

## ESTUDO DA VIABILIDADE DA UTILIZAÇÃO DE UM RESÍDUO SÓLIDO COMO FONTE DE BÁRIO: HORTALIÇAS COMO INDICADORAS DOS LIMIARES DE SUA TOXICIDADE

Mariana Alves Martins (\*), Daniel Pansanato Nakashima, Luís Gustavo Amaral Muritiba, Hubert Machado, Leonel da Silva Teixeira

\* Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG, mari.alves2m@gmail.com.

### RESUMO

O Bário é um dos metais pesados listados na resolução CONAMA nº 357/2005 com padrões de emissão e de qualidade definidos. A contaminação dos solos por metais pesados é um grave problema ambiental, visto que possuem persistência no ambiente e alto poder de toxicidade. Assim, foram utilizadas duas espécies de hortaliças, o pepino (*Cucumis sativus*) e a cebolinha (*Allium schoenoprasum*), e diferentes concentrações administradas no solo de um resíduo sólido laboratorial que continha aproximadamente 69,50% de bário, a fim de identificar os efeitos fitotóxicos provocados nessas espécies. A toxicidade foi avaliada por meio de variáveis alométricas e da análise de clorofila do pepino. As maiores concentrações de Bário no solo reduziram significativamente o crescimento do pepino. A inibição da raiz e redução da biomassa seca foram observadas em ambas espécies, de modo que a cebolinha apresentou maior resistência e o pepino foi mais sensível às variações das concentrações do resíduo.

**PALAVRAS-CHAVE:** metais pesados, bário, fitotoxicidade, resíduo, solo.

### ABSTRACT

Barium is one of the heavy metals listed in CONAMA Resolution nº. 357/2005 with defined emission and quality standards. Because heavy metals have persistence in the environment and high toxicity, contamination of soils by them is a serious environmental problem. Thus, two species of vegetables were used, cucumber (*Cucumis sativus*) and chives (*Allium schoenoprasum*), and different concentrations of a laboratory solid residue containing approximately 69.50% of Barium was administered to the soil, in order to identify the phytotoxic effects on these species. The toxicity was evaluated by means of allometric variables and the chlorophyll analysis of the cucumber. The highest concentrations of barium in the soil significantly reduced cucumber growth. Root inhibition and reduction of dry biomass were observed in both species, so that chives had higher resistance and cucumber was more sensitive to variations in residue concentrations.

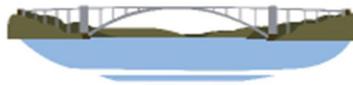
**KEY WORDS:** heavy metals, barium, phytotoxicity, residue, soil.

### INTRODUÇÃO

O Bário (Ba) é um dos metais pesados listados na resolução CONAMA nº 357/2005 com padrões de emissão e de qualidade definidas. Ele consiste em um metal alcalino terroso, que em contato com água, reage rapidamente formando os íons de bário ( $Ba^{2+}$ ). É encontrado na natureza principalmente como  $BaSO_4$  (barita) e  $BaCO_3$  (carbonato de bário), ambos com baixa solubilidade. Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), no Sumário Mineral de 2017, a barita é insumo básico principalmente nas indústrias petrolífera, automobilística, têxtil e química com aplicações em fluido de perfuração de petróleo e gás; sais químicos de bário; preparação de tintas, pigmentos, vernizes, vidros, papel, plásticos, entre outros.

De acordo com o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), o principal uso da barita no Brasil é na indústria petrolífera, na qual possui função de agente controlador de densidade a fim de conferir a pressão hidrostática requerida para a coluna de lama. Na indústria química, a barita é utilizada na produção compostos à base de bário, tais como: carbonatos, cloretos, nitratos, óxidos, peróxidos, hidróxidos, etc. (VELHO et al., 1998 apud CETEM, 2005). Esses, são usados como reagentes e catalizadores em diversas aplicações industriais, como o refino de açúcar, tratamento de água, pirotecnia e inseticidas. Enquanto na indústria automobilística, o CETEM (2005) informa que a barita é aplicada como carga, extensor e pigmentos, além de ser usada como tinta, isolamento acústico, plástico, borracha e como revestimento de produtos de fricção.

