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 – CEARÁ
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 – CEARÁ
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.
156 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Fortaleza, 2017.
Orientação: Profa. Dra. Maria Eugenia Ortiz Escobar.

1. Metais Pesados. Fitoextração. Analise Multivarida e Geoestatistica. Química Ambiental.. I. Título.
CDD 664

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[a]. 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 auxilio 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:

³2 V H U W D Q H M R p D Q W H V G H

Euclides da Cunha (Os sertões)

RESUMO

A Jazida de Itataia-CE contém a maior reserva brasileira conhecida de urânio (U) associado ao fosfato (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: Ca > Na > Mg > K > HCO_3 > 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. Analise Multivarida e Geoestatistica. Química Ambiental.

ABSTRACT

The Itataia-CE deposit contains the largest known Brazilian uranium (U) reserve associated with phosphate (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: Ca> Na> Mg> K> HCO_3> 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 ----------31
Figura 2 - Mapa da mina de Itataia-CE com sua localização, respectivas classes de solos e rios que passam pela área ----------46
Figura 3 - Rocha de natureza fósforo-uranífera (colofanito) ----------46
Figura 4 – Rochas calcárias encontradas na área do estudo ----------47
Figura 5 - Unidades geomorfológicas que caracterizam a área ----------49
Figura 6 - Vegetação presente na área ----------50
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 ----------50
Figura 8 - Dendograma para 19 variáveis analisadas de solos da jazida de Itataia-CE ---------63
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 ----------66
Figura 10 - Gráfico bidimensional com a relação do componente principal 4 e o metal pesado zn em solos da jazida de Itataia-CE ----------68
Figura 11 - Mapas de variabilidade espacial em formato 3D de P, U, Zr, Pb e Mn, na profundidade de 0-20 cm ----------71
Figura 12 - Mapas de variabilidade espacial em formato 3D de B, Co, Fe, Cu, Cd, Al, Ti e Zn na profundidade de 0-20 ----------72
Figura 13 - Mapas de variabilidade espacial em formato 3D de Se, Cr, Ni, As e V, na profundidade de 0-20 cm ----------74
Figura 14 - Mapas de variabilidade espacial em formato 3D de Mo e Hg, na profundidade de 0-20 cm ----------75
Figura 15 - Localização dos 4 solos para o estudo de fitoextração ----------88
Figura 16 - (a) Germinação e estabelecimento das plântulas e (b) 35 DAD (dia após o desbaste) das plantas de milho, girassol e feijão ----------93
Figura 17 - Esquema do croqui do experimento de fitoextração ----------95
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^{-3})----------96

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---- ----104
Figura 20 - Mapa da bacia do Rio Acaraú ---------- 116
Figura 21 - Reservatórios analisados no estudo ---------- 117
Figura 22 - Mapa dos locais de coleta de água ---------- 119
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)---------- 125
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---------- 127
Figura 25 - Projeção bidimensional (biplot) de atributos avaliados nos dois primeiros componentes principais, CP 1 e CP 2---------- 132
Figura 26 - Dendrograma obtido pela análise de agrupamento hierárquica para os atributos químicos e físicos nas amostras de água---------- 133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Setores industriais com maior aporte de íons de metais pesados nos resíduos------23
Tabela 2 - Localização e concentração de U_3O_8 das principais rochas fosfáticas do Brasil ---26
Tabela 3 - Condições de operação do sistema do ICP ----------52
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 ----------55
Tabela 5 - Dados da estatística descritiva para características físicas e químicas em solos da jazida de Itataia-CE ----------56
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 ----------61
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----------64
Tabela 8 - Coeficientes (efeito pepita, patamar e alcance), relação efeito pepita/patamar, classificação de dependência) e modelos dos semivariogramas ajustados aos dados experimentais ----------69
Tabela 9 - Localização e características dos locais de amostragem identificadas em campo --87
Tabela 10 – Resultados da caracterização química e física dos solos ----------90
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) ----------97
Tabela 12 - Teores e conteúdos de U (mg kg^{-1}) nas raízes das plantas----------98
Tabela 13 - Teores e conteúdos de U na parte aérea das plantas ---------- 100
Tabela 14 - Fator de translocação de U das raízes para a parte aérea das plantas ---------- 101
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) ---------- 102
Tabela 16 - Correlação linear de pearson entre a produção de matéria seca (g kg^{-1}), teor (mg kg^{-1}) e conteúdo (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 l (mg kg^{-1}) com as frações do solo (mg kg^{-1}); fração trocável (F1), fração carbonática (F2), fração oxídica (F3) e fração orgânica (F4), antes e após a aplicação do ácido cítrico ---------- 106

Tabela 17 - Pontos de amostragem de água e solo seguindo o curso do Rio Groaíras-CE e reservatórios próximos da jazida---------- 118
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 ---------- 123
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, CE-BR----------134
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---------- 136
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---------- 137

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
ºC	Graus celsius
cmolc dm^{-3}	Centimol carga por decímetro cúbico
dSm^{-1}	Decisiemens por metro
g kg^{-1}	Grama por kilograma
g cm^{-3}	Grama por centímetro cúbico
km^2	kilometro quadrado
Kw	Potência
L min^{-1}	Litro por minuto
M	Molaridade
m	Metro
ml	Mililitro
mg L^{-1}	Miligrama por litro
mg kg^{-1}	Miligrama por kilograma
mm	Milímetro
mol L^{-1}	Mol por litro
N	Normalidade
rpm	Rotação por minuto
t	Tonelada
UNT	Unidade nefelométrica de turbidez

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 20
2 REVISÃO DE LITERATURA 21
2.1 Metais pesados: definições e ocorrência natural 21
2.2 Poluição do solo e água pela mineração 22
2.3 Urânio (U) 25
2.4 Fosfato (PO_4) 28
2.5 Plantas indicadoras de metais pesados 30
2.6 Análise multivariada e geoestatística no estudo de metais pesados 33
REFERÊNCIAS 34
3. AVALIAÇÃO DE FONTES DE METAIS PESADOS EM SOLOS POR MEIO DE TÉCNICAS MULTIVARIADAS E GEOESTATISTICAS 42
RESUMO 42
ABSTRACT 43
3. 1 INTRODUÇÃO 44
3.2 MATERIAL E MÉTODOS 45
3.2.1 Caracterização da área de estudo 45
3.2.2 Coleta e amostragem do solo 50
3.2.3 Análises de metais pesados 51
3.2.4 Análises físicas e químicas do solo 52
3.2.5 Análise estatística descritiva 53
3.2.6 Análise de correlação canônica (ACC), análise de agrupamentos (AA) e análise de componentes principais (ACP) 53
3.2.7 Análise geoestatística 54
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO 54
3.3.1 Controle das análises 54
3.3.2 Análise estatística descritiva 55
3.3.3 Análise de correlação canônica (ACC), análise de agrupamentos (AA) e análise de componentes principais (ACP) 61
3.3.4 Análise geostatistica: análise da estrutura e distribuição espacial 68
3.4 CONCLUSÕES 76
REFERÊNCIAS 77

4. FITOEXTRAÇÃO INDUZIDA DE URÂNIO PELO MILHO, GIRASSOL E FEIJÃO EM SOLOS DE UMA JAZIDA FÓSFORO-URANÍFERA 83
RESUMO 83
ABSTRACT 84
4.1 INTRODUÇÃO 85
4.2 MATERIAL E MÉTODOS 86
4.2.1 Fitoextração induzida de metais local do experimento 86
4.2.2 Coleta do solo para o experimento da Fitoextração Induzida 87
4.2.3 Caracterização Química e Física dos Solos 88
4.2.4 Teores disponíveis e fracionamento do U 90
4.2.5 Instalação e Condução do Experimento 92
4.2.6 Análise de U nas plantas 93
4.2.7 Análise estatística 94
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO 96
4.3.1 Análises de pH e massa seca da parte aérea e raiz 96
4.3.2 Análises dos teores e conteúdos de U na parte aérea e raiz 98
4.3.3 Fator translocação, porcentagem de remoção e tempo de recuperação do U 101
4.3.4 Efeitos do ácido cítrico na disponibilidade e nas formas de U no solo 104
4.4 CONCLUSÕES 107
REFERÊNCIAS 107
5. CARACTERÍSTICAS HIDROQUÍMICAS DA ÁGUA SUPERFICIAL EM RESERVATÓRIOS PRÓXIMOS DA JAZIDA DE ITATAIA -CE 111
RESUMO 111
ABSTRACT 113
5.1 INTRODUÇÃO 114
5.2 MATERIAL E MÉTODOS 115
5.2.1 Área do estudo 115
5.2.2 Coleta e amostragem de água e solo 117
5.2.3 Atributos químicos e físicos da água 120
5.2.4 Análises químicas e físicas do solo 120
5.2.5 Análise estatística descritiva 121
5.2.6 Análises de componentes principais e de agrupamentos 121
5.2.7 Análise geoestatística 122
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO 123

