



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas Campus de Rio Claro

INGRID JOHANNA PRIETO HERNÁNDEZ

BIOGEODISPONIBILIDADE DE METAIS EM ÁREAS IMPACTADAS
POR HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
(HPAs) UTILIZANDO A TÉCNICA *PHYTOSCREENING*

Rio Claro - SP

2021



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas Campus de Rio Claro

INGRID JOHANNA PRIETO HERNÁNDEZ

BIOGEODISPONIBILIDADE DE METAIS EM ÁREAS IMPACTADAS
POR HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
(HPAs) UTILIZANDO A TÉCNICA *PHYTOSCREENING*

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Geociências e Ciências
Exatas do Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Mestre em Geociências e Meio Ambiente

Orientador:

Prof. Dr. Amauri Antônio Menegário
CEA/UNESP – Rio Claro/SP

Rio Claro – SP

2021

P949b Prieto-Hernández, Ingrid Johanna
Biogeodisponibilidade de metais em áreas impactadas por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) utilizando a técnica Phytoscreening / Ingrid Johanna Prieto-Hernández. -- Rio Claro, 2021
104 p. : tabs., fotos, mapas

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Amauri Antônio Menegário

1. Phytoscreening. 2. Tree Core. 3. ICP MS. 4. Biodisponibilidade. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

INGRID JOHANNA PRIETO HERNÁNDEZ

BIOGEODISPONIBILIDADE DE METAIS EM ÁREAS IMPACTADAS
POR HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
(HPAs) UTILIZANDO A TÉCNICA *PHYTOSCREENING*

Comissão Examinadora

Prof. Dr. AMAURI ANTONIO MENEGARIO
CEA / UNESP/Rio Claro (SP)

Dra. SUELI CALEFFI
Petrobras / São Paulo (SP)

Prof. Dr. JOSÉ SILVIO GOVONE
IGCE / UNESP/Rio Claro (SP)

Conceito: Aprovado.

Rio Claro/SP, 6 de maio de 2021

*A Dios por concederme esta
oportunidad en el momento oportuno.*

*A mi familia y amigas en Colombia,
especialmente a mi mamá Dora
Hernández por su apoyo incondicional y
por siempre creer en mí.*

*Aos amigos e família que ganhei no
Brasil, porque graças a sua acolhida e
apoio nunca estive sozinha neste
processo.*

AGRADECIMENTOS

Agradezco a Dios por guiarme y concederme esta oportunidad; a mi familia por su apoyo incondicional, a mi mami por siempre confiar en mí, motivándome a alcanzar mis sueños y nunca desistir; a mi papá y a mis hermanos por su amor; a mi tía Libi por su cuidado en la distancia; a mi prima Laurita por siempre estar dispuesta a ayudarme cuando más lo necesito; en general a toda mi familia, mi abuelita, tíos, tías, primos y primas por su cariño.

A mis amigas em Colombia, Karen, Laurita y Luisa por sus palabras de apoyo, oraciones y buenos deseos.

A meu orientador Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário e sua esposa Vania Menegário pelo voto de confiança que tiveram em todo o percurso do projeto, pela paciência de me ensinar e pelo carinho e cuidado com os quais me acolheram. A todos os meus colegas do grupo de pesquisa GEMB pela ajuda e pelas amizades criadas.

A meu professor Silvio Govone e sua esposa Cida que sempre estiveram incondicionalmente ao meu lado, sendo meus confidentes e como anjos, me guiaram e ajudaram sempre que precisava.

A todos os amigos que fiz no Brasil, especialmente o GOU (Grupo de Oração Universitário), ao Fabio, Amanda, Verusca, Alissan, Leandra, Flavia e Paulinho por serem luz e o suporte a me manter firme nos meus objetivos e na minha vida espiritual. Ao Gilberto por ser como um pai para mim e poder sempre contar com o seu carinho e boas risadas; A Karen, que mais que amiga, se tornou uma irmã na qual sempre poderei contar; Aos meus irmãos e formadores da Aliança de Misericórdia pela compreensão, paciência e orações na reta final deste processo e no geral a todas as pessoas que fizeram parte desta caminhada.

Agradeço a UNESP, o CEA, o LEBAC e o Instituto de Geociências e Ciências Exatas por todo o apoio técnico e institucional.

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro da Fundação para o Desenvolvimento da Unesp - FUNDUNESP e PETROBRAS.

"Señor, dame lo que me pides y pídemelo que quieras".

San Agustín

"Dá-me, Senhor, o que pedes e pede-me o que quiseses

Santo Agostinho

RESUMO

O principal objetivo deste estudo é determinar o teor de metais presentes no solo e no caule das árvores de um local contaminado por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), bem como a avaliação de sua transferência na vegetação florestal usando a técnica Phytoscreening (Tree Coring). *Phytoscreening* é uma ferramenta não invasiva e de baixo custo, bastante utilizada na Europa, que emprega núcleos de árvores como bio-indicador para detectar poluentes nos solos e será aplicada na madeira de *Piptadenia gonoacantha*, *Croton floribundus*, *Allophylus edulis* e *Alchornea gladiosa*. A escolha das árvores foi feita baseando-se na abundância representativa das espécies no local de estudo para identificar potenciais contaminantes metálicos e delimitação da pluma da contaminação na subsuperfície do local.

Os núcleos das árvores foram retirados do tronco, para as análises foi realizada a secagem das amostras até peso constante, depois foram moídas em um moinho criogênico para homogeneização e digeridas em um forno de micro-ondas. Os extratos obtidos na digestão foram analisados pela técnica de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP MS).

As amostras do solo foram secas em temperatura ambiente, homogeneizadas e peneiradas para ser digeridas em micro-ondas e analisadas por ICP MS para determinar o teor total dos elementos, adicionalmente as mesmas amostras foram tratadas pelo método de Mehlich, segundo o manual da EMBRAPA para a extração dos microelementos por meio de solução mista de ácidos. A determinação dos elementos foi feita espectrômetria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Para avaliar a relação dos resultados de elementos traços nas amostras, foi realizada uma análise estatística dos dados, para detectar diferenças significativas entre resultados das áreas de estudo impactadas e das áreas de referências e se existe correlações entre as concentrações de metais no solo e as concentrações de metais analisadas por *phytoscreening*.

Foram analisados um total de 17 elementos para as amostras dos núcleos das árvores e solos, dos quais foram discutidos os resultados dos elementos com valores superiores que o LD. Para os elementos Cr, Fe, Cu, Mn, Ni a média não é

representativa estatisticamente na comparação entre área controle e área impactada, o que sugere que não houve aparentemente alteração nas concentrações ambientais.

Comparando os resultados do Fator de Bioconcentração entre as espécies do local de estudo concluímos que a espécie *Croton floribundus* é a que mais bioconcentra metais.

Os metais Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn não tem correlação entre o teor lábil e o teor dos troncos, o que significa que a planta não está absorvendo tudo o que está biodisponível e que não tem diferença entre a área controle e a área impactada.

A exceção do Ferro os metais Cromo, Cobre, Manganês, Níquel, Chumbo e Zinco analisados pelo teste de Mann-Whitney de comparação de grupos não têm uma diferença significativa entre área controle e a área impactada.

A técnica Tree Coring associada a outras técnicas quantitativas pode ser uma ferramenta útil na avaliação de metais.

Palavras-chaves: *Phytoscreening*, ICP MS, Labilidade, Biodisponibilidade, Contaminação de Solo, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

ABSTRACT

The main objective of this study is to determine the content of metals present in the soil and in the stem of trees in a site contaminated by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, as well as the evaluation of their transfer in forest vegetation using the Phytoscreening technique (Tree Coring). Phytoscreening is a non-invasive and low-cost tool, widely used in Europe, which uses tree cores as a bio-indicator to detect pollutants in soils and will be applied to the wood of *Piptadenia gonoacantha*, *Croton floribundus*, *Allophylus edulis* and *Alchornea gladulosa*. The choice of trees was made based on the representative abundance of species at the study site to identify potential metallic contaminants and delimitation of the contamination plume in the subsurface of the site.

The nuclei of the trees were removed from the trunk, for analysis the samples were dried to constant weight, then they were ground in a cryogenic mill for homogenization and digested in a microwave oven. The extracts obtained in the digestion were analyzed by the technique of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS).

Soil samples were dried at room temperature, homogenized and sieved to be digested in microwaves and analyzed by ICP MS to determine the total content of the elements, additionally the same samples were treated by the Mehlich method, according to the EMBRAPA manual for the extraction of microelements through mixed acid solution. The elements were determined using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).

To assess the relationship of trace element results in the samples, a statistical analysis of the data was performed to detect significant differences between results from the impacted study areas and the reference areas and whether there are correlations between metal concentrations in the soil and concentrations of metals analyzed by phytoscreening.

A total of 17 elements were analyzed for the samples of tree cores and soils, from which the results of elements with values higher than the LD were discussed. For the elements Cr, Fe, Cu, Mn, Ni the mean is not statistically representative in the comparison between the control area and the impacted area, which suggests that there is apparently no change in environmental concentrations.

Comparing the results of the Bioconcentration Factor among the species in the study site, we concluded that the species *Croton floribundus* is the one that more bioconcentrates metals.

The metals Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn have no correlation between the labile content and the content of the trunks, which means that the plant is not absorbing everything that is bioavailable and that there is no difference between the control area and the impacted area.

With the exception of Iron, the metals Chromium, Copper, Manganese, Nickel, Lead and Zinc analyzed by the Mann-Whitney test of comparison groups do not have a significant difference between the control area and the impacted area.

The Tree Coring technique combined with other quantitative techniques can be a useful tool in metals evaluation.

Keywords: Phytoscreening, ICP MS, Lability, Bioavailability, Soil Contamination, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (HPAs)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 HIPÓTESES E OBJETIVOS	23
2.1 Hipóteses	23
2.2 Objetivo Geral	23
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1 PHYTOSCREENING	24
3.2 Phytoscreening na detecção de metais	26
4 ÁREA DE ESTUDO	27
4.1 Contexto geográfico e geológico	27
4.1.1 Localização	27
4.1.2 Clima	27
4.1.3 Geologia e Geomorfologia	28
4.1.4 Caracterização do solo.....	30
4.2 Histórico Ambiental	31
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
5.1 Coleta.....	37
5.1.1 Reconhecimento da área	37
5.1.2 Coleta de amostras de Tree Coring.....	38
5.1.2.1 Primeira Coleta	40

5.1.2.2	Segunda Coleta	40
5.1.3	Coleta de amostras de Solo	42
5.1.3.1	Primeira coleta	42
5.1.3.2	segunda coleta	43
5.2	Tratamento e análise das amostras em laboratório	44
5.2.1	<i>Análise de amostras de Tree Core pra detecção de teor total de metais.</i> 44	
5.2.2	<i>Análise de amostras de solo</i>	46
5.2.3	<i>Análise amostras de Solo para extração de microelementos.</i>	47
5.3	Tratamento dos dados obtidos	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES DA PRIMEIRA COLETA	49
6.1	Resultados de amostras de Tree Core	49
6.2	Resultados de amostras de Solos	54
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES DA SEGUNDA COLETA	58
7.1	Fator de Bioconcentração	58
7.2	Relação de concentrações de metal na madeira vs. Concentrações de metal total e lábil no solo na área controle e na área impactada	60
7.3	Teste de Mann-Whitney para comparar as concentrações dos metais na área controle e na área impactada.....	77
7	CONCLUSÕES.....	78
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81
9	APÊNDICE.....	84
10	APÊNDICE A - RESULTADOS DE METAIS EM AMOSTRAS DE	

PHYTOSCREENING.....	84
11 APÊNDICE B - RESULTADOS DE METAIS EM AMOSTRAS DE SOLO.....	90
12 APÊNDICE C - RESULTADOS DE METAIS DA SEGUNDA COLETA.....	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Phytoscreening com tree core	24
Figura 2 - Localização da área de estudo	27
Figura 3 - Mapa geológico do município de Miguel Pereira – RJ.....	29
Figura 4 - Mapa geomorfológico do município de Miguel Pereira – RJ	30
Figura 5 – Localização bairro residencial de Estância de Aleluia	31
Figura 6 – (A) Perfuração da árvore. (B) Extração do núcleo. (C) Armazenamento em sacos plásticos. (D) Amostra e replicadas por árvore.....	39
Figura 7 – Localização das amostras de Phytoscreening primeira coleta	40
Figura 8 - Localização das amostras de Phytoscreening segunda coleta	42
Figura 9 - Localização das amostras de solo	43
Figura 10 - Análise das amostras de Tree Core	46
Figura 11 - Análise das amostras de Solo.....	47
Figura 12 - Diagrama Boxplot do Bário em amostras de tree core na área controle e na área impactada por HPAs.....	49
Figura 13 - Diagrama Boxplot do Cromo em amostras de tree core na área controle e na área impactada.....	50
Figura 14 - Diagrama Boxplot do Ferro em amostras de tree core na área controle e na área impactada.....	50
Figura 15 - Diagrama Boxplot do Cobre em amostras de tree core na área controle e na área impactada.....	50
Figura 16 - Diagrama Boxplot do Manganês em amostras de tree core na área controle e na área impactada.....	51
Figura 17 - Diagrama Boxplot do Molibdênio em amostras de tree core na área	

controle e na área impactada.....	51
Figura 18 - Diagrama Boxplot do Níquel em amostras de tree core na área controle e na área impactada.....	52
Figura 19 - Diagrama Boxplot do Chumbo em amostras de tree core na área controle e na área impactada.....	52
Figura 20 - Diagrama Boxplot do Selênio em amostras de tree core na área controle e na área impactada.....	53
Figura 21 - Diagrama Boxplot do Vanádio em amostras de tree core na área controle e na área impactada.....	53
Figura 22 - Diagrama Boxplot do Zinco em amostras de tree core na área controle e na área impactada.....	54
Figura 23 - Diagrama Boxplot do Bário em amostras de solo na área controle e na área impactada por HPAs	55
Figura 24 - Diagrama Boxplot do Cromo em amostras de solo na área controle e na área impactada	55
Figura 25 - Diagrama Boxplot do Ferro em amostras de solo na área controle e na área impactada	56
Figura 26 - Diagrama Boxplot do Manganês em amostras de solo na área controle e na área impactada.....	56
Figura 27 – Diagrama Boxplot do Níquel em amostras de solo na área controle e na área impactada	57
Figura 28 - Diagrama Boxplot do Chumbo em amostras de solo na área controle e na área impactada.....	57
Figura 29 - Diagrama Boxplot do Vanádio em amostras de solo na área controle e na área impactada	57
Figura 30 - Diagrama Boxplot do Zinco em amostras de solo na área controle e na área impactada	58

Figura 31 - Cromo (A) Relação da concentração de Cr na madeira vs. Teor total no solo na área impactada. **(B)** Relação da concentração de Cr na madeira vs. Teor total no solo na área controle. 60

Figura 32 - Cobre (A) Relação da concentração de Cu lábil no solo vs. Cu Teor total no solo na área impactada. **(B)** Relação da concentração de Cu lábil no solo vs. Cu Teor total no solo na área controle. **(C)** Relação da concentração de Cu na madeira vs. Teor total no solo na área impactada. **(D)** Relação da concentração de Cu na madeira vs. Teor total no solo na área controle. **(E)** Relação da concentração de Cu lábil no solo vs. Cu na madeira na área impactada. **(F)** Relação da concentração de Cu lábil no solo vs. Cu na madeira na área controle. 61

Figura 33 - Ferro (A) Relação da concentração de Fe lábil no solo vs. Fe Teor total no solo na área impactada. **(B)** Relação da concentração de Fe lábil no solo vs. Fe Teor total no solo na área controle. **(C)** Relação da concentração de Fe na madeira vs. Teor total no solo na área impactada. **(D)** Relação da concentração de Fe na madeira vs. Teor total no solo na área controle. **(E)** Relação da concentração de Fe lábil no solo vs. Fe na madeira na área impactada. **(F)** Relação da concentração de Fe lábil no solo vs. Fe na madeira na área controle. 64

Figura 34 - Manganês (A) Relação da concentração de Mn lábil no solo vs. Mn Teor total no solo na área impactada. **(B)** Relação da concentração de Mn lábil no solo vs. Mn Teor total no solo na área controle. **(C)** Relação da concentração de Mn na madeira vs. Teor total no solo na área impactada. **(D)** Relação da concentração de Mn na madeira vs. Teor total no solo na área controle. **(E)** Relação da concentração de Mn lábil no solo vs. Mn na madeira na área impactada. **(F)** Relação da concentração de Mn lábil no solo vs. Mn na madeira na área controle. 66

Figura 35 - Níquel (A) Relação da concentração de Ni lábil no solo vs. Ni Teor total no solo na área impactada. **(B)** Relação da concentração de Ni lábil no solo vs. Ni Teor total no solo na área controle. **(C)** Relação da concentração de Ni na madeira vs. Teor total no solo na área impactada. **(D)** Relação da concentração de Ni na madeira vs. Teor total no solo na área controle. **(E)** Relação da concentração de Ni lábil no solo vs. Ni na madeira na área impactada. **(F)** Relação da concentração de Ni lábil no solo vs. Ni na madeira na área controle. 69

Figura 36 - Chumbo (A) Relação da concentração de Pb lábil no solo vs. Pb Teor total no solo na área impactada. **(B)** Relação da concentração de Pb lábil no solo vs. Pb Teor total no solo na área controle. **(C)** Relação da concentração de Pb na madeira vs Teor total no solo na área impactada. **(D)** Relação da concentração de Pb na madeira vs. Teor total no solo na área controle. **(E)** Relação da concentração de Pb lábil no solo vs. Pb na madeira na área impactada. **(F)** Relação da concentração de Pb lábil no solo vs. Pb na madeira na área controle. 71

Figura 37 - Zinco (A) Relação da concentração de Zn lábil no solo vs. Zn Teor total no solo na área impactada. **(B)** Relação da concentração de Zn lábil no solo vs. Zn Teor total no solo na área controle. **(C)** Relação da concentração de Zn na madeira vs. Teor total no solo na área impactada. **(D)** Relação da concentração de Zn na madeira vs. Teor total no solo na área controle. **(E)** Relação da concentração de Zn lábil no solo vs. Zn na madeira na área impactada. **(F)** Relação da concentração de Zn lábil no solo vs. Zn na madeira na área controle. 74

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Vantagens e Limitações de Tree Coring	25
Tabela 2 - Caracterização do solo na área de estudo	31
Tabela 3 – Histórico das pesquisas ambientais realizadas no local.....	33
Tabela 4 – Critérios na escolha das árvores	37
Tabela 5 – Espécies de árvores coletadas na área de estudo.....	38
Tabela 6 – Valores do LD e LQ dos analitos	48
Tabela 7 – Fator de Bioconcentração (FBC) dos resultados da média por espécie.	59
Tabela 8 –Teste de Mann-Whitney de comparação de grupos.....	77

1 INTRODUÇÃO

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são um conjunto de compostos que aparecem como subprodutos durante os processos de combustão. Geralmente esses compostos são utilizados apenas em escala de laboratório, para pesquisa e análise de outras substâncias, porém fazem parte do diesel e de produtos derivados de alcatrão mineral para construção de estradas. Na saúde humana, essas substâncias podem causar câncer, defeitos e mutações no feto se a pessoa for exposta a altas concentrações e por um longo tempo. Em relação à sua incidência no meio ambiente, é uma substância orgânica persistente, difícil de degradar, portanto sua permanência no ambiente pode durar anos, afetando seriamente o ambiente aquático e terrestre. Além disso, foi demonstrado que esses compostos podem causar câncer e alterações funcionais em animais, gerando defeitos e malformações genéticas (ECHA, 2020).

Tendo presente que as atividades antrópicas contribuem para o enriquecimento dos metais no solo, a pertinência deste trabalho está em determinar se uma área impactada por HPAs pode alterar a biogeodisponibilidade de uma série de elementos inorgânicos presentes nas limitações de uma região onde houve um vazamento de gasolina subterrâneo, a fim de estimar os efeitos e riscos potenciais associados às elevadas concentrações desses elementos no ambiente e ajudar na toma de decisões de como tratar essa área.

A quantidade de HPAs que se acumulam no solo está associada ao teor de matéria orgânica e sua granulometria, quanto mais frações finas tenha o solo maior capacidade terá de reter matéria orgânica, a qual tem a capacidade de adsorver os HPAs por suas características de baixa solubilidade em água, lipofilicidade e solubilidade em solventes orgânicos, o que faz com que sejam menos propensos à degradação química e biológica. (D'AGOSTINHO, 2004)

A matéria orgânica é composta por substâncias húmicas, sua decomposição resulta em ácidos húmicos e fúlvicos que são caracterizadas como macromoléculas com alta capacidade de troca de cátions e elevado peso molecular com interações intermoleculares hidrofóbicas. Relaciona-se a adsorção de HPAs pela matéria orgânica a existência destas substâncias húmicas, que segundo D'Agostinho (2004)

também são as responsáveis pelos processos de absorção e adsorção simultânea (sorção), de contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes no solo. A causa desta característica de sorção de HPAs no solo é que se poderia explicar uma alteração indireta na biogeodisponibilidade dos elementos inorgânicos que já estavam presentes no solo e que iremos verificar comparando os resultados da área controle com os resultados da área impactada.

No solo, os metais encontram-se sob diferentes formas, tais como solúveis e ligados à matéria orgânica (BASTA; RYAN; CHANEY, 2004; RIEUWERTS et al., 1998). A interação dos distintos processos geoquímicos que ocorrem no solo é responsável pela mobilidade e biodisponibilidade dos metais (BASTA; RYAN; CHANEY, 2004). Fatores que afetam a biodisponibilidade dos metais são: pH, potencial redox, textura, conteúdo e tipo de argilas, matéria orgânica, óxido de Fe, Mn, e Al, e a presença de cátions e ânions na solução (BASTA; RYAN; CHANEY, 2004; RIEUWERTS et al., 1998). A via principal de entrada de um metal para a planta é o sistema radicular (BELL, 1992), sendo assim, por exemplo o Chumbo (Pb) é bem conhecido por ser absorvido por plantas a partir de solos e introduzido na cadeia alimentar (CHAMANNEJADIAN et al., 2013).

A análise das concentrações totais de metais do solo não corresponde necessariamente com a biodisponibilidade do metal, portanto, não representa uma ferramenta útil para quantificar a contaminação do solo e os potenciais riscos à saúde humana (VIOLANTE et al., 2010).

Nesse contexto, algumas técnicas permitem avaliar a biodisponibilidade de metais no solo, dentre as quais se destaca o método *phytoscreening* que foi utilizado nesta pesquisa, o qual utiliza a vegetação como bioindicador de poluentes. Além de ser uma ferramenta de baixo custo e não invasiva, pois trata-se de aproveitar o uso da capacidade das árvores para absorver nutrientes, água e possíveis poluentes da água subterrânea e do solo através de suas raízes para avaliar o teor destes compostos presentes nas raízes e no tronco das árvores (ALGREEN; TRAPP, 2014).

Nesta pesquisa determinamos elementos (metais e semimetais) e analisamos amostras de interesse que estão presentes no solo e nas árvores selecionadas na área impactada por HPAs e na área controle, também comparamos os resultados do solo com respeito aos resultados de *phytoscreening* e os elementos totais com respeito

aos elementos disponíveis através de um método de extração , neste trabalho não quantificamos os HPAs presentes no solo produto da contaminação nem discutimos ou verificamos se teve alteração histórica da quantidade de HPAs na área de estudo, embora seja feito a maneira de contextualização um histórico ambiental na caracterização da área, também não analisamos a água superficial nem subterrânea do local porque não pretendemos esgotar todas as possíveis variáveis a serem estudadas aqui.

Verificamos se existe alteração na labilidade dos elementos inorgânicos estudados, comparando estatisticamente os resultados da área controle em relação à área impactada, os resultados de teor total e teor disponível no solo, e os valores da absorção das arvores em relação aos resultados do solo.

2 HIPÓTESES E OBJETIVOS

2.1 Hipóteses

Este trabalho está associado ao efeito da interrelação entre a contaminação derivada dos HPAs e os comportamentos dos compostos inorgânicos presentes no solo. Desse modo, foi estabelecida a seguinte hipóteses:

- É possível que a contaminação derivada dos HPAs altere a labilidade dos elementos inorgânicos presentes no solo da área impactada?

2.2 Objetivo Geral

Determinar o teor dos seguintes elementos: Cromo (Cr), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre(Cu), Zinco (Zn), Arsênio (As), Molibdênio (Mo), Prata (Ag), Cádmio (Cd), Antimônio (Sb), Bário (Ba), Chumbo (Pb), Ferro (Fe), Mercúrio (Hg), Manganês (Mn), Tálho (Tl), Selênio (Se) e Vanádio (V) no solo e no caule das árvores de um local contaminado por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), bem como a avaliação de sua transferência na vegetação florestal usando a técnica *Phytoscreening (Tree Coring)* de núcleos de árvores para o monitoramento da área.

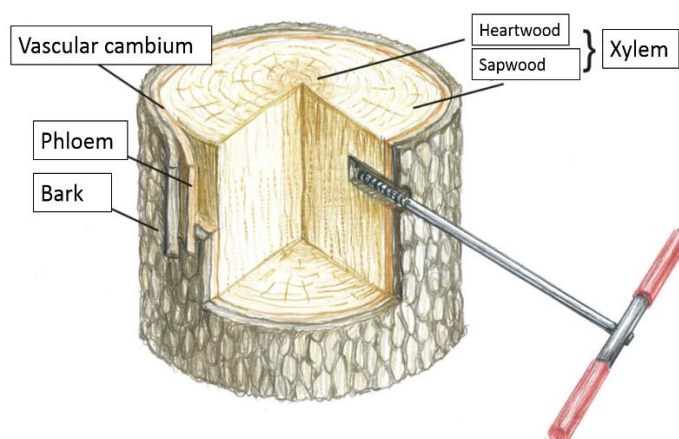
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Phytoscreening

Phytoscreening é um método que utiliza a capacidade natural das plantas de absorver poluentes da matriz do solo através das suas raízes. Com isso, esta característica é aproveitada como bioindicador para detectar quais poluentes foram trasladados a diferentes partes da árvore desde a subsuperfície, possibilitando localizar uma possível contaminação subterrânea (ALGREEN; TRAPP, 2014). *Tree coring* é um exemplo de *Phytoscreening*, no qual uma amostra é extraída do núcleo da madeira do tronco das árvores através de uma broca de incremento, mediante um processo padronizado para evitar interferência nos resultados.

Segundo Algreen e Trapp (2014), o processo de amostragem se dá nas seguintes etapas: inicialmente deve ser selecionadas as árvores que tenham características saudáveis e que o caule tenha um diâmetro de 10 cm ou mais; as amostras devem ser tomadas 1 m acima do solo, depois com ajuda de um martelo é inserido o extrator e se começa a girar a broca utilizando a alça; para retirar a amostra se gira no sentido contrário e com ajuda de um extrator adicional é recolhido o núcleo; se deve remover a casca que teve contato com o ar para evitar contaminação cruzada e finalmente são armazenados em saquinhos plásticos no caso da análise de metais.

Figura 1 - Phytoscreening com tree core



Fonte: (BICA, 2020)

Na estrutura de madeira, os poluentes podem ser armazenados por curtos períodos, como é o caso dos compostos orgânicos voláteis ou ficar ligados nela por

períodos mais prolongados como no caso dos metais pesados. É importante destacar que a espécie da árvore faz a diferença na absorção de poluentes devido a suas características fisiológicas das estruturas de transporte e como consequência terá diferença na absorção dos poluentes no fluxo de transpiração das árvores (VROBLESKY, 2008). A absorção e posterior determinação de contaminantes são influenciados pela fundura do enraizamento que vai depender da espécie da árvore (FERRAZ et al., 2017).

A técnica *Tree Coring* foi utilizada no Brasil na pesquisa de Ferraz et al. (2017) para determinar a eficácia na determinação da distribuição espacial de contaminantes orgânicos em uma área tropical e sua aplicação demonstrou ser um método de baixo custo, eficaz e pouco invasivo na investigação preliminar na área impactada, embora uma das limitantes foi a falta de árvores no local e a heterogeneidade da vegetação (FERRAZ et al., 2017).

Abaixo a Tabela 1 apresenta um breve resumo das vantagens e limitações da técnica *Tree Coring* no método de *Phytoscreening*.

Tabela 1 - Vantagens e Limitações de Tree Coring

<i>Tree Coring</i>	
Vantagens	Limitações
Rápido, fácil e apenas pouco esforço é necessário para amostrar um grande local de teste.	Limitado pelo fato de que deve haver árvores no local do teste.
Barato.	As concentrações encontradas em extratos de madeira são normalmente baixas [ug / L], então terá um limite de detecção mais baixo em comparação a outras técnicas.
Apenas uma broca e algum material de armazenamento são necessários no campo.	Os resultados variam com o clima e a estação.
Adequado em locais onde a aplicação de métodos convencionais de caracterização é limitado devido ao difícil acesso no lugar.	Os resultados variam de acordo com as espécies e tamanho das árvores.
Impacto mínimo no lugar e no meio ambiente	Os resultados são afetados pelas propriedades do solo (pH, redox etc.) e pelo nível da água subterrânea.

A amostra do núcleo da árvore representa um grande volume da subsuperfície.	Os poluentes devem estar disponíveis para os sistemas radiculares e móveis dentro da árvore. Limitada pelas propriedades químicas, pelas condições do solo (argila ou outros impermeáveis) e as propriedades físicas das árvores.
Devido aos baixos custos, um alto número de amostras pode ser coletado com alta densidade.	O método é semi-quantitativo.
Fornecer informações sobre a absorção da planta, que podem ser úteis para o planejamento adicional de regeneração (a utilidade da fitorremediação)	Pode haver falsos negativos; isto significa que alguns poluentes não podem ser detectados pelo núcleo da árvore amostrada mesmo que a subsuperfície esteja impactada.

Fonte: Adaptado de (ALGREEN; TRAPP, 2014).