Biologicamente, o bário não é um elemento essencial aos seres vivos e é considerado tóxico mesmo em baixas concentrações no ambiente, devido ao seu potencial acumulativo no organismo do ser humano e dos animais (CUNHA; MACHADO, 2004). Além disso, pode ser tóxico às plantas, contaminar a água (subterrânea e superficial) e afetar a saúde humana (GUEDES, 2013). Experimento com milho cultivado em solo com aplicação de lodo de esgoto contaminado com



Ba houve aumento na concentração deste metal na espiga e nos grãos (NOGUEIRA et al., 2010). Estudos mostraram bário na parte aérea de plantas de girassol ( $21,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ), mostarda ( $19,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e mamona ( $10,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ) cultivadas em solo contaminado com Ba (COSCIONE; BERTON, 2009). Evidenciando a importância de acompanhar o acúmulo de Ba no solo e nas águas.

Visando a prevenção da contaminação do solo e a preservação das águas subterrâneas, o CONAMA (2009) estabeleceu na resolução nº 420 os valores orientadores para concentração de metais pesados no solo e nas águas subterrâneas. O valor de alerta determinado para o bário consiste em  $150 \text{ mg Kg}^{-1}$  de solo, sendo a menor concentração causadora de fitotoxicidade, e o valor de intervenção para solos agrícolas de  $300 \text{ mg Kg}^{-1}$ . Em áreas residenciais concentração de intervenção é  $500 \text{ mg Kg}^{-1}$  enquanto nas industriais é  $750 \text{ mg Kg}^{-1}$ . Utilizando esses valores como parâmetro, este trabalho visa empregar um resíduo laboratorial como fonte de bário no solo, analisando a fitotoxicidade de plantas frente às diferentes concentrações aplicadas.

## OBJETIVOS

O presente trabalho visou avaliar a toxicidade de um resíduo de Bário laboratorial no desenvolvimento de plântulas de duas espécies de hortaliças, a cebolinha (*Allium schoenoprasum*) e o pepino (*Cucumis sativus L.*).

## METODOLOGIA

### Coleta do solo e preparação do solo

O solo foi coletado em uma reserva legal situada no município de Paineiras, Minas Gerais. O município está localizado na região do Alto São Francisco, possuindo como bioma predominante o Cerrado. A reserva na qual foi feita a coleta possui características do Cerradão, sendo ela feita na camada de 0 a 20 cm. Uma amostra de solo de 2,0 Kg foi seca à temperatura ambiente e na sombra durante 24 h. Em seguida, foi efetuada a homogeneização e tamisação em uma peneira de malha granulométrica de 2 mm. A capacidade de campo do foi estimada segundo EMBRAPA (1997). Foram feitas análises de pH, capacidade de troca de cátions, matéria orgânica e granulometria, além da determinação da concentração de nitrogênio, potássio, fósforo, manganês, ferro e zinco, com a finalidade de verificar se o solo apresentava o necessário para realizar o experimento.

### Design Experimental

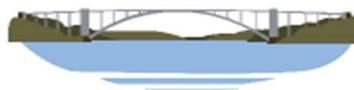
Foram utilizadas duas fontes de contaminação, um resíduo sólido com baixa solubilidade contendo bário, proveniente de laboratório, e o sal solúvel cloreto de bário ( $\text{BaCl}_2$ ). Com relação ao resíduo, o mesmo continha um teor de aproximadamente 69,60 % (m/m) de Bário, baseando-se nisso, diferentes massas do resíduo foram adicionadas a 50,0 g de solo com a finalidade de proporcionar as concentrações a seguir: 450, 900, 1350 e 1800 mg de Ba por kg de solo.

