

Caracterização do solo e de plantas utilizadas como possíveis bioindicadores da presença dos componentes da escória de níquel

Characterization of soil and plants used as possible bio-indicators of the presence of nickel slag components

Marcelo Silveira Silveira Ribeiro¹; João Vicente Zampieron²

Resumo: O presente trabalho trata da identificação de plantas potencialmente bioindicadoras dos elementos que constituem a escória de níquel e sua ação no solo. Tal escória é oriunda do processo de fundição da Votorantim Metais, unidade de Fortaleza de Minas (MG). Estudos foram realizados para detectar a ação de alguns elementos químicos no desenvolvimento de plantas, desde a germinação das sementes até o desenvolvimento das raízes, caules e folhas. Sabe-se que o excesso de determinados elementos restringe a biomassa do caule e podem alterar a concentração dos macro e micronutrientes do solo, impedindo o crescimento das plantas. No presente trabalho foram elaborados canteiros com mistura de solo e escória de níquel variando de 0 a 80%. A escória e o solo foram caracterizados via microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e por difração de raios-X. A análise via MEV demonstrou que as partículas são irregulares, já na análise via EDS observou-se que o ferro e o silício são elementos predominantes; a difração de raios-X constatou que as fases são formadas basicamente por óxido de silício, óxido de titânio e óxido de ferro. Foram escolhidas as plantas como morango (*Fragaria ananassa*), pepino (*Cucumis sativus*) e alface (*Lactuca sativa*), como possíveis bioindicadores, por apresentarem um curto ciclo de desenvolvimento.

Palavras-chave: Escória de níquel; Bioindicador; Caracterização e Monitoramento Ambiental.

Abstract: This paper is about the identification of plants as possible bio-indicators of the elements of nickel slag and its action in the soil. This slag is generated from the smelting process at Votorantim Metais, Fortaleza de Minas (MG). Studies were performed to detect the action of some chemical elements in the development of some plants, from seed germination to the development of roots, stems and leaves. It is known that the excess of certain elements restricts the biomass of stem and can alter the concentration of macro and micronutrients from soil preventing plant growth. In the present study beds with a mixture of soil and nickel slag ranging from 0 to 80% were prepared. The slag and soil were characterized by SEM (Scanning Electron Microscopy), EDS (energy dispersive spectroscopy) and X-ray diffraction. The SEM analysis showed that the particles are irregular, in the analysis via EDS showed that the iron and silicon are the predominant and X-ray diffraction showed that the phases are formed basically by titanium oxides, silicon oxides and iron oxides. Plants were chosen as strawberry (*Fragaria x ananassa*), cucumber (*Cucumis sativus*) and lettuce (*Lactuca sativa*) as possible bio-indicators for presenting a short development cycle.

Keywords: Nickel slag; Bio-indicators; Environmental Characterization and Monitoring.

INTRODUÇÃO

Trabalhos têm sido realizados utilizando plantas para detecção da presença de elementos químicos no ambiente. Tais investigações se concentram na observação da ação dos elementos químicos no desenvolvimento, no que diz respeito às características biométricas, como tamanho das folhas, caule, raízes e frutos, sempre tendo em vista a comparação com uma planta referência.

A importância de tais trabalhos consiste na utilização de plantas, como bioindicadores para monitoramento biótico e abiótico em relação a interferências no meio que possam vir a alterar o desenvolvimento natural do ecossistema da qual fazemos parte.

De acordo com Chatterjee & Chatterjee (2000), o excesso de cobalto, cromo e cobre levou ao metabo-

lismo anormal de couve-flor, o que pode causar efeitos e desordens nos animais que consomem tais vegetais. Tais elementos foram adicionados como sulfato, na concentração de 0,5 mM. Para cada elemento foram observados sintomas, tais como mudança no aspecto foliar em relação à alteração de cores, tamanho e margens com má formação.