3.2 Phytoscreening na detecção de metais

Na pesquisa feita por Algreen; Trapp e Rein (2014), foi avaliada a eficácia da técnica *Tree Core* para indicar a presença de poluentes em um solo contaminado por metais pesados na Noruega, comparando as concentrações dos metais na madeira com concentrações de amostras de áreas de controle. A principal conclusão desse estudo foi que *Phytoscreening* é mais difícil de usar para determinar metais pesados do que para solventes clorados (ALGREEN; TRAPP; REIN, 2014), mesmo assim, o *Tree Coring* poderia ser usado para identificar com sucesso solo fortemente poluído por metais pesados Cd, Cu, Ni e Zn.

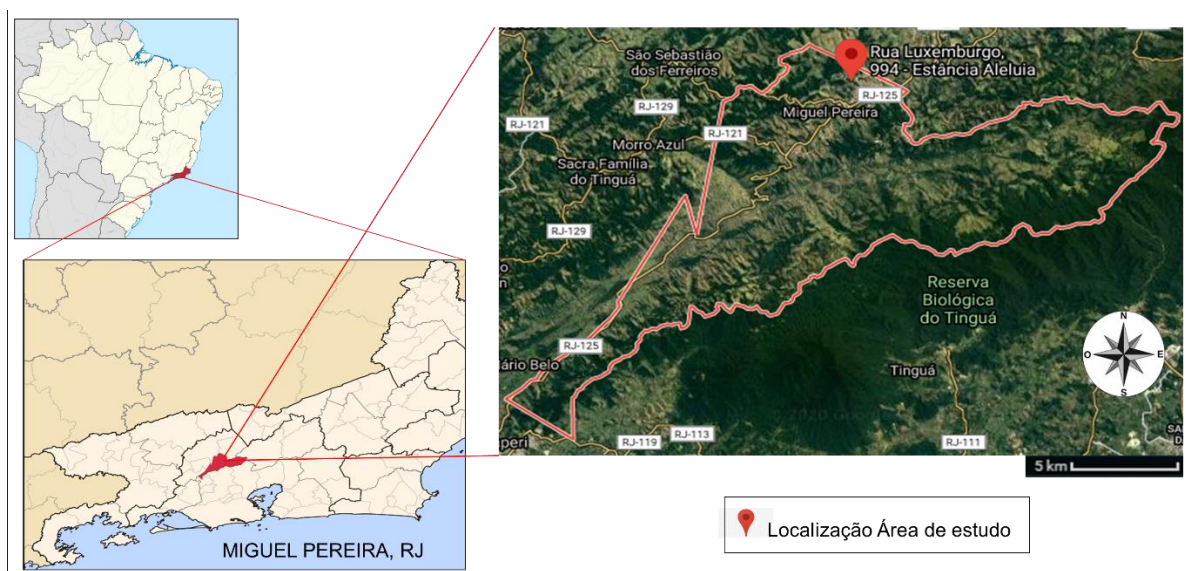
4 ÁREA DE ESTUDO

4.1 Contexto geográfico e geológico

4.1.1 Localização

A área de estudo está situada no município de Miguel Pereira, município brasileiro do estado do Rio de Janeiro, mais precisamente na área residencial do bairro Estância Aleluia que se localiza a jusante da faixa de dutos ORBEL (Figura 2). O município possui uma área territorial de 287,933 km², sua altitude é de 618 metros em relação ao nível do mar e se localiza nas coordenadas: Latitude Sul - 22°27'14" S e Longitude Oeste - 43°28'08" W.

Figura 2 - Localização da área de estudo



Fonte: Adaptado de Google Earth (2019).

4.1.2 Clima

A caracterização climática da região de acordo com a classificação de Köppen corresponde ao tipo Am - Tropical de monção. A média anual de temperatura é de 22,34 °C, com uma variação de 16,5 °C a 24 °C, o mês mais quente do ano é fevereiro com uma temperatura média de 23.1 °C, enquanto o mês mais frio é julho, com uma temperatura média de cerca de 16,8 °C. (MATTOS JUNIOR; VALCARCEL, 2008).

A região está sujeita a uma sazonalidade distinta na estação seca e na estação chuvosa. A precipitação máxima total é 1610 mm e está concentrada nos meses de

novembro, dezembro, janeiro e fevereiro, enquanto janeiro mostra a maior precipitação, com média de 268 mm. Em contraste, os meses de junho, julho e agosto são mais secos, mostrando que julho é o mês mais seco do ano com uma média de apenas 35 mm.

4.1.3 Geologia e Geomorfologia

O município de Miguel Pereira está inserido em um território composto por rochas ígneo-metamórficas do período Pré-Cambriano, resultantes de atividades tectônicas da era cenozoica procedente da abertura do Atlântico. As diferentes litologias presentes na área são essencialmente representadas pela Unidade Santo Eduardo, composta por uma série de gnaisses granulíticos, intercalados com gnaisses quartzo-feldspáticos, de origem predominantemente sedimentar (Grossi Sad e Donadello, 1980) (Figura 3). Esta unidade caracteriza o relevo acidentado do município e ocorre, por vezes, sobreposta por coberturas sedimentares Quaternárias.

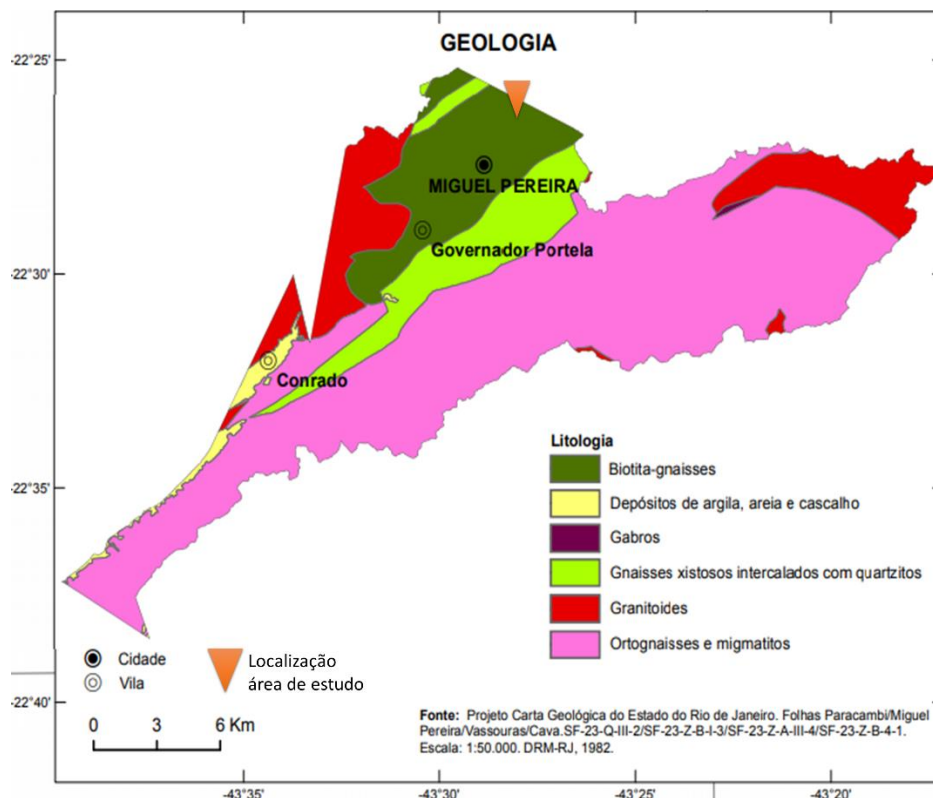
O gnaiss é uma rocha metamórfica formada principalmente pela deformação de granitos depois de sofrer transformações físicas (altas temperaturas e pressões elevadas) e químicas (soluções). Composta pelos mesmos minerais que o granito (quartzo, feldspato e mica), mas com orientação definida em bandas. São rochas foliadas de classificação Bandado Gnáissico com oscilação de leitos mineralógicos de cores clara (quartzo e feldspato) e escura (biotita e anfibólio) (CPRM, 2020).

Os gnaisses granulíticos possuem composição essencialmente de oligoclásio/andesina, diopsídio, ortopiroxênio, hornblenda, quartzo e biotita (MELO; OLIVEIRA, 2013). São caracterizados por coloração verde-acastanhado e pela presença de piroxênio. A granada é um mineral comum, porém nem sempre encontrado, em comparação aos outros minerais máficos (hornblenda e biotita) que estão sempre presentes (PORCHER, 1997). Possuem estrutura predominantemente em bandas mesocráticas, gnaissificadas, de granulação média. Os gnaisses quartzo-feldspáticos são compostos de biotita-plagioclásio-K-feldspato gnaisses e granada-biotita-plagioclásio gnaisses, se caracterizam pela coloração rosada, clara ou grisalha. Possuem estrutura em bandamento decimétrico, caracterizado pela intercalação de bandas quartzo-feldspáticas com bandas máficas (PORCHER, 1997).

A Figura 3 mostra que a área de estudo está inserida na unidade constituída

predominantemente por Biotita-gnaisses.

Figura 3 - Mapa geológico do município de Miguel Pereira – RJ.



Fonte: Extraído de CPRM (2018).

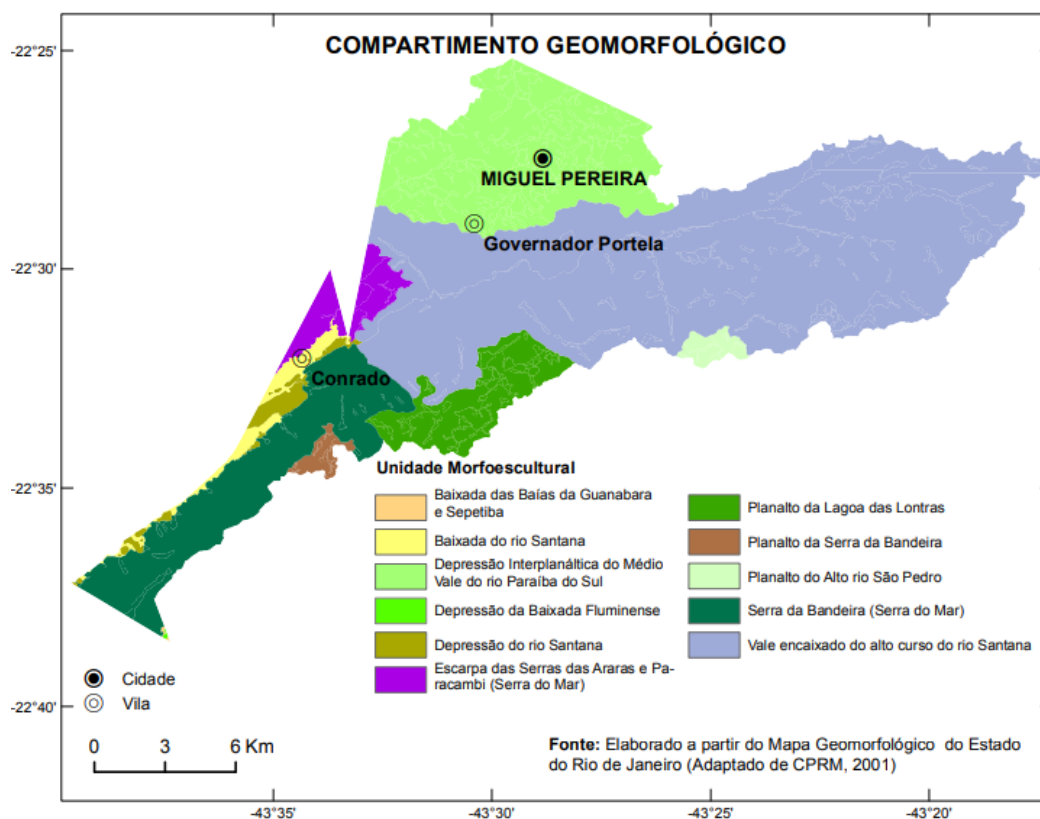
Na região, as coberturas sedimentares quaternárias são essencialmente representadas por depósitos aluvionares, sob a forma de planícies e terraços fluviais que preenchem os vales e margens dos rios, e por depósitos coluvionares, que ocorrem principalmente sob a forma de rampas, próximo às vertentes e escarpas. São ocorrências isoladas, sem continuidade física, representadas sobretudo pela extensa planície aluvial do aprofundado vale do rio Santana, onde ocorrem muitas vezes depósitos aluvionares sobrepostos por rampas de colúvotálus, proveniente de vertentes adjacentes que possuem alta declividade.

Em termos geomorfológicos a região está inserida na bacia hidrográfica do Rio Santana. Esta bacia possui uma área de aproximadamente 320 km² e está delimitada pelas Serras de Cruz das Almas, Serra de Miguel Pereira, Serra do Pau Ferro, Serra das Bandeiras e Serra do Couto (DE MATTOS JUNIOR; VALCARCEL, 2008).

O município amostra duas características geomorfológicas contrastantes: uma

escarpa de borda de planalto definida pela serra de Paracambi, que separa a superfície planáltica do vale do alto rio Santana, com mais de 400 m de altitude, e uma superfície planáltica, formada num relevo de mar-de-morros, onde se situa geralmente a área urbana de Miguel Pereira. Destaca-se um condicionamento tectônico manifestado por uma extensa zona de cisalhamento que controla o curso retilíneo do rio Santana e também de cristas paralelas e vertentes profundamente sulcadas (ALMEIDA et al., 1998).

Figura 4 - Mapa geomorfológico do município de Miguel Pereira – RJ



Fonte: Extraído de CPRM (2018)

4.1.4 Caracterização do solo

Segue, na tabela 2 a classificação do solo respeito das partículas de amostras retiradas a 0,2 m de profundidade, a 1,0 m de profundidade e na franja capilar.

Tabela 2 - Caracterização do solo na área de estudo

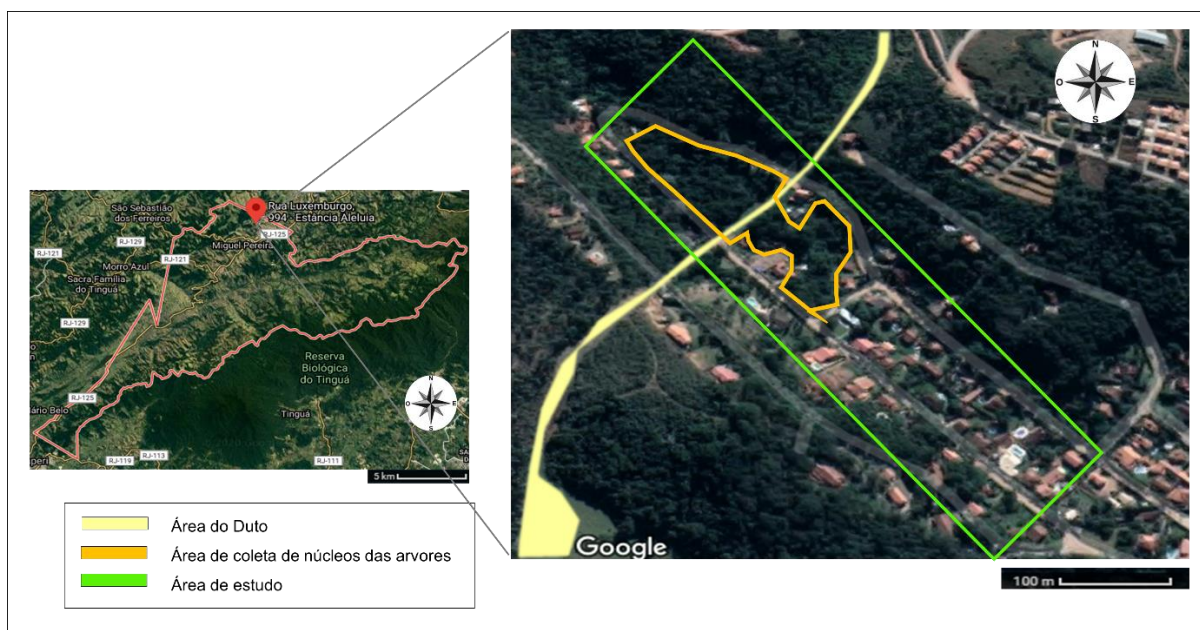
	Caracterização do solo		
Profundidade	0,2 m	1,0 m	Franja Capilar
Classificação Textural	Argila Silto Arenosa	Argila Silto Arenosa	Areia Argilo Arenosa

Fonte: Elaborada pela autora.

4.2 Histórico Ambiental

Na área de estudo, localizada no município de Miguel Pereira (RJ), no ano de 1984 ocorreu um vazamento de gasolina em subsuperfície, impactando solo e água, mais precisamente, no bairro residencial de Estância de Aleluia, local em que se situa uma faixa de oleodutos enterrada e que atualmente é utilizada pra transporte de gasolina.

Na época do acidente não havia moradores, por se tratar duma área rural, mas atualmente é um bairro urbanizado conforme mostra a Figura 5. Na jusante da área afetada pelo vazamento, se encontra o córrego da Rua Luxemburgo, bem como, lotes residências, sendo que alguns contem poços cacimba.

Figura 5 – Localização bairro residencial de Estância de Aleluia

Fonte: Adaptado de Google Earth (2019).

Os estudos relativos ao vazamento iniciaram em 2002, instalaram um sistema de remediação que começou a operar na área no final de 2008 e foi desativado em novembro de 2010. Desde os estudos iniciais até abril de 2010 foram instalados no local 27 poços de monitoramento: PM-01 a PM-10, PM-12 a PM-25, PM-29, PM-32 e PM-34; 36 poços de extração: PE-01 a PE-36; 43 poços de extração de vapor: PEV-01 a PEV-43 e 9 poços de injeção de ar: PI-01 a PI-09. Os resultados obtidos evidenciaram uma contaminação por HPAs por fase dissolvida no aquífero local e até 2010 não foi identificada a ocorrência de fase livre em nenhum dos poços de monitoramento então existentes, exceto por uma ocorrência no 2013 onde foi identificada a presença de película de fase livre e removida.

A Tabela 3 apresenta o resumo do histórico das pesquisas ambientais realizadas no local desde que começaram os estudos em 2002.

Tabela 3 – Resumo do histórico das pesquisas ambientais realizadas no local.

DATA	TÍTULO	PRINCIPAIS RESULTADOS
setembro/2002	Laudo Técnico Complementar de Avaliação Hidrogeológica e Ambiental em Área Compreendida pela Faixa de Dutos ORBEL-1, em Miguel Pereira/RJ	Complementação de investigação inicial realizada em 2002. Foram identificados, em água subterrânea, os seguintes compostos, acima dos limites de referência (CETESB/2000 e Portaria 1.469 do Ministério da Saúde): Naftaleno (PM-13 e PM-21); Benzo(a)Antraceno (PM-09 e PM-13); Benzeno (PM-04, PM-20 e PM-21); Tolueno (PM-21); Etilbenzeno (PM13 e PM-21); Xilenos (PM-13, PM-20 e PM-21); Bromodiclorometano (CS-03 e CS-04); Dibromoclorometano (CS-03 e CS-04); 1,2-Dibromo-3-Cloropropano (PM 03, PM 08 e PM 15); 1,2,3-Tricloropropano (PM 09 e PM 21); 1,2-Dibromoetano (PM 17). Em amostras de solo, coletadas na região da franja capilar, apenas a amostra SD-31 apresentou valores acima dos de referência (valores orientadores para intervenção - CETESB/2000) para Benzeno (9,89 mg/kg) e Xilenos (24,5 mg/kg). Estes resultados indicaram a presença de fase residual de contaminantes próxima a casa onde houve reclamação de odores. Para as amostras SD-27, SD-30, SD-31 e SD-32 foram detectadas concentrações de ferro acima do limite de referência.
março/2008	Diagnóstico Geoambiental	Os resultados das medições de Compostos orgânicos voláteis (VOC) nas 96 sondagens realizadas indicaram altas concentrações predominantemente na região da franja capilar. Nas 36 amostras de solo coletadas para análises químicas não foram encontradas concentrações de hidrocarbonetos acima dos valores orientadores (valores de intervenção, listas CETESB/2005 e Lista Holandesa/1994; Preliminary Remediation Goals, USEPA/2004). Foram encontradas concentrações de Ferro e Vanádio acima dos valores orientadores (Preliminary Remediation Goals- USEPA/2004) nas amostras de solo e sedimentos do córrego. Na amostra de solo coletada no MPR-28 ocorreu concentração acima do valor orientador (valores de intervenção, listas CETESB/2005) para o elemento Bário. Nas amostras de água subterrânea foram encontradas concentrações superiores aos valores orientadores (valores de intervenção, listas CETESB/2005 e Lista Holandesa/1994) para os compostos TPH total, Naftaleno, Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos. Em relação aos metais foram detectadas, na água subterrânea, concentrações superiores aos valores orientadores (valores de intervenção, listas CETESB/2005) para Ferro e Manganês, além da ocorrência de selênio no poço de monitoramento PM-MPR-17. Os resultados analíticos das amostras de água superficial indicaram a presença de Tolueno em concentrações superiores ao valor orientador utilizado (Conama 357/2005) em duas das dez amostras analisadas. Além disso, foram encontradas concentrações de Ferro e Manganês também superiores aos valores orientadores (Conama 357/2005) na maioria das amostras analisadas.

março/2008	Avaliação de Risco – RBCA	Os resultados indicaram riscos para as seguintes vias de exposição: inalação de compostos voláteis provenientes de solo superficial, subsuperficial e/ou água subterrânea, em ambientes fechados (valas ou trincheiras), por trabalhadores de obras; ingestão de água subterrânea, por receptores residenciais atuais e futuros; inalação de compostos voláteis provenientes de solo superficial, subsuperficial e/ou água subterrânea, em ambientes fechados, sobre a área-fonte, por receptores residenciais atuais e futuros.
julho/2007	Memorial Descritivo	Memorial Descritivo para contratação de Serviços de remediação com técnicas de “extração multifase – MPE”, “pump and treat system”, remoção de resíduos e Análise de Risco Ambiental no site localizado à jusante da faixa do Orbel I na altura de seu Km 47 no Município de Miguel Pereira/RJ.
abril/2009	Ensaio Piloto de Remediação – Projeto Miguel Pereira	Para a realização do ensaio piloto, foram instalados 03 poços de monitoramento de 2” (PB-04, PI-03 e PB-02A), com seções filtrantes localizadas a 0,6 e 4,6m de profundidade, sendo que estes poços foram instalados em linha reta, com distância de 4,45m entre os poços PB-02A e PI-03, e distância de 4,55m entre os poços PI-03 e PB-04. Todas as medidas de vácuo nos poços de observação se apresentaram nulas, sendo que o maior raio de influência, calculado a partir dos valores de rebaixamento do nível d’água foi de 12,6m.
junho/2009	Implantação da Primeira Etapa do Sistema MPE (Multi-Phase Extraction) de Remediação Ambiental – Relatório Técnico	A primeira etapa do MPE compreendeu 06 poços para bombeamento da água subterrânea, sendo construídos três poços (PB-02A, PB-03A e PB-04) e utilizados três poços de monitoramento existentes (PM-04, PM-21 e PM-22), os quais foram interligados ao sistema
outubro/2009	Implantação da Segunda Etapa do Sistema de Remediação Ambiental	Foi feita a complementação de instalação do sistema com a inclusão da técnica de injeção de ar no aquífero (air sparging) e a utilização de coluna de air stripping. Foram instalados 03 poços para injeção de ar, 43 poços de extração de vapores e 36 poços de extração de fase dissolvida.
maio/2009	1º Relatório de Monitoramento Analítico da Água Subterrânea – Relatório Técnico	Nas amostras de água subterrânea foram encontrados valores acima dos limites de intervenção para os seguintes compostos: TPH (PM-04, PM-21, PM-22 e PM-29), Naftaleno (PM-21 e PM-29), Benzeno (PM-04, PM-21 e PM-22), Tolueno (PM-21), Etilbenzeno (PM-21) e Xilenos (PM-21). Para Naftaleno e TPH as plumas não se encontram completamente delimitadas a montante da área em remediação.
maio junho/2009	Relatório Piloto de Operação do Sistema de Remediação Ambiental	Foram realizadas atividades de monitoramento operacional do sistema implantado, tais como medição de níveis d’água, inspeção dos poços para verificação de existência de fase livre utilizando bailer e medições de VOC’s na entrada e saída do sistema de tratamento.

junho/2009	Monitoramento Analítico da Água Subterrânea – 2º Relatório	Os resultados analíticos do solo coletado indicaram concentração acima do limite de prevenção para Naftaleno, mas não foram ultrapassados os limites de intervenção das listas orientadoras CETESB (2005) e FEEMA (2004).
julho/2009	Operação do Sistema de Remediação Ambiental – 1º Relatório – Relatório Técnico.	Os resultados das medições de VOC's na entrada e saída do sistema de tratamento indicaram valores nulos no efluente gasoso emitido para a atmosfera. Para a amostra de água, dentre os compostos orgânicos analisados, nenhum apresentou teores acima dos limites de intervenção das listas de referência adotadas. Porém, o TPH fracionado apresentou valores significativos para a cadeia aromática na faixa de carbono entre C12 ao C32.
agosto setembro/2009	2º Relatório de Operação do Sistema de Remediação Ambiental e Monitoramento Analítico dos Poços de Bombeamento	Os resultados obtidos para água subterrânea indicaram os seguintes compostos com concentrações acima dos limites de intervenção (listas CETESB e FEEMA): Naftaleno, Benzeno, Xilenos totais e TPH.
outubro/2009	3º Relatório de Operação do Sistema de Remediação Ambiental	Não foi detectada presença de fase livre em nenhum dos poços de monitoramento e as concentrações de VOC's no efluente gasoso emitido para a atmosfera se mostraram nulas. Não foram realizadas análises químicas nos efluentes líquidos do sistema de remediação implantado, os quais, aparentemente, continuaram a ser re-injetados no PM-17, o que não foi claramente descrito no texto, porém, indicado em planta.
Janeiro/2010	6º Relatório de Operação do Sistema de Remediação Ambiental.	Nesse período de monitoramento não foi observada a presença de fase livre de óleo nos poços existentes na área de interesse. O monitoramento das concentrações de compostos voláteis (VOC) na saída do sistema de tratamento da fase vapor indicou concentrações nulas e foram removidos 112.384 litros de água subterrânea nesse período de monitoramento
Março/2010	Relatório Técnico de Perfuração de Poços e Análises Químicas de Solo e Água Subterrânea.	Nas análises químicas realizadas em amostras de solo não foram detectadas concentrações acima dos limites de intervenção das listas de referência adotadas (Lista Holandesa/2000, CETESB/2005 e FEEMA/2004) para os compostos BTEX, TPH e HPA, exceto para a amostra coletada na sondagem AS-24, onde ocorreu concentração de HPA de 85,75ppm na profundidade de 2,0m (limite de intervenção FEEMA: 40 ppm). Para a água subterrânea, 11 compostos foram identificados acima dos limites de intervenção das referências utilizadas, em diversos poços e em várias profundidades: TPH, Benzeno, Xilenos, Benzo(a)Antraceno, Benzo(g,h,i)Perileno, Benzo(k)Fluoranteno, Criseno, Fenantreno, Fluoranteno, Indeno (1,2,3, c-d)Pireno, Naftaleno.
Março/2010	8º Relatório de Operação do Sistema de	Não foi detectada fase livre, película, iridescência e/ou oleosidade, em nenhum dos poços, em todos os dias monitorados.

	Remediação Ambiental Fixo, 2º Relatório de Operação do Sistema Móvel e Monitoramento Analítico da Água Subterrânea.	Os seguintes compostos ultrapassaram os limites de intervenção das listas de referência adotadas, a saber: Benzo(g,h,i)Perileno; Benzo(k)Fluoranteno; Criseno; Dibenzo(a,h)Antraceno; Indeno(1,2,3-cd)Pireno; Naftaleno; TPH ; Benzeno; Etilbenzeno; Xilenos ; Tolueno.
Abril/2010	9º Relatório de Operação do Sistema de Remediação Ambiental Fixo, 3º Relatório de Operação do Sistema Móvel e Monitoramento Analítico da Água Subterrânea.	Não foi detectada fase livre, película, iridescência e/ou oleosidade, em nenhum dos poços, em todos os dias monitorados. Os seguintes compostos ultrapassaram os limites de intervenção das listas de referência adotadas, a saber: Benzo(a)Pireno; Naftaleno; TPH; Benzeno; Etilbenzeno; Xilenos ; Tolueno.
Março/2013	Ação Emergencial para Remoção de Fase Livre em Miguel Pereira/RJ	Foi verificada a presença de película de produto (0,001 m) nos poços PM-30 A (04/03/13) e PM-07 B (25/03/13), de coloração clara, os mesmos foram bombeados sendo removidos 05 litros de efluente (água + óleo). Não foi detectada a presença de VOC nas leituras realizadas

Fonte: Adaptado de (FUNDUNESP, 2010)

5 MATERIAIS E MÉTODOS

A infraestrutura e o equipamento necessário para a execução deste projeto estão disponíveis nas instalações e laboratórios do Centro de Estudos Ambientais (“CEA”) que dispõe de infraestrutura e salas pressurizadas com classificação ISO 7 (Classe 10000), que possibilita o trabalho com materiais de alta qualidade, utilização de reagentes de alta pureza e materiais de referência certificados, e também no “Laboratório de Estudos de Bacias (LEBAC)”, ambos fazem parte da Universidade Estadual Paulista (UNESP), em Rio Claro - SP.

5.1 Coleta

5.1.1 Reconhecimento da área

Inicialmente foi realizado um levantamento de campo para definir as espécies vegetais a serem estudadas e os pontos de amostragem; este trabalho foi realizado pelo biólogo Renan Borgiani, considerando as seguintes características como critérios de escolha das árvores.