5.3.1 Análise estatística descritiva das variáveis ligadas à agua 123
5.3.2 Distribuição espacial das variáveis ligadas à água 126
5.3.3 Análise de componentes principais (ACP) e análise de agrupamentos (AA) das variáveis ligadas à água 129
5.3.4 Análise descritiva das variáveis ligadas aos solos na área de estudo 134
5.3.5 Correlação entre atributos do solo e atributos da água 136
5.4 CONCLUSÓES 138
REFERÊNCIAS 139
CONSIDERAÇÕES FINAIS 140
ANEXOS 143
ANEXO A - Análises químicas nos solos da jazida de Itataia-CE e em solos de mata nativa (SMN), na camada 0-20 cm 144
ANEXO B - Análie granulométrica nos solos da jazida de Itataia-CE e e em solos de mata nativa (SMN), na camada 0-20 cm 146
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 148
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 150
ANEXO E - Semivariogramas dos metais pesados e elementos dos solos da Jazida de Itataia-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) 152
ANEXO F - Características físicas e químicas: pH, condutividade elétrica (CE), fósforo (P), capacidade de troca de cátions (CTC_T), 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 CE 156

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, aliadados 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 (PO_4) em Itataia-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 UO_2^{2+} e 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, consequentemente, 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

2.1 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 at al. (1990) e Fergusson (1990) o termo está associado a metais que apresentam densidade de no mínimo 5 g cm^{-3}, 4,5 g cm^{-3} e 6,5 g cm^{-3}, respectivamente. Para Malavolta (1994) além de uma densidade superior a 5 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 á 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 contêm metais pesados como cobalto (Co), cádimio (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.

2.2 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 acorre 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.

2.3 Urânio (U)

O elemento químico urânio (U) apresenta 92 prótons, 92 elétrons, entre 135 e 148 nêutrons e uma densidade de 11,3 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 toxidade 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}U e ^{235}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}U e de 4,5 bilhões de anos para ^{238}U. Já o isótopo ^{234}U é obtido artificialmente e é radiogênico, sendo produzido na série do U após o decaimento do ^{234}Th e ^{234}Pa. A proporção relativa dos isótopos ^{238}U, ^{235}U e ^{234}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 U_3O_8 das principais rochas fosfáticas do Brasil

Jazida	Estado	U_3O_8 (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 (UO_2), misturado à argila, enxofre e outras impurezas. Uma tonelada desse metal na natureza contém apenas 7 kg de ^{235}U, que poderá gerar energia nuclear. O principal composto restante é o menos aproveitável ^{238}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 carcinogénicos (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 CO_3^{2-}, PO_4^{-}, V, F^{-}, SO_4^{-}, SiO_2, Ca^{2+} e 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, oxidos 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 mg kg^{-1} de U_3O_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 diagnostico 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.

2.4 Fosfato (PO_4)

As reservas mundiais de rocha fosfática, divulgadas em termos de conteúdo de P_2O_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 P_2O_5. A produção comercial de rocha fosfática brasileira é da ordem de 1 milhão de t de P_2O_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.

2.5 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).

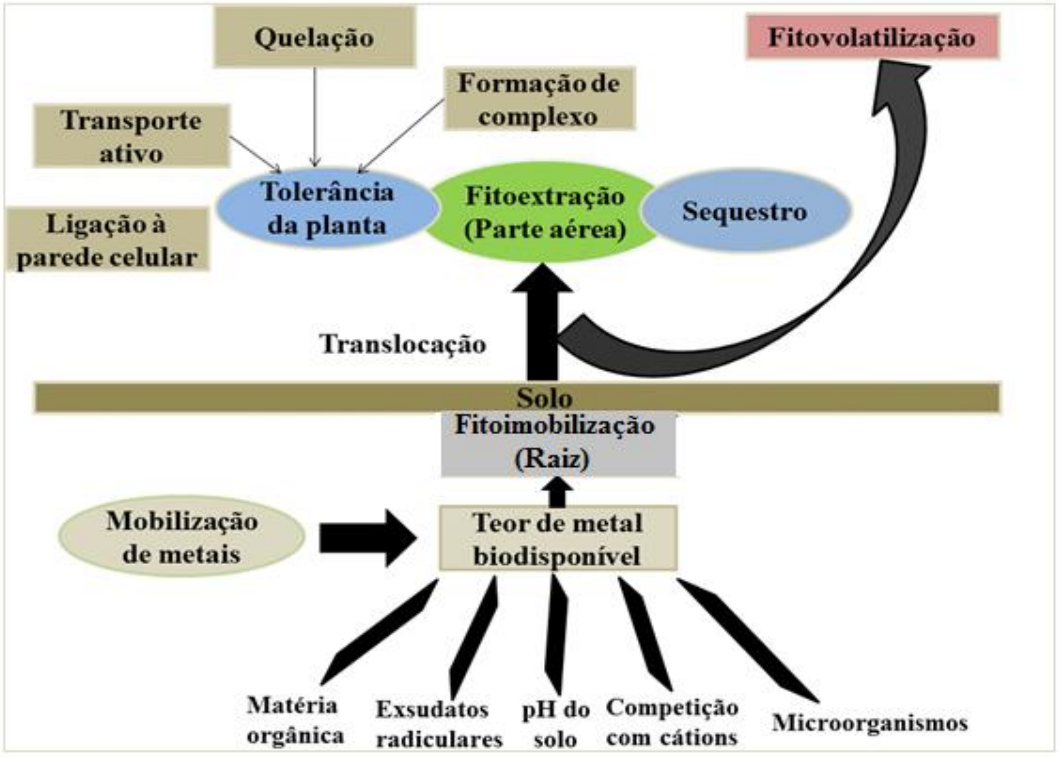
Tal fato ocorre devido às plantas terem uma propensão natural para acumular metais. Pesquisas mostram que as plantas diferem entre si em relação à quantidade e especificidade na absorção de metais pesados, sendo que algumas podem absorver esses elementos além do limite tolerável para consumo (ZURERA 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 excleum 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 biodisponbilidade 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 sitema 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.

Adcionalmente, 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 tricarboxílico 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.

2.6 Análise multivariada e geoestatística no estudo de metais pesados

A ultilização 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 surguindo novas métodologias de identificação e quantificação de variáveis químicas e físicas do solo (MARTÍNEZ-MURILLO et al., 2017). Esta ferramenta vem se tornando cada vez mais importartante 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 caracteristicas 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., 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 Dezenvolvimento 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.

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., QURAISHI, 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 doUrânio 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 n° 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 Californi a. 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 tocadmium 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 - ConselhoNacional 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 biodegradablesoil 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., MALLEN, L. Multivariate statistical and GISbased approach to identify heavy metal sources in soils. Environmental Pollution, v. 114, p. 313–324. 2001.

FERGUSSON, 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 extractibility 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. 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., AKÊSSON, 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. 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.

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 613 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. 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. 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>. 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 ina 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 deleguminosas com potencial fitoextrator para o metal pesado cádmio 2007. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) - Instituto agronômico, 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. GeochemicalExploration , 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 GEOESTATISTICAS

RESUMO

A caracterização do teor e das fontes de metais pesados nos solos é imprescindível para monitoramento da contaminação e a avalição 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 geoestatisticas. 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^{-1}, respectivamente, e 992 mg kg^{-1} 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 $^{-1}$, respectively, and 992 mg kg $^{-1}$ 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.

