

MARIANA FERREIRA RABELO FERNANDES

**METAIS PESADOS E SILICO-FITÓLITOS EM *Setaria
vulpiseta* CULTIVADA EM ÁREA DE MINERAÇÃO EM
RIACHO DOS MACHADOS - MG**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Produção Vegetal do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Produção Vegetal.

Área de concentração: Produção Vegetal

Orientador: Dr. Reginaldo Arruda Sampaio

Montes Claros

2016

Fernandes, Mariana Ferreira Rabelo.

F363m 2016 Metais pesados e sílico-fitólitos em *Setaria vulpiset*a cultivada em área de mineração em Riacho dos Machados - MG / Mariana Ferreira Rabelo Fernandes. Montes Claros, MG: Instituto de Ciências Agrárias/UFMG, 2016. 62 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.

Orientador: Prof. Regynaldo Arruda Sampaio.

Banca examinadora: Luiz Arnaldo Fernandes, Regynaldo Arruda Sampaio, Dora Veloso Magalhães.

Referências: f: 52-62.

1. Metais pesados. 2. Fitólitos. 3. Fitorremediação. I. Sampaio, Regynaldo Arruda. II. Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Minas Gerais. III. Título.

CDU: 628

MARIANA FERREIRA RABELO FERNANDES

METAIS PESADOS E SILICO-FITÓLITOS EM *Setaria vulpiseta* CULTIVADA
EM ÁREA DE MINERAÇÃO EM RIACHO DOS MACHADOS - MG

Prof. Dr. Regynaldo Arruda Sampaio
(Orientador – ICA/UFMG)

Aprovada em 31 de agosto de 2016.

Montes Claros
2016

*Dedico, aos meus pais e familiares, amigos
e orientadores.*

AGRADECIMENTOS

Sinto-me realizada por conseguir alcançar mais uma vitória. Esta só foi possível graças à ajuda e dedicação daqueles mencionados abaixo.

Primeiramente, agradeço a Deus, pelo infinito amor e pelas maravilhas que sempre tem proporcionado em minha vida. É sempre importante lembrarmos que o seu tempo é diferente do nosso e que, Ele só nos dá a missão quando sabe que somos capazes de cumpri-la.

Reconheço também a imensurável contribuição da minha família, sobretudo aos meus pais, Severiano José e Maria Ivone. Agradeço-lhes pela educação e ensinamentos que me inspiram a seguir caminhos de honestidade, justiça e integridade. Esses fundamentos permeiam tudo que faço.

Não posso deixar de mencionar a minha amada tia, Ana Dária, e a minha avó, Sebastiana, presenças fundamentais e imprescindíveis na minha vida. Obrigada pelo amor, carinho e toda ajuda. Todas as minhas conquistas dedico a vocês.

Ao meu orientador, professor Regynaldo Arruda Sampaio, meu grande incentivador, pela maneira sábia de me orientar, com simplicidade, dedicação e humildade. Exemplo de profissionalismo o qual quero seguir. Deixo registrada minha eterna gratidão. Tenha certeza de que carregarei comigo todos os conselhos dados durante esses anos. Muito obrigada por acreditar em mim e me dar a chance de saber um pouco mais.

A Luiz Arnaldo, pela paciência, sabedoria, boa vontade e disposição que sempre teve em me ajudar.

À professora Heloisa Coe e ao grupo de fitoleiros pelos ensinamentos.

Agradeço ainda aos funcionários da UFMG/ICA, em especial, a Manoel e seus companheiros de laboratório.

Às companheiras de mestrado, Maria Shirley, Crysiane Cota e Isley Bicalho, aquelas que me acompanharam durante o experimento e disciplinas. Obrigada pelos anos de convivência e pela amizade que espero ser eterna. Agradeço ainda aTarciane Alkmim, aquela que me acompanhou em todo o

processo de análises e partilhou dúvidas, conhecimentos e tempo também para a realização deste trabalho, obrigada pela gentileza e prontidão com que sempre me ajudou. Esteja certa de que você foi fundamental durante toda essa experiência.

À Universidade Federal de Minas Gerais e ao Instituto de Ciências Agrárias, pela oportunidade de estudar.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (Fapemig), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsas de estudo.

A Carphatian Gold Inc. e agricultores de Riacho dos Machados - MG, por terem permitido o acesso à área de estudo e cedido informações para esta pesquisa.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para esta conquista.

Muito obrigada!

RESUMO

A contaminação por metais pesados é uma das maiores preocupações dos dias atuais, uma vez que pode acarretar problemas de saúde pública. Atualmente, um dos principais problemas enfrentados com a prática da mineração é a alteração do fluxo geoquímico e do fluxo natural dos metais pesados, aumentando, assim, a liberação destes na biosfera. O uso de plantas para fitorremediar solos contaminados por metais pesados é uma alternativa aos métodos convencionais, desde que utilizada corretamente. Em áreas contaminadas, as plantas da família *Poaceae* assumem um importante papel na recuperação dos solos, visto que apresentam capacidade de formar grandes quantidades de sílico-fitólitos (opala-gênica), os quais sequestram metais pesados. Os fitólitos são partículas de sílica amorfa, com tamanho entre 10 e 200 micra, resultantes da absorção de ácido silícico $\text{Si}(\text{OH})_4$ do solo pelas plantas; eles se formam por processos de polimerização do ácido silícico, o que faz com que a sílica amorfa se precipite junto com metais nas células de diversas plantas. Os fitólitos formados têm grande estabilidade, podendo demandar milhares de anos para a sua decomposição, o que elimina o risco de contaminação da cadeia trófica. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o potencial fitorremediador de metais em gramínea da espécie *Setaria vulpiset* e no solo de áreas de mineração na região de Riacho dos Machados - MG. Foram coletadas 56 amostras de solo, sendo 28 amostras coletadas na profundidade de 0-5 cm e 28 amostras na profundidade de 5-20 cm e 28 amostras vegetais em áreas com altos teores de metais. As análises foram conduzidas no Laboratório de Agroquímica e no Laboratório de Resíduos Sólidos do ICA/UFMG. Nestes laboratórios, foram feitas a extração, identificação e quantificação de fitólitos e metais pesados neles presentes. Ainda, foram quantificados os metais pesados tanto no solo quanto nos tecidos orgânicos das plantas. Para análise das variáveis, foram calculados os intervalos de confiança da média, utilizando-se o teste t a 10% de probabilidade. Dessa forma, concluiu-se que a área apresenta risco de

elevação dos metais pesados As, Cu, Zn e Cr, estando o Cr já em nível de intervenção agrícola. Ainda, verifica-se que as plantas absorvem As, Cu e Zn, todavia parte desses metais é sequestrada por sílico-fitólitos. Mesmo que esses metais fiquem retidos nos fitólitos, o Cu encontra-se em nível que pode causar toxidez às plantas. Os solos da área estudada apresentam boa fertilidade e pH adequado ao crescimento e desenvolvimento da *Setaria vulpiset*, necessitando apenas de correção dos níveis de fósforo e de irrigação para atingir maior produtividade ao longo do ano.

Palavras-chaves: Fitorremediação; biominerais; opala biogênica; poluição do solo.

ABSTRACT

The heavy metal contamination is a major concern nowadays, since it can cause public health problems. Currently, one of the main problems due to mining is changing the geochemical flow and natural flow of heavy metals, thus increasing their release in the biosphere. The use of plants to remediate soils contaminated by heavy metals is an alternative to conventional methods, when used correctly. In contaminated areas, plants of the family *Poaceae* play an important role in soil remediation, as they can form large amounts of sand-phytolith (opal-gene), which sequester heavy metals. The phytoliths are amorphous silica particles with size between 10 and 200 microns, which result of absorption of silicic acid $\text{Si}(\text{OH})_4$ from soil by the plants. They are formed by polymerising processes of silicic acid, which causes the amorphous silica to precipitate with metals in the cells of various plants. The formed phytoliths have great stability, may require thousands of years for its decomposition, thus eliminating the risk of contamination of the food chain. Thus, this study aimed to evaluate the phytoremediation potential of metals on the grass of *Setaria vulpisetata* species and in the soil from mining areas in Riacho dos Machados-MG. We collected 56 soil samples, 28 samples collected at depth of 0-5 cm and 28 samples at depth of 5-20 cm, and 28 plant samples in areas with high levels of metals. The analyses were conducted in Agrochemical Laboratory and Laboratory of Solid Residue at the ICA/UFMG. In these laboratories we made the extraction, identification and quantification of phytoliths and heavy metals. The heavy metals also were quantified in the soil and in the organic tissues of the plants. For analysis of the variables, we calculated the average confidence intervals using the t test at 10% probability. Thus, it was concluded that the area presents a risk of increase heavy metals As, Cu, Zn and Cr, being the Cr already at level of agricultural intervention. It was observed that plants absorb As, Cu e Zn; however, part of these metals is sequestered by sand-phytolith. Though these metals are retained in phytolith, Cu is at a level that may be toxic to plants. The studied soils have good fertility and pH suitable for the growth and development of *Setaria*

vulpiseta, requiring only correction of phosphorus levels and of irrigation to achieve greater productivity throughout the year.

Keywords: Phytoremediation; biominerals; biogenic opal; soil pollution.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1–	Localização da área de estudo em Riacho dos Machados, norte de Minas Gerais.....	30
Figura 2–	Gráfico climático de Riacho dos Machados.....	31
Figura 3–	Detalhe da inflorescência da <i>Setaria vulpiseta</i>	32
Figura 4–	Curvas de isoteores de Zn encontrado no solo na área de mineração da Carpathian Gold, em Riacho dos Machados, norte de Minas Gerais.....	33
Figura 5–	Tipos de fitólitos presentes do solo.....	48
Figura 6–	Tipos de fitólitos presentes na planta.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1–	Fertilidade do solo em diferentes profundidades	37
Tabela 2–	Concentração de As, Cu, Zn, Cr, Ni e Al no solo em diferentes profundidades.....	40
Tabela 3–	Concentração de As, Cu e Zn na parte aérea em fitólitos na <i>Setaria vulpiseta</i>	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – REFERENCIAL TEÓRICO	15
1.1 Introdução.....	15
1.2 Referencial Teórico	17
1.2.1 Impactos ambientais causados pela mineração	17
1.2.2 Efeito de metais pesados sobre as plantas	18
1.2.3 Fitorremediação.....	19
1.2.4 Uso de Poaceae	20
1.2.5 Fitólitos	21
1.3 Objetivos.....	23
1.3.1 Objetivo geral	23
1.3.2 Objetivos específicos.....	23
CAPÍTULO 2 – ANÁLISE ELEMENTAR DE SÍLICO-FITÓLITOS EM <i>Setaria</i> sp. CULTIVADA EM ÁREA DE MINERAÇÃO EM RIACHO DOS MACHADOS – MG	24
2.1 Introdução.....	28
2.2 Material e Métodos	29
2.2.1 Local do experimento	29
2.2.2 Coleta das amostras.....	31
2.2.3 Extração de sílico-fitólitos em <i>Setaria vulpiseta</i>	34
2.2.4 Análises químicas dos metais pesados no solo, tecidos orgânicos e fitólitos de <i>Setaria vulpiseta</i>	35
2.2.5 Determinação das concentrações de metais pesados nas diferentes amostras.....	35
2.2.6 Identificação de fitólitos no solo e na parte vegetal	36
2.2.7 Análise estatística.....	36
2.3 Resultados e discussão	36
2.3.1 Atributos químicos e fertilidade do solo.....	36
2.3.2 Comportamento dos metais no solo.....	39

2.3.3	Comportamento químico de As, Cu, Zn na <i>Setaria vulpiseta</i>	43
2.3.4	Comportamento químico de As, Cu e Zn nos sílico- fitólitos	45
2.3.5	Identificação de fitólitos presentes no solo	47
2.3.6	Identificação de fitólitos em <i>Setaria vulpiseta</i>	49
2.4	Conclusões	51
	REFERÊNCIAS	52

CAPÍTULO 1 – REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 Introdução

A indústria extrativa mineral brasileira é bastante diversificada, sendo explorados atualmente em torno de 55 minerais. O Brasil é um dos maiores produtores e exportadores de vários minérios, com destaque para o nióbio, o minério de ferro, o manganês, a tantalita, a bauxita, o grafite e as rochas ornamentais. A poluição do solo com metais pesados, devido às atividades industriais, agrícolas e pela urbanização, especialmente nas últimas décadas, tornou-se um problema crescente, responsável por vários impactos ambientais e assunto de interesse público, que afeta tanto os países desenvolvidos como os países em desenvolvimento (ALVES *et al.*, 2008).