Tabela 4 – Critérios na escolha das árvores

A considerar	Árvores
Caraterísticas da Planta	• Diâmetro do caule ≥ 15 cm • Sistema Radicular profundo
Localização	Melhor distribuição na área 1. Locais não atingidos pela contaminação como amostras de referência (background). 2. Sobre as plumas de contaminação. 3. Entorno das plumas de contaminação

Fonte: Adaptado de (ALGREEN; TRAPP, 2014).

Foram levantadas nove (9) espécies de árvores na área de estudo conforme a Tabela 4 e foram escolhidas um total de sessenta e seis (66) arvores que cumprem

com os critérios anteriormente mencionados para serem amostradas.

Tabela 5 – Espécies de árvores coletadas na área de estudo

Nome	
Científico	Popular
Alchornea gladulosa	Capororoquinha
Allophylus edulis	Baga de Morcego
Cordia glabrata	Freijó
Croton floribundus	Capixingui
Handroanthus heptaphyllus	Ipê
Mimosa Bimucronata	Maricá
Myrcine coriacea	Capororoca
Piptadenia gonoacantha	Pau jacaré
Solanum mauritianum	Fumo Bravo

Fonte: Elaborada pela autora conforme os dados do levantamento de campo.

5.1.2 Coleta de amostras de Tree Coring

Foram programadas duas coletas para a extração das amostras, uma em época de chuva e outra em época de seca.

A amostragem dos núcleos das árvores foi baseada na “Diretriz para a aplicação do Tree Coring como uma ferramenta de triagem inicial para poluentes típicos no subsolo” (ALGREEN; TRAPP, 2014).

Os indivíduos das espécies de interesse foram selecionados por sua saúde e idade. Os troncos das árvores deveriam ter pelo menos 10 cm de diâmetro. Todos os núcleos das árvores foram amostrados do tronco a uma altura de 1 m usando uma broca de incremento (Suunto, Finlândia) e martelo (Figura 6-A).

Os núcleos das árvores removidas (Figura 6-B) tinham um comprimento de 6 cm e a casca da amostra foi retirada com uma faca de cerâmica e descartado para evitar contaminação atmosférica. O restante da amostra foi colocado em sacos plásticos limpos e secos (Figura 6-C). Foram retiradas três replicadas da mesma árvore em direções opostas seguindo o mesmo procedimento adotado (Figura 6-D).

Após cada núcleo de árvore amostrado, a broca de incremento foi limpa com álcool 92% e água ultrapura (Milli-Q), a fim de evitar a contaminação cruzada e evitar o deslocamento de patógenos de uma árvore para outra.

Figura 6 – (A) Perfuração da árvore. (B) Extração do núcleo. (C) Armazenamento em sacos plásticos. (D) Amostra e replicadas por árvore.



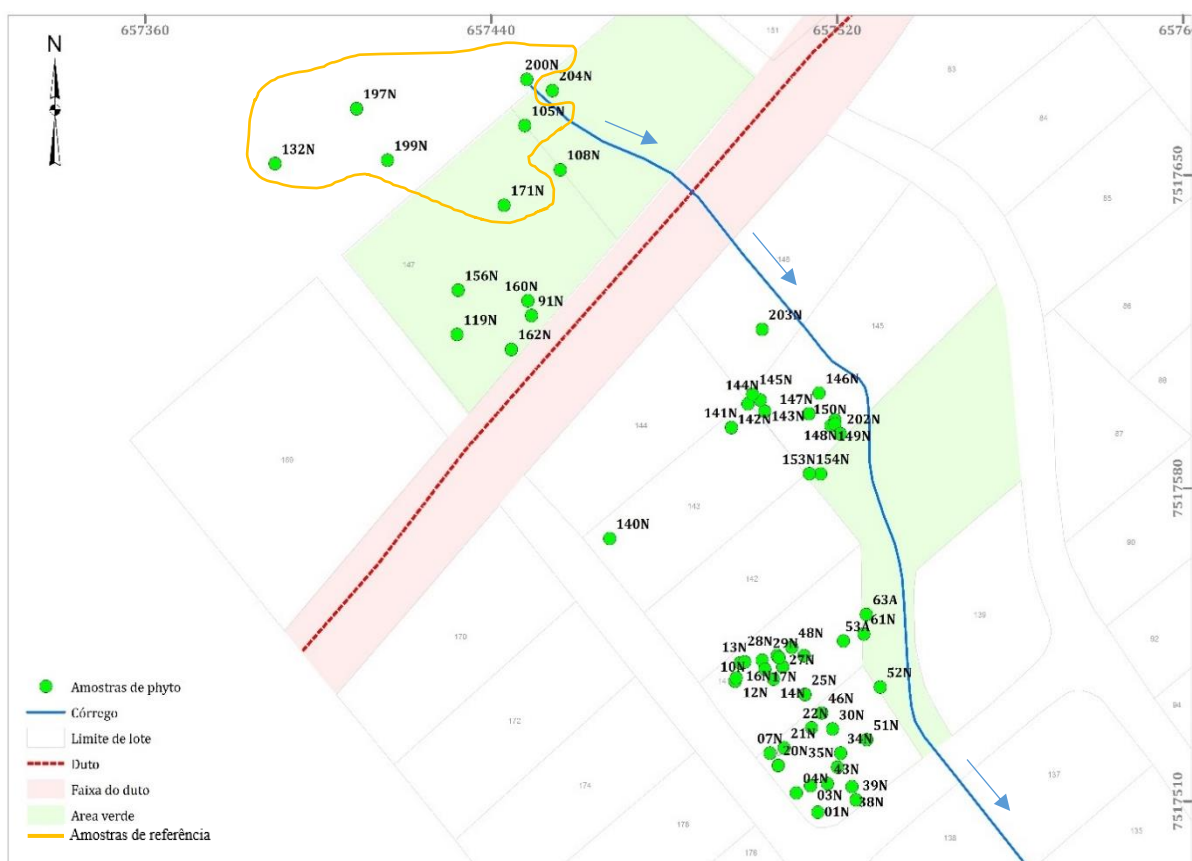
Fonte: Acervo próprio

5.1.2.1 Primeira Coleta

A primeira coleta aconteceu em setembro de 2019, onde foram extraídas em total 66 amostras, 6 da área controle e 60 da área impactada. Conforme se mostra na Figura 7, a localização das árvores de referência é no montante da região que não foi afetada pelo vazamento de gasolina, em tanto os outros pontos escolhidos estão localizados sobre a pluma de contaminação e em torno da pluma e do duto.

O objetivo nesta primeira coleta foi fazer um comparativo dos resultados do teor total de metais entre a área controle e a área impactada.

Figura 7 – Localização das amostras de Phytoscreening primeira coleta



Fonte: LEBAC (Adaptado).

5.1.2.2 Segunda Coleta

A segunda coleta estava programada para março de 2020, porém com a emergência sanitária só foi possível programá-la em novembro de 2020. Foram coletadas 18 amostras, 6 da área controle e 12 da área impactada conforme a Figura 8.

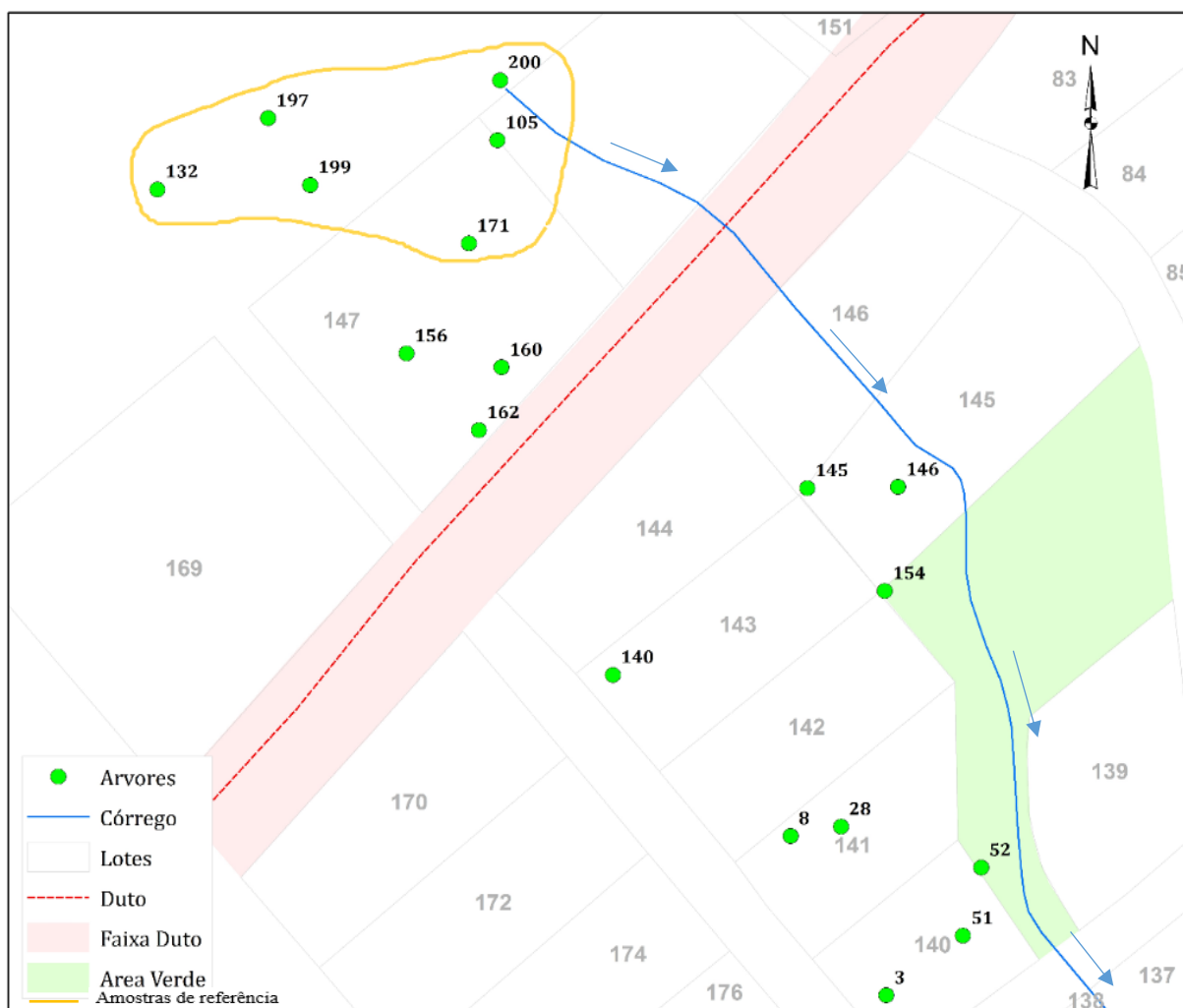
Cabe ressaltar que para a segunda coleta se manteve a amostragem das 6 árvores de referência na área de controle, mas foi diminuída a quantidade de indivíduos na amostragem da área impactada, isto com o propósito de ter tempo de realizar todo o procedimento experimental e porque se descartaram os indivíduos das espécies que não se encontram na área controle para ter uma melhor comparação de resultados, no caso as espécies escolhidas foram as seguintes:

- *Alchornea gladulosa* (Capororoquinha)
- *Allophylus edulis* (Baga de Morcego)
- *Croton floribundus* (Capixingui)
- *Piptadenia gonoacantha* (Pau jacaré).

Baseados na experiência da primeira coleta foram incluídos alguns objetivos para o tratamento dos dados das amostras com o intuito de obter maiores informações respeito dos metais na nossa área de pesquisa. Os objetivos foram os seguintes:

1. Determinar o fator de bioconcentração dos metais presentes na madeira para conhecer o potencial de acumulação nesse meio específico.
2. Relacionar a concentração de metal na madeira versus a concentração de metal total e lábil no solo.
3. Analisar estatisticamente os resultados pelo teste de Mann-Whitney para comparar a área controle respeito a área impactada.

Figura 8 - Localização das amostras de Phytoscreening segunda coleta



Fonte: LEBAC (Adaptado).

5.1.3 Coleta de amostras de Solo

Foram programadas duas coletas realizadas no mesmo período da extração de amostras de tree coring.

5.1.3.1 Primeira coleta

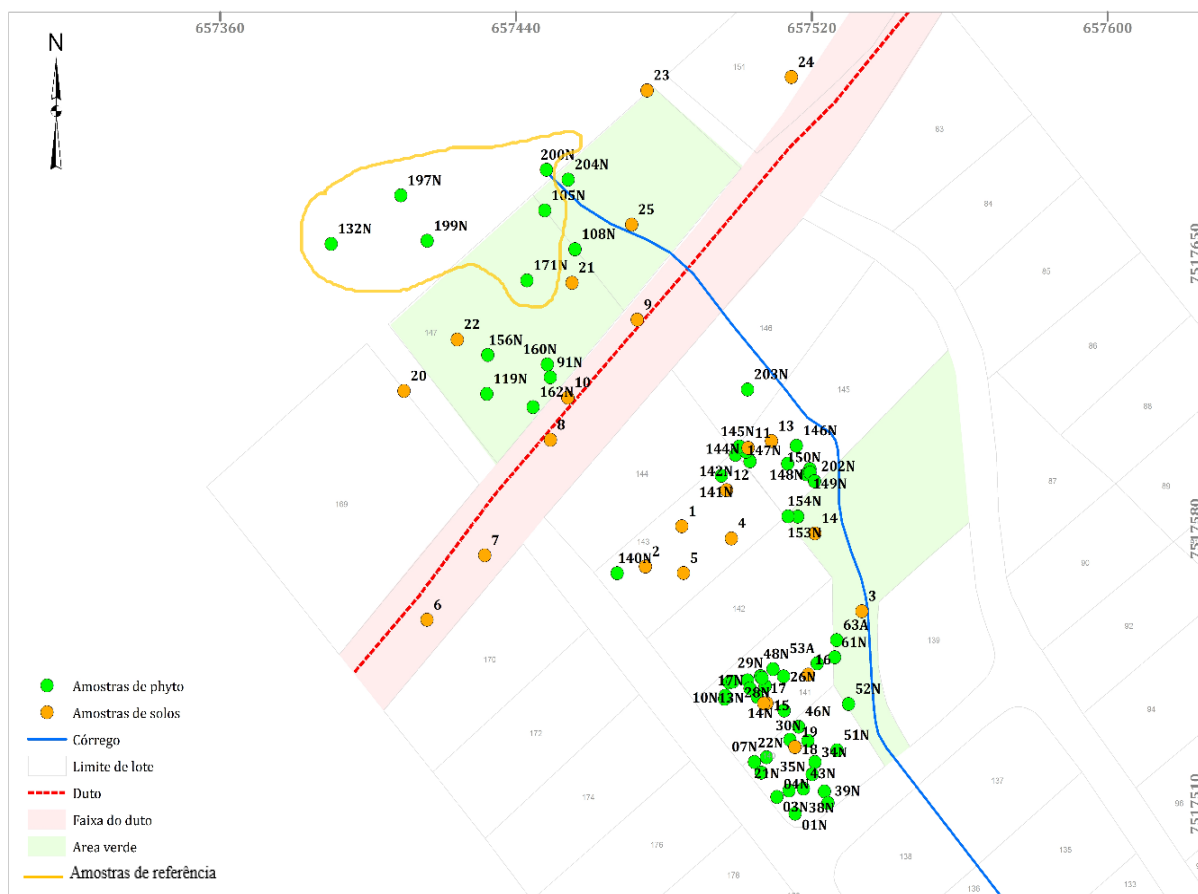
Na primeira coleta foram retiradas em total 78 amostras, 12 da área controle e 66 da área impactada. A partir do reconhecimento da área foram escolhidos diferentes pontos sobre a pluma de contaminação, ao redor da pluma e ao redor do duto, também no local da área controle que está localizado no montante da região (Figura 9).

Foram coletadas as amostras do solo em três profundidades diferentes por cada ponto, a camada superficial foi coletada em uma profundidade de 0-20 cm

removendo a camada superior com uma pá, a segunda camada foi coletada a uma profundidade de 20-50 cm e a terceira camada foi coletada a uma profundidade de 50-100 cm.

Importante mencionar que não foi possível coletar a terceira camada em alguns pontos devido as características do próprio solo. Uma quantidade de 1 kg de solo foi extraída em cada ponto de amostragem e armazenada em sacos plásticos limpos e secos. As amostras foram armazenadas em sacos plásticos pretos fechados em uma sala seca e escura com temperatura ambiente até a amostra chegar no laboratório em Rio Claro, SP passados 5 dias para seu tratamento.

Figura 9 - Localização das amostras de solo



Fonte: LEBAC (Adaptado).

5.1.3.2 segunda coleta

Na segunda coleta foram retiradas 18 amostras localizadas do lado de cada árvore escolhida para o tree core (Figura 8), 6 da área controle e 12 da área

impactada.

Nesta coleta foram escolhidos os pontos do lado das árvores para atingir os objetivos citados na segunda coleta de tree core e para conseguir ter uma comparação entre o teor total e disponível dos metais no solo versus o teor disponível no tronco. Foi coletada uma única camada 0-20 cm de profundidade por mostrar ser um método de amostra eficiente para a detecção de metais (AGBENIN, J.O.; WELP, G., 2012) e foi feito o mesmo processo de armazenamento e transporte da primeira coleta.

5.2 Tratamento e análise das amostras em laboratório

5.2.1 Análise de amostras de Tree Core pra detecção de teor total de metais.

As amostras foram transportadas em caixas de isopor resfriadas a $4\pm 2^{\circ}\text{C}$, uma vez no laboratório foram armazenadas no freezer e as análises foram feitas dentro do prazo 180 dias para metais.

Todo o material utilizado durante as análises foi descontaminado com uma solução de HNO_3 20% (v v-1) por no mínimo 4 horas. Após o período de descontaminação, o material foi lavado com água deionizada ultra pura, com resistividade de 18,2 M Ω , em abundância e em seguida o material foi seco em capela de fluxo laminar.

Para as análises dos núcleos de madeira as amostras foram moídas em um moinho criogênico para homogeneização. Posteriormente foi calculada a umidade das amostras e foram digeridas em um forno de micro-ondas da Milestone (modelo ETHOS EASY, Itália). Os extratos obtidos na digestão foram diluídos e analisados pela técnica de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, ICP MS (Thermo modelo iCAP – RQ, Alemanha), conforme a Figura 10.

Os frascos de digestão do micro-ondas foram previamente descontaminados através do aquecimento de 15 mL de HNO_3 concentrado durante 15 minutos para atingir 160°C , seguido do aquecimento por 10 minutos para atingir 180°C . Após o resfriamento, o programa de aquecimento foi repetido utilizando 15 mL de água ultra pura (tipo Milli Q).

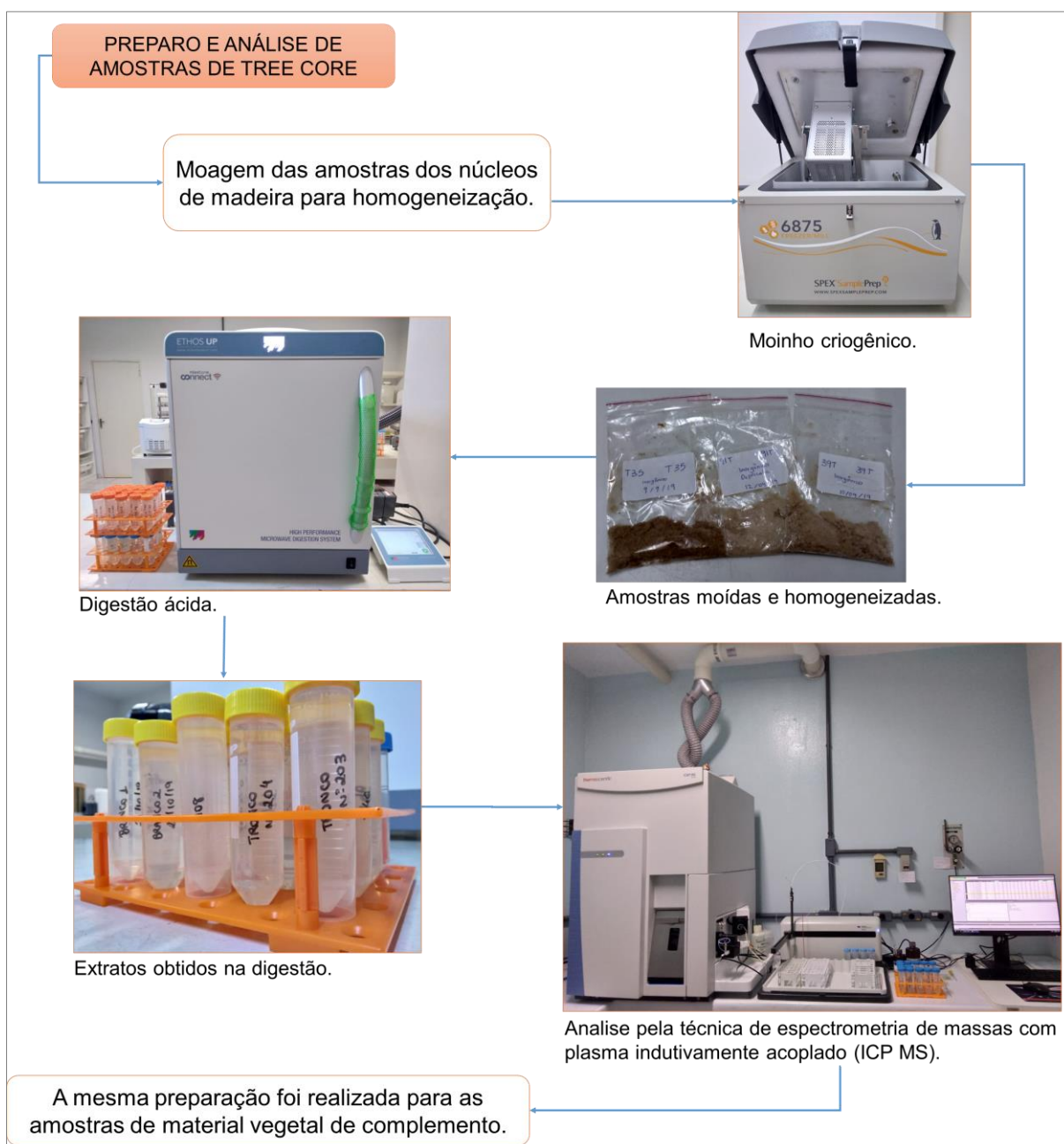
As potenciais interferências poliatômicas comumente encontradas na técnica de ICP-MS foram eliminadas com a utilização do modo KED do equipamento, que

utiliza uma câmara preenchida com gás hélio para remover íons moleculares indesejáveis através da discriminação por energia cinética.

O equipamento foi otimizado diariamente utilizando uma solução contendo 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Ba, Bi, Ce, Co, In, Li e U contendo HNO_3 2% (v v^{-1}) e HCl 0,5% (v v^{-1}), a fim de atingir as condições de desempenho estipulada pelo fabricante. Após a verificação do desempenho instrumental, as amostras foram quantificadas utilizando calibração externa. As curvas de calibração foram construídas a partir de uma solução estoque de 10 mg L^{-1} multielementar com concentrações variando de 0; 0,5; 2,5; 5; 10 e 50 e 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Juntamente com os padrões analíticos foi introduzido on-line uma solução de 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$ contendo ^{45}Sc , ^{73}Ge , ^{89}Y , ^{115}In , ^{159}Tb , ^{209}Bi utilizados como padrão interno na técnica de ICP-MS.

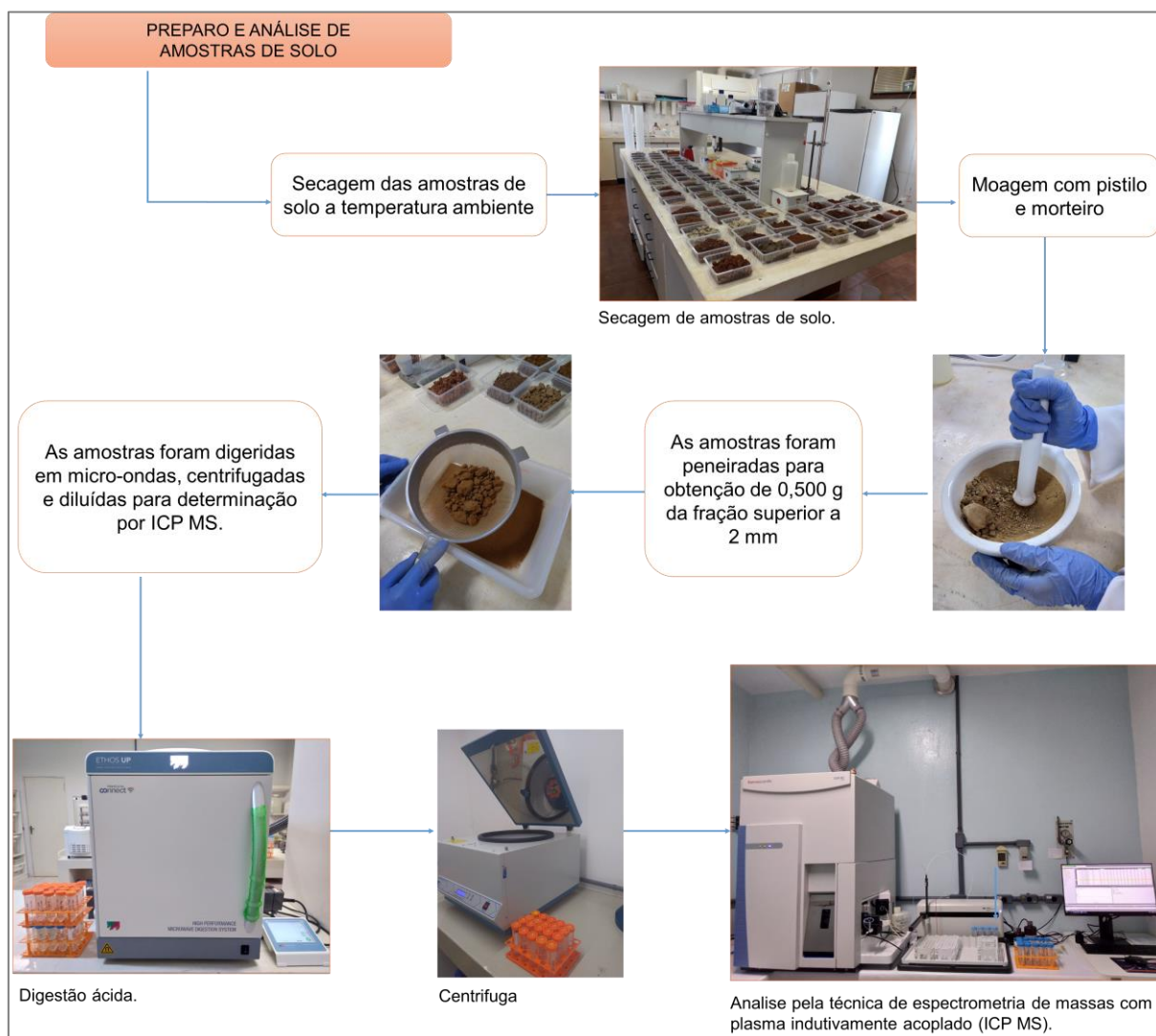
Figura 10 - Análise das amostras de Tree Core



Fonte: Elaboração própria.

5.2.2 Análise de amostras de solo

As amostras do solo foram secas em temperatura ambiente e homogeneizadas com pistilo e morteiro, em seguida foram peneiradas para obtenção de 0,500 g da fração superior a 2 mm e digeridas em micro-ondas. O extrato obtido na digestão das amostras que apresentaram precipitado mesmo foi centrifugado e logo depois diluído para ser analisado pela técnica ICP-MS, conforme a Figura 11.

Figura 11 - Análise das amostras de Solo

Fonte: Elaboração própria.

5.2.3 Análise amostras de Solo para extração de microelementos.

Se realizou a extração dos microelementos por meio de solução mista de ácidos segundo o Manual de Métodos de Análise de solo EMBRAPA, 2017. A determinação dos elementos foi feita por espectrômetria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

Foi preparada uma solução extratora de Mehlich-1 ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$) colocando em balão volumétrico de 1 L contendo 500 ml de água destilada, 4,15 ml de HCl p.a ($d = 1,19$ e 37%) e 0,68 ml de H_2SO_4 p.a ($d = 1,84$ e 98%). Completando o volume com água e homogeneizando.

Foram pesados 5 g de cada amostra de solo e colocadas em tubos Falcon de 50 ml e adicionados 25 ml de solução extratora de Mehlich-1, logo depois os tubos foram agitados por 5 minutos em agitador mecânico orbital a 220 rpm e filtrada imediatamente a suspensão. No filtrado se determinaram os metais por espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES).

5.3 Tratamento dos dados obtidos

Pela sua relevância ambiental foram escolhidos os seguintes elementos inorgânicos para determinar sua concentração, em mg/kg (ppb), nas amostras de solo e de phytocreening: Prata (Ag), Arsênio (As), Bário (Ba), Cádmio (Cd), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Antimônio (Sb), Selênio (Se), Tálcio (Tl), Vanádio (V) e Zinco (Zn). O tratamento dos dados foi realizado seguindo as normas do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – INMETRO conforme o documento “Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos DOQ-CGCRE-008”

Seguindo a norma do INMETRO o Limite de detecção (LD) de cada elemento que pode ser detectado pela técnica ICP-MS foi calculado como 3 vezes o valor do desvio padrão da concentração de 10 medidas do branco do procedimento analítico e o Limite de Quantificação (LQ) leva em consideração o valor do desvio padrão amostral dos brancos multiplicado por 10 e t de Student considerando 99% de confiança.

