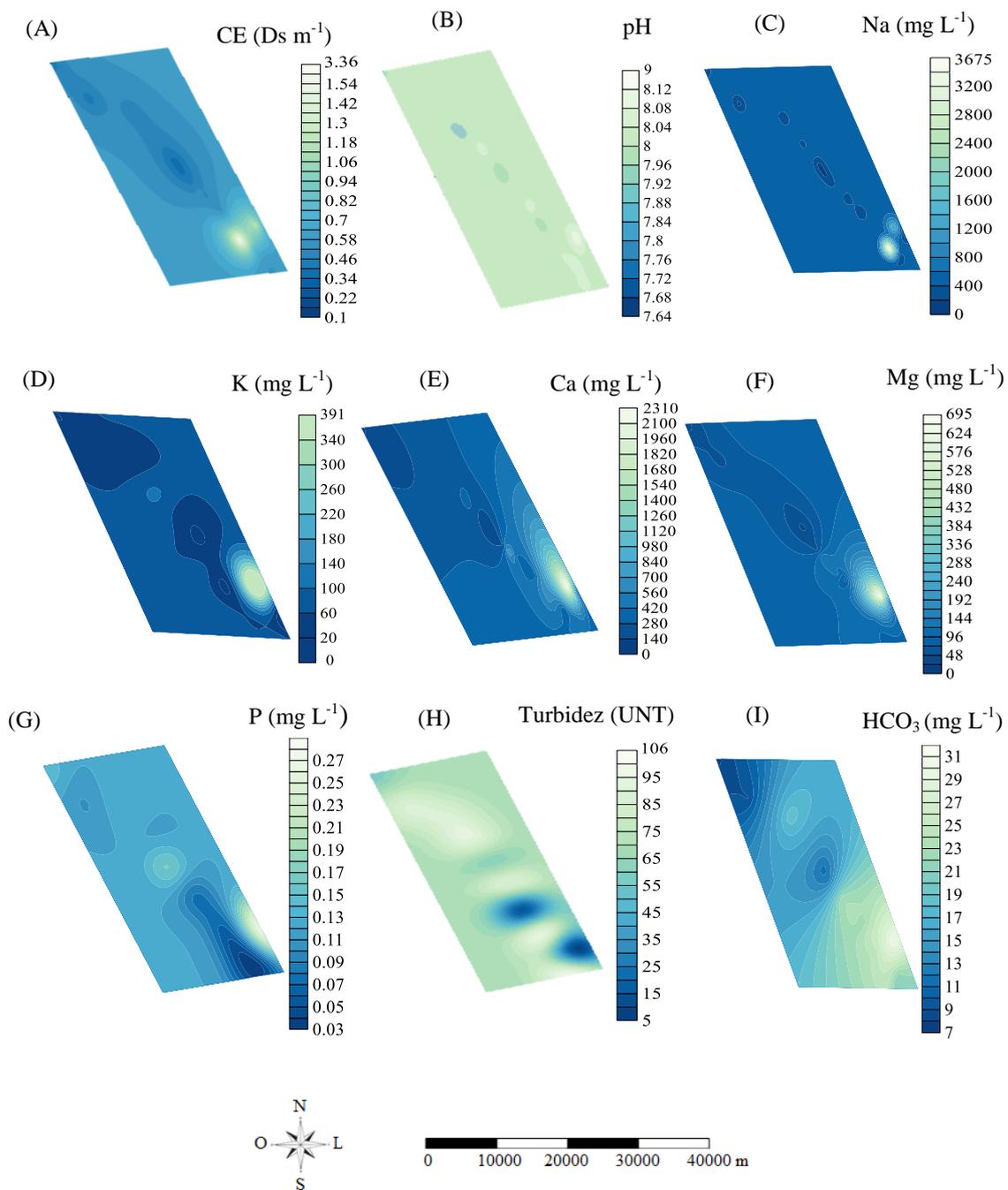
### **Distribuição espacial das variáveis ligadas à água**

Os mapas de distribuição espacial dos atributos químicos e físicos na água com base na análise de estrutura espacial e seus valores agrupados em ordem crescente estão detalhados na figura 24. As distribuições espaciais de CE, Na, K e Ca e Mg foram semelhantes uns aos outros, com tendência crescente do leste para o oeste dos reservatórios analisados. A topografia da superfície dos reservatórios contribuiu para a distribuição dos atributos.

O ponto situado a oeste do mapa refere-se à foz do Açude Quixada, próximo à jazida de Itataia, que pode estar sendo influenciada pelo material de origem da área ao disponibilizar sais às águas do Açude Quixada. Os pontos situados a leste referem-se a pontos coletados no Rio Groaíras nas delimitações da fazenda Sapucaíba, local a jusante da água que é influenciada por atividades agrícolas, onde pode ser observado o impacto causado pela adição de fertilizantes no aumento das concentrações de íons no solo, no

qual aumentou a lixiviação e, conseqüentemente, aumento da CE, bem como dos cátions da água do rio.

Figura 24 - Mapas de distribuição espacial dos atributos químicos e físicos na água dos pontos de coleta ao longo das margens do Rio Groaíras e em reservatórios próximos a Jazida de Itataia- CE



Os teores mais elevadas de Na e K, situados a leste do mapa (Figura 24C e D, respectivamente), podem estar relacionados ao material de origem rico em sais oriundos de granitos, indicando, possivelmente, a presença de feldspatos e biotita nestas rochas. Aliado a isto, a aplicação de insumos pela atividade agrícola podem gerar resíduos que contém Na. Apesar do cátion Na não ser um elemento tóxico, quando adicionado ao solo em grandes quantidades ele pode alcançar ao lençol freático e reagir com a água produzindo o hidróxido de sódio, alcalinizando o meio no qual ocorre a reação. Além disso, a utilização de água com o excesso de Na na agricultura pode prejudicar algumas propriedades físicas e químicas importantes do solo, tais como a dispersão de argila e de substâncias orgânicas, respectivamente (MEURER, 2006).

Os maiores teores de Ca, Mg e  $\text{HCO}_3^-$ , nas áreas próximas à Jazida, a leste dos mapas (Figura 24E, F e I, respectivamente) em relação aos demais cátions, pode denotar o intemperismo de rochas ricas em carbonato de cálcio (calcários), frequentemente intercaladas nos xistos encontradas próximas à área do estudo. Segundo Wen et al. (2005), as maiores proporções dos íons Ca, Mg e  $\text{HCO}_3^-$  encontrados em reservatórios podem ser atribuídos ao intemperismo de rochas calcárias dolomíticas cristalinos e silicatos cálcio-magnésio, normalmente plagioclasio de calcite, gesso e feldspatos.

Verificou-se, também, distribuição regular da CE e demais cátions do sul, local onde se encontra a nascente do Rio, para o norte, onde o Rio Groaíras desemboca no Rio Acaraú (Figura 24A). Estes pontos não estão sendo influenciados por eventuais alterações na composição da água. Analisando os valores a sul do mapa, foi observado uma similaridade dos atributos químicos em relação aos pontos de coleta próximos, com exceção ao ponto 7. Essa similaridade pode ser relacionada à água da nascente ter baixos teores de sais.

Observou-se o maior valor pH a leste e o menor valor na parte intermediária do rio (Figura 24 B). As características desses dois pontos, um próximo da jazida, relativo ao açude Quixada, e o outro pertencente ao Rio Groaíras, nas delimitações da barragem Edson Queiroz, são distintas. No ponto a leste, a água contém uma maior concentração de sais solúveis, tais como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{NaHCO}_3$ , superiores aos dos pontos relativos ao Rio, portanto, a concentração desses sais, principalmente carbonatos, pode ter contribuído para o aumento do pH desse ponto (MIRZA et al. 2017).

Constatou-se também, uma distribuição espacial irregular dos valores de pH ao longo do rio, do sul para o norte, tal fato pode ser atribuído às diferentes formas de exploração: influência da jazida, devido o material de origem ser rico em sais; agricultura, ao disponibilizar sais provenientes de fertilizantes; e rejeitos domésticos, atribuído ao modo de uso e ocupação das áreas ao entorno do rio. Segundo Almeida (2010), de maneira geral, a concentração de sais nas águas depende substancialmente da natureza das rochas que forma o aquífero, de sua posição nele e dos processos de contaminação que tenham ocorrido, e que essas vertentes tem o potencial de aumentar o valor do pH.

Verificou-se um aumento significativo nos valores de turbidez na água dos reservatórios a leste do mapa, nas delimitações das fazendas do Quinze e Sapucaiba, próximo à jazida, e nos pontos no centro do mapa, nas proximidades do Açúde Edson Queiroz (Figura 24G). Por outro lado, o menor valor foi encontrado a sul do mapa, nascente do Rio Groaíras e em pontos próximos a nascente. Segundo a CETESB (2009), o aumento excessivo de material em suspensão nas águas pode estar relacionado com atividade antrópica, como por exemplo, a mineração, onde os aumentos de turbidez têm gerado depósitos de lodo em reservatórios e modificações no ambiente aquático.

Os teores de P foram variáveis nas águas do rio Groaíras e próximas da Jazida de Itataia, os maiores teores foram observados ao norte do mapa, referentes à nascente e pontos próximos à nascente, seguida por pontos situados no centro do mapa, relativo à barragem de Edson Queiróz (Figura 24H). Há uma preocupação com o elemento P, uma vez que o uso indiscriminado de fertilizantes fosfatados nas áreas agrícolas aliado ao descarte de efluentes nos rios pode gerar, com o acúmulo do nutriente, o processo de eutrofização nos corpos d'água. Ademais o excesso de P nas águas torna-a imprópria para o consumo humano.

### **Análise de componentes principais (ACP) e análise de agrupamentos (AA) das variáveis ligadas à água**

A ACP, técnica matemática de análise multivariada, foi utilizada com a finalidade de identificar um conjunto numeroso de dados, responsável pelas maiores variações entre os resultados dos atributos químicos e físicos das águas do rio Groaíras e dos reservatórios próximos da jazida de Itataia, sem perdas significativas de informações, permitindo transformar o conjunto original destas variáveis em outro conjunto, os componentes principais, de dimensões equivalentes.

A ACP foi realizada na matriz de dados constituída de 8 variáveis. A seleção do número de fatores pode levar em consideração diferentes critérios, sendo um destes a seleção de autovalores superiores a 1 (VICINI, 2005). Nesse sentido, 3 componentes com autovalores acima de 1 foram extraídos e juntos explicaram 85,13% da variabilidade total dos dados, sendo 51,82%, 20,27% e 13,03% da variância explicada pelos componentes principais 1, 2 e 3, respectivamente (Tabela 19).

Tabela 19 - Análise de componentes principais dos atributos químicos e físicos em águas do Rio Groaíras e próximas da Jazida de Itataia-CE

Variável	Componentes <sup>(1)</sup>		
	1	2	3
	Cargas fatoriais <sup>(2)</sup>		
pH	0,75	-0,20	-0,55
CE	0,80	0,63	0,04
Na	0,66	0,65	0,01
K	0,89	-0,38	0,21
Mg	0,92	-0,28	0,01
Ca	0,90	-0,33	-0,07
P	-0,32	-0,67	-0,50
HCO <sub>3</sub>	0,71	0,06	0,18
Turbidez	0,20	-0,66	0,78
Autovalores	4,66	1,82	1,17
Variância total (%)	51,82	20,27	13,03
Variância acumulada (%)	51,82	72,09	85,13

<sup>(1)</sup> Eixos fatoriais rotacionados pelo método Varimax. <sup>(2)</sup> Cargas fatoriais  $\geq 0,60$  foram consideradas significantes para fins de interpretação.

As variáveis que melhor explicaram ou mais contribuíram para o CP1 foram Mg (0,92), Ca (0,91), K (0,89), CE (0,80), pH (0,75), HCO<sub>3</sub> (0,71) e Na (0,66), respectivamente. Já para o CP2, foram P (-0,67), turbidez (-0,66), Na (0,65) e CE (0,63), no qual as variáveis de mesmos sinais demonstram relações diretamente proporcionais e com sinais contrários, relações inversamente proporcionais. O CP3, por sua vez, correlacionou, de forma inversa, turbidez (0,78) com pH (0,55), porém com baixa intensidade.

A forte correlação positiva, no CP1, estabelecida entre Mg, Ca, K e HCO<sub>3</sub>, principalmente, pode estar relacionada com o intemperismo e dissolução das rochas, ao disponibilizarem sais que estariam infiltrando no solo e alcançando o lençol freático. Neste sentido, a maior proporção desses íons pode ser derivada da deteriorização de

rochas carbonáticas, calcários e feldspatos (RIMA, 2014). Além disso, tanto o Ca quanto o Mg podem reagir com o  $\text{HCO}_3$  e formar calcita e dolomita, e a correlação estabelecida destes cátions com o pH e  $\text{HCO}_3$ , indicam a natureza alcalina da água superficial. Esse componente engloba, possivelmente, atributos controlados pela litologia da área.

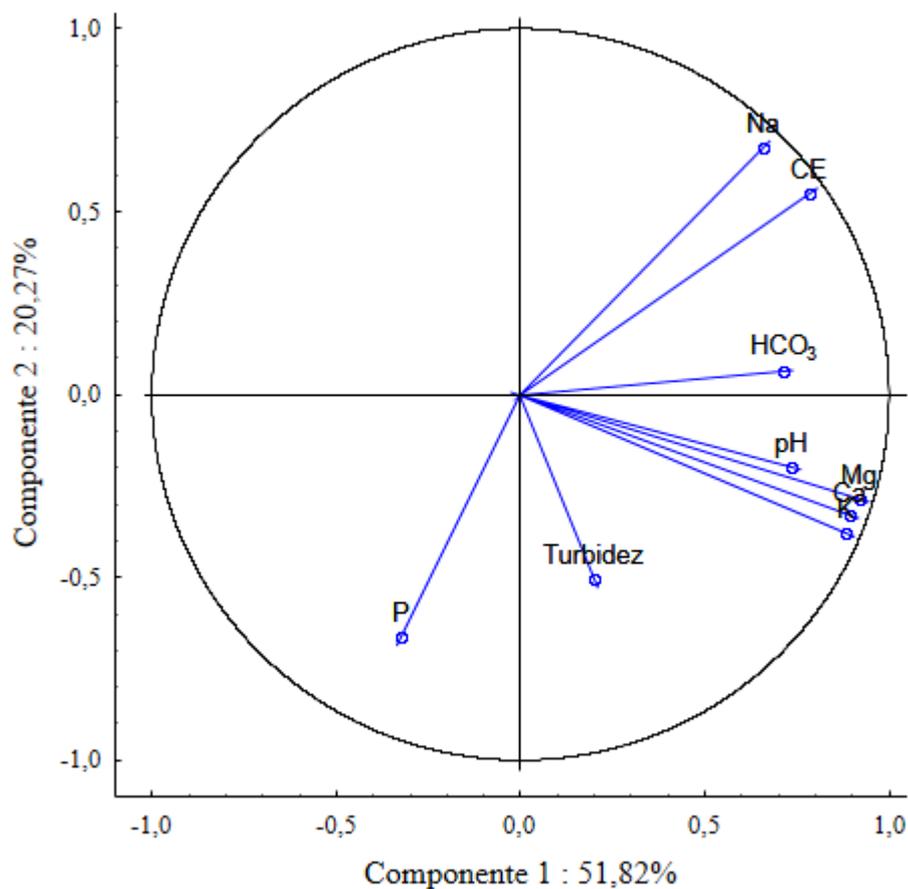
No CP2, a relação verificada entre P e turbidez pode ser atribuída a pouca transparência da água causada por partículas em estado coloidal, em suspensão, possivelmente ricas em P oriundas da jazida fósforo-uranífera. Já a relação fixada entre CE e Na pode estar associada à aplicação de fertilizantes em algumas áreas agrícolas perto dos reservatórios analisados. Entretanto, a relação antagônica entre P e turbidez com Na e CE pode ser atribuído à influência da característica física no movimento da água e, com isso, interferir na dinâmica de sais cátions, principalmente o Na. O componente 2, refere-se, provavelmente, a ação conjugada de fatores naturais e antropogênicos.

