

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS BOTUCATU

**AVALIAÇÃO DO CÁDMIO (Cd), CHUMBO (Pb), NÍQUEL (Ni) E
ZINCO (Zn) EM SOLOS E PLANTAS ÀS MARGENS DE UMA
RODOVIA DE TRÁFEGO INTENSO DE VEÍCULOS.**

ROGÉRIA PÃODIAN SAEZ DUARTE.

Tese apresentada à Faculdade de Ciências
Agronômicas do Campus de Botucatu -
UNESP, para a obtenção do título de
Doutor em Agronomia, Área de
Concentração - Energia na Agricultura.

BOTUCATU - SP

Janeiro – 2003

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS BOTUCATU

**AVALIAÇÃO DO CÁDMIO (Cd), CHUMBO (Pb), NÍQUEL (Ni) E
ZINCO (Zn) EM SOLOS E PLANTAS ÀS MARGENS DE UMA
RODOVIA DE TRÁFEGO INTENSO DE VEÍCULOS.**

ROGÉRIA PÃODIAN SAEZ DUARTE.

Orientador: Prof. Dr. Antenor Pasqual.

Tese apresentada à Faculdade de Ciências
Agronômicas do Campus de Botucatu -
UNESP, para a obtenção do título de
Doutor em Agronomia, Área de
Concentração - Energia na Agricultura.

BOTUCATU - SP

Janeiro - 2003

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO
E TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO
SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - FCA
UNESP - LAGEADO - BOTUCATU (SP)

D812a Duarte, Rogéria Pãodian Saez, 1969-
Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos e plantas às margens de uma rodovia de tráfego intenso de veículos / Rogéria Pãodian Saez Duarte. -- Botucatu, [s.n.], 2003. x, 127 f. : gráfs.

Tese (doutorado) -- Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas.
Orientador: Antenor Pasqual.
Inclui bibliografia.

1. Efeito dos metais pesados. 2. Poluição. 3. Metais - Toxicologia I. Pasqual, Antenor. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mêsquita Filho" (Campus de Botucatu). Faculdade de Ciências Agrônômicas. III. Título

Palavras-chave: Metal pesado; Elemento traço; Contaminação ambiental; Emissão de poluentes por veículos; Metais tóxicos; Metais pesados; Solos; Plantas; Poluição ambiental.

Ao meu esposo

*Fernando,
a meus filhos Filipe e Natália,*

*Que sempre estiveram a meu lado,
tornando meu caminho mais suave e
transformando minhas alegrias em
nossa felicidade*

OFEREÇO

A meus pais

Ricardo e Rotilde,

*Que com simplicidade e
Humildade sempre souberam
dar o carinho e o apoio
necessários a jornada da minha
vida*

DEDICO

*"Ao se observar apenas uma folha,
Não enxergará a árvore,
Se prestar atenção a árvore,
Não verá a floresta,
E se a atenção se voltar apenas a floresta,
Sua visão não será voltada ao mundo (...)"*

Miyamoto Musashi.

No decorrer da caminhada profissional, sempre encontrei apoio e incentivo, mas algumas pessoas especiais sempre merecerão minha gratidão e respeito.

Entre eles o *Professor Dr. Antenor Pasqual* pela acolhida no curso de pós-graduação, por sua dedicação, estímulo e amizade ao orientar-me no transcórre deste trabalho;

À *Cláudia Cristina Teixeira Nicolau Mendonça*, amiga incondicional, por ter sido fiel companheira em todos os momentos, participando e ajudando no meu crescimento pessoal e intelectual;

Ao Engenheiro Agrônomo, e amigo *Joaquim Rodrigues Mendonça Junior*, pela disponibilidade em acompanhar-me na Dutra, demarcando os pontos de coletas com o GPS;

À FCA - UNESP, Campus de Botucatu, por proporcionarem meu crescimento intelectual através das lições aprendidas;

A todos os docentes e funcionários do Departamento de Ciências Ambientais da FCA - UNESP, pelo apoio e amizade;

Aos funcionários do Departamento de Ciência do Solo da FCA - UNESP, pela ajuda na digestão das amostras de solo e planta;

Ao Departamento de Química e Bioquímica do CEAQUIM em especial ao *Professor Dr. Pedro de Magalhães Padilha* e ao Técnico de Laboratório *Fábio Henrique Fava*, pelo apoio na realização das análises;

Ao Departamento de Ciências Agrárias da UNITAU – Universidade de Taubaté, especial ao *Professor Dr. Marcelo dos Santos Targa*, por ceder os dados meteorológicos de pluviosidade e temperatura;

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para realização deste trabalho.

AGRADEÇO

ÍNDICE

	Página
1. RESUMO.....	01
2. SUMMARY.....	03
3. INTRODUÇÃO.....	05
4. REVISÃO DE LITERATURA.....	09
4.1 – Definições para "Metal Pesado".....	09
4.2 – Características dos metais traço: Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn).....	16
4.2.1 – Cádmio – Cd.....	16
4.2.2 – Chumbo – Pb.....	18
4.2.3 – Níquel – Ni.....	19
4.2.4 – Zinco – Zn.....	20
4.3 - Metais traço no ambiente.....	
4.3.1 – Metais traço nos solos.....	23
4.3.2 – Metais traço na atmosfera.....	23
4.3.3 – Metais traço em águas.....	36
4.3.4 – Metais traço em plantas.....	40
4.3.5 – Metais traço em animais.....	46
4.3.6 – Metais traço em seres humanos.....	53
	55
5. MATERIAL E MÉTODOS.....	70
5.1 – Locais das amostragens.....	70
5.2 - Amostragem.....	74
5.3 - Tratamento das amostras.....	77
5.3.1 – Solução e reagentes utilizados.....	77
5.3.2 – Equipamentos utilizados.....	77
5.3.3 – Condições de Trabalho e Curvas de Calibração.....	78
5.3.4 – Metodologia para análise dos solos.....	79
5.3.5 – Metodologia para análise das plantas.....	79
6. RESULTADOS.....	81
7. DISCUSSÃO.....	85
8. CONCLUSÕES.....	96
9. CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES	98
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
1 Concentração média de cádmio, chumbo, níquel e zinco, na crosta terrestre, sedimentos e organismos, expressa em mg.Kg ⁻¹	11
2 Classificação dos elementos químicos em função da toxicidade e disponibilidade.....	12
3 Teores de micronutrientes e alguns metais pesados em corretivos comercializados no Brasil em mg.Kg ⁻¹	14
4 Teores de micronutrientes e de alguns metais pesados nos adubos comercializados no Brasil em mg.Kg ⁻¹	15
5 Principais características físico-químicas do cádmio, chumbo, níquel e zinco.....	22
6 Fatores que afetam a entrada de Cd no solo.....	28
7 Concentração de Cd em partes comestíveis de plantas cultivadas.....	29
8 Concentração µg.g ⁻¹ de elementos traço em rodovias.....	32
9 Concentração de elementos traço no perfil do solo a margem da rodovia com densidade de tráfego de 120.000 veículos por dia.....	32
10 Teores de metais em mg.Kg ⁻¹ nas amostras de solos coletadas de 0 a 20cm de profundidade e em distância de rodovias.....	33
11 Níveis de Pb encontrados na gasolina em dois períodos, com diferentes densidades de tráfego.....	39
12 Valores médios obtidos da extração de Pb, Cu e Zn de casas de árvores em áreas com diferentes tráfegos de veículos.....	49
13 Teores de metais (mg.Kg ⁻¹) nas amostras de cabelos de funcionários de pedágio e policiais rodoviários.....	62
14 Estimativa da entrada de Cd e Pb via dieta e respiratória, em algumas cidades da Ásia.....	68
15 Características químicas dos solos onde foram coletadas as amostras.....	74
16 Condições de Trabalho para Análise de cada Elemento por Espectrofotometria de Absorção Atômica.....	78

17 Teores médios dos metais (mg.Kg^{-1}) nas amostras de solos (em profundidade) na “Ilha” ao longo da Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de agosto de 1999.....	81
18 Teores médios dos metais (mg.Kg^{-1}) nas amostras de solos (em profundidade) na “Ilha” ao longo da Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de abril de 2000.....	82
19 Teores médios dos metais (mg.Kg^{-1}) nas amostras de solos (em profundidade) na “Ilha” ao longo da Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de novembro de 2000.....	82
20 Teores médios dos metais (mg.Kg^{-1}) nas amostras de solos em profundidade e distância da rodovia Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de agosto de 1999.....	83
21 Teores médios dos metais (mg.Kg^{-1}) nas amostras de solos em profundidade e distância da rodovia Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de abril de 2000	83
22 Teores médios dos metais (mg.Kg^{-1}) nas amostras de solos em profundidade e distância da rodovia Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de novembro de 2000	84
23 Teores médios dos metais (mg.Kg^{-1}) nas amostras de plantas em distância da rodovia Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de agosto de 1999.	84
24 Teores médios dos metais (mg.Kg^{-1}) nas amostras de plantas em distância da rodovia Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de abril de 2000.....	85
25 Teores médios dos metais (mg.Kg^{-1}) nas amostras de plantas em distância da rodovia Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de novembro de 2000.....	85

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1 Metabolismo após exposição a metais absorvidos pelas vias cutânea, respiratória e alimentar.....	69
2 Mapa do Estado de São Paulo – região da coleta das amostras na Dutra.....	71
3 Regime pluviométrico na região de Taubaté –SP, no anos de 1999.....	72
4 Regime pluviométrico na região de Taubaté –SP, no anos de 2000.....	72
5 Temperatura Máxima e Mínima na Região de Taubaté – SP, no ano de 1999.....	73
6 Temperatura Máxima e Mínima na Região de Taubaté – SP, no ano de 2000.....	73
7 Croqui da amostragem de solos em distância da rodovia.....	75
8 Croqui da amostragem de plantas em distância da rodovia.....	76
9 Mapa Parcial do Estado de São Paulo demonstrando os locais das amostragens nos Km 183, 156 e 87 da Rodovia Dutra.....	88

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico	Página
1 Média das concentrações em ppm para Cd, Pb, Ni e Zn nos solos a 0cm na “Ilha”, ao longo da Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de agosto de 1999.....	89
2 Média das concentrações em ppm para Cd, Pb, Ni e Zn nos solos a 0cm na “Ilha”, ao longo da Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de abril de 2000.....	89
3 Média das concentrações em ppm para Cd, Pb, Ni e Zn nos solos a 0cm na “Ilha”, ao longo da Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de novembro de 2000.....	90
4 Média das concentrações em ppm para Cd, Pb, Ni e Zn nas plantas coletadas na “Ilha”, ao longo da Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de agosto de 1999.....	90
5 Média das concentrações em ppm para Cd, Pb, Ni e Zn nas plantas coletadas na “Ilha”, ao longo da Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de abril de 2000.....	91
6 Média das concentrações em ppm para Cd, Pb, Ni e Zn nas plantas coletadas na “Ilha”, ao longo da Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de novembro de 2000.....	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Cd: Cádmio

Pb: Chumbo

Ni: Níquel

Zn: Zinco

Km: Quilômetro

m: Metro

cm: Centímetro

mm: Milímetro

dm: Decímetro

t: Tonelada

Kg: Quilo grama

g: Grama

mg: Miligrama

µg: Micrograma

ng: Nanograma

ppm: Parte por milhão

%: Porcentagem

EAA: Espectrofotômetro de Absorção Atômica

DTPA: Ácido dietilenotriaminopentaacético

a.C.: Antes de Cristo

°C: Graus Celsius

pH: Potencial hidrogeniônico

CTC: Capacidade de troca catiônica

L: Litro

mL: Mililitro

dL: Decilitro

RNA: Ácido ribonucleico

DNA: Ácido desoxiribonucleico

W.H.O: WORLD HEALTH ORGANIZATION

V: Volts

1 - RESUMO.

O presente trabalho objetiva detectar a presença dos metais pesados – Cádmiu (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) – em estruturas biológicas como solos e plantas, em regiões consideradas como de risco para ocorrência desses elementos, provenientes da poluição ambiental emitida pelo tráfego de veículos automotores.

As amostras foram coletadas ao longo de três locais do Estado de São Paulo, localizados ao longo da Rodovia Presidente Dutra, sentido São Paulo - Rio de Janeiro (km 183 - Fazenda São Judas Tadeu; km 156 - Base da Polícia Federal de São José dos Campos e Km 87 - Posto de Pedágio Moreira César). A primeira amostragem ocorreu em agosto de 1999, a segunda amostragem, em abril de 2000 e a terceira amostragem, em novembro de 2000. Para o presente estudo foram coletadas amostras de plantas e solos provenientes das margens e da “ilha” (sistema de separação de um lado do outro das pistas) da rodovia, totalizando 324 amostras, a saber: 216 amostras de solos em profundidade (0, 0-10 e 10-20cm, no perfil do solo) e em distância da margem da rodovia (10, 20 e 30m) de cada local ao longo da rodovia; 108 amostras de plantas nos pontos de amostragem de solo na “ilha” e à distância da rodovia (15 e 30m da margem asfáltica).

Para a obtenção dos extratos das amostras de solos, utilizou-se a extração por DTPA (ácido dietilenotriaminopentaacético + CaCl_2 + trietanolamina), com agitação mecânica em bloco digestor; as amostras de plantas foram submetidas à digestão ácida com solução nítrico-perclórica (HNO_3 + HClO_4). Os extratos obtidos dos tratamentos químicos empregados nas amostras foram levados para a leitura em Espectrofotômetro de Absorção Atômica.

A monitoração biológica da exposição não exclui a ambiental, pois os dois processos são válidos e fornecem dados independentes que podem, no todo, avaliar a exposição de agentes tóxicos e seus efeitos potenciais à saúde e ao meio ambiente.

Como um estudo inicial, este trabalho estima a presença dos metais Cd, Pb, Ni e Zn em solos e plantas ao longo da Rodovia Presidente Dutra, utilizando informações disponíveis na literatura, em conjunção com um possível controle experimental da contaminação ambiental dos locais amostrados.

Os resultados obtidos na presente pesquisa nos permitiram comprovar a existência dos metais nas amostras analisadas. Os teores encontrados no solo e nas plantas alertam-nos para o problema: poluição ambiental por metais e o risco da exposição para o ser humano, quando adotamos “tolerância zero”, uma vez que padrões de referências para esses metais no Brasil devem ser estabelecidos.

ASSESSMENT OF CADMIUM (Cd), LEAD (Pb), NICKEL (Ni) AND ZINC (Zn) IN SOIL AND VEGETATION ON THE MARGINS OF A HIGHWAY WITH INTENSE AUTOMOBILE TRAFFIC. Botucatu, 126p. Thesis (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: ROGÉRIA PÃODIAN SAEZ DUARTE.

Adviser: ANTENOR PASQUAL.

2 - SUMMARY.

The present study aims at detecting the presence of heavy metals – Cadmium (Cd), Lead (Pb), Nickel (Ni) and Zinc (Zn) – in biological structures such as soil and vegetation, in regions considered as risk-areas for the occurrence of these elements, which originate from environment pollution from automobile fuel-combustion.

Samples were collected in the vicinity of three locations in São Paulo State, along the Presidente Dutra Highway, on the São Paulo – Rio de Janeiro direction (São Judas Tadeu Farm, at km 183; Federal Police Office at São José dos Campos, at km 156; and Moreira César Toll Plaza, at km 87). The first sample collection took place in August 1999; the second one, in April 2000; and the last one occurred in November 2000. For this study, plant and soil samples were collected from the highway margins and median strips (system of separation of both sides of the lanes), in a total of 324 samples, organized as follows: 216 controlled-depth (0, 0-10 and 10-20cm-deep, at the soil's profile) and controlled-distance from the margins (10, 20 and 30m) soil samples, at each location along the highway; 108 plant

samples collected at the distance-controlled points of soil in the median strips collection (15 and 30m from highway margin).

The extraction by DTPA (diethylenetriaminopentaacetic acid + CaCl_2 + triethanolamin) was used, for soil sample extracts with mechanical agitation in digesting block; plant samples were subjected to acid digestion with nitric-perchloric solution (HNO_3 + HClO_4). Atomic Absorption Spectrofotometer for readings. Were used for extracts.

Biological monitoring of the exposition does not exclude environmental monitoring, for both processes are valid and provide independent data which may, all in all, assess the exposition to toxic agents and their potential effects to human health and the environment.

As an initial study, this work estimates the presence of the metals Cd, Pb, Ni and Zn in soil and vegetation along the Presidente Dutra Highway, using available data in the literature, together with possible experimental control of environmental contamination of the sampled locations.

Our results allowed us to show the existence of metals in the analyzed samples, and the levels found in the soil and plants give warning to the problem of environmental pollution by metals and risk of exposition for human beings, when "zero-tolerance" is adopted, as reference standards for these metals have been established in Brazil.

Keywords: Heavy metals, Trace elements, Environmental contamination, risk concept, Vehicle emissions, Vehicle pollution, , Heavy metals in soil, heavy metals in plants

3 - INTRODUÇÃO.

A crescente sensibilização experimentada pela sociedade nos últimos anos, diante dos problemas do meio ambiente, tem gerado a necessidade de tomar medidas concretas para tratar de buscar soluções eficazes que minimizem seus efeitos, tanto a curto, como a longo prazo. Assim, nos últimos anos se tem feito enorme crescimento para corrigir e desenvolver novas tecnologias alternativas com o meio ambiente e a utilização de matérias-primas que evitem a geração de resíduos tóxicos e perigosos.

A adição de elementos para corrigir ou completar as necessidades de aumento de produção de alimentos, melhorias tecnológicas têm sido implementadas nos últimos tempos, à medida que as cidades foram crescendo, e, com o desenvolvimento econômico e industrial, foram surgindo simultaneamente situações adversas ao entendimento imediato por seus geradores. As preocupações ambientais, em relação à poluição por metais pesados (dentre muitas), têm se concentrado na propriedade que possuem de acumularem-se no ambiente, de entrarem em várias rotas geoquímicas e biogeoquímicas, atingindo de forma silenciosa ou não àqueles que mais estão expostos, ou, de forma indireta, de serem levados tão longe dos locais de onde tiveram origem.

Os efeitos das atividades humanas são um bombardeio de benefícios à própria sociedade, mas também em paralelo, são causadores de vários malefícios sobre ela mesma, atingindo o meio ambiente, com reflexos sobre a qualidade de vida. Todo esse "desenvolvimento" vem se tornando, cada vez mais, alvo de pesquisas. A busca crescente de tecnologias para fazer face às necessidades humanas, culminando nos novos processos industriais e seus produtos, acaba também produzindo resíduos em larga escala e de

composição questionável, que foram e são ainda colocados nos reservatórios geoquímicos da natureza: na Atmosfera, na Litosfera (pedosfera) e na Hidrosfera. Cada um desses grandes sistemas com a sua natural interdependência fornece energia para um sistema integrador - a Biosfera, do qual somos todos dependentes de uma forma ou de outra.

E assim dizendo, dada a dependência da espécie humana, para sua sobrevivência, justifica-se a preocupação com as conseqüências das atividades antropotécnicas que os comprometem. Entretanto, não se deve desprender desta introdução qualquer crítica ou julgamento sobre as formas adotadas que a humanidade elegeu para desenvolver-se. O homem tem pela frente problemas que dizem respeito diretamente à qualidade de vida e, possivelmente, à sua sobrevivência como espécie nesse Planeta.

Para se avaliar bem os efeitos adversos dos agentes químicos introduzidos no ambiente, antropotecnicamente nos ciclos geoquímicos, é imperativo obter conhecimento básico dos seus efeitos sobre os seres vivos, especialmente a espécie dos que os transformam e translocam de sua origem e ocupação, tendo em vista mitigar os efeitos tóxicos sobre as populações humanas. Mas o conhecimento dos efeitos das substâncias químicas sobre a fisiologia humana não é, por si só, suficiente para determinar o risco para a população em geral. Faz-se necessário conhecer o número de pessoas expostas e quais são as fontes de exposição, bem como o grau de exposição, implementando estratégias efetivas e racionais de controle.

A triagem e a monitoração são ferramentas de informação e prevenção, definem as pessoas e o ambiente que estão sob risco, permitindo-se que a eles apliquem-se medidas preventivas para a redução ou eliminação do risco.

O risco é definido como a probabilidade de um resíduo perigoso produzir um efeito adverso e danoso. Em caso de concretizar-se o risco, a magnitude e a intensidade do efeito e dano dependerá do número de indivíduos que podem ser afetados, tanto atualmente, quanto no futuro. É sabido que as pessoas convivem diuturnamente com uma gama de produtos perigosos, sem se aperceberem deles ou mesmo se incomodarem com o risco potencial que representam.

O termo “risco” (estimativa de risco, contribuição ou avaliação) refere-se geralmente a três diferentes contextos: identificação do perigo, avaliação de exposição e ocorrência de efeitos adversos à saúde. Infelizmente, existem contextos na legislação nos quais é difícil identificar o verdadeiro significado do termo, podendo causar interpretações equivocadas e aplicações errôneas da lei para a identificação do perigo, para a avaliação à exposição e para seus efeitos à saúde, tópicos completamente diferentes que requerem integração, mas abordagens distintas para o gerenciamento de risco.

É de conhecimento público que severas intoxicações por metais pesados são de origem ocupacional ou de outras fontes. São relatados, no entanto, em seres humanos, níveis acima do normal (background), que, embora não se definam como "intoxicações", revelam que esses agentes em suas formas silentes vão se instalando progressivamente na rota bioquímica dos seres humanos.

Ainda dentro do contexto de risco têm-se duas classificações:

- Risco voluntário: decidido pelo livre arbítrio do indivíduo, ou seja, um risco intencional.
- Risco involuntário: nesse caso, o indivíduo não sabe o que está acontecendo, não tem consciência do perigo ou não foi informado sobre o assunto.

De acordo com as definições acima, os riscos referentes à contaminação atmosférica se enquadram na classificação de involuntários, tendo em vista que toda a comunidade é exposta a um problema sem ter conhecimento de que ele de fato existe, de sua amplitude e implicações.

Em todo o mundo, legislações ambientais de caráter mais restritivo direcionam esforços para solução dos novos paradigmas ambientais. A partir dessa premissa, novas tecnologias vêm sendo investigadas para a descontaminação de soluções contendo metais pesados. O alto custo no desenvolvimento de tecnologias para o tratamento de efluentes contaminados com metais pesados, associado à dispersão crescente de elementos tóxicos em solos e corpos d'água, vem catalisando esforços para o desenvolvimento de novos processos de tratamento. Os processos estão baseados na habilidade natural de determinados materiais biológicos em acumular metais pesados, em função de suas características estruturais. Estes materiais biológicos incluem desde microrganismos, solos até plantas superiores.

Os teores dos metais analisados neste trabalho poderão contribuir para a formação de uma base de dados, fundamentalmente para a avaliação da utilidade de solos e plantas como matrizes biológicas.

Daí a necessidade em se fazer pesquisas para monitoração biológica e ambiental, pois estes processos fornecem dados independentes que podem, no todo, avaliar a exposição e seus efeitos potenciais à saúde e ao meio ambiente.

Se não se pode evitar a formação dos contaminantes, se deve tratar de evitar que cheguem à atmosfera, podendo-se conseguir isso utilizando tecnologias baseadas em sua retenção e sua transformação em substâncias inócuas.

4 - REVISÃO DE LITERATURA.

4.1 – Definições para Metal Pesado.

Embora o termo “metais pesados” seja mais comumente usado, há outros sinônimos que se referem a esses elementos, por exemplo, “metais traço”, “elementos traço”, “micronutrientes”, “microelementos”, “elementos menores”, “inorgânicos traço”, “elementos raros”, “elementos dispersos”, entre outros. A designação de metal pesado é dada a um grupo de elementos que, ocorrendo em sistemas naturais em pequenas concentrações, possuem densidade igual ou acima de 5 g.cm^{-3} (Egreja Filho, 1993).

Remacle (1990) apresentou a tabela periódica dos elementos e sua disposição nas classes A, B e numa classe intermediária, em função das propriedades dos seus ligantes mais característicos. Ligantes para íons da classe A seriam: F^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , RSO_3^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ROH , RCOO^- , CO , ROR . Ligantes para íons da classe intermediária seriam: Cl^- , Br^- , NO_2^- , NH_3 , RNH_2 , CONR e para os da classe B: H , I , R^- , CN^- , S^{2-} , RS , em que R corresponde a um radical alquila.

Para melhor compreender a interação entre metais pesados, com determinadas biomoléculas, devem-se avaliar as características destes elementos e suas relações com ligantes específicos (Tavares & Costa, 2000).

Pearson (1966), estudando as reações químicas dos metais pesados, classificou-os como ácidos de Lewis fracos e fortes, dependendo de suas reatividades com determinados tipos de ligantes. Remacle (1990), resumindo o trabalho de Pearson, classificou os metais essenciais Na^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} como bases fortes, ambos interagindo com F^- através de fortes

ligações. Por outro lado, os elementos tóxicos Hg^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} interagem com o ânion F^- através de ligações de natureza fraca.

Ácidos fortes (metais essenciais, em geral), preferem associar-se a bases fortes (elementos tóxicos em geral), reagem com bases fracas (compostos nitrogenados e sulfurados, através de ligações covalentes).

Entretanto o termo “metais pesados” é normalmente adotado como referência a metais associados à poluição e toxicidade, sendo também chamados de “metais tóxicos”. Apesar dessa denominação, os metais pesados incluem alguns elementos que são biologicamente essenciais, tais como o Co, Cu, Mn, Se e Zn e não somente os metais tóxicos (Damasceno, 1996; Duarte, 1999).

Uma explicação mais adequada afirma que, dos 106 elementos conhecidos, 84 classificam-se como metais, então, pelo critério de toxicidade, as oportunidades de contaminações por metais são numerosas. Não obstante, nem todos os metais representam perigo para o ambiente; alguns não são tóxicos, enquanto que outros, ainda que o sejam, são muito escassos ou seus compostos são insolúveis. Como resultado, só uns poucos entre eles são considerados, na atualidade, como contaminantes ambientais (Stocker & Seager, 1981).

McLaughlin et al. (1999) relatam a existência de uma forte relação entre nutrição de plantas, de seres humanos e de outros animais, quanto aos nutrientes, e o impacto de contaminantes nestes organismos. Segundo Chaney et al. (1996), com relação à introdução do conceito solo-planta e à classificação dos metais em grupo, tem-se: Grupo 1, que é compreendido pelos elementos Ag, Cr, Sr, Ti, Y e Se; com pequenas possibilidades de risco porque eles não são levados pela extensão das plantas, devido à sua baixa solubilidade no

solo e conseqüentemente, pequena translocação nas plantas. Altas concentrações destes elementos nos alimentos normalmente indicam contaminação direta pelo solo.

O Grupo 2 inclui os elementos As, Hg e Pb, porém são fortemente sorvidos pelos colóides do solo e às vezes podem ser adsorvidos pelas raízes das plantas; eles não são realmente translocados para os tecidos comestíveis, e portanto apresentam um risco mínimo à saúde humana. O Grupo 3 é composto pelos elementos B, Cu, Mn, Ni e Zn, e embora estes sejam levados para as plantas, isso ocorre em pequeno conteúdo fitotóxico e em concentrações que limitam o risco à saúde humana. Conceitualmente, a “barreira” solo-planta protege a cadeia alimentar destes elementos.

O Grupo 4 consiste do Cd, Co, Mo e Se, que colocam a saúde humana ou animal em risco se o homem concentrar nos tecidos das plantas, pois não apresentam efeito fitotóxico. Estes elementos listados acima são aqueles que têm mais comumente dado origem aos interesses à saúde e alimentação. A concentração dos metais cádmio, chumbo, níquel e zinco na crosta terrestre, sedimentos e organismos encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1: Concentração média de cádmio, chumbo, níquel e zinco, na crosta terrestre, sedimentos e organismos, expressa em ppm (mg.Kg^{-1}).

Concentração em ppm						
Metal	Crosta Terrestre	Argilito	Solos	Plantas	Animais	Decompositores
Cd	0,20	0,30	0,06	0,64		4,00
Pb	12,50	20,00	10,00	2,70	4,00	50,00
Ni	75,00	68,00	40,00	2,70	<1,00	1,50
Zn	70,00	95,00	50,00	160,00	160,00	150,00

Fonte: Saxby, 1969.

Para o potencial de poluição ambiental, os elementos podem ser classificados de acordo com três critérios propostos: 1) não-crítico; 2) tóxico, mas muito insolúvel ou muito raro; 3) muito tóxico e relativamente disponível (Förstner & Wittmann, 1983). Esta classificação encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2: Classificação dos elementos químicos em função da toxicidade e disponibilidade.