Tabela 6 – Valores do LD e LQ dos analitos

	ppm	Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn
Phyto	LD	0,008	0,006	0,02	0,004	0,002	0,01	0,02	1,5	0,01
	LQ	0,024	0,017	0,06	0,013	0,005	0,02	0,05	4,6	0,02
Solo	LD	0,003	0,01	0,007	0,004	0,002	0,01	0,02	0,3	0,01
	LQ	0,01	0,03	0,022	0,011	0,005	0,02	0,06	1,0	0,01

	ppm	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Tl	V	Zn
Phyto	LD	0,004	0,009	0,012	0,002	0,03	0,0008	0,002	0,14
	LQ	0,013	0,026	0,035	0,005	0,10	0,0023	0,006	0,41
Solo	LD	0,003	0,02	0,004	0,002	0,12	0,001	0,004	0,07
	LQ	0,009	0,05	0,012	0,007	0,37	0,003	0,011	0,22

Fonte: Elaborada pela autora

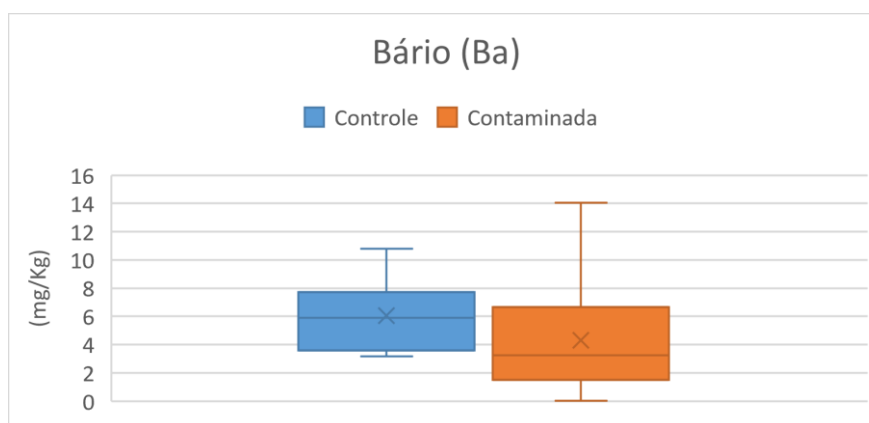
Quando avaliamos um elemento e ele teve alguns resultados das amostras abaixo do LD consideramos esses valores como $\frac{1}{2}$ LD, os demais resultados referentes ao mesmo foram considerados com o valor obtido acima do LD, não foram tidos em conta os elementos que todas as amostras resultaram em valores abaixo do LD. Os dados foram divididos em resultados dos elementos da área controle versus os resultados dos elementos da área impactada, tanto para as amostras de tree core quanto para as amostras de solos e foi determinada a média e desvio da média de cada elemento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES DA PRIMEIRA COLETA

6.1 Resultados de amostras de Tree Core

Foram analisados um total de 17 elementos para as amostras dos núcleos das árvores (Apêndice A), apresentaram resultados com valores superiores que o LD os elementos mencionados na sequência (figuras 12 a 22)

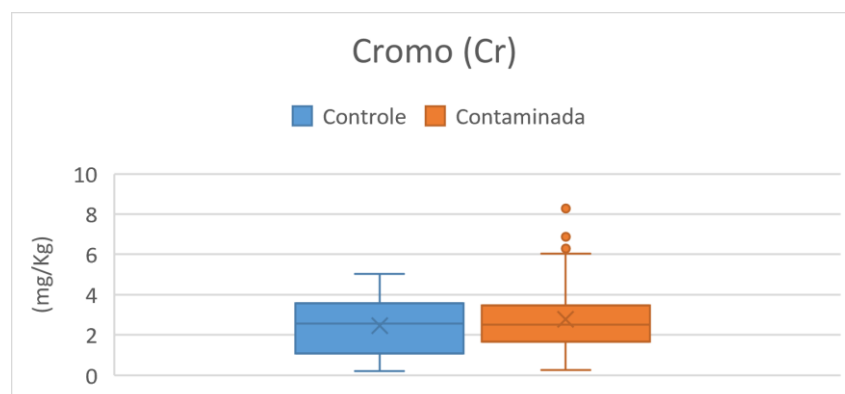
Figura 12 - Diagrama Boxplot do Bário em amostras de tree core na área controle e na área impactada por HPAs



Fonte: Elaborada pela autora

Comparando o conjunto de dados da área impactada com o conjunto de dados da área controle as medianas são praticamente iguais; segundo isto não houve aparentemente alteração nas concentrações ambientais.

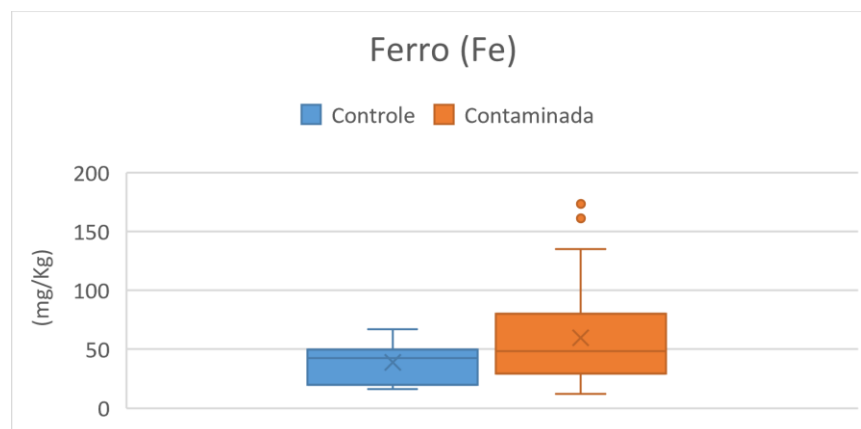
Figura 13 - Diagrama Boxplot do Cromo em amostras de tree core na área controle e na área impactada



Fonte: Elaborada pela autora

Comparando o conjunto de dados da área impactada com o conjunto de dados da área controle vemos que as medianas são praticamente iguais; segundo isto não houve aparentemente alteração nas concentrações ambientais, porém tem alguns pontos outliers que sugere que podem estar acima dos limites de prevenção.

Figura 14 - Diagrama Boxplot do Ferro em amostras de tree core na área controle e na área impactada

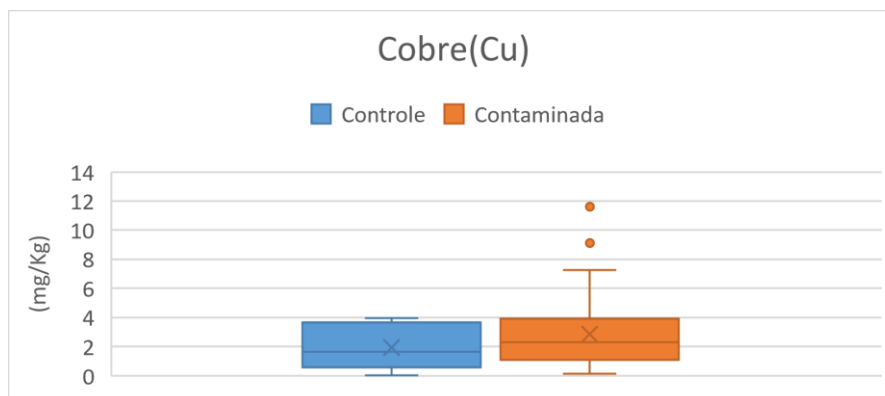


Fonte: Elaborada pela autora

Comparando o conjunto de dados da área impactada com o conjunto de dados da área controle a mediana é maior na área impactada, tem alguns pontos outliers que sugere que podem estar acima dos limites de prevenção.

Figura 15 - Diagrama Boxplot do Cobre em amostras de tree core na área

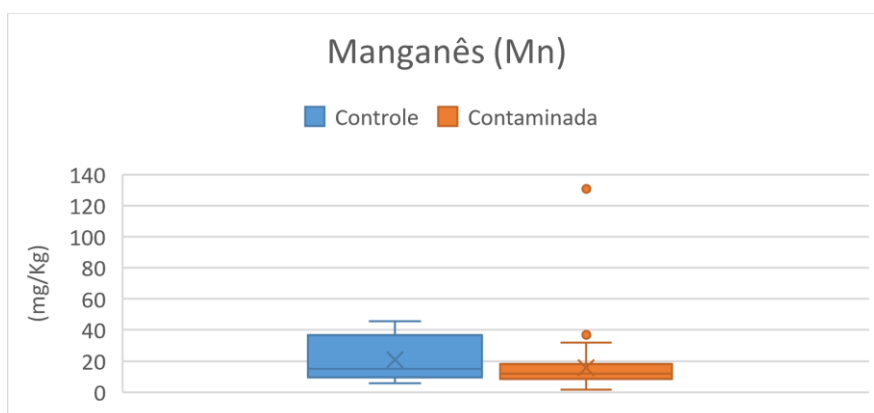
controle e na área impactada



Fonte: Elaborada pela autora

Comparando o conjunto de dados da área impactada com o conjunto de dados da área controle verificamos que as medianas são praticamente iguais; segundo isto não houve aparentemente alteração nas concentrações ambientais, porém tem alguns pontos outliers que sugere que podem estar acima dos limites de prevenção.

Figura 16 - Diagrama Boxplot do Manganês em amostras de tree core na área controle e na área impactada

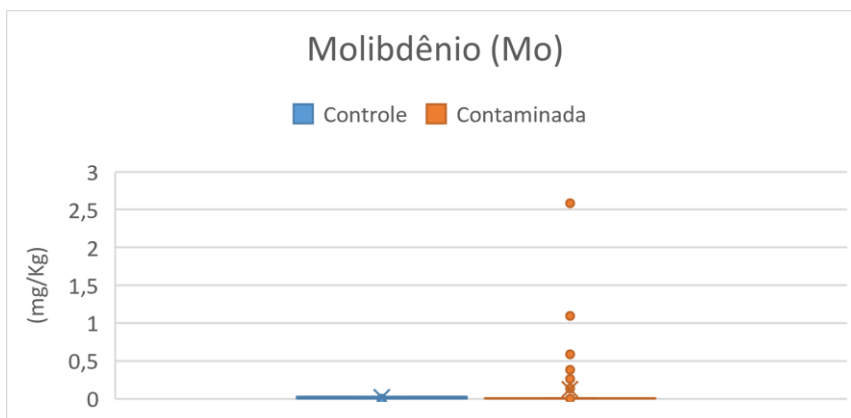


Fonte: Elaborada pela autora

Comparando o conjunto de dados da área impactada com o conjunto de dados da área controle as medianas são praticamente iguais; segundo isto não houve aparentemente alteração nas concentrações ambientais.

Figura 17 - Diagrama Boxplot do Molibdênio em amostras de tree core na

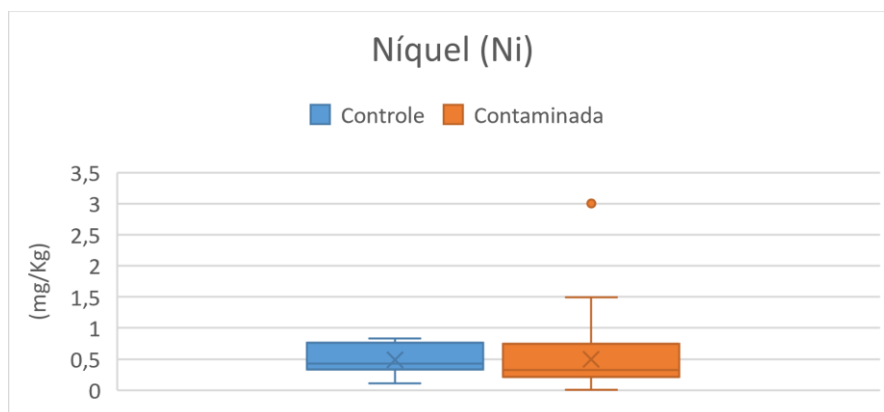
área controle e na área impactada



Fonte: Elaborada pela autora

No caso do Molibdênio a maioria das amostras analisadas tiveram como resultado valores menores ao LD, porem alguns pontos foram quantificados por serem maiores ao LD e por isso o gráfico tem como resultado vários pontos outliers fora da distribuição dos dados.

Figura 18 - Diagrama Boxplot do Níquel em amostras de tree core na área controle e na área impactada

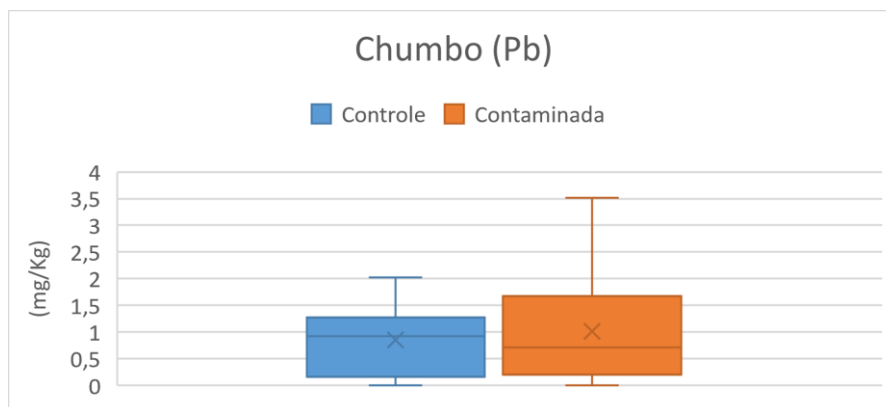


Fonte: Elaborada pela autora

Comparando o conjunto de dados da área impactada com o conjunto de dados da área controle as medianas são praticamente iguais; segundo isto não houve aparentemente alteração nas concentrações ambientais.

Figura 19 - Diagrama Boxplot do Chumbo em amostras de tree core na área

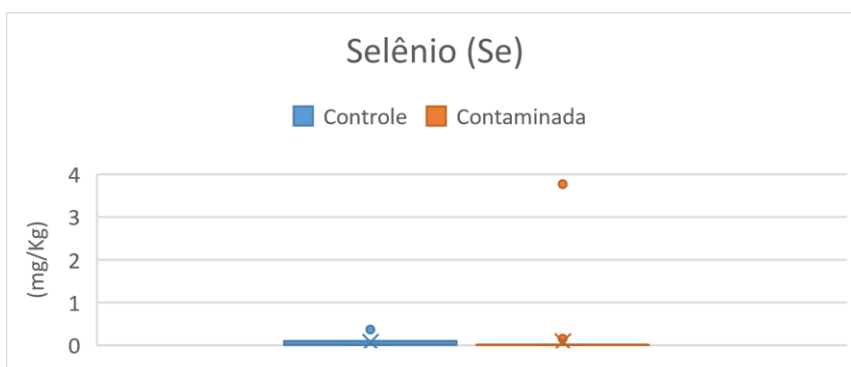
controle e na área *impactada*



Fonte: Elaborada pela autora

Comparando o conjunto de dados da área impactada com o conjunto de dados da área controle, concluímos que as medianas são praticamente iguais; segundo isto não houve aparentemente alteração nas concentrações ambientais.

Figura 20 - Diagrama Boxplot do Selênio em amostras de tree core na área controle e na área impactada

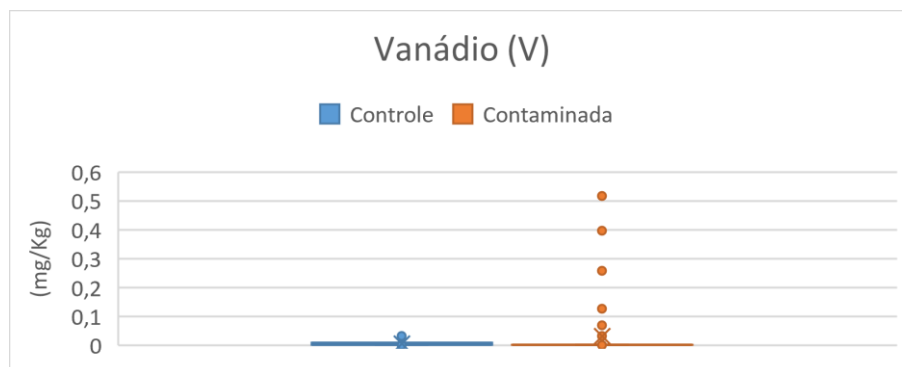


Fonte: Elaborada pela autora

No caso do Selênio, a maioria das amostras analisadas tiveram como resultado valores menores ao LD, porém alguns pontos foram quantificados por serem maiores ao LD e por isso o gráfico tem como resultado vários pontos outliers fora da distribuição dos dados.

Figura 21 - Diagrama Boxplot do Vanádio em amostras de tree core na área

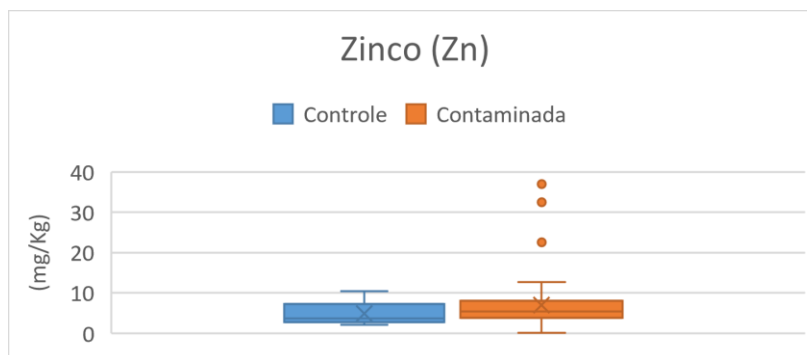
controle e na área impactada



Fonte: Elaborada pela autora

No caso do Vanádio a maioria das amostras analisadas tiveram como resultado valores menores ao LD, porem alguns pontos foram quantificados por serem maiores ao LD e por isso o gráfico tem como resultado vários pontos outliers fora da distribuição dos dados.

Figura 22 - Diagrama Boxplot do Zinco em amostras de tree core na área controle e na área impactada



Fonte: Elaborada pela autora

Comparando o conjunto de dados da área impactada com o conjunto de dados da área controle as medianas são praticamente iguais; segundo isto não houve aparentemente alteração nas concentrações ambientais, porem tem alguns pontos outliers que que sugere que podem estar acima dos limites de prevenção.

6.2 Resultados de amostras de Solos

Os resultados foram comparados tendo presente a Resolução CONAMA nº 420 de 28 de dezembro de 2009 sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas conforme o Apêndice B.

Conforme se verifica no Apêndice B os metais Bário, Cromo, Ferro, Manganês, Vanádio e Zinco estão presentes quase em todas as amostras analisadas e em qualquer profundidade. Níquel e Chumbo estão presentes em menor número de amostras.

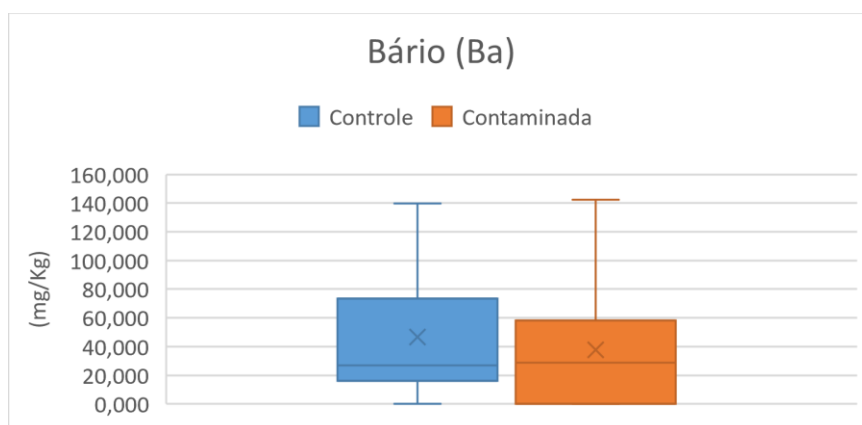
Dentre esses elementos e seguindo a referência de qualidade mais estrita que é a prevenção, o Zinco ultrapassou os limites do Conama em 6 amostras das 64 amostras e o Cromo em 2 amostras.

Cabe ressaltar que os metais Alumínio, Bário, Chumbo, Cobalto, Cobre, Cromo Total, Ferro, Manganês, Níquel, Vanádio e Zinco são considerados como valores de ocorrência natural e associados aos principais constituintes mineralógicos da geoquímica natural do solo e rochas locais, ricos em silicatos aluminosos e ferro.

Os metais Ba, Cr, Fe, Mn e Va ao serem comparados na área impactada e na área controle, vemos que as medianas são praticamente iguais; o que sugere que não houve aparentemente alteração nas concentrações ambientais.

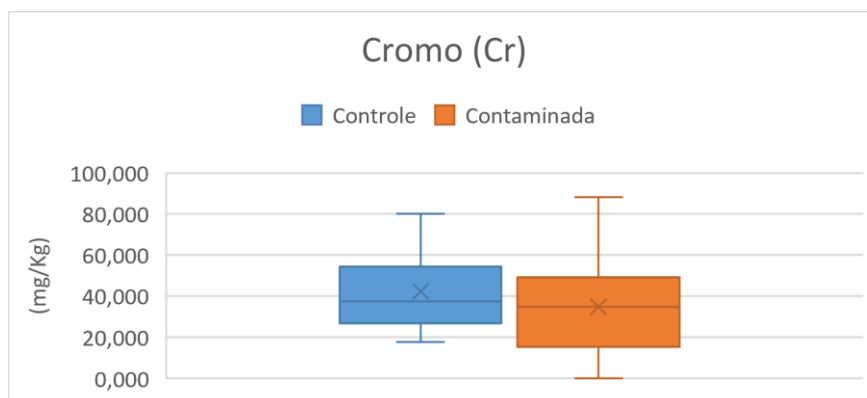
O Ni, Pb e Zn tiveram como resultado valores menores ao LD, porem alguns pontos foram quantificados por serem maiores ao LD e por isso o gráfico tem como resultado vários pontos outliers fora da distribuição dos dados.

Figura 23 - Diagrama Boxplot do Bário em amostras de solo na área controle e na área impactada por HPAs



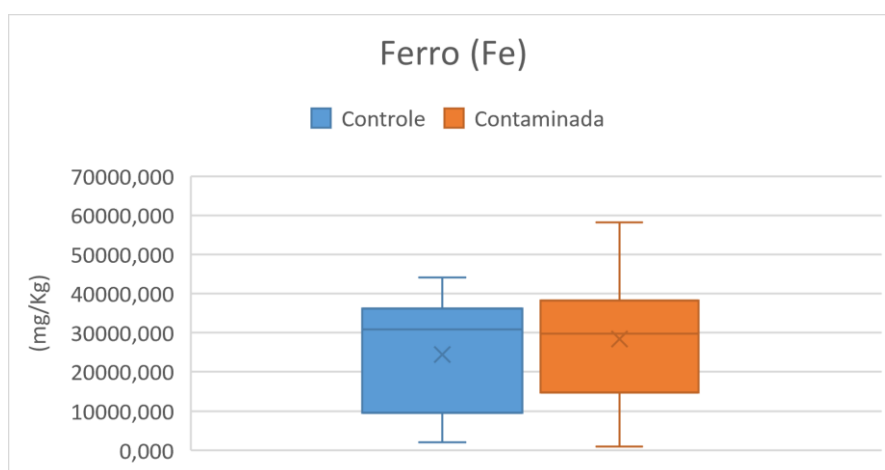
Fonte: Elaborada pela autora

Figura 24 - Diagrama Boxplot do Cromo em amostras de solo na área controle e na área impactada



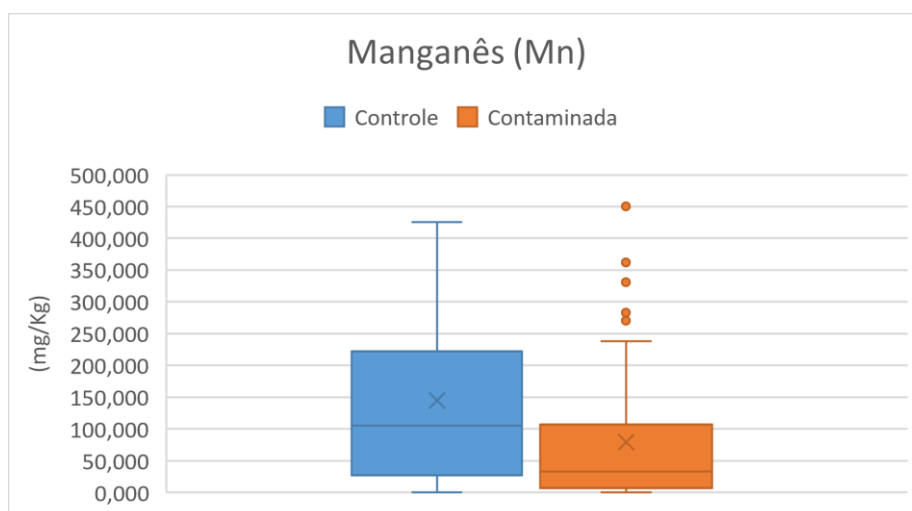
Fonte: Elaborada pela autora

Figura 25 - Diagrama Boxplot do Ferro em amostras de solo na área controle e na área impactada



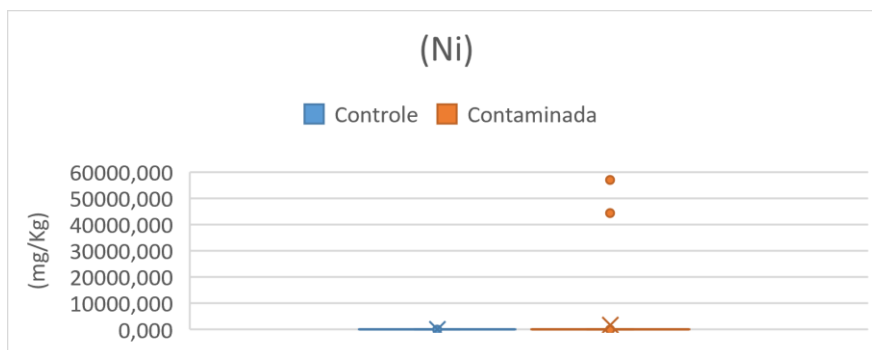
Fonte: Elaborada pela autora

Figura 26 - Diagrama Boxplot do Manganês em amostras de solo na área controle e na área impactada



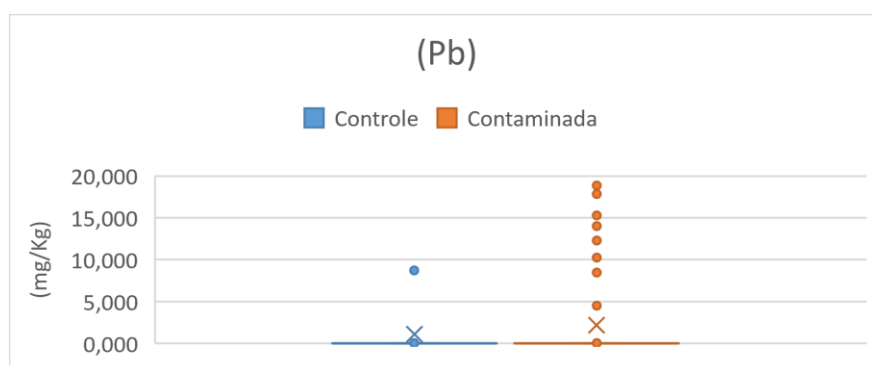
Fonte: Elaborada pela autora

Figura 27 – Diagrama Boxplot do Níquel em amostras de solo na área controle e na área impactada



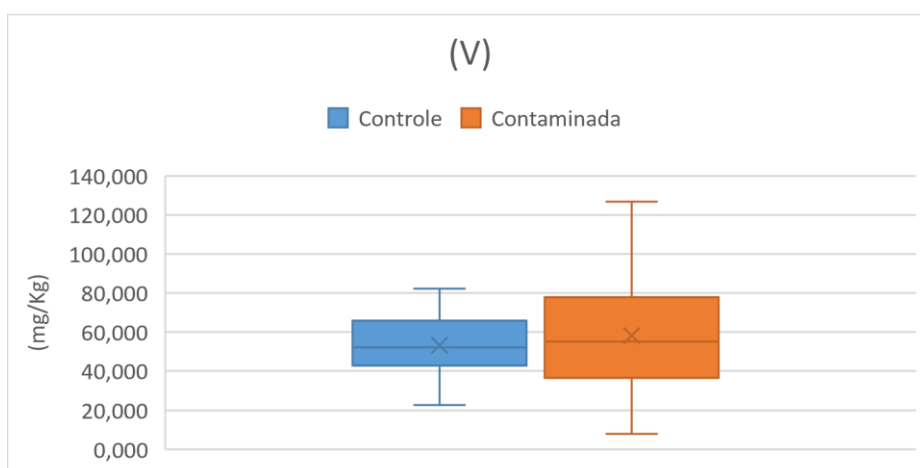
Fonte: Elaborada pela autora

Figura 28 - Diagrama Boxplot do Chumbo em amostras de solo na área controle e na área impactada



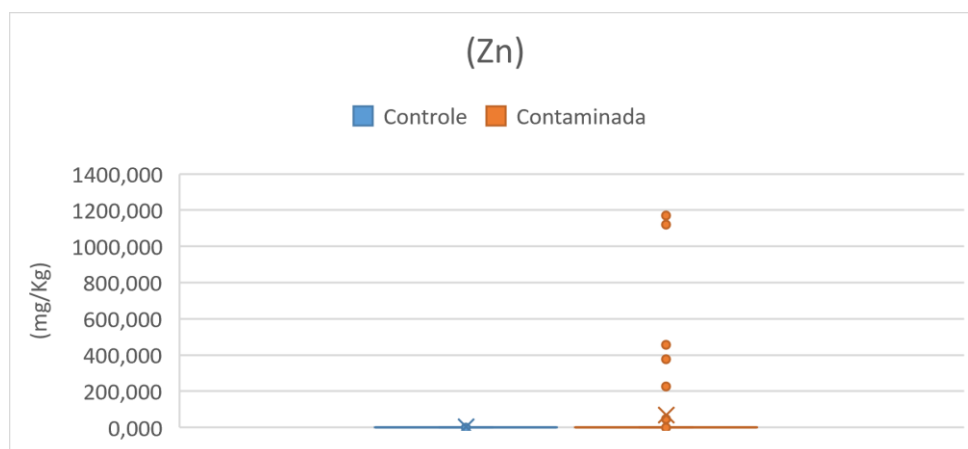
Fonte: Elaborada pela autora

Figura 29 - Diagrama Boxplot do Vanádio em amostras de solo na área controle e na área impactada



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 30 - Diagrama Boxplot do Zinco em amostras de solo na área controle e na área impactada



Fonte: Elaborada pela autora

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES DA SEGUNDA COLETA

Foram analisados um total de 17 elementos dos quais foram excluídos os que apresentaram resultados abaixo do LD em todas as amostras, ficando Cromo (Cr), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), e Zinco (Zn) para a análise.