3. 1 INTRODUÇÃO

A jazida de urânio (U) e fosfato (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., 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).

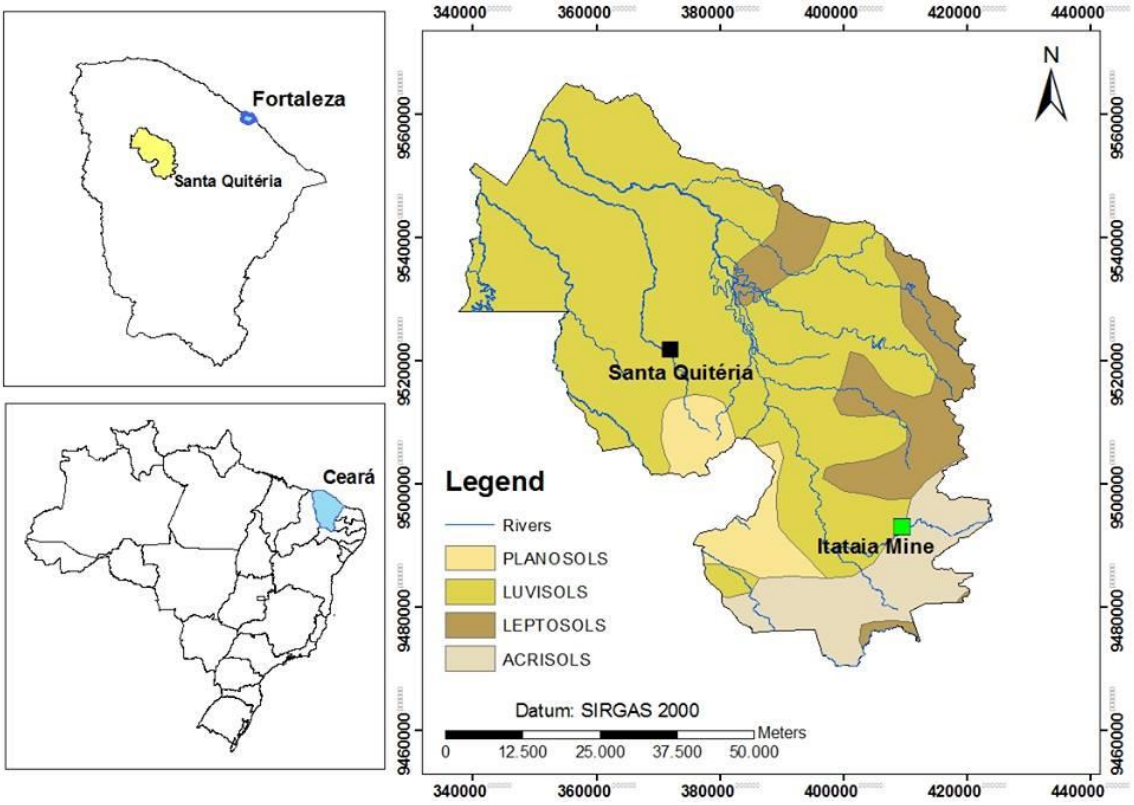
Este estudo investigou sobre as origens de metais pesados e elementos químicos, em solos ligados direta e indiretamente à jazida de Itataia-CE, por meio de técnicas de análises multivariadas e métodos geoestatísticos. Nesse contexto, o estudo teve como objetivos a) avaliar os teores e a dinâmica dos 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.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Caracterização da área de estudo

A área da jazida de Itataia-CE ocupa aproximadamente 1,54 km^2 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 27ºC 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 (mármores) 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 favoce 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 2° 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 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.

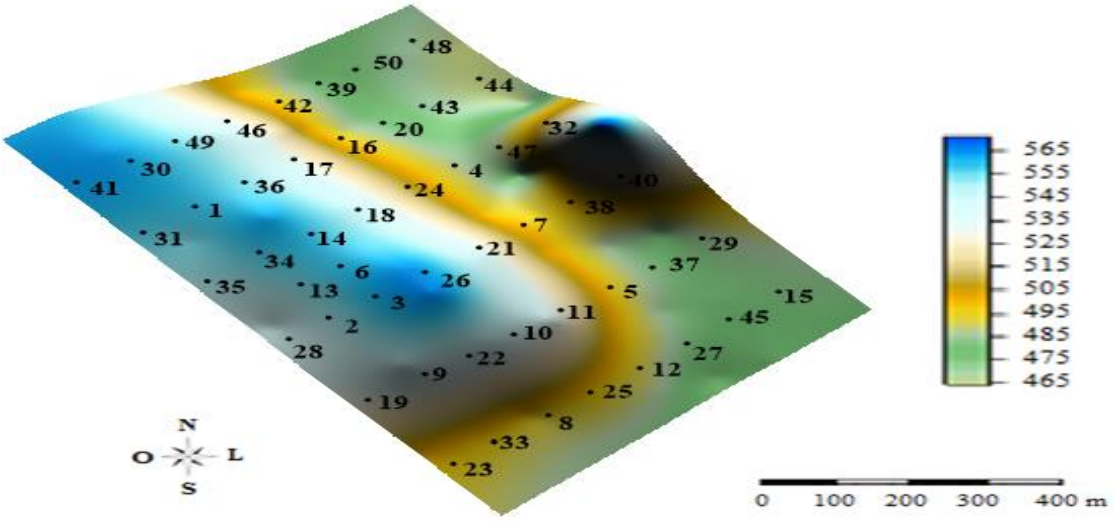
Figura 6 - Vegetação presente na área

Fonte: O autor.

3.2.2 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 topográficas 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.

3.2.3Análisesde metaispesados

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_3 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_3, 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_2O_2 a 30%. Após cessar a efervescência, foram adicionados mais 5 mL de H_2O_2 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^{-1} (TITRISOL®, Merck), com exceção do U que foi preparado com padrão de 10000 mg L^{-1}. 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_3 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^{-1} em HNO_3 1%, por diluição da solução estoque. Foi preparado um branco com

água deionizada em HNO_3 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 $L.min^{-1}$
Gás auxiliar (Ar)	8,0 $L.min^{-1}$
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 $L.min^{-1}$

3.2.4 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^{-1}. 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^{-1} a 25ºC. 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^{2+}e Mg^{2+}) 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^{2+} + Mg^{2+}) e Ca^{2+}.

Os teores de Na^+ e 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 ($H^+ + Al^{3+}$), foi extraída com solução de acetato de cálcio ($(CH_3COO)_2Ca.H_2O$ 0,05 M) e determinada por complexiometria 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 H_2SO_4 1:1, extraindo, dessa maneira, as formas fosfatadas minerais e orgânicas. Ambos foram determinados colorimétricamente 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.

3.2.5 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.

3.2.6Análise 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).

3.2.7 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).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 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^{-1}…….		%	%
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.