Já a relação inversa encontrada entre turbidez e pH, no PC3, pode estar associada a maior presença de alguns sólidos, que aumentam a turbidez, e ácidos, como o ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), que quando em quantidades excessivas na água, geram a diminuição do pH.

Constata-se pela figura 25 que quanto mais próximo da circunferência estiverem as variáveis maior será sua contribuição na explicação da variabilidade dos dados. Igualmente, o ângulo de inclinação da linha em relação a cada eixo do círculo assinala o quanto esta variável é correlacionada com o CP, sendo forte ou fraca a correlação quando o ângulo é pequeno ou grande, respectivamente.

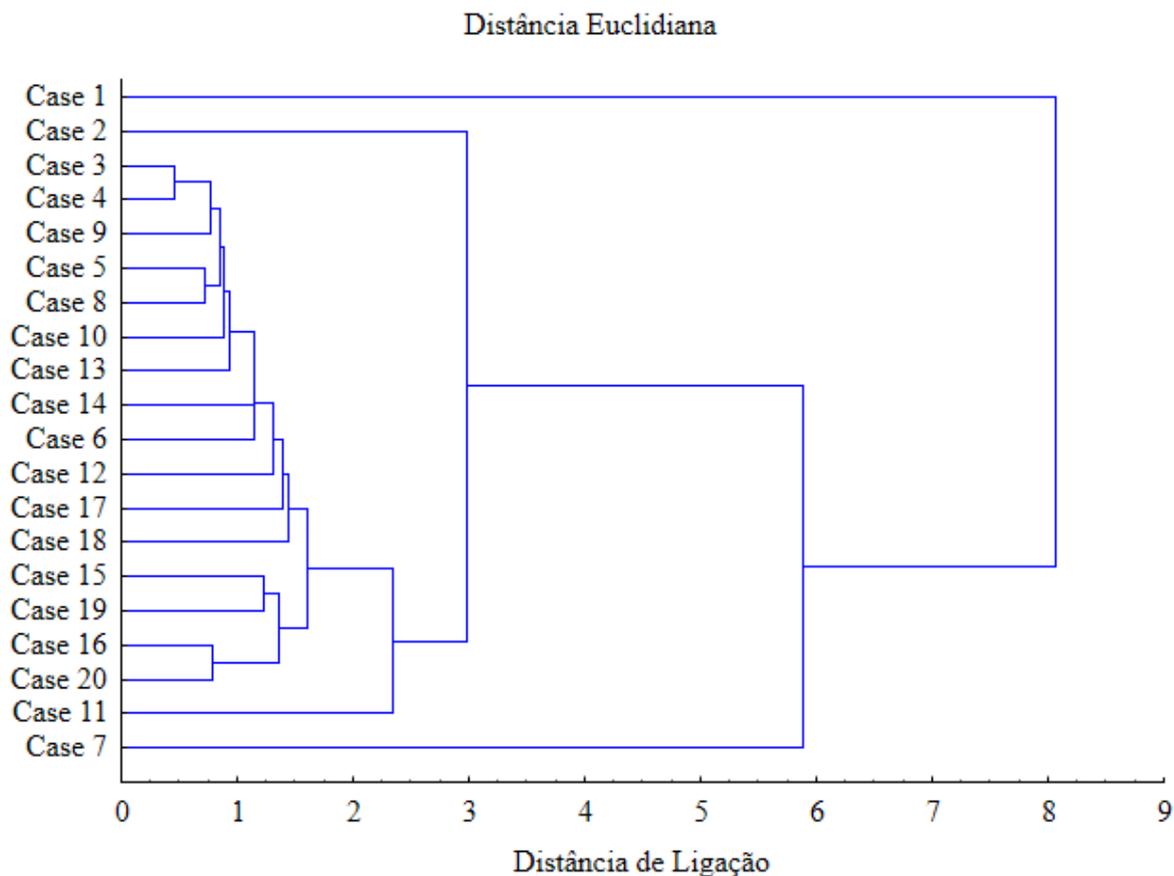
Nota-se que as variáveis estão próximas ao círculo unitário, indicando boa contribuição aos CPs, com exceção da turbidez, que teve boa parte da variabilidade explicada pelo CP3. Atributos como Mg, Ca e K, por estarem bem próximas uma das outras, quase acontecendo sobreposição, possuem mesma representatividade no gráfico. Os atributos, por situarem-se em um mesmo quadrante, mostram a formação de grupos homogêneos, isto é, as águas superficiais formaram grupos de atributos que se diferenciaram quanto as suas propriedades e ou fonte de entrada nos reservatórios.

Figura 25 - Projeção bidimensional (Biplot) de atributos avaliados nos dois primeiros componentes principais, CP 1 e CP 2



A AA foi aplicada utilizando várias técnicas e algoritmos com a finalidade de reunir objetos verificados nos grupos em que exista homogeneidade dentro do grupo e, heterogeneidade entre os grupos formados pelos atributos oriundos dos pontos de coleta de água (cases). Por meio do dendrograma, pode-se verificar a formação de três grupos (Figura 26). O primeiro, composto apenas pela case 1; o segundo, formado por um conjunto de cases, indo do 2 até o 11; e o terceiro formado pela case 7.

Figura 26 - Dendrograma obtido pela análise de agrupamento hierárquica para os atributos químicos e físicos nas amostras de água



Fica evidente a distinção dos pontos de coleta das diferentes formas de exploração como também a similaridade das áreas do estudo. No grupo 1, ponto de coleta situado no reservatório mais próximo da área da jazida, possivelmente, está sendo influenciado pelo transporte de materiais para as águas superficiais, que estariam aumentando o aporte de íons e a turbidez da água.

No entanto, o grupo dois formado por pontos que vão desde a nascente do Rio Groaíras, passando pela barragem Edson Queiroz, até desembocar no rio Acaráu, foram poucos influenciados pelo transporte de atributos químicos e físicos, demonstrando alta similaridade, em que, seus teores, no geral, são considerados adequados para águas superficiais.

O grupo 3, por sua vez, o ponto de coleta situou-se próximos de áreas agrícolas, no qual a aplicação de insumos químicos estaria disponibilizando elementos,

principalmente Na, na água do Rio Groaíras. Tais resultados corroboram as conclusões mostradas no círculo unitário.

### **Análise descritiva das variáveis ligadas aos solos na área de estudo**

As variáveis químicas e físicas dos solos ao longo do rio Groaíras e próximos aos reservatórios de Itataia-CE não apresentaram distribuição normal de acordo com o teste de distribuição de Shapiro-Wilk ( $p < 0,05$ ), com exceção do pH na parte superior do rio e pH e argila em pontos situados na margem do rio (Tabela 19).

Tabela 19 - Dados da estatística descritiva para características químicas e físicas em solos ao longo do Rio Groaíra e em solos de reservatórios próximos à jazida de Itataia, Ceará-Brasil

Variáveis	Posição	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	CV (%)	Teste S-W
pH	M	7,26	7,24	6,00	8,89	11,71	0,57
	S	7,31	7,48	5,73	8,74	9,85	0,59
CE (ds m <sup>-1</sup> )	M	0,29	0,08	0,02	2,63	230,75	0,00
	S	0,19	0,07	0,02	1,33	166,10	0,00
P (mg kg <sup>-1</sup> )	M	211,66	201,40	3,52	1088,00	122,44	0,00
	S	325,16	208,20	2,54	1364,00	122,00	0,00
CTC (cmolc dm <sup>-3</sup> )	M	7,96	6,51	2,92	21,61	56,96	0,00
	S	8,89	7,88	3,13	23,97	52,84	0,00
MO (g kg <sup>-1</sup> )	M	13,68	11,30	0,63	52,10	84,26	0,00
	S	14,45	10,98	0,63	52,10	101,39	0,00
Areia (%)	M	70,67	71,20	11,64	96,00	26,29	0,01
	S	71,37	77,56	11,43	87,76	27,12	0,00
Silte (%)	M	21,64	20,90	3,18	69,41	36,35	0,01
	S	22,54	17,27	9,36	68,12	69,37	0,00
Argila (%)	M	7,69	6,90	0,82	18,95	68,50	0,21
	S	6,10	3,81	0,62	26,16	104,68	0,00

M: margem do rio; S: parte superior do rio.

Analisando a distribuição dos atributos químicos dos solos, o pH variou entre 5,73 e 8,89, apresentando pouca variação entre as posições de coleta e ao longo da área estudada (Tabela 19). Este atributo é de suma importância, uma vez que está associada com as principais reações que acontecem no solo, em destaque a influência deste na mobilidade e biodisponibilidade de cátions metálicos e na decomposição da matéria orgânica (VIOLANTE et al., 2010).

A condutividade elétrica (CE) apresentou valores entre 0,02 a 2,63 ds/m, faixa considerada normal para solos; no entanto, apresentou elevados coeficientes de variação (CV), 230,75 e 166,10(%), margem e parte superior do rio, respectivamente (Tabela 19). Em áreas com baixa salinidade a variação espacial do teor de água é, normalmente, o fator preponderante para maior ou menor CE do solo. Outros fatores contribuem para esta variabilidade, entre eles: densidade, estrutura, potencial de água, umidade do solo, agregados do solo, eletrólitos na água do solo.

A matéria orgânica do solo (MOS) variou de 0,63 a 52,19 g kg<sup>-1</sup>, com valor médio de 13,68 e 14,45 g kg<sup>-1</sup>, margem e parte superior do rio, respectivamente (Tabela 19). Assim como o pH, a MOS é muito importante nos processos que ocorrem no solo, entre estes destaca-se a capacidade de reter e formar complexos organometálicos estáveis, através de cargas negativas oriundas dos grupamentos ácidos, e liberá-los lentamente ao longo do tempo, de acordo com a sua taxa de decomposição (AMIR et al., 2005).

A maioria das amostras analisadas são solos de textura arenosa com valores médios superando 700,0 g kg<sup>-1</sup> de areia, tanto para parte superior quanto nas margens do rio. O silte representou valores médios próximos a 215 g kg<sup>-1</sup> da constituição textural das amostras de solo, enquanto que a argila foi encontrada em baixas concentrações médias, não ultrapassando os 80 g kg<sup>-1</sup> (Tabela 19). O predomínio de areia na constituição das amostras de solo pode estar relacionado ao fato dos pontos de coleta estar localizados próximos à margem do rio, área onde sofre interferência de enchentes, e a processos erosivos.

O alto teor de areia em detrimento aos menores teores de silte e, principalmente, argila, aliado ao baixo teor de MO, são os principais motivos para a baixa capacidade de troca de cátions (CTC) desses solos, que variou de 2,92 a 23,97 cmolc dm<sup>-3</sup>, com médias acima de 9,0 cmolc dm<sup>-3</sup>, para as duas posições analisadas.

Os valores do P total variaram de 2,54 a 1364,0 mg kg<sup>-1</sup> com a maioria das amostras de solo, ao redor de 60%, apresentando concentrações de P acima de 200 mg kg<sup>-1</sup> (Tabela 19). Porém foram verificados baixos teores de P em solos próximos a Jazida de Itataia, corroborando os estudos que atribuem a esse elemento uma baixa mobilidade em solos. Os maiores teores encontrados pode ser atribuído ao maior aporte de P pelo uso de fertilizantes em áreas rurais próximas ao Rio, que estariam sendo lixiviados e depositados em solos próximos aos reservatórios.

### Correlação entre atributos do solo e atributos da água

De acordo com a matriz de correlação de Pearson, entre atributos químicos e físicos dos solos coletados nas margens dos reservatórios e atributos químicos e físicos de águas superficiais coletadas nesses reservatórios, observa-se que o P do solo relacionou-se com  $\text{HCO}_3$  e turbidez da água de forma irvesamente proporcioanal; MO, silte e argila do solo relacionaram de forma inversa com P da água; e areia do solo e P da água relacionaram positivamente entre si (Tabela 20).

Verificou-se também que os coeficientes de correlação da CTC, MO e teor de argila dos solos coletados nas margens dos reservatórios não resultaram em valores significativos com os cátions das águas dos reservatórios. Tal fato pode ser atribuído aos baixos teores desses atributos no solo, aliados aos altos teores de areia verificados nestes solos.

Tabela 20 - Matrizes de correlação de Pearson entre atributos de solos coletados na margem do Rio Groaíras e em reservatórios próximos da Jazida de Itataia e atributos de águas coletadas nesses reservatórios

Atributos	pH (s)	CE (s)	P (s)	CTC (s)	MO (s)	Areia (s)	Silte (s)	Argila (s)
pH (a)	-0,42	0,06	0,00	-0,28	-0,20	0,15	-0,17	-0,08
CE (a)	-0,16	-0,10	0,04	-0,08	0,14	-0,07	0,08	0,02
Na (a)	-0,10	-0,10	0,07	-0,08	0,15	-0,05	0,07	-0,04
K (a)	-0,36	-0,07	-0,18	-0,12	-0,02	-0,06	0,00	0,21
Mg (a)	-0,34	-0,05	-0,12	0,00	0,06	-0,09	0,04	0,22
Ca (a)	-0,32	0,00	-0,07	-0,03	-0,01	-0,07	0,03	0,19
P (a)	0,11	0,16	0,16	<b>-0,40</b>	<b>-0,58</b>	<b>0,54</b>	<b>-0,56</b>	<b>-0,56</b>
$\text{HCO}_3$ (a)	0,02	0,01	<b>-0,46</b>	-0,02	-0,31	0,03	-0,12	0,21
Turbidez (a)	0,02	0,01	<b>-0,46</b>	-0,02	-0,31	0,03	-0,12	0,21

s: solo; a: água.

Em contra partida, é notória a influência, em sua maioria, de variáveis relacionadas ao solo das margens do rio com o P da água. Isto é, as variáveis que têm maior influência na entrada do P nas águas, fato comprovado pela boa relação com a areia, ou impedimento, no caso da boa associação com MO, silte e argila. Portanto, MO, argila e, em menor proporção, silte, por possuírem cargas em sua superfície, são responsáveis pela adsorção do P, o que impede a lixiviação e, conseqüentemente, a contaminação do ambiente aquático. Ao mesmo tempo em que ocorre tendência positiva da areia do solo com P da água, devido, provavelmente, a alta concentração de areia na

constituição das amostras, e aos pontos de coleta serem próximos às margens do rio, área que sofre grande influência do aumento do nível da água e de assoreamento, aliados a baixa capacidade de retenção de nutrientes pela areia, o que favoreceu a entrada do P nos corpos d'água.

Já a matriz de correlação de Pearson entre atributos químicos e físicos dos solos coletados nas partes mais altas das áreas dos reservatórios e atributos químicos e físicos de águas superficiais coletadas, exibiram valores com boa correlação entre a CE do solo com K, Mg, Ca,  $\text{HCO}_3$  e turbidez da água; P do solo com  $\text{HCO}_3$  e turbidez da água; MO do solo de forma inversa com P da água; e argila do solo com  $\text{HCO}_3$  e turbidez da água (Tabela 21). Tal realidade pode estar associada com as reações da água com os sais solúveis do solo, que são fortemente influenciadas por suas concentrações, tanto na água quanto no solo (BRANDÃO e LIMA, 2002).