O eventual destino final dos metais pesados é a deposição nas camadas superficiais dos solos, constituindo uma forma de poluição grave, sendo considerados os poluentes ambientais que mais abalam a saúde pública. Os metais ocorrem naturalmente nos solos, mas quando somados aos efeitos das atividades humanas, causam diversos danos. Quando dispostos no solo ficam acessíveis para as raízes das plantas, podendo dessa forma, mudar a forma química e acumular em organismos vivos.

A contaminação do solo e da água é de grande preocupação global e chega a ser considerada um grande obstáculo para o desenvolvimento sustentável. Os impactos ambientais causados pelos metais pesados são graves, pois afetam o crescimento, a distribuição e o ciclo biológico das espécies vegetais, interrompendo ou redirecionando o processo de sucessão ou regeneração da vegetação local ou regional. Todavia a gravidade e a intensidade desses impactos dependem das formas como os metais pesados encontram-se no solo, as quais são determinadas pelas propriedades de cada metal e pelos atributos do solo, como pH, potencial redox, textura, mineralogia das argilas, CTC, quantidade e natureza dos componentes orgânicos da fase sólida e da solução, competição com outros metais pelos sítios de adsorção e quelação, temperatura do solo e atividade microbiana (PIERZYNSKI *et al.*, 1994).

A busca por alternativas para despoluir áreas contaminadas por diferentes compostos tem se intensificado. O intuito é identificar técnicas que apresentem eficiência na descontaminação, simplicidade na execução, menor tempo demandado pelo processo e menor custo.

Métodos para recuperação de áreas contaminadas com metais pesados já existem e consistem em: incineração, escavação, lavagem, remoção física de poluentes e adição de produtos químicos no solo (SHEORAN *et al.*, 2011; WUANA; OKIEIMEN, 2011). Entretanto, os custos para a despoluição ambiental são normalmente elevados (ALI *et al.*, 2012). Em países com recursos limitados, ocorre quase sempre apenas o tratamento primário do poluente. O uso de tecnologias adequadas e com menor custo, no qual ocorrem baixo consumo de energia e elevado grau de eficiência, é essencial. Nesse contexto, aumenta o interesse pela utilização da biorremediação, que é uma técnica utilizada para descontaminar solo ou água por meio da utilização de organismos vivos, como microrganismos e plantas.

As plantas e os microrganismos são utilizados na limpeza e prevenção da poluição ambiental. Essa tecnologia relativamente nova e em crescimento, chamada de fitorremediação, utiliza processos naturais para estabilizar e acumular poluentes. O cultivo de plantas fitorremediadoras diretamente no local de contaminação pode ser uma alternativa eficiente para despoluição da área, uma vez que essas plantas acumulam os contaminantes presentes no solo em seus tecidos. Isso se dá, em parte, em razão da capacidade que as mesmas possuem de produzir fitólitos. Conforme relatos da literatura, os fitólitos são capazes de sequestrar metais pesados e torná-los indisponíveis por milhares de anos, eliminando por completo a possibilidade de contaminação do ambiente.

O objetivo principal desta pesquisa foi avaliar a produção de fitólitos por *Setaria vulpisetata* e a importância desses biominerais no sequestro de metais pesados em área de mineração em Riacho dos Machados - MG.

1.2 Referencial Teórico

1.2.1 Impactos ambientais causados pela mineração

A mineração constitui um importante setor da economia do país, contribuindo para o bem-estar e para a melhoria da qualidade de vida das pessoas, desde que esteja dentro do preceito do desenvolvimento sustentável. No Brasil, os principais problemas oriundos dessa atividade englobam a poluição da água, sonora e do ar e a subsidência do terreno (FARIAS, 2002).

Em geral, a mineração provoca alterações ambientais conflitantes com o uso do solo. Os principais impactos decorrentes dessa atividade são desmatamentos, queimadas, desencadeamento de processos erosivos, alterações nos aspectos qualitativos e regime hidrológico dos cursos de água, fuga de animais e poluição química no solo (IPT, 1992).

Atualmente, além das alterações citadas, um dos principais problemas enfrentados com a prática da mineração é a alteração do fluxo geoquímico e do fluxo natural dos metais pesados, aumentando, assim, a liberação desses elementos na biosfera. Estes, quando dispostos no solo, acabam por depreciar a área, interferindo no equilíbrio biológico, químico e físico do solo, impedindo o crescimento vegetal e afetando a produtividade (BAKER; BROOKS, 1989). Além disso, em concentrações tóxicas, alteram os processos bioquímicos da fauna, além de originar problemas de saúde pública (SUN *et al.*, 2001; KEDE *et al.*, 2008). Isso se dá devido ao fato de os metais pesados serem altamente reativos e bioacumuláveis, ou seja, os organismos são incapazes de eliminá-los quimicamente, ficando retidos no ecossistema (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2011; CARNEIRO *et al.*, 2001).

1.2.2 Efeito de metais pesados sobre as plantas

Os metais pesados são classificados de acordo com a densidade atômica 4 g cm^{-3} , sendo comuns no solo devido à ação de intemperismo e, ou, de outros processos pedogenéticos em rochas e no material de origem do solo (HASHIM *et al.*, 2011). Entretanto, esses elementos não são biodegradáveis, podendo acumular-se no meio ambiente. Alguns desses compostos, mesmo em baixas concentrações, trazem danos à saúde humana podendo causar doenças crônicas e distúrbios metabólicos (MEMON; SCHRODER, 2009).

Alguns metais pesados são essenciais para o crescimento e desenvolvimento de plantas, bem como, para várias funções fisiológicas nos seres vivos (CARNEIRO *et al.*, 2001; LASAT, 2002; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2011). Os principais metais pesados presentes no solo são o Cádmio (Cd), Cobre (Cu), Chumbo (Pb), Zinco (Zn), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Bário (Ba), Argônio (Ag), Cobalto (Co), Mercúrio (Hg) e Antimônio (Sb) (MARSOLA *et al.*, 2005; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2011).

Além desses elementos, o Arsênio (As) também pode ser encontrado no solo, sendo a sua entrada no sistema de forma natural a partir do intemperismo de rochas vulcânicas, sedimentares e marinhas ou, por meio de ações antrópicas, como a mineração, atividades industriais, uso de adubos e herbicidas (BATTACHARYA *et al.*, 2007; ZHAO *et al.*, 2009; ZHENG *et al.*, 2011). Esse elemento químico possui elevada toxicidade (ANDRIANISA *et al.*, 2008), e, mesmo em baixas concentrações, pode causar efeitos deletérios sobre vários componentes da biosfera (KABATAPENDIAS; PENDIAS, 2001; WATTS *et al.*, 2010).

Estudos com várias espécies revelam que as plantas não são capazes de impedir totalmente a absorção dos metais pesados, mas que algumas plantas têm desenvolvido mecanismos de tolerância (SHAW, 1989). Quando os metais pesados são absorvidos, tendem a acumular-se nas raízes, os quais são os primeiros órgãos afetados pela contaminação, acarretando o escurecimento, engrossamento, além da redução do crescimento e número

de pelos do sistema radicular. Na parte aérea, os sintomas mais comuns são a clorose, similar à deficiência do Fe, precipitação de proteínas nos tecidos, aparecimento de manchas foliares, necrose e morte das folhas (BARCELÓ, POSCHENRIEDER, 1992).

1.2.3 Fitorremediação

A fitorremediação é uma técnica que visa à descontaminação ou remediação de áreas a partir do uso de organismos vivos para limpeza de ambientes poluídos (VAN DILLEWIJN et al., 2009). É uma técnica economicamente viável, uma vez que é feita “*in situ*”, onde não há necessidade de remoção da matriz contaminada, não havendo, portanto, necessidade de custo de remoção e transporte (OLIVEIRA, 2010). As plantas, neste caso, acumulam em seus tecidos os contaminantes do solo, restaurando a qualidade ecológica do ambiente (ANDRADE *et al.*, 2007).

O uso de plantas para fitorremediação tem sido empregado principalmente para remoção de metais pesados, hidrocarbonetos de petróleo, agrotóxicos, e subprodutos de indústrias. As plantas fitorremediadoras eliminam contaminantes do sistema sem danos ao ambiente, melhorando as condições do solo, como o aumento de matéria orgânica e a fertilidade (MENCH *et al.*, 2009). É necessário para essa técnica o conhecimento das características físico-químicas do solo, pois fatores como pH, estrutura do solo, variação de temperatura e umidade, podem afetar a eficiência do processo (ACCIOLY, 2000; VANGRONSVELD *et al.*, 2009). Entretanto, regiões de clima quente e úmido com grande biodiversidade possibilitam a aceleração dos processos biológicos e aumentam a potencialidade para o uso da técnica de fitorremediação em áreas contaminadas (MARQUES *et al.*, 2011).

A escolha da espécie vegetal usada no processo de remediação é um fator de grande relevância. Em geral, plantas de crescimento rápido, elevada biomassa, alta competitividade, fácil propagação, sistema radicular amplamente distribuído e com boa tolerância e adaptação às condições

locais de cultivo são as mais desejáveis (ALI, *et al.*, 2012; SIPOS *et al.*, 2013).

Doumett *et al.* (2008) relatam que é dispensada uma atenção especial para as plantas hiperacumuladoras, que são aquelas que apresentam capacidade de absorver quantidades elevadas de metais pesados. Embora essas plantas apresentem crescimento lento e baixa produção de biomassa, elas têm se mostrado muito mais acumuladoras e tolerantes a metais pesados em comparação às demais (AUDET; CHAREST, 2007). Li *et al.* (2003) citam a espécie *Alyssum bertolonii* como acumuladora de níquel. Outra vantagem de plantas que apresentam essa característica é a capacidade de absorção simultânea de contaminantes distintos presentes no solo, ou seja, um solo que apresenta mais de um metal pesado em sua composição pode tê-los absorvidos por um único tipo de vegetal (LOMBI *et al.*, 2001).

Estudos feitos por Malik *et al.* (2010) revelam que as gramíneas normalmente apresentam boa capacidade extratora, apresentando-se com alta taxa de crescimento, grande produção de biomassa e grande adaptabilidade a estresse ambiental, corroborando assim, com Zhang *et al.* (2010), que revelaram que plantas do gênero *Pennisetum* apresentam grande capacidade de fitoextração de Cd e Zn.

1.2.4 Uso de Poaceae

O nível de produção de fitólitos por uma planta está relacionado a fatores tais, como: diferenças de táxons, condições climáticas, disponibilidade de água no solo e taxa de evapotranspiração (MADELLA, 2007). As famílias das monocotiledôneas e algumas dicotiledôneas acumulam quantidades expressivas de sílica (PIPERNO, 1988; RUNGE, 1999), porém as Poaceas produzem fitólitos em grande quantidade, possuindo elevada diversidade e importância taxonômica (TWISS *et al.*, 1969; TWISS, 1987).

A produção de fitólitos pelas plantas não é homogênea, e alguns grupos de plantas são conhecidos como baixos produtores e outros como altos produtores. O mais alto nível de produção fitolítica é o das Poaceas, o

que corresponde a 20 vezes mais ao das dicotiledôneas lenhosas. Nas Poaceas, os fitólitos são particularmente abundantes, atingindo de 1 a 5% de Si do peso seco (WEBB; LONGSTAFFE, 2000).

Pesquisa feita por Buján (2012), com o objetivo de estudar a composição elementar de fitólitos em diferentes solos, constatou maiores quantidades de fitólitos nas folhas da planta *Erica andevalensis* quando se desenvolveram em solos com alto teor de Si do que em solos com baixo teor de Si, ou seja, o teor de fitólitos em folhas de *Ericaceae* é influenciada tanto pela espécie quanto pelas características do solo.

1.2.5 Fitólitos

Fitólito é uma palavra de origem grega que significa pedra de planta; são pequenos corpos secretados pelas plantas superiores o qual possuem composição silicosa ou calcária. Cabe salientar que o termo fitólito utilizado neste trabalho designa apenas as partículas de sílica hidratada ($\text{SiO}_{2n}\text{H}_2\text{O}$) microscópicas (<60-100um) que são adicionadas aos solos, onde permanecem por muito tempo (PIPERNO, 1988). Sua principal função nas plantas é criar estruturas de sustentação (SANCHES, COSTA, 1998; PIPERNO, 1988). A produção de fitólitos está diretamente relacionada à espécie vegetal e à disponibilidade de ácido silício na solução do solo (ZUCOL, 2001; HENRIET *et al.*, 2008).

O Si é um elemento universalmente presente nas plantas, e sua quantidade varia de uma espécie para outra. Contudo, apesar da alta quantidade encontrada, não há evidências conclusivas de que o silício seja essencial para os vegetais (MALAVOLTA, 1976). No entanto, pesquisas revelam que o silício tem exercido efeitos benéficos em algumas espécies vegetais, influenciando nos fatores abióticos como: estresse salino, balanço de nutrientes, melhoria na arquitetura da planta, proteção ao ataque de agentes causadores de doenças, eficiência fotossintética, proteção contra altas temperaturas, preservação de água na planta e diminuição da toxidez

causada por metais pesados (FENG, 2004; BUJÁN, 2012; SEGALIM *et al.*, 2013).