3.3.2Análise 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 derivado s de rochas calcárias. A condutividade elétrica (CE) apresentou valores análogos de média e mediana (0,15 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 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 g kg^{-1} e máximo de 284 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^{-1})	353,59	282,2	63,00	992,00	95,74	0	10,05-22,10
Mn (mg kg^{-1})	434,21	379.387	81,00	2500,00	56,80	0	36,47-53,89
Zn (mg kg^{-1})	45,77	45,37	34,00	84,85	13,55	0	12,55-46,95
Al (g kg^{-1})	11,03	11,16	47,00	24,56	1,37	0,01	3,71-9,89
Ti (mg kg^{-1})	353,30	205,52	103,00	1323,19	110,00	0	126,08-600,79
Co (mg kg^{-1})	7,82	6,83	48,00	16,92	2,26	0	2,83-10,14
B (mg kg^{-1})	14,71	13,29	64,00	51,14	3,07	0	3,65-20,38
Cu (mg kg^{-1})	9,14	7,37	79,00	27,58	0,28	0	2,40-10,85
Ni (mg kg^{-1})	23,58	22,46	46,00	76,06	6,14	0	5,44-12,21
Pb (mg kg^{-1})	13,53	11,88	72,00	59.294	23.247	0	1,10-2,27
Cd (mg kg^{-1})	0,25	0,20	50,00	0,68	0,06	0	0,11-0,21
Hg (mg kg^{-1})	0,04	0,035	447,00	0,40	0,01	0	0,09-0,21
Zr (mg kg^{-1})	5,69	3,50	168,00	38,67	0,01	0	<ALD
Mo (mg kg^{-1})	25,44	33,90	75,00	60	1,00	0	21,31-29,04
Fe (g kg^{-1})	24,81	23,97	48,00	68,14	4,11	0,05	5,74-25,12
As (mg kg^{-1})	8,22	9,69	91,00	41,38	0,10	0	<ALD - 1,74
Cr (mg kg^{-1})	25,81	24,80	40,00	59,25	7,88	0	6,54-13,24
Se (mg kg^{-1})	11,12	10,22	51,00	36,47	3,48	0	3,25-5,48
V (mg kg^{-1})	37,3	34,06	51,00	94,04	10,82	0	6,65-13,66
P (g kg^{-1})	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 ($cmolcdm^{-3}$)	29,84	29,52	40,00	50,12	8,97	0	8,84-13,55
CO (g kg^{-1})	26,50	24,32	43,00	56,28	6,82	0,01	12,20-20,39
Areia (g kg^{-1})	550,44	530,96	23,70	904,34	233,29	0	273,40-904,40
Silte (g kg^{-1})	355,60	361,40	33,16	626,62	37,98	0	69,00-686,00
Argila (g kg^{-1})	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^{-1}, com média de 16,74 g kg^{-1}. Verificou-se um aumento significativo nos teores de P_T no solo em pontos mais elevados da jazida, onde a rocha fosfática aflorava e encontrava-se mais

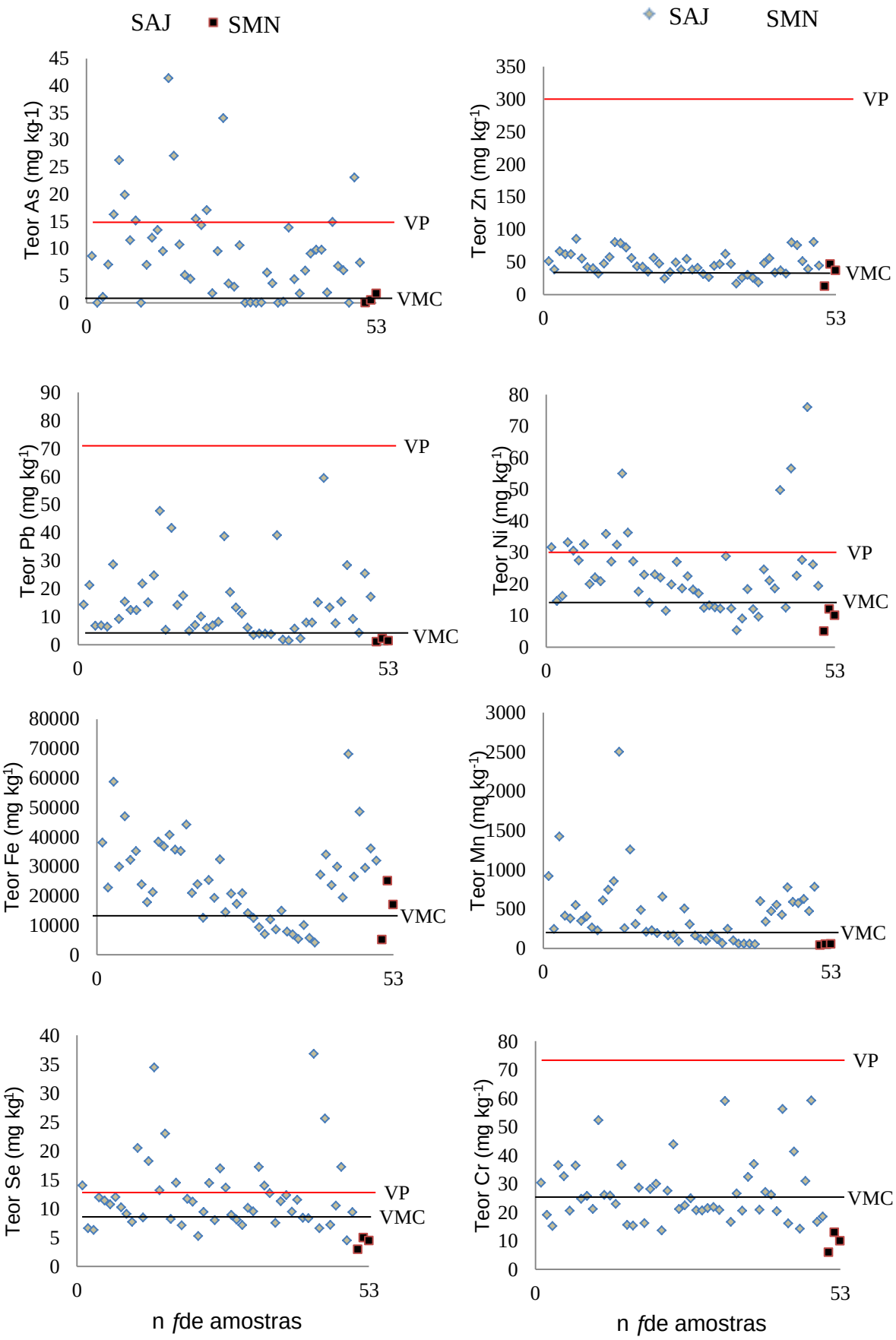
mineralizada. Tais resultados corroboram os reportados pela literatura (RIMA, 2014), que atribuem à jazida como uma das principais fontes de matéria prima para a produção de fertilizantes fosfatados ligados ao U no Brasil.

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 mg kg^{-1}, 76,06 mg kg^{-1}, 41,38 mg kg^{-1} e 36,47 mg kg^{-1}, respectivamente, superaram valores de prevenção (VPs) 30 mg kg^{-1}, 30 mg kg^{-1}, 15 mg kg^{-1} e 530 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.