Não-crítico			Tóxico mas muito insolúvel ou muito raro		Muito tóxico e relativamente disponível		
Na	C	F	Ti	Ga	Be	As	Au
K	P	Li	Hf	La	Co	Se	Hg
Mg	Fe	Rb	Zr	Os	Ni	Te	Tl
Ca	S	Sr	W	Rh	Cu	Pd	Pb
H	Cl	Al	Nb	Ir	Zn	Ag	Sb
O	Br	Si	Ta	Ru	Sn	Cd	Bi
N			Re	Ba	Pt		

Fonte: Förstner & Wittmann (1983).

É comum o emprego dos termos “metal pesado” e “metal traço” nos estudos da contaminação por metais. Ambos se originam a partir dos sistemas usados para sub-classificar os muitos metais conhecidos. Metais pesados são os que têm densidade superior a 5 g.cm^{-3} . Os que apresentam uma densidade inferior a esta se denominam “metais leves”, o que caracteriza um erro comum na discussão sobre contaminantes, dado que todos eles são classificados como pesados, independentemente de sua densidade. O termo “metal traço” pretende indicar a abundância natural do mesmo. Comumente, os metais, que se encontram na crosta terrestre em proporções de 0,1% ou menos (1.000 ppm) em peso, se situam nesta categoria (Povinelli, 1987).

Qian et al. (1996), Moolenaar et al. (1997), Moreno et al. (1998) relatam que o aumento das concentrações de metais pesados no solo (a maioria proveniente de fontes antropogênicas como lodo de esgoto), é considerado uma séria possibilidade de perigo para a relação solo-planta-animal. O potencial de perigo do acúmulo de metais para plantas cultivadas nos solos é um problema crescente em muitos países. Isto tem aumentado a demanda para intensivas pesquisas no esforço certo de prever a disponibilidade dos metais em um solo em desenvolvimento.

Em cada espécie de planta, a disponibilidade dos metais para as mesmas depende da especiação química do metal e é determinada pelas propriedades químicas e físicas do solo, ou seja, do tamanho das partículas distribuídas no solo, conteúdo de matéria orgânica, capacidade de troca catiônica, salinidade, pH e potencial redox. Estes fatores não são completamente entendidos e normalmente a relação simplista não se fundamenta no sistema natural entre solo e planta quanto aos níveis e à concentração total de metais nos solos. A apreciação dos efeitos de metais pesados em solos e plantas pode somente ser obtida de um conhecimento preciso da especiação e resposta deste metal para cada tipo de planta (Sims & Kline, 1991).

As fontes antropogênicas mais comuns de metais pesados no ambiente são fertilizantes, pesticidas, água de irrigação contaminada, combustão de carvão e óleo, emissões veiculares, incineração de resíduos urbanos e industriais e, principalmente, mineração, fundição e refinamento (Tavares & Carvalho, 1992; Senesi, 1992; Skipperud et al., 1998). Outra fonte antropogênica de contaminação do ar e solos por metais pesados é a incineração de lixo urbano; do total de metais pesados colocados em incineradores, aproximadamente 95% de Hg; 90% de Cd; 33% de Pb e 27% de Zn são perdidos na forma de

gases e particulados (Egreja Filho, 1993; Wey et al., 1998). Vários autores têm atestado sobre as altas concentrações de metais pesados como Cd, Ni, Pb, Zn e Cu encontradas em fertilizantes minerais e corretivos para solos ácidos (Felleberg, 1980; Förstner & Wittmann, 1983; Mortvedt, 1987; Malavolta, 1994; Chlopecka, 1996; McLaughlin, 1996). Relatam ainda a ocorrência de solos na Inglaterra com teores de Cd superiores a 500 mg.Kg^{-1} , em virtude de aplicações de calcário. A Tabela 3 apresenta o teor de micronutrientes e de alguns metais pesados em corretivos produzidos no Brasil em ppm. A Tabela 4 apresenta os teores de micronutrientes e de alguns metais pesados nos adubos comercializados no Brasil em ppm.

Tabela 3: Teores de micronutrientes e de alguns metais pesados em corretivos comercializados no Brasil em mg.Kg^{-1} .

Elemento	Cálcário		Fosfogesso	Escória de Alto Forno
	MG	SP		
B	-	-	-	-
Co	-	2-47	-	6
Cu	2,5-11,0	10-42	-	7800
Fe	376-4599	2466-33110	-	65000
Mn	46-221	334-1150	-	23000
Mo	-	0,3-1,4	-	3,5
Ni	8-9	-	-	-
Zn	12-78	13-46	-	1000
As	-	-	-	-
Cd	2,3-3,4	-	0,8-5,3	-
Cr	0,1-0,6	-	-	-
Pb	23-28	-	15-45	-

Fonte: Malavolta (1994).

Tabela 4: Teores de micronutrientes e alguns metais pesados nos adubos comercializados no Brasil em mg.Kg⁻¹.

Concentração em mg.Kg ⁻¹ .													
Adubos	B	Co	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Zn	A s	Cd	Cr	Hg	Pb
Sulfato de Amônio	45	3	12	-	26	1,1	-	5	-	-	-	-	-
Uréia	74	3	<1	-	26	3,4	-	2	-	-	-	-	-
Ácido fosfórico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fosfato diamônico	100	11	7	-	235	11	-	122	-	-	-	-	-
Fosfato monoamônico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	-	-	-
Rocha Fosfática Araxá (MG)	-	-	72	29590	3915	-	117	740	-	6,7	1,9	-	36
Catalão (Go)	-	23	30	-	449	-	26	40	2	<2	14	< 0,05	36
Itabira (MG)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	-	-	-
Jacupiranga (SP)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	-	-	-
Patos (MG)	-	22	30	-	529	-	26	82	2	<2	26	0,26	30
Tapira (MG)	-	21	13	-	328	-	14	22	2	2	4	< 0,05	28
Superfosfato simples Araxá (MG)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	-	-	-
Superfosfato triplo	-	-	-	6565	300	-	24	810	-	4,4	0,9	-	18
Termofosfato Yoorin	-	-	44	38410	222	-	330	374	-	3,1	10	-	65
Cloreto de potássio	44 a 204	8 a 9	4 a 17	-	22 a 32	0,2 a 1,4	-	11 a 26	-	-	-	-	-

Fonte: Malavolta (1994).

4.2 – Características dos metais traço: Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn).

A seguir serão descritas as principais características de alguns metais traço, como características químicas, fontes, usos, ocorrência no ambiente e toxicidade à saúde do homem.

4.2.1 - Cádmio - Cd.

O cádmio (Cd), pode ser considerado um elemento de transição, pertence ao quinto período da Tabela Periódica, grupo 12, apresenta densidade de $8,64 \text{ g.cm}^{-3}$, e é classificado como um metal pesado. Sua química é do estado de oxidação +2, seu potencial de oxidação é de 149 V (Volt). O íon Cd^{2+} , por apresentar a camada *d* totalmente preenchida, é incolor em solução aquosa. Assim, as cores observadas em compostos de cádmio se devem a transferências de carga dos íons (ou ligantes) para o íon metálico (Rankama & Sahama, 1950; Cadmium, 1989; Russel, 1994).

Robards & Worsfold (1991) descrevem perfis de concentração de cádmio, numa série de amostras ambientais, verificando concentrações variáveis do metal; as mais elevadas foram associadas à presença de efluentes industriais. Como exemplo dessa dispersão em função de processamentos industriais, a concentração de cádmio no ar foi da ordem de 5.000 a 200.000 ng.m^{-3} ; em águas doces, concentrações deste elemento da ordem de 1 a 1.000 $\mu\text{g.L}^{-1}$; no solo, concentrações de 0,1 a 80 mg.kg^{-1} de solo; em alimentos, concentrações variáveis de 0,2 a 600 $\mu\text{g.kg}^{-1}$; em amostras biológicas, concentrações de 1,2 a 132 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, e, em sedimentos, concentrações superiores a 100 mg.kg^{-1} .

Jordão et al. (1996) publicaram um diagnóstico sobre o problema de dispersão de metais pesados no Vale do Aço (MG), com dados alarmantes quanto à poluição devido à presença do cádmio. Em amostras de solo, concentrações variáveis de cádmio de 0,17 a 21,6 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; em sedimentos de rio concentrações de 0,2 a 4,2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; em plantas locais, da ordem de 2,3 a 12,7 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, e, em peixes, da ordem de 0,7 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ foram encontradas. Quanto ao diagnóstico feito para a região, os autores concluíram que os elevados índices de cádmio determinados na biota local indicam o descontrole das atividades geradoras de poluição, alertando para o fato de que o cádmio encontra-se presente em amostras de solo locais, numa concentração 360 vezes superior ao *background* natural para a área.

Naturalmente, é um elemento traço cuja concentração na crosta terrestre varia de 0,15 a 0,20 $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$, as rochas ígneas são compostas por 0,000015% ou seja 0,15 $\text{g}\cdot\text{ton}^{-1}$, sendo considerado como o 67^o metal em ordem de abundância. Ocorre quase sempre com o zinco. Seu principal mineral fonte é a greenockita CdS (77% de Cd). Mais da metade do Cd utilizado na indústria foi produzido nos últimos 20 anos (Adriano, 1986; Alloway, 1990), daí a sua atualidade.

Segundo Pombo (1995), o cádmio é um metal pesado que pode ser adicionado aos solos mediante aplicação de adubos fosfatados, calcários, pesticidas, efluentes industriais e domésticos. Entretanto, esse elemento, se adicionado aos solos, em condições e quantidade inadequadas, pode contaminar o lençol freático, assim como ser absorvido pelas plantas, prejudicando o seu desenvolvimento e/ou ocasionando danos aos homens e animais que delas se utilizam continuamente.

É um elemento que encontra vários usos e aplicações tecnológicas tais como: em fungicidas, em baterias de Cd-Ni, no tratamento da borracha, na produção de

pigmentos, entre outros. O cádmio é utilizado principalmente em indústrias de galvanoplastia, em que o metal é depositado sobre os objetos proporcionando-lhes brilho e resistência à corrosão (Moore & Ramamoorthy, 1984).

Assim como para outros metais pesados, a fração do cádmio adicionado a um solo, que é disponível para lixiviação e absorção pela planta, depende das suas interações químicas com as fases sólidas do solo, que é função das características individuais do elemento e do solo (Pombo, 1992).

A Tabela 5 demonstra as principais características físico-químicas do cádmio.

4.2.2- Chumbo – Pb.

O chumbo (Pb) é um metal dúctil, maleável, de cor prateada ou cinza-azulada, resistente à corrosão, pertence ao grupo 14 da Tabela Periódica, apresenta densidade de $11,35 \text{ g.cm}^3$, sendo assim considerado como um metal pesado. A fonte mais importante de obtenção de Pb é a galena (PbS_2), os compostos de chumbo são pouco solúveis em água, mas a maioria se dissolve em ácidos. Apresenta dois estados de oxidação Pb^{2+} e Pb^{4+} , mas sua química ambiental é dominada pelo íon Pb^{2+} . Possui potencial de oxidação de 0,13 V, tem a capacidade de formar ligações covalentes principalmente com átomos de enxofre de compostos biológicos e, também, com grupos amínicos, carboxílicos e imidazólicos (Adriano, 1986; Kabata-Pendias & Pendias, 1992; Russel, 1994).

O Pb pode aparecer comumente em feldspatos, micas e fosfatos minerais, e com os grupos minerais das apatitas, como substâncias isomórficas de Pb por K e Ba e às vezes Ca em alguns minerais. As concentrações de Pb em solos não contaminados

são geralmente de 20-50 mg.Kg⁻¹, mas somente solos com "material orgânico" podem apresentar maiores concentrações do elemento (McLaughlin et al., 1999).

Há mais de 4.000 anos o homem utiliza o chumbo sob várias formas, como por exemplo, os romanos utilizavam o chumbo na área de engenharia, fabricando tubulações para o transporte de água e também na confecção de utensílios domésticos. Desta maneira, nas áreas em que a água era de caráter ácido, havia maiores riscos de exposição e contaminação pelo metal (Oga, 1996).

O chumbo, como muitos dos metais pesados, é um elemento tóxico, e ocorre como contaminante ambiental em consequência de seu largo emprego industrial, como na indústria extrativa, petrolífera, de acumuladores, de tintas e corantes, de cerâmica e bélica. O chumbo encontra-se intensamente no meio em que o homem vive e sua concentração ambiental oscila de local para local. Em rochas ígneas, o metal aparece na ordem de 0,00015% ou 15g.ton⁻¹. A população urbana defronta-se com este problema devido à sua constante emissão por veículos automotores, pelas indústrias, ou ainda pela ingestão de alimentos sólidos e líquidos contaminados (Larini, 1987; Nriagu, 1988).

A Tabela 5 demonstra as principais características físico-químicas do chumbo.

4.2.3 - Níquel – Ni.

O Níquel (Ni) caracteriza-se como um elemento de transição do grupo VIII da Tabela Periódica. Por apresentar densidade de 8,90 g.cm⁻³, é considerado um metal pesado. Possui coloração branco-prateada, aceita polimento, é maleável e bom condutor de calor e eletricidade. Pode atingir níveis de oxidação de (-1) a (+4), sendo o estado (+2) o

mais comum. Seu potencial de oxidação é de 127 V (Rankama e Sahama, 1950; Nickel, 1989; McGrath & Smith, 1990).

O níquel é o 24^o metal em abundância na crosta terrestre, sendo aproximadamente duas vezes mais abundante que o cobre, e sua concentração média em rochas ígneas é da ordem de 0,008% ou 80 g.ton⁻¹. As mais importantes fontes de níquel são os minérios na forma de sulfeto de níquel. O processamento de minerais, assim como a produção e o uso do níquel tem causado contaminação ambiental por este metal (McGrath & Smith, 1990).

O níquel vem sendo utilizado pelo homem há muitos séculos, havendo relatos sobre o uso do níquel em ligas metálicas desde o ano 3500 aC. Em moedas, o uso de ligas de níquel é relatado desde o ano de 327 aC. O principal uso do níquel é na produção de ligas. Outros usos importantes são na indústria de galvanoplastia, fabricação de baterias juntamente com o cádmio (baterias de Ni-Cd), componentes eletrônicos, produtos de petróleo, pigmentos e como catalisadores para a hidrogenação de gorduras, síntese de Sabatier-Senderens (Moore & Ramamoorthy, 1984).

A Tabela 5 demonstra as principais características físico-químicas do níquel.

4.2.4 - Zinco – Zn.

O zinco (Zn) é um elemento químico do grupo IIB da Tabela Periódica, juntamente com o cádmio (Cd) e o mercúrio (Hg). Devido à sua densidade de 7,13 g.cm⁻³, é considerado metal pesado. Não exibe valência múltipla e seu potencial de oxidação é da ordem de 149 V. Apresenta coloração branco azulada, é duro e quebradiço à temperatura ambiente, porém maleável entre 100 e 150 °C. É considerado o 25^o elemento mais abundante

na crosta terrestre, com teor médio de 0,0132% ou 132 g.ton^{-1} em rochas ígneas (Rankama & Sahama, 1950; Kiekens, 1990).

Ocorre em vários minerais e em diferentes formas (sulfetos ou carbonatos de Zn), tais como: ZnS - Esfalerita (Wurtzita), ZnCO_3 - Smithsonita, Zn_2SiO_4 - Wilhermita, ZnO - Zincita e outros. Os minerais de importância comercial são principalmente os que estão na forma de cobalto e sulfeto (Moore & Ramamoorthy, 1984).

O zinco metálico pode ser obtido por aquecimento de seus minerais, com entradas de ar para formar os óxidos correspondentes e posterior redução do óxido com o carvão ou carbono, com subsequente destilação do metal (Mattiazzo- Prezotto, 1994).

Este metal é intensamente utilizado na indústria devido às suas propriedades químicas e metalúrgicas. O maior uso de zinco é na galvanização de produtos de ferro (Fe), proporcionando uma cobertura resistente à corrosão. É utilizado em baterias, fertilizantes, televisores e aros e rodas de veículos. Compostos de zinco são usados também em tintas, plásticos, borrachas, em alguns cosméticos como pós e bases faciais e produtos farmacêuticos como, por exemplo, em complexos vitamínicos (Lester, 1987).

Mattiazzo-Prezotto (1994) relata que, em termos de utilização industrial, o zinco ocupa o 4^o lugar, estando atrás do ferro (Fe), alumínio (Al) e cobre (Cu).

A Tabela 5 demonstra as principais características físico-químicas do zinco.

Tabela 5: Principais características físico-químicas do cádmio, chumbo, níquel e zinco.

PROPRIEDADES	GRUPO			
	IIa	IVb	VIII	IIb
ELEMENTO QUÍMICO	Cádmio	Chumbo	Níquel	Zinco
NÚMERO ATÔMICO	48	82	28	30
CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA EXTERNA	$4d^{10}5s^2$	$6s^26p^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^2$
PESO ATÔMICO	112,40	207,19	58,71	65,37
VALÊNCIA MAIS COMUM	2^+	$4^+; 2^+$	$3^+; 2^+$	2^+
DENSIDADE DO METAL A 20° C ($g.cm^{-3}$)	8,64	11,35	8,90	7,13
VOLUME ATÔMICO DO METAL (cm^3)	13,01	18,27	6,59	9,17
PONTO DE FUSÃO ($^{\circ}$ C)	320,90	327,50	1452	419,40
PONTO DE EBULIÇÃO ($^{\circ}$ C)	767,30	1755	2840	907
CALOR DE SUBLIMAÇÃO OU DE FUSÃO (Kcal/at.g)	1,46	47,50	-	1,73
POTENCIAL DE IONIZAÇÃO (eV)	(1°) 8,99 (2°) 16,90	7,42	7,63	(1°) 9,40 (2°) 17,96
ELETRONEGATIVIDADE	-	-	-	-
RAIO IÔNICO (A°)	0,92	M^{+2} 1,21 M^{+4} 0,81	0,72 0,62	M^{+2} 0,70
RAIO COVALENTE (A°)	-	-	-	-
RAIO METÁLICO (coord. 12) A°	1,37	1,75	1,25	1,37

Fonte: Ohlweiler (1971).

4.3 - Metais traço no ambiente.

As atividades antropogênicas têm causado uma dispersão cada vez mais acelerada de metais em ambientes naturais. Como exemplos dessa dispersão pode-se mencionar: atividades de mineração e processamento de minérios de zinco, processos de galvanização e manufatura de baterias, couro e fertilizantes (Tavares & Costa, 2000; Dincer & Dost, 1996; Dincer, 1998).

4.3.1 - Metais traço nos solos.

Berthelsen et al. (1995) relatam que, tradicionalmente, a retenção de metais em solos orgânicos têm sido associada com a formação de complexos ou com a adsorção deles pela matéria orgânica do solo. Tanto Cu como Pb parecem estar fortemente retidos pela superfície do solo. Zn e Cd são considerados como mais móveis e são prontamente lixiviados, especialmente em solos ácidos.

Recentemente investigações mostram inesperados resultados concernentes à relação entre acidificação e mobilidade do metal (Berthelsen et al., 1995; Berthelsen & Steinnes, 1995), e entre a mobilidade e superfície de plantio, indicando entretanto que estes metais não podem ser explicados apenas pelas características químicas do solo. Uma forte retenção de Zn e Cd pela camada húmica após acidificação experimental em pH 2,5 por 7 anos e a retenção de Zn, Cd e Cu na superfície orgânica do solo após plantio foi explicada pelo significativo grau de Zn, Cd e Cu dentro do solo e de biomassa de fungos.

Para controlar o descarte de metais pesados nos solos, vários países têm fixado seus teores máximos permissíveis, de modo a manter os riscos ambientais dentro dos limites aceitáveis; esses teores máximos, porém, não levando em consideração a influência

das propriedades individuais dos solos, são muito criticados, pois, para alguns solos, são muito restritivos, enquanto, para outros, podem ser muito elevados (Pombo, 1995).

Tavares & Costa (2000) relatam que em ambientes naturais tais como lagos, rios, solos e oceanos, vários fenômenos físico-químicos devem ser considerados, e não apenas a incorporação biológica dos metais. Por exemplo, a adsorção de elementos metálicos por sedimentos e materiais particulados, a mobilização de metais tóxicos e a especiação do metal em função de condições ambientais são parâmetros que contribuem, de forma significativa, para aumentar ou comprometer a captação de um íon metálico por um determinado organismo biológico. Independente de o metal ser de natureza essencial ou tóxica, qualquer íon metálico interagirá com um determinado organismo através de seus constituintes superficiais. Dessa forma, é muito importante que se tenha uma visão dessas estruturas. Por atuarem como sítios básicos para a interação com íons metálicos, esta interação inicial será a etapa limitante para os passos subseqüentes.

O grau de complexidade com que esta interação inicial se processa dependerá de uma série de fatores, alguns de natureza biológica, outros de natureza físico-química. Esta interação inicial entre componentes de estruturas de superfície e íons metálicos foi denominada de biosorção, representando assim a captação passiva do metal. Por outro lado, esta interação nem sempre é restrita às estruturas superficiais, podendo ocorrer envolvimento direto do metabolismo das células; nesse caso, costuma-se denominar o processo de bioacumulação.

Os processos de acumulação de metais pesados são baseados nas características estruturais das diferentes espécies, sendo essa habilidade também empregada há muitos anos como forma de monitoramento ambiental (Da Costa, 1999).

O solo possui uma grande capacidade de retenção de metais pesados, porém, se essa capacidade for ultrapassada, os metais em disponibilidade no meio tanto podem penetrar na cadeia alimentar dos organismos vivos como ser lixiviados, colocando em risco a qualidade dos sistemas subjacentes de água subterrânea. O fenômeno da mobilidade é apenas parcialmente esclarecido pelo conceito de potencial iônico (razão entre a unidade de valência e o raio iônico) porque outros fatores, como o pH, o potencial de oxirredução do ambiente e, principalmente, a especificidade dos sítios de adsorção, têm forte influência nesse processo. Baseando-se no potencial adsorvedor do solo, dá-se um passo significativo na estimativa da migração de solutos no perfil e do potencial de contaminação de águas subterrâneas. A retenção dos metais pesados no solo pode se dar de diferentes formas, já que os argilominerais possuem sítios negativos de adsorção onde os metais são adsorvidos por forças eletrostáticas (Matos et al., 1996; Carvalho, 1997; Shuman, 1998).

Além disso, os metais podem ser complexados com compostos orgânicos, adsorvidos ou oclusos em carbonatos ou oxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn. O valor de pH (medida adimensional) influencia, reconhecidamente, na adsorção de metais pesados, já que, em conjunção com condições oxirredutoras do meio, determina o equilíbrio entre as formas mais móveis, de mais baixas valências, e as menos móveis, de mais altas valências. Em geral, o pH deve exceder 6,5 afim de minimizar a mobilidade e toxicidade de tais elementos. Nesse aspecto, há conflito entre a disponibilidade de outros elementos essenciais às plantas e a toxicidade que deve ser contornado. A matéria orgânica, embora represente geralmente menos de 5% dos componentes sólidos do solo, é responsável por cerca de 30 a 65% ou mais da capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos minerais e mais de 50% da de solos arenosos e orgânicos; daí sua importância na retenção de metais no solo. A formação de complexos

orgânicos com metais, mediante a quelação, é também um importante mecanismo de partição e/ou especiação química em solos. Aos óxidos de Fe e Al (designação genérica dos óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos), importantes constituintes dos solos de regiões de clima tropical, têm sido atribuídas fortes interações com metais, notadamente na forma de adsorção específica (Matos et al., 1996; Paccola, 1997; Mendonça, 1999).

Pombo (1995) explica que, a sorção de cádmio nos solos é função das características dos solos, os quais determinam diferentes mecanismos de sorção e, conseqüentemente, diferentes disponibilidades do elemento sorvido para as plantas, características dos solos, tais como pH, conteúdos em argila, matéria orgânica e CTC, devem ser consideradas, além das características de localização, profundidade, drenagem e outras no estabelecimento de critérios adequados para o descarte de cádmio nos solos.

No Brasil, o teor de cádmio total nos solos se situa entre valores menores do que 0,1 a 0,4 mg.Kg⁻¹ (Mattiazzo-Prezotto, 1994).

Marinussen et al. (1997) observaram que, devido às propriedades químicas do solo, os contaminantes tendem a ter uma interação maior com os componentes bióticos e abióticos do solo, afetando a disponibilidade de metais pesados. Esses autores, em experimento realizado, adicionaram soluções ricas em Cd e Pb a solos com grandes quantidades de Cu, observando que, na solução do solo, havia teores significativos dos metais. O fator principal que determina o conteúdo de Cd no solo é o material de origem, porque a concentração de Cd na solução do solo é relativamente baixa (aproximadamente 0,2 mg.Kg⁻¹), e valores mais altos indicam possíveis contaminações no solo, geralmente por operações de fundição de Zn e Pb (Cadmium, 1989; Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Dijkstra (1998) reporta que existe potencial tóxico destes metais se houver acúmulo nas superfícies e faixas de cultivo dos solos, por causa da introdução aérea, e também existe um efeito sobre a vegetação e a forte afinidade da matéria orgânica do solo para cátions de metais. A biota do solo tem uma importante rota na decomposição da matéria orgânica do solo e mineralização dos elementos. Estudos mais recentes mostram que vários tipos de solos têm desenvolvido uma tolerância para metais traço.

Pichtel et al. (1997) compararam os níveis de metais pesados incluindo Cd, Pb e Zn da cidade de Warsaw (Polônia) com dados de 1976, verificando o aumento da concentração dos mesmos; isso se deve à significativa atividade humana local, ou seja, ao desenvolvimento da região, aumento das atividades industriais e emissões veiculares.

A contaminação dos solos por Cd se dá principalmente pela mineração, poluição atmosférica de indústrias metalúrgicas, disposição de resíduos contendo Cd, bem como a incineração de baterias, aplicação de lodos de esgoto no solo e queima de combustíveis fósseis. Mesmo antes do Cd ser usado comercialmente, a contaminação por esse metal já vinha ocorrendo pelo fato de estar presente, como impureza, em diversos materiais. A deposição de partículas da atmosfera de áreas urbanas/industriais tem afetado os solos de muitos países industrializados (Alloway, 1990; Munksgaard & Parry, 1998; Feng et al., 2000).

A ocorrência de solos ingleses, com teores de Cd superiores a 500 mg.Kg⁻¹, se explica em virtude de aplicações de calcário (Matthews, 1984). Os teores de Cd em adubos fosfatados situam-se na faixa de 10 a 100 ppm. Pesquisas realizadas na Suíça e Austrália apontam tais fertilizantes como grandes poluidores do solo em relação a vários metais, havendo casos em que os teores de Cd no solo chegavam a 91 µg.g⁻¹ (Felleberg, 1980).

McLaughlin et al. (1999) relatam que o Cd não se fixa realmente na fase cristalina do solo e por mais agricultável que o solo seja, sua solubilidade é provavelmente controlada pela reação de sorção/dessorção com a fase sólida do solo, predominantemente a matéria orgânica e os óxidos de Fe e Mn. A solução do solo, pH e forças iônicas têm maior rota de controle na retenção de Cd pela superfície do solo, resultando entre seus efeitos, nas cargas coloidais, a especiação do cádmio e a competição inter-iônica pelos sítios de sorção. A sorção é intensificada pelo pH alto, baixa força iônica na solução (em solos com cargas negativas) e menor concentração de Ca, Cl e Zn na solução. A Tabela 6 mostra alguns fatores que regulam a entrada de Cd no solo e nas plantas. A Tabela 7 apresenta a concentração de Cd em partes comestíveis de plantas cultivadas.

Tabela 6: Fatores que afetam a entrada de Cd no solo.

Solo e Plantas - fatores de produção	
<u>Solo</u>	<u>Plantas</u>
✓ PH	✓ Espécie e cultivo
✓ Concentração total de Cd no solo	✓ Tecidos da planta: folha>grão, fruto e raiz comestível
✓ Capacidade de sorção do metal para o solo	✓ Idade da folha: velha>jovem
✓ matéria orgânica	✓ Interação do metal com membranas
✓ -capacidade de troca catiônica	
✓ -argila, Fe e óxido de Mn	
✓ Outros micronutrientes: Zn, Cu, Mn	
✓ Macronutrientes: Ca, NH ₄ , PO ₄ , K	
✓ Temperatura, teor de umidade, compactação	
✓ Aeração; encharcamento=CdS	
✓ Aplicação de fertilizantes contendo Cd	

Fonte: Maclaughlin et al. (1999)

Tabela 7: Concentração de Cd em partes comestíveis de plantas cultivadas.

Tipos de Alimentos	n (n. de amostras)	Concentrações de Cádmio (mg.Kg ⁻¹ por peso seco)		
		Miníma	máxima	média
Frutas	190	0,004	0,012	0,005
Sementes Vegetais	394	0,016	0,130	0,028
raízes/bulbos	878	0,029	0,710	0,208
Fruto	322	0,021	0,540	0,237
Folhas	297	0,093	0,880	0,560
Grãos	1.302	0,014	0,210	0,047

Fonte: Page et al., 1987.