O excesso de cobre restringiu o crescimento da couve-flor, enquanto o cobalto mostrou uma acumulação nas raízes e no caule e uma ação na concentração de elementos como ferro, manganês e zinco que são micro nutrientes essenciais, levando a alterações no desenvolvimento das raízes e caule, já o cromo tem ação semelhante, quanto ao desenvolvimento das folhas.

Na Irlanda foram desenvolvidos trabalhos levando

¹Discente da Faculdade de Agronomia da Fundação de Ensino Superior de Passos (FESP/UEMG)

²Docente da Faculdade de Engenharia da Fundação de Ensino Superior de Passos (FESP/UEMG)

Email: joao.zampieron@fespmg.edu.br

em consideração concentração de cobre e chumbo, verificando-se que o chumbo teve uma concentração principalmente nas raízes das monocotiledôneas. O propósito principal do estudo foi comparar as concentrações de cobre e chumbo nas raízes e brotos de uma quantidade de espécies de plantas localizados em pântanos ao longo do estuário Suir. O chumbo foi escolhido pelo fato de elevada concentração detectada nestas regiões, enquanto o cobre foi escolhido como indicador de poluição industrial e doméstica (FITZGERALD, et al., 2003).

Segundo Lin, & Liu (2003), a germinação de sementes de girassol (*Helianthus annuus* L.) tratadas com íons cobre (Cu^{+2}) em soluções de concentração de 10^{-5} M exibiram um aumento de 33% quando comparados com o comprimento das raízes do controle, já as sementes tratadas com concentrações de íons cobre de 10^{-3} M foram significativamente inibidas em relação ao crescimento dos brotos. O girassol mostrou neste estudo ter uma capacidade potencial para acumular íons cobre sem ser sensível a sua toxicidade.

A poluição do solo por metais pesados tem sido uma grande preocupação nos últimos tempos, despertando interesse de alguns estudiosos para tal assunto. Os metais pesados ocorrem naturalmente em baixa concentração no solo, dentre eles podemos citar o cádmio, chumbo, níquel, etc. Entre os metais pesado, o cádmio merece especial atenção devido a sua alta mobilidade nos solos e devido a sua potencial toxicidade para os seres vivos mesmo em baixas concentrações. Algumas espécies de plantas têm sido usadas como sensor para detectar a ecotoxicidade do solo. Foi verificado que o crescimento e a germinação das sementes são bons indicadores para presença de metais, podendo ser utilizados como fator de bioacumulação (BAF) para metais específicos (AN et al., 2004).

Alguns estudos utilizando plantas, tais como milho (*Zea mays*); trigo (*Triticum sativum*); pepino (*Cucumis sativus*) e sorgo (*Sorghum bicolor*) mostraram que as raízes do sorgo e do pepino são bons indicadores para ecotoxicidade dos solos contaminados por cádmio (op cit.).

Foi observado em pepinos (*Cucumis sativus*), que o fator de bioacumulação de um metal é influenciado por outros metais em misturas. O fator de bioacumulação é definido pela concentração do metal nas plantas (miligrama por kilograma de tecido seco) dividido pela concentração do metal no solo (miligrama por kilograma de solo seco). Tais pesquisadores mostraram que combinações de metais resultaram em um decréscimo de toxicidade o que pode evidenciar que a bioacumulação pode ser inibida ou melhorada, dependendo das misturas de metais. Assim, combinações ternárias resultaram em um decréscimo de toxicidade pelo pepino (*Cucumis sativus*) (AN et al., 2004).

Trabalhos com distribuição de espécies sensíveis devido a contaminantes biodisponíveis no solo foram conduzidos utilizando níquel como metal de referên-

cia. Tais ensaios mostraram que a toxicidade das plantas é dependente da forma de como o níquel é extraído, o que pode reduzir a incerteza na interpretação dos dados obtidos, relativa à toxicidade (SEMENZIN et al., 2007).