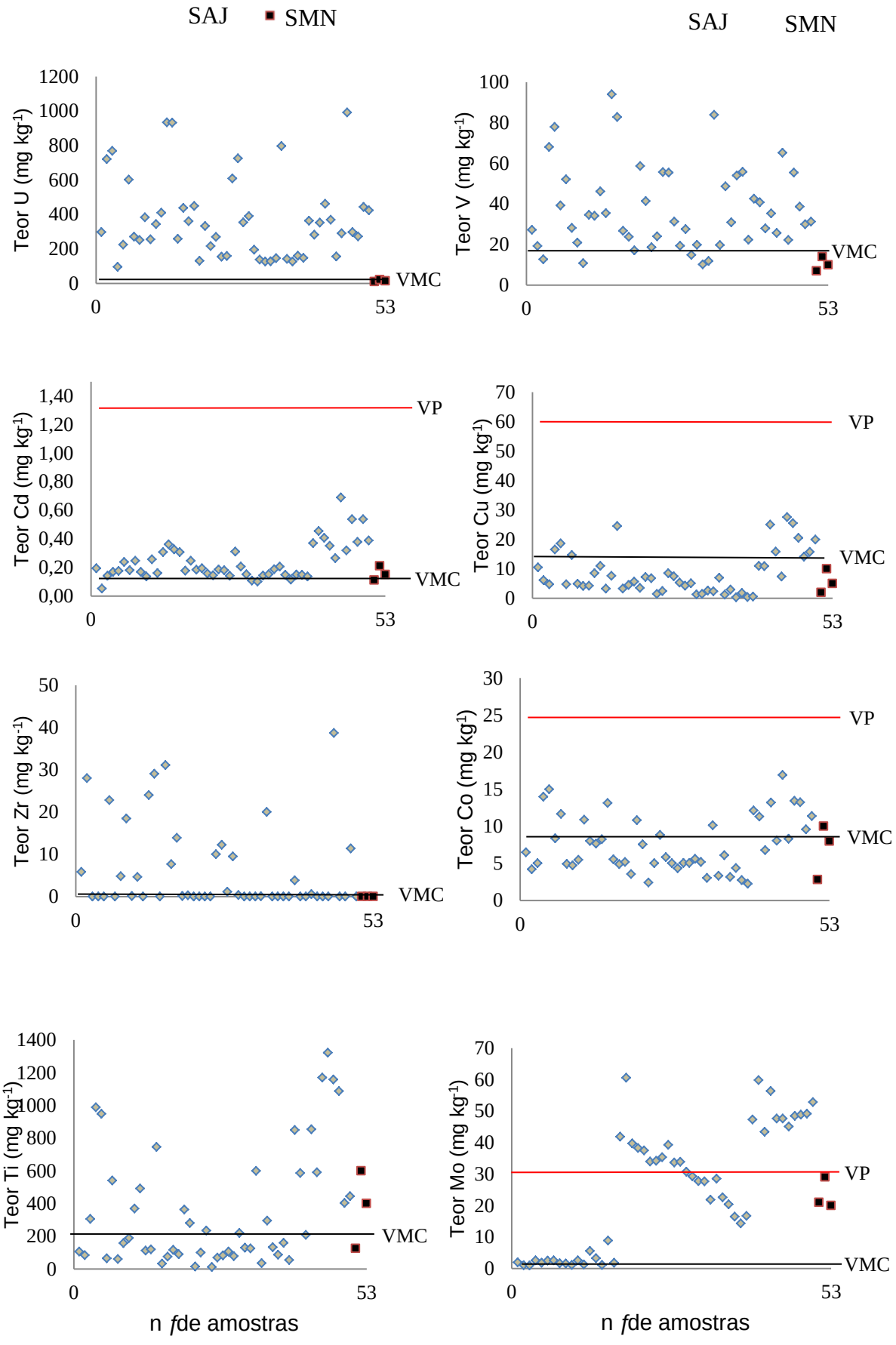
Os teores de Mo foram superiores ao VP em mais de 40% das amostras de solo, os teores de Ni e As em mais de 20% e os teores de Se em mais de 95%, sendo todos estes teores superiores aos valores encontrados em solos de mata nativa (SMN), o que enfatiza a ocorrência de interferência externa nos solos da 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 do 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)

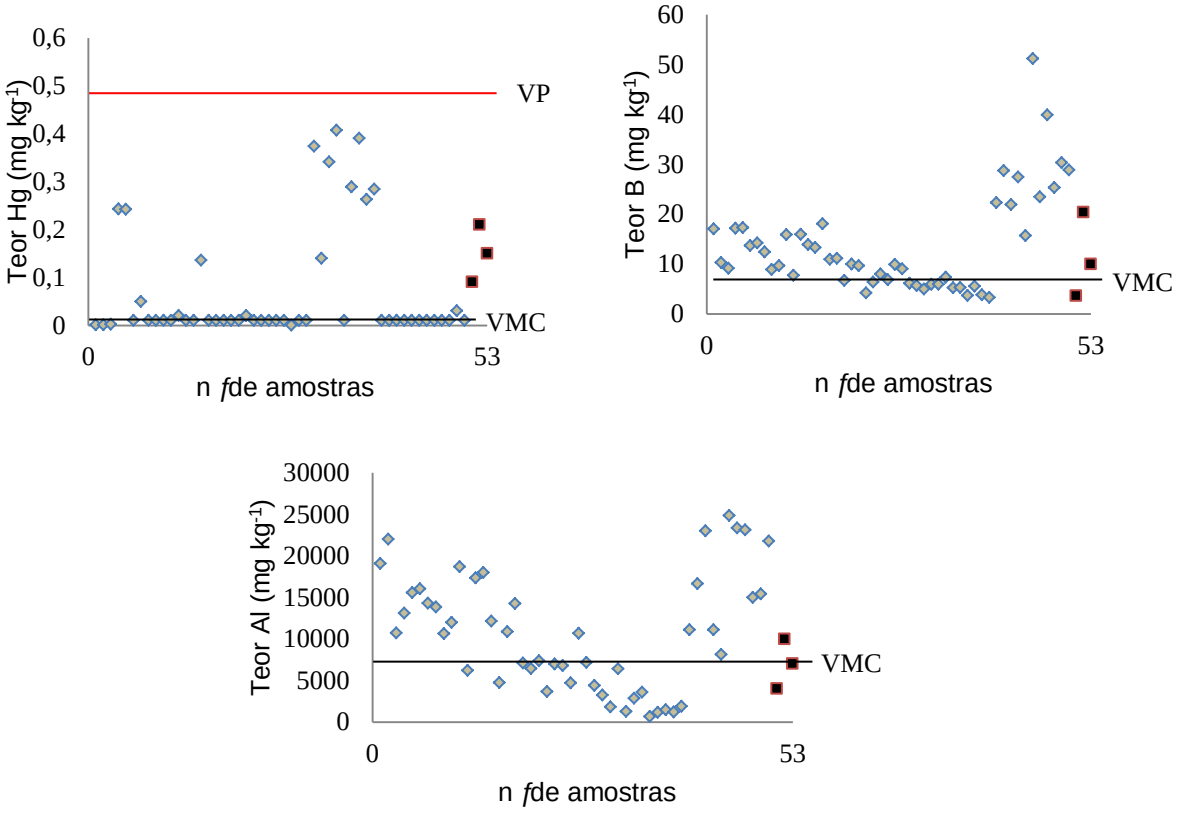


Continuação...



Continuação...

SAJ SMN SAJ SMN



Com relação ao maior teor de U 992 mg kg^{-1}, 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_3O_8 do Brasil, 1800 mg kg^{-1}, 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.

3.3.3Análise de correlação canônica (ACC), análise de agrupamentos (AA) e análisede 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 (1)			
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
	Variação Total (%)	33	27	16	8

GL - Grau de liberdade. (1) Correlações canônicas ≥ 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 ($H_2PO_4^-$) 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 g kg^{-1}, foi verificado teores acima de 250 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, consequentemente, 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 consequente 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 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.

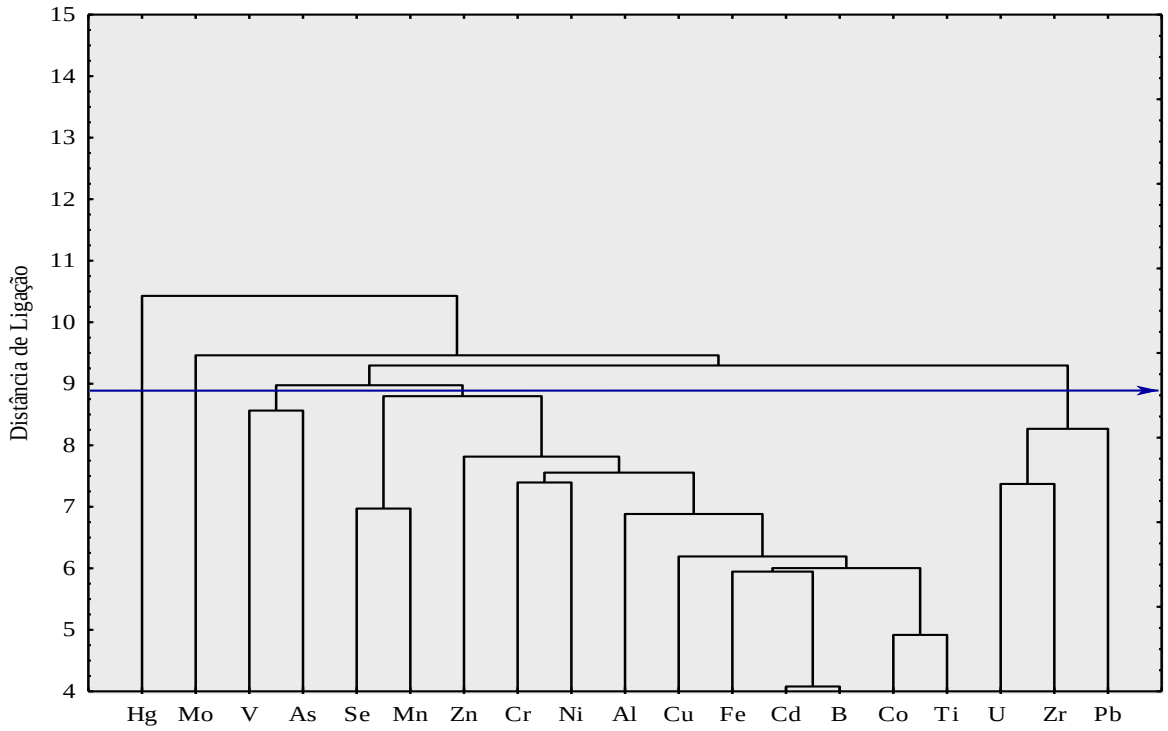
O PC3 estabeleceu uma relação contrária entre a CE com o Se. Tal fato pode partir das seguintes hipóteses: a mobilidade e biodisponibilidade de Se em solos podem ser altamente afetadas pela presença de ânions competidores que são capazes de formar sais, como PO_4^{3-}, CO_3^{2-} e Cl^-; competição do 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 PO_4^{3-} e 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 especificas com alguns cátions como Ca^{+2}, Mg^{+2} e 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 - Dendograma para 19 variáveis analisadas de solos da Jazida de Itataia-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 Itataia-CE