Tabela 21 - Matrizes de correlação de Pearson entre atributos de solos coletados na parte superior do Rio Groaíras e em reservatórios próximos da Jazida de Itataia e atributos dessas águas

Atributos	pH (s)	CE (s)	P (s)	CTC (s)	MO (s)	Areia (s)	Silte (s)	Argila (s)
pH (a)	-0,06	0,43	-0,01	-0,44	-0,32	0,26	-0,29	-0,08
CE (a)	-0,04	0,33	-0,07	-0,13	0,02	-0,01	-0,05	0,16
Na (a)	-0,06	0,16	-0,05	-0,09	0,04	-0,01	-0,04	0,10
K (a)	-0,04	<b>0,92</b>	-0,17	-0,16	-0,10	-0,05	-0,11	0,43
Mg (a)	0,08	<b>0,81</b>	-0,13	-0,26	-0,10	-0,08	-0,02	0,27
Ca (a)	0,10	<b>0,77</b>	-0,12	-0,34	-0,16	-0,11	0,04	0,22
P (a)	0,05	-0,10	0,23	-0,22	<b>-0,57</b>	0,24	-0,19	-0,28
$\text{HCO}_3$ (a)	-0,09	<b>0,67</b>	<b>0,49</b>	0,23	-0,10	-0,15	-0,05	<b>0,57</b>
Turbidez (a)	-0,09	<b>0,67</b>	<b>0,49</b>	0,23	-0,10	-0,15	-0,05	<b>0,57</b>

s: solo; a: água.

Com relação ao alto coeficiente de relação entre P do solo com  $\text{HCO}_3$  e turbidez da água, pode ser atribuído ao material de origem rico em carbonato de cálcio (calcários), principalmente nas áreas próximas da jazida, no qual foi adicionado  $\text{HCO}_3$  e materiais particulados na água.

Já as relações atribuídas a MO e teor de argila do solo com P,  $\text{HCO}_3$  e turbidez da água pode estar associado às variações destes atributos ao longo da malha de amostragem do solo e água. De acordo com Brady (1983), o teor de sais nas águas superficiais, pode ser bastante influenciado, na proporção e quantidade, pelos atributos químicos e físicos dos diversos tipos ou classes de solos e das condições de drenagem e

umidade. Os teores de sais em regiões de clima árido e semiárido apresentam maior concentração de sais no solo, podendo atingir nível prejudicial aos vegetais e alcançar o lençol freático, enquanto em áreas de maiores índices pluviométricos e de boa drenagem, a concentração de sais é sempre menor.

Os resultados obtidos mostram a importância das variáveis utilizadas para o agrupamento e verificação das relações, confirmando a necessidade de estudos mais aprofundados quanto aos demais fenômenos hidrológicos que ocorrem no Rio Groaíras em reservatórios próximos da Jazida de Itataia-CE.

## CONCLUSÕES

Há uma tendência decrescente dos seguintes cátions nas áreas analisadas:  $Ca > Na > Mg > K$ , no qual a qualidade da água superficial está sendo influenciada pelo intemperismo de rochas calcárias e por aporte antropogênico. De forma geral, foram verificados elevados teores de P nas águas analisadas neste estudo. Por outro lado, os valores médios de CE, pH e turbidez foram considerados adequados nestas águas.

Os baixos teores dos atributos químicos e físicos encontrados nos solos do Rio Groaíras pouco influenciaram no aporte dos atributos químicos e físicos na água, fato corroborado pelas baixas intensidades de correlação encontradas entre os atributos do solo e da água. Logo, os elevados teores dos atributos analisados no Rio podem estar relacionados a solos que sofreram lixiviação extrínseca de solos da jazida de Itataia-CE.

O monitoramento para os teores dos íons, nos reservatórios próximos da Jazida, principalmente o Açude Quixada, seria necessário, uma vez que superou os valores atribuídos pela legislação nas amostras coletadas, e medidas deverão ser tomadas para evitar acumulação, haja vista o risco eminente para a saúde humana causada por alguns destes atributos.

As técnicas de análises multivariadas e distribuição espacial utilizadas se mostraram como importantes ferramentas para a análise de atributos hidrológicos e, conseqüentemente, geraram conhecimentos mais aprofundados no que concerne ao monitoramento dos processos e das relações estabelecidas entre os atributos nas áreas que sofrem influência da Jazida de Itataia-CE, bem como para o planejamento do uso dos seus recursos hídricos.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, O. A. **Qualidade da água de irrigação**. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2010. p. 228.
- AMIR, S. HAFIDI, M., MERLINA, G., REVEL, J.C. Sequential extraction of heavy metals during composting of sewage sludge. **Cremsphere**, v. 59, p. 801-810, 2005.
- BRADY, N. C. **Natureza e Propriedades dos Solos**. Ed. Biblioteca Universitária Freitas Bastos. 1983. 6a edição.
- BRANDÃO, S. L., LIMA, S DO C. pH e condutividade elétrica em solução do solo, em áreas depinus e cerrado da chapada do município de Uberlândia (MG). **Caminhos de Geografia**, V. 3. p. 46 – 56, 2002.
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo: Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem**. São Paulo: CETESB, p.43, 2009.
- BRASIL. Fundação Nacional de Saúde. **Manual técnico de análise de água para consumo humano**. Brasília: Funasa, 1999. BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº. 518, de 25.03.04. Dispõe sobre normas e padrões de potabilidade de água para consumo humano. Diário Oficial da União, Brasília, n.59, p.266, 26 de março 2004. Seção 1.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 12 março, 2011.
- CONAMA - N° 357/2005 - "**Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.**". - Data da legislação: 17/03/2005 - Publicação DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63.
- CONCAS, A., ARDAU, C., CRISTINI, A., ZUDDAS, P., CAO, G. Mobility of heavy metals from tailings to stream waters in a mining activity contaminated site. **Chemosphere**, v. 63, p. 244–253, 2006.
- EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. CENTRO NACIONAL DE PESQUISAS DE SOLOS. **Manual de métodos de análises de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011.
- INESP - Instituto de Estudos e Pesquisas Sobre o Desenvolvimento do Estado do Ceará. **Plano estratégico dos recursos hídricos do Ceará, 2009**.
- IPLANCE - Instituto de Pesquisa e Informacao do Ceará. **Mapa de solos do Estado do Ceará**. Fortaleza, 1992. 1CD-ROOM.

LUNG, W. S., LIGHT, R.N. Modelling copper removal in wetland systems. **Ecological Modelling**, v. 93, p. 89-100, 1996.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**, 3ª ed., Evangraf: Porto Alegre, 2006.

MIRZA, A. T. M. TANVIR RAHMAN, A. H. M. SAADAT, M. D., SAFIQUIL ISLAM, M. D., ABDULLAH, A., SHAMIM, A. Groundwater characterization and selection of suitable water type for irrigation in the western region of Bangladesh. **Applied Water Science**, v. 7, p. 233–243, 2017.

TRIBOVILLARD, N., ALGEO, T. J., LYONS, T., RIBOULLEAU, A. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies. **Chemical Geology**, v. 232, p. 12-32, 2006.

RIMA - Relatório de impacto ambiental. **Projeto Santa Quitéria - Santa Quitéria, CE**. 2014. Disponível em:  
<http://www.consorciosantaquiteria.com.br/arquivos/RIMA.pdf>. Acesso de agosto de 2017.

VICINI, L. **Análise Multivariada da Teoria à Prática**. Monografia (Especialização em Estatística e Modelagem Quantitativa) - Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, p. 215, 2005.

VIOLANTE, A., COZZOLINO, V., PERELOMOV, L., CAPORALE, A.G., PIGNA, M. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 10, p. 268-292, 2010.

WEN X., WU Y., SU J., ZHANG Y., LIU F. Hydrochemical characteristics and salinity of groundwater in the Ejina Basin, Northwestern China. **Environmental Geology**, v. 48, p. 665–675, 2005.

ZHUANG, P., Li, Z. A., ZOU, B., XIA H. P., WANG, G. Heavy metal contamination In soil and soybean near the Dabaoshan Mine, South China. **Pedosphere**, v. 23, p. 298–304, 2013.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta pesquisa se propôs a quantificar e avaliar o comportamento dos atributos físicos e químicos e de metais pesados na interfase solo-água-plantas, com a finalidade de fornecer informações referentes à gestão ambiental da área da Jazida de Itataia-CE. Os resultados foram obtidos a partir de amostras simples e tiveram natureza preliminar e exploratória. Conclusões finais relativas aos maiores teores de metais pesados e elementos devem ser realizadas quando intensificar a extração do minério, a partir de análises mais intensas dos locais onde foram coletadas as amostras do estudo, de modo a verificar a acumulação destes nos solos ao longo dos anos.

Perspectivas futuras a serem exploradas, a fim de melhor estudar a influência dos parâmetros físicos e químicos no comportamento geoquímico dos metais pesados na área, em especial do U, seria a realização de análises mineralógicas e microbiológicas das amostras de solos selecionadas; uma vez que, o aumento nas concentrações de metais pesados no solo e na água e, conseqüentemente, no acúmulo nas plantas, próximos a zonas de mineração pode estar relacionado com processos químico-mineralógicos e biológicos que controlam a solubilidade, a disponibilidade e a mobilidade desses metais.

No que concerne ao estudo de fitorremediação, as espécies utilizadas foram pouco eficientes na fitoextração de U em solos da jazida de Itataia-CE, principalmente com aplicação de ácido cítrico, demonstrando diversas limitações e restrições na extração do U do solo e na sua translocação para a parte aérea das plantas, sendo, neste caso, não recomendadas para solos contaminados com esse metal. No entanto, deve-se levar em consideração que a técnica da fitoextração é uma técnica emergente, no qual já foi comprovada sua eficácia. Logo, estudos futuros devem ser realizados, na área em questão, com novas espécies e com lixiviação alcalina do U.

O trabalho também envolveu a elaboração de um banco de dados sobre os teores de atributos químicos e físicos presentes em amostras de água e de solo ao longo do Rio Groaíras, sub-bacia do Ríó Acaraú, e em reservatórios próximos a Jazida de Itataia-CE, no qual pode ser utilizado essencialmente como inferência da qualidade ambiental desses recursos naturais para a população do município de Santa Quitéria-CE.

Entretanto, deve-se alertar que, mais análises devem ser realizadas nas águas do estudo, como a de metais pesados, principalmente U, levando-se em

consideração valores orientadores estipulados por órgãos ambientais, de modo que ateste a sua qualidade e alerte a população dos riscos a eles associados.

## REFERÊNCIAS

- ACOSTA, J. A., FAZ, S. A., MARTÍNEZ, M., ZORNOZA, R., CARMONA, D. M., 518 KABAS, S. Multivariate statistical and GIS-based approach to evaluate heavy metals 519 behavior in mine sites for future reclamation. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 109, p. 817, 2011.
- ADECE – Agência de Desenvolvimento do Estado do Ceará. **Usina de Itataia**. Disponível em: <http://www.adece.ce.gov.br/index.php/fosfato-e-uranio>. Acesso em: 30/03/2015.
- ADRIANO, D.C. Trace Elements in Terrestrial Environments: **Biogeochemistry**, Bioavailability and Risks of Metals, 2nd ed. Springer, New York, NY, 2001.
- AGUIAR, M de J. N; VIANA, T. V. de A; AGUIAR, J. V. de; JUNIOR, R. R C.; AQUINO, F. C. de; JUNIOR, J. H. C. B. Dados climatológicos: Estação de Fortaleza, [recurso eletrônico] – Fortaleza – CE: **Embrapa Agroindustrial Tropical**, (Documentos 86 / Embrapa agroindustrial Tropical, ISSN 1677-1915), 2004.
- ALI, H., KHAN, E., SAJAD, M. A. Phytoremediation of heavy metals - Concepts and application. **Chemosphere**, v.91, p.869-881, 2013.
- ALLOWAY, B. J. e AYRES, D. C. Chemical Principles of Environmental Pollution. **Blackie Academic e Professional**, London, Glasgow, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras. p. 291, 1994.
- ALMEIDA, O. A. **Qualidade da água de irrigação**. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2010. p. 228.
- AMIR, S. HAFIDI, M., MERLINA, G., REVEL, J.C. Sequential extraction of heavy metals during composting of sewage sludge. **Cremosphere**, v. 59, p. 801-810, 2005.
- ANGEIRAS, A.G. Geology and metallogeny of the northeastern Brazil uranium-phosphorus province emphasizing the Itataia deposit. **Ore Geology Reviews**, v. 3, p. 211–225, 1988.
- ANTUNES, S.C., PEREIRA, R., MARQUES, S.M., CASTRO, B.B., GONÇALVES, F. Impaired microbial activity caused by metal pollution: a field study in a deactivated uranium mining area. **Science of the Total Environment**, v. 410, p. 87–95, 2011.
- ARDUINI, I., GODBOLD, D.L., ONNIS, A. Cadmium and copper uptake and distribution in Mediterranean tree seedlings. **Physiologia Plantarum**, v. 97, p. 111–117, 1996.
- AZEVEDO, F. A., CHANSIN, A. A. Da M. **As Bases Toxicológicas da Ecotoxicologia**. Editora RIMA, 2004.
- BAKER, A.J.M. Accumulators and excluders: strategies in the response to heavy metals. **Journal of Plant Nutrition**, v. 3, p. 643–654, 1981.

BAIRD, C., CANN, M. **Química Ambiental**. 4ed. Porto Alegre. Bookman. p. 403-441, 2011.

BARCELÓ, J.; POSCHENRIEDER, C. Respuestas de las plantas a la contaminación por metales pesados. **Suelo y Planta**, v.2, p. 345-361, 1992.

BECH, J., SUAREZ, M., REVERTER, F., TUME, P., SÁNCHEZ, P., JOAN, B. D., LANSAC, A. Selenium and other trace elements in phosphate rock of Bayovar–Sechura (Peru). **Journal of Geochemical Exploration**, v.107, p. 136–145, 2010.

BGS - British Geological Survey. **Rare Earth Elements**. London, 2011.

BHUIYAN, M.A.H., SURUVI, N.I., DAMPARE, S.B., ISLAM, M.A., QURAIISHI, S.B., GANYAGLO, S., SUZUKI, S. Investigation of the possible sources of heavy metal contamination in lagoon and canal water in the tannery industrial area in Dhaka, Bangladesh. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.175, p. 633-649, 2010.

BIONDI, C. M., NASCIMENTO, C. W. A.; NETA, A. B. F., RIBEIRO, M. R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 1057-1066. 2011.

BOILEAU, L. J. R., NIEBOER, E., RICHARDSON, D. H. S. Uranium accumulation in the lichen *Cladonia rangiferina*. Part II. Toxic effects of cationic, neutral, and anionic forms of the uranyl ion. **Canadian Journal of Botany**, v. 63, p. 390–397, 1985.

BONOTO, D. M., SILVEIRA, G. de S. **Geoquímica do Urânio aplicada a águas e minerais**. São Paulo: Editora UNESP, 2006.

BRADY, N. C. **Natureza e Propriedades dos Solos**. Ed. Biblioteca Universitária Freitas Bastos. 1983. 6a edição.

BRANDÃO, S. L., LIMA, S DO C. pH e condutividade elétrica em solução do solo, em áreas depinus e cerrado da chapada do município de Uberlândia (MG). **Caminhos de Geografia**, V. 3. p. 46 – 56, 2002.

BRASIL. Fundação Nacional de Saúde. **Manual técnico de análise de água para consumo humano**. Brasília: Funasa, 1999. BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº. 518, de 25.03.04. Dispõe sobre normas e padrões de potabilidade de água para consumo humano. Diário Oficial da União, Brasília, n.59, p.266, 26 de março 2004. Seção 1.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 12 março, 2011.