Alguns organismos que vivem no solo apresentam alta importância ecológica, pois podem ser considerados como indicadores ecológicos para muitos poluentes nos solos. Os solos são sistemas dinâmicos e complexos devido a um número diferente de fatores bióticos e abióticos que determina os efeitos de substâncias potencialmente tóxicas. Estudos com minhoca (*Eisenia fétida*) evidenciou o efeito da toxicidade do níquel, através da investigação da possível resistência ou adaptação, quando exposta a diferentes concentrações do níquel. Tal estudo mostrou um aumento da sensibilidade ao metal, através da mortalidade destas devido ao forte efeito toxico resultante (MALERI et al., 2007).

Estudos realizados por Bigorgne et al. (2010) mostraram que Ni, Cr (III) e Cr (VI) podem ser genotóxico para organismos como minhocas (*E. fétida*), dependendo da propriedade do solo, levando em consideração a interação entre contaminantes.

Nesse sentido, o presente trabalho pretende estudar a influência dos principais elementos constituintes da escória de níquel no desenvolvimento de plantas de crescimento rápido, quanto a possíveis alterações nas raízes, caules, folhas e frutos, fatores que poderão determinar a sensibilidade de tais plantas aos elementos citados.

MATERIAIS E MÉTODOS

• Obtenção da escória de níquel

De acordo com Lima & Zampieron (2009), a partir da extração do minério do níquel, via mina subterrânea, este produto é encaminhado para um processo de beneficiamento, onde acontece a concentração dos metais valiosos (Ni, Cu, Co) para o processo de obtenção de níquel. O processo segue as etapas de britagem (quebra dos matacos, ou seja, quebra das pedras grandes), moagem, isto é, fragmentação das partículas para a adequação da malha, flotação, etapa onde acontece a separação dos metais valiosos, dos metais não valiosos.

Os metais não valiosos são depositados na barragem de rejeito, e os valiosos seguem o circuito de espessamento (concentração do sólido), e a última etapa da concentração ocorre na filtração, onde é retirada a umidade da polpa do concentrado, que é transportado para o processo e fundição.

Primeiramente foi realizada coleta de amostras de escória proveniente da produção do *matte* de níquel pela Votorantim Metais, na unidade denominada Mineração Serra da Fortaleza, situada no município de Fortaleza de Minas (MG). Tais amostras foram retiradas de montanhas de rejeito que se encontram alocadas dentro da Mineração Serra da Fortaleza.

• Montagem dos canteiros

As amostras de escória foram levadas para fazenda experimental da FESP/UEMG onde foram preparados quinze canteiros (Figura 1). Tais canteiros foram separados em três conjuntos de cinco recipientes, os quais apresentavam, além da escória, solo e esterco, sendo que para cada duas partes de solo foi agregada uma parte de esterco, sendo acrescentado ao fundo do recipiente brita com a finalidade de reter o solo e facilitar a vazão d'água.

Cada canteiro foi constituído de solo mais uma porcentagem de escória de níquel dada nas seguintes proporções 0, 20, 40, 60, 80% em massa de escória, sendo que o primeiro atuou como controle. Tais canteiros foram monitorados (105 dias), durante o crescimento das plantas.

Foi instalado um sistema de coleta d'água utilizando-se recipientes de polietileno tereftalato (PET), os quais foram alojados no solo a fim de preservá-los contra possíveis choques mecânicos (Figura 2). Tais garrafas foram instaladas de forma a isolá-los da luz solar e preservar as propriedades da água coletada.

Tais recipientes contendo mistura de solo e escória nas proporções mencionadas anteriormente, foram dispostos em uma área coberta por sombrite.

• Seleções de plantas como bioindicadores

Foram selecionados três espécies de plantas, baseando-se nas seguintes características: crescimento rápido e possível sensibilidade à composição do solo. As plantas escolhidas foram: alface (*Lactuca sativa*), pepino (*Cucumis sativus*) e morango (*Fragaria ananassa*). O objetivo foi verificar a que apresentaria a melhor resposta em relação aos elementos majoritários (Si e Fe) presentes na escória misturada nas diversas proporções ao solo dos canteiros. Trabalhos têm sido reportados, utilizando algumas dessas plantas como bioindicadores da presença de metais pesados como cádmio (AN et al., 2004).