7.1 Fator de Bioconcentração

O processo de acumulação de uma substância em um organismo em relação à concentração da substância no meio externo é chamado de bioconcentração. O fator de bioconcentração (FBC) é definido como o coeficiente de partição da substância entre o organismo e seu meio externo no qual o organismo está exposto. Assim, o FBC descreve o potencial de um organismo para acumular uma determinada substância em meio específico (Paraíba et al., 2010).

No presente trabalho, o FBC foi derivado da média do quociente de concentração de metal em amostras de madeira e a respectiva concentração total de metal no solo para cada ponto de amostragem (Tabela 7).

$$FBC = \frac{[Metal]_{madeira}}{[Metal]_{solo}}$$

Tabela 7 – Fator de Bioconcentração (FBC) dos resultados da média por espécie.

Especie/ Metal	Croton		Alchornea		Allophylus		Piptadenia	
	Controle	Contaminada	Controle	Contaminada	Controle	Contaminada	Controle	Contaminada
Cr	0,02751	0,06116	0,01876	0,10821	0,02526	0,04793	0,01745	0,02471
Cu	0,51331	0,42830	0,34862	0,41549	0,09615	0,22873	0,08254	0,11008
Fe	0,00038	0,00064	0,00082	0,00617	0,00074	0,00228	0,00038	0,00080
Mn	0,17642	0,33388	0,05257	0,08088	0,01565	0,04787	0,06438	0,03330
Ni	0,04091	0,14369	0,01294	0,15728	0,01396	0,00521	0,01242	0,03237
Pb	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Zn	0,63194	0,07305	0,00038	0,14542	0,09325	0,05782	< LD	< LD

Fonte: Elaborada pela autora

Cobre, Manganês e Níquel mostraram o mais alto FBC para todos os metais examinados. O que sugere que há uma tendencia de bioacumular esses elementos nas plantas.

Na área controle a espécie *Croton floribundus* é a que tem o FBC mais alto em relação as outras espécies e na área impactada de novo a espécie *Croton floribundus* se destaca com os valores mais altos junto da espécie *Alchornea gladulosa*. Quem apresenta os valores mais baixos é a espécie *Piptadenia gonoacantha*.

Comparando a área controle versus a área impactada podemos observar que no geral a área impactada mostra um FBC mais alto em relação com a área controle o que indica que há uma tendencia de bioconcentração maior na área impactada, porém alguns elementos tiveram o FBC mais alto na área controle dependendo da espécie, como foi o caso do Cu e Zn da espécie *Croton*, Ni e Zn da espécie *Allophylus* e o Mn da espécie *Piptadenia*, isto sugere que a área impactada pode estar dificultando a absorção desses elementos para essas espécies.

Comparando os resultados do FBC em ordem de magnitude com outra pesquisa realizada com a técnica Tree Coring (Gemeiner, 2021), se pode observar que a bioconcentração dos metais Cu, Fe, Mn, Ni e Zn (Tabela 7) difere entre uma e duas unidades a mais em relação a bioconcentração dos mesmos elementos na pesquisa mencionada, agora se comparamos os resultados de FBC de Cu, Ni e Zn na pesquisa de ALGREEN, M. et al, 2014 se observa por exemplo que o cobre da espécie “Poplar Tree” tem um comportamento mais parecido com os fatores da Tabela 7, mas que o mesmo cobre na espécie “Willow Tree” já difere em uma unidade a menos, sugerindo que a bioconcentração vai depender de diferentes fatores como as

condições do solo e as espécies do local em que se usa a mesma técnica.

7.2 Relação de concentrações de metal na madeira vs. Concentrações de metal total e lábil no solo na área controle e na área impactada

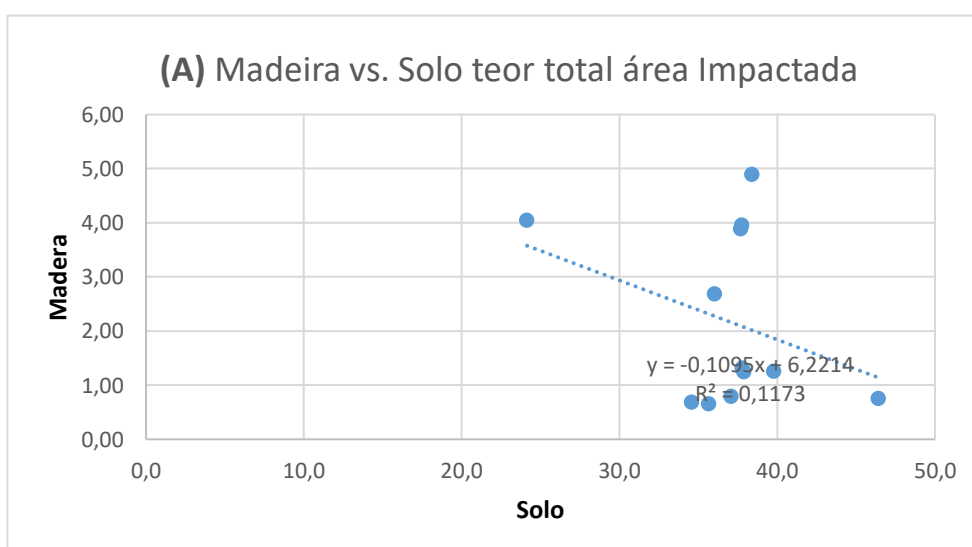
Seguem os resultados da relação entre as concentrações de metal na área controle e na área impactada por HPAs, foram relacionadas as concentrações de cada metal da seguinte forma: Concentração na madeira vs. Concentração de teor total no solo, Concentração na madeira vs. Concentração lábil no solo e Concentração de teor total no solo vs. Concentração lábil no solo.

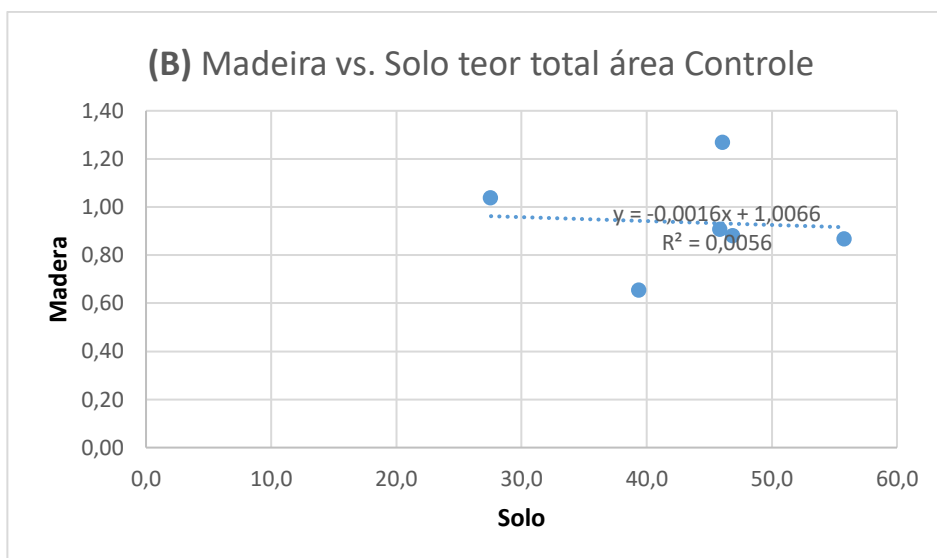
Os resultados das concentrações dos metais por cada amostra de solo e de tronco podem ser consultados no Apêndice C

Como nem todo elemento está biodisponível depois de comparar a extração dos metais com o seu teor total no solo, iremos analisar unicamente o teor disponível vs. a madeira deixando de lado o análise de teor total vs. madeira.

No cromo os resultados da labilidade no solo deram como resultado <LD, então só levamos em consideração a relação da concentração nos troncos de madeira versus o teor total no solo conforme a Figura 31.

Figura 31 - Cromo (A) Relação da concentração de Cr na madeira vs. Teor total no solo na área impactada. **(B)** Relação da concentração de Cr na madeira vs. Teor total no solo na área controle.

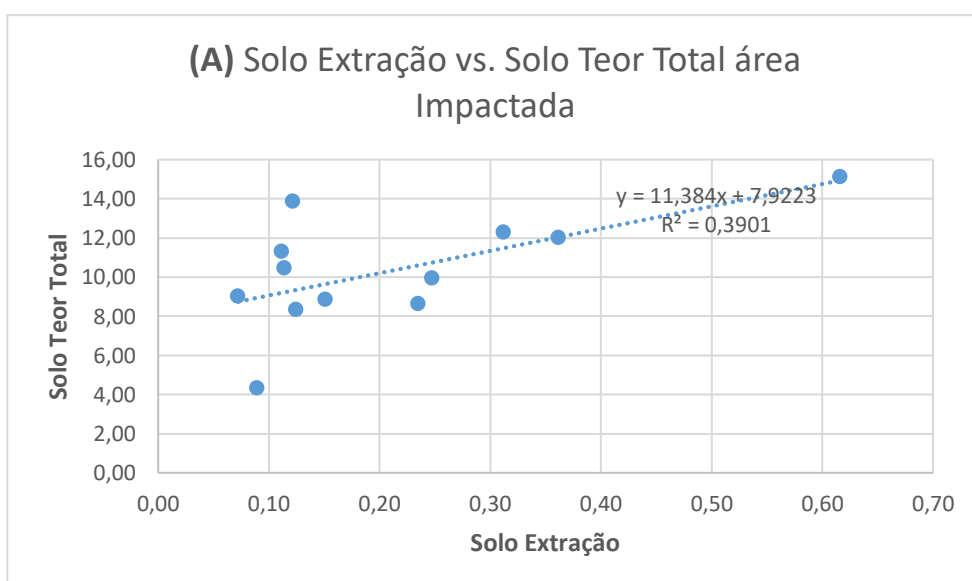


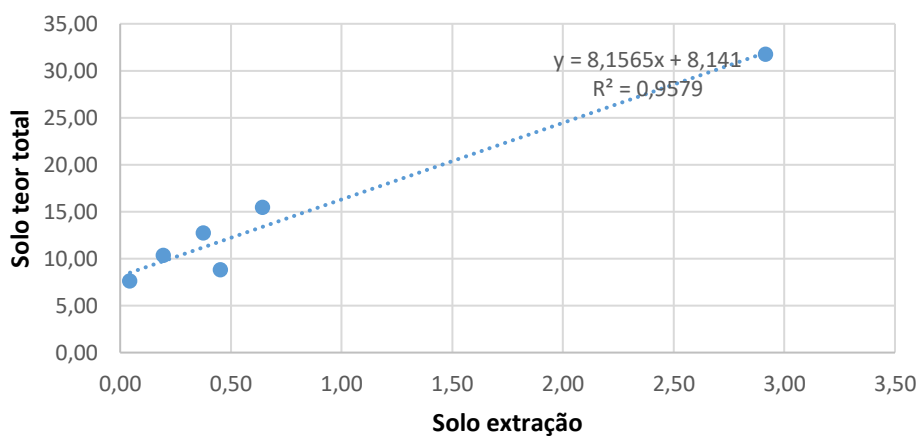
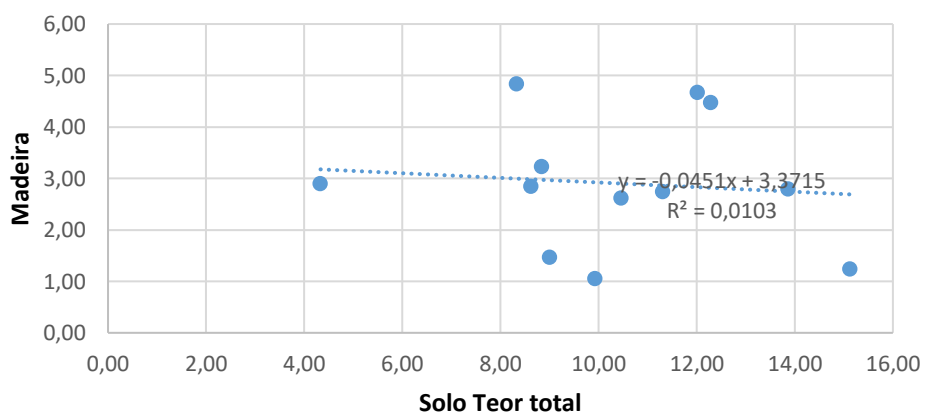
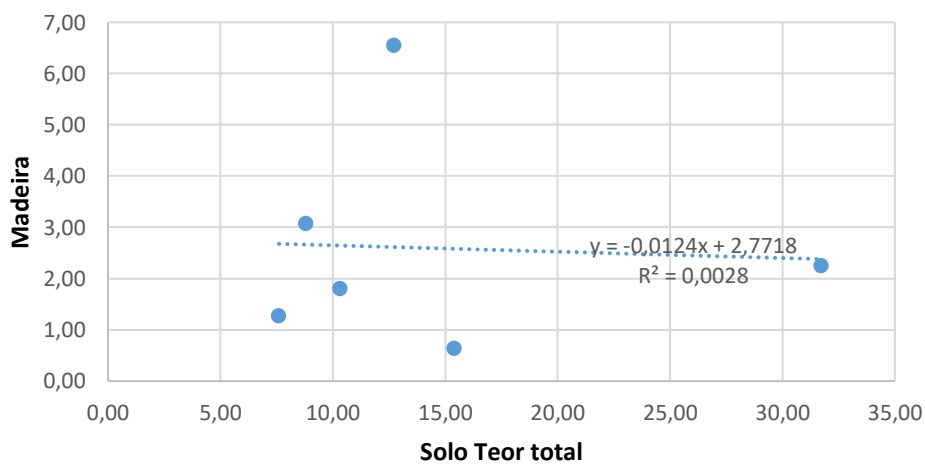


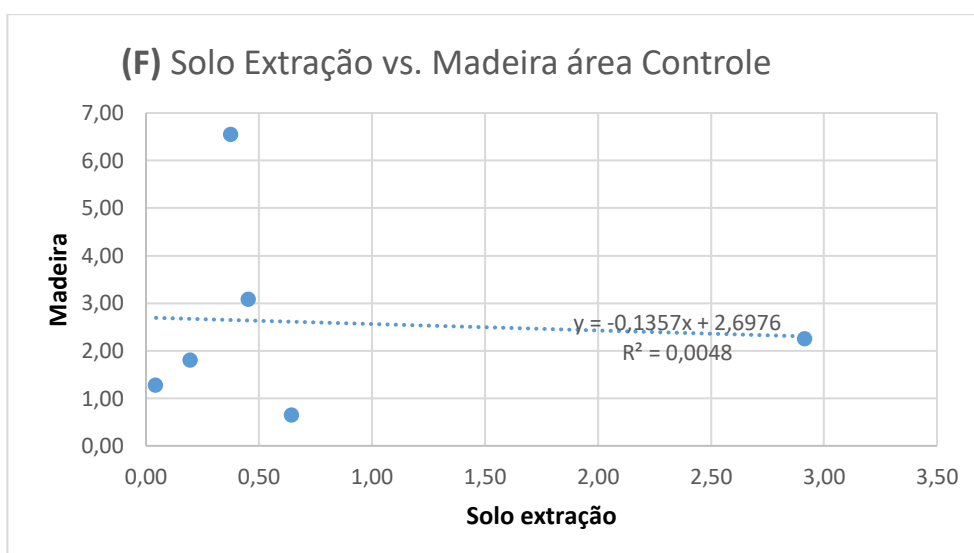
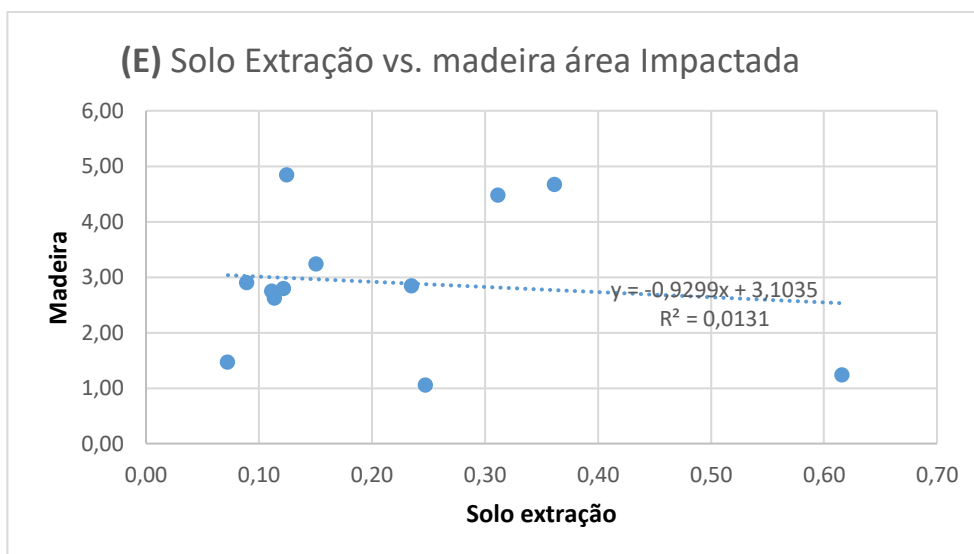
Fonte: Elaborada pela autora

O comportamento do Cromo na área controle e na área impactada aparenta ser similar nas duas áreas em relação ao teor total.

Figura 32 - Cobre (A) Relação da concentração de Cu lábil no solo vs. Cu Teor total no solo na área impactada. **(B)** Relação da concentração de Cu lábil no solo vs. Cu Teor total no solo na área controle. **(C)** Relação da concentração de Cu na madeira vs. Teor total no solo na área impactada. **(D)** Relação da concentração de Cu na madeira vs. Teor total no solo na área controle. **(E)** Relação da concentração de Cu lábil no solo vs. Cu na madeira na área impactada. **(F)** Relação da concentração de Cu lábil no solo vs. Cu na madeira na área controle.



(B) Solo Extração vs. Solo Teor Total área Controle**(C) Madeira vs. Solo Teor Total área Impactada****(D) Madeira vs. Solo Teor Total área Controle**

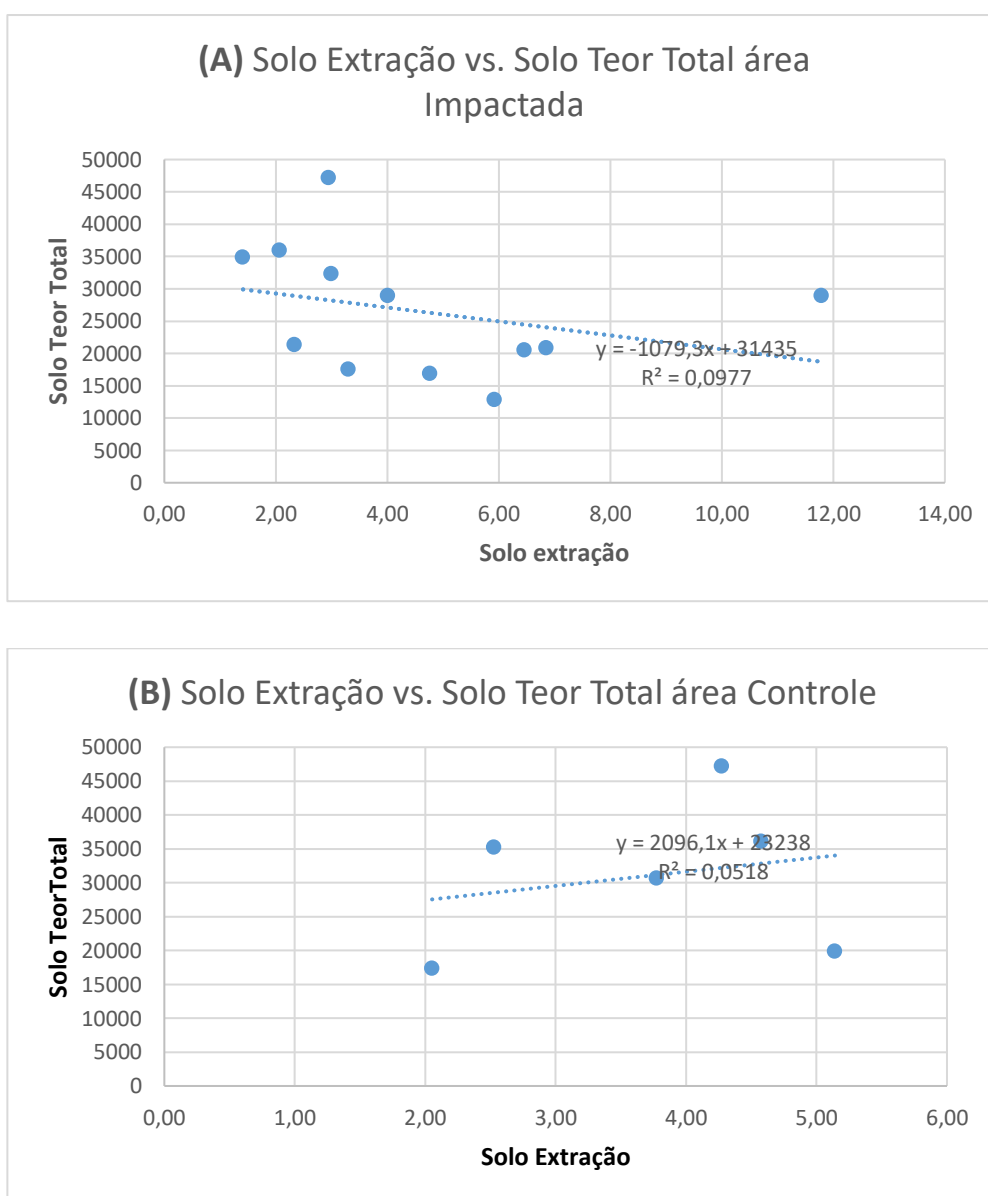


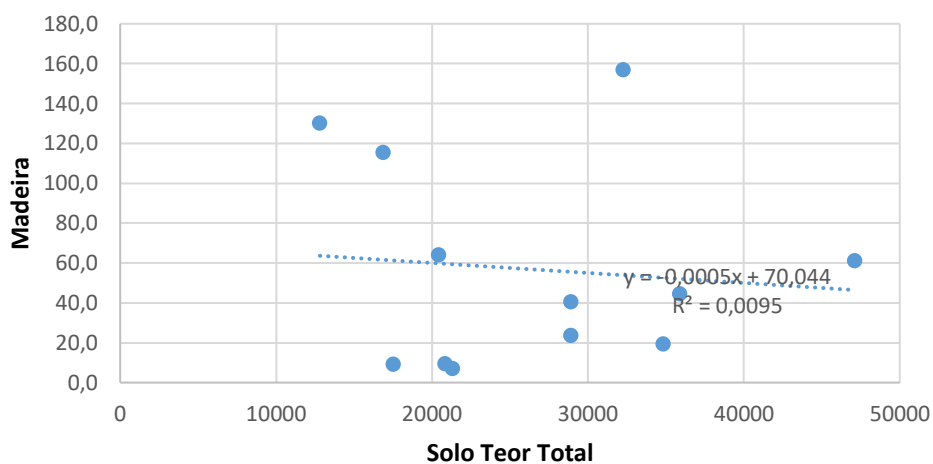
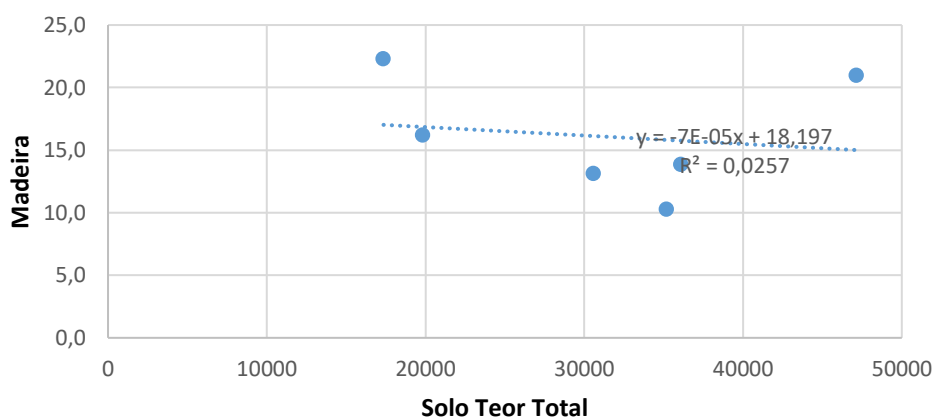
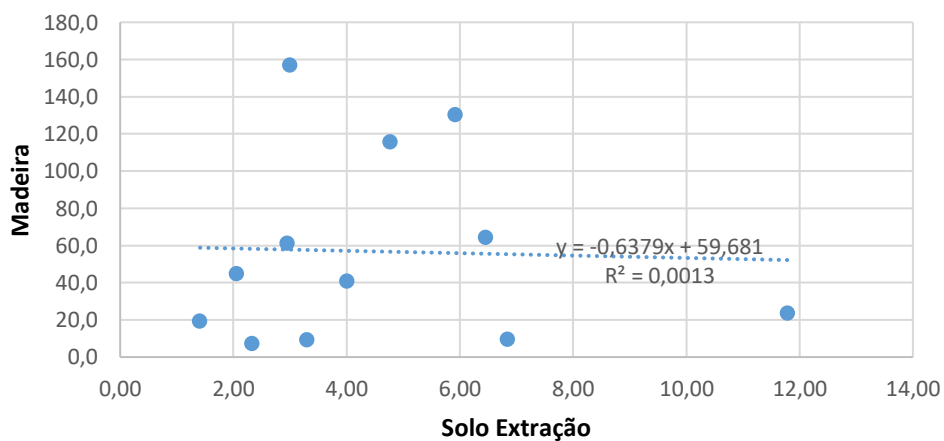
Fonte: Elaborada pela autora.

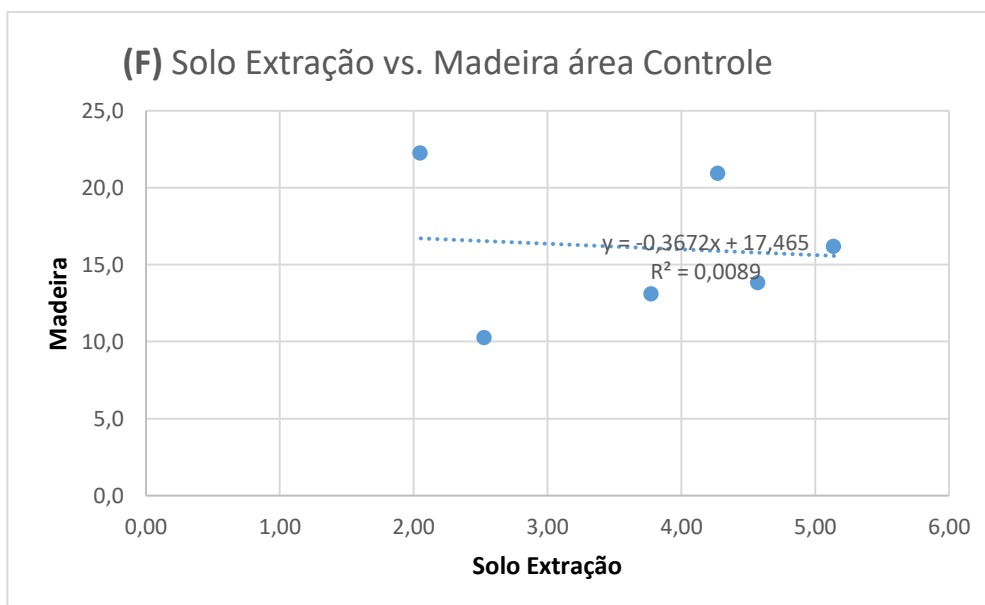
Analisando o teor lábil vs. o teor total do Cobre, o teor total não representa significativamente o teor disponível na área impactada, porém na área controle tem uma correlação boa de $R^2 = 0,9579$ o que significa que nessa situação a maior parte do cobre está disponível.

Agora analisando o teor lábil vs. Madeira, em nenhuma das áreas tem correlação o que significa que a planta não está absorvendo tudo o que está biodisponível e que não tem diferença entre as áreas. O que significa que a fração biodisponível do cobre é relativamente baixa, também se pode supor que o método de extração não representa a disponibilidade do metal em nenhuma das áreas e que outro método de extração modifique esse resultado.

Figura 33 - Ferro (A) Relação da concentração de Fe lábil no solo vs. Fe Teor total no solo na área impactada. **(B)** Relação da concentração de Fe lábil no solo vs. Fe Teor total no solo na área controle. **(C)** Relação da concentração de Fe na madeira vs. Teor total no solo na área impactada. **(D)** Relação da concentração de Fe na madeira vs. Teor total no solo na área controle. **(E)** Relação da concentração de Fe lábil no solo vs. Fe na madeira na área impactada. **(F)** Relação da concentração de Fe lábil no solo vs. Fe na madeira na área controle.