É observado que na parte aérea do gênero *Equisetum* e em muitas gramíneas, os fitólitos podem formar a maior parte dos constituintes minerais, às vezes equivalendo a mais da metade de toda a cinza da planta. Pesquisas científicas feitas por Lepsch *et al.* (2013) mostraram que a quantidade de fitólitos encontradas nas folhas de *Andropogon arundinaceus* Willd crescida em solo com e sem adição de lodo de esgoto foi de 1,9 e 1,8%, respectivamente, enquanto, no caule, foi de 2,3 e 3,8%, ou seja, o *Andropogon arundinaceus* é uma espécie que produz quantidades relativamente apreciáveis de sílico-fitólitos. Vários metais podem ser encontrados sequestrados nos fitólitos, destacando-se o Cr e Fe. Por outro lado, constatou-se que a quantidade de sílico-fitólitos encontrada na *Ricinus comunis* (mamona), cultivada em solo com e sem a adição de lodo de esgoto, foi somente de 0,4% no limbo foliar, 0,05% no pecíolo e 0,04% no caule.

Para Coe (2009) a produção de fitólitos é múltipla e redundante. Uma mesma planta pode produzir diferentes morfotipos, e o mesmo morfotipo pode ser produzido em diferentes tecidos da planta e por diferentes vegetais, que podem ou não ter uma relação taxonômica.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo geral

Identificar o potencial fitorremediador de *Setaria vulpisetata* a partir da produção de sílico-fitólitos, como contribuição no sequestro de metais pesados em área com altos teores desses elementos.

1.3.2 Objetivos específicos

- Avaliar as condições edafoclimáticas para o crescimento de *Setaria vulpisetata* na área da pesquisa;
- Avaliar a produção de sílico-fitólitos em *Setaria vulpisetata*;
- Identificar os metais pesados de maior acúmulo nos sílico-fitólitos de *Setaria vulpisetata*;
- Avaliar a contribuição dos sílico-fitólitos no sequestro de metais pesados em solos contendo altos teores desses elementos;
- Identificar os tipos de fitólitos presentes na *Setaria vulpisetata* e em solos de áreas com altos teores de metais pesados.

CAPÍTULO 2 – ANÁLISE ELEMENTAR DE SÍLICO-FITÓLITOS EM SETARIA SP. CULTIVADA EM ÁREA DE MINERAÇÃO EM RIACHO DOS MACHADOS – MG

RESUMO

O aumento das atividades industriais e da mineração tem alterado o ciclo geoquímico e o fluxo natural de metais pesados, causando o aumento desses elementos na biosfera. Todavia estas altas concentrações de metais têm afetado a produtividade, a biodiversidade e a sustentabilidade dos ecossistemas, induzindo danos no equilíbrio biológico, químico e físico do solo. Uma técnica importante para atenuar os graves problemas de contaminação ambiental é o uso da fitorremediação, que consiste no uso de plantas para extrair, absorver e, ou, sequestrar metais pesados do solo. Em áreas contaminadas, as plantas da família *Poaceae* podem ter papel importante na recuperação dos solos, visto que apresentam capacidade de formar grandes quantidades de sílico-fitólitos (opala-biogênica), os quais sequestram metais pesados. Os fitólitos são partículas de sílica amorfa, com tamanho entre 10 e 200 micra, resultantes da absorção de ácido silícico $\text{Si}(\text{OH})_4$ do solo pelas plantas; eles se formam por processos de polimerização do ácido silícico, o que faz com que a sílica amorfa se precipite junto com metais nas células de diversas plantas. Os fitólitos formados têm grande estabilidade, podendo demandar milhares de anos para a sua decomposição, o que elimina o risco de contaminação da cadeia trófica. Nesta pesquisa, objetivou-se avaliar o potencial de fitorremediação de metais pesados no solo de áreas de mineração na região de Riacho dos Machados - MG pela gramínea da espécie *Setaria vulpisetata*, encontrada na região. Foram coletadas 28 amostras de solo na profundidade de 0-5 cm, 28 amostras de solo na profundidade de 5-20 cm e 28 amostras do material vegetal dessa espécie em áreas com altos teores de metais pesados. Posteriormente, em laboratório, foram feitas a extração, identificação e quantificação de fitólitos e

metais pesados neles presentes. Os teores dos metais foram quantificados tanto no solo quanto nos tecidos orgânicos utilizando o teste t a 10% de probabilidade. Dessa forma, pode-se concluir que a área apresenta risco de elevação dos teores de As, Cu, Zn e Cr, estando o Cr já em nível de intervenção agrícola. Pode-se verificar ainda que as plantas absorvem As, Cu e Zn, todavia parte desses metais é sequestrada por sílico fitólitos. Mesmo esses metais ficando retidos nos fitólitos, o Cu encontra-se em nível de toxidez para as plantas. Os solos da área estudada apresentam boa fertilidade e pH adequado ao crescimento e desenvolvimento da *Setaria vulpisetata*, necessitando apenas de correção dos níveis de fósforo e de irrigação para atingirem maior produtividade ao longo do ano.

Palavras-chave: Contaminação ambiental; fitotoxidez; biominerais.

CHAPTER 2 - ELEMENTAL ANALYSIS OF SILICO-PHYTOLITHS IN *Setaria* sp. GROWN IN MINING AREA IN RIACHO DOS MACHADOS-MG

Abstract

The increase in industrial activities and mining has changed the geochemical cycle and the natural flow of heavy metals, causing the increase of these elements in the biosphere. Thus, these high concentrations of metals have affected productivity, biodiversity and sustainability of ecosystems, leading to damage to the biological, chemical and physical soil balance. An important technique to mitigate the serious problems of environmental contamination is the use of phytoremediation, consisting in the use of plants to extract, to absorb, or to sequester metals from soils. In contaminated areas, plants of *Poaceae* family can play an important role in the recovery of the soil, as they can form large amounts of silico-phytoliths (opal-biogenic), which sequester heavy metals. The phytolith are amorphous silica particles with size between 10 and 200 microns, that result of absorption of acid Si (OH₄) from soil by the plants; they are formed by polymerising processes of silicic acid, which causes the amorphous silica to precipitate with metals in the cells of various plants. The formed phytolith have great stability, may require thousands of years for its decomposition, thus eliminating the risk of contamination of the food chain. This research aimed to evaluate the potential of the phytoremediation for heavy metal in soil of mining areas in the region of Riacho dos Machados-MG by means of the grass from *Setaria vulpiset* species, found in the region. We collected 28 soil samples at depth of 0-5 cm, 28 soil samples at depth of 5-20 cm and 28 samples of plant material of this species in areas with high levels of heavy metals. After that, in the laboratory, we made the extraction, identification and quantification of phytoliths and heavy metals present in them. Heavy metal concentrations were measured both in the soil and in the plant tissues using the t test at 10% probability. Thus, it is possible to conclude that the area has a risk of increase levels of As, Cu, Zn and Cr, with Cr already in level agricultural intervention. It is also

possible to verify that plants absorb As, Cu and Zn, however part of these metals is sequestered by silico phytoliths. Though these metals are retained in phytolith, Cu is in the toxicity level for the plants. The area studied soils have good fertility and pH suitable for the growth and development of *Setaria vulpisetata*, requiring only correction of phosphorus levels and of irrigation to achieve greater productivity throughout the year.

Keywords: Environmental contamination; phytotoxicity; biominerals.

2.1 Introdução

As atividades de mineração podem contribuir diretamente para a contaminação do ambiente, principalmente do solo, por meio da deposição de metais pesados. A contaminação do solo é uma das inquietações sociais, uma vez que afeta o ambiente de forma global, resultando em problemas de saúde pública. Essas atividades destacam-se na produção de grandes quantidades de rejeitos ricos em metais pesados. Ademais, a retirada da cobertura vegetal em áreas de mineração tende a agravar a degradação do solo, pois pode provocar problemas significativos, como a erosão hídrica, eólica e a contaminação do lençol freático desencadeada pela lixiviação dos contaminantes, que podem se intensificar ao longo do tempo (ANDRADE, 2009).

Cada vez mais tem-se buscado alternativas viáveis visando reduzir a contaminação do solo ocasionada pelos resíduos gerados em diversas atividades como a mineração. Nesse contexto, a fitorremediação destaca-se no processo de descontaminação de determinados ambientes, pois as plantas utilizadas por meio dessa técnica possuem características intrínsecas como a capacidade de acumular quantidades expressivas de metais pesados.

Um dos principais mecanismos que permitem a acumulação de metais em determinadas plantas, é a presença da sílica opalina sob a forma de fitólitos. A produção e a concentração dos sílico-fitólitos na planta dependem de fatores importantes, tais como as características filogenéticas, como gênero e espécie, fenologia e concentração do elemento silício na solução do solo. Os corpos silicosos se acumulam principalmente em gramíneas com finalidade estrutural e protetora contra o estresse biótico e abiótico do ambiente em que se encontram, como o excesso de metal no solo (BUJÁN, 2013). Sua concentração no solo varia de acordo com o tempo e espaço, e, quando se encontra sob a forma de ácido silícico, fica

prontamente disponível para absorção pelas plantas, proporcionando a formação das estruturas conhecidas como fitólitos (EPSTEIN, 1994).

Devido a essas características, o fitólito propicia à planta a capacidade de sobreviver mesmo em condições adversas criando mecanismos de defesa, representado pelo acúmulo desses metais em sua estrutura. Esses ficam imobilizados e indisponíveis para retornar ao solo. Isso confere aos fitólitos uma característica importante, que é a de sequestrar os metais pesados e impedir o seu retorno ao solo em caso de senescência da planta ou de ingestão pela fauna, uma vez que a decomposição deste biomineral só ocorre em condições muito específicas.

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de fitorremediação de metais pesados, em área de mineração, por meio do sequestro de metais pesados nos tecidos orgânicos e em sílico-fitólitos de *Setaria vulpiseta*.

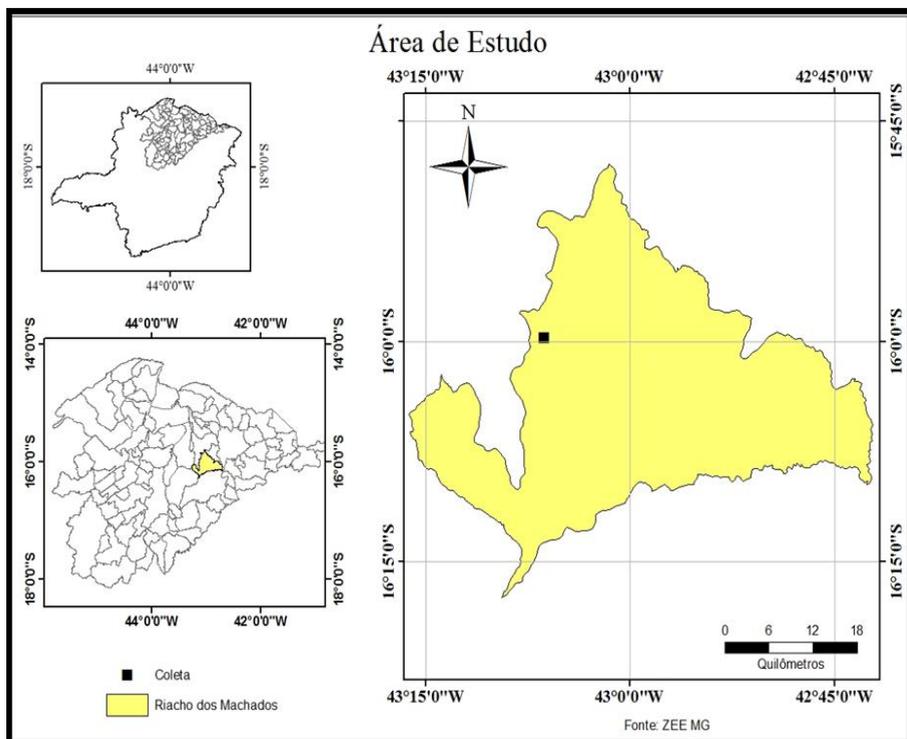
2.2 Material e Métodos

2.2.1 Local do experimento

O estudo foi realizado em uma área de mineração de ouro no município de Riacho dos Machados - MG, coordenadas 16° 11' 19" S e 43° 05' 59" O (IBGE, 2012) (FIG-1), no período de março a dezembro de 2015. A área de estudo possui um clima tropical, onde chove muito menos no inverno do que no verão. De acordo com Köppen e Geiger o clima da região é classificado como Aw, sendo a temperatura média de 21,1°C e a pluviosidade média anual de 920 mm (FIG-2).