O chumbo está presente em pequenas quantidades na maioria das matrizes ambientais, porém, devido à poluição difundida de Pb, a maioria dos solos está sendo contaminada por esse metal, especialmente no horizonte superficial. Países como a Dinamarca, Japão, Grã-Bretanha e Irlanda apresentam altos níveis de Pb no solo (cerca de 100 ppm), refletindo assim o impacto ambiental causado pela poluição provavelmente em consequência do desenvolvimento desses países (Adriano, 1986).

A adição de Pb nos solos por fertilizantes é geralmente pequena, na instância de 2 g de Pb.há⁻¹.ano⁻¹ ou menos, na Austrália (McLaughlin et al., 1996), sendo provenientes de herbicidas/pesticidas, entretanto esta prática tem sido controlada. A adição de lodos de esgoto para os solos pode contribuir com quantidades significativas de Pb no solo, dependendo da fonte deste lodo (McLaughlin et al., 1999).

Kabata-Pendias & Pendias (1992) reportam que o destino do Pb no solo, proveniente de atividades antropogênicas, tem sido causa de muitas pesquisas e investigações, devido à entrada desse metal na cadeia alimentar do homem. O acúmulo de Pb na superfície de solos expostos a várias fontes de poluição, em alguns locais, já alcançou um valor bem alto (aproximadamente 2%) de material de terra seca. Deve ser enfatizado que contaminação de

solos com Pb é um processo cumulativo praticamente irreversível, aumentando, dessa forma, os teores desse metal na superfície do solo, o que indica uma correlação na disponibilidade de absorção do mesmo pelas raízes das plantas.

Segundo McLaughlin et al. (1999) e Sriyaraj & Shutes (2001), a entrada de Pb nos solos agricultáveis ocorre pela deposição atmosférica de Pb derivada da combustão de gasolina contendo aditivos de Pb e de emissões veiculares, bem como da mineração de metais não ferrosos, em áreas de alto tráfego veicular, centros urbanos, ou áreas industrializadas, onde a deposição atmosférica é bem alta. Por exemplo, constatou-se uma deposição anual de $50\text{g de Pb.há}^{-1}.\text{ano}^{-1}$ sobre 20 km ao longo de Adelaide Sul da Austrália.

Elementos aditivos antidetonantes utilizados em gasolina como MTBE - metiltercbutil éter, Pb e outros, são grandes fontes de contaminação de solos e plantas, pois partículas desse metal são aerotransportadas a longas distâncias. Numerosas pesquisas têm sido realizadas nos Estados Unidos e Reino Unido mostrando a presença de Pb na superfície dos solos e das plantas pela observação de um raio de 50 m em torno de rodovias (Adriano, 1986; Tam et al., 1987; Warren & Birch, 1987; De Miguel et al., 1997).

Garcia & Millan (1994), em estudo realizado, coletaram 5 amostras de solos, localizadas entre 2 a 3 metros da margem ao longo da rodovia Guipúzcoa - Espanha - distanciando-se da área industrial, para determinar a presença de metais pesados, encontrando, através da extração por água régia e ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) e análises por espectroscopia de absorção atômica, Cd, Ni, Pb e Zn entre outros. Verificaram que a concentração dos metais diminuía com a distância da fonte de poluição. Esses autores confirmam que o tráfego intenso de automóveis é uma das principais fontes de contaminação por metais à margem das estradas.

Mi et al. (1998) determinaram os teores de 8 elementos metálicos em aditivos de gasolina, e obtiveram as seguintes concentrações para os metais: Cd 0,03-0,20 mg.L, Cr 9,81-11,0 mg.L, Fe não detectável-0,52 mg.L, Mn 231-240 mg.L, Ni 3,82-4,20 mg.L, Pb não detectável, V 8,80-93,1 mg.L e Zn não detectável. A emissão de compostos organometálicos em aditivos da gasolina identifica um perigo, pois aumenta a possibilidade de efeitos adversos à saúde humana pela contaminação ambiental.

Münch (1993), comparando solos de floresta natural com solos coletados a distâncias padronizadas (de 0 a 15 metros) da margem de rodovias no oeste da Alemanha com densidade de tráfego de 3.200 carros/dia, observou durante um período de 30 anos (1961 a 1991) que as concentrações de cádmio, chumbo, níquel e zinco diminuía com o aumento da distância da estrada, sendo que a concentração de cádmio e chumbo no solo próximo à rodovia era cinco vezes maior que a do solo natural. Na amostra coletada à margem da estrada, foram encontrados valores em ppm para os contaminantes de: 2 mg de Cd.Kg⁻¹ de solo; 32 mg de Ni.Kg⁻¹ de solo; 245 mg de Pb.Kg⁻¹ de solo e 241 mg de Zn.Kg⁻¹ de solo.

Ward (1990) investigou o grau de contaminação e dispersão de metal pesado ao longo de rodovias inglesas com diferentes densidades de tráfego, como resultado da atividade de veículos automotores. As amostras de solo, planta e poeira foram retiradas de três rodovias com diferentes densidades de tráfego (50-60.000; 60-100.000 e 100-150.000 veículos por dia) e também em áreas onde a contaminação por veículos era inexistente (“background”), ou seja, no interior do North Yorkshire Dales National Park. Os resultados encontram-se na Tabela 8. O mesmo autor cita diferenças de concentração de metais no solo em diferentes profundidades como mostra a Tabela 9.

Tabela 8 - Concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) de elementos traço em rodovias.

Amostras	Veículos/dia	Concentração dos elementos $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$		
		Níquel	Zinco	Cádmio
Solo	50.000	161	320	2.0
	75.000	275	675	10.7
	120.000	314	940	9.1
	Background	28	68	0.4
Poeira	50.000	256	860	4.0
	75.000	375	955	15.4
	120.000.	429	1472	9.6
	Background	45	152	6.8
Vegetação	50.000	10.1	41	1.6
	75.000	24.5	117	4.9
	120.000	21.7	142	5.2
	Background	0.9	15	0.4

Fonte: Ward, 1990.

Tabela 9. - Concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) de elementos traço no perfil do solo a margem da rodovia com densidade de tráfego de 120.000 veículos por dia.

Profundidade (cm)	Concentração dos elementos ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		
	Níquel	Zinco	Cádmio
0 – 2	314	940	9.1
2 – 4	208	320	2.1
4 – 6	167	418	1.0
6 – 8	108	260	0.8
8 – 10	55	140	0.7
10 – 20	67	172	0.7

Fonte: Ward, 1990.

Duarte (1999) constatou a presença de metais pesados como Cd, Ni, Zn e Pb, em amostras de solos ao longo de quatro rodovias no interior do Estado de São Paulo, com tráfego variável de veículos. Este trabalho demonstrou teores destes metais acima dos valores de *background* dos solos naturais, alertando para a problemática da poluição ambiental causada pelas emissões de gases da queima de combustíveis fósseis, abrasão de pneus e outros componentes que contêm estes metais, que se depositam sob a superfície das rodovias e são levados pelas chuvas até os solos que a margeiam ou são aerotransportados a distâncias destas rodovias. Estes resultados são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10: Teores de metais (mg.Kg^{-1}) nas amostras de solos coletadas de 0 a 20 cm de profundidade e em distância das rodovias: Pedágio de Botucatu, Marília-Assis, Base da Polícia Rodoviária de Marília e Base da Polícia Rodoviária de Gália.

Amostra 0 - 20 cm de profundidade	Tráfego de Veículos/dia	Distância m	Concentração mg.Kg^{-1}			
			CÁDMIO	CHUMBO	NIQUEL	ZINCO
S ₁ (solo) (Botucatu) Rodovia Castelo Branco	10.000	10	0,084	6,40	1,60	2,40
		20	0,048	4,90	1,30	1,00
		30	0,060	2,30	1,00	3,40
		40	0,060	1,80	1,10	2,40
		50	0,052	1,40	1,20	2,00
S ₂ (solo) (Assis) Rodovia Carlos Tononi	6.000	10	0,084	2,60	1,60	0,60
		20	0,080	3,00	1,60	0,80
		30	0,088	2,80	1,80	0,80
		40	0,091	3,10	1,70	0,70
		50	0,102	3,40	1,90	0,60
S ₃ (solo) (Marília) Rodovia Cmte. Jão Ribeiro de Barros	8.000	10	0,148	8,20	2,60	3,10
		20	0,124	3,10	2,90	2,60
		30	0,120	2,90	2,50	2,00
		40	0,124	3,10	2,50	1,80
		50	0,140	2,50	2,10	3,20
S ₄ (solo) (Gália) Rodovia Cmte. Jão Ribeiro de Barros	5.000	10	0,156	2,70	2,40	1,50
		20	0,152	2,44	2,60	1,50
		30	0,162	1,90	2,50	1,20
		40	0,166	1,80	2,60	1,20
		50	0,176	1,30	2,50	1,10

Fonte: Duarte, 1999.

Em estudos realizados por Othman et al. (1997), referentes à sazonalidade em períodos de verão, outono, inverno e primavera, quando correlacionados com tráfego intenso de veículos, demonstram um acréscimo dos níveis de Pb em solos e plantas ao redor da cidade de Damasco (Síria). Esse Pb vem da queima de combustíveis enriquecidos com aditivos que contêm o elemento; os particulados são aerotransportados às margens da rodovia e acabam sendo depositados nas superfícies que a compõem, sejam elas solos, plantas ou animais.

Wang et al. (2001) compararam a concentração dos elementos Co, Zn, Cu, Cd e Pb em Beijing (China) com Delft (Holanda). Observaram que os resultados das

concentrações dos metais foram maiores que os da Holanda, correlacionando estes dados com a influência da combustão de carvão das indústrias e a maior parte do Pb aerotransportado em áreas urbanas provenientes da combustão de gasolina aditivada com o metal.

As concentrações de níquel nos solos do mundo são muito variáveis dependendo, principalmente, do material de origem. Entre as fontes que contribuem para a elevação de níquel nos solos, estão os materiais agrícolas como os fertilizantes fosfatados que possuem uma pequena porção de níquel, a deposição atmosférica resultante da queima de combustíveis e óleos, combustão de carvão, fundição, mineração e aplicação de lodos de esgoto no solo (Nickel, 1989; McGrath & Smith, 1990; Malavolta, 1994; De Miguel et al., 1998).

Para Kiekens (1990), as principais fontes poluidoras de zinco nos solos são as atividades de mineração, uso agrícola de lodos de esgoto e materiais compostados bem como o uso de agroquímicos, tais como fertilizantes e pesticidas que contêm zinco. Esse elemento, juntamente com o cobre, níquel e cromo, mostra-se fitotóxico quando encontra-se em elevadas concentrações.

Os compostos de metais pesados mais comuns, e que são aplicados aos solos, são os compostados de lodos de esgoto, que apresentam quantidades significativas de Ag, Cr, e alguns como Cu, Pb e Zn, que eram associados até então apenas ao volume relativo de tráfego de veículos. O fato é que concentrações médias destes elementos são de 2 a 3 vezes maiores nas áreas urbanizadas que naquelas intactas pela ação humana (De Miguel et al., 1998).

Li et al. (2001) relatam que Cd, Cu, Pb e Zn são bons indicadores da contaminação dos solos, porque aparecem na gasolina, componentes dos carros, óleos

lubrificantes e emissões de incineradores industriais. Estes autores correlacionam a presença destes metais nos solos, poeiras ao longo de rodovias e ruas, com a emissão de gases provenientes da queima de combustíveis e da abrasão dos pneus com a superfície asfáltica.

Balachandran et al. (2000) examinaram a composição química para material particulado aerotransportado na região de Delhi (Índia), e os principais metais pesados encontrados foram Pb, Zn, Cd, Ni e Fe, que apresentaram uma concentração 6 vezes maior que o natural para os solos. As principais fontes responsáveis pelo aparecimento destes elementos químicos nestas concentrações são as emissões veiculares, emissão industrial e ressuspensão do solo.

A cidade de Nova Iorque (U.S.A.) é uma das cidades mais densamente povoadas no mundo e seus parques são historicamente importantes a milhões de pessoas para diversão, relaxamento e recreação. Foram coletadas 35 amostras de solos de 10 parques diferentes: Central Park, Riverside Park e Fort Washington Park de Manhattan, Kissena Park, Forest Park e Flushing Meadows Corona Park do Queens, Prospect Park e Owls head Park no Brooklyn e Close Lake e Conference House Park do Staten Island. As amostras foram retiradas distantes das margens dos parques e foram determinadas concentrações significativas de Cd, Zn, Pb, Cu. Os autores sugerem que a fonte de contaminação se dá pela proximidade dos parques às ruas de tráfego intenso de veículos onde os metais são aerotransportados (Khandker & Friedman, 2000).

Li et al. (2001) pesquisaram em solos de 60 parques na área urbana de Hong Kong (China) elevadas concentrações de Cd, Cu, Pb e Zn. Os autores relatam que a presença destes metais ocorre pela rápida urbanização e por estes parques estarem muito próximos aos locais de emissões gasosas industriais e veiculares.

4.3.2 - Metais traço na atmosfera.

Os contaminantes atmosféricos são emitidos por todos os tipos de ações de combustão bem como por outros processos químicos e físicos. Em áreas urbanas, os veículos são as principais e mais importantes fontes, fazendo com que a contaminação atmosférica seja correlacionada com o tráfego de veículos, como também os níveis de Pb, por deposição de material particulado (Contreras & Blanco, 1990; Hautala et al., 1995; Wilcke & Kaupenjohann, 1998; Kim et al., 1999).

A combustão de carvão e combustíveis lança na atmosfera enxofre e óxidos de nitrogênio. Sulfatos, nitratos e ozônio são contaminantes secundários, resultantes de reações químicas dentro da atmosfera. Os contaminantes primários principais lançados na atmosfera são dióxido de enxofre (SO₂), monóxido de nitrogênio, hidrocarbonetos e metais pesados (Pb, Cd). Estes contaminantes estão relacionados com estudos de afecções respiratórias devido a contaminantes atmosféricos (Leduc et al., 1995; Oduyemi & Davidson, 1998; Gzyl, 1999).

As tecnologias desenvolvidas para evitar a emissão de contaminantes na atmosfera podem classificar-se em dois grandes grupos: Medidas Primárias, cujo objetivo se baseia em evitar a formação dos contaminantes, e Medidas Secundárias, cujo objetivo consiste em evitar que cheguem à atmosfera. Sendo assim pode-se distinguir um terceiro grupo de medidas que tratam de evitar o acúmulo dos contaminantes em certas regiões. Entre estas podem-se mencionar as tecnologias baseadas na dispersão do contaminante e as medidas legislativas relativas à localização de indústrias e circulação de veículos (Garcia, 2000). Evitar a formação de contaminantes é a solução mais racional, cobrando-se assim as medidas primárias, em que se pode trocar o processo e utilização de matérias primas por aquelas que

respeitem a qualidade ambiental. Como exemplos, podem ser mencionadas a combustão catalítica em leito fluidizado, a normatização e desenho de queimadores, a eliminação de Pb na gasolina.

O papel da poluição do ar como um fator de risco para infecções respiratórias tem sido motivo de vários estudos. Experiências com animais demonstram que esses contaminantes do ar diminuem a eficácia de mecanismos de defesa pulmonares e aumentam a sensibilidade para infecções respiratórias. Não obstante, por causa da diferença de sensibilidade entre espécie animal e entre condições de exposição, esses efeitos são difíceis de extrapolar aos humanos, demonstrando a necessidade de investigações no sentido de se obterem maiores informações sobre o assunto (Tong & Lam, 1998; Chatterjee & Banerjee, 1999; Quitério & Silva, 2001).

Dincer (1998) e Hollander & Brown (1992) descrevem que a energia é um item chave na relação com o desenvolvimento, o seu consumo determina quão severos podem ser os danos e sequelas ao meio ambiente. Globalmente o consumo de energia em países desenvolvidos e em desenvolvimento resulta em significativas emissões de gases, pois somam-se aí as emissões provenientes das indústrias, desmatamento e circulação de veículos automotores. Países industrializados contribuem com a emissão de aproximadamente 11 tipos de resíduos gasosos, como dióxido de carbono, metano, CFCs, ozônio, metais pesados entre outros.

Através de diretrizes governamentais que limitam as emissões desses contaminantes pelos automóveis, desde 1990, a legislação da Califórnia - California Air Resources Board (CARB) - vem requerendo uma redução dos níveis de SO₂ e particulados, melhorando a qualidade do ar em regiões urbanas nos últimos anos (Schuetzle et al., 1994).

Gulyurtluo et al. (1996) determinaram a emissão de poluentes provenientes da queima de óleos residuais. Neste estudo verificou-se que, para cada kg de óleo queimado, cerca de 1,13g de Pb, 21 mg de Cu e 5,4 mg de Cr são emitidos para atmosfera.

Em um estudo realizado por Tezieva (1994), foram observados, durante um período de 5 anos, trabalhadores de uma indústria de produção de placas de eletrozinco, expostos a uma qualidade de ar suspeita. Resultados obtidos mostraram que os empregados que trabalhavam na zincagem das placas estavam expostos a concentrações altas de elementos pesados (chumbo, zinco, cádmio entre outros).

Pandey et al. (1998) pesquisaram na cidade de Bhilai (Índia), cujas características são as seguintes: uma população de 688.670 habitantes, um número de indústrias ao redor da cidade no total de 1.867 e onde circulam aproximadamente 125.000 veículos. Monitoraram a presença de elementos traço na atmosfera, mostrando altos níveis de metais pesados em aerossóis como Zn, Fe, Cu, Pb, Cd, C, Be. Para justificar a origem da presença destes metais na atmosfera os autores os dividiram em 4 grupos, sendo: primeiro grupo (Be, Cd, Cr, Ni, V): proveniente de atividades de metalurgia para metais não ferrosos, exaustão de diesel, combustão residual de óleos; segundo grupo (Fe, Mn, Ti): produto de operações de metalurgia; terceiro grupo (Cu, Zn): operações de fundição do metal e de combustão de carvão vegetal, mineração de cobre e emissões veiculares; quarto grupo (Pb): é principalmente um produto da emissão de combustíveis à base de petróleo aditivado com Pb, usado ainda na maior parte da Índia.

Este estudo corrobora a correlação entre níveis significativos de elementos traço na atmosfera provenientes principalmente dos resíduos da queima de combustíveis, ou seja, por emissões veiculares e pelas emissões industriais.

A origem desses metais pesados é bem conhecida; Pb é proveniente da combustão da gasolina que contém Pb-tetraetila utilizado como antidetonante; Ni também é utilizado como aditivo na gasolina e está presente em várias partes dos automóveis; Zn e Cd são usados em lubrificantes, pneus e partes galvanizadas dos veículos.

O efeito da redução na concentração de aditivos à base de chumbo presente na gasolina da cidade de Hong Kong, de 0,84 g.L⁻¹ em 1977 para 0,25 g.L⁻¹ em 1987, mostrou que houve uma redução da contaminação das rodovias pelo metal. Para obtenção desses dados, Ho (1990) tomou 37 amostras de aerossóis em três locais de densidades de tráfego de veículos diferentes e concluiu que a diferença entre elas foi altamente significativa, como mostra a Tabela 11.

Tabela 11: Níveis de Pb encontrados na gasolina em dois períodos, com diferentes densidades de tráfego.

Densidade de tráfego (veículos/dia)	Nível de poeira de chumbo (µg.g ⁻¹)		% de redução
	1977-78	1987	
< 5.000	1.568	626	58
5.000 - 20.000	3.391	1.113	62
> 20.000	5.345	1.621	56
total (média)	3.282	1.080	59

Fonte: Ho (1990).

A maioria destes elementos traço pode realmente encontrar-se em deposição atmosférica de partículas, primariamente pelo tráfego, pela combustão de fluidos fósseis, sendo que, em locais onde há barreiras como construção de edifícios, a concentração dos particulados como forma de poeira é maior, pois os edifícios impedem a dispersão, aumentando a concentração dos mesmos nesta atmosfera; é o caso dos grandes centros. Deve-se notar, entretanto, que a influência da deposição atmosférica não é restrita aos solos somente

dos limites da cidade ou fonte de exposição. A presença de metais traço como Pb, Cu e Zn pode ser notada até 15 km do local principal, e diminui ou desaparece abruptamente além desta distância (Nguyen et al., 1990; Keeler & Pirrone, 1996; De Miguel et al., 1998).

A emissão de metais pesados, além de ozônio e fuligem de diesel, é um dos problemas ambientais mais significantes causados pelos sistemas de transporte. A emissão destes poluentes surge de partes diferentes dos veículos (pneus, freios, escapamento, rodas, etc.). Vários tipos de emissões dessa origem dificultam calcular o risco de contaminação ambiental para esses locais (Knab et al., 2001; Weckwerth, 2001).

4.3.3 - Metais traço em águas.

Geralmente os metais dispostos em rodovias são: Pb, Zn, Fe, Cu, Cd, Ni e Cr; porém Pb, Zn e Fe representam a maior carga. Isto se dá pelo tráfego diário de veículos automotores. Os metais pesados podem acumular-se eventualmente nos sedimentos de fundo de lagoas de detenção e retenção de água localizadas à beira das rodovias, causando danos à qualidade da água que percola e aos organismos que delas fizerem uso (Norrstrom & Jacks, 1998; Tariq et al., 2001). Assim, esses autores, estudando a taxa de acúmulo do conteúdo de metais pesados nesses sedimentos, concluíram que a presença de Pb, Ni e Zn encontrados estavam abaixo do Limite de Tolerância Biológica (LTB), $32,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Pb; $23,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Zn e $2,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Ni, permitido de metais para lodos de esgoto recomendados para uso na agricultura, que é de $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Pb, $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Ni e $1800 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de Zn por grama de sedimentos de peso seco (Yousef et al., 1990; Reinirkens, 1996; Garnaud et al., 1999).

Segundo Glenn & Sansalone (2002), a neve exposta às margens de rodovias urbanas possuem alta capacidade para concentrar metais pesados e outros componentes antropogênicos. Quando são adicionados sais de Ca e Na à neve, os metais ficam mais solúveis no material, caracterizando uma poluição urbana para a neve e águas de degelo que se infiltram no solo.

Estudos realizados por Viklander (1998), na cidade de Lulea (Suécia), demonstram que, os metais mais comuns distribuídos ao longo de rodovias são Pb, Zn, Fe, Cu, Cd, Cr e Ni. A neve e as águas de chuva e degelo vêm sendo poluídas por fontes aéreas destes elementos, provenientes do tráfego de veículos, bem como dos compostos que são adicionados aos combustíveis como antidenontes, anticongelantes, fluidos de freios e rodas e até mesmo pela abrasão dos pneus com a superfície asfáltica. O tráfego de veículos aumenta em até duas vezes o grau de disponibilidade destes poluentes quando comparados com os locais sem exposição, como mostrou o estudo realizado em três locais, sendo dois deles, ruas de tráfego de veículos diários com respectivamente 4.500 veículos.dia e 20.000 veículos.dia e o outro, um parque, distante de ruas, avenidas ou rodovias.

Velde et al. (1999), Veysseyre et al. (2001), analisaram os teores dos metais como Li, B, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Pd, Ag, Sn, Sb, Ba., Au, Pb, Bi e V, presentes na neve depositada ao redor do vale Maurienne (França), principal acesso internacional para Europa Ocidental e com intenso tráfego de veículos e caminhões. Observaram teores significativos dos metais Cu, Zn, Mo, Pb, Cd e Sb, correlacionados com o tráfego dos veículos na região. Essa neve que se acumula ao longo das rodovias e no vale é o recurso principal de água para um grande número de pessoas, especialmente para as cidades de Genebra, Lyon e

Grenoble, demonstrando a preocupação com a exposição ambiental antropogênica dos referidos metais.

Schlatter (1994) e Dincer (1998) citam que as concentrações por Pb aerotransportado diminuíram nos últimos 20 anos, como consequência da diminuição no uso de gasolina com aditivos à base do metal, porém a presença de Xenobióticos de combinações lipofílicas cloradas como DDT, PCBs, metais pesados (Cd, Pb e Hg) tem demonstrado uma função de marcadores principalmente para a poluição geral do ambiente, pois tais compostos acabam sendo conduzidos para os animais em altas concentrações, em decorrência de seu largo emprego industrial e na agricultura.

Barros et al. (2000) citam que o estudo de tecnologias para remover metais se faz cada vez mais presente já que estes se tornam mais disponíveis à medida que a matéria orgânica vai degradando-os e acabam por acumular nos níveis tróficos das cadeias alimentares. Muitos cátions de metais pesados são tóxicos mesmo em quantidades pequenas e, por este motivo, o processo de depuração de águas é custoso e, não raras vezes, economicamente inviável. Devido a estas dificuldades tem sido estudada a utilização de colunas de adsorção que poderiam ser inseridas ao final do processo convencional de tratamento, diminuindo assim, a poluição do corpo receptor por metais pesados.

Sabe-se que a busca de tecnologias de custo e eficiência compatíveis é a principal limitação no tratamento de efluentes contendo metais pesados, especialmente na faixa de concentração compreendida entre 1-100 mg.L⁻¹, faixa esta extremamente crítica para emprego das técnicas convencionais de tratamento. Assim sendo, torna-se imperativo buscar novas soluções, viáveis para a solução de problemas ambientais, especialmente nos dias de hoje, em que as agências reguladoras atualizam suas normas, diminuindo ainda mais os limites

de descarte permitidos para elementos tóxicos e orgânicos, como os metais pesados (Tavares & Costa, 2000).

A maioria das contaminações das águas se dá por descargas de efluentes e resíduos provenientes de indústrias, que são lançados nos cursos d'água, contaminando rios e por consequência o mar, comprometendo a qualidade e a utilização das águas, bem como a utilização de alimentos desses sistemas. Os autores relatam que um dos primeiros incidentes por envenenamento das águas marinhas a se tornar público ocorreu na Baía de Minamata - Japão, em 1953, onde 160 casos de envenenamento por mercúrio foram reconhecidos oficialmente (Cook, 1977; Blackmore, 1998; Markich & Brown, 1998; Tipping et al., 1998).

Al-Saleh & Al-Doush (1998) citam que o uso de encanamentos e reservatórios de metal para a rede de água doméstica tem sido causa de contaminação das águas. Vários estudos mostram que consideráveis quantidades de Cu e Zn podem ser dissolvidos nas tubulações e Cd pode entrar no suprimento de latarias.

As águas não poluídas contêm menos do que $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Cd. No caso de contaminação das águas superficiais, normalmente se dá por descarga de resíduos industriais e lixiviação de áreas de aterro sanitário ou de solos que recebem lodos de esgoto (WHO - World Health Organization, 1984).

Outras formas de contaminação das águas são os sistemas de captação e armazenamento, como tanques, válvulas, bombas, tubulações e encanamentos, através do processo de corrosão, onde pode ocorrer a solubilização parcial do metal. Altas concentrações de Cd, Fe, Cu e Zn podem ser atribuídas pela corrosão natural da água na distribuição dos canos e tanques que a armazenam (Al-Saleh & Al-Doush, 1998).

A solubilidade do Cd na água é influenciada pela natureza da fonte de Cd e pelo pH da água. Em geral o Cd requer um pH significativamente alto para se adsorver a partículas orgânicas ou inorgânicas, maior do que o pH requerido para Cu e Hg (Florence, 1982). A partir do pH 9,0; o Cd apresenta tendência a se ligar com os grupos hidroxilas, formando espécies $\text{Cd}(\text{OH})^+$ (Florence, 1982; Moore & Ramamoorthy, 1984).

Nas águas naturais, o níquel se apresenta na forma de Ni^{2+} formando complexos estáveis com ligantes orgânicos e inorgânicos. Os complexos orgânicos incluem os haletos, sulfatos, carbonatos e carbonilas. Os ligantes inorgânicos como oxigênio, nitrogênio e especialmente enxofre formam fortes complexos com o níquel. Os ácidos húmicos e fúlvicos formam complexos moderadamente fortes com o níquel (Moore & Ramamoorthy, 1984). Estes autores relatam que, o zinco nas águas naturais pode apresentar-se sob as seguintes formas: (1) associado a ligantes inorgânicos - o zinco começa a hidrolizar-se com pH entre 7 e 7,5; formando $\text{Zn}(\text{OH})_2$ relativamente estável em pH superior a 8. Com pH próximo de 6,7; o zinco apresenta-se como Zn^{2+} , sendo disponível para a adsorção aos colóides minerais suspensos e complexação com matéria orgânica; (2) associado a ligantes orgânicos - a estabilidade dos complexos zinco-orgânico é aumentada pela presença de N e S no ligante; (3) associado a particulados - o zinco mostra um comportamento variável na ligação a particulados, dependendo das características físico-químicas do sistema aquático (Dauvalter & Rognerud, 2001).