(C) Madeira vs. Solo Teor Total área Impactada**(D) Madeira vs. Solo Teor Total área Controle****(E) Solo Extração vs. madeira área Impactada**



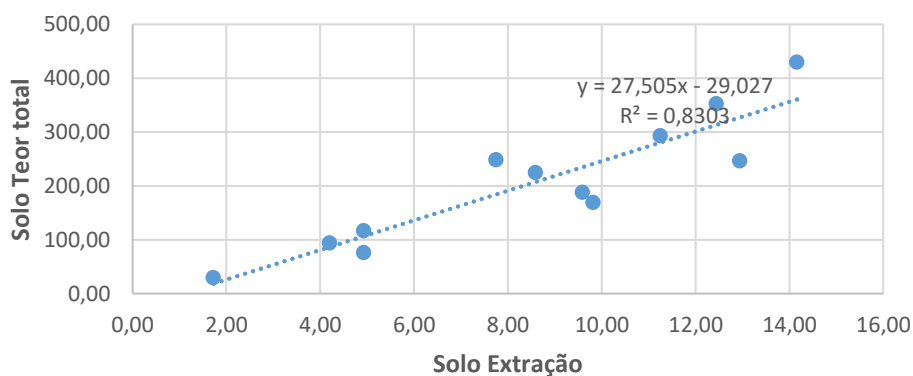
Fonte: Elaborada pela autora

Analisando o teor lábil vs. o teor total do Ferro, não tem correlação nenhuma na área controle nem na área impactada o que significa que nas duas áreas a maioria do teor de Ferro total não está totalmente biodisponível.

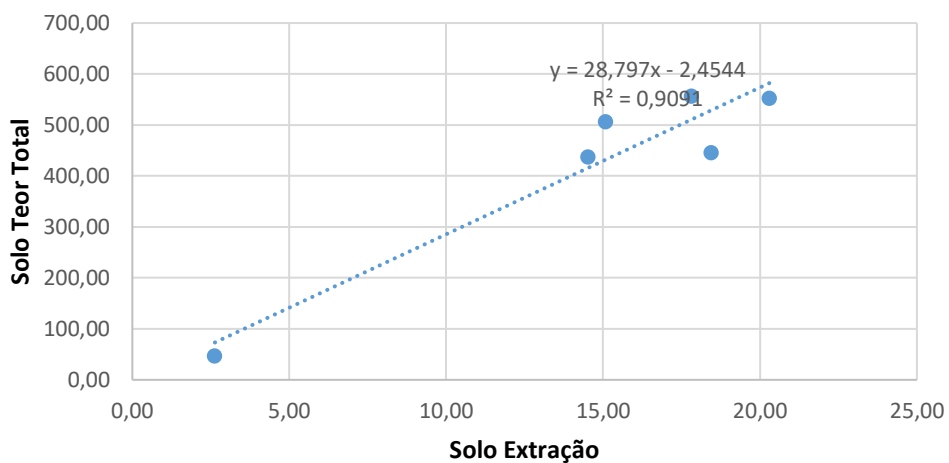
Avaliando o teor lábil vs. Madeira, em nenhuma das áreas tem correlação o que significa que a planta não está absorvendo tudo o que está biodisponível e que não tem diferença entre as áreas.

Figura 34 - Manganês (A) Relação da concentração de Mn lábil no solo vs. Mn Teor total no solo na área impactada. **(B)** Relação da concentração de Mn lábil no solo vs. Mn Teor total no solo na área controle. **(C)** Relação da concentração de Mn na madeira vs. Teor total no solo na área impactada. **(D)** Relação da concentração de Mn na madeira vs. Teor total no solo na área controle. **(E)** Relação da concentração de Mn lábil no solo vs. Mn na madeira na área impactada. **(F)** Relação da concentração de Mn lábil no solo vs. Mn na madeira na área controle.

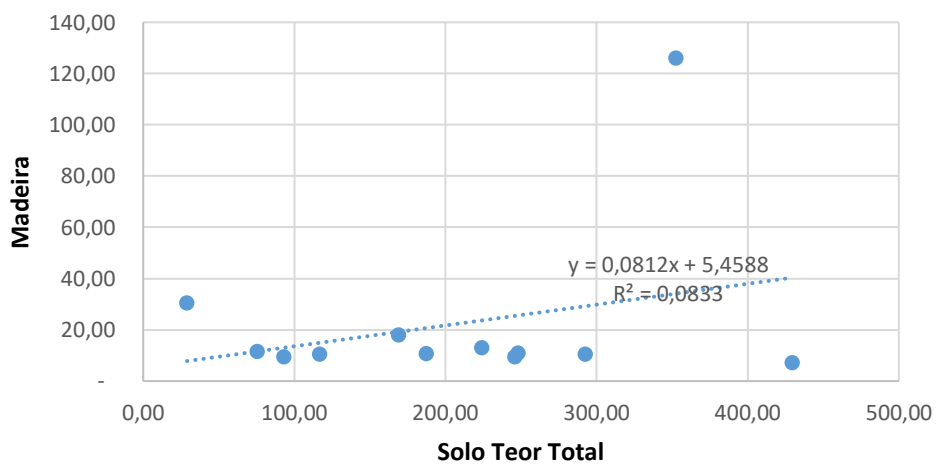
(A) Solo Extração vs. Solo Teor Total área Impactada

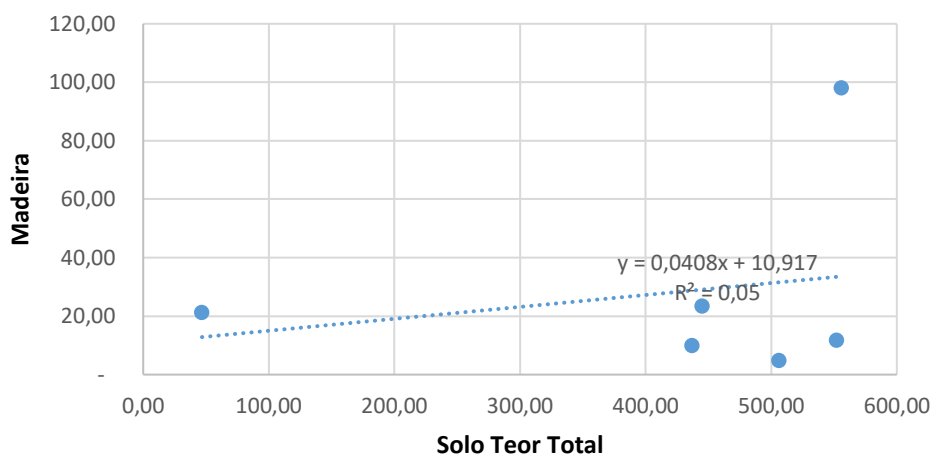
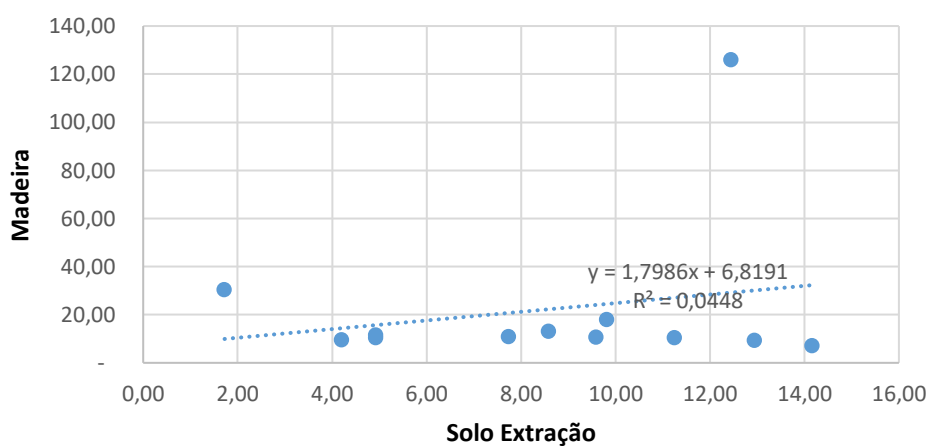
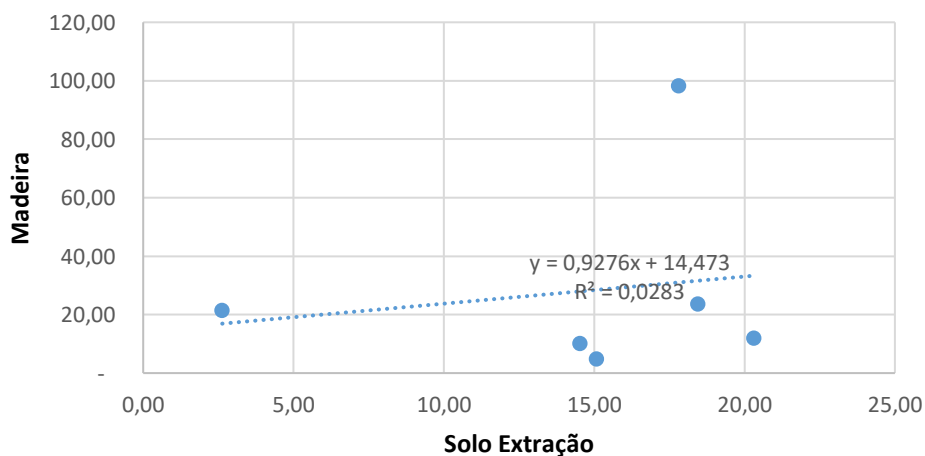


(B) Solo Extração vs. Solo Teor Total área Controle



(C) Madeira vs. Solo Teor Total área Impactada



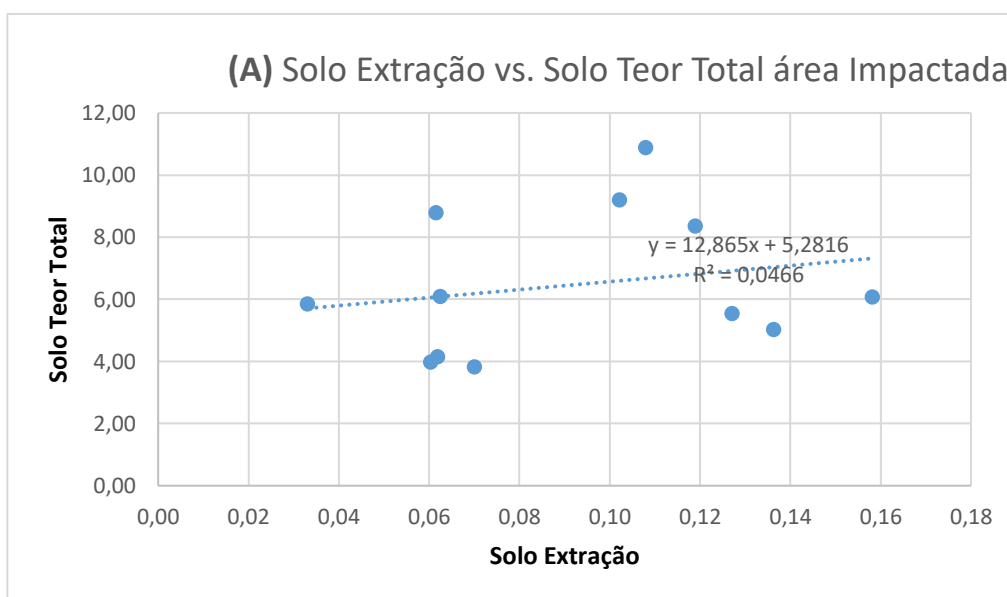
(D) Madeira vs. Solo Teor Total área Controle**(E) Solo Extração vs. madeira área Impactada****(F) Solo Extração vs. Madeira área Controle**

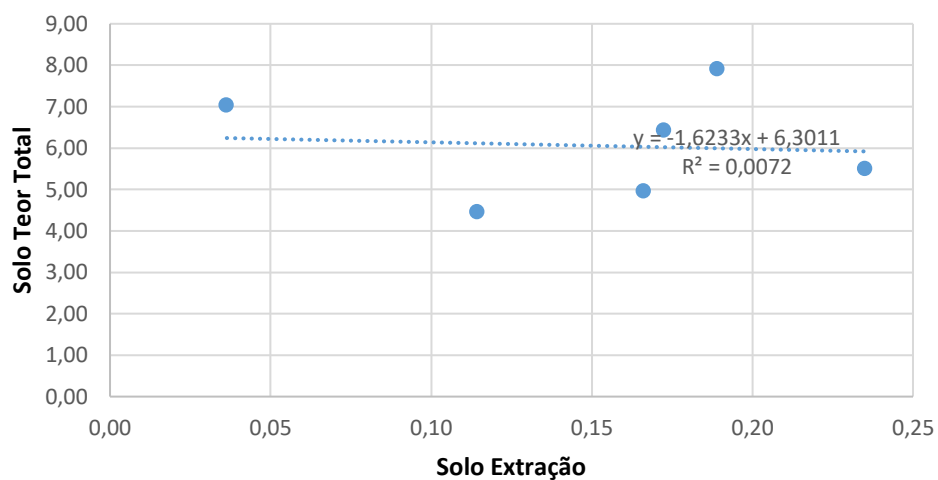
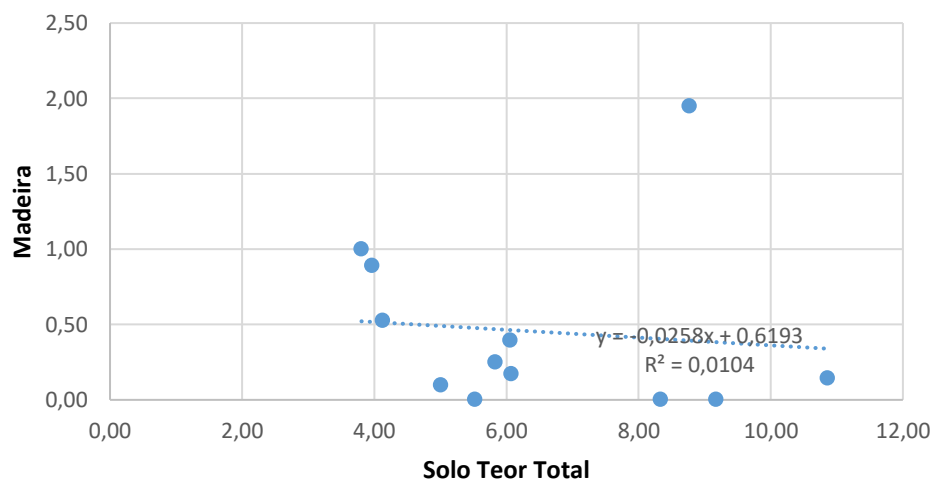
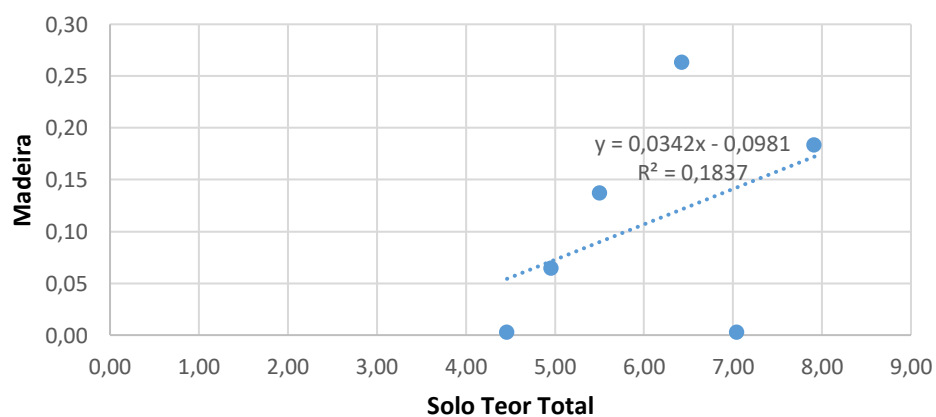
Fonte: Elaborada pela autora

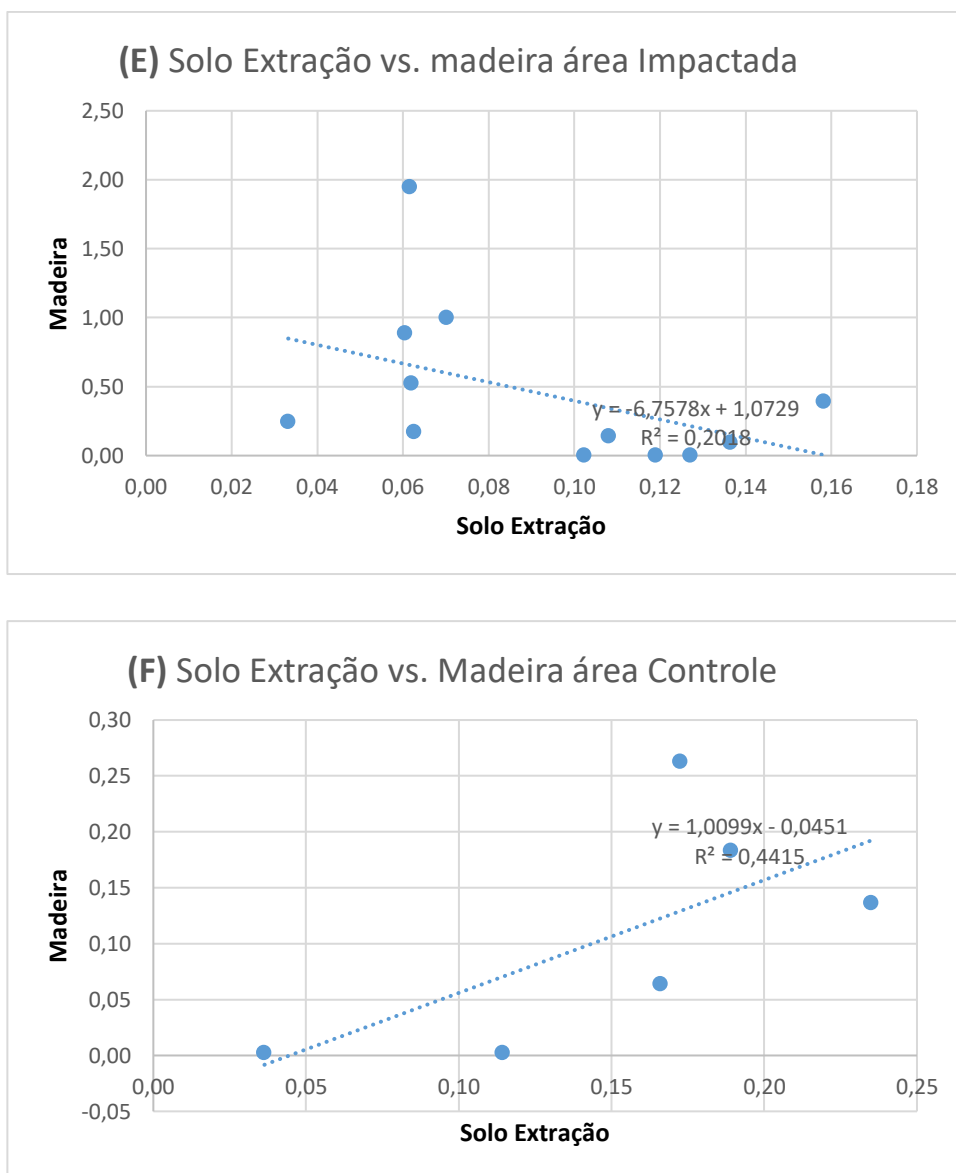
Analisando o teor lábil vs. o teor total do Mn, na área controle tem uma correlação de $R^2 = 0,9091$ e na área impactada tem uma correlação de $R^2 = 0,8303$ o que significa que nessa situação aqui a maior parte do Mn está disponível.

Avaliando o teor lábil vs. Madeira, em nenhuma das áreas tem correlação o que significa que a planta não está absorvendo tudo o que está biodisponível e que não tem diferença entre as áreas.

Figura 35 - Níquel (A) Relação da concentração de Ni lábil no solo vs. Ni Teor total no solo na área impactada. **(B)** Relação da concentração de Ni lábil no solo vs. Ni Teor total no solo na área controle. **(C)** Relação da concentração de Ni na madeira vs. Teor total no solo na área impactada. **(D)** Relação da concentração de Ni na madeira vs. Teor total no solo na área controle. **(E)** Relação da concentração de Ni lábil no solo vs. Ni na madeira na área impactada. **(F)** Relação da concentração de Ni lábil no solo vs. Ni na madeira na área controle.



(B) Solo Extração vs. Solo Teor Total área Controle**(C) Madeira vs. Solo Teor Total área Impactada****(D) Madeira vs. Solo Teor Total área Controle**



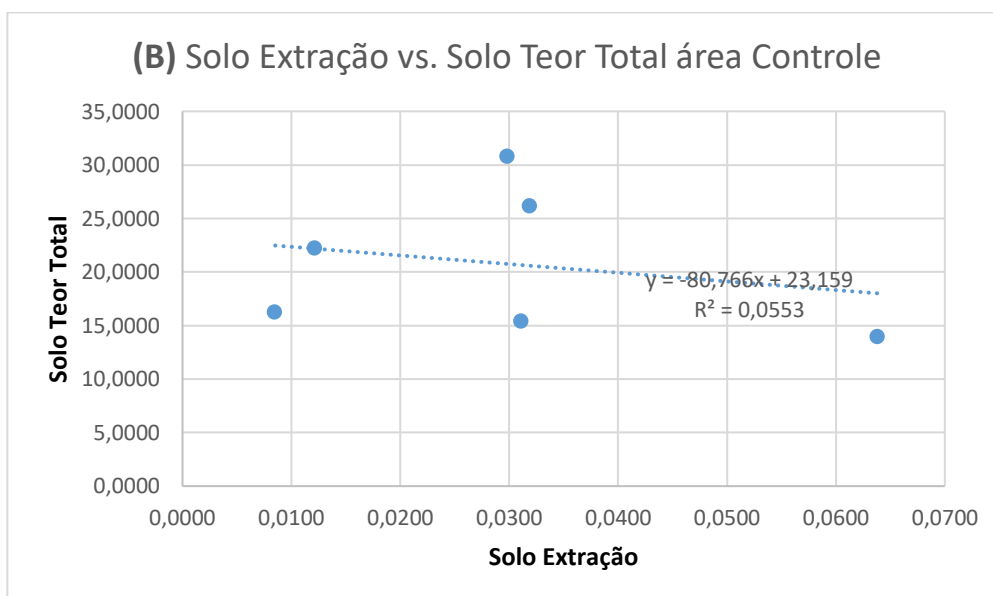
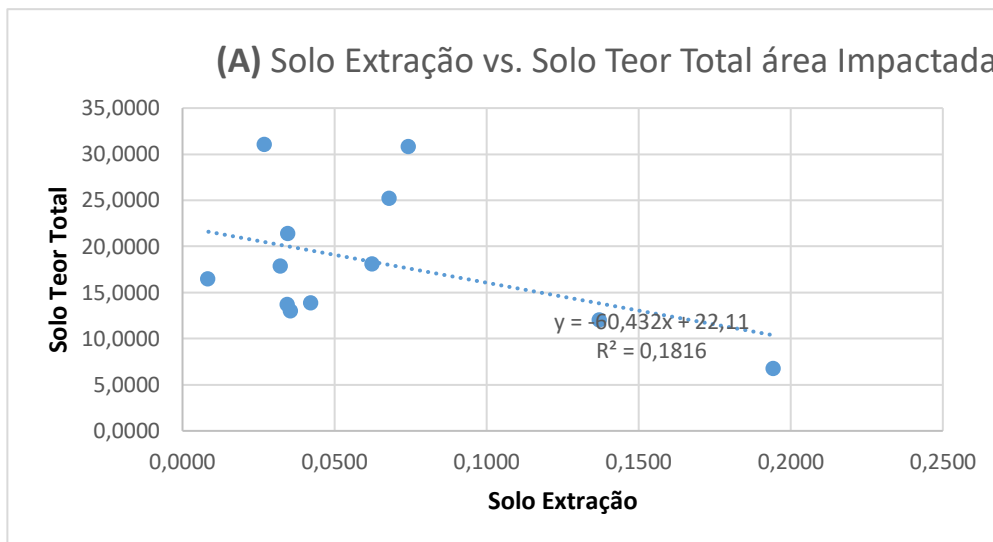
Fonte: Elaborada pela autora

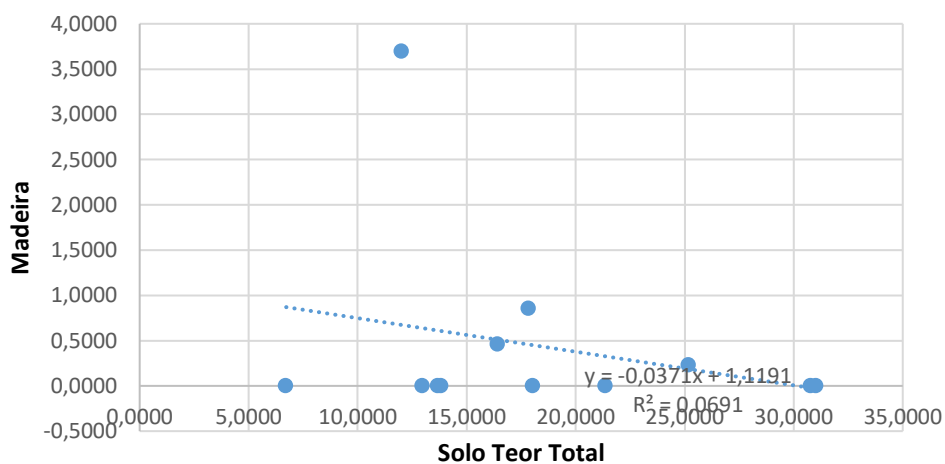
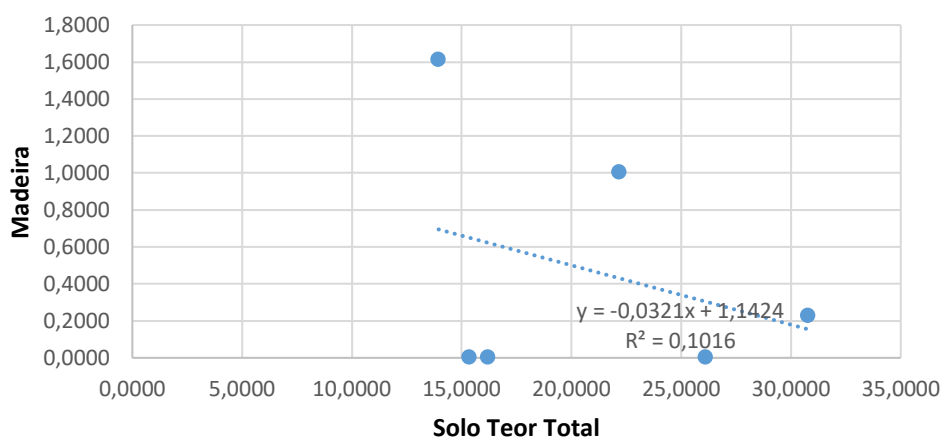
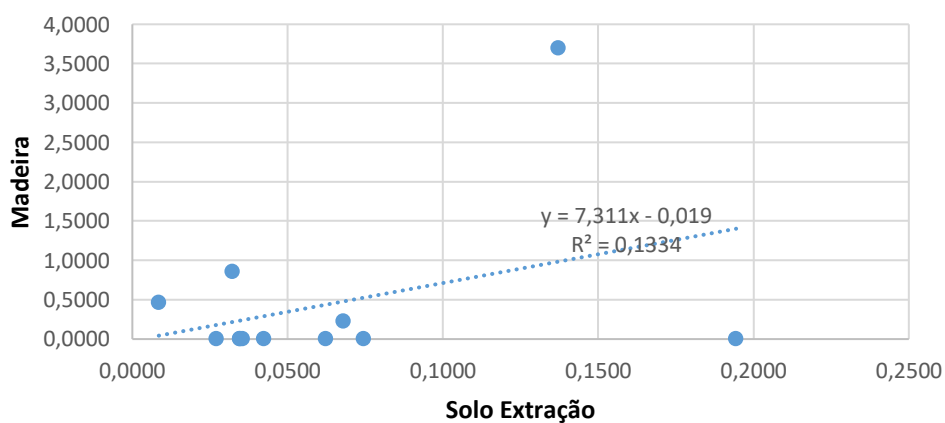
Analisando o teor lábil vs. o teor total do Níquel, não tem uma boa correlação na área controle nem na área impactada o que significa que nas duas áreas a maioria do teor de Ni total não está totalmente biodisponível.

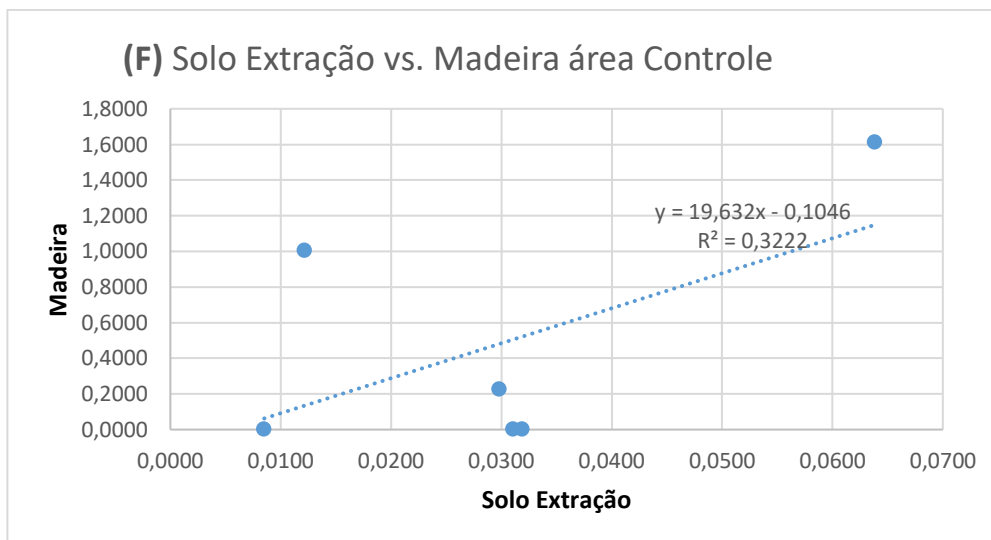
Avaliando o teor lábil vs. Madeira, em nenhuma das áreas tem correlação o que significa que a planta não está absorvendo tudo o que está biodisponível e que não tem diferença entre as áreas.