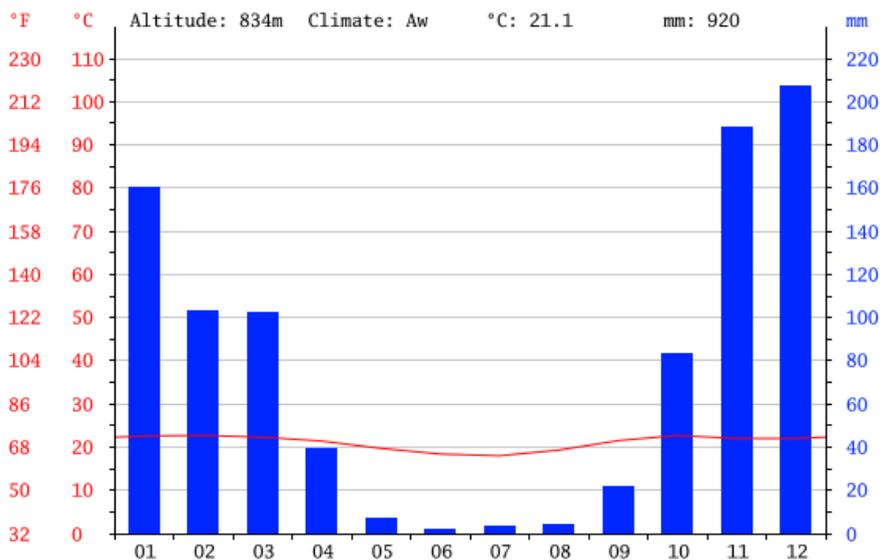
Foi realizada uma visita exploratória em toda a área pertencente à Empresa de Mineração Carpathian Gold Inc. para reconhecimento e estratificação do local, uma vez que existem estudos que indicam teores elevados de metais pesados.

Figura 1 – Localização da área de estudo em Riacho dos Machados, norte de Minas Gerais



Fonte: Adaptado de ZEE - MG, s.d.

Figura 2 – Gráfico climático de Riacho dos Machados - MG



Fonte: Climate-data.org, s.d.

2.2.2 Coleta das amostras

Em seguida, foram feitas coletas de *Setaria vulpiseta* (Lam.) Roem. & Schult. (FIG-3), a qual possui grande incidência no local, e a coleta de solo, em duas profundidades (0-5 e 5-20 cm), dentro das áreas contendo teores altos de metais pesados.

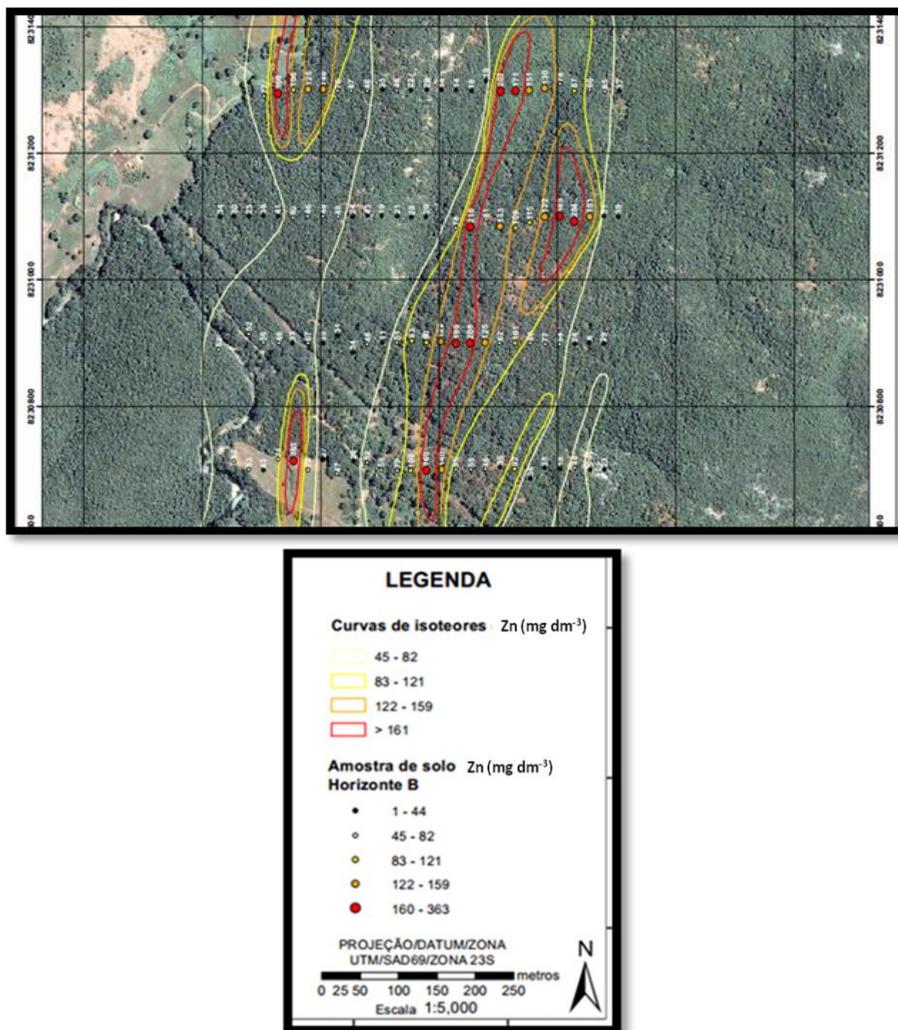
Figura 3 – Detalhes da inflorescência e folhas da *Setaria vulpiseta*



Fonte: a autora, 2016.

Foram coletadas aleatoriamente 56 amostras de solo, sendo essas em duas profundidades (0-5 cm e 5-20 cm) em uma área com teor de Zn acima de 122 mg kg^{-1} (FIG-4).

Figura 4 – Curvas de isoteores de Zn encontrado no solo na área de mineração da Carpathian Gold, em Riacho dos Machados, norte de Minas Gerais



Fonte: Carpathian Gold, s.d.

As amostras de solo foram acondicionadas em sacos de plástico, sendo posteriormente peneiradas, colocadas em latas de alumínio e

secadas a 105°C, por 24 horas, em estufa de circulação de ar. Posteriormente, realizou-se análise da fertilidade do solo com a finalidade de estudar a produção máxima de plantas da família *Poaceae* existentes na área de estudo.

Foram coletadas estruturas vegetativas (folhas) da *Setaria vulpiseta*, e em seguida as amostras foram submetidas a um processo de higienização, constituído de uma lavagem em água de torneira abundante, mergulhados em solução de hexametáfostato de sódio (5%), seguida por duas lavagens em água de torneira abundante e duas lavagens em água destilada. Após esse procedimento, as amostras foram acondicionadas em sacos de papel e conduzidas à estufa, com temperatura de 65°C, até obtenção do peso constante. Após estes procedimentos o material vegetal foi macerado em almofariz de ágata.

2.2.3 Extração de sílico-fitólitos em *Setaria vulpiseta*

Para a extração de sílico-fitólitos, o material vegetal seco e macerado foi pesado em balança analítica e transferido para cadinhos de porcelana, passando em seguida pelo processo de calcinação em mufla a 500°C, por um período de 6 horas. As cinzas foram transferidas para tubos de falcon, nos quais é feita a retirada dos carbonatos com uma solução de ácido clorídrico (10%) e os resquícios de matéria orgânica são oxidados com água oxigenada (10%). Logo após, o material foi seco em estufa com álcool etílico (96%) e o peso das amostras mensurado em balança analítica (PARR *et al.*, 2001).

2.2.4 Análises químicas dos metais pesados no solo, tecidos orgânicos e fitólitos de *Setaria vulpiset*

As análises de metais pesados no solo, tecidos orgânicos e em sílico-fitólitos de *Setaria vulpiset* foram realizadas nos laboratórios de Agroquímica do ICA/UFMG. As amostras de solo e tecidos orgânicos da planta foram preparadas de acordo com a metodologia EPA-3051 (EPA, 1994), que consiste na utilização de 0,5 g do material macerado e 10 ml de ácido nítrico P.A (65°GL). A decomposição do material foi feita em aparelho Digestor de Micro-ondas Mars 6.

Para a leitura dos metais contidos nos sílicos-fitólitos, realizou-se a dissolução dessas estruturas amorfas, utilizando uma metodologia adaptada do método EPA-3052 (EPA, 1996), na qual variaram-se as quantidades de ácidos (HCl, HNO₃ e HF), para a quebra das ligações entre o silício e os metais de interesse. A combinação de ácidos foi constituída de 2 ml de ácido clorídrico P.A (37°GL), 3 ml de ácido nítrico P.A (65°GL) e 5 ml de ácido fluorídrico P.A (38°GL). Na mistura desses ácidos, foi acrescentado 0,1 g de fitólitos, passando pelo processo de decomposição, no aparelho Digestor de Micro-ondas Mars 6. A neutralização do HF foi realizada com 2,25 g de ácido bórico (99,5 P.A), utilizando o mesmo Digestor.

2.2.5 Determinação das concentrações de metais pesados nas diferentes amostras

Nas amostras de solo foram feitas as determinações dos seguintes metais pesados: As (2 a 40 µg L⁻¹), Cu (0,1 a 10 mg L⁻¹), Zn (0,15 a 1,5 mg L⁻¹), Ba (5 a 100 mg L⁻¹), Cd (0,3 a 3,2 mg L⁻¹), Cr (1,25 a 20 mg L⁻¹), Mo (7,5 a 75 mg L⁻¹), Ni (5 a 20 mg L⁻¹), Pb (2,5 a 24 mg L⁻¹) e Al (25 a 200 mg L⁻¹). Os elementos detectados em níveis quantificáveis no solo foram investigados nos tecidos orgânicos e em fitólitos da gramínea. Para a leitura

das diferentes amostras, foi utilizado o aparelho espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo AA 240, sendo os seus limites de quantificação descritos entre parênteses ao lado dos elementos citados neste parágrafo.

2.2.6 Identificação de fitólitos no solo e na parte vegetal

Foi realizada a preparação de lâminas para visualização dos fitólitos tanto no solo quanto na parte vegetal. As amostras após processo para extração dos fitólitos foram colocadas em pequenas quantidades para confecção das lâminas com óleo de cravo e observados em microscópios ópticos na Universidade Estadual do Rio de Janeiro – Faculdade de Formação de Professores – UERJ/FFP.

2.2.7 Análise estatística

Para os dados obtidos, foram calculadas as médias das variáveis auferidas e os intervalos de confiança, aplicando-se o teste t a 10% de probabilidade.

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Atributos químicos e fertilidade do solo

As análises químicas e físicas das amostras coletadas revelaram que, mesmo sendo feita amostragem do mesmo solo em diferentes profundidades, não houve variabilidade dos atributos analisados no solo (TAB-1). De acordo com os limites propostos por Alvarez V. *et al.* (1999), o

solo estudado apresenta boa fertilidade, porém apresenta deficiência de fósforo, sendo esta propriedade típica de solos tropicais.

Tabela 1 – Fertilidade do solo em diferentes profundidades

Atributos do solo ¹	Profundidade	5 ^o	Profundidade	5 ^o
	0 – 5 cm	Aprox. ² Classe	5 – 20 cm	Aprox. ² Classe
pH (H ₂ O)	6,15 ± 0,07	A	6,15 ± 0,07	A
P (mg dm ⁻³)	2,43 ± 0,32	Mbx	1,94 ± 0,27	Mbx
P-rem (mg L ⁻¹)	23,25 ± 2,10	-	22,87 ± 2,01	-
K (mg dm ⁻³)	455,6 ± 22,7	MB	403,3 ± 20,69	MB
Ca (cmol _c dm ⁻³)	6,32 ± 0,25	MB	6,12 ± 0,31	MB
Mg (cmol _c dm ⁻³)	3,04 ± 0,15	MB	3,24 ± 0,38	MB
Al (cmol _c dm ⁻³)	0,004 ± 0,003	MBx	0,004 ± 0,003	MBx
H+Al (cmol _c dm ⁻³)	2,73 ± 0,14	M	2,64 ± 0,13	M
SB (cmol _c dm ⁻³)	10,50 ± 0,40	MB	10,39 ± 0,42	MB
t (cmol _c dm ⁻³)	10,50 ± 0,40	MB	10,39 ± 0,42	MB
m (%)	0,036 ± 0,03	MBx	0,036 ± 0,03	MBx
T (cmol _c dm ⁻³)	13,22 ± 0,43	B	13,05 ± 0,40	B
V (%)	79,21 ± 0,96	B	79,04 ± 1,21	B
MO (dag kg ⁻¹)	7,85 ± 0,39	MB	7,62 ± 0,43	MB
C-org (dag kg ⁻¹)	5,32 ± 0,26	MB	5,11 ± 0,27	MB
Areia grossa (dag kg ⁻¹)	16,98 ± 0,80		17,31 ± 0,78	
Areia fina (dag kg ⁻¹)	42,88 ± 1,22	Textura média	41,62 ± 1,18	Textura média
Silte (dag kg ⁻¹)	18,93 ± 0,49		19,71 ± 0,60	
Argila (dag kg ⁻¹)	21,21 ± 0,81		21,36 ± 0,74	

Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

Notas:

1 - Metodologia da Embrapa (1997).