A concentração de bário, proveniente do reagente  $\text{BaCl}_2$ , avaliada foi de  $300 \text{ mg kg}^{-1}$ , que é considerada a concentração de intervenção na agricultura devido ao risco de fitotoxicidade, CONAMA (2009). Deste modo, um total de cinco grupos amostrais foram preparados e analisados: solo sem contaminação (T0), solo contaminado com o reagente  $\text{BaCl}_2 - 300 \text{ mg kg}^{-1}$  (T01), solo contaminado com resíduo de Bário - 450 (T02), 900(T03), 1350 (T04) e 1800mg  $\text{kg}^{-1}$  (T05). As amostras de solos foram preparadas com 10 repetições.

O grau de contaminação do solo foi avaliado por meio dos efeitos de fitotoxicidade apresentados por duas espécies de hortaliças, *Cucumis sativus L.* (pepino) e o *Allium schoenoprasum* (cebolinha). Foi colocada uma plântula de pepino em cada recipiente e, no caso da cebolinha, três plântulas. Resultando no total de cento e vinte (120) recipientes com solo, sendo 60 (sessenta) para o pepino e 60 (sessenta) para a cebolinha.

### Análise da fitotoxicidade do resíduo de Bário em duas hortaliças

O plantio das sementes do pepino e da cebolinha foi realizado de sementes previamente germinadas e plântulas de mesma idade e tamanho. As plântulas, com auxílio de pinça, foram inseridas ao solo. Após o plantio, os recipientes foram mantidos à temperatura ambiente e regados com água destilada a cada dois dias. Passados 15 dias, as plântulas foram retiradas para medição dos parâmetros, tais como: tamanho do caule e da raiz (cm), biomassa fresca e seca (mg) e, para as folhas não cotiledonais do pepino e da cebolinha, foi realizada a dosagem de clorofilas totais.



As variáveis alométricas, como o comprimento do caule no caso do pepino e das folhas no caso da cebolinha, foram obtidas com auxílio de uma régua milimetrada de precisão, assim como o comprimento das raízes. A dosagem da clorofila ocorreu por meio da extração com acetona 80% e a determinação da concentração pela absorvância medida em espectrofotômetro segundo Lichtenthaler e Wellburn (1983). Por fim, a determinação da biomassa seca foi realizada após a secagem na estufa com ventilação a 40°C durante 48 h, até a obtenção da massa constante. As diferenças entre médias dos valores obtidos para as variáveis alométricas e dosagem de clorofila de cada tratamento foram testadas estatisticamente através de one way-ANOVA seguido de teste Tukey através do Software Statistica 10.0.

## RESULTADOS

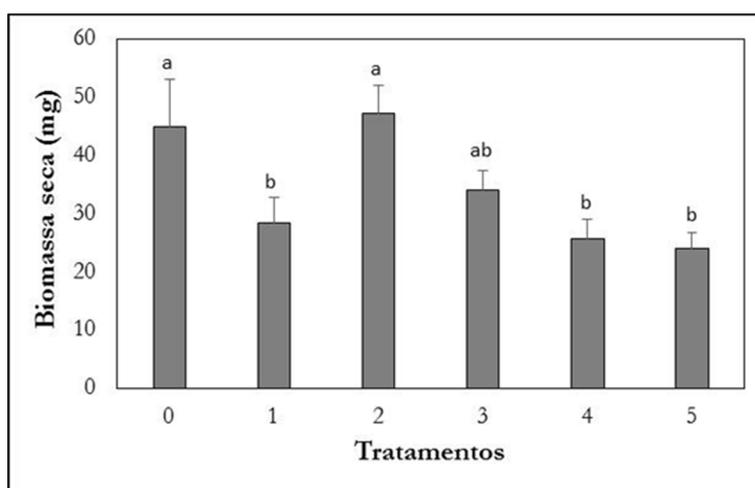
### Efeito do Bário no pepino (*Cucumis sativus L.*)