Variável	Componentes [1]			
	1	2	3	4
	Cargas fatoriais [2]			
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

[1] Eixos fatoriais rotacionados pelo método Varimax. [2] Cargas fatoriais ≥ 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.

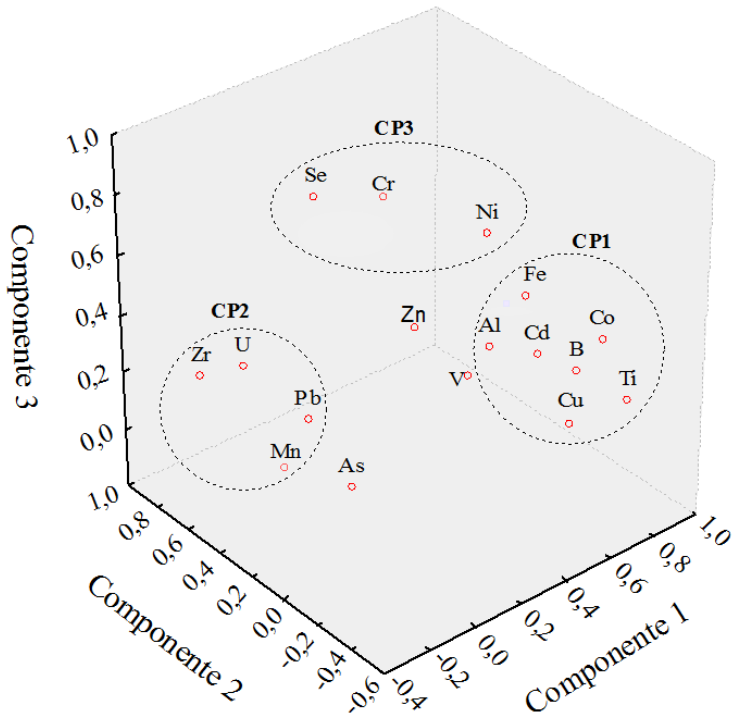
Verificaram-se teores mais elevados destes metais pesados em cotas mais altas, 520 até 569 m, onde o minério de U está presente na rocha rica em colofana e encontra-se mais mineralizada, e no local em que se verificaram escavações e implantação de galerias para extração do minério.

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 presenta 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

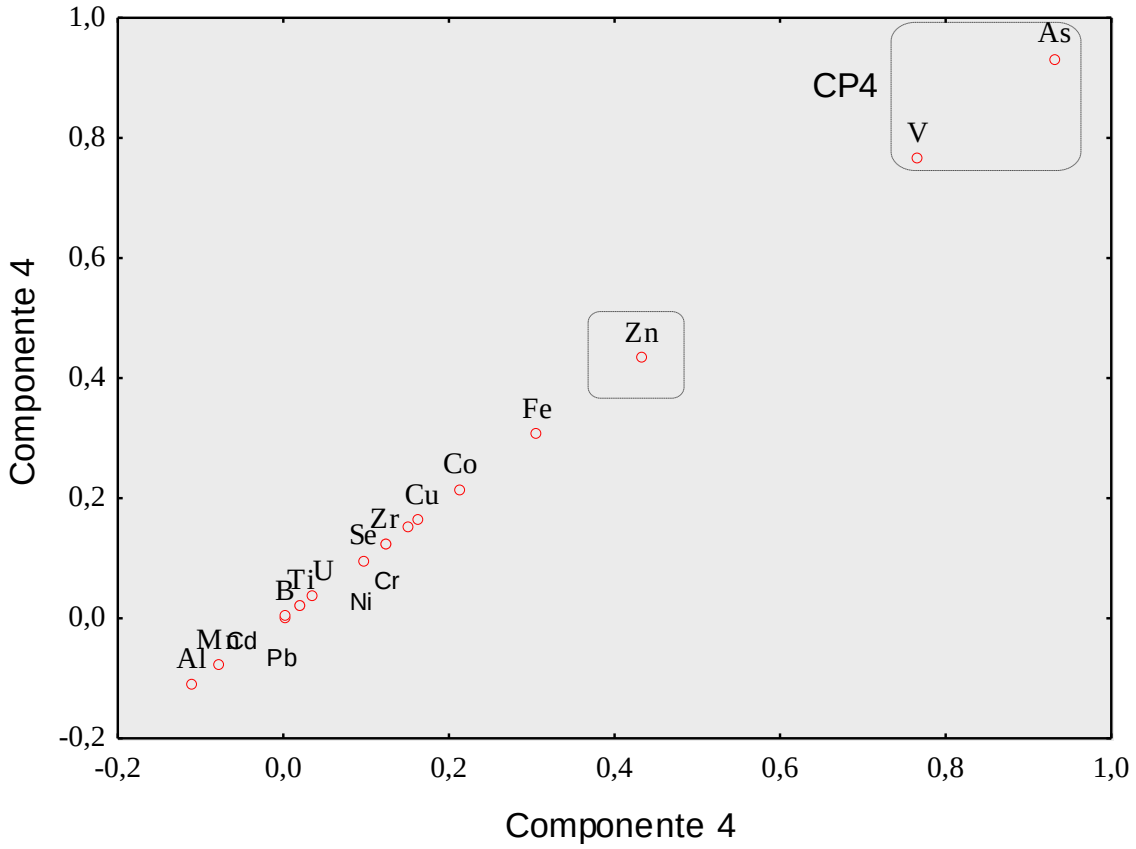


Os metais que melhor explicaram o componente quatro (CP4) foram As e V (Tabela 4), sendo responsável por apenas 8,88% da variância total. A disponibilidade de As e V e o fluxo natural desses elementos no solo podem estar sendo alterados na localidade por fatores exógenos. Embora o maior teor de V 94,04 mg kg^{-1} (Tabela 2) ser aproximadamente 10 vezes menor que o estipulado pela legislação brasileira para cenário industrial, 1000 mg kg^{-1} (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^{-1} (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



3.3.4 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[1]	C1 + Co[2]	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	Gausiano
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

[1] Co: efeito pepita; [2] 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 peita/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 apesentadas, os solos estudados exibiram para Ti, B, Fe, P, Cu, Co e Al forte dependência espacial em relação ao seu afeito 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.