2 – Mbx = muito baixo; Bx = baixo; B = bom; M = médio; A = alto; MB = muito bom; MA = muito alto (ALVAREZ V. *et al.*, 1999).

No Brasil, existem desequilíbrios relacionados a muitos nutrientes, e a deficiência em P no solo a mais comum (SANTOS *et al.* 2009). Segundo

Gheri *et al.* (2000), com a aplicação de até 35 mg dm^{-3} de P no solo, obtêm-se uma maior produção de capim-tanzânia, independentemente da textura do solo, sendo 38 mg dm^{-3} o nível crítico de P no solo para se atingir 80% da produção máxima de matéria seca dessa gramínea. Todavia Alvarez V. *et al.* (1999) apontam que, quando o valor de P remanescente encontra-se entre 19 e 30 mg L^{-1} , o solo deve ter pelo menos $15,9 \text{ mg dm}^{-3}$ desse elemento para ser classificado como nível bom. O solo em questão possui teor de P disponível próximo de 2 mg dm^{-3} (TAB-1), o que é muito inferior ao nível crítico estabelecido e que pode implicar baixa produtividade das gramíneas existentes na área. É importante destacar que o P é um dos elementos que mais limitam a produtividade em solos tropicais (SCHULZE, 1989; SANTOS *et al.*, 2009).

O potássio é o segundo elemento mais exigido pelas culturas, encontrando-se em nível muito bom no solo estudado (TABELA 1). Além da regulação osmótica, o K atua na absorção iônica ativando, dessa forma, as enzimas das plantas. De acordo com Conceição *et al.* (2013), diferentes espécies da família *Poaceae* apresentam teores entre $1,1$ a $20,4 \text{ g kg}^{-1}$ desse elemento, e a espécie *Setaria parviflora*, apresenta $10,8 \text{ g kg}^{-1}$ de K. Outras literaturas reportam teores entre $10,0$ e $14,0 \text{ g kg}^{-1}$ para a mesma família, corroborando os valores citados.

O Ca encontra-se em nível muito bom no solo estudado (TAB-1). Para Souza *et al.* (1999) os teores desse elemento variando de $1,05$ a $5,80 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ são suficientes para suprir a necessidade das gramíneas. No caso do Mg, os teores no solo também encontram-se em níveis muito bons. Faquin (2005) relata que os teores de Mg nas folhas das plantas variam pouco entre as espécies, estando em geral na faixa de $0,2$ a $0,4\%$. Para Conceição *et al.* (2013), esses teores variaram de $1,0$ a $4,4 \text{ g kg}^{-1}$, com teor de $1,7 \text{ g kg}^{-1}$ para a *S. parviflora*.

A baixa produtividade das forrageiras, ou a sua diminuição com o passar dos anos após o estabelecimento em solos tropicais, tem como uma de suas causas a elevada acidez do solo, a baixa disponibilidade de fósforo

e de nitrogênio e a toxidez por Al (RAO *et al.*, 1995). No solo deste estudo, as concentrações de Al foram muito baixas (TAB-1). Tal fato decorre do pH acima de 6,0, que atua na precipitação do Al (JONES, 1979; BOHNEN, 1995). Além disso, o Al pode estar complexado com a matéria orgânica, a qual se encontra em nível alto nesse solo, diminuindo assim sua disponibilidade. O pH próximo da neutralidade, juntamente com o alto teor de matéria orgânica, explicam a elevada CTC observada neste estudo, por conseguinte o solo pode ser classificado como de boa fertilidade.

2.3.2 Comportamento dos metais no solo

Dos dez elementos químicos monitorados no solo, seis encontravam-se em níveis quantificáveis: As, Cu, Zn, Cr, Ni e Al (TAB-2). Por outro lado, Ba, Cd, Pb e Mo encontravam-se abaixo do limite mínimo de detecção pela metodologia utilizada.

Tabela 2 – Concentração de As, Cu, Zn, Cr, Ni e Al no solo em diferentes profundidades

Elementos	Profundidade	Concentração	Intervenção agrícola ¹
	----- cm -----	-----mg kg ⁻¹ -----	
As	0 - 5	1,58 ± 0,05	15
	5 - 20	1,59 ± 0,06	
Cu	0 - 5	29,68 ± 1,01	60
	5 - 20	31,04 ± 1,04	
Zn	0 - 5	106,43 ± 8,68	300
	5 - 20	104,06 ± 8,56	
Cr	0 - 5	121,37 ± 3,75	75
	5 - 20	123,83 ± 3,63	
Ni	0 - 5	22,47 ± 4,58	30
	5 - 20	22,23 ± 4,54	
Al	0 - 5	6.517,22 ± 195,14	-
	5 - 20	6.672,92 ± 181,28	

Fonte: Da autora, 2016.

Notas¹: Dados retirados de CETESB (2005); CONAMA (2009).

O teor de As encontra-se dentro do valor permitido no solo (TAB-2). Apesar de o As não ser um metal pesado, refere-se a ele como metal devido ao fato de estar associado ao tipo de poluição produzida. Os solos contaminados por As são considerados a principal fonte de contaminação da cadeia alimentar, acarretando efeitos cancerígenos, tumores de pele, pulmão e bexiga (HARTLEY; LEPP, 2008). A utilização de plantas que tenham a capacidade de fitorremediar esse metal é uma das soluções para suavizar os efeitos nocivos dele (ROY *et al.*, 2015). Solos encontrados com altas concentrações de As podem estar associados ao uso abusivo de pesticidas e fertilizantes e, principalmente, a exploração de metais.

Em áreas de mineração de Au, geralmente têm sido constatados elevados teores de As (BORBA *et al.*, 2004; LEE *et al.*, 2008; CHOE *et al.*, 2009). No Brasil, as principais áreas com problemas de contaminação de solo por As é a região do Quadrilátero Ferrífero, sendo mais impactadas as áreas próximas às mineradoras de Au em Mariana, Santa Bárbara, Nova Lima, Ouro Preto, Raposos e João Pinheiro (RIBEIRO Jr., 2002; DESCHAMPS *et al.*, 2003, BORBA *et al.*, 2004).

Segundo a ATSDR (2011), o As é um dos elementos químicos mais perigosos, seguido pelo Pb e Hg. Ono (2009) detectou variação de 24,64 a 1.890,80 mg kg⁻¹ de As total em solos de uma área de mineração de Au em Paracatu - MG. O autor afirma que em áreas de mineração é comum a variação nos teores de metais visto que constantemente há revolvimento e movimentação dos materiais a serem minerados. É sabido que o As também ocorre naturalmente no solo a partir do desgaste da rocha-mãe e a partir da decomposição de rochas ígneas e sedimentares argilosas. Alloway (2010) destaca que, em Minas Gerais, a produção é de cerca de 135 toneladas de As por ano.

Melo *et al.* (2009), estudando o potencial de forrageiras para fitorremediação de solo contaminado com As, concluiu que a aveia pode ser utilizada como bioindicadora desse contaminante, uma vez que se mostra muito sensível a esse elemento e, o azevém, apresenta potencial para fitorremediação de solos contaminados com As, principalmente para a fitoestabilização, pois não apresentaram lesões em nenhuma das doses testadas (0; 50, 100 e 200 mg dm⁻³). Além disso, estudos realizados por Salinas *et al.* (2012) em solos com 717 mg kg⁻¹ de As identificaram quatro tipos de gramíneas com potencial fitorremediador de As.

A contaminação dos solos por Cu e Zn é uma grande preocupação agrícola e ambiental, pois esses elementos possuem alta persistência e toxicidade (MACDONALD *et al.*, 2011), podendo afetar a cadeia alimentar por meio do consumo de carne bovina, por exemplo. O Cu encontra-se em concentrações totais dentro dos níveis aceitáveis, não oferecendo risco ao

meio ambiente (FIGURA 2). Já o Zn, embora esteja mais elevado do que o Cu, encontra-se abaixo do nível de intervenção agrícola estabelecido pela Legislação Brasileira. Convém lembrar que esses elementos são considerados micronutrientes vegetais, com grande importância para o crescimento, desenvolvimento e reprodução das plantas.

Em locais com intensa atividade antrópica, a concentração de Cr no solo tende a ser ampliada, uma vez que resulta principalmente da deposição de resíduos de origem industrial (CASTILHOS *et al.*, 2001). De acordo com Silva e Pedroso (2001), o aumento da concentração do Cr pode acarretar alterações ambientais devido à translocação desse metal nos organismos vivos. No solo estudado, o nível de Cr encontra-se em limites muito superiores à intervenção agrícola (TAB-2), o que requer o uso de medidas mitigadoras para atenuação do risco ambiental. Em estudos feitos por Pereira e Pinto (2013), verificou-se que foi possível reduzir a concentração do metal em áreas contaminadas com altos teores desse elemento, a partir da prática da fitorremediação com as espécies *Ricinus communis*, *Vernamia polysphaera* e *Solanun paniculation*.

Em relação ao Ni, ele se encontra em concentrações normais, não acarretando risco de dano ambiental (TAB-2). Apesar do Ni ser um elemento essencial às plantas, a sua demanda pelos vegetais é muito pequena, de forma que concentrações mais altas podem causar fitotoxidez. Tal fato é evidenciado pelo estudo sobre acúmulo de Ni em gramíneas realizado por Souza *et al.* (2014), o qual constatou que, em concentrações de 20 mg dm^{-3} , houve redução de 80% da massa seca para cinco cultivares distintas.

O Al foi detectado em grandes concentrações (TAB-2). Todavia, em razão do pH próximo da neutralidade, ele não se encontra disponível para as plantas. Além disso, a maior porção encontra-se fazendo parte da estrutura dos minerais que compõem o solo, não oferecendo, portanto, risco de toxidez às plantas e aos animais.

2.3.3 Comportamento químico de As, Cu, Zn na *Setaria vulpiseta*

No material vegetal, foram detectados, em limites quantificáveis, As, Cu e Zn, e o Al, Ni e Cr foram detectados, porém em níveis não quantificáveis (TAB-3). Contudo, para uma espécie ser considerada hiperacumuladora, é necessário que ela acumule cerca de 10.000 mg kg⁻¹ de Zn, 1.000 mg kg⁻¹ de Cu e 3.000 mg kg⁻¹ de As (BAKER; BROOKS, 1989), o que não se verifica no presente estudo. No entanto, não se pode afirmar que a espécie não é uma hiperacumuladora, uma vez que a quantidade presente no solo é baixa, sendo necessário um experimento em laboratório com doses crescentes desses metais para se ter uma análise com maior precisão.

Tabela 3 – Concentração de As, Cu e Zn em fitólitos da parte aérea de *Setaria vulpiseta*

Elementos	As	Cu	Zn
	-----mg kg ⁻¹ -----		
Fitólitos	1,53 ± 0,23	70,67 ± 11,27	103,06 ± 18,15
Parte aérea	0,95 ± 0,04	103,06 ± 18,15	30,64 ± 1,09
Faixa crítica em plantas¹	3,5	15 - 20	150 - 200
Faixa crítica em animais¹	-	30 - 100	500

Fonte: Da autora, 2016.

Nota¹: MENGEL, KIRKBY, 1987.

O As encontra-se em concentração abaixo do limite crítico (TAB-3). Contudo, o acúmulo de As em tecidos vegetais varia de acordo com as condições do meio e seus mecanismos de tolerância (MARIN *et al.*, 1993). Nesse caso, é importante monitorar a concentração desse elemento nas plantas, uma vez que o consumo de gramínea com altos teores de As pode trazer consequências à cadeia trófica e aos animais domésticos.

Gramíneas e forrageiras cultivadas em altas doses de As (0; 50; 100 e 200 mg dm⁻³), apesar de apresentarem sintomas causados pela elevada toxidez desse metal, tais como murchamento das folhas, necrose, cor arroxeadada e crescimento lento das raízes e da parte aérea, toleram o estresse, mesmo com redução significativa na produção de matéria seca e no crescimento, sem que ocorra a morte das plantas (WOOLSON *et al.*, 1971; ADRIANO, 1986; MELO *et al.*, 2009). No entanto, o número de espécies com capacidade de acumular As ainda é restrito. Além disso, Zhang *et al.* (2010) reportam que quase todas as espécies hiperacumuladoras apresentam uma baixa produção de biomassa, resultando dessa maneira em uma baixa extração de metais.