Figura 36 - Chumbo (A) Relação da concentração de Pb lábil no solo vs. Pb Teor total no solo na área impactada. **(B)** Relação da concentração de Pb lábil no solo vs. Pb Teor total no solo na área controle. **(C)** Relação da concentração de Pb na madeira vs Teor total no solo na área impactada. **(D)** Relação da concentração de

Pb na madeira vs. Teor total no solo na área controle. **(E)** Relação da concentração de Pb lábil no solo vs. Pb na madeira na área impactada. **(F)** Relação da concentração de Pb lábil no solo vs. Pb na madeira na área controle.



(C) Madeira vs. Solo Teor Total área Impactada**(D) Madeira vs. Solo Teor Total área Controle****(E) Solo Extração vs. madeira área Impactada**

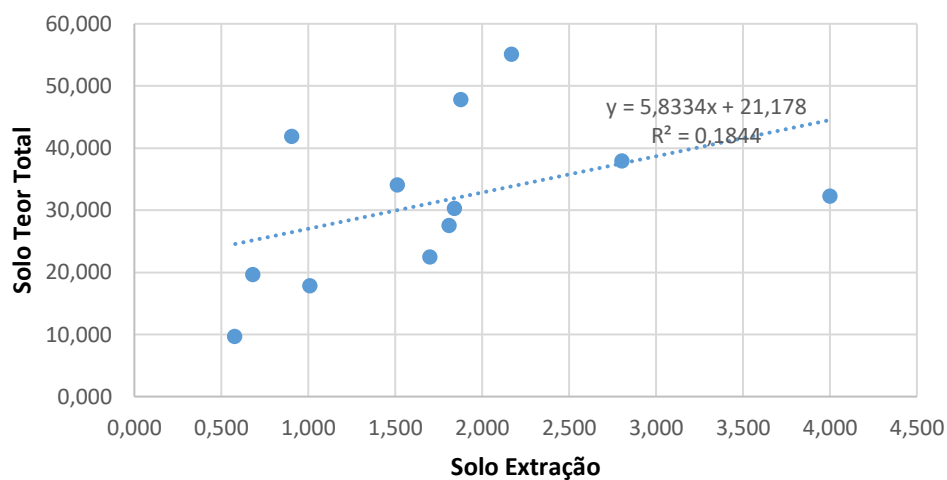
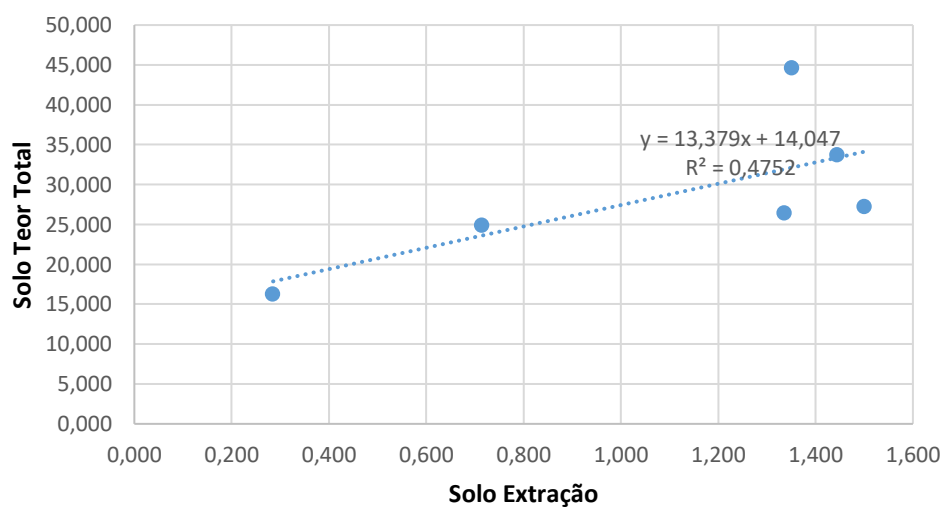


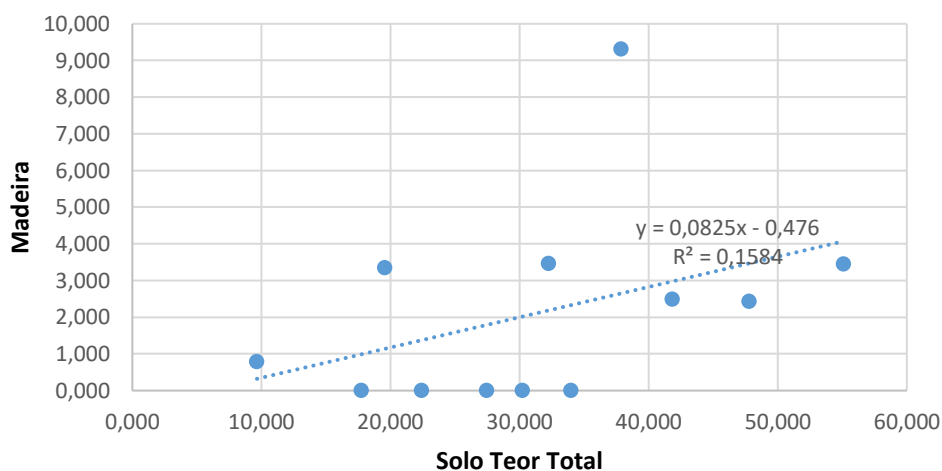
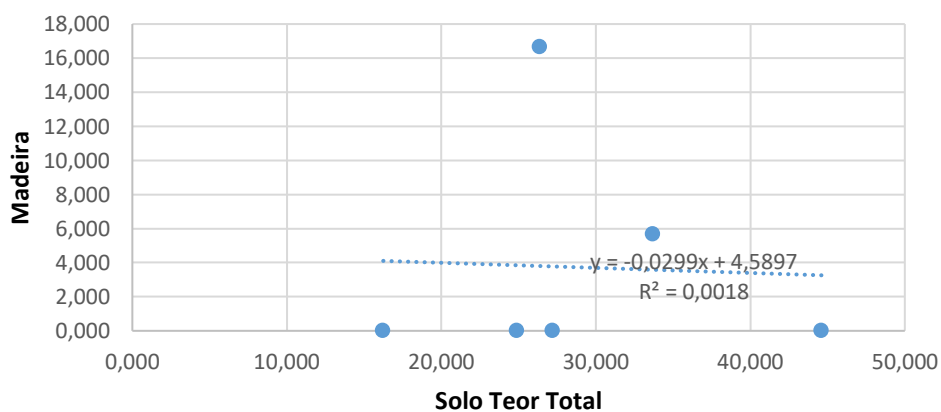
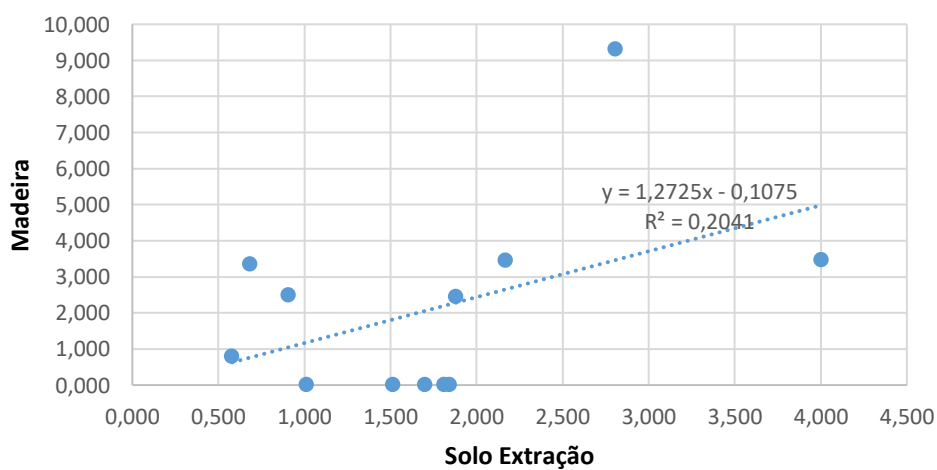
Fonte: Elaborada pela autora

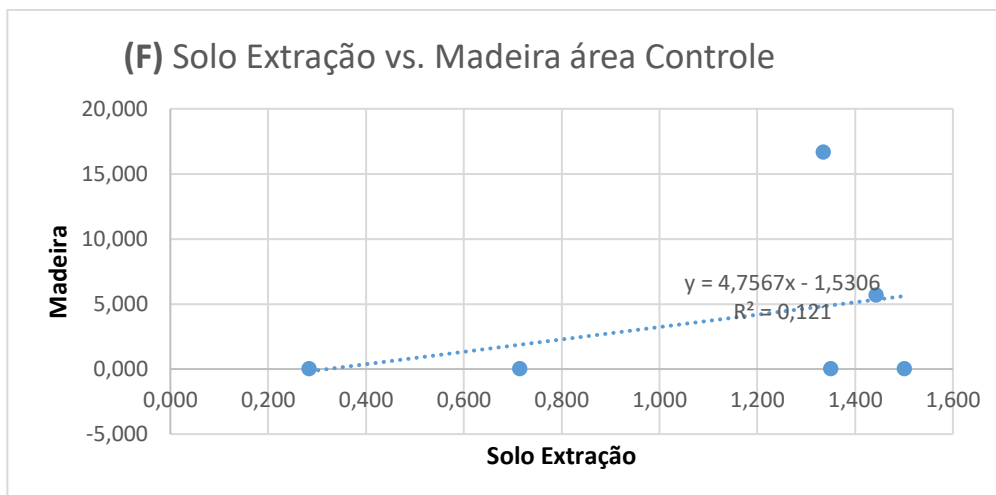
Analisando o teor lábil vs. o teor total do Chumbo, não tem uma boa correlação na área controle nem na área impactada o que significa que nas duas áreas a maioria do teor de Pb total não está totalmente biodisponível.

Avaliando o teor lábil vs. Madeira, em nenhuma das áreas tem correlação o que significa que a planta não está absorvendo tudo o que está biodisponível e que não tem diferença entre as áreas e aqui se deve ter presente que a maioria dos resultados das amostras de troncos deram como resultado <LD o que explica os pontos na faixa de zero.

Figura 37 - Zinco (A) Relação da concentração de Zn lábil no solo vs. Zn Teor total no solo na área impactada. **(B)** Relação da concentração de Zn lábil no solo vs. Zn Teor total no solo na área controle. **(C)** Relação da concentração de Zn na madeira vs. Teor total no solo na área impactada. **(D)** Relação da concentração de Zn na madeira vs. Teor total no solo na área controle. **(E)** Relação da concentração de Zn lábil no solo vs. Zn na madeira na área impactada. **(F)** Relação da concentração de Zn lábil no solo vs. Zn na madeira na área controle.

(A) Solo Extração vs. Solo Teor Total área Impactada**(B) Solo Extração vs. Solo Teor Total área Controle**

(C) Madeira vs. Solo Teor Total área Impactada**(D) Madeira vs. Solo Teor Total área Controle****(E) Solo Extração vs. madeira área Impactada**



Fonte: Elaborada pela autora

Analisando o teor lábil vs. o teor total do Zinco, não tem uma boa correlação na área controle nem na área impactada o que significa que nas duas áreas a maioria do teor de Zn total não está totalmente biodisponível.

Avaliando o teor lábil vs. Madeira, em nenhuma das áreas tem correlação o que significa que a planta não está absorvendo tudo o que está biodisponível.

7.3 Teste de Mann-Whitney para comparar as concentrações dos metais na área controle e na área impactada

Foram feitas as análises estatísticas pelo teste de Mann-Whitney de comparação de grupos conforme AYRES, M., 2011. Para isto se tomaram os resultados das concentrações dos metais nos troncos e os resultados do teor total e lábil dos metais no solo para proceder a comparar a área controle versus a área impactada (Tabela 8)

No teste se o p-valor for maior que 0,05 (probabilidade de erro tipo 1 fixada pelo pesquisador de (1% - 10%) escolhido 5%) eu aceito que os grupos são iguais, se for menor eu rejeito a igualdade.

Tabela 8 – Teste de Mann-Whitney de comparação de grupos.

Mann-Whitney				
		Solo Extração (mg/kg)	Solo Teor Total (mg/kg)	Phyto (mg/kg)
Cromo	p-valor (bilateral) =	1	0,0492	0,2061
Cobre	p-valor (bilateral) =	0,1113	0,4537	0,4537

Ferro	p-valor (bilateral) =	0,7079	0,349	0,0007
Manganês	p-valor (bilateral) =	0,0192	0,0192	0,5741
Níquel	p-valor (bilateral) =	0,0549	0,8514	0,2417
Chumbo	p-valor (bilateral) =	0,0549	0,3993	0,5741
Zinco	p-valor (bilateral) =	0,4537	0,7787	0,8514

Fonte: Elaborada pela autora

Para o Cromo a comparação do solo lábil é $>0,05$ o que significa que a quantidade de Cr não difere entre as duas áreas, mesma coisa acontece nos troncos de madeira, o que sugere que a área impactada não afeta as condições de mobilidade do Cr, mas no teor total do solo o p-valor é $<0,05$ concluindo que a diferença é significativa.

No Cobre não há diferença significativa para as variáveis de tronco, labilidade e teor total solo, sugerindo que a área impactada não afeta as condições de mobilidade deste metal.

No caso do Ferro a comparação labilidade e teor total no solo é $>0,05$ o que significa que a quantidade de Fe não difere entre as duas áreas, mas a comparação entre área impactada e área controle nos troncos é $<0,05$ concluindo que a diferença é significativa, onde a média dos resultados da área impactada é maior do que a área controle, o que significa que a área impactada é mais biodisponível em comparação da área controle e se sugere que isto pode ser a causa dos HPAs.

O Manganês apresenta um o p-valor $>$ que 0,05 nas três comparações de concentração lábil, total e no tronco entre áreas resultando em não ter uma diferencia significava, o que também sugere que a área impactada não afeta as condições de mobilidade deste metal, mesma coisa acontece para os elementos Níquel, Chumbo e Zinco.

7 CONCLUSÕES

O presente estudo é uma das primeiras pesquisas onde é aplicada e avaliada a técnica de Tree Coring no análise de metais no Brasil e na America do Sul, comparado seus resultados com as frações lábeis do solo do local de estudo.

Na primeira coleta de Tree Coring comparando os resultados na área

impactada e a na área controle dos elementos Cr, Fe, Cu, Mn e Ni, concluímos que a média não é representativa estatisticamente, segundo isto não houve aparentemente alteração nas concentrações ambientais, porém tem alguns pontos outlier que indicam uma alteração nos valores, podendo se encontrar acima dos limites de prevenção.

Nos resultados da primeira coleta de solo os metais Ba, Cr, Fe, Mn e V ao serem comparados na área impactada e na área controle, podemos concluir que as medianas são praticamente iguais entre as áreas; o que sugere que não houve aparentemente alteração nas concentrações ambientais. Também concluímos que o Zinco ultrapassou os limites do Conama na referência de qualidade de prevenção em 2 amostras das 64 amostras coletadas.

Na segunda coleta concluímos que o Fator de Bioconcentração depende da espécie, analisando qualitativamente a área contamina podemos observar que no geral tem valores maiores do que a área controle e é possível que a contaminação esteja influenciando um aumento na biodisponibilidade do metal, consequentemente possibilitando o aumento dessa bioconcentração em função do tempo. Se recomenda incorporar a análise de raiz e folhas porque achamos que a maior concentração não esteja no xilema do tronco por se tratar de um tecido com a função básica de transporte.

Comparando os resultados do FBC entre as espécies concluímos que na área controle a espécie *Croton floribundus* é a que mais bioconcentra metais, na área impactada se destaca de novo a espécie *Croton floribundus* junto da espécie *Alchornea gladiosa*. Quem apresenta os valores mais baixos é a espécie *Piptadenia gonoacantha*.

Analisando o teor lábil do solo vs. o teor encontrado na madeira, concluímos que dos metais avaliados (Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn), nenhuma das áreas tem correlação o que significa que a planta não está absorvendo tudo o que está biodisponível e que não tem diferença entre a área controle e a área impactada. Também se pode supor que o método de extração não representa a disponibilidade do metal em nenhuma das áreas e que é recomendado realizar vários métodos de extração para verificar os resultados.

Os metais Cromo, Cobre, Manganês, Níquel, Chumbo e Zinco analisados pelo

teste de Mann-Whitney de comparação de grupos não têm uma diferença significativa, o que significa que a área impactada não afeta as condições de mobilidade destes metais. No caso do Ferro a diferença é significativa, onde a média dos resultados da área impactada é maior do que a área controle e podemos concluir que a área impactada é mais biodisponível em comparação da área controle e se sugere que isto pode ser a causa dos HPAs.

Concluimos que a técnica Tree Coring associada a outras técnicas quantitativas pode ser uma ferramenta útil na avaliação de metais.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGBENIN, J.O.; WELP, G. Bioavailability of copper, cadmium, zinc, and lead in tropical savanna soils assessed by diffusive gradient in thin films (DGT) and ion exchange resin membranes. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.184, p. 2275–2284, 2012.
- ALGREEN, M.; TRAPP, S. Guideline for application of Tree Coring as an initial screening tool for typical pollutants in the subsurface. n. June, p. 1–26, 2014.
- ALGREEN, M.; TRAPP, S.; REIN, A. Phytoscreening and phytoextraction of heavy metals at Danish polluted sites using willow and poplar trees. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 15, p. 8992–9001, 2014.
- ALMEIDA, J.C.H., TUPINAMBÁ, M, HEILBRON, M., TROUW R. Geometric and kinematic analysis at the Central Tectonic Boundary of the Ribeira belt, SE Brazil, In: SBG, Congr. Bras. Geol., 39, Anais, p. 32. 1998
- AYRES, M., Elementos de Bioestatística - a seiva do açaizeiro, Belém, PA, 2011
- BASTA, N. T.; RYAN, J. A.; CHANEY, R. L. Trace Element Chemistry in Residual-Treated Soil : OF TRACE ELEMENTS WITH COMMON Trace Element Reaction with Iron. **Adsorption Journal Of The International Adsorption Society**, p. 49–63, 2004.
- BELL, R.M., **Higher Plant Accumulation of Organic Pollutants from Soils**. University of Liverpool. Water and Hazardous Waste Treatment Research Division Risk Reduction Engineering Laboratory, Cincinnati, Ohio. 1992.
- BICA, I. Contaminated sites investigation. Objectives and methods. **E3S Web of Conferences**, v. 169, 2020.
- CASTILHOS, Z. C. Gestão em poluição ambiental: análise da contribuição dos garimpos de ouro na contaminação por mercúrio da ictiofauna e das águas fluviais na região do rio Tapajós, estado do Pará, Brasil. 1999. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 1999.
- CPRM - Serviço Geológico do Brasil, 2020. Acessado em 10/11/2021 (<http://www.cprm.gov.br/publique/CPRM-Divulga/Rochas-1107.html>)

CHAMANNEJADIAN, A. et al. Evaluation of estimated daily intake (EDI) of cadmium and lead for rice (*Oryza sativa* L.) in calcareous soils. **Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 10, n. 28, p. 1, 2013.

DE MATTOS JUNIOR, C. F.; VALCARCEL, R. **O Efeito da Cobertura Florestal na Regularização Hídrica de Microbacias no Município de Miguel Pereira, RJ**. [s.l.] Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro Instituto de Florestas Departamento de Silvicultura, 2008.

D'AGOSTINHO, A, **Estudo preliminar do comportamento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em solo por isotermas de sorção**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Paulo. 2004

DE MELO, R. P.; DE OLIVEIRA, M. A. F. Geologia e litogeoquímica de migmatitos, charnockitos e granulitos do Complexo Guaxupé na região de São João da Boa Vista (SP). **Brazilian Journal of Geology**, v. 43, n. 2, p. 253–272, 2013.

EUROPEAN CHEMICALS AGENCY (ECHA), 2020. Accesado em 15/11/2021 (<https://echa.europa.eu/>)

FERRAZ, D. et al. Aplicação do método phytoscreening para determinação de hidrocarbonetos clorados em área tropical - Brasil – SP. **Águas Subterrâneas**, v. 31, n. 2, p. 74, 2017.

FUNDUNESP - Fundação Para o Desenvolvimento da Unesp) Projeto Básico de Remediação – ORBEL I - Miguel Pereira/RJ, 2010

GEMEINER, H. Assessment of Lability and Bioavailability of Metals in a Uranium Mining Restoration site using DGT and Phytoscreening techniques. Environmental Studies Center - CEA. UNESP – São Paulo State University "Júlio Mesquita Filho", Campus Rio Claro, SP. PhD Thesis Defense, 2021.

GROSSI SAD, J.H.; MOREIRA, M.D.; FIGUEIRAS, R.R. & ARANTES, D. (1980). Projeto Carta Geológica do Estado do Rio de Janeiro. Folha Santo Antônio de Pádua (texto explicativo). Departamento de Recursos Minerais - RJ, Niterói.

RIEUWERTS, J. S. et al. Factors influencing metal bioavailability in soils: Preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. **Chemical**

Speciation and Bioavailability, v. 10, n. 2, p. 61–75, 1998.

PARAÍBA, L.C.; QUEIROZ, S.C.N.; MAIA, A.D.H.N.; FERRACINI, V.L. Bioconcentration factor estimates of polycyclic aromatic hydrocarbons in grains of corn plants cultivated in soils treated with sewage sludge. *Science of The Total Environment*, v. 408 (16), 2010.

PORCHER, C.C. (1997). Relações entre metamorfismo e deformação na Faixa Ribeira. Regiões de Três Rio e Santo Antônio de Pádua (RJ). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Tese de doutorado.

VIOLANTE, A. et al. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 10, n. 3, p. 268–292, 2010.

VROBLESKY, D. A. User's guide to the collection and analysis of tree cores to assess the distribution of subsurface volatile organic compounds. p. 59, 2008.

		Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Tl	V
	LD (mg/kg)	0,008	0,006	0,02	0,004	0,002	0,007	0,02	1,5	0,006	0,004	0,009	0,012	0,002	0,03	0,0008	0,002
	LQ (mg/kg)	0,024	0,017	0,06	0,013	0,005	0,022	0,05	4,6	0,019	0,013	0,026	0,035	0,005	0,10	0,0023	0,006
108 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	3,65	< LD	< LD	5,9	1,16	161,2	13,9	0,45	0,88	0,86	< LD	< LD	< LD	0,070
	Desvio	< LD	< LD	0,05	< LD	< LD	0,1	0,03	2,1	0,2	0,02	0,02	0,02	< LD	< LD	< LD	0,003
T4	Média (mg/kg)	< LD	< LD	1,29	< LD	< LD	3,1	6,80	38,8	9,8	< LD	3,00	1,78	< LD	0,27	< LD	0,044
	Desvio	< LD	< LD	0,18	< LD	< LD	0,1	0,20	2,2	0,4	< LD	0,09	0,22	< LD	0,07	< LD	0,005
52 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	7,40	< LD	< LD	3,6	6,94	122,4	15,4	0,45	0,99	1,61	< LD	< LD	< LD	0,081
	Desvio	< LD	< LD	0,51	< LD	< LD	0,5	0,87	15,5	2,1	0,10	0,16	0,13	< LD	< LD	< LD	0,003
7 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	0,79	< LD	< LD	2,4	1,75	76,5	15,2	0,46	0,79	0,41	< LD	< LD	< LD	0,032
	Desvio	< LD	< LD	0,11	< LD	< LD	0,2	0,12	5,2	0,9	0,06	0,07	0,04	< LD	< LD	< LD	0,006
149 N,S,L,O dupli	Média (mg/kg)	< LD	< LD	4,21	< LD	< LD	4,1	3,52	76,7	32,1	< LD	0,85	0,08	< LD	< LD	< LD	0,146
	Desvio	< LD	< LD	0,22	< LD	< LD	0,3	0,11	2,7	0,8	< LD	0,07	0,01	< LD	< LD	< LD	0,050
39T(a)	Média (mg/kg)	< LD	< LD	3,45	< LD	< LD	1,4	4,30	23,3	23,8	< LD	0,39	1,02	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,08	< LD	< LD	0,1	0,18	1,0	1,1	< LD	0,02	0,02	< LD	< LD	< LD	< LD
28T(a)	Média (mg/kg)	< LD	< LD	2,65	< LD	< LD	3,8	2,79	41,3	13,8	< LD	0,90	3,48	< LD	< LD	< LD	0,069
	Desvio	< LD	< LD	0,16	< LD	< LD	0,2	0,17	2,7	0,7	< LD	0,07	0,27	< LD	< LD	< LD	0,003
27 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	9,90	< LD	< LD	2,8	9,13	115,3	15,2	0,14	0,56	0,39	< LD	< LD	< LD	0,126
	Desvio	< LD	< LD	0,24	< LD	< LD	0,2	0,50	5,8	0,7	0,01	0,03	0,02	< LD	< LD	< LD	0,004
12 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	2,72	< LD	< LD	1,6	1,30	27,0	1,7	< LD	0,19	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,06	< LD	< LD	0,0	0,02	0,1	0,1	< LD	0,07	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
147T	Média (mg/kg)	< LD	< LD	1,66	< LD	< LD	0,7	1,03	11,9	12,1	< LD	0,21	0,61	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,01	< LD	< LD	0,2	0,03	0,8	0,5	< LD	0,01	0,01	< LD	< LD	< LD	< LD
08 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	0,14	< LD	< LD	3,06	2,44	64,61	7,02	0,61	0,63	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,03	< LD	< LD	0,10	0,08	1,80	0,27	0,12	0,06	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
17T	Média (mg/kg)	< LD	< LD	3,03	< LD	< LD	3,05	1,51	32,98	7,55	< LD	0,29	0,54	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,08	< LD	< LD	0,06	0,11	1,49	0,40	< LD	0,03	0,03	< LD	< LD	< LD	< LD

		Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Tl	V
	LD (mg/kg)	0,008	0,006	0,02	0,004	0,002	0,007	0,02	1,5	0,006	0,004	0,009	0,012	0,002	0,03	0,0008	0,002
	LQ (mg/kg)	0,024	0,017	0,06	0,013	0,005	0,022	0,05	4,6	0,019	0,013	0,026	0,035	0,005	0,10	0,0023	0,006
48 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	5,58	< LD	< LD	3,19	3,97	93,15	6,07	< LD	0,70	2,57	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,68	< LD	< LD	0,31	0,42	9,48	0,91	< LD	0,06	0,19	< LD	< LD	< LD	< LD
63 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	7,69	< LD	< LD	1,84	2,38	60,90	4,14	< LD	0,36	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,18	< LD	< LD	0,10	0,39	6,05	0,27	< LD	0,06	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
153 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	0,46	< LD	< LD	1,80	1,16	36,26	12,47	< LD	0,31	1,91	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,02	< LD	< LD	0,19	0,06	2,35	1,39	< LD	0,01	0,31	< LD	< LD	< LD	< LD
199 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	6,45	< LD	< LD	1,36	1,63	21,30	45,52	< LD	0,40	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,19	< LD	< LD	0,15	0,15	3,55	3,50	< LD	0,06	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
160T	Média (mg/kg)	< LD	< LD	6,41	< LD	< LD	1,36	7,25	19,93	10,60	< LD	0,21	0,36	< LD	3,76	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,35	< LD	< LD	0,15	0,89	2,15	1,23	< LD	0,02	0,07	< LD	1,42	< LD	< LD
10 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	0,88	< LD	< LD	2,74	4,91	58,57	9,90	< LD	1,47	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,21	< LD	< LD	0,09	0,48	14,05	0,44	< LD	0,14	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
150 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	1,27	< LD	< LD	2,10	0,89	50,12	7,90	< LD	< LD	0,39	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,07	< LD	< LD	0,17	0,06	2,05	0,47	< LD	< LD	0,03	< LD	< LD	< LD	< LD
204 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	10,80	< LD	< LD	3,30	2,94	49,19	12,25	< LD	< LD	1,57	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	1,64	< LD	< LD	0,35	0,14	7,26	0,84	< LD	< LD	0,45	< LD	< LD	< LD	< LD
1T	Média (mg/kg)	< LD	< LD	2,73	< LD	< LD	3,64	3,51	80,31	36,72	< LD	0,54	2,22	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,10	< LD	< LD	0,23	0,16	11,69	1,99	< LD	0,06	0,06	< LD	< LD	< LD	< LD
203 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	4,91	< LD	< LD	4,09	1,09	42,89	14,57	< LD	0,41	1,08	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,46	< LD	< LD	0,17	0,14	2,05	0,67	< LD	0,04	0,19	< LD	< LD	< LD	< LD
28T(a) duplicata	Média (mg/kg)	< LD	< LD	2,04	< LD	< LD	1,67	1,85	43,80	10,32	< LD	< LD	2,39	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,38	< LD	< LD	0,01	0,53	10,90	0,31	< LD	< LD	0,56	< LD	< LD	< LD	< LD
T3	Média (mg/kg)	< LD	< LD	5,04	< LD	< LD	4,15	2,08	47,57	38,09	< LD	1,17	2,97	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,28	< LD	< LD	0,27	0,14	2,53	2,68	< LD	0,09	0,14	< LD	< LD	< LD	< LD

		Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Tl	V
	LD (mg/kg)	0,008	0,006	0,02	0,004	0,002	0,007	0,02	1,5	0,006	0,004	0,009	0,012	0,002	0,03	0,0008	0,002
	LQ (mg/kg)	0,024	0,017	0,06	0,013	0,005	0,022	0,05	4,6	0,019	0,013	0,026	0,035	0,005	0,10	0,0023	0,006
39T	Média (mg/kg)	< LD	< LD	1,64	< LD	< LD	2,25	0,50	43,41	1,63	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,05	< LD	< LD	0,23	0,05	7,03	0,08	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
141T	Média (mg/kg)	< LD	< LD	1,52	< LD	< LD	1,04	1,17	20,94	8,35	< LD	< LD	0,29	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,07	< LD	< LD	0,25	0,20	1,55	1,28	< LD	< LD	0,02	< LD	< LD	< LD	< LD
T35	Média (mg/kg)	< LD	< LD	3,05	< LD	< LD	1,72	3,03	57,22	11,43	< LD	0,27	1,10	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,24	< LD	< LD	0,19	0,25	8,36	1,10	< LD	0,07	0,15	< LD	< LD	< LD	< LD
13 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	4,07	< LD	< LD	1,61	5,44	53,37	5,22	0,25	0,45	2,26	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,15	< LD	< LD	0,27	0,60	3,69	0,47	0,05	0,15	0,22	< LD	< LD	< LD	< LD
51 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	5,40	0,016	< LD	6,03	3,19	134,86	19,98	0,55	0,85	< LD	< LD	< LD	< LD	0,26
	Desvio	< LD	< LD	0,21	0,007	< LD	0,88	0,52	30,88	2,73	0,02	0,12	< LD	< LD	< LD	< LD	0,04
145 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	1,35	< LD	< LD	1,20	0,72	70,81	11,51	0,15	0,45	0,47	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,10	< LD	< LD	0,16	0,15	6,50	1,30	0,01	0,01	0,02	< LD	< LD	< LD	< LD
16T	Média (mg/kg)	< LD	< LD	1,57	< LD	< LD	0,26	0,15	15,98	4,37	< LD	0,31	0,82	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,10	< LD	< LD	0,03	0,02	2,20	0,44	< LD	0,04	0,05	< LD	< LD	< LD	< LD
22 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	0,62	< LD	< LD	2,07	1,65	76,00	12,40	< LD	0,64	1,16	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,04	< LD	< LD	0,27	0,14	7,27	1,23	< LD	0,08	0,02	< LD	< LD	< LD	< LD
91T	Média (mg/kg)	< LD	< LD	3,25	< LD	< LD	2,14	0,89	28,38	17,47	< LD	0,29	1,38	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,18	< LD	< LD	0,41	0,07	3,83	2,22	< LD	0,04	0,08	< LD	< LD	< LD	< LD
171T	Média (mg/kg)	< LD	< LD	6,67	< LD	< LD	2,49	1,61	66,99	13,48	0,09	0,45	0,85	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,50	< LD	< LD	0,35	0,22	7,01	1,54	0,01	0,04	0,02	< LD	< LD	< LD	< LD
200 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	10,81	0,27	< LD	5,04	3,56	41,60	16,57	< LD	0,74	1,03	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,45	0,03	< LD	1,20	0,82	8,42	2,92	< LD	0,13	0,02	< LD	< LD	< LD	< LD
91T duplicata	Média (mg/kg)	< LD	< LD	2,53	< LD	< LD	3,15	0,57	27,16	14,04	< LD	0,20	1,24	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,13	< LD	< LD	0,40	0,14	3,50	1,25	< LD	0,03	0,05	< LD	< LD	< LD	< LD

		Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Tl	V
	LD (mg/kg)	0,008	0,006	0,02	0,004	0,002	0,007	0,02	1,5	0,006	0,004	0,009	0,012	0,002	0,03	0,0008	0,002
	LQ (mg/kg)	0,024	0,017	0,06	0,013	0,005	0,022	0,05	4,6	0,019	0,013	0,026	0,035	0,005	0,10	0,0023	0,006
132 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	3,73	< LD	< LD	3,09	0,73	42,85	33,87	< LD	0,83	2,02	< LD	0,36	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,34	< LD	< LD	0,66	0,03	7,19	5,20	< LD	0,14	0,10	< LD	0,15	< LD	< LD
T46	Média (mg/kg)	< LD	< LD	7,20	< LD	< LD	1,60	1,19	45,20	27,06	0,22	0,60	1,89	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,61	< LD	< LD	0,21	0,18	3,73	1,83	0,02	0,03	0,15	< LD	< LD	< LD	< LD
147T duplicata	Média (mg/kg)	< LD	< LD	2,43	< LD	< LD	2,97	1,09	42,72	20,27	< LD	0,30	1,03	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,27	< LD	< LD	0,47	0,29	5,95	2,43	< LD	0,07	0,06	< LD	< LD	< LD	< LD
105T	Média (mg/kg)	< LD	< LD	3,16	< LD	< LD	0,20	< LD	15,92	10,95	< LD	0,11	1,00	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,27	< LD	< LD	0,04	< LD	1,51	0,55	< LD	0,01	0,10	< LD	< LD	< LD	< LD
143T	Média (mg/kg)	< LD	< LD	1,08	< LD	< LD	0,82	0,13	17,81	16,18	< LD	0,22	0,97	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,04	< LD	< LD	0,06	0,04	1,56	0,70	< LD	0,05	0,05	< LD	< LD	< LD	< LD
25 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	6,67	< LD	< LD	4,81	1,94	105,32	8,40	0,26	0,50	2,46	< LD	0,15	< LD	0,06
	Desvio	< LD	< LD	0,50	< LD	< LD	0,20	0,11	4,84	0,32	0,03	0,04	0,23	< LD	0,10	< LD	0,01
108 N,S,L,O dupl	Média (mg/kg)	< LD	< LD	3,81	< LD	< LD	5,20	0,67	173,15	19,19	0,38	0,74	0,92	< LD	0,16	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,31	< LD	< LD	0,23	0,06	7,21	0,83	0,04	0,03	0,07	< LD	0,05	< LD	< LD
148T	Média (mg/kg)	< LD	< LD	11,19	< LD	< LD	3,02	1,56	38,02	18,14	< LD	0,32	0,47	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,30	< LD	< LD	0,16	0,32	1,39	0,75	< LD	0,07	0,03	< LD	< LD	< LD	< LD
146T	Média (mg/kg)	< LD	< LD	6,60	0,14	< LD	1,69	2,62	23,25	130,73	< LD	0,33	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,22	0,02	< LD	0,36	0,54	5,30	18,67	< LD	0,07	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
53 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	4,69	< LD	< LD	2,68	2,31	48,74	4,28	< LD	0,14	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,72	< LD	< LD	0,09	0,11	2,49	0,15	< LD	0,03	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
T202	Média (mg/kg)	< LD	< LD	1,38	< LD	< LD	1,40	0,36	35,87	8,79	< LD	0,26	1,70	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,07	< LD	< LD	0,15	0,13	2,24	0,64	< LD	0,05	0,08	< LD	< LD	< LD	< LD
140 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	11,92	< LD	< LD	3,64	3,76	81,07	11,14	< LD	0,32	1,05	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	1,08	< LD	< LD	0,42	0,53	5,95	1,01	< LD	0,06	0,15	< LD	< LD	< LD	< LD

		Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Tl	V
	LD (mg/kg)	0,008	0,006	0,02	0,004	0,002	0,007	0,02	1,5	0,006	0,004	0,009	0,012	0,002	0,03	0,0008	0,002
	LQ (mg/kg)	0,024	0,017	0,06	0,013	0,005	0,022	0,05	4,6	0,019	0,013	0,026	0,035	0,005	0,10	0,0023	0,006
149 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	3,27	< LD	< LD	6,88	3,40	86,41	25,53	< LD	1,50	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,44	< LD	< LD	1,10	0,77	10,42	3,24	< LD	0,23	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
119 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	1,08	< LD	< LD	2,89	0,84	32,09	10,81	< LD	0,06	1,55	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,10	< LD	< LD	0,50	0,14	1,76	0,56	< LD	0,02	0,13	< LD	< LD	< LD	< LD
26T	Média (mg/kg)	< LD	< LD	5,04	< LD	< LD	1,06	4,47	16,53	5,61	< LD	< LD	0,43	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,64	< LD	< LD	0,29	0,77	3,03	0,84	< LD	< LD	0,11	< LD	< LD	< LD	< LD
156 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	14,06	0,16	< LD	2,20	3,30	107,46	21,43	< LD	0,29	0,38	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,94	0,01	< LD	0,06	0,16	3,37	0,36	< LD	0,02	0,08	< LD	< LD	< LD	< LD
39T(a) duplicata	Média (mg/kg)	< LD	< LD	3,51	0,12	< LD	2,57	6,10	28,15	24,53	< LD	0,26	0,19	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,61	0,02	< LD	0,27	0,45	2,41	1,51	< LD	0,04	0,05	< LD	< LD	< LD	< LD
14T	Média (mg/kg)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,74	1,05	32,67	9,37	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,13	0,38	6,00	1,73	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
28T	Média (mg/kg)	< LD	< LD	2,12	< LD	< LD	1,65	1,47	35,23	10,20	< LD	< LD	3,33	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,37	< LD	< LD	0,16	0,28	2,70	0,51	< LD	< LD	0,81	< LD	< LD	< LD	< LD
154 N,S,L,O	Média (mg/kg)	< LD	< LD	1,49	< LD	< LD	3,42	1,02	79,20	11,30	< LD	0,26	0,27	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,13	< LD	< LD	0,69	0,25	11,12	1,51	< LD	0,04	0,06	< LD	< LD	< LD	< LD
162T	Média (mg/kg)	< LD	< LD	8,51	0,21	< LD	1,72	4,26	25,54	15,04	< LD	0,10	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,37	0,01	< LD	0,29	0,49	3,35	1,62	< LD	0,01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
29T	Média (mg/kg)	< LD	< LD	3,63	< LD	< LD	1,28	5,68	19,8	3,96	< LD	0,29	1,40	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,79	< LD	< LD	0,16	0,43	1,68	0,32	< LD	0,01	0,30	< LD	< LD	< LD	< LD
142T	Média (mg/kg)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,10	0,37	25,2	11,93	< LD	0,70	0,09	< LD	< LD	< LD	< LD
	Desvio	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,004	0,05	2,33	0,80	< LD	0,06	0,02	< LD	< LD	< LD	< LD

		Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Tl	V	Zn
	LD (mg/kg)	0,003	0,01	0,007	0,004	0,002	0,005	0,02	0,3	0,005	0,003	0,02	0,004	0,002	0,12	0,001	0,004	0,07
	LQ (mg/kg)	0,01	0,03	0,022	0,011	0,005	0,015	0,06	1,0	0,014	0,009	0,05	0,012	0,007	0,37	0,003	0,011	0,22
S16-P1	Média (mg/kg)	< LD	< LD	77,4	< LD	< LD	15,7	< LD	15843	362,6	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	18,0	< LD
	Desvio	< LD	< LD	11,6	< LD	< LD	3,9	< LD	453	7,2	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,0	< LD
S16-P3	Média (mg/kg)	< LD	< LD	61,2	< LD	< LD	60,6	< LD	56982	17,0	< LD	7,1	< LD	< LD	< LD	< LD	93,3	< LD
	Desvio	< LD	< LD	6,5	< LD	< LD	5,8	< LD	2467	1,0	< LD	1,3	< LD	< LD	< LD	< LD	7,2	< LD
S3-P3	Média (mg/kg)	< LD	< LD	80,3	< LD	< LD	25,0	< LD	6325	< LD	< LD	11,2	< LD	< LD	< LD	< LD	26,3	456
	Desvio	< LD	< LD	11,8	< LD	< LD	1,4	< LD	120	< LD	< LD	2,2	< LD	< LD	< LD	< LD	1,2	136
S22-P1	Média (mg/kg)	< LD	< LD	32,4	< LD	< LD	24,6	< LD	42039	105,4	< LD	10,8	< LD	< LD	< LD	< LD	53,9	< LD
	Desvio	< LD	< LD	2,6	< LD	< LD	2,7	< LD	826	1,7	< LD	1,7	< LD	< LD	< LD	< LD	1,8	< LD
S22-P2	Média (mg/kg)	< LD	< LD	27,0	< LD	< LD	32,2	< LD	36450	156,1	< LD	23,8	< LD	< LD	< LD	< LD	46,5	< LD
	Desvio	< LD	< LD	3,4	< LD	< LD	1,2	< LD	444	9,2	< LD	2,2	< LD	< LD	< LD	< LD	1,4	< LD
S22-P3	Média (mg/kg)	< LD	< LD	23,5	< LD	< LD	25,4	< LD	31167	111,2	< LD	9,6	< LD	< LD	< LD	< LD	43,3	< LD
	Desvio	< LD	< LD	5,7	< LD	< LD	0,4	< LD	6436	15,8	< LD	1,6	< LD	< LD	< LD	< LD	0,3	< LD
S23-P1	Média (mg/kg)	< LD	< LD	66,4	< LD	< LD	43,3	< LD	44055	217,3	< LD	15,5	< LD	< LD	< LD	< LD	72,6	< LD
	Desvio	< LD	< LD	11,5	< LD	< LD	5,1	< LD	4400	25,1	< LD	2,5	< LD	< LD	< LD	< LD	4,0	< LD
S23-P2	Média (mg/kg)	< LD	< LD	140	< LD	< LD	34,3	< LD	31523	425,8	< LD	14,5	< LD	< LD	< LD	< LD	52,1	< LD
	Desvio	< LD	< LD	15,8	< LD	< LD	1,3	< LD	651	11,7	< LD	2,0	< LD	< LD	< LD	< LD	2,5	< LD
S23-P3	Média (mg/kg)	< LD	< LD	90,0	< LD	< LD	25,3	< LD	25215	226,5	< LD	12,2	< LD	< LD	< LD	< LD	42,5	< LD
	Desvio	< LD	< LD	5,8	< LD	< LD	0,4	< LD	322	10,4	< LD	7,2	< LD	< LD	< LD	< LD	1,7	< LD
S14D-P3	Média (mg/kg)	< LD	< LD	55,5	< LD	< LD	35,5	< LD	31526	141,9	< LD	11,6	< LD	< LD	< LD	< LD	50,3	< LD
	Desvio	< LD	< LD	10,9	< LD	< LD	0,8	< LD	811	4,6	< LD	2,7	< LD	< LD	< LD	< LD	2,6	< LD
S10-P1	Média (mg/kg)	< LD	< LD	14,6	< LD	< LD	21,6	< LD	29786	31,0	< LD	4,7	< LD	< LD	< LD	< LD	41,6	< LD
	Desvio	< LD	< LD	4,0	< LD	< LD	2,1	< LD	707	2,6	< LD	0,7	< LD	< LD	< LD	< LD	3,1	< LD
S10-P2	Média (mg/kg)	< LD	< LD	8,4	< LD	< LD	29,4	< LD	38402	5,0	< LD	5,1	< LD	< LD	< LD	< LD	63,3	< LD
	Desvio	< LD	< LD	2,1	< LD	< LD	1,6	< LD	1391	1,7	< LD	0,6	< LD	< LD	< LD	< LD	2,6	< LD

		Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Tl	V	Zn
	LD (mg/kg)	0,003	0,01	0,007	0,004	0,002	0,005	0,02	0,3	0,005	0,003	0,02	0,004	0,002	0,12	0,001	0,004	0,07
	LQ (mg/kg)	0,01	0,03	0,022	0,011	0,005	0,015	0,06	1,0	0,014	0,009	0,05	0,012	0,007	0,37	0,003	0,011	0,22
S18-P2	Média (mg/kg)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	15,1	< LD	1164,2	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	18,9	< LD
	Desvio	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	1,6	< LD	130,0	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	2,5	< LD
S18-P3	Média (mg/kg)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	12,6	< LD	972,6	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	7,9	< LD
	Desvio	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,7	< LD	120,5	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	1,3	< LD
S19-P1	Média (mg/kg)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	17,3	< LD	13400,2	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	25,6	< LD
	Desvio	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	1,1	< LD	522,0	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	2,6	< LD
S19-P2	Média (mg/kg)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	41,0	< LD	23215,6	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	54,6	< LD
	Desvio	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	2,7	< LD	2454,4	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	4,9	< LD
S19-P3	Média (mg/kg)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	5,9	< LD	4156,6	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	8,3	< LD
	Desvio	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	1,3	< LD	257,8	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,4	< LD
S20-P2	Média (mg/kg)	< LD	< LD	7,3	< LD	< LD	63,3	< LD	9312,3	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	60,2	< LD
	Desvio	< LD	< LD	1,6	< LD	< LD	2,4	< LD	208,1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	5,2	< LD
S20-P3	Média (mg/kg)	< LD	< LD	9,8	< LD	< LD	17,7	< LD	2027,9	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	22,7	< LD
	Desvio	< LD	< LD	2,1	< LD	< LD	0,7	< LD	109,6	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	2,1	< LD
S15-P1	Média (mg/kg)	< LD	< LD	79,3	< LD	< LD	< LD	< LD	25514,0	283,2	< LD	< LD	18,9	< LD	< LD	< LD	35,1	< LD
	Desvio	< LD	< LD	0,4	< LD	< LD	< LD	< LD	1307,3	25,7	< LD	< LD	0,7	< LD	< LD	< LD	2,7	< LD
S15-P2	Média (mg/kg)	< LD	< LD	28,9	< LD	< LD	< LD	< LD	37281,5	7,2	< LD	< LD	14,9	< LD	< LD	< LD	69,3	< LD
	Desvio	< LD	< LD	5,8	< LD	< LD	< LD	< LD	1980,3	1,0	< LD	< LD	1,9	< LD	< LD	< LD	4,6	< LD
S15 - P3	Média (mg/kg)	< LD	< LD	30,7	< LD	< LD	< LD	< LD	37128,8	14,0	< LD	< LD	14,2	< LD	< LD	< LD	71,3	< LD
	Desvio	< LD	< LD	4,2	< LD	< LD	< LD	< LD	1945,7	2,0	< LD	< LD	1,2	< LD	< LD	< LD	1,7	< LD
S13-P2	Média (mg/kg)	< LD	< LD	26,8	< LD	< LD	< LD	< LD	21229,4	238,5	< LD	< LD	14,0	< LD	< LD	< LD	30,4	< LD
	Desvio	< LD	< LD	4,3	< LD	< LD	< LD	< LD	1617,6	15,7	< LD	< LD	2,2	< LD	< LD	< LD	4,8	< LD
S13-P3	Média (mg/kg)	< LD	< LD	49,6	< LD	< LD	< LD	< LD	49357,0	64,0	< LD	< LD	15,3	< LD	< LD	< LD	80,1	< LD
	Desvio	< LD	< LD	8,9	< LD	< LD	< LD	< LD	4035,4	5,7	< LD	< LD	1,8	< LD	< LD	< LD	5,9	< LD

		Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Tl	V	Zn
	LD (mg/kg)	0,003	0,01	0,007	0,004	0,002	0,005	0,02	0,3	0,005	0,003	0,02	0,004	0,002	0,12	0,001	0,004	0,07
	LQ (mg/kg)	0,01	0,03	0,022	0,011	0,005	0,015	0,06	1,0	0,014	0,009	0,05	0,012	0,007	0,37	0,003	0,011	0,22
S14-P1	Média (mg/kg)	< LD	< LD	84,6	< LD	< LD	< LD	< LD	27781,1	289,6	< LD	< LD	17,8	< LD	< LD	< LD	41,6	< LD
	Desvio	< LD	< LD	12,7	< LD	< LD	< LD	< LD	1191,7	13,8	< LD	< LD	1,6	< LD	< LD	< LD	2,5	< LD
S14-P2	Média (mg/kg)	< LD	< LD	33,2	< LD	< LD	< LD	< LD	25041,2	3,3	< LD	< LD	10,2	< LD	< LD	< LD	54,4	< LD
	Desvio	< LD	< LD	3,3	< LD	< LD	< LD	< LD	1920,3	1,6	< LD	< LD	0,6	< LD	< LD	< LD	7,2	< LD
S14-P3	Média (mg/kg)	< LD	< LD	22,7	< LD	< LD	< LD	< LD	25271,7	< LD	< LD	< LD	8,5	< LD	< LD	< LD	55,8	< LD
	Desvio	< LD	< LD	1,6	< LD	< LD	< LD	< LD	2255,3	< LD	< LD	< LD	0,1	< LD	< LD	< LD	5,9	< LD

12 APÊNDICE C - RESULTADOS DE METAIS DA SEGUNDA COLETA

CROMO (Cr)					
Solo	Especie	Impactada (C)/ Não contaminada (N)	Solo Extração (mg/kg)	Solo Teor Total (mg/kg)	Phyto (mg/kg)
solo 3	Croton	C	3,5	37,8	1,31
solo 51	alchornea	C	3,5	24,1	4,04
solo 160	allophylus	C	3,5	37,8	3,95
solo 28	alchornea	C	3,5	37,7	3,88
solo 145	piptadenia	C	3,5	37,1	0,79
solo 162	allophylus	C	3,5	46,4	0,75
solo 154	piptadenia	C	3,5	34,6	0,68
solo 156	allophylus	C	3,5	39,8	1,25
solo 146	Croton	C	3,5	35,7	0,65
solo 140	Croton	C	3,5	38,4	4,88
solo 8	piptadenia	C	3,5	37,9	1,24
solo 52	alchornea	C	3,5	36,1	2,67
solo 200	alchornea	N	3,5	46,9	0,88
solo 105	piptadenia	N	3,5	45,9	0,91
solo 199	Croton	N	3,5	46,1	1,27
solo 171	allophylus	N	3,5	39,4	0,65
solo 197	allophylus	N	3,5	27,6	1,04
solo 132	piptadenia	N	3,5	55,8	0,87
Media Impactada			3,50	36,96	2,17
Desv. Impactada			0,00	5,00	1,60
Media Controle			3,50	43,61	0,94
Desv. Controle			0,00	9,45	0,20

COBRE (Cu)					
Solo	Especie	Impactada (C)/ Não contaminada (N)	Solo Extração (mg/kg)	Solo Teor Total (mg/kg)	Phyto (mg/kg)
solo 3	Croton	C	0,09	4,33	2,90
solo 51	alchornea	C	0,24	8,64	2,84
solo 160	allophylus	C	0,11	11,31	2,74
solo 28	alchornea	C	0,31	12,30	4,48
solo 145	piptadenia	C	0,25	9,93	1,05
solo 162	allophylus	C	0,12	13,87	2,79
solo 154	piptadenia	C	0,62	15,13	1,24
solo 156	allophylus	C	0,11	10,47	2,62
solo 146	Croton	C	0,36	12,02	4,67
solo 140	Croton	C	0,15	8,85	3,23
solo 8	piptadenia	C	0,07	9,01	1,46
solo 52	alchornea	C	0,12	8,34	4,84
solo 200	alchornea	N	0,45	8,81	3,07
solo 105	piptadenia	N	0,64	15,42	0,64
solo 199	Croton	N	0,38	12,74	6,54
solo 171	allophylus	N	2,92	31,74	2,25
solo 197	allophylus	N	0,20	10,33	1,80
solo 132	piptadenia	N	0,04	7,61	1,26
		Media Impactada	0,21	10,35	2,91
		Desv. Impactada	0,16	2,86	1,27
		Media Controle	0,77	14,44	2,59
		Desv. Controle	1,07	8,93	2,10

FERRO (Fe)					
Solo	Especie	Impactada (C)/ Não contaminada (N)	Solo Extração (mg/kg)	Solo Teor Total (mg/kg)	Phyto (mg/kg)
solo 3	Croton	C	11,79	28926	23,5
solo 51	alchornea	C	5,92	12810	130,1
solo 160	allophylus	C	3,00	32290	156,96
solo 28	alchornea	C	6,46	20462	64,0
solo 145	piptadenia	C	6,85	20854	9,37
solo 162	allophylus	C	2,95	47135	61,0
solo 154	piptadenia	C	2,33	21347	7,15
solo 156	allophylus	C	2,06	35930	44,6
solo 146	Croton	C	3,30	17533	9,2
solo 140	Croton	C	1,41	34866	19,3
solo 8	piptadenia	C	4,01	28941	40,5
solo 52	alchornea	C	4,77	16894	115,4
solo 200	alchornea	N	5,14	19849	16,2
solo 105	piptadenia	N	2,53	35207	10,27
solo 199	Croton	N	4,58	36096	13,82
solo 171	allophylus	N	3,78	30606	13,1
solo 197	allophylus	N	2,05	17353	22,3
solo 132	piptadenia	N	4,28	47168	20,95
		Media Impactada	4,57	26499,03	56,76
		Desv. Impactada	2,88	9931,98	51,19
		Media Controle	3,73	31046,37	16,10
		Desv. Controle	1,21	11097,63	4,68

MANGANES (Mn)					
Solo	Especie	Impactada (C)/ Não contaminada (N)	Solo Extração (mg/kg)	Solo Teor Total (mg/kg)	Phyto (mg/kg)
solo 51	alchornea	C	9,82	169,43	17,75
solo 28	alchornea	C	4,93	75,63	11,39
solo 52	alchornea	C	7,75	248,53	10,78
solo 160	allophylus	C	8,60	224,26	12,87
solo 162	allophylus	C	11,25	292,82	10,41
solo 156	allophylus	C	9,60	187,82	10,46
solo 3	Croton	C	1,72	29,03	30,32
solo 146	Croton	C	12,45	352,92	125,94
solo 140	Croton	C	4,93	117,14	10,37
solo 145	piptadenia	C	12,94	246,19	9,26
solo 154	piptadenia	C	14,17	429,73	6,95
solo 8	piptadenia	C	4,21	93,50	9,41
solo 200	alchornea	N	18,46	445,15	23,40
solo 171	allophylus	N	20,32	552,41	11,81
solo 197	allophylus	N	15,09	506,37	4,75
solo 199	Croton	N	17,83	556,20	98,12
solo 105	piptadenia	N	14,54	437,44	9,95
solo 132	piptadenia	N	2,63	46,81	21,23
		Media Impactada	8,53	205,58	22,16
		Desv. Impactada	3,91	118,12	33,25
		Media Controle	14,81	424,07	28,21
		Desv. Controle	6,35	191,65	34,96

NIQUEL (Ni)					
Solo	Especie	Impactada (C)/ Não contaminada (N)	Solo Extração (mg/kg)	Solo Teor Total (mg/kg)	Phyto (mg/kg)
solo 51	alchornea	C	0,07	3,81	1,00
solo 28	alchornea	C	0,06	3,97	0,89
solo 52	alchornea	C	0,03	5,83	0,25
solo 160	allophylus	C	0,12	8,34	0,002459738
solo 162	allophylus	C	0,11	10,86	0,14
solo 156	allophylus	C	0,10	9,18	0,002459738
solo 3	Croton	C	0,06	4,13	0,53
solo 146	Croton	C	0,14	5,01	0,10
solo 140	Croton	C	0,06	8,77	1,95
solo 145	piptadenia	C	0,13	5,53	0,002459738
solo 154	piptadenia	C	0,16	6,06	0,40
solo 8	piptadenia	C	0,06	6,07	0,17
solo 200	alchornea	N	0,17	4,96	0,06
solo 171	allophylus	N	0,24	5,51	0,14
solo 197	allophylus	N	0,11	4,46	0,002459738
solo 199	Croton	N	0,17	6,43	0,26
solo 105	piptadenia	N	0,19	7,92	0,18
solo 132	piptadenia	N	0,04	7,04	0,002459738
		Media Impactada	0,09	6,46	0,45
		Desv. Impactada	0,04	2,30	0,58
		Media Controle	0,15	6,05	0,11
		Desv. Controle	0,07	1,31	0,10

CHUMBO (Pb)					
Solo	Especie	Impactada (C)/ Não contaminada (N)	Solo Extração (mg/kg)	Solo Teor Total (mg/kg)	Phyto (mg/kg)
solo 51	alchornea	C	0,0356	12,9689	0,0023
solo 28	alchornea	C	0,1372	12,0148	3,7003
solo 52	alchornea	C	0,0745	30,7827	0,0023
solo 160	allophylus	C	0,0348	21,3681	0,0023
solo 162	allophylus	C	0,0271	31,0274	0,0023
solo 156	allophylus	C	0,0681	25,1826	0,2293
solo 3	Croton	C	0,1944	6,7192	0,0023
solo 146	Croton	C	0,0347	13,6877	0,0023
solo 140	Croton	C	0,0323	17,8303	0,8574
solo 145	piptadenia	C	0,0424	13,8243	0,0023
solo 154	piptadenia	C	0,0085	16,4338	0,4646
solo 8	piptadenia	C	0,0624	18,0456	0,0023
solo 200	alchornea	N	0,0311	15,3669	0,0023
solo 171	allophylus	N	0,0298	30,7939	0,2288
solo 197	allophylus	N	0,0085	16,2184	0,0023
solo 199	Croton	N	0,0319	26,1170	0,0023
solo 105	piptadenia	N	0,0122	22,1873	1,0044
solo 132	piptadenia	N	0,0638	13,9495	1,6134
		Media Impactada	0,06	18,32	0,44
		Desv. Impactada	0,05	7,52	1,06
		Media Controle	0,03	20,77	0,48
		Desv. Controle	0,02	6,75	0,68

ZINCO (Zn)					
Solo	Especie	Impactada (C)/ Não contaminada (N)	Solo Extração (mg/kg)	Solo Teor Total (mg/kg)	Phyto (mg/kg)
solo 51	alchornea	C	4,004	32,272	3,468
solo 28	alchornea	C	1,014	17,785	0,009
solo 52	alchornea	C	2,807	37,877	9,310
solo 160	allophylus	C	1,880	47,823	2,440
solo 162	allophylus	C	2,171	55,110	3,447
solo 156	allophylus	C	0,909	41,872	2,485
solo 3	Croton	C	0,580	9,657	0,792
solo 146	Croton	C	1,813	27,481	0,009
solo 140	Croton	C	0,685	19,608	3,344
solo 145	piptadenia	C	1,844	30,243	0,009
solo 154	piptadenia	C	1,514	34,006	0,009
solo 8	piptadenia	C	1,701	22,451	0,009
solo 200	alchornea	N	0,715	24,892	0,009
solo 171	allophylus	N	1,445	33,703	5,671
solo 197	allophylus	N	1,501	27,211	0,009
solo 199	Croton	N	1,336	26,369	16,664
solo 105	piptadenia	N	1,352	44,626	0,009
solo 132	piptadenia	N	0,285	16,238	0,009
Media Impactada			1,74	31,35	2,11
Desv. Impactada			0,96	13,09	2,71
Media Controle			1,11	28,84	3,73
Desv. Controle			0,49	9,55	6,73