BURGOS, P., MADEJON, E., PEREZ-DE-MORA, A., CABRERA, F. Horizontal and vertical variability of soil properties in a trace element contaminated area. **International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation**, v.10, p. 11–25, 2008.

CAI, Q.Y., MO, C.H., LI, H.Q., LU, H., ZENG, Q.Y., Li, Y.W., WU, X.L. Heavy metal contamination of urban soils and dusts in Guangzhou, South China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 1095–1106, 2013.

CASSINA, L. TASSI, E.; MORELLI, E.; GIORGETTI, L.; REMORINI, D.; CHANEY, R. L.; BARBAFIERI, M. Exogenous cytokinin treatments of an Ni hyper-accumulator, *Alyssum Murale*, grown in a serpentine soil: implications for phytoextraction. **International Journal of Phytoremediation**, v.13, p.90-101, 2011.

CASTELLANO, M., RUIZ-FILIPPI, G., GONZÁLEZ, W., ROCA, E., LEMA, J.M. Selection of variables using factorial discriminant analysis for the state identification of an anaerobic UASB–UAF hybrid pilot plant, fed with winery effluents. **Water Science and Technology**, v. 56, p.139–145, 2007

CASTILLO, M.S., WRIGHT, A.L. Microbial activity and phosphorus availability in a subtropical soil under different land uses. **World Journal of Agricultural Sciences**, v. 4, p. 314–320, 2008.

CAZIÑARES, R.O., Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana, **Revista Latinoamericana de Microbiología**, v. 42, p. 131–143, 2000.

CDS - CARITAS DIOCESANA DE SOBRAL. **No Ceará a peleja da vida contra o Urânio**. p. 9–30, 2013.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo: Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem**. São Paulo: CETESB, p.43, 2009.

CETESB – Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. Decisão da Diretoria nº 195/2005. **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo**, p.4, 2014.

CHAI, Y. GUO, J., CHAI, S., CAI, J., XUE, L., ZHANG, Q. Source identification of eight heavy metals in grassland soils by multivariate analysis from the Baicheng–Songyuan area, Jilin Province, Northeast China. **Chemosphere**, v. 134, p. 67–75, 2015.

CHANDRA, R., YADAV., S., YADAV., S. Phytoextraction potential of heavy metals by native wetland plants growing on chlorolignin containing sludge of pulp and paper industry. **Ecological Engineering**, v. 98, 134–145, 2017.

CHANG, A.C., PAGE, A.L., WU, L., KRAGE, N.J, CHEN, W. Fertilizer applications and trace elements in vegetable production soils of California. **Water Air Soil Pollution**, v.219, p. 190-219, 2008.

CHEN, T., LIU, X., ZHU, M., ZHAO, K., WU, J., XU, J., HUANG, P. Identification of trace element sources and associated risk assessment in vegetable soils of the urban–rural transitional area of Hangzhou, China. **Environmental Pollution**, v. 151, p. 67–78, 2008.

CHEN, Y. M., GAO, B. J., YUAN, Q. Y., MA, J., YU, S. Relationship between heavy metal contents and clay mineral properties in surface sediments: implications for metal pollution assessment. **Continental Shelf Research**, v. 124, p. 125–133, 2016.

CHOPPALA, G., SAIFULLAH, BOLAN, N., BIBI, S., IQBAL, M., RENGEL, Z., KUNHIKRISHNAN, A., OK, Y.S. Cellular mechanisms in higher plants governing tolerance to cadmium toxicity. **Critical Reviews in Plant Sciences**, v. 33, p. 374–391, 2014.

COEMA- Conselho Estadual do Meio Ambiente. RESOLUÇÃO COEMA Nº 10, DE 11 DE JUNHO DE 2015. **Procedimentos, critérios, parâmetros e custos aplicados aos processos de licenciamento e autorização ambiental no âmbito da Superintendência Estadual do Meio Ambiente –SEMACE**. p. 1, 2015.

COKER, E. G., MATTHEWS, P. J. Metals in sewage sludge and their potential effects in agriculture. **Water Science and Technology**, v.15, p. 209-245, 1983.

CONAMA - Nº 357/2005 - "**Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.**". - Data da legislação: 17/03/2005 - Publicação DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63.

CONAMA - **Conselho Nacional do Meio Ambiente**, no 420/2009. 2009. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso 10 setembro 2015.

CONAMA - **Conselho Nacional do Meio Ambiente**, no 420/2009. 2009. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso 14 Junho 2016.

CONCAS, A., C. ARDAU, A. CRISTINI, P. ZUDDAS, G. C. A. O. Mobility of heavy metals from tailings to stream waters in a mining activity contaminated site. **Chemosphere**, v. 63, p. 244–253, 2006.

CRANNELL, S.B. Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate. **Waste Management**, v. 20, p. 135–148, 2000.

CORSTANJE, R., REDDY, K.R., PRENGER, J.P., NEWMAN, S., OGRAM, A.V. Soil microbial ecophysiological response to nutrient enrichment in a sub-tropical wetland. **Ecological Indicators**. V. 7, p. 277–289, 2007.

CUNHA, C. S. M. **Relação entre solos afetados por sais e concentração de metais pesados em quatro perímetros irrigados no Ceará**. 2013. 94p. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal Rural do Ceará (UFC).

DENG, H.; YE, Z. H. WONG, M. H. Accumulation of lead, zinc, copper and cadmium by 12 wetland plant species thriving in metal - contaminated sites in China. **Environmental Pollution**, v. 132, p. 29– 40, 2004.

DUARTE, B.; DELGADO, M. & CAÇADOR, I. The role of citric acid in cadmium and nickel uptake and translocation, in *Halimione portulacoides*. **Chemosphere**, v. 69, p. 836-840, 2007.

DUNTEMAN, G.H. **Introduction to multivariate analysis**. Beverly Hills: Sage Publications, p. 237, 1984.

DUQUÈNE, L., VANDENHOVE, H., TACK, F., VAN DER AVOORT, E., VAN HEES, M., WANNIJN, J. Plant-induced changes in soil chemistry do not explain differences in uranium transfer. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 90, p. 1–14, 2006.

DUQUÈNE, L., TACK, F., MEERS, E., BAETEN, J., WANNIJN, J., VANDENHOVE, H. Effect of biodegradable amendments on U solubility in contaminated soils. **Science of the Total Environment**, v. 391, 26–33, 2008 .

DUQUÈNE, L., VANDENHOVE, H., TACK, F., MEERS, E., BAETEN, J., WANNIJN, J. Enhanced phytoextraction of uranium and selected heavy metals by Indian mustard and ryegrass using biodegradable soil amendments. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 1496–1505, 2009.

EBBS, S. D., BRADY, D. J. KOCHIAN, L. V. Role of uranium speciation in the uptake and translocation of uranium by plants. **Journal of Experimental Botany**, v. 49, p.1183–1190, 1998

EICH-GREATOREX, S., KROGSTAD, T., SOGN, T. A. Effect of phosphorus status of the soil on selenium availability. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Weinheim, v. 173, p. 337-344, 2010.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. **Manual de Métodos de Análises de Solos**. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011.

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3.ed. Brasília, p. 353, 2013.

FACCHINELLI, A., SACCHI, E., MALLEEN, L. Multivariate statistical and GISbased approach to identify heavy metal sources in soils. **Environmental Pollution**, v. 114, p. 313–324. 2001.

FENDORF, S., MICHAEL, H., VAN GEEN, A. Spatial and temporal variations of groundwater arsenic in South and Southeast Asia. **Science**, v. 328, p. 1123–1127, 2010.

FERGUSON, J. E. **The heavy elements: chemistry, environmental impacts and health effects**. New York: Pergamon Press, p. 614, 1990.

FERNANDES, F. R. C.; LUZ, A. B.; CASTILHOS, Z. C. **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p. 380, 2010.

- FRANCO-URIA, A., L'ÓPEZ-MATEO, C., ROCA, E. AND FERN'ANDEZ-MARCOS, M. L. Source identification of heavy metals in pastureland by multivariate analysis in NW Spain. **Journal of Hazardous Materials**, v.165, p. 1008–1015, 2009.
- FREITAS, E. V. de S., NASCIMENTO, C. W. A., SILVA, A. J., DUDA, G. P. Indução da fitoextração de chumbo por ácido cítrico em solo contaminado por baterias automotivas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p.467–473, 2009.
- FOULKES, M., MILLWARD, G., HENDERSON, S., BLAKE, W. Bioaccessibility of U, Th and Pb in solid wastes and soils from an abandoned uranium mine. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 173, p. 85–96, 2017.
- FUNCEME. **Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos. Zoneamento Ambiental do Estado do Ceará: Parte II – Mesorregião do Sul Cearense.** Departamento de Recursos Ambientais. Fortaleza, 2006.
- GAO, Y., MIAO, C., MAO, L., ZHOU, P., JIN, Z., SHI, W. Improvement of phytoextraction and antioxidative defense in *Solanum nigrum* L. under cadmium stress by application of cadmium-resistant strain and citric acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 771–777, 2010.
- GARBISU, C., ALKORTA, I. Phytoextraction: a cost-effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. **Bioresource Technology**, v. 77, 229–236, 2001.
- GARCÍA-LORENZO, M. L., MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, M. J., PÉREZ-SIRVENT, C. Application of a plant bioassay for the evaluation of ecotoxicological risks of heavy metals in sediments affected by mining activities. **Journal of Soils and Sediments**, v.14, p.1753–1765, 2014.
- GARCIA, C.; HERNANDEZ, T. & COSTA, F. The influence of composting and maturation processes on the heavy-metal extractability from some organic wastes. **Biological Wastes**, v. 31, p. 291–301, 1990.
- GEE, G.W., BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil analysis. Parte 1: Physical and mineralogical methods. Madison, **Soil Science Society of America**, p. 383–412, 1986.
- GOH, K. H.; LIM, T. T. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of reaction time, pH and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. **Chemosphere**, v. 55, p. 849–859, 2004.
- GOLDSCHMIDT, V. M. **Geochemistry**. London: Oxford University Press, p. 425, 1958.
- GOOVAERTS, P. Geostatistical tools for characterizing the spatial variability of microbiological and physico-chemical soil properties. **Biology and Fertility of Soils**, v. 27, p. 315–334, 1998.

GULATI, K. L., OSWAL, M.C., NAGPAUL, K. K. Assimilation of uranium by wheat and tomato plants. **Plant Soil**, v. 55, p. 55–59, 1980.

HARIBALA, BITAO. H. , CHENGGUO, W., GERILEMANDAHU, XIAO, X., SHUAI, Z., SHANHU, B, YUHONG, L. Assessment of radioactive materials and heavy metals in the surface soil around uranium mining area of Tongliao, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 130, p. 185–192, 2016.

HAIR Jr., J.F.; BLACK, W.C.; BABIN, B.J.; ANDERSON, R.E. e TATHAM, R.L. **Análise multivariada de dados**. 6.ed. Porto Alegre, Bookman, p. 688, 2009.

HINOJOSA, M.B., CARREIR, J.A., GARCIA-RUIZ, R., DICK, R.P. Soil moisture pre-treatment effects on enzyme activities as indicators of heavy metal contaminated and reclaimed soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 36, p. 1559–1568, 2004.

HOSSNER, L.R., LOEPPERT, R.H., NEWTON, R.J., SZANISZLO. Literature Review: Phytoaccumulation of chromium, uranium, and plutonium in plant systems. **Amarillo National Resource Centre for Plutonium**, Springfield, p. 51, 1998.

HUANG, J. W., BLAYLOCK, M. J., KAPULNIK, Y. K. ENSLEY, B. D. Phytoremediation of Uranium-Contaminated Soils: Role of organic acids in triggering uranium hyperaccumulation in plants. **Environmental Science e Technology**, v. 32, p. 2004–2008, 1998.

HUANG, S.S., LIAO, Q.L., HUA, M., WU, X.M., BI, K.S., YAN, C.Y., CHEN, B., ZHANG, X.Y. Survey of heavy metal pollution and assessment of agricultural soil in Yangzhong district, Jiangsu Province, China, **Chemosphere**, v. 67, p. 2148–2155, 2007.

HUANG, H., ZHANG, S., WU, N., LUO, L. e CHRISTIE, P. Influence of *Glomus etunicatum*/*Zea mays* mycorrhiza on atrazine degradation, soil phosphatase and dehydrogenase activities, and soil microbial community structure. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 41, p. 726–734, 2009.

INB - **Indústrias Nucleares do Brasil**. 2010. Disponível em: <http://www.inb.gov.br/inb/WebForms/default.aspx>. Acesso em 10/01/2015.

INB - **Indústrias Nucleares do Brasil**. 2011. Disponível em: [http://www.inb.gov.br/inb/WebForms/interna.aspx?secao\\_id=48](http://www.inb.gov.br/inb/WebForms/interna.aspx?secao_id=48). Acesso em 12/01/2015.

INESP - Instituto de Estudos e Pesquisas Sobre o Desenvolvimento do Estado do Ceará. **Plano estratégico dos recursos hídricos do Ceará, 2009**.

IPLANCE - Instituto de Pesquisa e Informacao do Ceará. **Mapa de solos do Estado do Ceará**. Fortaleza, 1992. 1CD-ROOM.

IVANOVICH, M., HARMON, R.S. **Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems**. (2nd ed.) Clarendon Press, Oxford, 1992.

JANDOVA, J., DVORAK, P., FORMANEK, J., VU, H.N. Recovery of rubidium and potassium alums from lithium-bearing minerals. **Hydrometallurgy**, v. 119, 73–76, 2012.

JARUP, L., AKËSSON, A. Current status of cadmium as an environmental health problem. *Toxicol.* **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 238, p. 201–208, 2009.

JANSSON-CHARRIER, M., GUIBAL, E., ROUSSY, J., DELANGHE, B., LE CLOIREC, P. Vanadium (IV) sorption by chitosan: kinetics and equilibrium. **Water Research**, v. 30, p. 465–475, 1996.

JEAN, L.; BORDAS, F.; GAUTIER-MOUSSARD, C.; VERNAY, P.; HITMI, A. & BOLLINGER, J.C. Effect of citric acid and EDTA on chromium and nickel uptake and translocation by *Datura innoxia*. **Environmental Pollution**, v. 20, p. 1–9, 2007.

JORGE, R. A. B.; ABREU, C. A.; ANDRADE, C. A.; CAMARGO, O. A. Torta de filtro e da turfa na mitigação de solo contaminado com resíduo de sucata rico em boro. **Bragantia**, v. 1, p. 1–5, 2010.

JUNG, M.C. Heavy metal concentration in soils and factors affecting metal uptake by plants in the vicinity of a Korean Cu-W mine. **Sensors**, v. 8, p. 2413–2423, 2008.

JÚNIOR, J. T. G. e SOUZA, M. J. N. Caracterização ambiental de Santa Quitéria, Ceará: A nova cidade uranífera do Brasil. **Revista Geonorte**, Edição Especial, v.2, p. 1368–1377, 2012.

KABATA-PENDIAS, A. e PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3.ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, p. 315, 2001.

KELEPERTZIS, E. Accumulation of heavy metals in agricultural soils of Mediterranean: insights from Argolida basin, Peloponnese, Greece. **Geoderma**, v. 222, p. 82–90, 2014.

KIPP, G.G., STONE, J.J., STETLER, L.D. Arsenic and uranium transport in sediments near abandoned uranium mines in Harding County, South Dakota. *Appl.* **Applied Geochemistry**, v. 24, p. 2246–2255, 2009.

KRATZ, S., SCHICK, J., SCHNUG, E. Trace elements in rock phosphates and P containing mineral and organo-mineral fertilizers sold in Germany. *Sci.* **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 1013–1019, 2016.