Prystay & Lo (1998) relatam que uma das fontes atuais (dentre outras) de contaminação das águas é proveniente de soluções de nutrientes, utilizadas em sistemas de cultivo de vegetais, em estufas e casas de vegetação. A esterilização, reciclagem ou reutilização dessas soluções acabam por onerar o processo industrial na produção de vegetais

em larga escala, sendo mais viável seu descarte e a formulação de “novas” soluções. Geralmente o destino dado a essas substâncias é seu lançamento nos recursos hídricos, seja pelo sistema de esgoto urbano seja pura e simplesmente pelo despejo em cursos d'água, próximos aos locais de produção de vegetais.

Mikkelsen et al. (1996), em investigações a dois locais em rodovias na Suíça, para infiltrações das águas de chuvas vindas dessas rodovias, de volume de tráfegos de veículos no Local A de 37.000/dia e Local B de 2.300/dia, comprovaram a presença de metais pesados como Cd, Ni, Zn, Pb, Cr, Co, Cu em níveis que comprometem a qualidade ambiental. Os teores dos metais encontrados foram da ordem de: para Cr entre 14 e 17 mg.kg⁻¹; Co entre 2,4 e 5,8 mg.kg⁻¹; Ni entre 7 e 29 mg.kg⁻¹; Cu 13 e 160 mg.kg⁻¹; Zn entre 13 e 805 mg.kg⁻¹; Cd entre 0,2 e 4,9 mg.kg⁻¹; Pb entre 4 e 1.565 mg.kg⁻¹.

Muschack (1990), Reinirkens (1996) e Legret & Pagotto (1999) afirmam que as águas das chuvas contribuem, através das enxurradas sobre as rodovias, para a contaminação do meio ambiente (solo, planta e cursos d'água), pois acabam arrastando partículas provenientes da abrasão de pneus - devido à presença de fuligem e óxidos de metais pesados como Zn, Cr, Cu, Ni e Pb que são utilizados como aditivos; dos fluidos de freios - constituídos principalmente por compostos inorgânicos à base de Ni, Cr, Cu e Pb; da emissão de gases da queima de combustíveis - contendo teores consideráveis de aditivos de metais pesados como Pb, Cr, Ni, Cu, V, bem como organo-fosfatos.

Davis et al. (2001) investigaram o arraste dos metais Pb, Cd, Cu e Zn em águas de enxurradas de áreas urbanas. Neste estudo foram analisadas amostras de óleos de motos, pneus e água de chuva produzida artificialmente e utilizada sobre os automóveis e telhados. Devido à abrasão dos pneus com a superfície asfáltica quantidades significantes dos

metais são liberados, por exemplo Pb $11 \mu\text{g.L}^{-1}$, Cd $1,9 \mu\text{g.L}^{-1}$, Cu $280 \mu\text{g.L}^{-1}$, Zn $330 \mu\text{g.L}^{-1}$. Nas amostras de óleo para motores foram encontradas as seguintes concentrações para os metais: Pb $1100 \mu\text{g.L}^{-1}$ de óleo, Cd $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ de óleo, Cu $2100 \mu\text{g.L}^{-1}$, Zn $1,25 \times 10^5 \mu\text{g.L}^{-1}$ de óleo. Estes autores relatam ainda que a presença de obstáculos em segmentos de rodovias, como por exemplo semáforos, aumenta o número de frenagem e aceleração dos veículos e, em consequência, há um aumento da abrasão dos pneus e freios e da emissão de gases e hidrocarbonetos, que se acumulam principalmente em rodovias de superfície áspera.

Lee et al. (1997) observaram concentrações de Pb, Cd e Zn em águas e sedimentos, coletados de caixas de retenção da rodovia A-71 em Sologne (França), obtendo valores médios para as águas e sedimentos respectivamente: Pb $0,72 \mu\text{g.L}^{-1}$; Zn $44,9 \mu\text{g.L}^{-1}$; Cd $0,73 \mu\text{g.L}^{-1}$; Pb $1456,0 \mu\text{g.g}^{-1}$, Zn $2861,0 \mu\text{g.g}^{-1}$, Cd $2,72 \mu\text{g.g}^{-1}$, Mn $589,0 \mu\text{g.g}^{-1}$. Os autores atribuem a presença destes metais nestas concentrações ao tráfego intenso de veículos que contaminam o ambiente.

4.3.4 - Metais traço em plantas.

As principais fontes de elementos traço para as plantas são as soluções que contenham esses elementos ou os constituintes do solo, pois desses nutrientes depende o desenvolvimento das mesmas. Um dos fatores mais importantes que determina a disponibilidade biológica de um elemento traço é a sua capacidade de se ligar a outros componentes (Gough et al., 1979; Sims & Kline, 1991; Sánchez-Camazano et al., 1994).

Segundo McLaughlin et al. (1999), devido à adição para a essencialidade e crescimento das plantas e/ou nutrição humana, alguns elementos micronutrientes podem ser tóxicos a ambos, animais e humanos, em altas concentrações, a

exemplo, o Cu, Cr, F, Mo, Ni, Se e Zn. Outros elementos traços como Ad, Cd, Hg e Pb são inadvertidamente colocados entre a cadeia alimentar pondo em risco a saúde humana e dos outros animais. As fontes destes elementos variam e a propensão para as plantas acumularem e translocarem-nos depende em grande parte do tipo de solo, fatores climáticos, tipo de plantas e forma de agricultura empregada. A biodisponibilidade destes contaminantes para os seres humanos também depende da especiação dos mesmos nos alimentos, composição da dieta e estado nutricional.

Em geral, as plantas absorvem prontamente esses elementos dissolvidos nas soluções do solo, seja na forma iônica seja quelado na forma de complexos. A absorção pode ser resumida da seguinte maneira: normalmente ocorre em pequenas concentrações na solução do solo; depende em grande parte das concentrações na solução; a taxa de absorção depende fortemente da ocorrência de íons H^+ e também de outros íons; a intensidade da absorção varia com a espécie da planta e a fase de desenvolvimento; os processos são sensíveis a algumas propriedades do ambiente, como temperatura, aeração e potencial redox; pode ser seletiva para um íon em particular; a acumulação de alguns íons pode acontecer contra um gradiente de concentração (Fernandes & Henriques, 1990; Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

As preocupações ambientais, em relação à poluição por metais pesados, surgem por causa da propriedade desses metais de se acumularem no ambiente. No caso do solo, geralmente se fixam na camada de 0-20 cm de profundidade, que apresenta maior índice de fertilidade e é a mais utilizada para fins agrícolas (Sadovnikova & Zyrin, 1986; Nriagu, 1991).

A biodisponibilidade de elementos traço de fontes aéreas para as folhas pode ter um impacto significativo na contaminação da planta e também é de importância prática em aplicações de fertilizantes foliares. A concentração foliar desses elementos ocorre em duas fases - penetração cuticular não metabólica, que geralmente é considerada a rota principal de entrada, e mecanismos metabólicos que correspondem ao acúmulo do elemento contra um gradiente de concentração. Esse processo é responsável por transportar íons pela membrana plasmática até a célula, indicando que esses elementos podem ser translocados a outros tecidos da planta, inclusive para as raízes, onde os excessos de alguns metais parecem ser armazenados. A taxa de mobilidade de elementos traço entre os tecidos varia grandemente dependendo do tipo de planta, sua idade e o elemento envolvido (Kabata-Pendias & Pendias, 1992; Oliver et al., 1996).

Odukoya et al. (2000) utilizaram cascas de árvores para determinar a presença de Pb, Zn e Cu provenientes da contaminação atmosférica, na cidade de Abeokuta (Nigéria). Coletaram as amostras de locais de alto e baixo tráfego de veículos. A existência de metais nas amostras se dá pela adição de Pb tetra-etila, ainda muito utilizado como aditivo da gasolina; a presença do zinco está correlacionada com vários óleos lubrificantes enriquecidos com o metal e também como parte no processo de vulcanização da borracha dos pneus; para o Cu não existe nenhuma correlação direta com as emissões dos veículos, seu aparecimento provavelmente se dá pela própria composição do solo ou por resíduos de queimadas, uma prática comum na África Tropical. A Tabela 12 demonstra os valores médios obtidos da extração de Pb, Cu e Zn de cascas de árvores em áreas com diferentes tráfegos de veículos.

Harkot & Czarniecki (1999) investigaram 48 espécies de plantas em jardins próximos às ruas da cidade de Lublin (Polônia), sendo 12 delas gramíneas, observando concentrações dos metais pesados na ordem de Ni 8,66 a 9,32 mg.kg⁻¹; Pb 27,30 a 39,96 mg.kg⁻¹; Zn 47,12 a 57,44 mg.kg⁻¹ e Cd 0,10 a 0,16 mg.kg⁻¹. Os autores relacionam os teores dos metais encontrados com o tráfego de veículos.

O emprego de matrizes biológicas como musgos e líquens, para a biomonitoração ambiental de metais pesados provenientes de poluição atmosférica, ocorre há cerca de 30 anos. São utilizados principalmente pela sua alta absorção a esses elementos e devido ao seu baixo custo (Quevauviller et al., 1996; Riga-Karandinos & Karandinos, 1998; Swales et al., 1998; Vasconcelos & Tavares, 1998; Genoni et al., 2000).

Tabela 12: Valores médios obtidos da extração de Pb, Cu e Zn de cascas de árvores em áreas com diferentes tráfegos de veículos.

Área	Pb	Cu	Zn
Local com alta densidade de tráfego de veículos	72,7 µg.g ⁻¹	9,9 µg.g ⁻¹	286,8 µg.g ⁻¹
Local com baixa densidade de tráfego de veículos	10,5 µg.g ⁻¹	6,9 µg.g ⁻¹	45,9 µg.g ⁻¹

Fonte: Odukoya et al. (2000).

Concentrações de Mn, Ni, Pb e Zn em solos e musgos *Pleurothecium denticulatum* utilizados como bioindicadores às margens de estradas na Índia são mais altas que em regiões distantes. Essa contaminação ocorre por fontes antropogênicas aerotransportadas relacionada ao tráfego intenso de veículos (Gupta & Gupta, 2001).

Gombert & Asta (1998) utilizaram 9 espécies de líquens para determinar a presença de Pb e Cd, emitidos por um incinerador municipal em Grenoble (França). Dividiram em 3 grupos: o primeiro grupo de líquens foi exposto abaixo da fonte de emissão do incinerador, o segundo grupo acima e o terceiro em um local afastado (como

controle). As espécies dos líquens não apresentaram nenhuma alteração fisiológica quanto à exposição, porém acumularam os metais pesados de forma variável de acordo com a espécie e as condições de poluição.

Al-Shayeb et al. (1995) propõem a utilização de vegetais superiores, no biomonitoramento para Pb e outros elementos contaminantes atmosféricos. Utilizando a palmeira *Phoenix dactylifera* L., em áreas da cidade de Riyadh (Arábia Saudita), onde o intenso tráfego de veículos e o uso de fluidos à base de Pb largamente adicionados aos combustíveis promovem a alta contaminação atmosférica do local, os autores observaram que essa espécie acumulou teores significativos do metal, demonstrando a viabilidade de sua utilização como biomonitor ambiental.

Para Tavares & Carvalho (1992) e Vasseur et al. (1998), as principais fontes antropogênicas de metais pesados no ambiente são fertilizantes, pesticidas, água de irrigação contaminada, combustão de carvão e óleo, emissões veiculares, incineração de resíduos urbanos e industriais e, principalmente, mineração, fundição e refinamento de minérios.

Os elementos traço são envolvidos em importantes processos metabólicos como respiração, fotossíntese e fixação de alguns nutrientes. Portanto, se a provisão de um elemento traço essencial é inadequada, isto acarretará deficiências no desenvolvimento da planta. Sintomas visíveis são importantes na diagnose de deficiências, porém a perturbação nos processos metabólicos e perdas conseqüentes na produção de biomassa podem acontecer antes dos sintomas de deficiência. Os testes mais usados para diagnosticar a presença ou a ausência desses elementos são análise de solo e análises de

plantas, pois as plantas são muito mais resistentes a uma concentração elevada, que para um conteúdo insuficiente de um determinado elemento (Adriano, 1986).

Embora o Cd seja considerado um elemento dispensável para os processos metabólicos, é efetivamente absorvido pela raiz e sistemas foliares e também se acumula em microrganismos no solo. Algumas plantas revelam grande afinidade para absorver Cd (espinafre e nabo), comprometendo dessa forma vários processos metabólicos, pois esse elemento tende a formar complexos com metaloproteínas, despertando assim a necessidade de se controlar o elemento tanto no solo como nas plantas (Chaney et al., 1996; Tack et al., 1998). Para tanto, Kabata-Pendias & Pendias (1992) sugerem que se façam análises pertinentes de solo e de plantas.

Os mecanismos de aquisição de Pb para as plantas são pouco entendidos. E embora haja uma dificuldade de se trabalhar realisticamente, tal procedimento demonstra adequadamente a contaminação da solução do solo e a superfície de contaminação das plantas. Conseqüentemente vários trabalhos estão sendo conduzidos a campo para melhor relevar e controlar a entrada de Pb em plantas (McLaughlin, 1999).

O Pb não representa qualquer papel essencial ao metabolismo de plantas, porém aquelas cultivadas em áreas contaminadas apresentam alto conteúdo do metal. A translocação do Pb, pelas raízes, para a parte aérea da planta, representa apenas 3%, sendo que a fonte principal de contaminação é pela deposição nas folhas de compostos de Pb emitidos na forma de gases, que são absorvidos dessa forma. O conteúdo de Pb em plantas cultivadas em áreas urbanas e industriais apresenta um risco à saúde, pois se as plantas estiverem contaminadas pelo metal podem vir a contaminar quem delas se alimentar (Biego et al., 1998).

Não existem evidências de que o Ni seja necessário ao desenvolvimento de animais e vegetais (Nickel, 1989), entretanto, Welch apud Casarett & Doulls (1986) relata que o níquel pode ser necessário para alguns vegetais que requerem nitrogênio do solo sob a forma de compostos de uréia. Os estudos revelaram que o Ni estimulava a germinação de algumas espécies de árvores, porém essa necessidade requer um maior número de pesquisas já que o Ni é um elemento tóxico aos animais e ao homem.

Adriano (1986) cita que o Zn é muito importante para a nutrição de plantas devido ao seu envolvimento em um grande número de metaloenzimas vitais. É essencial para a estabilidade dos ribossomos citoplasmáticos, catálises dos processos de oxidação, na síntese do ácido acético e transformação de carboidratos. Kahle (1995) estudou a relação dose-efeito de metais pesados (Pb, Cd, Zn, Ni, Hg entre outros) em plantas, através da contaminação por soluções ricas nesses metais, observando deficiência no crescimento, produção de biomassa e sistema radicular.

Samecka & Kempers (1996) observaram o acúmulo de metais pesados em plantas aquáticas (macrofitos aquáticos) que cresciam próximas a um lago em Wroclaw (Polônia), localizado em uma área afetada pela poluição atmosférica e poluentes de uma fábrica química. Reportaram que as concentrações mais altas de Cd, Ni, Zn, Pb, Co, Cr, Cu e Hg na superfície das águas e macrófitos aquáticos ultrapassaram os valores estabelecidos como referência. Um número de métodos têm sido propostos para a avaliação da entrada de metais pesados do solo em plantas. Geralmente, o fracionamento químico tem levado a uma operação comum: aproxima a ponte entre a relação da fração disponível do metal no solo e seu conteúdo em plantas. Uma larga variedade de extratores, ácidos fracos, sais neutros, e ácidos

quelantes têm sido usados na extração de metais disponíveis em plantas. (Sauerbeck & Hein, 1991).

Contudo estes métodos estão sujeitos a limitações analíticas, mas como estudos continuam a mostrar considerável atenção. Entretanto, muitos deles também estão em condições específicas por causa da eficiência dos extratores na remoção dos metais disponíveis para as plantas e as várias espécies de plantas, tipo de solo, e extração usada no que concerne ao metal. Então estes não são métodos absolutamente confiáveis na determinação da disponibilidade de metais para plantas, e uma incompleta adoção deles, contudo, propõe um acesso maior não aconselhável. Isto aponta para o fato de que maiores interpretações refinadas das propriedades do solo são necessárias para melhor caracterizar metais pesados, sendo especificamente mais significativos a área extensa do solo e os fatores que dele decorrem (Quian et al., 1996).

4.3.5 - Metais traço em animais.

Ward & Savage (1994), estudando os microelementos (cádmio, níquel, zinco, chumbo, cobre e bromo), no sangue, lã e pêlos de animais (ovelhas, cavalos e gado) que pastavam em locais expostos a emissões de gases de automóveis em rodovias de Londres (com densidade de tráfego de 90.000 veículos por dia) em comparação com animais não expostos, observaram altos níveis de chumbo e cádmio no sangue das ovelhas; valores significativamente altos de bromo, cádmio, níquel, zinco e chumbo nas amostras de lã; e altos teores de metais pesados no sangue e no pêlo de cavalos.

Wolkers et al. (1994) citam que altas concentrações de metais pesados têm sido mostradas em órgãos de animais silvestres, a maioria em áreas não industrializadas.

A concentração desses metais em órgãos de animais herbívoros pode ser indicativa de níveis de contaminação ambiental. A contaminação de ecossistemas com metais pesados como Cd e Pb é um sério problema, pois ambos ameaçam o habitat e a saúde de animais silvestres e do ser humano. Embora esses metais sejam componentes naturais na crosta da Terra e em sistemas biológicos, suas concentrações têm aumentado no ecossistema durante as últimas décadas devido às atividades industriais e outras atividades humanas, pois pequenas partículas de Cd e Pb contidas em compostos ou poeiras contaminadas são conduzidas para a atmosfera e podem ser transportadas por longas distâncias, resultando na contaminação do solo e vegetação de áreas industrializadas bem como das áreas não industrializadas.

Stansley et al. (1991) realizaram uma investigação em uma área de caça a veados, no estado de Nova Jersey (USA.), coletando 86 amostras de fígado desses animais e observaram teores de cádmio significativamente altos nas amostras. Os autores tomaram como base o limite tolerável (ppb) de 70 μg de Cd para um indivíduo de 70 Kg, valores estabelecidos pela W.H.O.(1984), e compararam com seus resultados: bastaria que um indivíduo consumisse apenas 20 μg a mais para estar exposto ao risco de contaminação e intoxicação.

A contaminação dos animais pode ocorrer por inalação dessas partículas ou pela ingestão de alimentos contaminados; isto foi comprovado pelo estudo realizado por Wolkers et al. (1994), que comparou teores de Pb e Cd presentes nos rins e fígado de veados e javalis de uma floresta com os de outros animais da mesma espécie (controles), verificando que esses animais tinham altos níveis desses metais nesses órgãos e alertando para o perigo do consumo dos mesmos para os seres humanos.

Ong Che & Cheung (1998) investigando uma área de preservação ambiental em Mai Po – Hong Kong, por ser santuário migratório para várias aves, determinaram a presença de quatro metais, Cr, Pb, Fe e Zn, nos sedimentos e em tecidos de crustáceos vindos desse local, demonstrando assim a disponibilidade destes elementos ao ambiente e aos animais que se alimentam no local. A contaminação foi resultante da crescente urbanização e industrialização próxima a Mai Po.

Conti & Botre (2001) mediram as concentrações de Cd, Cr e Pb em abelhas melíferas e nos produtos da colméia (mel, pólen, própolis e cera). Foram coletadas amostras de 4 locais ao redor da cidade de Roma (Itália) e o quinto local no centro da cidade, que recebe intenso tráfego veicular. Estes dados experimentais revelaram níveis significativos dos metais e indicam que as abelhas, bem como os produtos da colméia, podem servir como bioindicadores para poluição ambiental.

4.3.6 - Metais traços em seres humanos.

O homem tem sido alvo de exposição a contaminantes que colocam em risco a sua qualidade de vida interferindo diretamente em sua saúde e sobrevivência. Mutti (1996) descreve que o conceito de “risco” se refere à identificação do perigo, à avaliação de exposição e à ocorrência de efeitos adversos à saúde, demonstrando assim que existe uma relação estreita entre os termos “exposição” e “risco” (Brown, 1995; White, 1995; Hill, 1996; Tong & Lam, 1998).

Schio (2001) cita que para que um resíduo possa ser considerado como risco, não basta que apresente propriedades que o caracterizem como perigoso, é necessário que entre em contato com os possíveis receptores (homem, flora, fauna), em uma quantidade e

durante um tempo suficiente para que exerça seus efeitos indesejados. Entretanto inúmeras situações de risco têm ocorrido, contrariando tal argumentação. Por exemplo, a contaminação da população esquimó com produtos organoclorados, que ocorre com a aplicação de tais produtos em regiões longínquas, e ao acúmulo dos poluentes na cadeia alimentar da qual aquela população é integrante (Marshall et al., 1986; Swietlicki et al., 1996; Zocchetti et al., 1996).

O risco é definido como a probabilidade de um resíduo perigoso produzir um efeito adverso e danoso. Em caso de concretizar-se o risco, a magnitude e a intensidade do efeito e dano dependerá do número de indivíduos que podem ser afetados, tanto atualmente, quanto no futuro. É sabido que as pessoas convivem diuturnamente com uma gama de produtos perigosos, sem se aperceberem ou mesmo se incomodarem com o risco potencial que representam.

Ainda dentro do contexto de risco têm-se duas classificações:

- Risco voluntário: decidido pelo livre arbítrio do indivíduo, ou seja, um risco intencional.
- Risco involuntário: nesse caso, o indivíduo não sabe o que está acontecendo, não tem consciência do perigo ou não foi informado sobre o assunto.

De acordo com as definições acima, os riscos referentes à contaminação atmosférica se enquadram na classificação de involuntários, tendo em vista que toda a comunidade é exposta a um problema sem ter conhecimento de que ele de fato existe, sua amplitude e implicações (Schio, 2001).

Al-Saleh & Al-Doush (1998), Nevalainen & Pekkanen (1998) descrevem que estudos epidemiológicos em anos recentes indicam forte associação entre doenças em humanos, particularmente doenças cardiovasculares, desordens renais, efeitos

neurocognitivos e várias formas de câncer à presença de metais traço como Cd, Hg, Cr, Ni. Estes são atribuídos ao armazenamento de água e sistemas de encanamento.

O Cd não desempenha função biológica nos seres humanos e não é um micronutriente necessário para as plantas. Contaminações pelo elemento ocorrem nos ambientes onde há emissão de aerossóis e poeiras ricas em Cd, que é inalado causando danos pulmonares sob a forma de enfisema, fibrose peribronquial - perivascular e dispnéia. Os alimentos são contaminados através do solo pelo uso de adubos, lodo de esgoto ou pesticidas usados na agricultura (Larini, 1987; Nordberg, 1996; MacLaughlin, 1999).

Oga (1996) relata que o Cádmio é um elemento cumulativo, com uma meia-vida biológica de 19 a 40 anos. Após absorvido é transportado pelo sangue para todas as partes do organismo, sendo principalmente depositado no fígado e rins, que apresentam a maior quantidade ($15-20 \text{ mg.Kg}^{-1}$). O Cd pode ser excretado pelo sistema urinário, porém há grande dificuldade devido ao fato de estar associado a metaloproteínas de alto peso molecular, ficando retido durante o processo de filtração glomerular. Observam-se proteinúria, glicosúria e aumento da excreção de aminoácidos devido à diminuição na reabsorção tubular renal.

O cádmio é um potente inibidor de sistemas enzimáticos em nível hepático. O íon Cd^{2+} tem a capacidade de deslocar metais de metaloenzimas (o zinco da fosfatase alcalina) tornando-as inoperantes para o exercício de sua função específica. Em concentrações de $5 \times 10^{-6} \text{ M}$, provoca interferência na fosforilação oxidativa e, em concentração dez vezes maior à citada, inibe completamente a respiração mitocondrial dos macrófagos alveolares, fixando-se em elementos da cadeia respiratória (Larini, 1987).

Karmakar et al. (1998), Floranczyk (1996), Watanabe et al. (1998) relatam o efeito tóxico da contaminação por Cd no fígado de cobaias, devido à disfunção que o metal causa a várias enzimas hepáticas (atividade da S-Glutationa-transferase), pois o íon Cd^{2+} tem grande interação com os grupos tióis -SH das metalotioneínas, conduzindo a aberrações cromossômicas (efeitos carcinogênicos ou co-carcinogênicos), bem como a tumores hepáticos ou insuficiência hepática.

Vogiatzis & Loumbourdis (1998) também verificaram níveis significativos de acúmulo de Cd no fígado e rins de cobaias após tratá-las por cerca de 30 dias com CdCl_2 dissolvidos em água.

O Cd é um dos venenos profissionais e ambientais mais perigosos. O conteúdo de Ca da dieta alimentar tem relação muito estreita com a absorção do metal pela via gastrointestinal e por conseqüência o acúmulo no organismo. As interações entre o Ca e o metal podem ocorrer em fases diferentes do metabolismo (absorção, distribuição e eliminação) (Carvalho, 1983; Brzozka & Moniuszko, 1998).

Oga (1996) cita que a ação carcinogênica provocada pelas exposições ocupacionais ao cádmio foi estudada pela primeira vez em 1965. Em estudo realizado com trabalhadores americanos ($n = 602$), foi demonstrado que, entre 590 indivíduos, 179 morreram, sendo que 20 mortes foram provocadas por câncer pulmonar. A expectativa era de 12 a 15 mortes. As exposições ao cádmio resultavam em níveis urinários médios de $10\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, em 90% de 261 trabalhadores pesquisados.

O mais conhecido caso de envenenamento por via alimentar de seres humanos por cádmio se deu em Toyama no Japão por volta de 1947. Moradores de um vilarejo dessa região do Japão viviam basicamente do plantio de arroz e da pesca utilizando

as águas do rio Jintsu que banhava aquela região e que recebia os despejos e resíduos de uma fundição de Zn-Pb. As pessoas morriam apresentando os mesmos sintomas: fortes dores nas pernas e costas e, com a evolução do quadro clínico, múltiplas fraturas no esqueleto, o que sugeria uma enfermidade típica daquele lugar. Os mecanismos associados estão relacionados aos distúrbios do metabolismo do cálcio, fósforo e vitamina D, provocados por danos renais em combinação com deficiência nutricional de cálcio e proteínas, assim como por alterações hormonais, caracterizando-se assim a osteomalácia - mineralização inadequada da matriz óssea que representa no adulto o raquitismo infantil; e a osteoporose - definida como sendo uma excessiva, porém proporcional, redução do mineral e matriz óssea (Larini, 1987; Oga, 1996; Casarett & Doull's, 1996).

Países como Austrália, Nova Zelândia, Alemanha, Holanda, Dinamarca e Suécia já estabeleceram diretrizes específicas para as concentrações de metais pesados em certas categorias de alimentos. Estes valores são normalmente indicados como de risco para saúde humana, o que se faz necessárias investigações e fiscalizações constantes para a determinação dos mesmos (MacLaughlin et al., 1999).

Algumas investigações têm demonstrado que hábito de fumar pode aumentar consideravelmente a retenção e a assimilação pulmonar do cádmio. Um cigarro contém, em média, 1,4 µg de cádmio, sendo que, dessa quantidade, cerca de 0,1 µg pode ser inalado, representando para um fumante de 20 cigarros diários uma entrada de 2 a 3 µg.dia (Larini, 1987).

Milnerowisz (1997) pesquisou os níveis de contaminação por Cd, Cu e Zn em líquidos amnióticos e no leite materno, em mães fumantes e não fumantes, que viviam em uma área de alta poluição ambiental. Em fumantes ativas houve um aumento de 3 vezes na

concentração de Cd e Cu e uma concentração mais baixa de Zn. O aumento do teor de metais pesados também foi determinado no líquido amniótico e no leite quando comparados às não fumantes.

MacLaughlin et al. (1999) relatam que os riscos associados com o tempo de vida e exposição crônica ao Cd através de alimentos ainda não são bem definidos. Muitas informações a respeito são provenientes do Japão e China, onde as populações locais foram expostas aos alimentos plantados, principalmente arroz, contaminados por Cd, por estarem próximos a atividades industriais. O órgão crítico para o metal ao longo do tempo são os rins, devido ao comprometimento da reabsorção de proteínas, açúcares e aminoácidos. Casos extremos da toxicidade crônica do Cd são a osteomalácia e fraturas ósseas, que aconteceram com pessoas no Japão (doença de Itai-Itai), de modo mais alarmante sobre a população feminina, pois no pós-menopausa os sintomas se tornaram mais evidentes e estavam relacionados à dieta pela deficiência de Ca, Fe, Zn, proteínas, lipídeos e vitamina D.

O chumbo não representa um microelemento essencial para o desenvolvimento tanto de animais como de vegetais, sendo considerado como tóxico. A inalação de partículas que contenham o metal é devido às atividades industriais que envolvam a utilização do mesmo, bem como à utilização de combustíveis que contenham aditivos à base de Pb que, quando queimados, são emitidos para o ambiente, contaminando o ar, a água, o solo e as plantas. Processos de industrialização como soldas de latas também representam uma via de contaminação alimentar. A via cutânea assume importância principalmente nas exposições ocupacionais, pois os compostos inorgânicos de chumbo (sais de Pb e solução de nitrato de Pb) são praticamente absorvidos pela pele intacta; bem como os compostos

orgânicos de chumbo (Pb-tetraetila e o Pb-tetrametila) são absorvidos através da pele devido à sua alta lipossolubilidade (Nriagu, 1988; Oga, 1996).