O Cu encontra-se em concentração superior à faixa crítica (TAB-3), com valores na parte aérea três vezes maiores do que o encontrado no solo (TAB-2). Para Kabata-Pendia (2011), o limite de toxidez de Cu para planta ocorre a partir de 20 mg kg⁻¹, e os níveis do elemento nesta pesquisa encontram-se muito acima do recomendado, podendo causar toxidez às plantas. Não obstante, o excesso do Cu pode afetar a absorção do P, causar deficiência de Fe e fazer com que as raízes percam seu vigor e paralitem o seu crescimento. Estudos feitos por Fernandes e Camargo (1976) em solos contaminados com Cu e Mo em pastagens, com o objetivo de avaliar a nutrição animal de bovinos em pastejos, constataram que concentrações variando de 2,5 a 8,0 mg kg⁻¹ em diferentes forrageiras são absorvidos pelo fígado de um bovino em concentrações que variam de 31,0 a 291,0 mg kg⁻¹.

A ingestão contínua de Cu em níveis acima do recomendado para alimentação de animais conduz ao acúmulo gradativo no organismo, sendo o fígado o principal órgão afetado, uma vez que este tem a função de filtrar os metais pesados presentes no organismo. A capacidade de acumular Cu nos tecidos varia de acordo com os diferentes tipos de espécies de animais (NUNES, 1998; EMBRAPA, 1982).

Liu *et al.* (2009) relatam que gramíneas do tipo *Pennisetum purpureum* toleram contaminações de Cu de até 1.500 mg kg⁻¹ de solo, sem afetar a produção de matéria seca, tornando-se uma espécie promissora. Na referida contaminação, a planta acumulou cerca de 103 mg kg⁻¹ na parte aérea, demonstrando valores superiores aos encontrados no solo.

As concentrações de Zn na planta (TAB-3) situam-se dentro da faixa crítica citada por Mengel e Kirkby (1987), corroboradas pelas pesquisas realizadas por Kabata-Pendias (2011), que afirma que concentrações de 100 a 500 mg kg⁻¹ de Zn são consideradas como excessivas ou tóxicas para as plantas. Andreasi *et al.* (1969) têm empregado, como limite para experimento com bovinos, níveis de 40 a 260 mg kg⁻¹ de Zn. Trabalhos feitos por Campos e Christmas (1978) indicam, como níveis ideais de Zn em gramíneas para crescimento e engorda de bovinos, de 10 a 30 mg kg⁻¹.

2.3.4 Comportamento químico de As, Cu e Zn nos sílico-fitólitos

A percentagem de fitólitos na folha de *Setaria vulpisetia* é de 3,89 ± 0,32. Esses resultados estão de acordo com a classificação proposta por Marschner (1995), o qual afirma que, para espécies de monocotiledôneas, a produção é de cerca de 1 a 3% de fitólitos com relação à massa seca. Contudo, é importante ressaltar que a produção de fitólitos é variável de acordo com a espécie em questão e com a disponibilidade de ácido silícico na solução do solo (ZUCOL, 2001; HENRIET *et al.*, 2008; BUJÁN, 2013).

Considerando que a produção média de massa seca dessa *Poaceae* na área de estudo é cerca de 57,19 ± 8,52 g m⁻², estima-se que a mesma tenha capacidade de armazenar 0,03 g kg⁻¹ de As, 1,57 g kg⁻¹ de Cu e 2,29 g kg⁻¹ de Zn nos biominerais. Entretanto, se o solo, o qual apresenta deficiência, fosse adubado com fósforo e irrigado atingindo dessa forma o seu potencial produtivo máximo, a sua capacidade de armazenamento

dentro desses biominerais seria bastante ampliada. Segundo Alvim (2000), espécies do gênero *Setaria*, quando adubadas e irrigadas, podem produzir em torno de $1,9 \text{ kg m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ de matéria seca, ou seja, 33 vezes a produção de biomassa atingida na área de estudo.

Essa área apresenta necessidade de irrigação no período seco, uma vez que essa prática garantiria uma maior produtividade ao longo do ano. Os meses mais críticos variam de abril a setembro (FIG-2), sendo fundamental o fornecimento de água nessa época, incrementando a produtividade de biomassa e, por conseguinte, a de fitólitos. Considera-se que o manejo adequado da espécie na área deve ser uma das medidas a serem tomadas pela mineradora Carpathian Gold para a atenuação dos níveis altos dos metais na área.

Verifica-se que a concentração de As encontrada nos fitólitos da planta (TAB-3) é semelhante às concentrações encontradas no solo (TAB-2) e é cerca de 1,6 vezes maior do que a concentração encontrada na parte vegetal. De acordo com Buján (2013), a presença e concentração de um determinado metal nos fitólitos está diretamente relacionada à sua disponibilidade no solo onde a planta foi cultivada, bem como à espécie vegetal estudada. Singh *et al.* (2015) revelam que a redução nos teores de As é de grande importância, visto que mesmo não sendo essencial ao desenvolvimento das plantas, pode entrar na cadeia alimentar a partir da fitoextração das culturas.

Para o Cu também houve acúmulo considerável desse metal nos fitólitos (TAB-3). Pesquisa realizada por Oliva *et al.* (2011) revelam que a estrutura de corpos silicosos podem estar intimamente relacionados à alta tolerância da espécie *Erica andevalensis* a elevados níveis de Cu no substrato. Observaram ainda que as plantas crescidas em solos contaminados com esse metal apresentavam fitólitos constituídos de silício associados com Cu, contribuindo dessa forma para a imobilização e inativação dos excessos desse elemento. Segundo Buján (2013), solos com

concentrações de 1.072 mg kg^{-1} de Cu concentram cerca de até 2.000 mg kg^{-1} desse elemento em fitólitos de *E. andevalensis*.

No caso do Zn em fitólitos, observamos uma alta capacidade de armazenamento desse elemento (TAB-3). A capacidade de sequestro de Zn em fitólitos produzidos pela *Setaria vulpiseta* pode estar associada a um mecanismo de defesa, o qual ajuda a espécie a reduzir a toxicidade de metal. Conforme já comentado, o sequestro de metais em fitólitos é um processo praticamente irreversível, uma vez que seu retorno ao solo em caso de senescência da planta, ocorre apenas em condições muito especiais. Assim, os biominerais apresentam grande potencial de durabilidade e persistência no meio ambiente, mesmo quando submetidos a intempéries climáticas e processos digestivos por animais (PARR, 2006; PIPERNO, 2006, ROVNER, 1986).

2.3.5 Identificação de fitólitos presentes no solo

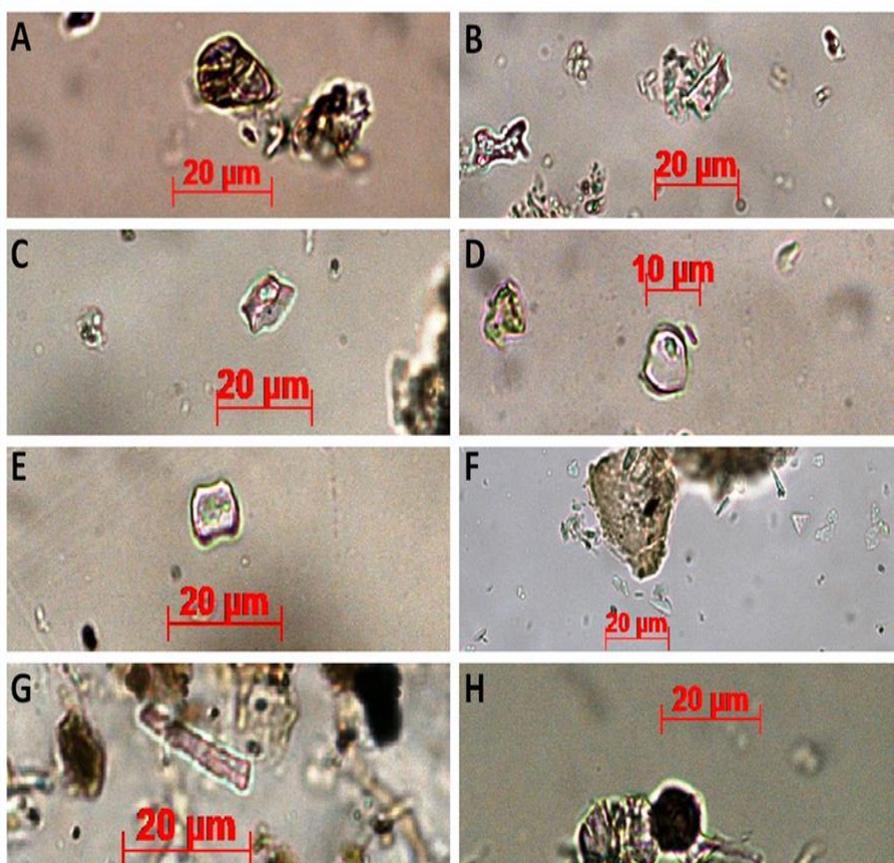
A vegetação de onde foram retiradas as amostras de solos para identificar a presença de fitólitos apresenta características alteradas, já que nessa área deveria existir um número maior de espécies nativas. Esse fato é constatado tanto visualmente quanto a partir das estruturas dos fitólitos analisados.

Observações microscópicas permitiram identificar fitólitos nas amostras de solos, sendo encontrados os morfotipos: bilobate, rondel, bulliform, elongate, globular, saddle e outros fragmentos não identificados (FIG-5). Alguns fitólitos são característicos da família *Poaceae*, porém as estruturas identificadas não permitiram identificar a qual subfamília eles pertencem. Em relação a essa família, os morfotipos encontrados foram: bulliform cuneiform, elongate e saddle.

Segundo Osterrieth (2008), os fitólitos podem ser bons indicadores das condições ambientais, de antigas formações vegetais e pedogênese,

por apresentarem características intrínsecas, tais como a sua produção (de acordo com as condições fisiológicas e ambientais) e resistência a alterações do ambiente, dentre outras. Ainda, a análise dos fitólitos presentes nos solos permite avaliar a adaptação de gramíneas à acidez, ao estresse hídrico e relação entre gramíneas do tipo C3 e C4 (ALEXANDRE; BOUVET, 2000).

Figura 5 – Morfotipos de fitólitos identificados nas amostras de solos da área de estudo

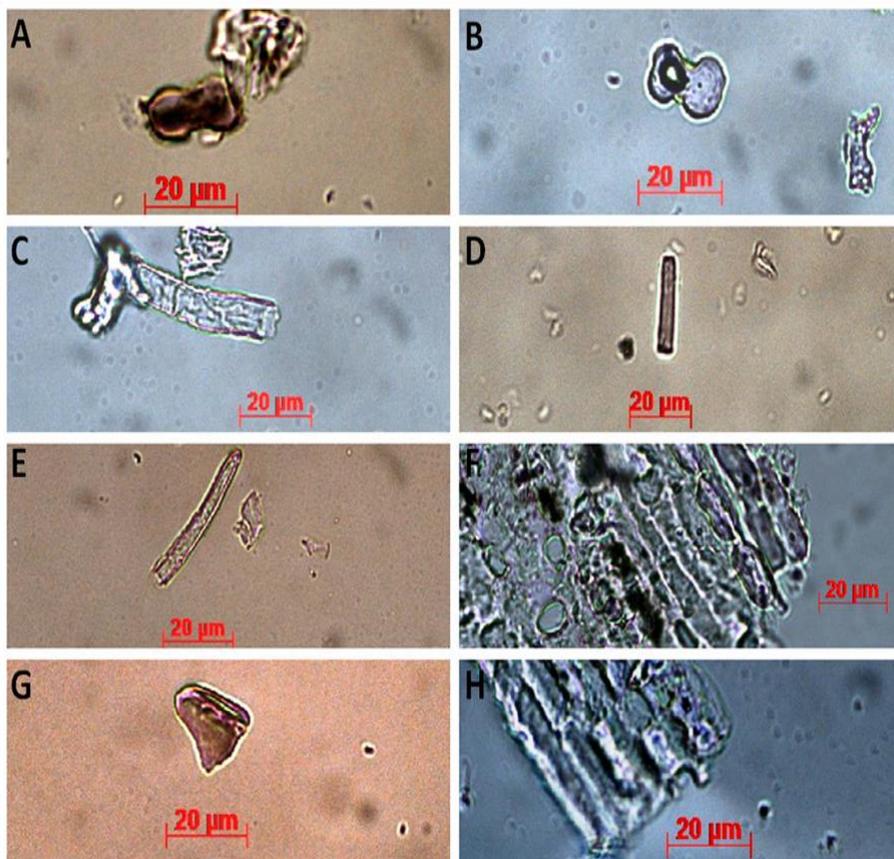


Fonte: Da autora, 2016.

Nota: A- Bulliform cuneiform; B,C- rondel; D,E- saddle; F- bulliform cuneiform; G- elongate; H- globular.