KRISHNAMURTI, G.S.R. e NAIDU, R. Solid-solution equilibria of cadmium in soils. **Geoderma**, v. 113, p. 17–30, 2003.

LANGMUIR, D. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 42, p. 547–69, 1978.

LAROCHE L, HENNER P, CAMILLERI V, MORELLO M, GARNIER-LAPLACE J, Root uptake of uranium by a higher plant model (*Phaseolus vulgaris* L.) – bioavailability from soil solution. **Radioprotection**, v. 40, p. 33–39, 2005.

LEE, C.S., LI, X., SHI, W., CHEUNG, S.C., THORNTON, I. Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: a study based on GIS and multivariate statistics. **Science of the Total Environment**, v. 356, p. 45–61, 2006.

LEE, Y.J. Spectroscopic investigation of arsenate and selenate incorporation into hydroxylapatite. **Curr. Current Applied Physics**, v. 10, p. 158–163, 2010.

LIMA, V. F., MERÇON, F. Metais Pesados no Ensino de Química. **Química Nova**, v. 33, p. 199-205, 2011.

LI, J. L., HE, M., HAN, W. AND GU, Y. F. Analysis and assessment on heavy metal sources in the costal soils developed from alluvial deposits using multivariate statistical methods. **Journal of Hazardous Materials**, v.164, p. 976 –981, 2009.

LITTLE, M. G. E LEE, C. T. A. Sequential extraction of labile elements and chemical characterization of a basaltic soil from Mt. Meru, Tanzania. **Journal of African Earth Sciences**, v. 57, p. 444–454, 2010.

LIU, W. X., LI, X.D., SHEN,Z.G., WANG,D.C., WAI, O.W.H.,LI, Y.S. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary. **Environmental Pollution**, v. 121, p.377–388, 2003.

LIU, R. MEN, C., LIU, Y., YU, W., XU, F., SHEN, Z. Spatial distribution and pollution evaluation of heavy metals in Yangtze estuary sediment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 110, p. 564 e 571, 2016.

LOPES FILHO, A. F. **Bases de estudos hidrogeológicos para a região de Itatira**. Nota técnica. Fortaleza: Nuclebrás/DRM, 1977.

LOTTERING, M.J., LORENZEN, L., PHALA, N.S., SMIT, J.T., SCHALKWYK, G.A.C., 2008. Mineralogy and uranium leaching response of low-grade South African ores. **Minerals Engineering**, v. 21, p. 16–22, 2008.

LU, A., WANG, J., QIN, X., WANG, K., HAN, P., ZHANG, S. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the 4 agricultural soils in Shunyi, Beijing, China. **Science of the Total Environment**, v. 425, p. 66–74, 2012.

LUNG, W. S., LIGHT, R.N. Modelling copper removal in wetland systems. **Ecological Modelling**, v. 93, p. 89-100, 1996.

MAHAR, A., WANG, P., ALI, A. AWASTHI, M. K., LAHORI, A. H., WANG., Q. W., LI, R., ZHANG, Z. Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 126, p. 111–121, 2016.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados – mitos, mistificação e fatos**. Piracicaba: Produquímica, p.153, 1994.

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

MASON, C. F. V., TURNEY, W. R. J. R., THOMSON, B. M., LU, N., LONGMIRE, P. A. e CHISHOLM-BRAUSE, C. I. Carbonate leaching of uranium from contaminated soils. **Environmental Science and Technology**, v. 31, p. 2707–2711, 1997.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**, 3ª ed., Evangraf: Porto Alegre, 2006.

MIHALÍK, J., HENNER, P., FRELON, S., CAMILLERI, V., FÉVRIER, L. Citrate assisted phytoextraction of uranium by sunflowers: Study of fluxes in soils and plants and resulting intra-planta distribution of Fe and U. **Environmental and Experimental Botany**, v. 77, p. 249–258, 2012.

MIRZA, A. T. M. TANVIR RAHMAN, A. H. M. SAADAT, M. D., SAFIQUIL ISLAM, M. D., ABDULLAH, A., SHAMIM, A. Groundwater characterization and selection of suitable water type for irrigation in the western region of Bangladesh. **Applied Water Science**, v. 7, p. 233–243, 2017.

MORALES, L. A., VIDAL VÁZQUEZ, R., PAZ-FERREIRO, J. Influence of liming on the spatial and temporal variability of Mehlich-1 extractable Fe in a rice field. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 109, p. 78–85, 2011.

MORTON, L.S., EVANS, C.V., HARBOTTLE, G., ESTES, G.O. Pedogenic fractionation and bioavailability of uranium and thorium in naturally radioactive spodosols. **Soil Science Society of America**, v. 65, p. 1197–1203, 2001.

NAEEM, A., WESTERHOFF, P., MUSTAFA, S. Vanadium removal by metal (hydr) oxide adsorbents. **Water Research**, v. 41, p. 1596–1602, 2007.

NANNONI, F., PROTANO, G. Chemical and biological methods to evaluate the availability of heavy metals in soils of the Siena urban area (Italy), **Science of the Total Environment**, v. 568, p. 1–10, 2016.

NICKEL, S., HERTEL, A., PESCH, R. SCHRODER, W., STEINNES, E., UGGERUD H. MODELLING.T. Mapping spatio-temporal trends of heavy metal accumulation in moss and natural surface soil monitored 1990 e 2010 throughout Norway by multivariate generalized linear models and geostatistics. **Atmospheric Environment**, p. 99, p. 85–93, 2014.

NIST - **National Institute of Standards and Technology Standard**. Reference Material -SRM 2709 Addendum Issue Date: 18 July 2003.

MANDAL, B.K., SUZUKI, K.T. Arsenic round the world: a review. **Talanta**, v. 58, p. 201-235, 2002.

- MAR, S.S., OKAZAKI, M. Investigation of Cd contents in several phosphate rocks used for the production of fertilizer. **Microchemical Journal**, v. 104, p. 17–21, 2012.
- MARQUES, T.C.L.L.S.M.; MOREIRA, F.M.S. & SIQUEIRA, J.O. Crescimento e teor de metais de mudas de espécies arbóreas cultivadas em solo contaminado com metais pesados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, p. 121–132, 2000.
- MARTÍNEZ-MURILLO, J.F., HUESO-GONZÁLEZ P., RUIZ-SINOVA, J.D. Topsoil moisture mapping using geostatistical techniques under diferente Mediterranean climatic conditions. **Science of the Total Environment**, v. 595, p. 400–412, 2017.
- MEHMOOD, T., M. CHAUDHRY, M. TUFAIL, N. Irfan Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan. **Microchemical Journal**, v. 91, p. 94–99, 2009.
- MELO, E.E.C., NASCIMENTO, C.W. A., SANTOS, A.C.Q. Solubilidade, fracionamento e fitoextração de metais pesados após aplicação de agentes quelantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 1051–1060, 2006.
- MENDONÇA, J. C. G. S. BRAGA, A. P. G. CAMPOS, M. **Considerações sobre a mineralização fósforo-uranífera da jazida de Itataia – CE**. XXXI Congresso de Geologia –Balneário de Camboriú, SC. Anais. v. 4. p. 2472, 1980.
- MEERS, S. VAN SLYCKEN, K. ADRIAENSEN, A. RUTTENS, J. VANGRONSVELD, G. DU LAING, N. WITTERS, T. THEWYS, F.M.G. The use of bio-energy crops (*Zea mays*) for phytoattenuation of heavy metals on moderately contaminated soils: a field experiment. **Chemosphere**, v. 78, p. 35–41, 2010.
- MME - Ministério de Minas e Energia. **Secretaria de geologia, mineração e transformação mineral-SGM**, 2009. Disponível em: [http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P29\\_RT53\\_Perfil\\_do\\_Fosfato.pdf/48caf3fe-b399-4032-9337-d63ce39b218d](http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P29_RT53_Perfil_do_Fosfato.pdf/48caf3fe-b399-4032-9337-d63ce39b218d). Acesso em: 11/03/2015.
- NASS, D. P. O Conceito de Poluição. **Revista Eletrônica de Ciências**. n. 13, 2002. Disponível em: <[http://www.cdcc.usp.br/ciencia/artigos/art\\_13/poluicao.html](http://www.cdcc.usp.br/ciencia/artigos/art_13/poluicao.html)>. Acesso em 04 de setembro de 2017.
- NAVARRO, M.C., PÉREZ-SIRVENT, C., MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, M.J., VIDAL, J., TOVAR, P.J., BECH, J. Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: a case study in a semi-arid zone. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 96, p. 183–193, 2008.
- OBIORA, S. C., ANTHONY CHUKWU, THEOPHILUS C. Davies. Heavy metals and health risk assessment of arable soils and food crops around Pb e Zn mining localities in Enyigba, southeastern Nigeria. **Journal of African Earth Sciences**, v. 116, p. 182–189, 2016.
- OLIVEIRA, S. M. F. **Estudo do comportamento mecânico de misturas de fosfogesso e cal para utilização na construção rodoviária**. 2005. 210 f. Dissertação (Mestrado

em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

PASCHOA, A. S.; GODOY, J. M. The areas of high natural radioactivity and tenorm wastes. **Int. Congress Series**, n. 1225, p. 3-8, 2002.

PEIXOTO, C.M. **Determinação dos valores de referência de qualidade de solo para U e Th no estado de Minas Gerais**. 2013. 144 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologiadas Radiações, Minerais e Materiais) – Comissão nacional de Energia Nuclear, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Minas Gerais, 2013.

PEREIRA, B. F. F.; ABREU, C. A.; ROMEIRO, S.; PAZ-GONZÁLEZ, A. Pb-phytoextraction by maize in a Pb-EDTA treated Oxisol. **Scientia Agricola**, v.64, p.52–60, 2007.

PEREIRA, B. F. F.; ABREU, C. A.; ROMEIRO, S.; PAZ-GONZÁLEZ, A. Pb phytoextraction by maize ina a Pb treated Oxisol. **Scientia Agricola**, v. 64, p. 52–60, 2007.

PÉRES, D.V., SALDANHA, M.F. da COSTA, MOREIRA, J.C. VAITSMAN, D.S. Concentração total de urânio e tório em alguns solos brasileiros. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 33, p.1417–1423, 1998.

PEREZ D. V. Total concentration of uranium and thorium in some Brazilian soils. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 33, p. 1417–1423, 1998.

PRESTON, W., NASCIMENTO, C. W. A., BIONDI, C. M., JUNIOR, V. S. DE S., SILVA, W. R., FERREIRA, H. A. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.38, p. 1028-1037, 2014.

QU, M. K., LI, W. D., ZHANG, C. R., WANG, S. Q., YANG, Y. AND HE, L. Y. Source apportionment of heavy metals in soils using multivariate statistics and geostatistics. **Pedosphere**, v. 13, p. 437–444, 2013.

RIMA - **Relatório de Impacto Ambiental**. Projeto Santa Quitéria - Santa QUITÉRIA, CE. 2014. Disponível em:  
<http://www.consorciosantaquiteria.com.br/arquivos/RIMA.pdf>. Acesso em 10/03/2015.

RIMA - Relatório de impacto ambiental. **Projeto Santa Quitéria - Santa Quitéria, CE**. 2014. Disponível em:  
<http://www.consorciosantaquiteria.com.br/arquivos/RIMA.pdf>. Acesso de junho de 2016.

RIMA - Relatório de impacto ambiental. **Projeto Santa Quitéria - Santa Quitéria, CE**. 2014. Disponível em:  
<http://www.consorciosantaquiteria.com.br/arquivos/RIMA.pdf>. Acesso de agosto de 2017.

RIBEIRO, V. A. L., AFONSO, J. C., WILDHAGEN, G. R. da S., CUNHA, J. W. S. D. Extração líquido-líquido de urânio (VI) do colofanito de Itataia (Santa Quitéria, Ceará) por extratores orgânicos em presença de ácido fosfórico. **Química Nova**, v. 31, p. 2159–2164, 2008.

ROMEIRO, S.; LAGÔA, A. M. M. A.; FURLANI, P. R.; ABREU, C. A.; ABREU, M. F. Lead uptake and tolerance of *Ricinus communis* L. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v.18, p. 1–5, 2006.

ROSSI, S. C. **Fisiologia de leguminosas com potencial fitoextrator para o metal pesado cádmio**. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) - Instituto agrônômico, Campinas, SP, p. 72, 2007.

ROUT, S., KUMAR, A., RAVI, P.M., TRIPATHI, R.M. Understanding the solid phase chemical fractionation of uranium in soil and effect of ageing. **Journal of Hazardous Materials**, v. 317, p.457–465, 2016.

SADEGHI, A., GRAFF, C.D., STARR, J., MCCARTY, G., CODLING, E., SEFTON, K. Spatial variability of soil phosphorous levels before and after poultry litter application. **Soil Science**, v.171, p. 850–857, 2006.

SARWAR, N., ISHAQ, W., FARID, G., SHAHEEN, M.R., IMRAN, M., GENG, M., HUSSAIN, S. Zinc e cadmium interactions: impact on wheat physiology and mineral acquisition. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 122, p. 528–536, 2015.

SARWAR, N. IMRAN, M., SHAHEEN, M. R. ISHAQUE, W., KAMRAN, M. A., MATLOOB, A., REHIM, A., HUSSAIN, S. Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives. **Chemosphere**, v. 171, p. 710–721, 2017.

SCHALLER, J., WEISKE, A. DUDEL, E.G. Effects of gamma-sterilization on DOC, uranium and arsenic remobilization from organic and microbial rich stream sediments. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 3211–3214, 2011.

SCHIMMACK, W., GERSTMANN, U., SCHULTZ, W., GEIPEL, G. Long-term corrosion and leaching of depleted uranium (DU) in soil. **Radiation and Environmental Biophysics**, v. 46, p. 221–227, 2007.

SCHNUG, E., LOTTERMOSER, B.G. Fertilizer-derived uranium and its threat to human health. **Environmental Science e Technology**, v. 47, p. 2433–2434, 2013.

SHAHANDEH, H. HOSSNER, L. R. Role of soil properties in phytoaccumulation of uranium. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 141, p. 165–180, 2002.

SHAHANDEH, H., HOSSNER, L.R. Enhancement of uranium phytoaccumulation from contaminated soils. **Soil Science**, v. 167, p. 269–280, 2002.

SHAKOOR, M. B., ALI, S., HAMEED, A., FARID, M., HUSSAIN, S., YASMEEN, T., NAJEEB, U., BHARWANA, S. A., ABBASI, G. H. Citric acid improves lead (pb) phytoextraction in *brassica napus* L. by mitigating pb-induced morphological and

biochemical damages. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 109, p. 38–47, 2014.

SHEORAN, A.S., SHEORAN, V. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: a critical review. **Minerals Engineering**, v. 19, p. 105–116, 2006.  
SHEPPARD, S.C., EVENDEN, W.G., ANDERSON, A.J. Multiple assays of uranium in soil. *Environ. Toxicology and Water Quality*, v. 7, p. 275–294, 1992.

SHI, J., WANG, H., XU, J., WU, J., LIU, X., ZHU, H., YU, C. Spatial distribution of heavy metals in soils: a case study of Changxing, China. **Environmental Geology**, v. 52, p. 1–10, 2007.

SILVA, J. R. de A. **Caracterização hidrogeológica da jazida de Itataia-CE**. XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2004.

SILVA, L. S., CAMARGO, F. A. O., CERETTA, C. A. **Composição da fase sólida orgânica do solo**. In: Fundamentos de química do solo. 3ed. Porto Alegre: Evangraf, p. 63–90, 2006.