Após absorvido, o Pb é transportado a diversos órgãos e sistemas através do sangue, pois se liga aos eritrócitos, e a maior parte do chumbo se acumula nos ossos (cerca de 20 anos). Níveis sanguíneos abaixo de $40 \mu\text{g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ de sangue são considerados normais em exposição ocupacional. A eliminação do chumbo ocorre pelas vias biliar, urinária, gastrointestinal e por esfoliação do tecido epitelial, inclusive os cabelos. Outras vias como as glândulas salivares, o suor, o leite desempenham um papel secundário na excreção do agente tóxico (Azevedo et al., 1989).

Cordeiro & Lima Filho (1996) citam que estes valores são suficientes para caracterizar uma contaminação e risco, devendo ser diminuídos para $32 \mu\text{g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$, colocam ainda que o Pb em qualquer quantidade provoca doenças, pois parece haver uma relação entre a presença do metal e a Hipertensão Arterial Sistêmica (HAS).

Esse elemento interfere na biossíntese do heme, nos eritroblastos da medula óssea, em várias de suas etapas, inibindo enzimas, dificultando a incorporação do ferro e a síntese da globina. Embora a anemia associada ao chumbo seja classicamente relacionada à exposição ocupacional, Lepera (1989) aponta que o aumento do chumbo no sangue, mesmo dentro dos valores considerados normais, pode provocar diminuição das taxas de hemoglobina e do hematócrito.

Duarte (1999) determinou a presença de metais pesados, como Cd, Pb, Ni e Zn, em amostras de cabelos de policiais rodoviários e funcionários de pedágios, correlacionando a poluição atmosférica pela descarga de gases poluentes provenientes de veículos e caracterizando estes grupos de trabalhadores como grupos de risco para exposição

ambiental a contaminantes. A Tabela 13 apresenta os teores de metais nas amostras de cabelos dos funcionarios do Pedágio de Botucatu (C₁) e dos Policiais Rodoviários da Base de Marília (C₂).

Tabela.13: Teores de metais em mg.Kg⁻¹ nas amostras de cabelos dos Funcionários do Pedágio de Botucatu - C₁ e Policiais Rodoviários da Base de Marília - C₂.

Amostra de Cabelo	N.º	Teores dos metais nas amostras de Cabelos (mg.Kg ⁻¹)		
		Cd	Pb	Zn
C ₁	1	-	-	185
	2	1,90	218	257
	3	-	-	215
	4	-	150	160
	5	-	154	134
	6	-	166	149
	7	7,2	235	252
	8	-	221	254
	9	-	168	168
	10	-	154	175
C ₂	1	-	356	181
	2	-	349	181
	3	8,40	153	160
	4	-	228	244
	5	-	143	149
	6	-	190	125
	7	-	136	190
	8	-	148	222
	9	8,30	214	173
	10	-	157	174

Fonte: Duarte (1999)

O chumbo interfere em funções celulares, principalmente através da formação de complexos com ligantes do tipo S, P, N e O, de grupos -SH, -HPO₃, -NH₂ e -OH. O sistema nervoso, a medula óssea e os rins são considerados críticos para o chumbo, devido à desmielinização e à degeneração dos axônios, prejudicando as funções psicomotoras e neuromusculares, tendo como efeitos: irritabilidade, cefaléia, alucinações, perda de memória

e da capacidade de concentração. O chumbo interfere em várias fases da biossíntese do heme, inibindo enzimas, podendo contribuir para o aparecimento de anemia sideroblástica que se desenvolve durante a intoxicação saturnica e para o acentuado aumento da síntese de protoporfirina (Silva & Moraes, 1987).

Jugo (1977), administrando doses parenterais de soluções com metais pesados (acetato de chumbo e cloreto de mercúrio), em ratos com idades variadas, observou que a principal diferença relacionada com a distribuição dos metais nos tecidos foi o fato de que uma notável porcentagem desses elementos se concentrou no cérebro de ratos jovens quando comparados com os adultos. Presumivelmente, a retenção e acumulação dos metais ocorreram pelo fato da baixa eliminação, e devido aos organismos jovens reciclarem mais intensamente os compostos ingeridos pelo trato gastrointestinal.

Casarett & Doull's (1996) relatam que, em adultos e crianças, o chumbo provoca dois efeitos distintos em nível renal: um dano reversível no túbulo proximal e uma lenta e progressiva deficiência renal, envolvendo redução na função glomerular, associada a danos vasculares e fibrose. As mitocôndrias das células renais sofrem interferências nos processos de oxidação e fosforilação, responsáveis pela diminuição das funções de reabsorção tubular proximal. O chumbo está associado a interferências nos eletrólitos sanguíneos (Na, K, Ca e P), no metabolismo mineral (Zn, Cu, Mn, AL, Si), no metabolismo de carboidratos e lipídios, na síntese de proteínas, no metabolismo do RNA, na utilização de vitaminas (B₁, PP, B₁₂), na produção de hormônios (tiroxina, hipofisários) e no metabolismo de aminoácidos. Essas alterações não são específicas e por isso são utilizadas nos procedimentos de biomonitoração.

O chumbo interfere nos processos genéticos ou cromossômicos e induz alterações na estabilização de células de cromatina de camundongos, inibindo reparo de DNA e agindo como iniciador e/ou promotor na formação de câncer (Nriagu, 1988; Oga, 1996; Kerckaert et al., 1996).

O níquel-tetracarbonilo $[\text{Ni} (\text{CO})_4]$ é um dos principais compostos de níquel de interesse toxicológico, formado pela passagem de monóxido de carbono sobre o níquel metálico finamente dividido. Muito utilizado na purificação de níquel e em refinarias de petróleo, ao ser inalado decompõem-se e se deposita no epitélio pulmonar. Por sua rápida absorção, o níquel metálico lesa os pulmões e o cérebro; esse elemento também pode ser absorvido pelo sistema gastrointestinal por causa de alimentos e água contaminados (Brito Filho, 1988).

Com relação ao metabolismo, a principal proteína carregadora de níquel é a soro albumina tanto para humanos, como para coelhos, ratos e espécies bovinas; o elemento se liga a α_1 -macroglobulina e 9.5 α_1 -glicoproteína, sendo distribuído por todo organismo. A maior rota de excreção do Ni absorvido por humanos e animais parece ser a urina; seguida de excreção biliar. A deposição em cabelos humanos também pode ser considerada como um mecanismo excretor e o conteúdo de Ni nas fezes representa o elemento não absorvido (Gough et al., 1979; Nickel, 1989).

Casarett & Doull's (1996) relatam que o níquel é um elemento carcinógeno às vias respiratórias e que tem sido demonstrado durante 40 anos que a exposição ocupacional ao Ni predispõe o homem ao câncer de pulmão, laringe e nasal. Em 1958, estudos epidemiológicos, feitos em trabalhadores de uma refinaria de Ni na Inglaterra, verificaram que eles apresentavam um risco 150 vezes maior de terem câncer nas vias

respiratórias quando comparados com pessoas não expostas; 6 casos de câncer renal foram detectados em trabalhadores de refinação eletrolítica de Ni no Canadá e Noruega (Sunderman, 1989).

Moore & Ramamoorthy (1984) citam que as concentrações tóxicas de Ni podem causar muitos efeitos, entre eles, o aumento da interação competitiva com cinco elementos essenciais (Ca, Co, Cu, Fe e Zn) o que pode provocar efeitos mutagênicos pela ligação do Ni aos ácidos nucleicos, indução de câncer nasal, pulmonar e na laringe, indução ao aparecimento de tumores malignos nos rins e, também, efeito teratogênico.

O zinco é um elemento essencial, com uma média diária de 10 a 200 mg para os seres humanos. A maior parte do Zn que entra no organismo está relacionada à dieta, sendo a colaboração da água de abastecimento geralmente muito baixa. É absorvido no duodeno (20 a 30%), estando essa proporção em função da quantidade de proteína e cálcio na dieta e da idade do organismo. Tem uma função na síntese e metabolismo de proteínas e ácidos nucleicos e na divisão mitótica das células (Lester, 1987). Mais de 200 metaloenzimas requerem o Zn como cofator. Os efeitos da deficiência do elemento dependem da idade, estágio de desenvolvimento e deficiências relacionadas a outros metais. A deficiência de Zn em humanos foi caracterizada pela primeira vez por Prasad (1983), em meninos adolescentes no Egito que apresentavam falhas no crescimento e atraso na maturidade sexual, acompanhado de má alimentação calórica, pelagra, deficiência de ferro e ácido fólico. A deficiência em recém nascidos pode se manifestar por dermatites, perda de cabelo, suscetibilidade a infecções e anormalidades neuropsicológicas (Casarett & Doull's, 1996).

Em ratas grávidas, a deficiência, mesmo por curtos períodos, provoca má formação congênita, podendo afetar todos os órgãos e sistemas do recém-nascido, além de mortalidade de embriões fertilizados (Lepera, 1989).

A absorção excessiva do metal ao organismo, porém, pode levar a um quadro de intoxicação, as contaminações podem ocorrer pela ingestão de alimentos através da utilização de bebidas contendo ácidos orgânicos e acondicionados em utensílios de Zn ou chapas galvanizadas, bem como pelo preparo de alimentos nessas chapas (processos hoje pouco utilizados), resultando em sintomas como vômitos, diarreias e cólicas. A inalação de vapores de Zn produzidos nos processos de solda, corte de metal e fabricação de ligas de Zn causam grande irritabilidade e lesões ao sistema respiratório (Brito Filho, 1988). O Zn acumula-se, principalmente, no fígado e nos rins. A principal via de excreção é a urina e 25% do total de Zn acumulado é eliminado num período de 5 dias (Egreja Filho, 1993). De acordo com Elinder et al., apud Casarett & Doull's (1996), as principais vias de contaminação, transporte e excreção de metais pesados no ser humano são cutânea, respiratória e alimentar conforme demonstra a Figura 1.

Zhang et al. (1998), em estudo realizado na cidade de Manila (Filipinas), analisaram amostras de sangue e de alimentos, para determinar a presença de Cd e Pb, e observaram que, além da dieta contaminada pelos metais, a entrada dos mesmos pelas vias respiratórias significava de 5 a 6 vezes mais do que pela dieta. Tendo como resultado uma exposição de 11 μg de Pb e 14 μg de Cd diariamente, via alimentação e os níveis de Pb e Cd no sangue na ordem de 37 ng Pb.mL^{-1} e 047 ng Cd.mL^{-1} respectivamente. Porém neste estudo ficou demonstrado que a contaminação atmosférica por Pb é a fonte mais indicada para exposição e contaminação humana pelas vias respiratórias e a justificativa se baseia na

industrialização e emissões veiculares que ainda possuem antidetonantes à base do metal em sua composição. A Tabela 14 mostra a estimativa da entrada de Cd e Pb via dieta e respiratória, em algumas cidades da Ásia.

Tripathi et al. (2001) coletaram amostras de sangue de 576 crianças entre 3 a 6 anos de idade nas cidades de Mumbai e Hyderabad (Índia), durante os anos de 1996 a 1998, e observaram concentrações de metais pesados nas amostras de sangue das crianças de Mumbai, na ordem de Pb $8,0 \mu\text{g.dL}^{-1}$; Cd $0,10 \mu\text{g.dL}^{-1}$; Cu $86,6 \mu\text{g.dL}^{-1}$ e Zn $398,9 \mu\text{g.dL}^{-1}$. As crianças de Hyderabad apresentaram teores dos metais na ordem de Pb $13,3 \mu\text{g.dL}^{-1}$; Cd $0,13 \mu\text{g.dL}^{-1}$; Cu $100,6 \mu\text{g.dL}^{-1}$ e Zn $483,4 \mu\text{g.dL}^{-1}$. A concentração de Fe nas amostras de sangue das crianças de Mumbai e Hyderabad foram respectivamente de $21,9 \mu\text{g.dL}^{-1}$ e $34,5 \mu\text{g.dL}^{-1}$. Os autores avaliam os altos teores de Pb no sangue das crianças como sendo devidos à exposição em que elas se encontram nestas cidades à emissão pelo tráfego de veículos e indústrias.

Tabela 14: Estimativa da entrada de Cd e Pb via dieta e respiratória, em algumas cidades da Ásia.

<i>Local Metal Rota</i>	<i>Concentração No ar (ng/m³)</i>	<i>Entrada (ng/dia)</i>	<i>Entrada (ng/dia)</i>	<i>Relação entre as Rotas Dieta e Respiração</i>
Manila Pb Respiratório	648	9.72	4860	0.15
Dieta	—	11.1	833	
Cd Respiratório	9.8	0.147	73.5	0.94
Dieta	—	14.2	1065	
Kuala Lumpur Pb Respiratório	30-462	3.69	1845	0.29
Dieta	—	10.1	758	
Cd Respiratório	0.28-1.85	0.016	8	0.99
Dieta	—	7.31	548	
Tainan Pb Respiratório	180	2.70	1350	0.55
Dieta	—	22.4	1680	
Cd Respiratório	2	0.030	15	0.98
Dieta	—	10.1	758	

Fonte: Zhang et al. (1998)

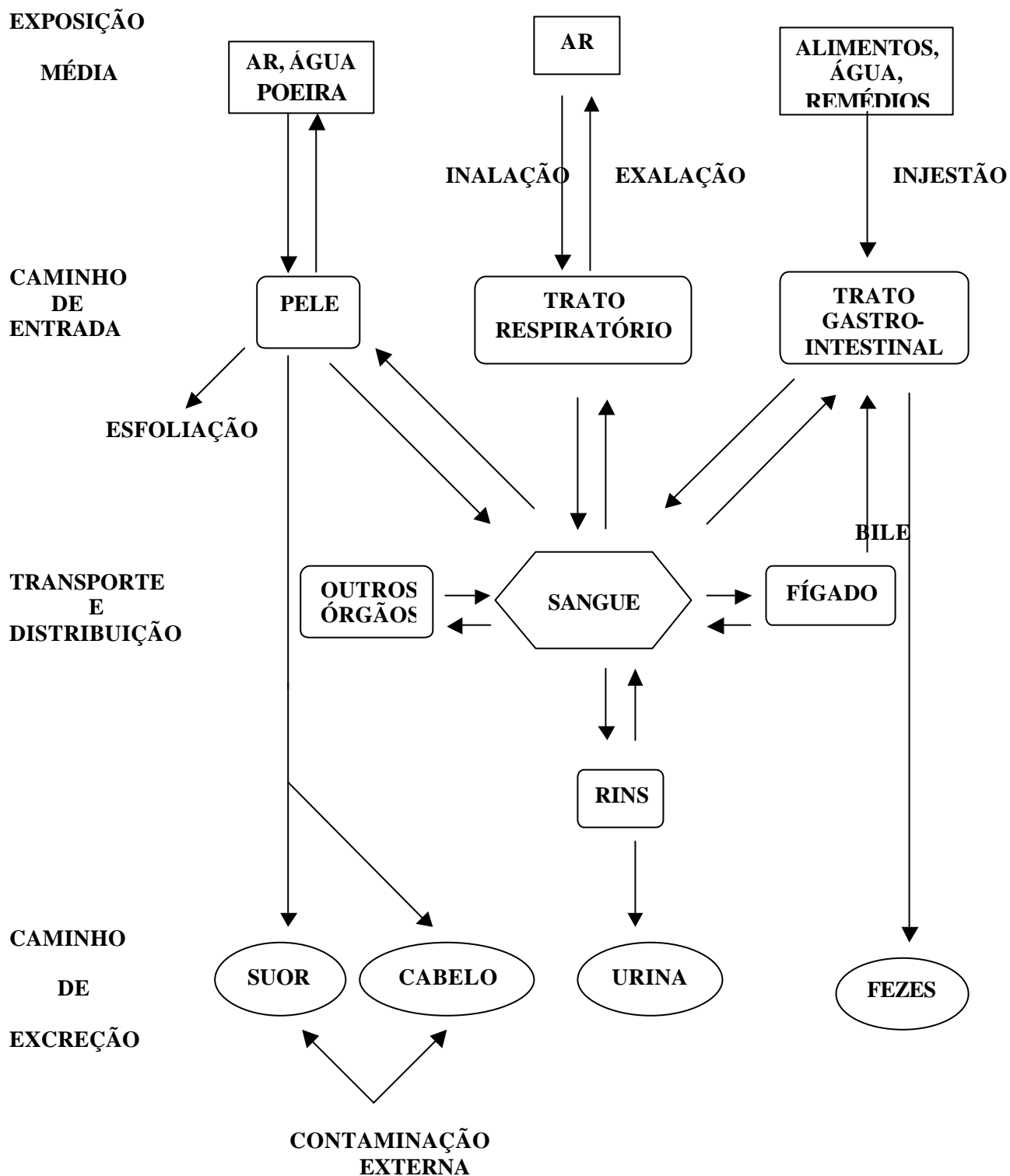


Figura 1 - Metabolismo após exposição a metais absorvidos pelas vias cutânea, respiratória e alimentar. Fonte: Elinder et al. (1994) apud Casarett & Doull's (1996).

5 - MATERIAL E MÉTODOS.

5.1 - Locais das amostragens.

As amostras de solos e plantas foram coletadas na Rodovia Presidente Dutra sentido São Paulo – Rio de Janeiro nos períodos de 1999 e 2000, na seguinte ordem:

Local n.º 1: Km 183, Fazenda São Judas Tadeu, sentido Rio-São Paulo;

Local n.º 2: Km 156, Base da Polícia Federal de São José dos Campos; sentido São Paulo –Rio;

Local n.º 3: Km 87, Pedágio Moreira César, sentido Rio – São Paulo.

As amostras de solos (profundidade e distância) e plantas (distância) foram representadas respectivamente pelos quilômetros e época das coletas.

As análises químicas dos solos dos locais das amostras encontram-se na Tabela 15. Os solos S_1 , S_2 e S_3 , representam amostras compostas para os solos dos Km 183, 156 e 87 e são classificados como Latossolos Vermelho-Amarelo (Oliveira et al., 1992).

A Figuras 2 – Mapa do Estado de São Paulo, mostra os 3 locais de amostragem ao longo da Rodovia Presidente Dutra localizada neste estado.

As Figuras 3, 4, 5 e 6 mostram os valores do regime pluviométrico e da temperatura máxima e mínima dos anos de 1999 e 2000.

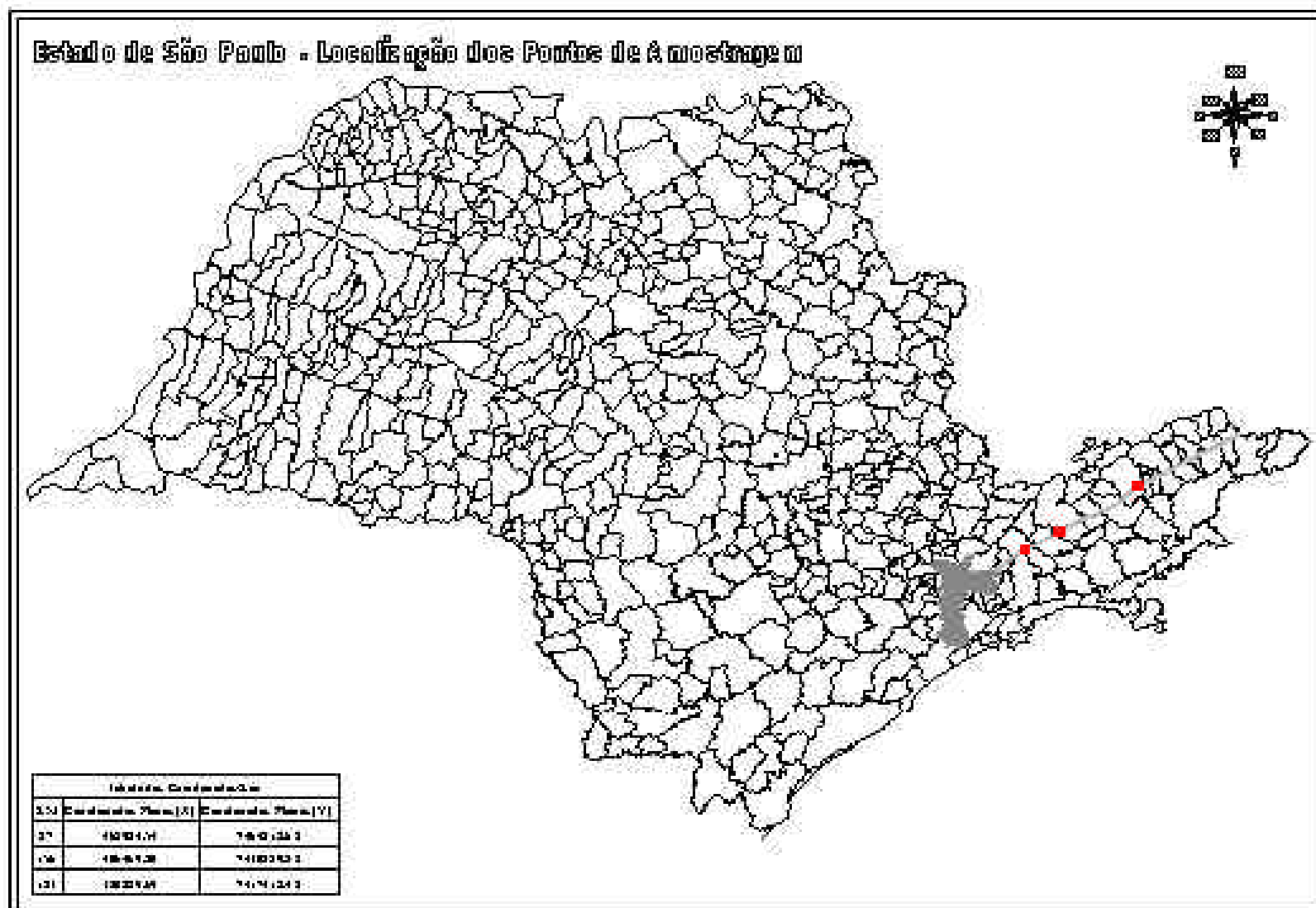


Figura 2. Mapa do Estado de São Paulo

Índice pluviométrico

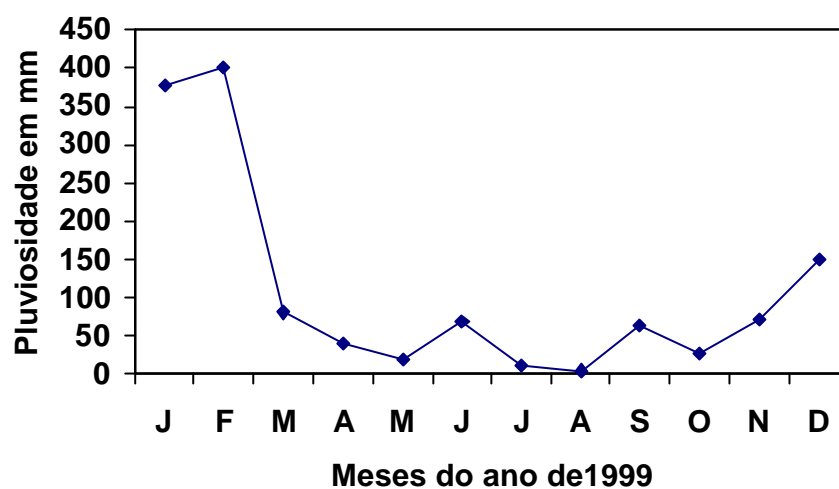


Figura 3: Regime pluviométrico na região de Taubate –SP, no ano de 1999.

Fonte: UNITAU - Departamento de Ciências Agrárias.

Índice pluviométrico

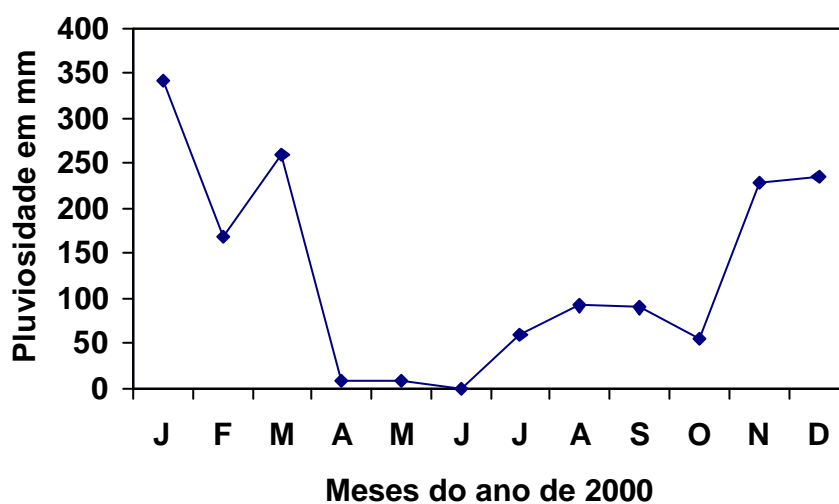


Figura 4: Regime pluviométrico na região de Taubate –SP, no ano de 2000.

Fonte: UNITAU - Departamento de Ciências Agrárias.

Temperatura Maxima e Minima

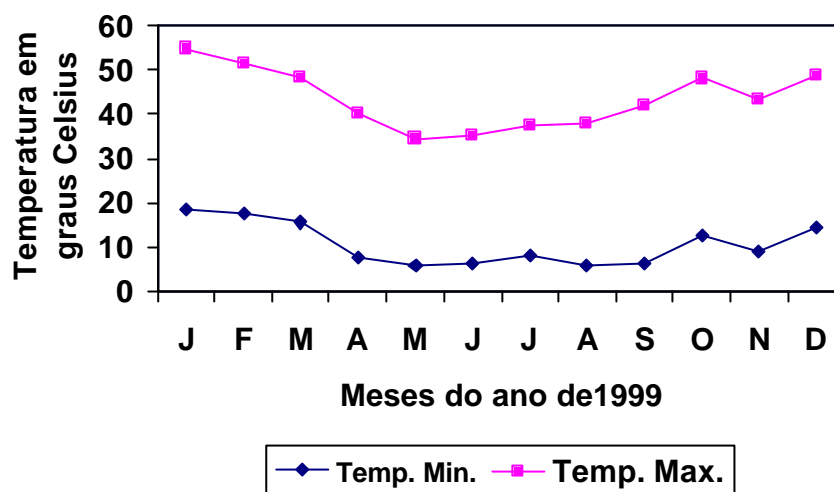


Figura 5: Temperatura máxima e mínima na região de Taubate –SP, no ano de 1999.

Fonte: UNITAU - Departamento de Ciências Agrárias.

Temperatura Maxima e Minima

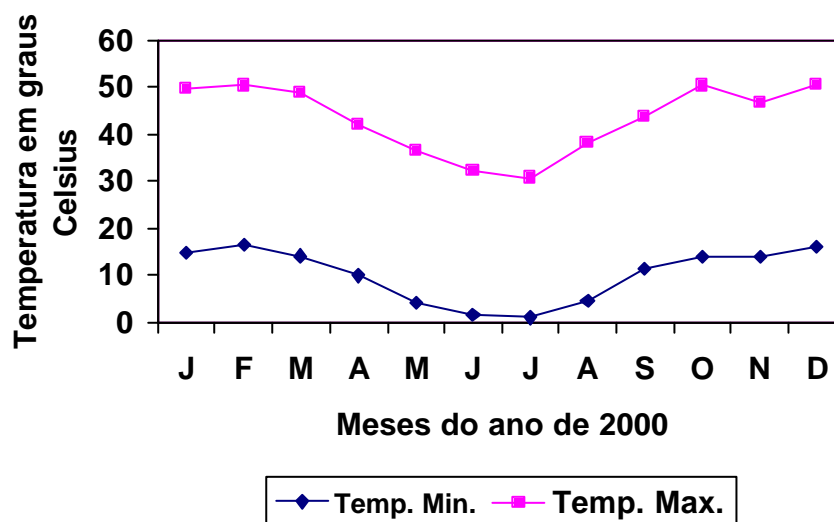


Figura 6: Temperatura máxima e mínima na região de Taubate –SP, no ano de 2000.

Fonte: UNITAU - Departamento de Ciências Agrárias.

Tabela 15. Características químicas dos solos onde foram coletadas as amostras.

	p H	MO	P	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺ +Al ³⁺	SB	CTC	V
AMOSTRAS										
	Ca Cl ₂	g/dm ³	mg/dm ³				mmol _c /dm ³ %			
Solo ₁	4,9	18	11	3,4	28	6	31	37	68	42
Solo ₂	4,9	26	13	2,8	23	6	28	32	60	17
Solo ₃	5,5	21	15	2,8	41	12	24	56	80	19

5.2 - Amostragem.