2.3.6 Identificação de fitólitos em *Setaria vulpiseta*

As observações realizadas evidenciaram a presença de diversos morfotipos de fitólitos na parte vegetal da *Setaria vulpiseta* (elongate, bilobate e bulliform cuneiform), sendo esses típicos da família *Poaceae* (FIG-6). O fitólito elongate foi encontrado em grande quantidade nas lâminas confeccionadas, marcando assim sua representatividade. Porém, esse não possui valor taxonômico, visto que é produzido na epiderme de todas as gramíneas (BREMONT, 2003). Os morfotipos descritos estão associados a diferentes tipos de subfamílias de *Poaceae* e podem mostrar mudanças de vegetação.

Figura 6 – Morfotipos de fitólitos identificados em *Setaria vulpisetia*

Fonte: Da autora, 2016.

Nota: A,B- bilobite; C,D,E- elongate; F- tecido vegetal (elongate e bilobite); G- bulliform; H- tecido vegetal (elongate e bilobate)

2.4 Conclusões

Os solos da área estudada apresentam-se susceptíveis ao aumento da concentração dos elementos As, Cu, Zn e Cr, e deve-se levar em consideração que o Cr já se encontra em nível de intervenção.

As plantas de *Setaria vulpiseta* absorvem As, Cu e Zn, e parte desses metais é sequestrada em sílico-fitólitos.

A concentração de Cu na parte aérea de *Setaria vulpiseta* encontra-se em nível de toxidez para a planta.

Os solos da área estudada apresentam boa fertilidade e pH adequado ao crescimento e desenvolvimento da *Setaria vulpiseta*, necessitando apenas de correção dos níveis de fósforo e do uso de irrigação para atingir maior produtividade ao longo do ano.

REFERÊNCIAS

- ACCIOLY, A. M. A; SIQUEIRA, J. O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAIS, R. F; ALVAREZ, V., V. H; SCHAEFER, C. E. **Tópicos em ciências do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 2000. v. 1. p. 299-352,
- ADRIANO, D. C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer Verlag, 1986. 533p.
- ALVIM, M. J. **Setária**: forrageira alternativa para produção de leite a pasto. Juiz de Fora: Embrapa Gado de Leite, 2000.
- ANDRADE, M. G.; MELO, V. F.; GABARDO, J.; S., PAULA, L. C.; REISSMANN, C. B. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: fitoextração. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, pp.1879-1888, 2009.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. **Priority List of Hazardous Substance**. Estados Unidos da América: Department of Health & Human Services, 2011. 20 p.
- ALEXANDRE, A.; BOUVET, M.; MEUNIER, J. D. **Phytolith and the biochemical cycle of silicon in savanna ecosystem**. 3rd. I.M.P.R. Man and the (paleo) environmentThe phytolith evidence. Tervuren, Belgiumpp. 1–2. 2000.
- ALI, H; NASEER, M; SAJAD, M.A. Fitorremediação de metais pesados por *Trifolium alexandrinum*. **Int. J. Environ. Sei.**, v. 2, p.1459-1469, 2012.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils**: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. New York: Springer, 2010. p. 11-493.
- ALVAREZ V. V. H.; NOVAIS, R. F.; BARROS, N. F.; CATARUTTI, R. B.; LOPES, A. S. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ V., V. H., (Eds). **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais**: 5. aproximação. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. p. 25-32.
- ALVES, J. C; SOUZA, A. P; PÔRTO, M. L; ARRUDA, J. A; TOMPSON JUNIOR, U. A; SILVA, G. B; ARAUJO, R. C; SANTOS, D. Absorção e distribuição de chumbo em plantas de vetiver, jureminha e algaroba.

Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v. 32, n. 3, p. 1329-1336, 2008.

ANDRADE, J. C. M.; TAVARES, S. R. L.; MAHLER, C. F. **Fitorremediação, o uso de plantas na melhoria ambiental**. São Paulo: Oficina de Textos, 2007. 176p.

ANDREASI, F.; MENDONÇA JUNIOR, C. X.; VEIGA, J. S. M.; PRADO, F. Levantamento dos elementos minerais em plantas forrageiras de áreas delimitadas do Estado de São Paulo: ferro e manganês. **Revista da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo**, v. 8, n. 1, p. 177-190, 1969.

ANDRIANISA, H. A.; ITO, A.; SASAKI, C.; AIZAWA, J.; UMITA, T.; Biotransformation of arsenic species by activated sludge and removal of bio-oxidised arsenate from wastewater by coagulation with ferric chloride. **Water Research**, v. 42, n. 19, p. 4809-4817, 2008.

AUDET, P.; CHAREST, C. Heavy metal phytoremediation from a meta-analytical perspective. **Environmental pollution**, p.147, 231-237, 2007.

BAKER, A. J. M.; BROOKS, R. R. Terrestrial higher plants wich hyper-accumulate metallic elements-A review of the distribution, ecology and phytochemistry. **Biocoverly**, v.1, p. 81-126, 1989.

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

BATTACHARYA, P.; WELCH, A. H.; STOLLENWERK, K. G.; BUNDSCHUN, J.; PANAUULLAH, J. Arsenic in the environment: biology and chemistry. **Science of the Total Environment**, v. 379, n. 2, p. 109–12, 2007.

BOHNEN, H. Acidez e calagem. In: GIANELLO, C., BISSANI, C. A., TEDESCO, M. J. (Eds.) **Princípios de fertilidade de solo**. Porto Alegre: Dep. de Solos. Fac. de Agronomia, UFRGS, 1995. p. 51-76.

BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B. R.; CAVALCANTI, J. A. Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). **Rev. Escola Minas**, v. 57, p. 45-51, 2004.

BREMOND, L. **Calibration des fonctions de transfert entre assemblages phytolithiques, structure des vegetations et variables bioclimatiques actuelles, pour l'integration de la ynamique des biomes herbaces dans les modeles de vegetation**. 197 f. 2003. Tese (Doutorado) – Géologie appliquée, Universite de Droit, d'Économie et des Sciences D'Aix-Marseille, 2003.

BUJÁN; E. Elemental composition of phytoliths in modern plants (ERICACEAE). **Quaternary International**, n. 30, p. 1-7, 2012.

BUJÁN; E. Elemental composition of phytoliths in modern plants (ERICACEAE). **Quaternary International**, n. 287, p. 114-120, 2013.

CAMPOS, J.; CHRISTMAS, E. P. Estudo sobre deficiências minerais em pastagens da região de Montes Claros, Minas Gerais. Projeto Bovinos. EPAMIG, ESAL, UFMG, UFV. Relatório 74-76, 119-121. 1978.

CARNEIRO, M. A. C., SIQUEIRA, J. O., MOREIRA, F. M. S. Estabelecimento de plantas herbáceas em solo com contaminação de metais pesados e inoculação de fungos micorrízicos arbusculares. **Pesquisa Agropecuária Brasileira** 36:1443-1452, 2001.

CASTILHOS, D. D.; GUADAGNIN, C. A.; SILVA, M. D. DA; LEITZKE, V. W.; FERREIRA, L. H.; NUNES, M. C.; Acúmulo de cromo e seus efeitos na fixação biológica de nitrogênio e absorção de nutrientes em soja. **Revista Brasileira de Agrocência**, v.7 n. 2, p. 121-124, mai./ago., 2001.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. 2005. **Diário Oficial do Estado**. Secretaria do Meio Ambiente, São Paulo, 3 de dezembro de 2005, v.115, n. 227, p. 22-23. Retificação 13 de dezembro de 2005, v. 115, n. 233, p. 42.

CHOE, E.; KIM, K. W.; BANG, S.; YOON, I. H.; LEE, K. Y. Qualitative analysis and mapping of heavy metals in an abandoned Au-Ag mine area using NIR spectroscopy. **Environmental Geology**, Berlin, v. 58, n. 3, p. 477-482, 2009.

COE, H. H. G. **Fitólitos como indicadores de mudanças na vegetação xeromórfica da região de Búzios/Cabo Frio, RJ, durante o Quaternário**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2009.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTES – CONAMA. **Resolução N.º 420**, de 28 de dezembro de 2009.

CONCEIÇÃO, G. da M.; SILVA, E. R. da; SILVA, M. C. C.; SILVA, R. P.; CASTRO, L. M. de R. **Determinação de macronutrientes (N, P, K, Ca, S e Mg) nas espécies de Poaceae de uma área de cerrado Maranhense**. Enciclopédia Biosfera. Centro Científico Conhecer, Goiânia, v. 9, n.17; p. 1051, 2013.

DESCHAMPS, M. E. **Avaliação da contaminação humana e ambiental por As e sua imobilização em óxidos de Fe e Mn**. 139 f. 2003. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

DOUMETT, S.; LAMPERI, L.; CHECCHINI, L.; AZZARELLO, E.; MUGNAI, S.; MANCUSO, S. Heavy metal distribution between contaminated soil and *Paulownia tomentosa*, in a pilot-scale assisted phytoremediation study: Influence of different complexing agents. **Chemosphere**, n. 72, p. 1481-1490, 2008.

EMBRAPA. **Comunicado técnico, COT n.º 14**, Embrapa Gado de Corte. Campo Grande – MS. Dez. 1982.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. Method 3051, 1994.

Environmental Protection Agency – EPA. **Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices**. Method 3052, 1996.

EPSTEIN, E. The anomaly of silicon in plant biology. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 91, n. 1, p. 11-17, 1994.

FAQUIN, V. **Nutrição Mineral de Plantas**. 2005. Monografia (Especialização a Distância em Solos e Meio Ambiente) – FAEPE, UFLA, Lavras, 2005.

FARIAS, C. E. G. **Mineração e meio ambiente no Brasil**: relatório preparado para CGEE. São Paulo: PNUD, 2002.

FENG, M. J. Role of silicon in enhancing the resistance of plants to biotic and abiotic stresses. **Soil Science and Plant Nutrition**, London, v. 50, n. 1, p. 11- 18, 2004.

FERNANDES, N.; CAMARGO, W. V. A. Projeto de pesquisa de minerais em ruminantes em projetos agropecuários da região Amazônica. In: SIMPÓSIO LATINO-AMERICANO SOBRE PESQUISA EM NUTRIÇÃO MINERAL DE RUMINANTES EM PASTAGENS, 1976, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte, 1976. p. 309-24.

GHERI, E. de O.; CRUZ, M. C. P.; FERREIRA, M. E.; PALMAS, L. A. S. Nível crítico de fósforo no solo para *Panicum maximum* Jacq. CV. Tanzânia. **Pesq. Agropec. bras.**, Brasília, v. 35, n. 9, p. 1809-1816, 2000.

HARTLEY, W.; LEPP, N. Remediation of arsenic contaminated soils by iron-oxide application, evaluated in terms of plant productivity, arsenic and phytotoxic metal uptake. **Science of the Total Environment**, v. 390, p. 35-44. 2008.

HASHIM, M. A; MUKHOPADHYAY, S; SAHU, J. N; SENGUPTA, B. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. **Journal of Environmental Management**, n. 92, p. 2355-2388, 2011.

HENRIET, C; BODARWE, L; DOREL, M; DRAYE, X; DELVAUX, B. Leaf silicon content in banana (*Musa* spp.) reveals the weathering stage of volcanic ash soils in Guadeloupe. **Plant and soil**, n. 313, p. 71-82, 2008.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA -IBGE. **Cidades**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>>. Acesso em: 10 set. 2012.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DE SÃO PAULO – IPT. **Curso de Geologia de Engenharia aplicada a problemas ambientais**. São Paulo, 1992. v. 3. 291 p.

JONES, U. S. **Fertilizers & soil fertility**. Reston: Reston, 1979. 368 p.

KABATA-PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 4. ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2011. 534 p.

KABATA-PENDIAS; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3. ed. 2001. p. 413.

KEDE, M. L. F. M.; MOREIRA, J. C.; MAVROPOULOS, E.; ROSSI, A. M.; BERTOLINO, L. C.; PEREZ, D. V. & ROCHA, N. C. C. Estudo do comportamento do chumbo em latossolos brasileiros tratados com fosfatos: contribuições para a remediação de sítios contaminados. **Quim. Nova**, v. 31, n. 579-584, 2008.

LASAT, M. M. Phytoextraction of toxic metals: a review biological mechanisms. **Journal of Environmental Quality**, v. 31, n. 109-120, 2002.

LEE, J. S.; LEE, S. W.; CHON, H. T.; KIM, K. W. Evaluation of human exposure to arsenic due to rice ingestion in the vicinity of abandoned myungbong Au – Ag mine site, Korea. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 96, n. 2/3, p. 231-235, 2008.