A germinação do pepino ocorreu em cerca de três a cinco dias, e tanto as sementes quanto as plântulas foram muito exigentes em água. Esse ponto foi relevante considerando que a espécie absorvendo muita água, ao crescer em solo contaminado com bário, também absorveria o metal. Os resultados apontaram que a presença de resíduo de bário em altas concentrações afetou negativamente o desenvolvimento do pepino. Observou-se uma tendência significativa ( $P < 0,05$ ) das maiores concentrações de resíduo de bário inibir o crescimento do caule e das raízes do pepino (Tabela 1). No entanto, foi observado que esses parâmetros na primeira concentração de bário no resíduo (T02) não foram estatisticamente diferentes do controle (T00), ou seja, o resíduo com aproximadamente 450 mg kg<sup>-1</sup> de bário no solo não gerou fitotoxicidade no pepino. A mesma tendência foi observada na biomassa seca total das plântulas (Fig. 1).

**Tabela 1. Parâmetros alométricos das plântulas do pepino *Cucumis sativus* crescendo em solo contaminado com diferentes concentrações de bário. Solo (T00), solo contaminado com cloreto de bário – 300 mg kg<sup>-1</sup> (T01), solo contaminado com resíduo de bário – 450 (T02), 900 (T03), 1350 (T04) e 1800 mg kg<sup>-1</sup> (T05). Os valores são médias ± desvios padrões (N = 10). Letras distintas significam diferenças estatísticas, P<0,05.**

Fonte: Autor do trabalho.

Tratamentos	Caule (mm)	Raiz (mm)
T00	59,0 ± 13,4 <sup>a</sup>	57,7 ± 12,5 <sup>a</sup>
T01	28,4 ± 5,1 <sup>b</sup>	16,8 ± 2,8 <sup>b</sup>
T02	50,9 ± 7,1 <sup>a</sup>	52,0 ± 8,7 <sup>a</sup>
T03	39,8 ± 6,3 <sup>ab</sup>	25,7 ± 4,0 <sup>ab</sup>
T04	21,8 ± 5,0 <sup>b</sup>	6,3 ± 3,3 <sup>c</sup>
T05	16,3 ± 5,4 <sup>bc</sup>	5,9 ± 1,1 <sup>c</sup>



**Figura 1. Biomassa seca (mg) das plântulas do pepino *Cucumis sativus* crescendo em solo contaminado com diferentes concentrações de bário. Solo (T00), solo contaminado com Cloreto de Bário – 300 mg kg<sup>-1</sup> (T01), solo contaminado com resíduo de Bário – 450 (T02), 900 (T03), 1350 (T04) e 1800 mg kg<sup>-1</sup> (T05). As barras são valores são médias ± desvios padrões (N = 10). Letras distintas significam diferenças estatísticas, P<0,001.**

Fonte: Autor do trabalho.



A presença das maiores concentrações de bário no solo também inibiu o aparecimento e desenvolvimento das primeiras folhas verdadeiras, as quais só foram observadas em T00 (10 plântulas) e T02 (9 plântulas) vigorosas e grandes, T03 e T04 (ambas 2 plântulas) ainda brotos pequenos. Diante destes resultados, foram realizadas as dosagens de clorofila somente para T00 e T02, que também não tiveram os valores das variáveis alométricas estatisticamente diferentes. Observou-se que nestes casos, o metal Ba potencializou a produção de clorofila (T02) (Tabela 2). O teor de clorofila total das amostras que se desenvolveram na presença do resíduo de concentração de 450 mg Kg<sup>-1</sup> foi estatisticamente maior em relação às amostras do controle (T00). Isso também ocorreu com os valores de clorofila e clorofila b, que são pigmentos envolvidos na fotossíntese. A clorofila a é um pigmento que realiza o primeiro estágio do processo, enquanto os demais pigmentos, como a clorofila b, são acessórios, auxiliado na absorção de luz e na transferência de energia para os centros da reação (KLUGE, 2005). Portanto sugere-se que o resíduo de Bário utilizado neste trabalho com concentração de Bário de 450 mg kg<sup>-1</sup>, pode melhorar a eficiência do processo fotossintético.