Em cada um dos quilômetros de amostragem, foram feitas 4 coletas de amostras de solos em profundidades de 0, 0-10 e 10-20cm, com intervalos de 10m de um ponto a outro, na horizontal dentro da “ilha” da rodovia. Em distância vertical aos pontos de coleta da “ilha”, foram retiradas amostras com profundidade única de 0-20cm e com intervalos de 10, 20 e 30m, totalizando um número de 24 amostras de solos por local.

Em cada local de amostragem, foram feitas amostras de plantas, coletadas junto aos pontos de amostragem de solos da “ilha”, e em distância vertical aos pontos de coleta da “ilha”, foram amostradas plantas em intervalos de 15 e 30m entre um ponto e outro, totalizando um número de 12 amostras de plantas por local.

O número total de amostras nos 3 locais de amostragem – Local n.º 1: Km 183, Fazenda São Judas Tadeu, sentido Rio-São Paulo; Local n.º 2: Km 156, Base da Polícia Federal de São José dos Campos; sentido São Paulo –Rio; Local n.º 3: Km 87 Pedágio Moreira César, sentido Rio – São Paulo, com as 3 repetições resultam em de 324 amostras

divididas em: 216 amostras de solos e 108 amostras de plantas. As Figuras 7 e 8 mostram o croqui das amostragens de solos em profundidade, solos e plantas em distância da rodovia, respectivamente.

Em cada um dos locais de amostragem foram feitos registros dos mesmos, utilizando o equipamento GPS – Geografic Position System.

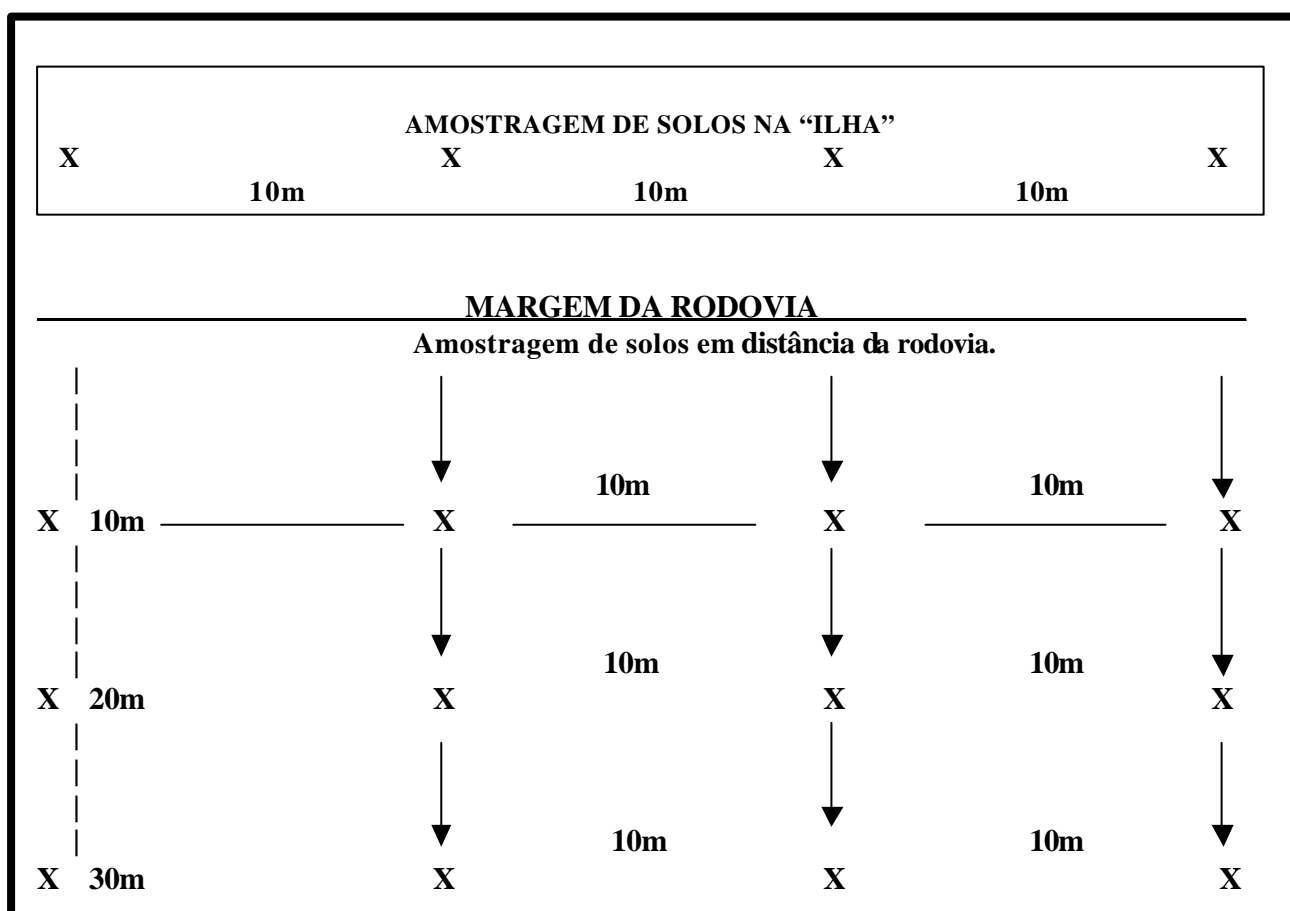


Figura 7: Croqui da amostragem de solos em distância da rodovia.

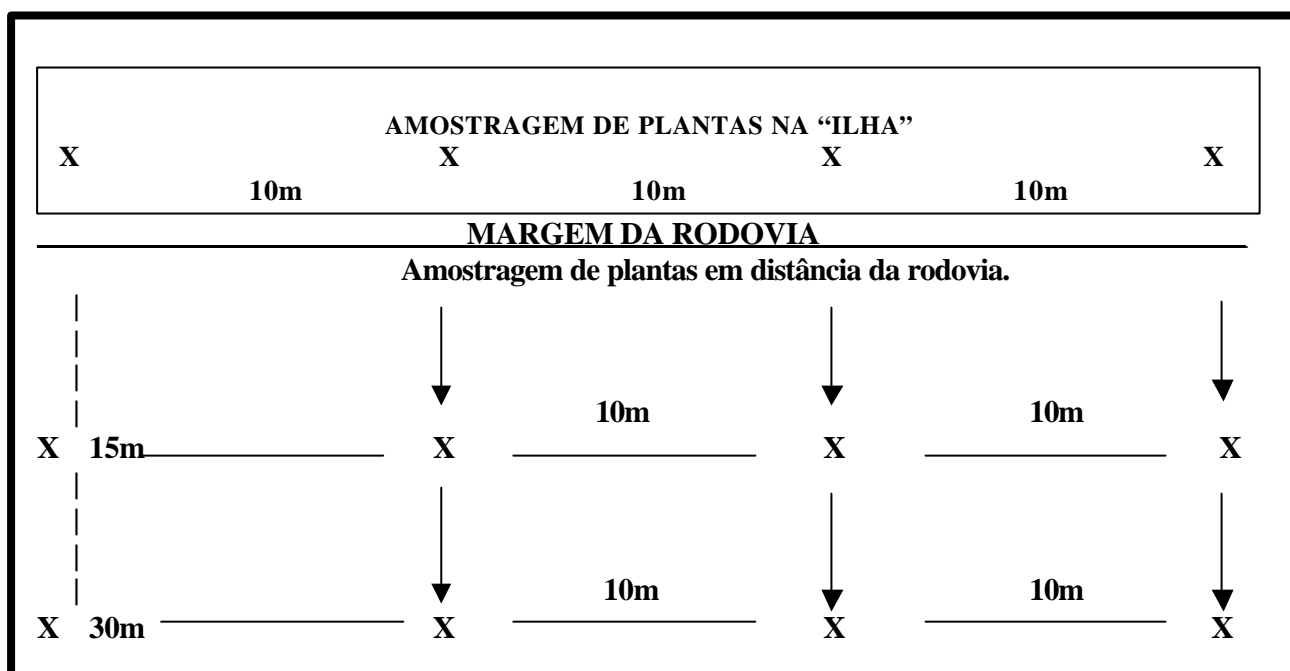


Figura 8: Croqui da amostragem de plantas em distância da rodovia.

5.3 - Tratamento das amostras.

5.3.1 - Soluções e reagentes utilizados.

Ácido nítrico concentrado p.a.;

Ácido perclórico concentrado p.a.;

Solução de ácido dietilenotriaminopentaacético, (DTPA 0,005M);

Solução de cloreto de cálcio, CaCl_2 ;

Solução de trietanolamina, (TEA 0,1M);

Mistura de ácido nítrico e ácido perclórico p.a., na proporção de 2:1;

Soluções padrão, $1.000 \mu\text{g.mL}^{-1}$, de cádmio, chumbo, níquel e zinco.

5.3.2 - Equipamentos utilizados⁽¹⁾.

Espectrofotômetro de absorção atômica Shimadzu, modelo AA 6800;

Balança analítica Mettler, modelo AG-245;

Agitador de tubos Marconi, modelo MA-162;

Estufa termostaticada Marconi, modelo MA-035;

Mesa agitadora Tritec;

Infratec Tecnal, modelo TE-188;

Lâmpadas de cátodo oco de Cd, Pb, Ni e Zn, Varian.

Bloco digestor termostaticado Tecnal, modelo TE-40/25 com tubos para mineralização, em vidro Pyrex;

⁽¹⁾ As marcas e os equipamentos citados não implicam em nenhuma relação do Pesquisador ou da Instituição com as empresas que as produzem ou comercializam.

Triturador Tecnal, modelo macro-moinho tipo WILLYE;

Pipeta Automatica Boeco – Germany;

Peneira Granutest USBS 40, 2 mm.

5.3.3 - Condições de trabalho e curvas de calibração.

As condições de trabalho para cada elemento, com chama ar/acetileno, oxidante, são mostradas na Tabela.14.

Tabela 16: Condições de trabalho para análise de cada elemento por espectrofotometria de absorção atômica.

Elemento	Comprimento de Onda (nm)	Fenda (nm)	Amperagem (mA)	Sensibilidade Típica (mg.L ⁻¹)	Limite de Detecção (mg.L ⁻¹)	Faixa Ótima de Operação (mg.L ⁻¹)
Cádmio	228,8	0,5	3,0	0,010	0,0006	0,5 a 2,0
Chumbo	217,0	1,0	6,0	0,110	0,0200	0,5 a 2,0
Níquel	232,0	0,2	5,0	0,070	0,0080	3,0 a 12
Zinco	213,9	0,2	5,0	0,009	0,0020	0,4 a 1,6

As soluções-padrão de trabalho para o uso em espectrofotometria de absorção atômica (E.A.A.) tiveram suas concentrações ajustadas para cada elemento de acordo com o manual do equipamento utilizado.

5.3.4 - Metodologia para a análise dos solos.

Para o preparo e determinação dos metais nas amostras de solos, foram utilizados os métodos analíticos adotados pelo IAC (Instituto Agronômico de Campinas) para micronutrientes em solos de 1986; seguindo a rotina do laboratório de solos do Departamento de Ciências do Solo - FCA-Campus de Botucatu. As amostras de solos foram secas em estufa a 35°C por 5 horas, peneiradas em peneiras de 2mm e armazenadas em sacos de papel. Para a extração dos metais, foram pesados 10 g de cada amostra, colocadas em copos plásticos e adicionou-se 20 mL de solução extratora de DTPA (ácido dietilenotriaminopentaacético + CaCl₂ + trietanolamina).

Foram levadas para agitação mecânica por um período de 2 horas, a 200 rpm, e essa solução de solo e extrator foi filtrada. O extrato obtido foi armazenado em frascos de vidros esterilizados e levados para a leitura em Espectrofotômetro de Absorção Atômica (E.A.A.).

5.3.5 - Metodologia para a análise das plantas.

Para o preparo e determinação de metais pesados em plantas, utilizou-se a marcha analítica apresentada por Malavolta et al. (1989).

As amostras de plantas foram colocadas em sacos perfurados de papel e secas em estufa com temperatura variando de 65 a 70°C. Em seguida, foram trituradas em moinho tipo WILLYE, peneiradas em malha de 1 mm.

Pesou-se 0,40 g de cada uma das amostras, que foram dispostas em tubos de ensaio, adicionou-se solução nítrico-perclórica (HNO₃ -300mL e HClO₄-40 mL).

Para a digestão nítrico-perclórica - as amostras foram levadas para bloco digestor controlando-se a temperatura: inicialmente de 50°C, por 30 minutos; 100°C, por mais 30 minutos; 160°C, por 20 minutos e 225°C, por mais 20 minutos, quando completou-se a digestão.

As soluções digeridas resfriaram naturalmente à temperatura ambiente. Adicionou-se ao extrato obtido 40 mL de água deionizada deixando-se homogeneizar por alguns minutos. Esse homogeneizado foi envasado em frascos de vidro devidamente limpos e foram levados para a leitura em E.A.A.

Para todas as análises, foram feitos testes designados “brancos de reagentes”, nos quais a metodologia analítica foi rigorosamente seguida, porém com a utilização de água bidestilada no lugar das amostras de solos e plantas. Esse controle foi feito para se detectar a eventual presença de contaminantes nos reagentes e no material usado.

6 – RESULTADOS.

Os resultados da determinação dos teores de metais pesados Cd, Pb, Ni e Zn no solo (em profundidade e em distância) e nas plantas em distância encontram-se nas Tabelas 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 e 25.

Tabela 17: Teores médios dos metais (mg.Kg^{-1}) encontrados nas amostras de solos coletadas em profundidade de 0, 0-10 e 10-20cm na “ilha” ao longo da Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de agosto de 1999.

Amostra	Profundidade Cm	Concentração em mg.Kg^{-1}			
		CÁDMIO	CHUMBO	NÍQUEL	ZINCO
Solo Km 183	0	-	39,0684	1,0531	5,1200
	0 – 10	-	62,7118	4,2158	4,8863
	10 – 20	-	53,7087	0,51315	4,4904
Solo Km 156	0	-	28,2437	8,0296	16,0346
	0 – 10	-	36,2082	2,9482	5,5523
	10 – 20	-	22,4980	3,3048	2,1427
Solo Km 87	0	-	16,5342	13,1778	21,8384
	0 – 10	-	42,6322	10,7481	3,0601
	10 – 20	-	31,2080	3,3165	6,3822

(-) Fora do limite de detecção.

Tabela 18: Teores médios dos metais (mg.Kg^{-1}) encontrados nas amostras de solos coletadas em profundidade de 0, 0-10 e 10-20cm na “ilha” ao longo da Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de abril de 2000.

Amostra	Profundidade cm	Concentração em mg.Kg^{-1}			
		CÁDMIO	CHUMBO	NÍQUEL	ZINCO
Solo Km 183	0	3,1403	43,8883	32,6410	15,6726
	0 – 10	-	49,7879	18,0396	9,4560
	10 – 20	-	35,2902	19,7120	4,5164
Solo Km 156	0	-	20,4572	53,3657	16,2090
	0 – 10	-	52,4977	40,2955	3,5120
	10 – 20	-	37,0544	39,1415	8,5417
Solo Km 87	0	0,1658	42,9736	75,6562	5,3280
	0 – 10	0,0812	59,0734	62,7411	7,1429
	10 – 20	0,0112	39,0591	60,4555	3,6930

(-) Fora do limite de detecção.

Tabela 19: Teores médios dos metais (mg.Kg^{-1}) encontrados nas amostras de solos coletadas em profundidade de 0, 0-10 e 10-20cm na “ilha” ao longo da Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de novembro de 2000.

Amostra	Profundidade cm	Concentração em mg.Kg^{-1}			
		CÁDMIO	CHUMBO	NÍQUEL	ZINCO
Solo Km 183	0	0,0568	73,8092	0,0416	7,8569
	0 – 10	0,0299	120,8092	18,2321	7,3065
	10 – 20	0,0162	96,4380	-	3,3478
Solo Km 156	0	-	11,4698	12,2856	5,7296
	0 – 10	0,1328	79,3948	10,5093	3,9673
	10 – 20	0,1329	71,1503	9,7423	4,9354
Solo Km 87	0	-	-	7,8046	8,0207
	0 – 10	0,0541	17,6606	7,3359	6,2704
	10 – 20	-	17,6207	5,2306	-

(-) Fora do limite de detecção.

Tabela 20: Teores médios dos metais (mg.Kg^{-1}) encontrados nas amostras de solos coletadas em profundidade única de 0 a 20cm e em distância da rodovia da Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de agosto de 1999.

Amostra 0 - 20 cm de profundidade	Distância m	Concentração mg.Kg^{-1} .			
		CÁDMIO	CHUMBO	NÍQUEL	ZINCO
Solo Km 183	0	-	51,8294	1,9274	4,8334
	10	-	7,7153	0,8551	5,1200
	20	0,2994	15,4230	1,2012	4,4904
	30	-	18,4528	3,5562	2,2515
Solo Km 156	0	-	28,9834	4,7609	7,9098
	10	-	16,9407	3,9867	5,5522
	20	-	1,5498	3,2681	5,0078
	30	-	3,1933	4,1796	2,1427
Solo Km 87	0	-	30,1248	9,0808	10,4269
	10	-	5,1289	2,3971	6,3822
	20	-	4,8865	2,7948	3,0601
	30	-	0,4954	2,5083	4,2109

(-) Fora do limite de detecção.

Tabela 21: Teores médios dos metais (mg.Kg^{-1}) encontrados nas amostras de solos coletadas em profundidade única de 0 a 20cm e em distância da rodovia da Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de abril de 2000.

Amostra 0 - 20 cm de profundidade	Distância m	Concentração mg.Kg^{-1} .			
		CÁDMIO	CHUMBO	NÍQUEL	ZINCO
Solo Km 183	0	1,0467	42,9889	23,4641	9,8816
	10	-	16,6704	19,7192	9,4559
	20	0,0435	22,5756	20,9151	4,5164
	30	0,0578	10,1124	22,7208	2,0228
Solo Km 156	0	-	36,6698	44,2676	9,4209
	10	0,0420	54,8061	47,4115	5,2399
	20	-	11,5994	39,7157	8,5417
	30	-	-	40,1835	5,0168
Solo Km 87	0	0,0864	47,0354	66,2843	5,3880
	10	0,0055	7,4276	58,3400	5,9875
	20	-	7,8240	59,9657	7,1429
	30	-	2,9825	61,2952	5,3280

(-) Fora do limite de detecção.

Tabela 22: Teores médios dos metais (mg.Kg^{-1}) encontrados nas amostras de solos coletadas em profundidade única de 0 a 20cm e em distância da rodovia da Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de novembro de 2000.

Amostra 0 - 20 cm de profundidade	Distância m	Concentração mg.Kg^{-1} .			
		CÁDMIO	CHUMBO	NÍQUEL	ZINCO
Solo Km 183	0	0,0344	96,9604	6,0912	6,1710
	10	0,0006	36,8837	-	7,3065
	20	0,0401	39,3454	-	3,3478
	30	-	34,4451	-	4,0021
Solo Km 156	0	0,0885	54,0051	10,8457	4,6872
	10	0,0702	91,1728	12,2938	5,7296
	20	0,0200	26,9876	3,9135	3,9373
	30	0,0243	23,1577	2,6782	4,9354
Solo Km 87	0	0,0180	11,7604	6,7903	4,7637
	10	0,0681	11,6174	4,3924	3,1979
	20	-	10,6924	-	3,9015
	30	-	8,4184	-	2,9759

(-) Fora do limite de detecção.

Tabela 23: Teores médios dos metais (mg.Kg^{-1}) encontrados nas amostras de plantas coletadas em distância da rodovia da Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de agosto de 1999.

Amostra	Distância m	Concentração mg.Kg^{-1} .			
		CÁDMIO	CHUMBO	NÍQUEL	ZINCO
Plantas Km 183	0	-	-	6,2800	376,25
	15	-	-	6,3975	350,15
	30	-	-	-	60,73
Plantas Km 156	0	-	-	8,7075	318,97
	15	-	-	5,8200	362,25
	30	-	-	5,3475	72,16
Plantas Km 87	0	-	61,9575	25,2225	529,50
	15	-	35,2300	22,0400	387,25
	30	-	60,6525	22,7050	71,61

(-) Fora do limite de detecção.

Tabela 24: Teores médios dos metais (mg.Kg^{-1}) encontrados nas amostras de plantas coletadas em distância da rodovia da Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de abril de 2000.

Amostra	Distância m	Concentração mg.Kg^{-1} .			
		CÁDMIO	CHUMBO	NÍQUEL	ZINCO
Plantas Km 183	0	-	51,0574	12,2050	498,56
	15	-	55,8356	7,1375	249,73
	30	-	65,9628	7,8050	68,19
Plantas Km 156	0	-	72,0075	1,9850	497,13
	15	-	54,8475	0,5475	266,68
	30	-	55,8675	0,9925	51,20
Plantas Km 87	0	-	-	10,6325	396,75
	15	-	-	3,0200	317,88
	30	-	-	4,1625	75,68

(-) Fora do limite de detecção.

Tabela 25: Teores médios dos metais (mg.Kg^{-1}) encontrados nas amostras de plantas coletadas em distância da rodovia da Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de novembro de 2000.

Amostra	Distância m	Concentração mg.Kg^{-1} .			
		CÁDMIO	CHUMBO	NÍQUEL	ZINCO
Plantas Km 183	0	-	-	7,6000	437,40
	15	-	-	8,8575	144,45
	30	-	-	10,1900	52,13
Plantas Km 156	0	-	-	20,0400	487,59
	15	-	-	23,0750	133,43
	30	-	-	17,9675	63,46
Plantas Km 87	0	-	-	18,1575	332,25
	15	-	-	20,1575	78,51
	30	-	-	11,6125	50,90

(-) Fora do limite de detecção.

7 - DISCUSSÃO.

O paradoxo: Desenvolvimento versus Qualidade de vida; reflete ao longo do tempo o poder “criador” e “destruidor” de que a humanidade é capaz. Ou seja, à medida que se “cria” em algum ponto do processo de desenvolvimento, algo está sendo “destruído”.

A evolução e as facilidades não necessariamente devem ser um paralelo com o preço que se paga para tê-las. Então, é no mínimo importante que o homem conheça ou estime o que lhe espera.

Os resultados encontrados no presente trabalho, para solos e plantas ao longo da Rodovia Presidente Dutra é um alerta para o progresso e às suas conseqüências. Pois os valores representam efetivamente que houve uma contaminação ambiental nos locais de amostragem.

Nem todos os metais representam perigo para o ambiente, alguns não são tóxicos enquanto que outros, ainda que o sejam, são muito escassos, ou seus compostos são insolúveis. Só uns poucos dentre eles são considerados na atualidade como contaminantes ambientais, a exemplo são os metais estudados neste trabalho, o cádmio, chumbo, níquel e zinco que são classificados em função da toxicidade e disponibilidade como muito tóxicos e relativamente disponíveis, o que concorda com com (Stocker & Seager, 1981 e Förstner & Wittmann, 1983).

Acredita-se que os teores de metais encontrados nas amostras sejam provenientes do tráfego intenso de veículos (emissão de gases particulados, abrasão das frenagens, componentes de baterias, fluidos lubrificantes, aros e rodas), o que concorda com

os trabalhos de (Tavares & Carvalho, 1992; Moore & Ramamoorthy, 1984; Contreras & Blanco, 1990).

As Tabelas 17, 18, 19, 20, 21 e 22 mostram os teores médios dos metais Cd, Pb, Ni, e Zn no solo, em profundidade e em distância da rodovia, nos 3 locais de amostragem e nos 3 períodos (agosto de 1999, abril de 2000 e novembro de 2000).

Os pontos de amostragem dos Km 183 e 87, situados ao longo da rodovia estão razoavelmente distantes dos grandes centros industriais, recebendo diariamente uma grande quantidade de gases resultantes da queima de combustíveis.

O ponto de amostragem do Km 156, situado ao longo da rodovia, além de receber a carga diária dos gases provenientes do tráfego de veículos, está próximo a um polo industrial significativo, que também poderia estar enriquecendo a região com poluentes. A Figura 10 demonstra a localização dos 3 pontos de coleta de amostras nos Km 183, Km 156 e Km 87 da Dutra no Estado de São Paulo. Os Gráficos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 ilustram os 3 locais de amostragem, nos 3 períodos (agosto de 1999, abril de 2000 e novembro de 2000), com os respectivos teores médios dos metais encontrados nas amostras de plantas e solos (0cm) na “Ilha”.

Estes valores encontrados, são considerados como contaminantes quando comparados aos valores do material de origem de solos não contaminados ou de regiões onde o tráfego de veículos é menos intenso, correlacionando positivamente o aumento dos teores dos metais com o aumento do fluxo de veículos nos locais amostrados, o que confirma os dados de (Duarte, 1999, MacLaughlin et al.,1999 e Wang et al., 2001).

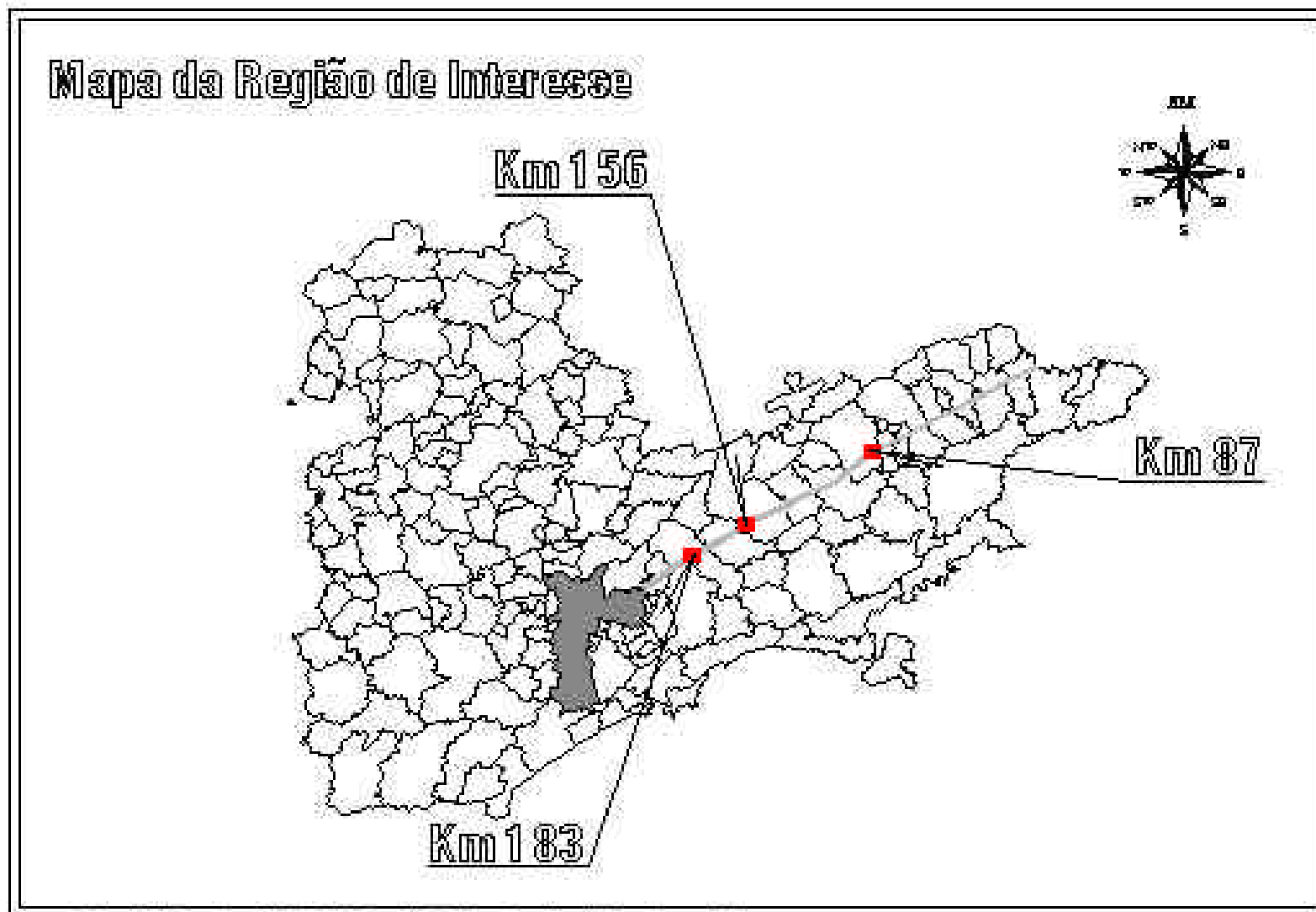


Figura 9: Mapa Parcial do Estado de São Paulo - Localização dos Pontos de Amostragem

Teores medios (ppm) de Cd, Pb, Ni e Zn nas amostras de solos na "Ilha" (0 cm).