Foi utilizado um termômetro analógico marca HG® BRASIL modelo nº 1168/ 05 IMERSÃO TOTAL, e outro modelo digital de marca TFA, modelo Kat. Nr.30.1026, ambos para determinar uma temperatura média do local de plantio. Para verificar a intensidade de radiação solar foi utilizado um luxímetro digital



Figura 1: Canteiros elaborados na fazenda experimental da FESP.



Figura 2: Sistema de coleta d'água.

marca Minipa®, modelo MLM-1010.

Após o desenvolvimento das plantas foram verificadas as dimensões das folhas, caules e raiz utilizando paquímetro marca Mitutoyo; e o número de pseudofrutos de morangos produzidos por tratamento. Tais dados foram transcritos em uma planilha Excel a fim de montar diagramas de bloco. Foi utilizada uma Câmera fotográfica digital marca SONY para obtenção de fotos, evidenciando detalhes dos canteiros e dos respectivos cultivares.

• Composições do solo

Foi analisada a capacidade do recipiente e observou-se que o volume em massa ideal equivalia a 40 kg de terra, que é um material menos denso em relação à escória estudada. Foram preparadas assim composições contendo 0, 20, 40, 60 e 80% em massa de escória (Tabela 1).

Foi retirada uma quantidade de solo a fim de realizar caracterizações via raios-x, microscopia eletrônica e espectroscopia por energia dispersiva. Também foram realizadas as mesmas caracterizações para escória de níquel proveniente de dois lotes diferentes, a fim de averiguar possíveis heterogeneidades de composição química.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O difratograma a seguir (Figura 3) revelou que o solo apresentava silicatos de alumínio e magnésio combinado com alumínio, magnésio e ferro combinado com titânio. A grande maioria das fases apresentadas na figura estão na forma de óxidos, o que é um fator positivo para grandes partes das plantas que têm afinidades para tais elementos.

Pelo difratograma de raios-X da amostra de escória do primeiro lote (Figura 4), ou seja, escória proveniente de um processo mais antigo para obtenção de *matte* de níquel foi possível verificar a preponderância de silicatos de óxido de magnésio e óxido de ferro e também

Tabela 1: Composição dos canteiros.

Composição dos canteiros (Kg)	Porcentagem de escória				
	0	20	40	60	80
Terra e Esterco	40	32	24	16	8
Escória de Níquel	0	8	16	24	32

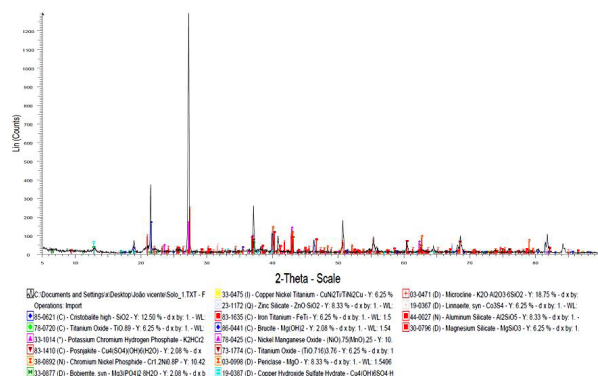


Figura 3: Difratoograma de raios-X de amostras do solo.

silicatos de cobalto. Tal composição de fases apresenta pontos positivos em sua constituição para o desenvolvimento das plantas como a presença do silício, magnésio dentre outros. É importante salientar que o diagrama nos mostra os elementos incorporados nas fases tais como olivine, forsterite, o que implica na baixa disponibilidade dos elementos para as plantas, devido a forte interação decorrente das ligações químicas primárias.

Foi realizada uma difração de raios-X na amostra do segundo lote (Figura 5), para fins de comparação da composição da escória oriunda do processo de obtenção do *matte* de níquel. Pode se observar que a olivine é uma fase dominante, juntamente com óxido de magnésio de cobre. Tais observações demonstram que para cada lote de produção de *matte* de níquel gera-se escória de composição química diferentes, mostrando com isso a necessidade de caracterizar toda e qualquer coleta de amostras, devido às heterogeneidades constantes verificadas na presente análise.