SILVA, F. B. V. do, NASCIMENTO, C. W. A. do, ARAÚJO, P. R. M., dA SILVA, L. H. V., dA SILVA, R. F. Assessing heavy metal sources in sugarcane Brazilian soils: an approach using multivariate analysis. **Environ Monit Assess**, v. 188, p. 457, 2016.

SIPOS, P., NEMETH, T., MAY, Z., SZALAI, Z. Accumulation of trace elements in Fe-rich nodules in a neutral-slightly alkaline floodplain soil. **Carpathian Journal of Earth And Environmental Sciences**, v. 6, p. 13–22, 2011.

SMEDLEY, P.L., SMITH, B., ABESSER, C., LAPWORTH, D. **Uranium occurrence and behaviour in British groundwater**. British Geological Survey Commissioned Report, CR/06/050N. 2006.

TAKEDA, A., TSUKADA, H., TAKAKU, Y., AKATA, N., HISAMATSU, S. Plant induced changes in concentrations of caesium, strontium and uranium in soil solution with reference to major ions and dissolved organic matter. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 99, p. 900–911, 2008.

TANG, Z., CHAIA, M., CHENGB, J., JINC, J., YANGD, Y., NIED, Z., HUANGD, Q., LIE, Y. Contamination and health risks of heavy metals in street dust from a coalmining city in eastern China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 138, 83–91, 2017.

TEIXEIRA, W., FAIRCHILD, T. R., TOLEDO, M., CRISTINA, M., TAIOLI, F. **Decifrando a Terra** – 2ª edição. Companhia Editora Nacional. São Paulo. 2009.

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

THOMAS, P.J., CARPENTER, D., BOUTIN, C., ALLISON, J.E. Rare earth elements (REEs): effects on germination and growth of selected crop and native plant species. **Chemosphere**, v. 96, p. 57–66, 2014.

TRIBOVILLARD, N., ALGEO, T. J., LYONS, T., RIBOULLEAU, A. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies. **Chemical Geology**, v. 232, p. 12–32, 2006.

USDA - United States Department of Agriculture. **Keys to soil taxonomy**. 11.ed. Washington, Soil Survey Staff, Department of Agriculture, 2010. 338p.

USEPA - US Environmental Protection Agency. **Method 3050 B**. 1998. <<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf>>. 10 Julho. 2016.

VANDENHOVE, H. VAN HEES, M., VAN WINCKEL, S. Feasibility of phytoextraction to clean up low-level uranium-contaminated soil. **International Journal of Phytoremediation**, V. 3, p. 301–20, 2001.

VERÍSSIMO, C. U. V., SANTOS, R. V., PARENTE, C. V., DE OLIVEIRA, C. G., CAVALCANTI, J. A. D., NETO J. A. N. The Itataia phosphate-uranium deposit (Ceara, Brazil) new petrographic, geochemistry and isotope studies. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 70, p. 115–144, 2016.

VICINI, L. **Análise Multivariada da Teoria à Prática**. Monografia (Especialização em Estatística e Modelagem Quantitativa) - Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, p. 215, 2005.

VIOLANTE, A., COZZOLINO, V., PERELOMOV, L., CAPORALE, A.G., PIGNA, M. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 10, p. 268–292, 2010.

VOLESKY, B.; Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 203–216, 2001.

WEN X., WU Y., SU J., ZHANG Y., LIU F. Hydrochemical characteristics and salinity of groundwater in the Ejina Basin, Northwestern China. **Environmental Geology**, v. 48, p. 665–675, 2005.

WU, Q., LEUNG, J.Y.S., GENG, X., CHEN, S., HUANG, X., LI, H., HUANG, Z., ZHU, L., CHEN, J., LU, Y. Heavy metal contamination of soil and water in the vicinity of an abandoned e-waste recycling site: Implications for dissemination of heavy metals. **Science of the Total Environment**, v. 506, p. 217–225, 2015.

XIAO, R., WANG, S., LI, R., WANG, J. J., ZHANG, Z. Soil heavy metal contamination and health risks associated with artisanal gold mining in Tongguan, Shaanxi, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 141, p. 17–24, 2017.

YEOMANS, J. C.; BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communication in Soil Science and Plant Analyses**, v. 19, p. 1467–1476, 1988.

YILDIRIM, D. SASMAZ, A. Phytoremediation of As, Ag, and Pb in contaminated soils using terrestrial plants grown on Gumuskoy mining area (Kutahya Turkey). **Journal of Geochemical Exploration**, xxx, xxx–xx x, 2016.

YU, R.L. et al. Heavymetal pollution in intertidal sediments from Quanzhou Bay, China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 664–669, 2008.

ZANCHETA, A. C. F., DE ABREU, C. A., ZAMBROSI, F. C. B., ERISMANN, N. M. MAGALHÃES, M. A., LAGÔA, A. Fitoextração de cobre por espécies de plantas cultivadas em solução nutritiva. **Bragantia**, v. 70, p.737-744, 2011.

ZANINI, E. & BONIFACIO, E. Variabilità spaziale di microelementi assimilabili nei suoli alluvionali della pianura a sud di Torino. **Rivista di Agronomia**, v. 25, p. 416–421, 1991.

ZEITOUNI, C. F.; BERTON, R. S.; ABREU, C. A fitoextração de cádmio e zinco de um latossolo vermelho-amarelo contaminado com metais pesados. **Bragantia**, v. 66, p. 649–657, 2007.

ZHANG, C., SELINUS, O. Statistics and GIS in environmental geochemistry some problems and solutions. **Geochemical Exploration**, v. 64, p. 339–354, 1998.

ZHUANG, P., LI, Z. A., ZOU, B., XIA H. P., WANG, G. Heavy metal contamination In soil and soybean near the Dabaoshan Mine, South China. **Pedosphere**, v. 23, p. 298–304, 2013.

ZURERA, G.; ESTRADA, B.; RINCON, F.; POZO, R. Lead and cadmium contamination levels in ediblevegetables. **Pollution Environmental Contamination Toxicology**, v. 38, p. 805–812, 1987.

ZWONITZER. J.C., PIERZYNSKY. G.M., HETTIARACHCHI. G. M. Effects of phosphorus additions on lead, cadmium, and zinc bioavailability in metal-contaminated soil. **Water Air and Soil Pollution**, v. 143, p. 193–209, 2003.

ANEXO A - Análises químicas nos solos da jazida de Itataia-CE e em solos de mata nativa (SMN), na camada 0-20 cm

Pontos	pH	CE ds m <sup>-1</sup>	CO g kg <sup>-1</sup>	P total mg kg <sup>-1</sup>	Ca .....cmolc dm <sup>-3</sup> .....	Mg	Na	K	H+Al	CTC <sub>T</sub>
1	8,02	0,17	22,32	8855,12	35,50	8,59	0,16	0,27	0,43	44,95
2	6,91	0,15	9,93	32287,5	29,54	7,79	0,40	0,29	1,30	39,32
3	7,3	0,19	20,26	52422,45	30,60	5,31	0,15	0,26	0,33	23,84
4	8,02	0,16	15,81	3351,24	32,09	5,42	0,16	0,13	0,40	38,19
5	7,44	0,13	15,3	3850,11	22,29	10,81	0,19	0,20	0,40	33,88
6	7,83	0,19	36,12	25593,75	42,67	6,42	0,19	0,30	0,41	49,99
7	8,03	0,15	22,37	3815	37,25	6,42	0,18	0,09	0,46	44,39
8	7,99	0,22	42,46	18331,25	40,58	5,35	0,18	0,41	0,48	46,98
9	8,05	0,34	33,48	22312,5	35,08	4,85	0,34	0,42	0,48	41,16
10	8,06	0,25	30,59	8636,25	36,95	6,40	0,26	0,11	0,25	43,97
11	7,34	0,12	32,37	14700	23,38	8,81	0,19	0,32	0,54	33,23
12	7,2	0,20	45,3	37450	26,02	3,41	0,18	0,12	0,25	45,84
13	7,13	0,14	31,58	71300,1	10,66	6,47	0,16	0,25	0,91	18,45
14	6,54	0,09	26,62	54818,76	6,60	3,23	0,15	0,15	2,90	13,03
15	8,33	0,11	14,48	1566,25	33,79	5,12	0,23	0,05	0,31	39,5
16	8,02	0,20	27,06	20868,77	24,94	5,98	0,17	0,16	0,28	31,53
17	7,94	0,29	40,41	21000	43,07	10,06	0,21	0,44	0,32	53,12
18	7,36	0,23	35,64	36531,25	19,54	6,60	0,15	0,66	0,55	27,5
19	8,06	0,17	29,48	36531,25	31,77	4,41	0,14	0,13	0,28	36,72
20	7,43	0,24	15,44	8093,78	22,12	5,99	0,59	0,33	0,55	29,57
21	7,99	0,21	27,59	8163,75	32,35	5,76	0,27	0,45	0,30	39,13
22	6,9	0,21	10,62	2030,67	30,24	5,55	0,20	0,41	0,24	14,63
23	8	0,25	32,4	2730	37,33	7,03	0,26	0,46	0,30	45,37
24	7,92	0,16	29,5	4821,25	35,50	6,78	0,23	0,46	0,33	43,3
25	8,19	0,14	11,39	32287,5	34,85	4,73	0,26	0,47	0,27	40,57
26	7,06	0,16	24,52	56350	10,04	2,21	0,17	0,22	0,95	13,58
27	7,66	0,32	56,28	22093,75	31,05	4,38	0,20	0,44	0,40	36,47
28	8,26	0,15	13,6	22050	30,90	4,74	0,18	0,43	0,28	36,53
29	7,81	0,40	38,74	7078,75	30,35	6,73	0,20	0,40	0,45	38,12
30	8,19	0,81	14,05	1286,25	15,42	2,16	0,54	0,23	0,23	18,57
31	7,92	0,25	32,65	1260,32	39,55	12,64	0,20	0,48	0,28	53,15
32	7,42	0,11	15,33	953,75	19,43	6,23	0,81	0,23	0,52	27,2
33	7,29	3,15	23,43	3045,31	6,40	2,50	0,14	0,15	0,65	8,97
34	6,92	0,28	47,64	66062,5	21,20	2,57	0,17	0,33	1,15	25,42
35	7	0,69	38,78	778,75	8,82	2,37	0,77	0,14	0,40	12,49
36	8,22	0,21	11,93	400	10,86	1,52	0,32	0,23	0,25	13,17
37	7,02	0,15	6,82	2887,5	17,75	1,80	0,21	0,22	1,10	21,08
38	7,03	0,17	8,35	1811,25	12,95	1,92	0,20	0,18	0,80	16,04
39	7,51	0,16	13,35	18462,5	28,17	7,77	0,18	0,34	0,45	36,91
40	6,91	0,11	12,53	2240	9,40	8,00	0,13	0,32	1,60	19,44

Continuação (ANEXO A). Análises químicas nos solos da jazida de Itaitaia-CE e em solos de mata nativa (SMN), na camada 0-20 cm

Pontos	pH	CE ds m <sup>-1</sup>	CO g kg <sup>-1</sup>	P total mg kg <sup>-1</sup>	Ca	Mg	Na	K	H+Al	CTC <sub>T</sub>
.....cmolc dm <sup>-3</sup> .....										
41	7,4	0,16	19,82	8881,25	26,76	7,91	0,17	0,32	0,55	35,7
42	7,09	0,12	16,99	28131,25	18,57	8,79	0,15	0,25	0,75	28,51
43	7,39	0,34	18,21	13693,75	13,23	6,19	0,15	0,40	0,50	20,46
44	6,41	0,16	13,76	7131,25	7,72	3,17	0,10	0,35	2,90	14,24
45	7,41	0,21	18,76	2765,41	21,66	6,28	0,13	0,25	0,28	28,59
46	7,19	0,50	20,28	42568,75	17,53	9,30	0,12	0,49	2,00	29,43
47	7,37	0,17	30,92	3167,5	22,10	2,79	0,13	0,27	0,45	25,74
48	6,2	0,11	15,56	1802,5	11,76	1,53	0,12	0,26	3,30	16,96
49	6,6	0,17	19,38	15968,75	18,60	2,38	0,16	0,27	2,85	24,26
50	7,44	0,39	21,49	16143,75	25,25	4,32	0,16	0,35	0,28	30,36
Solo Mata Nativa (SMN)										
1	7,12	2,72	12,2	40	6,34	2,80	0,13	0,25	0,88	10,4
2	7,64	0,12	20,39	300	9,34	3,46	0,14	0,20	0,41	13,55
3	7,51	0,30	17,8	189,56	4,50	2,60	0,20	0,38	1,16	8,84

ANEXO B - Análise granulométrica nos solos da jazida de Itataia-CE e em solos de mata nativa (SMN), na camada 0-20 cm

Pontos	Argila	Areia	Silte
	.....mg kg <sup>-1</sup> .....		
1	69,01	474,32	456,68
2	173,04	377,75	477,02
3	327,54	603,58	358,31
4	89,61	620,83	289,56
5	81,37	627,79	290,84
6	101,97	475,35	422,69
7	54,59	614,14	331,27
8	76,22	409,17	514,61
9	42,23	528,65	429,12
10	62,83	625,21	311,96
11	142,14	361,79	496,07
12	229,78	559,03	392,56
13	233,81	463,50	302,69
14	266,77	469,68	263,55
15	56,65	705,81	237,54
16	27,81	635,25	336,94
17	45,32	485,90	468,78
18	47,38	412,00	543,71
19	34,84	597,66	366,29
20	85,49	532,77	381,74
21	77,25	584,01	338,74
22	82,4	477,66	485,26
23	77,25	484,62	438,14
24	83,43	476,63	439,94
25	17,51	640,15	342,35
26	284	494,92	266,13
27	85,49	390,63	523,88
28	69,01	671,82	259,17
29	143,17	405,05	451,78
30	85,49	662,81	251,71
31	150,38	253,38	596,24
32	49,44	895,07	55,49
33	39,14	802,89	157,98
34	138,02	524,01	353,42
35	79,31	681,33	239,36
36	41,2	695,51	263,29
37	125,66	535,34	339,00
38	76,22	616,97	306,81
39	133,9	477,15	388,95
40	83,43	599,20	317,37

Continuação (ANEXO B). Análise granulométrica nos solos da jazida de Itataia-CE e em solos de mata nativa (SMN), na camada 0-20 cm

Pontos	Argila	Areia	Silte
	.....mg kg-1.....		
41	80,34	425,65	494,01
42	140,08	427,19	432,73
43	65,92	649,42	284,67
44	66,95	690,87	242,18
45	54,59	476,89	468,52
46	212,18	487,43	340,56
47	142,14	473,80	384,06
48	142,14	648,64	209,22
49	163,77	502,64	333,59
50	150,38	392,69	487,83
Solo Mata Nativa (SMN)			
1	27	904,00	69,00
2	41	273,00	686,00
3	25	400,00	575,00

ANEXO C – Teores de Co, Cu, Hg, Mo, Ni, As, Cr, Se e V nos solos da jazida de Itaitaia-CE e em solos de mata nativa (SMN), na camada 0-20 cm