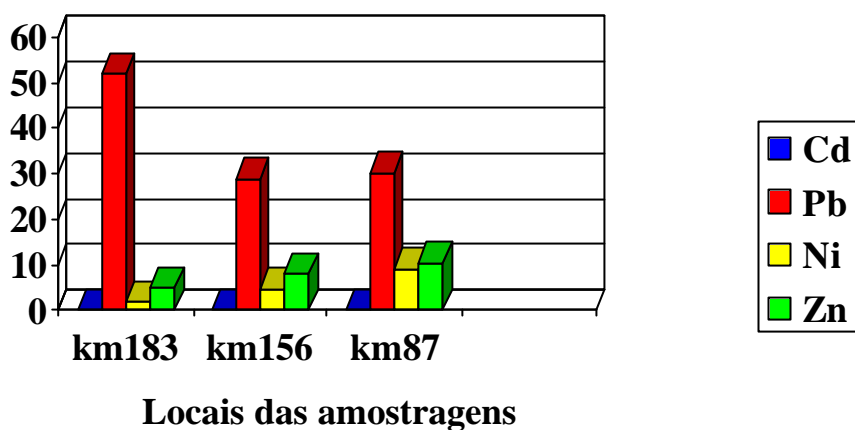
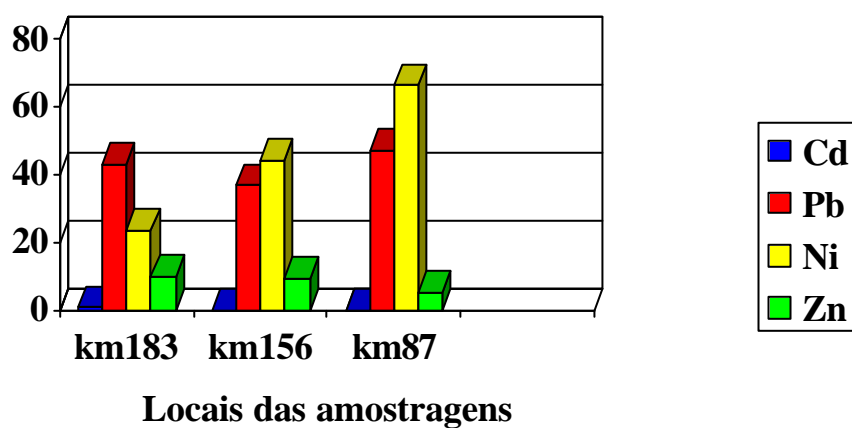


Gráfico 1: Média das concentrações em ppm para Cd, Pb, Ni e Zn nas amostras de solos coletadas a 0cm na "ilha" ao longo da Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de agosto de 1999.

Gráfico 2: Média das concentrações em ppm para Cd, Pb, Ni e Zn nas amostras de solos coletadas a 0cm na

Teores medios (ppm) de Cd, Pb, Ni e Zn nas amostras de solos na "Ilha" (0 cm).



"ilha" ao longo da Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de abril de 2000.

Teores medios (ppm) de Cd, Pb, Ni e Zn nas amostras de solos na "Ilha" (0 cm).

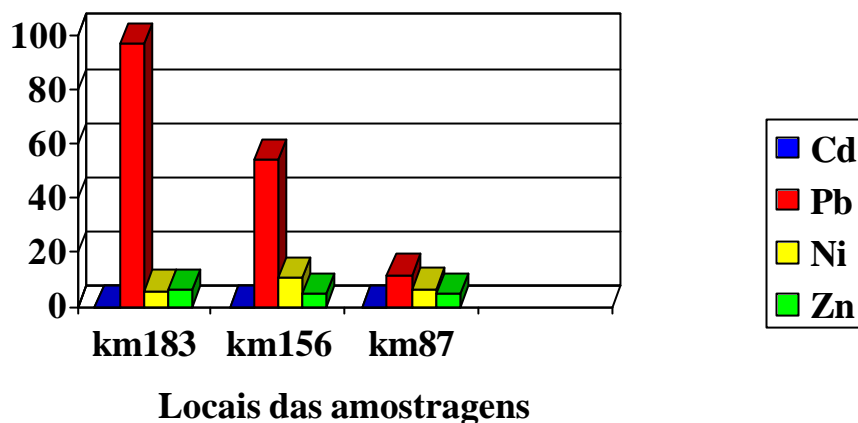


Gráfico 3: Média das concentrações em ppm para Cd, Pb, Ni e Zn nas amostras de solos a 0cm na "ilha" ao longo da Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de novembro de 2000.

Teores medios (ppm) de Cd, Pb, Ni e Zn nas amostras de plantas na "Ilha" (0 cm).

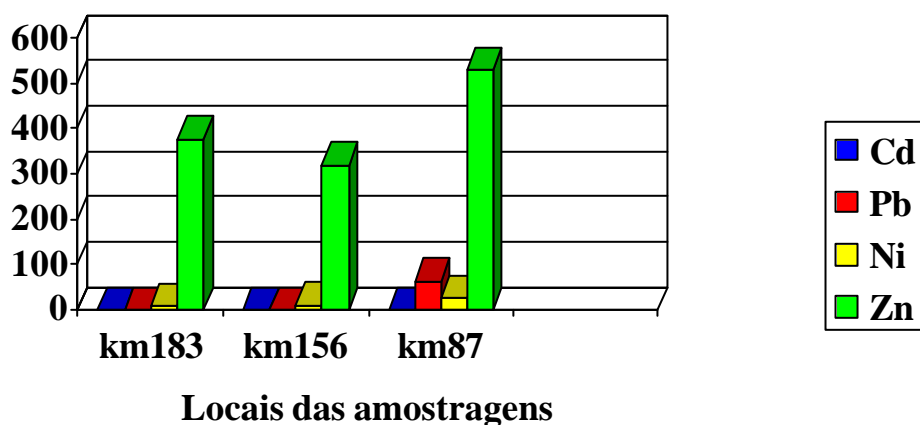


Gráfico 4: Média das concentrações em ppm para Cd, Pb, Ni e Zn nas amostras de plantas coletadas na "ilha" ao longo da Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de Agosto de 1999.

Teores medios (ppm) de Cd, Pb, Ni e Zn nas amostras de plantas na "Ilha" (0 cm).

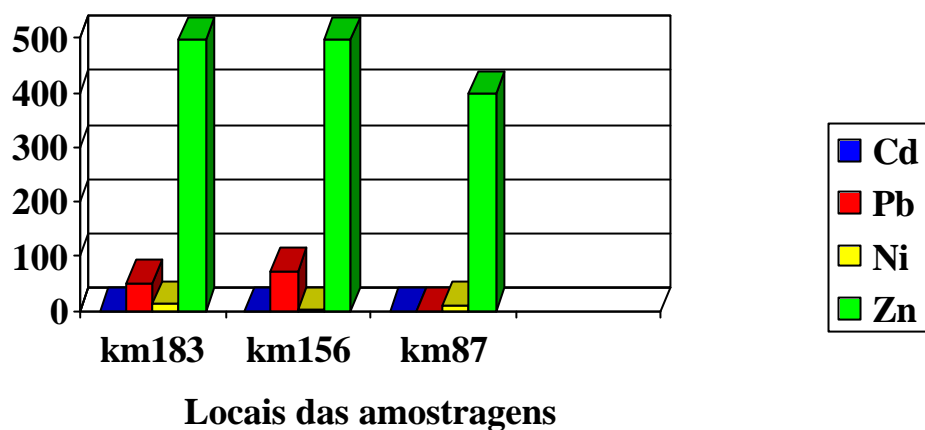


Gráfico 5: Média das concentrações em ppm para Cd, Pb, Ni e Zn nas amostras de plantas coletadas na "ilha" ao longo da Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de abril de 2000.

Teores medios (ppm) de Cd, Pb, Ni e Zn nas amostras de plantas na "Ilha" (0 cm).

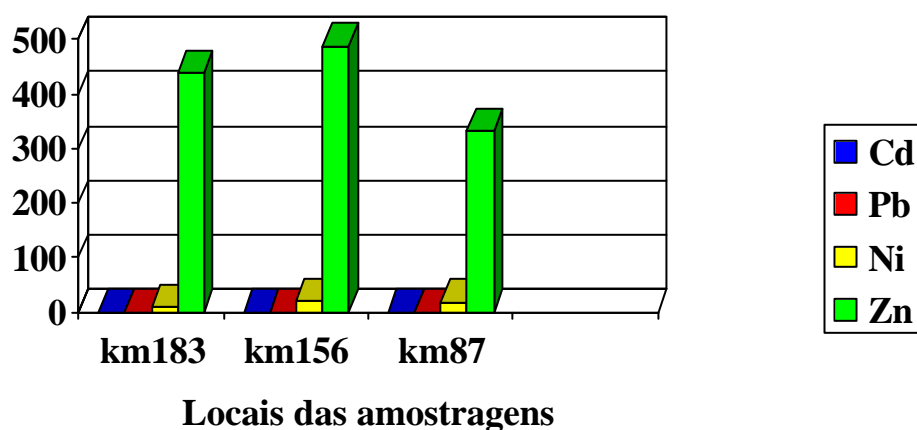


Gráfico 6: Média das concentrações em ppm para Cd, Pb, Ni e Zn nas amostras de plantas coletadas na "ilha" ao longo da Dutra nos Km 183, 156 e 87 no período de novembro de 2000.

A contaminação de solos por Cd se dá principalmente pela mineração, poluição atmosférica de indústrias metalúrgicas, disposição de resíduos contendo Cd, incineração de baterias, aplicação de lodos de esgoto e queima de combustíveis fósseis. Os pontos de amostragem, situados ao longo da rodovia, recebem diariamente uma grande quantidade de gases resultantes da queima de combustíveis o que concorda com Alloway (1990).

A contaminação dos solos com Pb é um processo cumulativo praticamente irreversível. Os resultados para os valores de Pb no solo, demonstram que de alguma forma este elemento foi ou vem ainda sendo depositado nos locais de amostragem.

O uso do Pb como elemento aditivo antidetonante em gasolina é uma das maiores fontes de contaminação de solos e plantas, pois partículas desse metal são transportadas a longas distâncias, num raio de 50m do ponto de origem de sua emissão. Desde 1988 o Brasil vem se propondo a retirar o Pb-tetraetila dos combustíveis e adicionar maiores quantidades de álcool anidro na gasolina. Apesar disso algumas refinarias de petróleo continuaram a adicionar chumbo aos combustíveis até 1997.

Segundo a resolução CONAMA 18/86, “O Conselho Nacional do Petróleo devesse especificar e fiscalizar a isenção total do chumbo tetraetila na mistura álcool-gasolina. Também devesse ser fiscalizada a isenção total do chumbo no álcool carburante, visto certas operações de transportes permitirem tal tipo de contaminação”.

A Comunidade Européia permite um limite de $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ de Pb na gasolina, porém determina que esse valor se enquadre ao limite de $0,013 \text{ g.L}^{-1}$.

Alguns autores citam que as concentrações de Pb aerotransportado diminuíram nos últimos 20 anos em consequência da diminuição no uso da gasolina à base do metal. Entretanto trabalhos recentes, como os realizados por MacLaughlin et al. (1999), Li et al.

(2001), Sryaraj & Shutes (2001), Wang et al. (2001), entre outros mostram que ainda existe um potencial grande de contaminação em solos e em plantas nos locais de tráfego intenso de veículos, gerando assim dúvidas sobre a composição dos combustíveis utilizados atualmente.

Embora exista uma Legislação pertinente ao uso de aditivos em combustíveis no Brasil, os resultados evidenciam o contrário, pois os teores encontrados para os metais tanto em distância como em profundidade demonstram um grau significativo de contaminação local.

A concentração de Ni no solo varia dependendo do material de origem do solo. Entre as fontes que contribuem para a elevação do Ni nos solos, está a disposição atmosférica resultante da queima de combustíveis e óleos, o que justifica teores significativos encontrados nas amostras de solos tanto em profundidade quanto em distância da rodovia, para este metal concordando com as pesquisas feitas por (Nickel, 1989; McGrath & Smith, 1990).

As águas das chuvas contribuem através das enxurradas sobre as rodovias para a contaminação do meio ambiente, pois acabam arrastando partículas provenientes da abrasão de pneus, fluídos de freios, emissão de gases da queima de combustíveis, estando de acordo com as pesquisas realizadas por (Norrstrom & Jacks, 1998, Tariq et al, 2001 e Glenn & Sansalone, 2002). A presença de obstáculos tais como semáforos, quebra-molas, locais que exijam diminuição de velocidade, ou seja, aumentam o número de frenagens e aceleração dos veículos, têm como consequência, abrasão dos pneus e freios e o aumento da emissão de gases e hidrocarbonetos que se depositam nas rodovias e em suas margens. Estas informações são comprovadas pelos resultados obtidos, pois o Km 183 é uma rampa de subida da rodovia, o Km 156 se trata da Base da Polícia Rodoviária Federal de São José dos

Campos e no Km 87 está o Pedágio Moreira César, refletindo estas situações onde ocorrem as diminuições de velocidade, frenagem e posterior aceleração, estando de acordo com Muschack, 1990.

É importante salientar que as diferenças na densidade de tráfego de veículos pode influenciar no grau de contaminação e dispersão de metais pesados ao longo das rodovias. Rodovias com diferentes densidades de tráfegos apresentam uma correlação positiva, ou seja, quanto maior o tráfego maior a concentração dos elementos no solo, principalmente em relação à região “background” (ausência de veículos), o que já foi comprovado anteriormente por Duarte, 1999.

De uma forma geral, os resultados encontrados, demonstram a presença dos metais estudados, mesmo a alguns metros da rodovia, com concentrações significativas, esperava-se uma diminuição das concentrações de Cd, Pb, Ni e Zn de acordo com o aumento da distância da estrada, isso nem sempre ocorreu.

O emprego de matrizes biológicas como musgos, líquens e palmeiras, para o biomonitoramento ambiental, tem-se mostrado como bons indicadores à contaminação atmosférica. A intensidade da absorção de metais pesados pelas plantas varia conforme a espécie e sua fase de crescimento, porém algumas espécies podem desenvolver uma certa tolerância ou adaptabilidade para alguns metais, sem demonstrarem efeitos fitotóxicos, como propõe Adriano (1986).

As plantas amostradas no presente trabalho, são gramíneas, pertencem à família Gramineae conhecidas por braquiária – *Brachiaria decumbens* e apenas a parte superior das mesmas (folhas) foi utilizada para a extração e determinação dos metais. Os resultados obtidos não nos permitiram concluir que as mesmas fossem ou não bons

bioindicadores para determinação dos metais, pois nem todos eles puderam ser detectados por EAA, embora as vezes as concentrações determinadas demonstraram valores bem maiores quando comparados aos dados obtidos por Duarte, 1999 e Harkot & Czarnecki, 1999, que também utilizaram gramíneas para bioindicação destes poluentes.

As Tabelas 23, 24 e 25 mostram os teores médios dos metais Pb, Ni, e Zn em plantas, em distância da rodovia, nos 3 locais de amostragem e nos 3 períodos (agosto de 1999, abril de 2000 e novembro de 2000).

Os resultados obtidos dos extratos das plantas coletadas ao longo da rodovia sugerem a não existência ou contaminação por Cd, porém a explicação mais razoável é a de que as quantidades encontradas estavam fora do limite de detecção da técnica EAA, uma vez que esses metais foram determinados no solo tanto em profundidade quanto em distância.

O Zn é considerado um micronutriente essencial às plantas, estando envolvido em processos metabólicos, portanto, esperava-se encontrá-lo nos resultados das análises, como de fato aconteceu, porém a concentração está elevada, diagnosticando assim a contaminação local pelo elemento.

O homem tem sido alvo de exposição a contaminantes que colocam em risco a sua qualidade de vida, interferindo diretamente em sua saúde e sobrevivência. O Pb é considerado um elemento tóxico. A inalação de partículas que contenham o metal ocorre devido a atividades industriais, bem como a combustíveis que contenham aditivos à base de Pb e que, quando queimados, emitem Pb para o ambiente. Após absorvido, o Pb é transportado para diversos órgãos através do sangue, sendo que a maior parte se acumula nos ossos.

De acordo com Larine (1987), o Ni é um elemento carcinogênico às vias respiratórias e a exposição ocupacional ao Ni predispõe o homem ao câncer de pulmão, laringe e nasal. Após absorvido, o níquel é distribuído por todo o organismo. O Zn é um elemento essencial com uma média diária de 10 a 200 mg para os seres humanos, sendo que a maior parte do Zn que entra no organismo está relacionada à dieta.

Os teores dos metais encontrados no presente trabalho estabelecem alguns elos entre o ambiente contaminado e as pessoas ou animais que de forma direta ou indireta estão submetidos a ele. Sugerindo uma maior preocupação de entidades responsáveis pelo controle da poluição ambiental, pois a grande maioria das pessoas que se encontram envolvidas, não têm conhecimento do possível risco que correm, e como preocupação mundial o Brasil por ser um país em desenvolvimento precisa se adequar aos critérios de qualidade ambiental, exigidos no mundo todo.

8 - CONCLUSÕES.

Analisando os resultados obtidos na presente pesquisa, pode-se concluir que para os metais Cd, Pb, Ni, e Zn:

a) Os teores médios encontrados dos metais nas amostras de solos coletadas em profundidade (0, 0-10 e 10-20 cm); nos 3 locais de amostragem da Rodovia Presidente Dutra (Km 183, Km 156 e Km 87) nos 3 períodos (agosto de 1999, abril de 2000 e novembro de 2000), demonstram que houve e ainda está havendo contaminação ambiental por estes metais, causada provavelmente pelo tráfego intenso de veículos nesta rodovia;

b) Os teores médios encontrados dos metais nas amostras de solos coletadas à distância da rodovia (0, 10, 20 e 30 m); nos 3 locais de amostragem da Rodovia Presidente Dutra (Km 183, Km 156 e Km 87) nos 3 períodos (agosto de 1999, abril de 2000 e novembro de 2000), demonstram que estes metais estão sendo aerotransportados contaminando a região próxima da rodovia;

c) Os teores médios encontrados dos metais nas amostras de plantas coletadas à distância da rodovia (0, 15 e 30 m); nos 3 locais de amostragem da Rodovia Presidente Dutra (Km 183, Km 156 e Km 87) nos 3 períodos (agosto de 1999, abril de 2000 e novembro de 2000), demonstram concentrações significativas destes elementos exceto para Cd, uma vez que não são considerados micronutrientes necessários para o desenvolvimento das plantas analisadas. Mesmo para o metal Zn, considerado um nutriente essencial para as plantas, os teores encontrados indicam uma concentração relativamente alta para a necessidade de desenvolvimento da espécie de planta em questão. Embora algumas plantas coletadas e analisadas não tenham apresentado teores desses metais, com exceção do Zn, onde todas mostraram considerável concentração do metal, não significa que as mesmas não os contivessem, porque pode ser que os teores estivessem fora do limite de detecção pela técnica do E.A.A., ou que as plantas analisadas não representassem bons biomonitorios da presença desses metais;

d) Os teores médios dos metais encontrados nas amostras de solo e nas plantas alertam para o problema: poluição ambiental e o risco da exposição para o ser humano. Considerando que muitos países já estabeleceram um “background” para metais pesados, o presente estudo procura chamar a atenção para a tolerância zero para os teores destes metais até que se estabeleça um padrão médio dos mesmos para o Brasil.

9 - CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES.

O presente estudo objetivou detectar a presença de metais pesados em estruturas biológicas como solo e plantas, provenientes da poluição emitida pela queima de combustíveis de veículos automotores ao longo de rodovias.

Para tanto, foram efetuadas determinações dos teores dos metais Cd, Pb, Ni e Zn, pela técnica de extração nítrico-perclórica e leitura pelo aparelho de E.A.A., obtendo resultados em mg.Kg^{-1} (ppm).

Os resultados obtidos nessas análises devem somar-se a outras pesquisas, no intuito de se conhecerem maiores detalhes sobre os efeitos que esses metais possam causar.

Tendo em vista a possível continuidade de pesquisas sobre este mesmo tema, apresentam-se a seguir, algumas sugestões:

- a) Utilizar espécies de plantas bioindicadoras para esses e outros metais nos locais de amostragem e fazer a determinação dos metais em todos os estágios de desenvolvimento das plantas como: semente, raiz, caule, folhas, frutos;
- b) Instalar nesta região uma unidade fixa de pesquisa, para obter maior número de informações sobre a situação local;
- c) Utilizar material biológico humano, como sangue ou cabelos, provenientes dos trabalhadores dos pedágios e dos policiais rodoviários desta rodovia, para verificação de contaminação nos mesmos.

10 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS^(1,2).

ADRIANO, D.C. *Trace elements in the terrestrial environment*. New York: Springer-Verlag, 1986. 533p.

AL-SALEH, I., AL-DOUSH, I. Survey of trace elements in household and bottled drinking water samples collected in Riyadh, Saudi Arabia. *Sci. Total Environ.*, v.216, p.181-92, 1998.

AL-SHAYEB, S.M., AL-RAJHI, M.A., SEAWARD, M.R.D. The date palm (*Phoenix dactylifera* L.) as a biomonitor of lead and other elements in arid environments. *Sci. Total Environ.*, v.168, p.1-10, 1995.

ALLOWAY, B. J. *Heavy metals in soils*. New York: John Wiley, 1990. 339p.

AZEVEDO, F.A., QUEIROZ, I.R., KUNO, R., BASTIAN, E.Y.O., MALUF, C.B., CAMPOS, A.E.M., DINIZ, K. Avaliação tóxico-epidemiológica da exposição ambiental da população infantil do município de Cubatão (SP-Brasil) a metais pesados: Chumbo e Mercúrio. *Rev. Soc. Bras. Toxicol.*, v.2, n.1, p.25-2, 1989.

(1) - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. Coordenadoria Geral de Bibliotecas, Editora UNESP. Normas para publicações da UNESP. São Paulo: Editora UNESP, 1997. 4v., v. 2. Referências bibliográficas.

(2) - BIOSIS. Serial sources for the biosis previews databax. Philadelphia, 1990.

- BALACHANDRAN, S., MEENA, B.R., KHILLARE, P.S. Particle size distribution and its elemental composition in the ambient air of Delhi. *Environ. Int.*, v.26, p.49-54, 2000.
- BARROS, M. A. S. D., ARROYO, P. A., CARDOZO FILHO, L., SOUZA-AGUIAR, E.F., SILVA, E. A. Remoção de metais pesados por adsorção/troca iônica. In: SEMINÁRIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISE PARA PROTEÇÃO AMBIENTAL, 5, 2000, Maringá. *Resumos...Paraná: UEM, 2000.* p.10-14.
- BIEGO, G. H., JOYEUX, M., HARTEMANN, P., DEBRY, G. Daily intake of essential minerals and metallic micropollutants from foods in France. *Sci. Total Environ.*, v.217, p.27-6, 1998.
- BERTHELSEN, B.O., OLSEN, A.O., STEINES, E.G. Ectomycorrhizal heavy metal accumulation as a contributing factor to heavy metal levels in organic surface soils. *Sci. Total Environ.*, v.170, p.141-9, 1995.
- BERTHELSEN, B.O., STEINES, E.G. Accumulation patterns of heavy metals in soil profiles as effected by forest clear-cutting. *Geoderma*, v.66, p.1-14, 1995.
- BLACKMORE, G. An overview of trace metal pollution in the coastal waters of Hong Kong. *Sci. Total Environ.*, v.214, p.21-40, 1998.
- BRITO FILHO, D. *Toxicologia humana e geral*. 2.ed. Rio de Janeiro: Atheneu, 1988. 678p.

- BROWN, P. Race, class, and environmental health: a review and systematization of the literature. *Environ. Res.*, v.69, p.15-30, 1995.
- BRZOZKA, M.M., MONIUSZKO, J.J. The influence of calcium content in diet on cumulation and toxicity of cadmium in the organism. *Arch. Toxicol.*, v.72, n.2, p.63-73, 1998.
- CADMIUM. *Re. Environ. Contamination Toxicol.*, v.107, p.25-7, 1989.
- CARVALHO, F. Absorção e intoxicação por chumbo e cádmio em pescadores da região do rio Subaé. *Ciênc. Cult.*, v.35, p.360-6, 1983.
- CARVALHO, O.A. Complexos de metais pesados com substâncias húmicas e matéria orgânica: estabilidade das ligações. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 2, 1997, São Carlos. *Anais...* São Carlos: CNPDIA-EMBRAPA, 1997. p.72-3.
- CASSARET, A., DOULL'S, D. *Toxicology: the basic science of poisons*. 5.ed. USA: McMillan Publishing , 1986. 1111p.
- CHANEY, R.L., RYAN, J.A., LI, Y.M., WELCH, R.M., REEVES, P.G., BROWN, S.L., GREEN, C.E. Phyto-availability and bioavailability in risk assessment for cadmium in agricultural environments. In: SOURCES OF CADMIUM IN THE ENVIRONMENT, 1,

1996, Paris. Organization for Economic Co-Operation and Development, Paris, 1996. p.49-94.

CHATTERJEE, A. BANERJEE, R.N. determination fo lead and other metals in a residencial area of greater Calcutta. *Sci. Total Environ.*, v.227, p.175-85, 1999.

CHLOPECKA, A. Assessment of form of Cd, Zn and Pb in contaminated calcareous and gleyed soils in Southwest Poland. *Sci. Total Environ.*, v.188, p.253-62, 1996.

CONTI, M.E. BOTRE, F. Honeybees and their products as potential bioindicators of heavy metals contamination. *Environ. Monit. Assessment*, v.69, p.267-282,2001.

CONTRERAS, L.A., BLANCO F., J.M. Metal content of depositing particles at the beginning of the highway Gijon-Oviedo (North Spain). *Sci. Total Environ.*, v.93, p.539-47, 1990.

COOK, J. Environmental pollution by heavy metals. *Int. J. Environ. Stud.*, v.9, p.253-66, 1977.

CORDEIRO, R., LIMA FILHO, E.C. Reajustando o limite de tolerância biológica aplicado à plumbemia no Brasil. *Cad. Saúde Públ.*, v.12, p.67-72, 1996.

- DA COSTA, A. C. A. *Chemical interactions between mercurial species and surface biomolecules from structural components of some biological systems: Mercury contaminated sites: characterizing, risk assessment and remediation*. Berlin: Springer-Verlag, 1999, p..
- DAMASCENO, S. *Remoção de metais pesados em sistemas de tratamento de esgotos sanitários por processo de lodos ativados e por um reator compartimentado anaeróbio*. São Carlos, 1996. 141p. Dissertação (Mestrado em Engenharia/Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- DAUVALTER, V., ROGNERUD, S. Heavy metal pollution in sediments of the Pasvik River drainage. *Chemosphere*, v.42, p. 9-18, 2001.
- DAVIS, A.P., SHOKOUHIAN, M., NI, S. Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere*, v.44, p.997-1009, 2001.
- DE MIGUEL, E., LLAMAS, J.F., CHACÓN, E., BERG, T., LARSEN, S., ROYSET, O., VADSET, M. Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust. Unleaded petrol and urban lead. *Atmos. Environ.*, v.31, p.2733-40, 1997.
- DE MIGUEL, E., GRADO, J.M., LLAMAS, J.F., MARTÍN-DORADO, A., MAZADIEGO, L.F. The overlooked contribution of compost application to the trace element load in urban soil of Madrid (Spain). *Sci. Total Environ.*, v.215, p.113-22, 1998.

DIJKSTRA, E.F. A micromorphological study on the development of humus profiles in heavy metal polluted and non-polluted forest soils under Scots pine. *Geoderma*, v.82, p.341-58,1998.

DINCER, H., DOST, S. On the energy resources of Canada. *Int. J. Energy Res.*, v.20, p.595-607, 1996.

DINCER, H. Energy and environmental impacts: present and future perspectives. *Energy Sources*, v.20, p.427-53, 1998.

DUARTE, R.P.S. *Avaliação do Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos*. Botucatu, 1999. 96p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

EGREJA FILHO, F.B. *Avaliação da ocorrência e distribuição dos metais pesados na compostagem de lixo domiciliar urbano*. Viçosa, 1993. 176p. Dissertação (Mestrado em Agrônômia/ Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa.

FELLEMBERG, G. *Introdução aos problemas de poluição ambiental*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1980. 196p.