CARACTERIZAÇÃO VIA MEV DO SOLO E DA ESCÓRIA

A análise do solo via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrou uma característica irregular quanto à morfologia dos seus componentes. Por ser pouco compactado, apresenta aspecto arenoso, o que pode auxiliar na permeabilidade do solo juntamente com a alta quantidade de material orgânico presente, como sugere a micrografia (Figura 6A).

Na análise da escória (Figura 6B) pôde-se observar

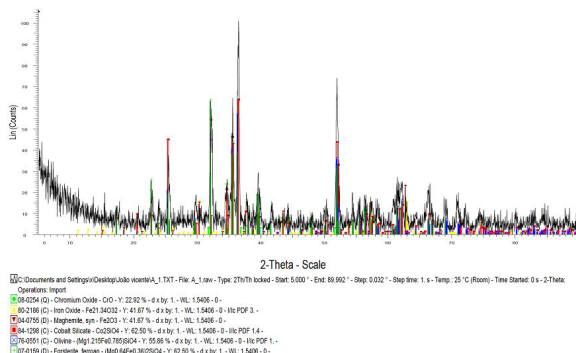


Figura 4: Difratoograma de raios-X do lote A1.

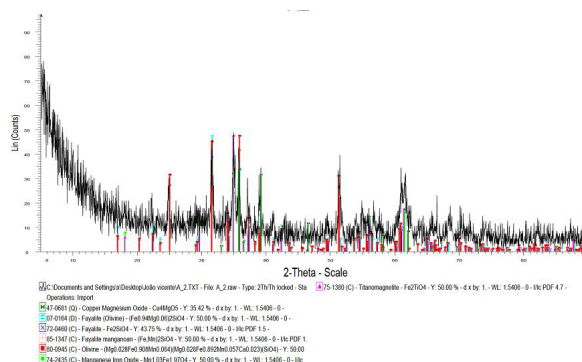


Figura 5: Difratoograma de raios-X de escória do lote A2.

que as partículas apresentam grande heterogeneidade quanto a sua morfologia e baixo empacotamento, permitindo uma maior permeabilidade do solo, o que é favorável ao desenvolvimento das raízes, o que pode ser observado através do crescimento acentuado da alfaca bem como morango (Figura 6C). Ainda a alfaca apresenta um formato irregular o que pode denotar um alto grau de fitotoxicidade.

O desenvolvimento de algumas plantas como a alfaca e o morango pode ser justificado pela possível interferência dos elementos constituintes da escória, tais como magnésio e cálcio, que podem ter tido um efeito de correção do alumínio existente no solo, verificado em análises via EDS. Segundo Lopes, (1984), o alumínio impede a absorção dos nutrientes do solo, acarretando um crescimento irregular da planta. Sendo assim, os elementos presentes na escória atuaram de forma benéfica no desenvolvimento das mesmas.

No segundo lote pode-se verificar que não há diferenças quanto à morfologia das partículas que compõem a escória de níquel (Figura 7A). Sendo assim, os lotes provenientes das corridas da fundição apresentam como ponto comum a morfologia irregular e o baixo empacotamento o que confirma a permeabilidade e a potencial capacidade de sofrer lixiviação, já que o material é estocado a céu aberto, no pátio de rejeitos.

CARACTERIZAÇÃO VIA EDS DO SOLO E DA ESCÓRIA

Nas análises para detectar a composição do solo (Figura 7B) foi utilizada a técnica de espectroscopia por energia dispersiva, onde se pôde verificar que há uma quantidade acentuada de alumínio, o que pode restringir o crescimento. Isto é confirmado pelo tipo de vegetação do cerrado, cujas plantas apresentam aspectos de galhos retorcidos e baixa estatura, como já foi citado em observações anteriores.