Pontos	Co	Cu	Hg	Mo	Ni	As	Cr	Se	V
	.....mg kg <sup>-1</sup> .....								
1	6,73	10,06	0,01	2,06	30,55	8,42	29,07	13,77	25,86
2	4,23	5,40	0,01	1,12	14,38	0,01	18,89	6,73	18,76
3	5,06	4,71	0,01	1,02	15,92	1,13	16,07	6,07	13,77
4	7,37	9,72	0,24	1,38	17,60	8,41	33,46	11,12	62,01
5	14,43	18,30	0,24	1,38	29,39	15,90	31,95	11,20	73,96
6	7,98	5,13	0,01	2,41	28,68	24,68	20,07	10,58	37,42
7	11,05	13,29	0,05	2,19	31,01	18,29	34,46	11,62	47,90
8	4,96	4,84	0,01	1,52	20,08	11,26	24,36	10,25	27,45
9	4,52	4,32	0,01	1,50	21,93	13,54	24,70	8,90	19,92
10	5,36	4,16	0,01	0,98	20,18	0,01	20,92	7,59	10,66
11	10,79	8,08	0,01	2,74	34,61	6,38	50,19	19,70	31,86
12	8,40	9,53	0,01	1,37	25,49	11,16	24,26	8,09	31,33
13	7,25	3,02	0,01	4,29	30,66	12,05	24,80	17,77	44,73
14	7,40	6,91	0,01	3,21	38,29	9,19	23,07	33,16	34,45
15	11,69	17,89	0,14	0,97	31,84	33,72	35,20	12,52	80,39
16	5,23	1,87	0,01	7,69	23,70	24,97	15,32	21,36	76,22
17	4,90	4,27	0,01	1,77	17,59	10,71	15,69	8,46	26,20
18	5,22	5,13	0,01	22,11	23,45	5,38	28,23	14,17	23,58
19	3,63	3,20	0,01	40,05	14,23	4,44	16,06	7,03	17,15
20	10,13	6,76	0,01	41,40	24,17	14,58	28,22	11,37	58,09
21	6,78	6,47	0,02	36,44	19,80	12,71	29,19	10,79	36,40
22	2,38	1,52	0,01	36,56	11,37	16,59	13,39	5,04	18,09
23	4,86	2,42	0,01	35,39	19,32	1,96	26,57	9,31	23,08
24	8,55	8,05	0,01	36,01	25,79	8,55	40,91	13,68	53,20
25	5,09	6,86	0,01	35,58	18,38	33,69	21,35	7,59	55,58
26	5,04	4,84	0,01	36,57	21,62	3,73	22,51	16,71	31,45
27	4,36	4,06	0,02	35,01	17,95	1,48	24,71	13,18	16,52
28	4,72	5,07	0,01	34,37	16,99	10,05	19,27	8,81	26,59
29	4,35	1,17	0,06	30,22	12,30	0,01	19,96	7,76	13,07
30	4,96	1,13	0,37	30,48	12,99	0,03	20,63	7,49	13,50
31	5,16	2,57	0,14	27,95	12,67	0,02	22,17	10,47	10,86
32	3,97	1,62	0,34	28,36	9,84	0,02	18,91	8,10	9,26
33	9,76	6,25	0,41	23,75	28,10	2,78	58,96	17,24	50,54
34	3,02	1,25	0,01	26,40	11,17	3,48	15,65	13,40	18,29
35	4,13	1,95	0,26	23,16	8,93	0,01	19,96	9,10	27,05
36	3,00	0,17	0,39	20,84	8,64	0,11	21,22	7,16	18,80
37	4,42	1,88	0,26	17,43	17,63	13,37	33,13	11,45	53,45
38	3,07	0,38	0,28	15,24	11,07	3,90	35,37	11,98	53,43
39	2,19	0,43	0,01	18,35	9,36	1,63	20,51	9,24	21,67
40	12,13	10,22	0,01	46,59	24,01	4,87	28,16	11,21	42,93

Continuação (ANEXO C). Teores Co, Cu, Hg, Mo, Ni, As, Cr, Se e V nos solos da jazida de Itataia-CE e e em solos de mata nativa (SMN), na camada 0-20 cm

Pontos	Co	Cu	Hg	Mo	Ni	As	Cr	Se	V
	.....mg kg <sup>-1</sup> .....								
41	11,22	10,39	0,01	44,18	20,81	8,89	25,69	8,55	40,00
42	6,21	23,78	0,01	43,51	16,53	8,10	18,09	7,73	23,17
43	12,73	16,45	0,01	46,55	39,92	7,74	44,86	18,48	49,05
44	7,83	7,56	0,01	47,34	13,48	1,57	16,69	6,58	25,79
45	16,92	26,72	0,01	47,62	35,40	14,19	40,67	13,66	65,61
46	8,06	24,61	0,01	45,65	21,83	5,99	13,42	6,65	20,93
47	12,04	20,16	0,01	48,73	26,36	5,11	29,36	9,87	51,82
48	12,29	12,17	0,01	48,20	63,54	0,01	49,93	14,93	33,71
49	9,84	15,71	0,01	49,26	25,68	22,55	16,50	6,57	30,69
50	11,02	20,17	0,01	44,45	18,95	7,30	17,75	9,07	29,96
Solo Mata Nativa (SMN)									
1	2,83	2,40	0,09	21,31	5,44	<ALD	6,54	3,25	6,65
2	10,14	10,85	0,21	29,04	12,21	1,74	13,24	5,48	13,66
3	7,87	6,98	0,13	23,7	7,87	0,7	12	3,32	10,35

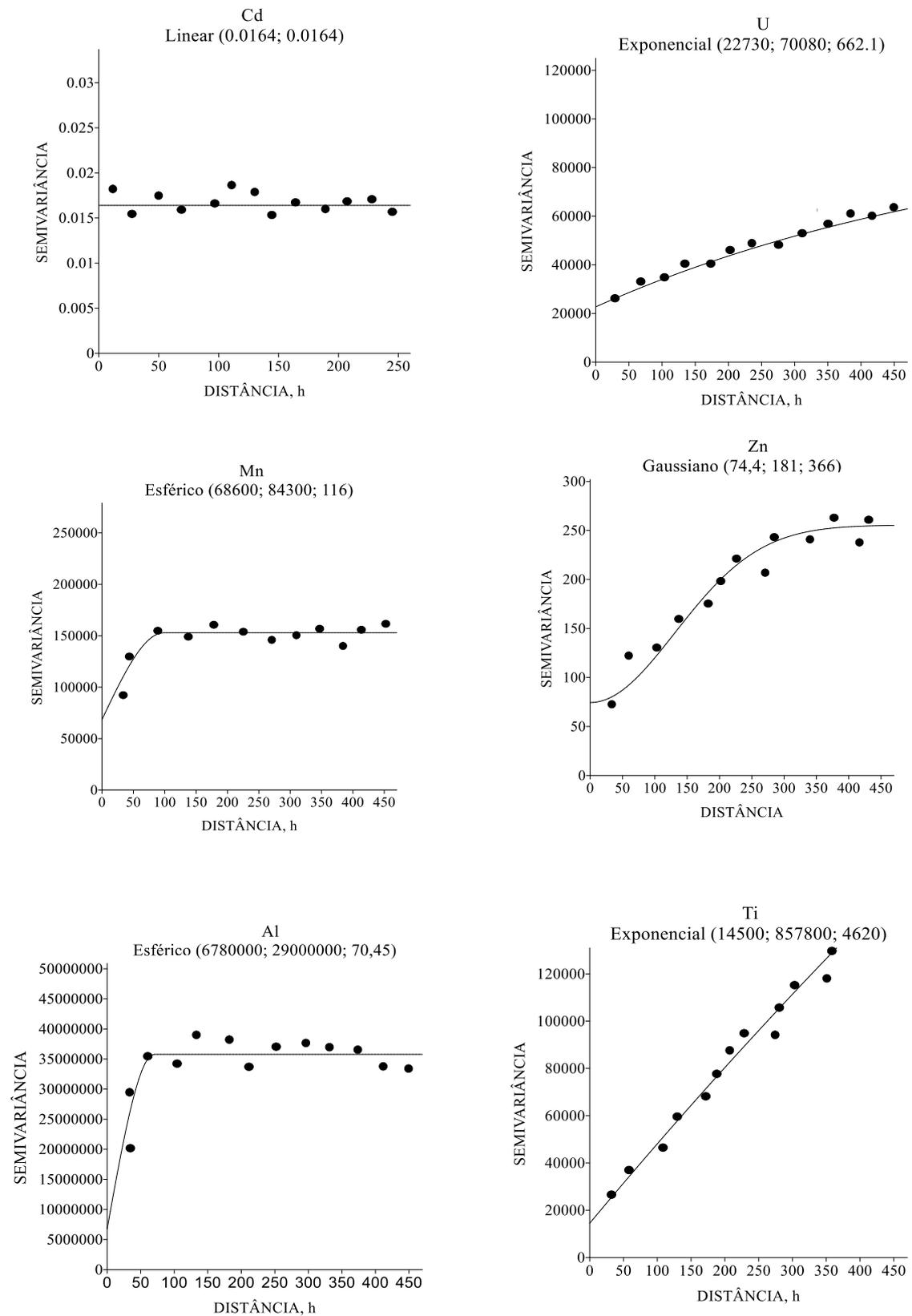
ANEXO D - Teores Fe, Mn, U, Pb, Ti, Zn, Zr, Al, B e Cd nos solos da jazida de Itaitaia-CE e em solos de mata nativa (SMN), na camada 0-20 cm

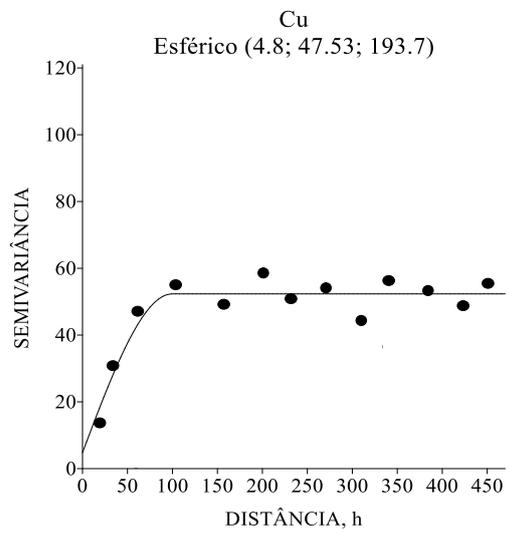
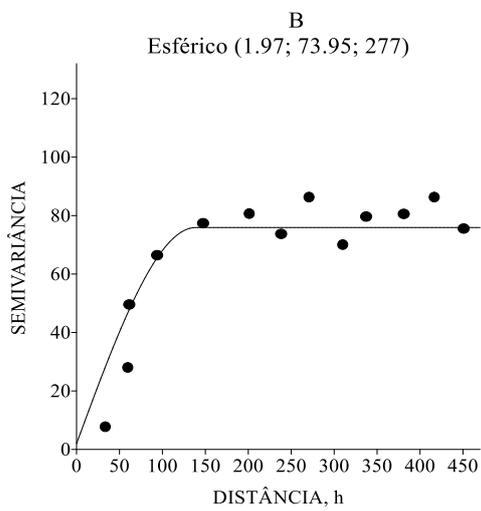
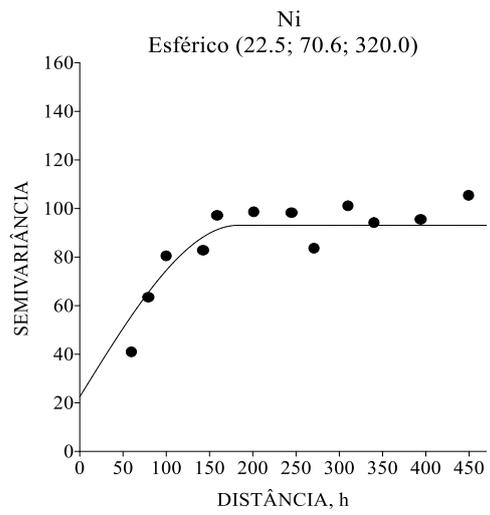
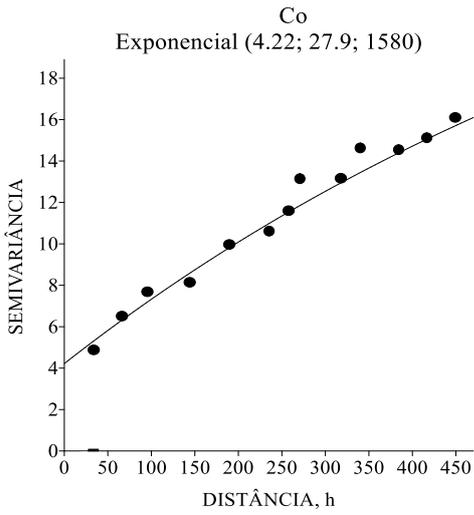
Pontos	Fe	Mn	U	Pb	Ti	Zn	Zr	Al	B	Cd
.....mg kg-1.....										
1	38022,85	916,17	297,44	14,10	112,02	54,27	5,84	19832,6	16,55	0,19
2	22754,6	246,58	720,35	21,01	80,27	34,64	28,00	21217,75	10,07	0,05
3	58691	1421	768,9	6,89	275,71	48,74	0,01	10334,27	9,82	0,14
4	29860,1	413	95,74	3,78	549,68	61,12	1,45	8034,34	10,48	0,09
5	46950,2	378,57	224,8	6,18	964,28	55,76	0,01	15404,6	17,06	0,17
6	32165,25	548,97	602	27,05	57,60	74,60	16,62	15706,2	13,99	0,23
7	35166,9	347,96	271,1	8,83	508,81	52,85	0,01	13352,35	13,54	0,17
8	23822,35	402,47	251	15,39	64,72	38,90	4,83	13865,75	11,49	0,24
9	17836	264,57	382,6	12,63	171,79	38,78	18,49	10736,35	9,41	0,16
10	21211,35	226,48	256,2	12,13	178,84	33,97	0,01	11994,2	9,81	0,14
11	38347,5	608,07	343,6	20,96	363,53	46,21	3,00	18213,85	15,12	0,25
12	36695	745	410,2	14,38	450,07	53,09	0,01	6670,24	9,18	0,16
13	40713	852,37	933,6	23,97	106,62	79,71	16,19	16625	16,39	0,33
14	35681,65	2500	932,1	26,13	118,61	76,54	29,05	16881,5	13,44	0,36
15	35206,75	254,76	258,7	4,91	677,17	64,52	0,01	11528	12,24	0,27
16	44207,9	1256,19	438,1	20,28	34,28	45,98	31,67	4140,535	16,45	0,27
17	21000,15	307,25	361	14,01	71,51	44,81	7,45	11182	10,29	0,18
18	23934,65	488,19	449,4	17,71	111,64	42,62	13,89	14180,9	10,80	0,25
19	12560,85	207,8	130,1	5,49	87,20	35,38	0,13	7402,38	6,52	0,18
20	25310	225,66	332	7,38	331,03	51,74	0,01	6813,855	9,34	0,18
21	19329,05	193,93	216,05	9,37	256,22	47,04	0,01	6776,20	9,10	0,15
22	32346,2	655,68	269,5	5,70	15,08	24,71	0,02	3550,50	4,26	0,16
23	14436,9	161,88	155	6,41	97,19	34,81	0,01	6998,10	6,64	0,19
24	20707,6	168,98	159,45	8,16	220,24	49,96	0,01	6852,00	8,41	0,18
25	17244,95	87,1	609,4	18,59	10,73	37,24	7,72	4441,00	6,78	0,16
26	20900,85	504,61	725,05	18,08	68,32	53,29	10,64	10121,00	9,69	0,30
27	14093,25	303,66	354,15	12,54	77,11	43,85	1,12	7088,20	8,19	0,21
28	12472,5	163,17	390,25	10,04	100,60	44,37	9,52	4534,70	5,75	0,15
29	9285,8	114,55	195,05	6,13	77,57	37,27	0,01	3517,90	5,77	0,12
30	6969,22	93,11	138,4	2,90	219,06	24,82	0,02	1921,70	4,46	0,10
31	11977,9	178,3	126,35	4,03	127,28	41,22	0,01	6332,00	5,81	0,15
32	8554,51	117,15	128,1	2,56	151,50	33,98	0,01	3631,50	4,47	0,12
33	14908,75	63,44	146,85	3,74	547,67	63,47	0,04	3074,20	6,72	0,18
34	7791,86	244,29	797,2	14,07	34,20	47,11	6,77	3244,40	5,10	0,18
35	6888,21	100	141,5	1,56	195,95	30,39	0,01	1373,80	3,88	0,12
36	5331,21	56,8	126,1	1,49	129,57	26,76	0,01	1219,80	3,53	0,11
37	10053,94	57,07	160,15	5,39	80,36	32,69	0,01	1427,80	5,08	0,15
38	5701,07	57,92	147,75	2,43	142,49	29,46	0,01	1358,10	3,43	0,13
39	4110,1	49,55	364	7,56	45,89	21,26	0,01	1762,50	3,32	0,12
40	27180,9	598,94	282,6	8,14	827,61	44,40	0,01	11461,00	21,61	0,39