LEPSCH, I. F; RIBEIRO, J. M; HORN, A. H; CAVALCANTI, T. F; RODRIGUES, M. N; COE, H. G; Morfologia, quantidade e análise elementar

de sílico-fitólitos de tecidos de *Andropogon arundinaceus* Willd crescida em solo com e sem adição de lodo de esgoto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 34., 2013, Curitiba. **Anais...** Curitiba, 2013.

LI, Y. M.; CHANEY, R.; BREWER, E.; ROSEBERG, R.; ANGLE, J. S.; BAKER, A.; REEVES, R.; NELKIN, J. **Development of a technology for commercial phytoextraction of nickel**: economic and technical considerations. 2003.

LIU, X.; SHEN, Y.; LOU, L.; DING, C.; CAI, Q. Copper tolerance of the biomass crops Elephant grass (*Pennisetum purpureum* Schumach), *Vetiver grass* (*Vetiveria zizanioides*) and the upland reed (*Phragmites australis*) in soil culture. **Biotechnology Advances**, v. 27, p. 633-640, 2009.

LOMBI, E.; ZHAO, F. J; MCGRATH, S. P. Phytoremediation of heavy metal-contaminated soils: Natural hyperaccumulation versus chemistry enhanced phytoextraction. **Journal of Environmental Quality**, n. 30. v. 6, p. 1919-1926, 2001.

MACDONALD, C. A.; CLARK, I. M.; ZHAO, F. L.; HIRSCH, P. R.; SINGH, B. K.; MCGRATH, S. P. Long-term impacts of zinc and copper enriched sewage sludge additions on bacterial, archaeal and fungal communities in arable and grassland soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43; n. 5, p. 932-941, 2011.

MADELLA, M. Phytoliths: a terrestrial botanical dataset for paleoenvironmental reconstructions. **Geophysical Research Abstracts**, v. 9, 2007.

MALAVOLTA, Eurípedes. Manual de Química Agrícola: nutrição de plantas e fertilidade do solo. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres LTDA, 1976.

MALIK, R. N.; HUSAIN, S.Z.; NAZIR, E. U. Heavy metal contamination and accumulation in soil and wild plant species from industrial area of Islamabad, Pakistan. **Pakistan Journal of Botany**, v. 42, n.1, p. 291-301, 2010.

MARIN, A. R., MASSCHELEYN, P.H.; PATRICK, J. R. W. H. Soil redox-pH stability of arsenic species and its influence on arsenic uptake by rice. **Plant Soil**, v. 152, p. 245-253, 1993.

MARQUES, M.; AGUIAR, C. R. C; SILVA, J. J. L. S. Desafios técnicos e barreiras sociais, econômicas e regulatórias na fitorremediação de solos contaminados. **Revista Brasileira de Ciências dos Solos**, v. 35, n. 1, p. 1-11, 2011.

MARSCHNER, H. Nutrição mineral de plantas superiores. **Academic Press**, London, n.1, p. 889, 1995.

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

MELO, R. de F.; DIAS, L. E.; MELLO, J. W. de V.; OLIVEIRA, J. de A. Potencial de quatro espécies herbáceas forrageiras para fitorremediação de solo contaminado por arsênio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 455-465, 2009.

MEMON, A. R.; SCHRÖDER, P. Implications of metal accumulation mechanisms to phytoremediation. **Environ Sci Pollut Res**, v.16, n. 162, 2009.

MENCH, M.; SCHWITZGUEBEL, J. P.; SCHROEDER, P.; BERT V.; GAWRONSKI, V.; GUPTA, S. Avaliação de experiências bem sucedidas e as limitações de fitotecnologias: absorção de contaminantes, desintoxicação e sequestro, e as consequências para a segurança alimentar. **Environmental Science Poluentes**, v. 1, p. 876-900, 2009.

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

NUNES, I. J. **Nutrição Animal Básica**. Belo Horizonte, MG: FEP-MVZ editora, 1998. 388 p.

OLIVA, S. R.; MINGORANCE, M. D.; LEIDI, E. O. Effects of silicone on copper toxicity in Erica andevalensis Cabezudo and Rivera. A potential species to remediate contaminated soils. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, n. 3, p. 591-596, 2011.

OLIVEIRA, I. P., OLIVEIRA, L. C. Metais pesados. **Revista Eletrônica Faculdade de Iporá**, v.1, p. 59-86, 2011.

OLIVEIRA, Z. L. de. **Avaliação do uso da Moringa oleífera Lam para fitorremediação e tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

ONO, F. B. Bioacessibilidade de arsênio em área de mineração de ouro, Paracatu (MG). 2009. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais, Brasil. 2009.

OSTERRIETH, M. Rol e importancia del estudio de las biomineralizaciones en Biología, Geología y Arqueología. In: INTERNATIONAL MEETING ON PHYTOLITH RESEARCH, 7., Mar del Plata, 2008.

PARR, J.F.; LENTFER, C. J.; BOYD, W. E. A comparative analyses of wet and dry ashing techniques for the extractions of phytoliths from plant material. **Journal of Archaeological Science**, v. 28, p. 875-886, 2001.

PARR, J. R. Effect of fire on phytolith coloration. **Geoarchaeology**, v. 21, n. 2, p. 171-185, 2006.

PEREIRA, K. de L., PINTO, L. V. A., ADEMIR, J. P. Potencial fitorremediador das plantas predominantes na área do lixão de Inconfidentes / MG. **Revista Agrogeoambiental**, v. 1, p. 25–29. 2013.

PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J.T.; VANCE, G.F. **Soils and environmental quality**. Boca Raton, Lewis, p. 313, 1994.

PIPERNO, D. R. Phytolith analysis an archaeological and geological perspective. San Diego: **Academic Press**, 1988.

PIPERNO, D. R. **Phytoliths: A Comprehensive Guide for Archaeologists. A foand paleoecologists**. London: Altamira Press, 2006. p. 5-21.

RAO, I. M.; AYARZA, M. A.; GARCIA, R. Adaptive attributes of tropical forage species to acid soils I. Differences in plant growth, nutrient acquisition and nutrient utilization among C4 grasses and C3 legumes. *J. Plant Nutr.*, v. 18, p. 2135-2155, 1995.

RIBEIRO Jr., E. S. **Adsorção e dessorção de arsênio em solos e substratos de mineração de ouro e práticas de mitigação de drenagem ácida em colunas de lixiviação**. 2012. 117 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2002.

ROVNER, I. Downward percolation of phytoliths in stable soils: a non-issue. In: Rovner I (ed) *Plant opal phytolith analysis in archaeology and palaeoecology*. **The Phytolitharian, Occasional Papers**, Raleigh, p. 23-28, 1986.

ROY, M; GIRI, A. K; DUTTA, A; MUKHERJEE, P. Integrated phytobial remediation for sustainable management of arsenic in soil and water. **Environment International**, v. 75, p. 180-189, 2015.

RUNGE, F. The opal phytolith inventory of soils in Central Africa - Quantities, shapes, classification, and spectra. **Review of Paleobotany and Palynology**, v. 107, p. 23-53, 1999.

SALINAS, M. Z.; VILLAVIVENCIO, M. B; BUSTILLOS, L. G.T.; AROGÓN, A. G. Assessment of in situ phytoremediation with grass mixtures in soils polluted with nickel, copper and arsenic. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 37, p. 52-57, 2012.

SANCHES, E. C.; COSTA, L. M. Caracterização de Fitólitos em Plantas e Solos. In: **Relatório PIBIC/CNPQ**. Viçosa: Ed. da Universidade Federal de Viçosa, 1998.

SANTOS, B. R. C.; ALFAYA JÚNIOR, H.; GIONGO, V. P.; SILVA, J. B.; VOLTOLINI, T. V.; MORAES, S. A. Correlação do Fósforo no Sistema Solo-Planta-Animal em Pastagem Natural na Região da Campanha – RS. **Revista Brasileira de Higiene e Sanidade Animal**, v. 03, n. 01, p. 12-18, 2009.

SCHULZE, D. G. An introduction to soil mineralogy. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Eds.). **Minerals in soil environments**. SSSA, Madison, p. 1-34, 1989.

SEGALIN, S. R.; HUTH, C.; ROSA, T. D.; PAHINS, D. B.; MERTZ, L. M.; NUNES, U. R.; MARTIN, T. N. Foliar application of silicon and the effect on wheat seed yield and quality. *Journal of Seed Science*, Londrina, v. 35, n.1, 2013.

SHAW, A. J. Heavy metal tolerance in plants: Evolutionary aspects. New York: cRc Press, p. 355. 1989.

SHEORAN, V.; SHEORAN, A.; POONIA, P. Papel de hiperacumuladoras em fitoextração de metais de minas contaminadas: uma revisão. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, n. 41, p. 168-214, 2011.

SILVA, C. S.; PEDROSO, M. F. **Ecotoxicologia de cromo e seus compostos**. 2001.

SINGH, R.; SINGH, S.; PARIHAR, P.; SINGH, V.P.; PRASAD, S.M. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 112, p. 247-270, 2015.

SIPOS, G., SOLTÍ, A.; CZECH, V.; VASHEGYI, I.; TÓTH, B.; CSEH, E.; FODOR, F. Accumulation of heavy metals and tolerance of energy grass (*Elymus elongatus subsp. Ponticus cv. Szarvasi-1*) grown in hydroponic culture. **Plant Physiology and Biochemistry**, 2013.

SOUZA, L. S.; VELINI, E. D.; MAIMONI-RODELLA, R. C. S.; MARTINS, D. Teores de Macro e Micronutrientes e a Relação C/N de várias espécies de Plantas Daninhas. **Planta Daninha**, v.17, n.1, 1999.

SOUZA; L. C. F.; CANTERAS, F.B.; MOREIRA, S. Analyses of heavy metals in sewage and sludge from treatment plants in the cities of Campinas and Jaguariúna, using synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 95, p. 342-345, 2014.

SUN, B.; ZHAO, F.J.; LOMBI, E.; McGRATH, S. P. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. **Environ. Pollut.**, v. 113, p. 111-120, 2001.

TWISS P.C. Grass opal phytoliths as climatic indicators of the Great Plains Pleistocene. In: JOHNSON W.C. (Eds.) Quaternary Environments of Kansas. **Kansas Geological Survey Guidebook**, EUA, p. 179-188, 1987.

TWISS, P. C., SUESS, E.; SMITH, R. M. Morphology classification of grass phytoliths. **Proceedings of Soil Science Society of America**, v. 33, p. 109-115, 1969.

VAN DILLEWIJN, P.; NOJIRI, H.; MEER, J. R.; WOOD, T. K. Bioremediation, a broad perspective. **Microbial Biotechnol.**, v. 2, p. 125-127, 2009.

VANGRONSVELD, J.; HERZIG, R.; WEYENS, N. Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field. **Environmental Science and Pollution Research**, n. 16, p. 765–794, 2009.

WATTS, M. J.; O'REILLY, J.; MARCILLA, A. L.; SHAM, R. A., WARD, N. I., Field in UK and Argentine an water samples. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 32, n. 6, p. 479-490, 2010.

WEBB, E. A., LONGSTAFFE, F. J. The oxygen isotopic compositions of silica phytoliths and plant water in grasses: implications for the study of paleoclimate. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, n. 5, p. 767-780, 2000.

WOOLSON, E. A.; AXLEY J. H.; KEARNEY, P. C. Correlation between available soil arsenic, estimated by six methods, and response of corn (*Zea mays* L.). **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v. 35, p. 101-105, 1971.

WUANA, R. A.; OKIEIMEN, F. E. Metais pesados em solos contaminados: uma revisão de fontes, química, riscos e melhores estratégias disponíveis para a remediação, **Ecologia**, p. 1-20, 2011.

SCOLFORO, J. R. S.; OLIVEIRA, A. D.; CARVALHO, L. M. T. **Zoneamento Ecológico Econômico de Minas Gerais**: zoneamento e cenários exploratórios. Lavras: Editora UFLA, 2008.

ZHANG, X.; XIA, H.; LI, Z.; ZHUANG, P.; GAO, B. O. Potential of four forage grasses in remediation of Cd and Zn contaminated soils. **Bioresource Technology**, China, v. 101, n. 6, p. 2063-2066, 2010.

ZHAO, F. J.; MA, J. F.; MEHARG, A. A.; McGRATH, S. P. Arsenic uptake and metabolism in plants. **New Phytologist**, v. 181, p. 777-794, 2009.

ZHENG, M. Z.; CAI, C.; HU, Y.; SUN, G .X.; WILLIAMS, P. N., Spatial distribution of arsenic and temporal variation of its concentration in rice. **New Phytologist**, v. 189, p. 200-209, 2011.

ZUCOL, A. F. Fitólitos. Uma nueva metodologia descriptiva. Asociaciones fitolíticas de *Piptochaetium montevidense* (Poaceae). **Boletín de la Sociedad Argentina de Botánica**, n.36, p. 69-85, 2001.