Foram realizadas análises de dois lotes de escória, via Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), a fim de comparar possíveis diferenças na composição das mesmas. O primeiro lote (Figura 7C) mostrou que o silício e o ferro são elementos predominantes nesse tipo de material. No segundo lote (Figura 7D) pôde-se verificar

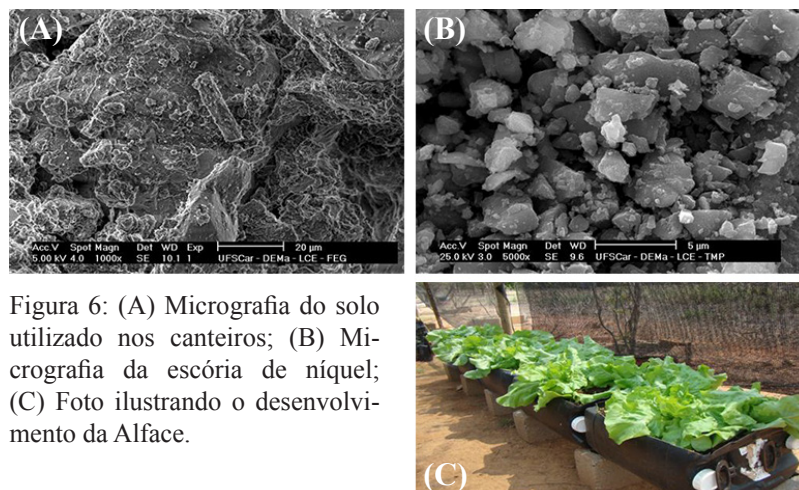


Figura 6: (A) Micrografia do solo utilizado nos canteiros; (B) Micrografia da escória de níquel; (C) Foto ilustrando o desenvolvimento da Alface.

uma diminuição na quantidade de silício, o que sugere que este elemento pode ter sido incorporado no processo de fundição para obtenção do *matte* de níquel, denotando que os processos não ocorrem de forma homogênea.

Tais observações permitem afirmar que cada processo ou lote apresenta uma variação na quantidade e na composição dos elementos constituintes da escória, tornando necessário à cada coleta realizar uma caracterização, a fim de ter um controle nas possíveis aplicações de tal escória. Salienta-se ainda que a falta de reprodutividade evidenciada pelas análises do primeiro lote e no segundo lote mostra uma possível barreira para sua aplicação.

LEVANTAMENTO DOS DADOS MORFOLÓGICOS DA ALFACE

Na alface (*Lactuca sativa*), o silício e o ferro podem ter contribuído para atenuar os efeitos do alumínio no solo, resultando no sensível desenvolvimento de folhas e crescimento das raízes, quando submetidas a uma

composição até 80% de escória, como pode ser verificado nas medidas biométricas da (Figura 8A).

LEVANTAMENTO DOS DADOS MORFOLÓGICOS DO PEPINO

Na cultura de pepino (*Cucumis sativus*), (Figura 8B) notou-se um maior desenvolvimento na raiz e no comprimento dos frutos, o que está de acordo com as pesquisas realizadas por An et al. (2004), que observaram tais efeitos nas raízes da presente planta.

No caule do pepino houve um desenvolvimento menor, nos canteiros contendo a escória, o que possivelmente deve-se à forte presença do silício e ferro. Ou seja, pode ter ocorrido inibição do seu desenvolvimento. Verificou-se que na composição com 80%, o caule teve um desenvolvimento melhor, em relação aos demais contendo escória (Figura 8C). Isso pode ter ocorrido devido à localização do canteiro, já que este recebia água das culturas vizinhas.