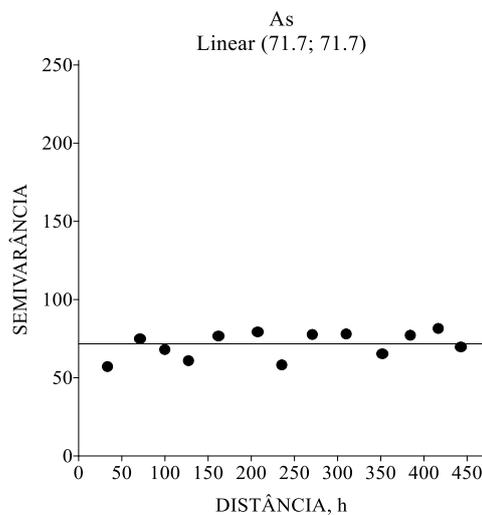
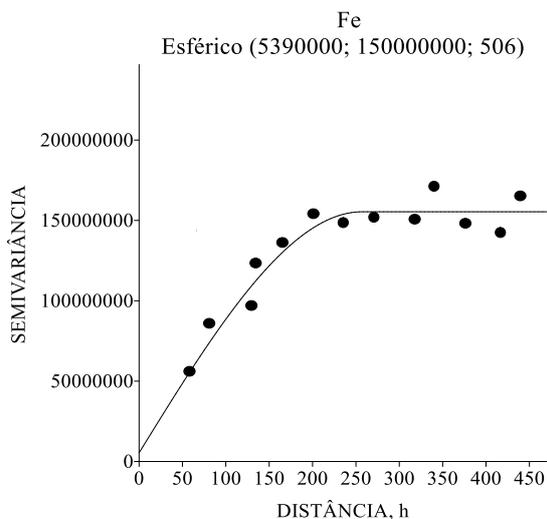
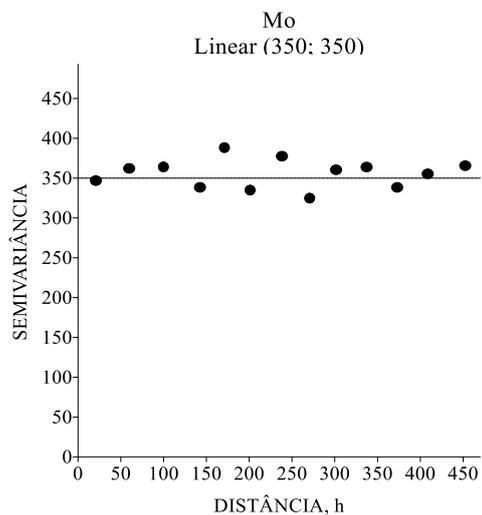
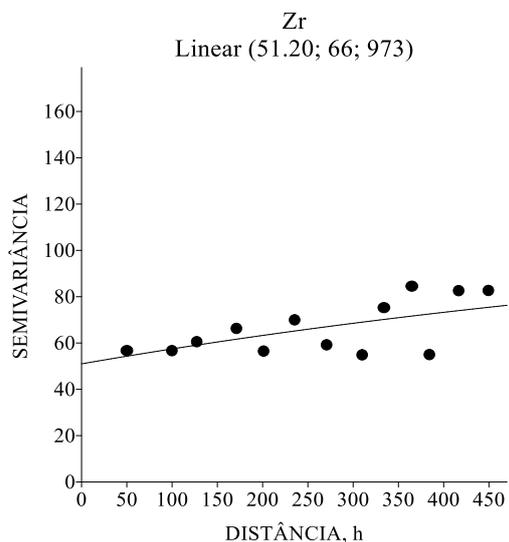
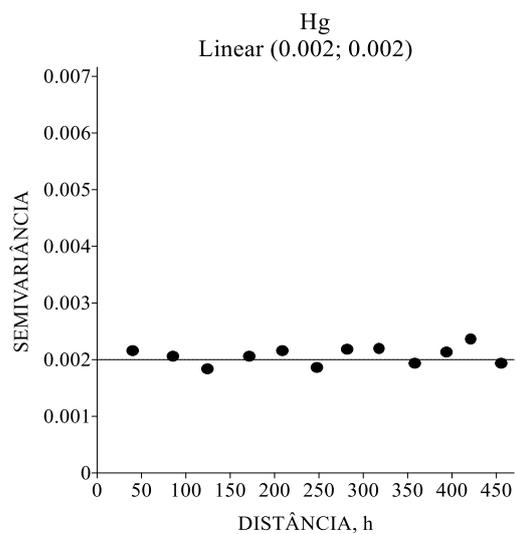
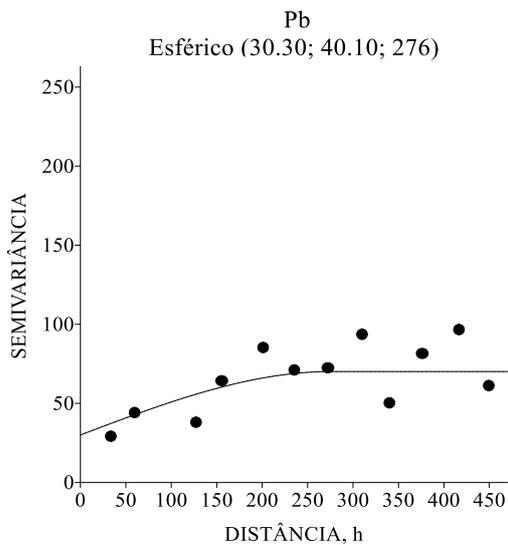
Continuação (ANEXO D). Teores Fe, Mn, U, Pb, Ti, Zn, Zr, Al, B e Cd nos solos da jazida de Itataia-CE e em solos de mata nativa (SMN), na camada 0-20 cm

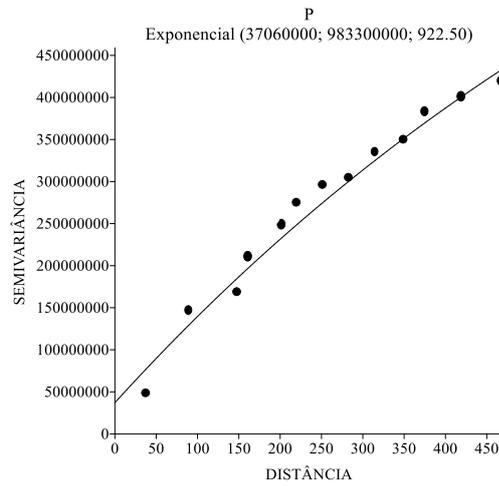
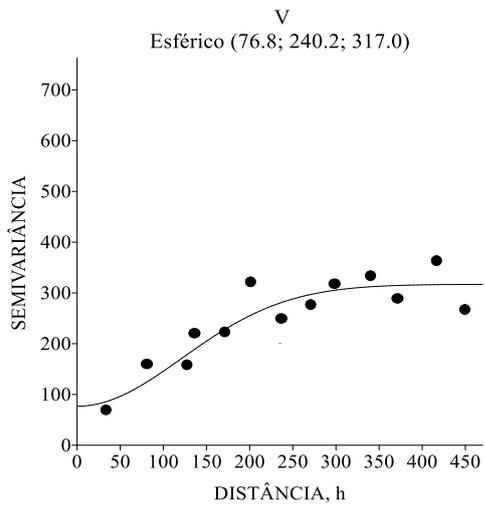
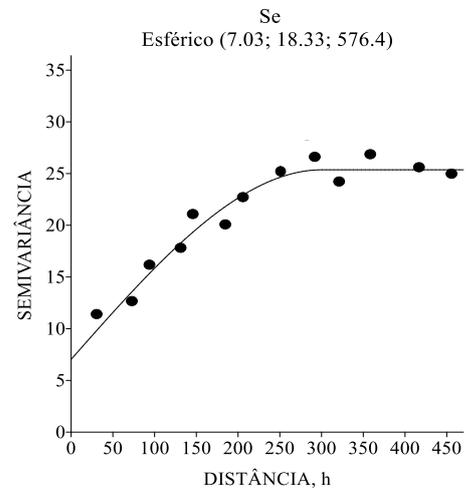
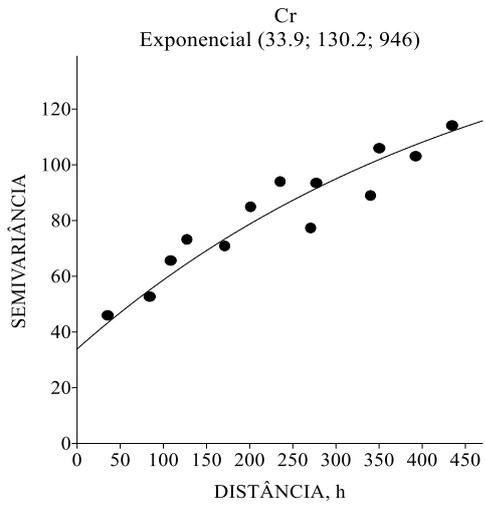
Pontos	Fe	Mn	U	Pb	Ti	Zn	Zr	Al	B	Cd
.....mg kg-1.....										
41	33982,65	338,07	352	15,31	587,88	56,52	0,02	16801,00	27,88	0,45
42	23618,2	471,32	460,9	56,16	176,97	34,09	0,01	20546,00	19,68	0,38
43	29854,35	550,87	369,3	13,08	699,74	47,12	0,01	12797,00	24,18	0,39
44	19372,15	424,06	156,4	6,82	533,16	32,11	0,01	8365,20	15,84	0,27
45	68140	776,29	291,1	14,45	1128,78	76,96	0,02	24707,00	50,66	0,68
46	26510,7	589,53	992	27,71	186,88	68,50	0,01	21714,00	23,08	0,31
47	48572,6	574,63	297,2	9,04	1074,52	51,37	0,01	21804,00	38,02	0,51
48	29498,65	627,96	272,5	4,13	1040,48	37,00	0,03	13218,00	22,62	0,34
49	36070,6	472,47	443,8	23,13	341,09	79,56	0,01	14664,00	28,25	0,49
50	31986,1	782,62	424,2	16,84	397,37	44,62	0,01	21589,00	27,61	0,39
Solo Mata Nativa (SMN)										
1	5074	36,46	10,05	1,10	126,08	12,55	<ALD	3710,00	3,65	0,11
2	25120	53,89	22,1	2,27	600,79	49,95	<ALD	9890,00	20,38	0,21
3	15000	40,3	11,45	2,2	430,47	20,56	<ALD	7651,00	10,34	0,14

ANEXO E - Semivariogramas dos metais pesados e elementos dos solos da Jazida de Itaitia-CE, na profundidade de 0-20 cm (valores entre parênteses são, respectivamente, efeito pepita, patamar e alcance, para todos os modelos dos semivariogramas, exceto para o modelo linear, o qual apresenta somente o efeito pepita e o patamar)









ANEXO F - Características físicas e químicas: pH, condutividade elétrica (CE), fósforo (P), capacidade de troca de cátions (CTC<sub>T</sub>), matéria orgânica (M.O), areia, silte e argila do solo nos 20 pontos de coleta ao longo da margem e na parte superior do Rio Groaíras Ceará, Brasil

Pt.	pH		CE		P		CTC		MO		Areia		Silte		Argila	
	Água (1:2,5)		(ds/m)		mg kg <sup>-1</sup>		cmolc dm <sup>-3</sup>		g kg <sup>-1</sup>		.....%.....					
	M	S	M	S	M	S	M	S	M	S	M	S	M	S	M	S
1	6,0	7,6	0,1	1,3	7,8	2,5	6,5	6,6	10,4	8,2	68,9	65,8	18,5	18,1	12,6	16,1
2	7,3	6,2	0,1	0,7	9,9	4,4	5,3	8,4	12,6	10,7	75,8	63,1	17,0	20,4	7,2	16,5
3	6,7	7,5	0,1	0,1	500,9	1364,0	6,7	7,8	22,3	11,6	72,0	83,0	21,4	16,4	6,6	0,6
4	6,6	7,6	0,1	0,1	520,7	1164,0	6,3	7,2	19,1	8,5	69,4	85,0	23,2	14,1	7,4	0,8
5	7,9	7,6	0,1	0,3	1088,0	1084,0	4,3	8,3	8,2	14,4	82,3	71,5	13,5	22,8	4,1	5,8
6	7,5	6,7	0,1	0,1	42,7	471,0	6,5	11,7	27,0	25,4	78,7	62,0	16,5	31,8	4,7	6,2
7	7,4	7,0	0,1	0,1	282,8	238,0	6,2	10,0	19,5	19,1	70,4	73,4	24,4	18,9	5,1	7,6
8	7,7	6,4	2,6	0,1	161,2	15,4	11,3	3,1	11,3	7,2	73,7	67,0	23,4	28,5	2,9	4,5
9	7,4	7,8	0,1	0,1	208,0	188,0	6,5	5,2	10,4	2,2	87,9	85,9	6,0	11,3	6,2	2,9
10	6,0	8,1	0,1	0,1	3,5	208,0	4,9	5,9	12,9	3,1	62,7	83,4	24,9	14,7	12,4	1,9
11	7,2	7,5	0,1	0,1	214,0	211,2	21,6	9,3	52,1	52,1	11,6	72,3	69,4	22,1	19,0	5,6
12	6,0	7,3	0,1	0,1	10,2	96,0	6,9	7,9	11,3	16,0	68,4	80,6	23,5	15,6	8,0	3,7
13	8,2	7,7	0,1	0,1	210,8	215,6	10,9	3,9	6,0	4,4	59,3	29,4	32,0	68,1	8,7	2,5
14	6,6	5,7	0,0	0,1	194,8	182,0	2,9	5,7	3,1	23,9	91,4	78,4	6,1	15,0	2,5	6,6
15	8,9	7,2	1,7	0,1	13,8	207,2	17,6	7,9	3,8	1,9	54,0	83,6	28,3	12,5	17,7	3,9
16	7,2	6,5	0,2	0,3	9,9	231,2	6,5	24,0	3,1	52,1	66,0	11,4	20,4	62,4	13,6	26,2
17	6,9	7,3	0,1	0,1	10,6	3,4	7,9	8,1	5,3	12,9	50,2	82,5	38,5	14,7	11,3	2,9
18	8,2	7,9	0,1	0,1	262,0	198,8	5,6	6,8	14,1	11,3	96,0	84,5	3,2	14,1	0,8	1,4
19	8,8	8,0	0,1	0,2	271,6	210,0	9,9	14,2	20,7	3,5	86,6	76,7	12,6	19,8	0,8	3,5
20	6,8	8,7	0,1	0,1	210,0	208,4	4,9	15,7	0,6	0,6	87,8	87,8	10,0	9,4	2,3	2,9

M: margem do rio; S: parte superior do rio.