- FENG, X., MELANDER, A.P., KLAUE, B. Contribution of municipal waste incineration to trace metal deposition on the vicinity. *Water Air Soil Pollut.*, v.119, p.295-316, 2000.
- FERNANDES, J.C., HENRIQUES, F.S. Heavy metal contents of paddy fields of Alcácer do Sal, Portugal. *Sci. Total Environ.*, v.90, p.89-97, 1990
- FLORENCE, T.M. The speciation of elements in waters. *Talanta*, v.29, p.345-50, 1982.
- FLORIANCZYK, B. Function of metallothionein in the body. *Postepy Hig. Med. Dosw.*, v.50, p.375-82, 1996.
- FÖRSTNER, U., WITTMANN, G.T.W. *Metal pollution in the aquatic environment*. 2.ed. New York: Springer-Verlag, 1983. 230p.
- GARCIA, P. A. Métodos catalíticos de descontaminación ambiental. . In: SEMINÁRIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISE PARA PROTEÇÃO AMBIENTAL, 5, 2000, Maringá. *Resumos...*Paraná: UEM, 2000. p.01-04
- GARCIA, R., MILLAN, E. Heavy metal contents from road soils in Guipúzcoa (Spain). *Sci. Total Environ.*, v.146, p.157-61, 1994.

- GARNAUD, S., MOUCHEL, J.M., CHEBBO, G., THÉVENOT, D.R. Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff. *Sci. Total Environ.*, v. 235, p. 235-45, 1999.
- GENONI, P., PARCO, V., SANTAGOSTINO, A. Metal biomonitoring with mosses in surroundings of an oil-fired power plant in Italy. *Chemosphere*, v.41, p.729-33, 2000.
- GLENN, D.W., SANSALONE, J.J. Accretion and partitioning of heavy metals associated with snow exposed to urban traffic and winter storm maintenance activities. *J. Environ. Eng.*, v. 128, p. 167-85, 2002.
- GOMBERT, S., ASTA, J. The effect of refuse incinerator fumes on the lead and cadmium content of experimentally exposed corticolous lichens. *Water Air and Soil Pollut.*, v. 104, p. 29-40, 1998.
- GOUGH, L.P., SHACKLETTE, H.T., CASE, A.A. Element concentrations toxic to plants, animals, and man. *Bull. Geol. Surv.*, v.1466, n.22, p.1-80, 1979.
- GULYURTLUO, I., LOPES, H., CABRITA, I. The determination of emissions of pollutants from burning waste oils. *Fuel*, v.75, p.940-4, 1996.
- GUPTA, A., GUPTA, S. Heavy metals in soil and the moss *plegiothecium denticulatum* from meghalaya. *Pollut. Res.*, v.20, p.631-4, 2001.

- GZYL, J. Soil protection in central and eastern europe. *J. Geochem. Expl.*, v.66, p.333-7, 1999.
- HARKOT, W., CZARNECKI, Z. Grasses in the lawns of Lublin (Poland) within areas contaminated by road traffic. *Fragm. Floríst. Geobot.*, v.87, p.149-54, 1999.
- HAUTALA, E-L., REKILÄ, J., TARHANEM J., RUUSKANEN, J. Deposition of motor vehicle emissions and winter maintenance along roadside assessed by snow analyses. *Environ. Pollut.*, v.87, p.45-9, 1995.
- HILL, R.J. Risks to humans. In: SOURCES OF CADMIUM IN THE ENVIRONMENT, 1, 1996, Paris. *Overview...* Paris: Organization for Economic Co-Operation and Development, 1996, p.84-94.
- HO, Y. B. The effect of Pb reduction in petrol on the Pb content of Kerbside dust in Hong Kong. *Sci. Total Environ.*, v.93, p.411-8, 1990.
- HOLLANDER, J. M., BROWN, D. Air pollution. In: J.M. *The energy-environment connection*. Washington, Isind Press,1992. p.15-49.
- JORDÃO, C.P., PEREIRA, J.C., BRUNE, W., PEREIRA, J.L., BRAATHEN, P.C. Heavy metal dispersion from industrial waste in the Vale do Aço, Minas Gerais. *Env. Pol.*, v.17, p.489-500, 1996.

JUGO, S. Metabolism of toxic heavy metals in growing organisms: a review. *Environ. Res.*, v.13, p.36-6, 1977.

KABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H. *Trace elements in soils and plants*. 2.ed. New York: CRC Press, 1992. 365p.

KAHLE, H. Response of roots of trees to heavy metals. *Environ. Exp. Bot.*, v.33, n.1/2, p.99-19. 1995.

KARMAKAR, R., BANIK, S., BANDYOPADHYAY, S., CHATTERJEE, M. Cadmium - induced alterations of hepatic lipid peroxidation, glutathione s-transferase activity and reduced glutathione level and their possible correlation with chromosomal aberration in mice: a time course study. *Mutat. Res.*, v.397, p.183-90, 1998.

KEELER, G.J., PIRRONE, N. Atmospheric transport and deposition of trace elements to Lake Erie from urban areas. *Water Sci. Thechnol.*, v.33, p.259-65, 1996.

KERCKAERT, G.A., LeBOEUF, R.A., ISFORT, R.J. Use of the Syrian hamster embryo cell transformation assay for determining the carcinogenic potential of heavy metal compounds. *Fundam. App. Toxicol.*, v.34, p.67-2, 1996.

KHANDKER, E., FRIEDMAN, G.M. Geochemical study of trace metals in soils of New York City Parks. *Northeastern G. Environ.*, v.22, p.50-88, 2000.

KIEKENS, L. Zinc. In: ALLOWAY, B.J. *Heavy metals in soils*. New York: John Wiley, 1990. p.261-79.

KIM, K.W., MYUNG, J.H. AHN, J.S., CHON, H.T. Heavy metal contamination in dusts and stream sediments in the Taejon area, Korea. *J. Geochem. Expl.*, v.64, p.409-19, 1999.

KNAB, M. APPEL, E., HOFFMANN, V. Separation of the anthropogenic portion of heavy metal contents along a highway by means of magnetic susceptibility and fuzzy c-means cluster analysis. *Eur. J. Environ. Eng. Geoph.*, v.6, p.125-40, 2001.

LARINI, L. *Toxicologia*. São Paulo: Manole, 1987. 315p.

LEDUC, D., DE-VUYST, P., YERNAULT, J.C. Respiratory toxicity due to atmospheric pollutants. General review and study of the relation to respiratory infections. *Rev. Mal. Respir.*, v.12, n.1, p.13-23, 1995.

LEE, P.K., TOURAY, J.C., BAILLIF, P., ILDEFONSE, J.P. Heavy metal contamination of settle particles in a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France. *Sci. Total Environ.*, v.201, p.1-15, 1997.

LEGRET, M., PAGOTTO, C. Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway. *Sci. Total Environ.*, v.235, p.143-50, 1999.

- LEPERA, J.S. *Determinação de Chumbo, Cobre, Zinco e Ferro no cabelo por espectrofotometria de absorção atômica*. Araraquara, 1989. 105p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas/Análises Toxicológicas) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista.
- LESTER, J.N. *Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes*. Flórida: CRC Press, 1987. 195p.
- LI, X., POON, C-S., LIU, P.S. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. *Appl. Geochem.*, v.16, p.1361-8, 2001.
- MALAVOLTA, E. *Adubação e seu impacto ambiental*. São Paulo: Prodoquímica Industria, 1994. 153p.
- MARINUSSEN, M.P., Van-Der-ZEE, S.E., De-HAAN, F.A. Effect of Cd or Pb addition to Cu-contaminated soil on tissue Cu accumulation in the earthworm, *Dendrobaena veneta*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, v.38, p.309-15, 1997.
- MARKICH, S.J., BROWN, P.L. Relative importance of natural and anthropogenic influences on the fresh surface water chemistry of the Hawkesbury-Nepean River, south-eastern Australia. *Sci. Total Environ.*, v.217, p.201-30, 1998.

MARSHALL, B.T., PATTERSON, E.M., GRAMS, G.W. Characterization of Atlanta area aerosol, elemental composition and possible sources. *Atmos. Environ.*, v.20, p.1291-300, 1986.

MATOS, A.T., FONTES, M.P.F., JORDÃO, C.P., COSTA, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, v.20, p.379-86, 1996.

MATTHEWS, P.J. Control of metal application rates from sewage sludge utilization in agriculture. *CRC Crit. Rev. Environ. Control*, v.14, p.199-250, 1984.

MATTIAZZO-PREZOTTO, M.E. *Comportamento de Cu, Cd, Cr, Ni e Zn adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH*. Piracicaba, 1994. Tese (Livre Docência em Agronomia/Solos) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.

McGRATH, S.P., SMITH, S. Nickel. In: ALLOWAY, B.J. *Heavy metals in soils*. New York: John Wiley, 1990. p.125-50.

McLAUGHLIN, M.J., TILLER, K.G., NAIDU, R., STEVENS, D.G. The behaviour and environmental impact of contaminants in fertilizers. *Aust. J. Soil. Res.*, v.34, p.1-54, 1996.

McLAUGHLIN, M.J., PARKER, D.R., CLARKE, J.M. Metals and micronutrients - food safety issues. *Fild Crops Research*, v.60, p.143-63, 1999.

MENDONÇA, C.C.T.N. *Oxi-redução de minerais de Ferro pela ação microbiana, com a adição de sacarose em condições de laboratório, no latossolo vermelho escuro, coletados de diversos tipos de culturas*. Botucatu, 1999. 77p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

MI, H.H., LEE, W.J., CHEN, S.J., LIN, T.C., WU, T.L., HU, J.C. Effect of the gasoline additives on PAH emission. *Chemosphere*, v.36, p. 2031-41, 1998.

MIKKELSEN, P.S., HÄFLIGER, M., OCHS, M., TJELL, J.C., JACOBSEN, P., BOLLER, M. Experimental assessment of soil and groundwater contamination from two old infiltration systems for road run-off un Switzerland. *Scie Total Environ.*, v. 189-90, p. 341-7, 1996.

MILNEROWISZ, H. Concentration of metals, ceruloplasmin, metallothionein and activity of N-actyl-beta-D-glucosaminidase and gamma-glutamyltransferase in pregnant womem who smoke and in those environmentally exposed to tobacco and in their infants. II- Influence of envirmmental exposure in the Copper Basian. *Int. J. Occup. Med. Environ. Health*, v.10, p.273-82, 1997.

MOOLENAAR, S.W., SJOERD, E.A.T.M., ZEE,V.D., LEXMOND, T.M. Indicators of the sustainability of heavy-metal management in agro-ecosystems. *Sci. Total Environ.*, v.201, p.155-69, 1997.

MOORE, J.W., RAMAMOORTHY, S. *Heavy metals in natural waters*. New York: Springer-Verlag, 1984. 328p.

MORENO,J.L., GARCÍA, C., HERNÁNDEZ, T. Changes in organic matter and enzymatic activity of na agricultural soil amended with metal-contaminated sewage sludge compost. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, v.29, p.2247-62, 1998.

MORTVEDT, J.J. Cadmium levels in soil and plants from some long-term soil fertility experiments in the Unite States of America. *J. Environ. Qual.*, v.16, p.137-42, 1987.

MÜNCH, D. Concentration profiles of arsenic, cadmium, chromium, copper, lead, mercury, nickel, zinc, vanadium and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) in forest soil beside an urban road. *Sci. Total Environ.*, v.138, p.47-5, 1993.

MUNKSGAARD, N.C., PARRY, D.L. Lead isotope ratios determined by ICP-MS: Monitoring of mining-derived metal particulates in atmospheric fallout, Northern Territory, Australia. *Sci. Total Environ.*, v.217, p.113-25, 1998.

MUSCHACK, W. Pollution of street run-off by traffic and local conditions. *Sci. Total Environ.*, v.93, p.419-31, 1990.

MUTTI, A. La valutazione del rischio: un confine ambiguo tra tecnica e cultura della prevenzione. *Med. Lav.* v.87, p.173-5, 1996.

NEVALAINEN, J., PEKKANEN, J. The effect of particulate air pollution on life expectancy. *Sci. Total Environ.*, v.217, p.137-41, 1998.

NGUYEN, V.D., MERKS, A.G.A., VALENTA, P. Atmospheric deposition of acid, heavy metals, dissolved organic carbon and nutrients in the Dutch delta area in 1980-1986. *Sci. Total Environ.*, v.99, p.77-91, 1990.

NICKEL. *Rev. Environ. Contamination Toxicol.*, v.107, p.103-15, 1989.

NORDBERG, G. Human cadmium exposure in the general environment and related health risks a review. In: SOURCES OF CADMIUM IN THE ENVIRONMENT, 1, 1996, Paris. Organization for Economic Co-Operation and Development, Paris, 1996. p.94-104.

NORRTROM, A.C., JACKS, G. Concentration and fractionation of heavy metals in roadside soils receiving de-icing salts. *Sci. Total Environ.*, v.218, p.161-174, 1998.

NRIAGU, J.O. A silent epidemic of environmental metal poisoning? *Environ. Pollut.*, v.50, p.139-61, 1988.

NRIAGU, J.O. Human influence on the global cycling of trace metals. In:__. *Heavy metals in the environment*. Endinburgh: J.G. Farmer, 1991. p.1-5.

OGA, S. *Fundamentos de toxicologia*. São Paulo: Atheneu , 1996. 515p.

ODUKOYA, O.O., AROWOLO, T.A., BAMGBOSE, O. Pb, Zn, and Cu levels in tree barks as indicator of atmospheric pollution. *Environ. Int.*, v.26, p.11-6, 2000.

ODUYEMI, K.O.K., DAVIDSON. The impacts of road traffic management on urban air quality. *Sci. Total Environ.*, v.218, p.59-66, 1998.

OHLWEILER, O. A. *Química inorgânica*. São Paulo: Edgard Blücher, 1971. 775p.

OLIVEIRA, J. B., JACOMINE, P. K. T., CAMARGO, M. N. *Classes gerais de solos do Brasil*. 2.ed. Jaboticabal: FUNEP, 1992. 201p.

OLIVER, D.P., GREWAL, H.S., TILLER, K.G., COZENS, G.D. Variation en grain Cd concentration in Zn-efficient and Zn-inefficient cercal genotypes. In: INTERNATIONAL CONFERENCE, EXTENDED ABSTRACTS, 1, 1996, Adelaide, Australia.

Contaminants and the Soil Environment. Proceedings... Adelaide: Cooperative Research Centre for Soil and Land Management, 1996. p.83-99.

ONG CHE, R.G., CHEUNG, S.G. Heavy metals in *Metapenaeus ensis*, *Eriocher sinensis* and from the Maio Po marshes, Hong Kong. *Sci. Total Environ.*, v.214, p.87-97, 1998.

OTHMAN, I., AL-OU DAT, M., AL-MASRJ, M.S. Lead levels in roadside soils vegetation of Damascus city. *Sci. Total Environ.*, v.207, p.43-8, 1997.

PACCOLA, A.A. *Transformações e neogênese de minerais em um latossolo vermelho escuro por ação antrópica de cultivo e ação química*. Botucatu, 1997. Tese (Livre Docência em Agronomia/ Ciências Ambientais) - Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista.

PAGE, A.L., CHANG, A.C., EL-AMAMY, M. Cadmium levels in soils and crops of the United States. In: HUCTCHINSON, T.C., MEEMA, K.M. (Eds.) *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the environment*. New York: John Wiley, 1987, p.119-46.

PANDEY, P.K., PATEL, K.S., SUBRT, P. Trace elemental composition of atmospheric particulate at Bhilai in central-east India. *Sci. Total Environ.*, v.215, p.123-34, 1998.

PEARSON, R. G. Introduction of concept of hard and soft acids and bases to catalysis.

Science, v.151, p.172-7, 1966

PICHTEL, J., SAWYERR, H.T., CZARNOWSKA, K. Spatial and temporal distribution of

metals in soils in Warsaw, Poland. *Environ. Pollut.*, v.98, p.169-74, 1997.

POMBO, L.C.A. *Absorção de metais pesados por plantas e métodos de avaliação da*

disponibilidade de cádmio no solo. Porto Alegre, 1992. 84p. (Tese de Doutorado em

Agronomia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

POMBO, L.C.A. Sorção de cádmio em solos do estado do Rio Grande do Sul. *Rev. Bras.*

Cienc. Solo, v.19, p.19-24, 1995.

POVINELLI, J. *Ação dos metais pesados nos processos biológicos de tratamento de águas*

residuárias. São Carlos, 1987. Tese (Livre Docência em Engenharia/Hidráulica e

Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

PRASAD, A. S. Human zinc deficiency. In: __. *Biological aspects of metals and metal-*

related disease. New York: Raven Press, 1983. p.107-19.

PRYSTAY, W; LO, K.V. Assessment of constructed wetlands for the reduction of nitrogen

and phosphorus from greenhouse wastewater. In: INTERNATIONAL CONFERENCE

- ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL, 6, 1998, *Águas de São Pedro. Resumos...*São Paulo: UNESP, 1998. p.42-3.
- QIAN, J. SHAN, X.Q., WANG, Z.J., TU, Q. Distribution and plant availability of heavy metals in different particle-size fractions of soil. *Sci. Total Environ.*, v.187, p.131-41, 1996.
- QUEVAUVILLER, Ph., HERZIG, R., MUNTAU, H. Certified reference material of lichen (CRM 482) for the quality control of trace element biomonitoring. *Sci. Total Environ.*, v.187, p.143-52, 1996.
- QUITÉRIO, S.L., SILVA, C.R.S. Uso da poeira e do ar como indicadores de contaminação ambiental em áreas circunvizinhas a uma fonte de emissão estacionária de chumbo. *Cad. Saúde Públ.*, v.17, p.76-82, 2001.
- RANKAMA, K., SAHAMA, T.H.G. *Geochemistry*. London: The University of Chicago Press, 1950. 912p.
- REINIRKENS, P. Analysis of emissions through traffic volume in roadside soils and their effects on seepage water. *Sci. Total Environ*, v.189/190, p.361-9, 1996.
- REMACLE, J. The cell wall and metal binding. In: VOLESK, B. (Ed.) *Biosorption of heavy metals*. Boca Raton: CRC Press. 1990. p. 245.

RIGA-KARANDINOS, A. N., KARANDINOS, M.G. Assessment of air pollution from a lignite power plant in the plain of Megalopolis (Greece) using as biomonitors three species of lichens; impacts on some biochemical parameters of lichens. *Sci. Total Environ.*, v.215, p.167-83, 1998.

ROBARDS, K., WORSFOLD, P. Cadmium : toxicology and analysis. *Analyst*, v.116, p.549-68, 1991.

RUSSELL, J.B. *Química geral*. 2.ed. São Paulo: Makron Books, 1994. v.2, 1268p.

SADOVNIKOVA, L.K., ZYRIN, N.G. Indices of soil pollution by heavy metals and non metals used for soil monitoring. *Soviet Soil Sci.*, v.17, n.6, p.58-3, 1986.

SAMECKA, C.A., KEMPERS, A.J. Bioaccumulation of heavy metals by aquatic macrophytes around Wroclaw, Poland. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, v.35, p.242-7, 1996.

SÁNCHEZ-CAMAZANO, M., SÁNCHEZ-MARTÍN, M.J., LORENZO, L.F. Lead and Cadmium in soils and vegetables from urban gardens of Salamanca (Spain). *Sci. Total Environ.*, v.146/147, p.163-8, 1994.

SAUERBECK, D.R., HEIN, A. The nickel uptake from different soils and its prediction by chemical extractions. *Water Air Soil Pollut.* v.57-8, p.861-71, 1991.

SAXBY, D.J. Metal organic chemistry of the geochemical cycle. *Rev. Pure Appl. Chem.*, v.19, p.131-50, 1969.

SCHIO, R. *Caracterização toxicológica de produtos domésticos que geram resíduos sólidos perigosos e sua destinação no município de Campo Grande. Campo Grande, 2001. 124p.*
Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental e recursos Hídricos) – Universidade Federal do Mato Grosso do Sul.

SCHLATTER, C. Environmental pollution and human health. *Sci. Total Environ.*, v.143, p.93-1, 1994.

SCHUETZLE, D., SIEGL, W.O., JENSEN, T.E., DEARTH, M.A., KAISER, E.W., GORSE, R., KREUCHER, W., KULIK, E. The relationship between gasoline composition and vehicle hydrocarbon emissions. *Environ. Health Perspect.*, v.102, n.4, p.3-2, 1994.

SENESI, N. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Sci. Total Environ.*, v.123/124, p.63-76, 1992.

SHUMAN, L.M. Effect of organic waste amendments on Cadmium and lead in soil fractions of two soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, v.29, p.2939-52, 1998.

SILVA, N.R., MORAES, E.C.F. Papel dos indicadores biológicos na avaliação da exposição ocupacional ao Chumbo. *Rev. Bras. Saúde Ocupac.*, v.15, n.58, p.7-5, 1987.

SIMS, J.T., KLINE, J.S. Chemical fractionation and plant uptake of heavy metals in soils amended with composted sewage sludge. *J. Environ. Qual.*, v.20, p.387-95, 1991.

SKIPPERUD, L., SALBU, B., HAGEBO, E. Transfer, pathways, enrichment and discharge of trace elements in the pulp industry measured by means of neutron activation analysis. *Sci. Total Environ.*, v.216, p.133-46, 1998.

SRIYARAJ, K., SHUTES, R.B.E. An assessment of the impact of motorway runoff on a pond, wetland and stream. *Environ. Int.*, v.26, p.433-9, 2001.

STANLEY, W., ROSCOE, D.E., HAZEN, R.E. Cadmium contamination of deer livers in New Jersey; human health risk assessment. *Sci. Total Environ.*, v.107, p.71-2, 1991.

STOCKER, H.S., SEAGER, R. Metales tóxicos. In: __. *Química ambiental: contaminación del aire y del agua*. Barcelona: Blume, 1981. p.40-8.

SUNDERMAN JUNIOR, F.W. Mechanisms of nickel carcinogenesis. *Scand. J. Work Environ. & Health*, v.15, p.1-12, 1989.

SWALES, S., STOREY, A.W., RODRICK, I.D., FIGA, B.S., BAKOWA, K.A., TENAKANAI, C.D. Biological monitoring of impacts of the Ok Tedi copper mine on fish

- populations in the Fly River system, Papua New Guinea. *Sci. Total Environ.*, v.214, p.99-111, 1998.
- SWIETLICKI, E., PURI, S., HANSSON, H.C., EDNER, H. Urban air pollution source apportionment using a combination of aerosol and gas monitoring techniques. *Atmos. Environ.*, v.30, p.2795-809, 1996.
- TACK, F.M.G., MOZO, J.E., VERLOO, M.G. Cadmium uptake by cucumber plants as affected by fluctuations in nutrient solution cadmium concentration during growth. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, v.29, p.3015-21, 1998.
- TAM, N.F.Y., LIU, W.K., WONG, M.H., WONG, Y.S. Heavy metal pollution in roadside urban parks and gardens in Hong Kong. *Sci. Total Environ.*, v.59, p.325-8, 1987.
- TARIQ, S., HAMIDULLAH, S., TAHIR-SHAH, M. Environmental geochemistry of surface and subsurface water from Peshawar basin, north Pakistan. *J. Asian Earth Sci.*, v.19, p.67, 2001.
- TAVARES, C. R. G., COSTA, A. C. A. Utilização de Biomassa Marinha no Tratamento Biológico de Efluentes Industriais. In: SEMINÁRIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISE PARA PROTEÇÃO AMBIENTAL, 5, 2000, Maringá. *Resumos...Paraná: UEM*, 2000. p.30-34.

TAVARES, T.M., CARVALHO, F.M. Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. *Química Nova*, v.15, n.2, p.147-53, 1992.

TEZIEVA, S.C., LEGOSTAEVA, E.G. Health status of workers and employees of the "Eletrozinc" plant exposed to hazardous chemical substances. *Med. Tr. Prom. Ekol.*, v.1, p.33-5, 1994.

TIPPING, E., LOFTS, S., LAWLOR, A.J. Modelling the chemical speciation of trace metals in the surface waters of the Humber system. *Sci. Total Environ.*, v.210/211, p.63-77, 1998.

TONG, S.T.Y., LAM, K.C. Are nursery schools and kindergartens safe for our kids? The Hong Kong study. *Sci. Total Environ.*, v.216, p.217-25, 1998.

TRIPATHI, R.M., RAGHUNATH, R., MAHAPATRA, S., SADASIVAN, S. Blood lead and its effect on Cd, Cu, Zn e Fe, and hemoglobin levels of children. *Sci. Total Environ.*, v.277, p.161-68, 2001.

VASCONCELOS, M.T.S.D., TAVARES, H.M.F. Atmospheric metal pollution (Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) in Oporto city derived from results for low-volume aerosol samplers and for the moss *Sphagnum auriculatum* bioindicator. *Sci. Total Environ.*, v.212, p.11-20, 1998.

VASSEUR, L., FORTIN, M.J., CYR, J. Clover and cress as indicator species of impacts from limed sewage sludge and landfill wastewater land application. *Sci. Total Environ.*, v.217, p.231-9, 1998.

VELDE, K.V., BOUTRON, C., FERRARI, C., BELLOMI, T., BARBANTE, C., RUDNEV, S., BOLSHOV, M. Seasonal variations of heavy metals in the 1960s Alpine ice: Sources versus meteorological factors. *Earth Planetary Sci.*, v.164, p.521-33, 1999.

VEYSSEYRE, A., MOUTARD, K., FERRARI, C., VELDE, K.V., BARBANTE, C., COZZI, G., CAPODAGLIO, G., BOUTRON, C. Heavy metal in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne valleys, french Alps: Initial results. *Atmospheric Environ.*, v.35, p.415-25, 2001.

VIKLANDER, M. Snow quality in the city of Lulea, Sweden - time-variation of lead, zinc, copper and phosphorus. *Scienc. Total Envir.*, v.216, p.103-12, 1998.

VOGIATZIS, A.K., LOUMBOURDIS, N.S. Cadmium accumulation in liver and Kidneys and hepatic metallothionein and glutathione levels in *Rana ridibunda*, after exposure to CdCl₂. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, v.34, p.64-8, 1998.

WANG, C.X., ZHU, W., PENG, A., GUICHREIT, R. Comparative studies on the concentration of rare earth elements and heavy metals in the atmospheric particulate matter in Beijing, China, and Delft, the Netherlands. *Environ. Int.*, v.26, p.309-13, 2001.

WARD, N.I. Multielement contamination of British motorway environments. *Sci. Total Environ.*, v.93, p.393-1, 1990.

WARD, N.I., SAVAGE, J.M. Elemental status of grazing animals located adjacent to the London Orbital (M25) motorway. *Sci. Total Environ.*, v.146, p.185-9, 1994.

WARREN, R.S., BIRCH, P. Heavy metal levels in atmospheric particulates, roadside dust and soil along a major urban highway. *Sci. Total Environ.*, v.59, p.253-56, 1987.

WATANABE, T., ZHANG, Z.W., QU, J.B., XU, G.F., SONG, L.H., WANG, J.J., SHIMBO, S., NAKATSUKA, H., HIGASHIKAWA, K., IKEDA, M. Urban-rural comparison on cadmium exposure among general populations in Shandong Province, China. *Sci. Total Environ.*, v.217, p.1-8, 1998.

- WECKWERTH, G. Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). *Atmos. Environ.*, v.35, p.5525-36, 2001.
- WEY, M.Y., SU, J.L., YAN, M.H., WEI, M.C. The concentration distribution of heavy metals under different incineration operation conditions. *Sci. Total Environ.*, v.212, p.183-93, 1998.
- WHITE, T. Stabilising heavy metal waste underground. *Search*, v.26, p.148-51, 1995.
- WILCKE, W., KAUPENJOHANN, M. Heavy metal distribution between soil aggregate core and surface fraction from the atmosphere. *Geoderma*, v.83, p.55-66, 1998.
- WILHELM, M., LOMBECK, I., OHNESORGE, F.K. Cadmium, Copper, Lead and Zinc concentrations in hair and to enails of young children and family members: a follow-up study. *Sci. Total Environ.*, v.141, p.275-80, 1994.
- WOLKERS, H., WENSING, T., GEERT, W.T.A., BRUINDERINK, G. Heavy metal contamination in organs of red deer (*Cervus elaphus*) and wild boar (*Sus scrofa*) and the effect on some trace elements. *Sci. Total Environ.*, v.144, p.191-9, 1994.
- WORLD HELTH ORGANIZATION. *Guidelines for drinking-water quality: helth criteria and other supporting information*. Genebra, World Helth Organization, 1984. v.2, p.123.

YOUSEF, Y.A., JACOBSEN, H.T., HARPER, H.H., LIN, L.Y. Heavy metal accumulation and transport through determination ponds receiving highway runoff. *Sci. Total Environ.*, v.93, p.433-40, 1990.

ZANG, W.Z., SUBIDA, R.D., AGETANO, M.G., NAKATSUKA, H., INOBUCHI, N. WATANABE, T., SHIMBO, S., HIGASHIKAWA, K., IKEDA, M. Non-occupational exposure of adult women in Manila, the Philippines, to lead and cadmium. *Sci. Total Environ.*, v.215, p.157-65, 1998.

ZOCCHETTI, C., DELLA FOLGLIA, M., COLOMBI, A. Il concetto di rischio e la sua stima. *Med. Lav.*, v.87, p.330-47, 1996.