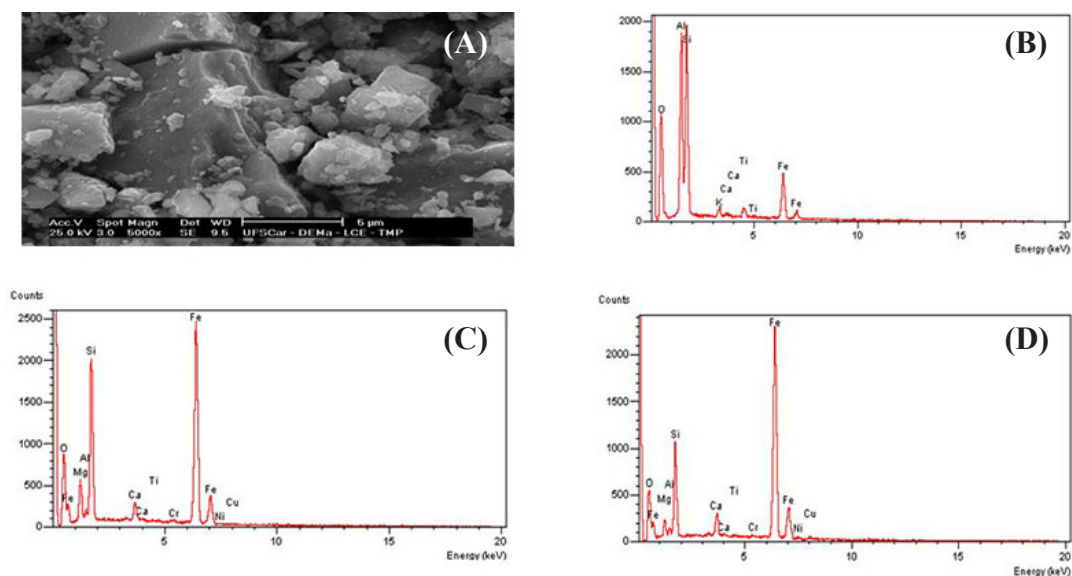


Figura 7: (A) Micrografia da escória de níquel lote A2; (B) EDS do solo determinando os elementos constituintes; (C) EDS do primeiro lote de escória; (D) EDS do segundo lote de escória.

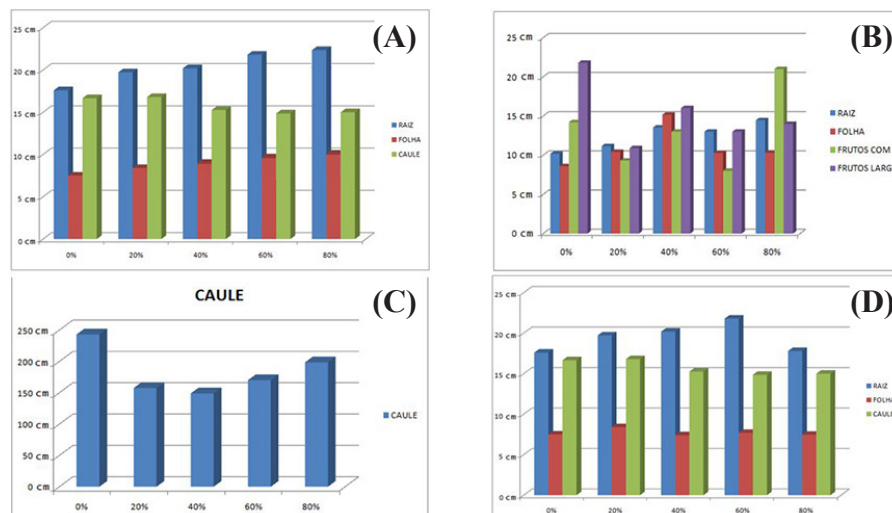


Figura 8: (A) Dados morfológicos da alface (*Lactuca sativa*); (B) Dados morfológicos do pepino (*Cucumis sativus*); (C) Desenvolvimento do caule do pepino em relação a proporção de escória; (D) Dados morfológicos do morango (*Fragaria ananassa*).

LEVANTAMENTO DOS DADOS MORFOLÓGICOS DO MORANGO

Quanto ao morango (*Fragaria ananassa*), nota-se que o melhor desenvolvimento das raízes (Figura 8D), foi obtido a 60% de escória, evidenciando que a raiz atuou como um bom indicador do desenvolvimento mantendo as demais medidas.