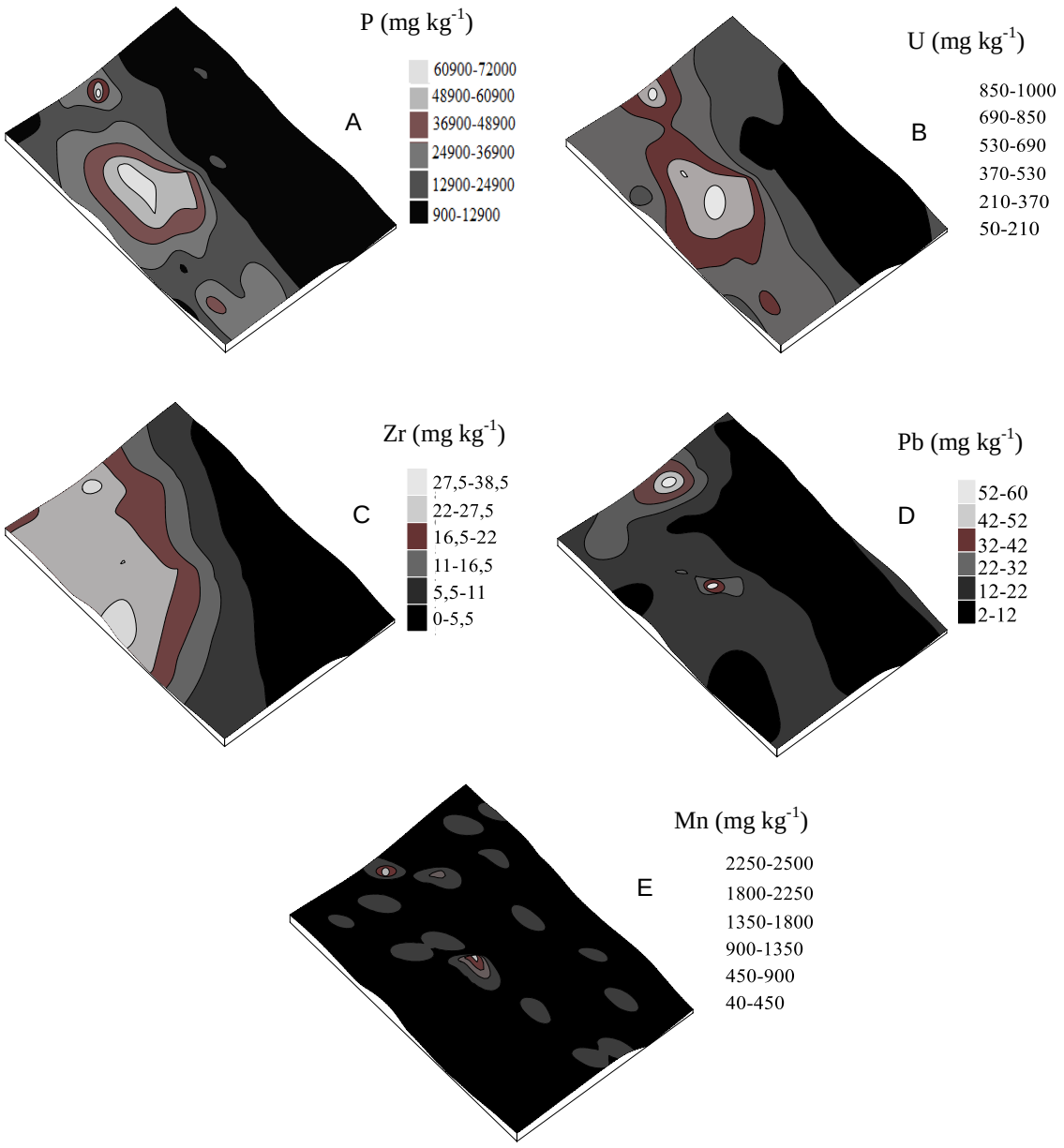
De fato, os teores pseudototais de Ti, B, Fe, Cu, Co e Al nos solos (Tabela 2) assemelharam-se em relação aos de solos de outras regiões do País e ficaram abaixo em relação aos valores estipulados pelo CONAMA (2009). Por exemplo, Biondi et al. (2011) avaliando teores pseudototais de metais em solos de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