Os pseudofrutos do morango possibilitaram uma análise mais ampla, pois a quantidade de morangos produzidos é proporcional a quantidade de escória utilizada nos tratamentos (Figura 9), o que pode ser decorrente da possível afinidade do morango com silício e ferro existentes na escória.

CONCLUSÃO

As análises comparativas da escória evidenciaram a heterogeneidade entre os lotes, implicando na necessidade da caracterização de toda e qualquer amostra que for coletada.

As micrografias da escória mostraram uma morfologia irregular o que auxilia na permeabilidade do solo.

As avaliações via EDS mostraram que o silício e o ferro são elementos predominantes, embora haja diferença de lote para lote.

Dentre as plantas escolhidas, as diferenças biométricas em suas partes podem ser consideradas como

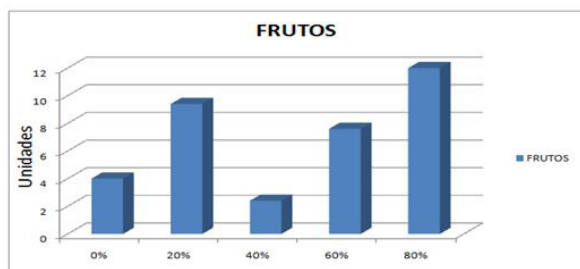


Figura 9: Quantidade de frutos em relação a quantidade de escória.

bioindicadoras da presença da escória no solo, ou seja, na alface ocorreram nas folhas e raízes, enquanto que o morango apresentou tais diferenças nas quantidades de pseudofrutos e também nas raízes em solos contendo até 60% de escória, e no pepino essas diferenças se apresentaram tanto nas raízes quanto no comprimento dos frutos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AN,Y.J.; KIM,Y.M.; KWON,T.I.; JEONG,S.W. Combined effect of copper, cadmium, and lead upon *Cucumis sativus* growth and bioaccumulation. *Science of the Total Environment*. Coréia do Sul 2004: v.127, 2004, p. 21-26.
- BIGORNE,E ; REINECKE, A. J.; REINECKE,S.A. Genotoxic effects of nickel, trivalent and hexavalent chromium on the *Eisenia fetida* earthworm. *Chemosphere*, França 2010.
- CHATTERJEE, J. ; CHATTERJEE, C. Phytotoxicity of cobalt, chromium and copper in cauliflower. *Environmental Pollution*. Índia 2000: v.109, 2000, p.69-74.
- FITZGERALD, E. J. ; CAFFREY, J.M. ; NESARATNAM,S.T; MCLOUGHLIN, P. Copper and lead concentrations in salt marsh plants on the Suir Estuary, Ireland. *Environmental Pollution*. Irlanda 2003: v.123, 2003, p.67-74.
- LIN, J.;JIANG,W.; LIU,D. Accumulation of copper by roots, hypocotyls, cotyledons and leaves of sunflower (*Helianthus annuus* L.) *Bioresource Technology*. China 2003: v. 86, 2003, p. 151-155.
- LIMA, R. L.; ZAMPIERON, J.V. Avaliação da escória de níquel como possível matéria prima para pigmento cerâmico. *Ciência et Praxis*, v2, n.4, 2009
- LOPES, A. S. Solos Sob "Cerrado": Características propriedades e manejo. Piracicaba: Associação Brasileira para pesquisa da potassa e do fosfato, 2º Edição, 1984, 162.
- MALERI,R.A; REINECKE,A.J; REINECKE,S.A. A comparison of nickel toxicity to pre-exposed earthworms (*Eisenia fetida*, oligochaeta) in two different test substrates. *Soil Biology & Biochemistry*. África do Sul 2007: v. 39, 2007, p. 2849- 2853.
- SEMENZIN,E.; TEMMINGHOFF,E.J.M.; MARCOMINI,A. Improving ecological risk assessment by including bioavailability into species sensitivity distributions: An example for plants exposed to nickel in soil. *Environmental Pollution*. Itália 2007: v. 148, 2007, p. 642-647.