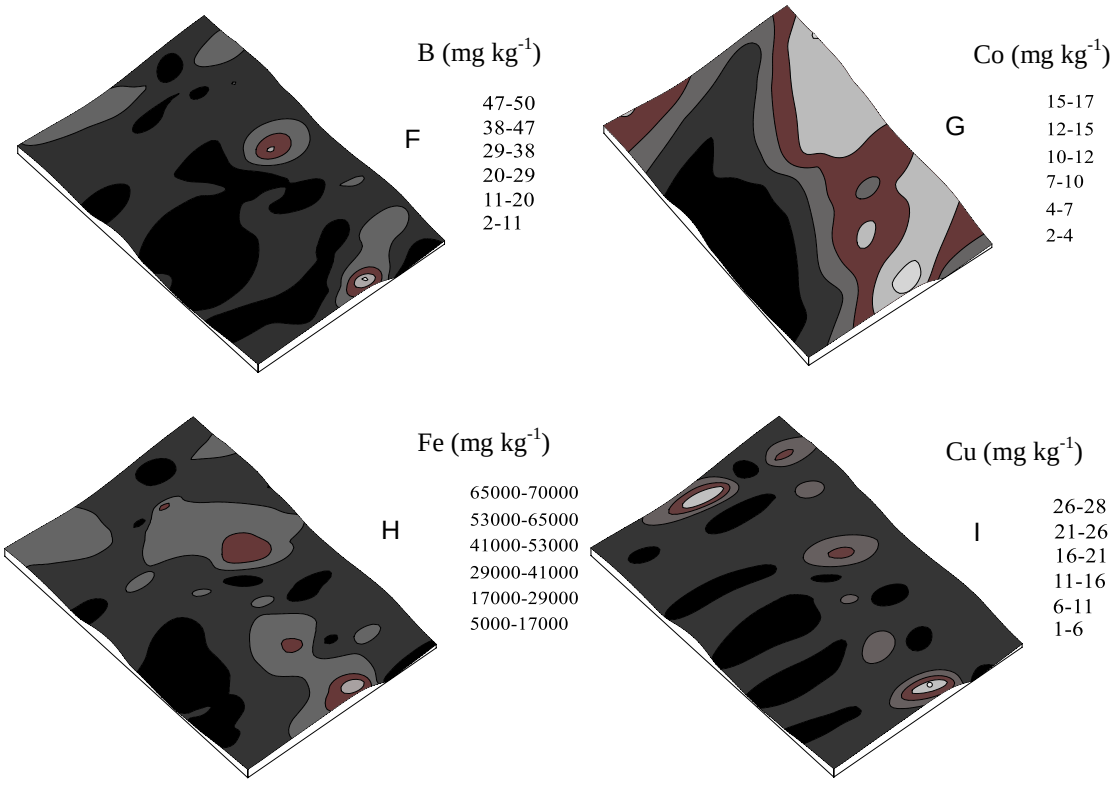


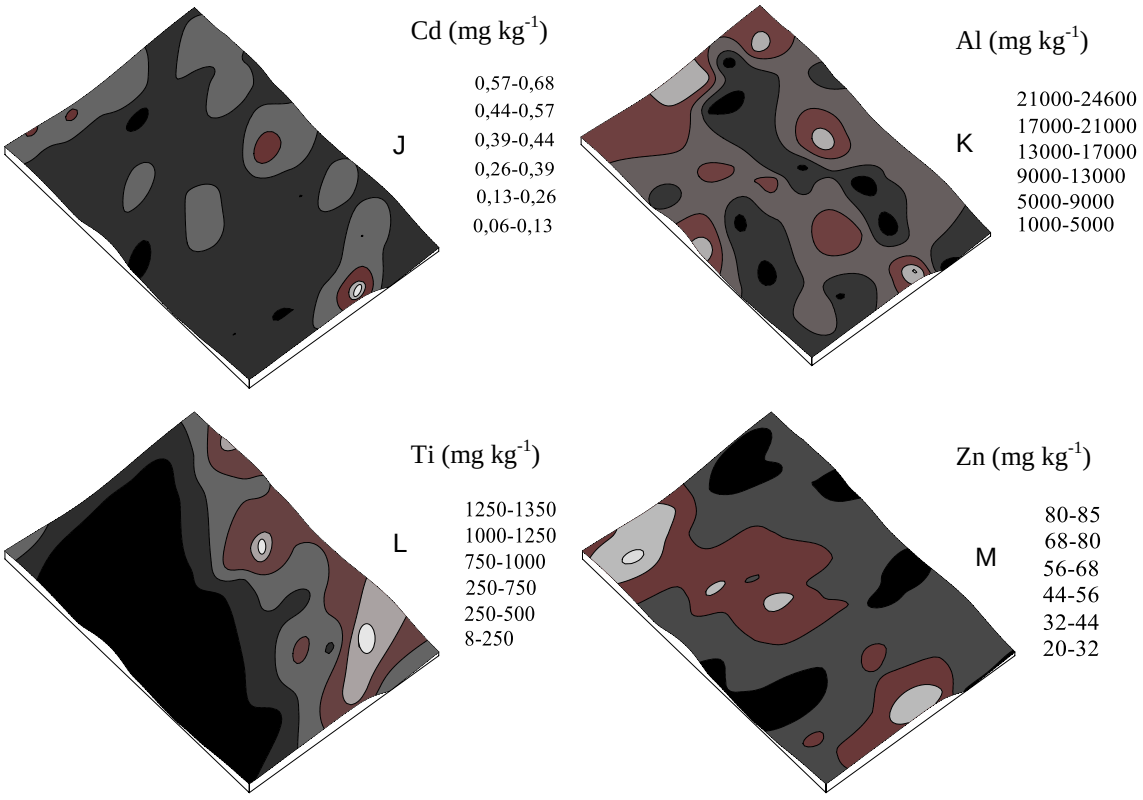
A similaridade da distribuição destes metais pode estar relacionada ao fato da intemperização e deposição regionalizada de sienito, devido a processos de desilicificação, albitização, cloritização e apatitização, albitização e cloritização de

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 mg kg^{-1} de U_30_8 e 7,5% de P_20_5). Assim, a variabilidade destes metais pode ser atribuído a apresença 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 varição está condiconada 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

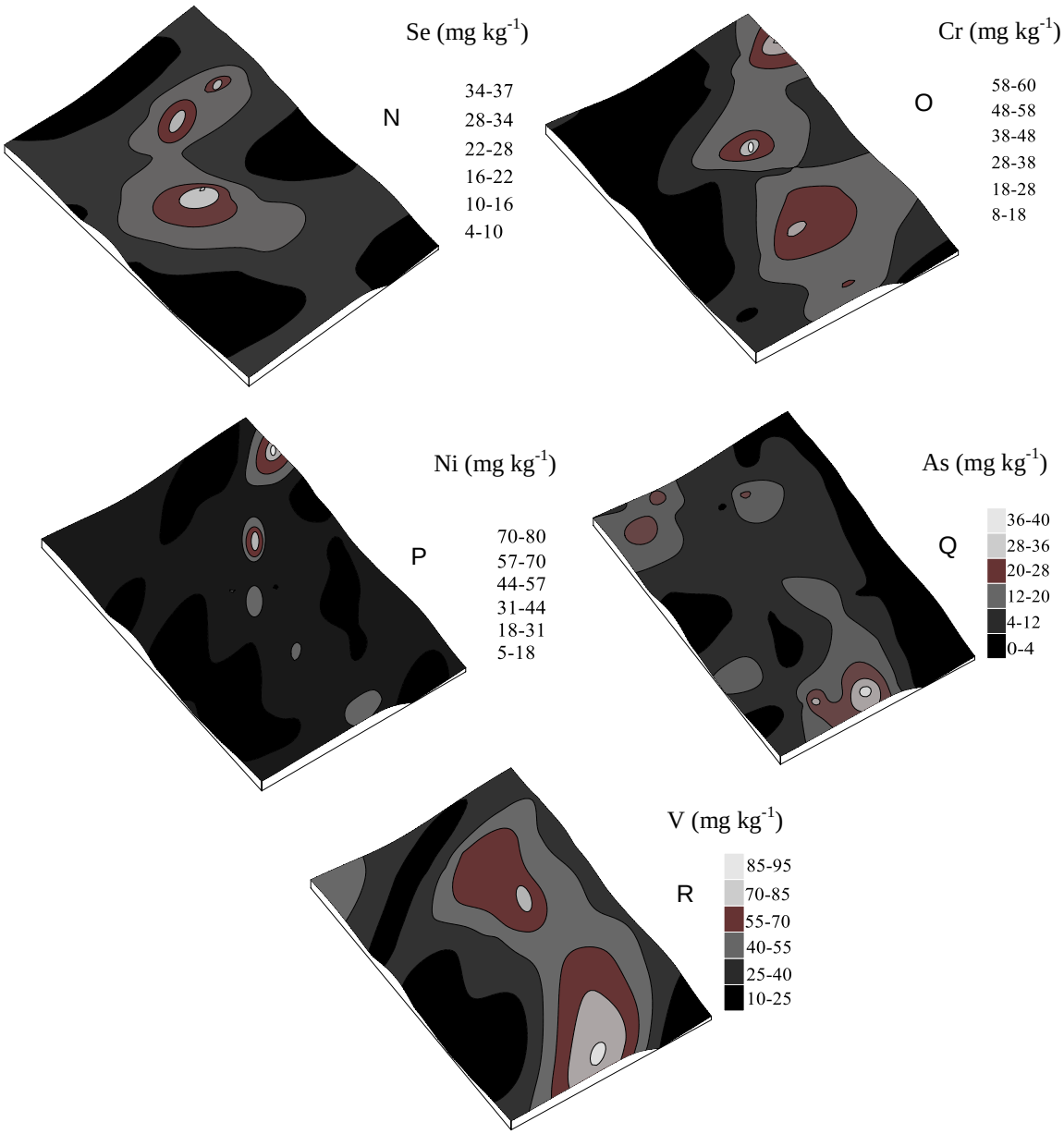




Os teores destes metais e elementos apresentaram dependência espacial e variaram seus teores ao longo da área devido às complexas interações geoambientais com a fase sólida, por meio de reações de adsorção e dessorção, complexação e oxirredução, precipitação e dissolução, com a fase inorgânica e orgânica. 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

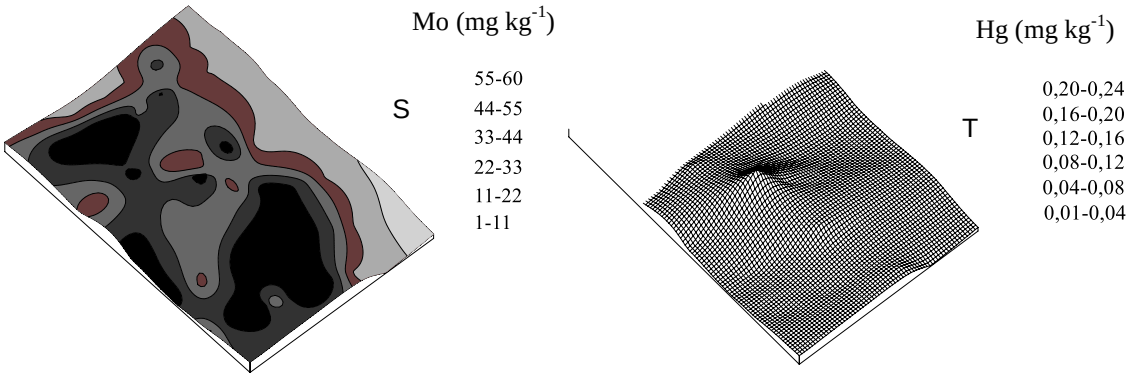


Aparentemente, o ácumulo destes metais pesados nos solos não está associado apenas com o material de origem, mas também devido aos processos de oxidação e redução que acontece com os minerais expostos no solo, que lixivia para as partes mais baixas da área quantidades apreciáveis destes metais, ameaçando 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 itemperismo 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 indepedentes para outros metais.