**Tabela 2. Teores de clorofila ( $\mu\text{g mg}^{-1}$  de massa fresca) das folhas de plântulas do pepino *Cucumis sativus* crescendo em solo (T00) e solo contaminado com resíduo de bário – 450 mg kg<sup>-1</sup> (T02). Os valores são médias  $\pm$  desvios padrões (N = 10). Letras distintas significam diferenças estatísticas, P<0,001.**

Fonte: Autor do trabalho.

Tratamentos	Clorofila a	Clorofila b	Clorofila Total
T00	0,49 $\pm$ 0,03 <sup>a</sup>	1,24 $\pm$ 0,09 <sup>a</sup>	1,73 $\pm$ 0,13 <sup>a</sup>
T02	2,01 $\pm$ 0,01 <sup>b</sup>	5,15 $\pm$ 0,28 <sup>b</sup>	5,32 $\pm$ 2,89 <sup>b</sup>

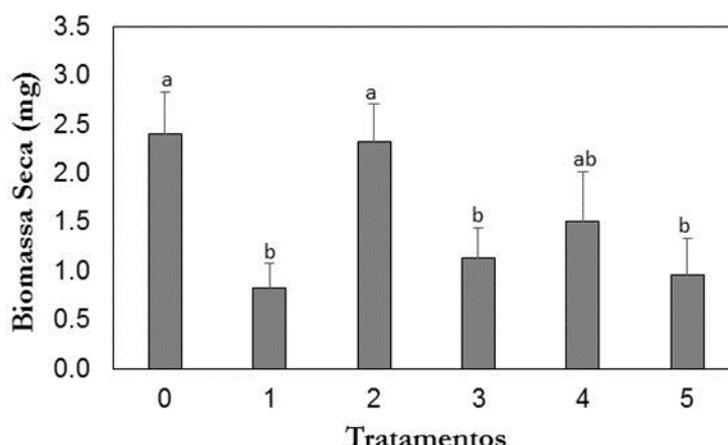
#### Efeito do Bário na cebolinha (*Allium schoenoprasum*)

A espécie estudada da cebolinha germina lentamente, cerca de 12 a 13 dias, e possui sementes pequenas, ou seja, pouco endosperma. Em razão da menor quantidade de endosperma, a planta necessita retirar os nutrientes mais rápido do solo. Apenas quando o nutriente passa a ser retirado do solo, que se torna possível analisar os efeitos do solo contaminado com bário no desenvolvimento desta planta. Foram identificados na cebolinha efeitos semelhantes ao do pepino: diminuição do tamanho da folha e raiz (Tabela 3). Contudo, o pepino sofreu alterações nesses parâmetros a medida que a concentração de bário no resíduo aumentava, enquanto a cebolinha apenas demonstrou variações significativas em T01 (cloreto de bário – 300 mg kg<sup>-1</sup>) e T05 (resíduo de bário – 1800 mg kg<sup>-1</sup>). Assim, esta espécie mostrou-se mais tolerante às concentrações estipuladas no resíduo de 450mg kg<sup>-1</sup> (T02) a 1350mg kg<sup>-1</sup> (T04), abrangendo nesse intervalo a concentração de intervenção (500 mg Kg<sup>-1</sup>) e industriais (750 mg Kg<sup>-1</sup>) em relação ao controle. No entanto, com relação à biomassa total seca (Fig. 2), somente os valores médios do T02 foram estatisticamente semelhantes ao controle (P<0,001).

**Tabela 3. Parâmetros alométricos das plântulas da cebolinha *Allium schoenoprasum* crescendo em solo contaminado com diferentes concentrações de bário. Solo (T00), solo contaminado com cloreto de bário – 300 mg kg<sup>-1</sup> (T01), solo contaminado com resíduo de bário – 450 (T02), 900 (T03), 1350 (T04) e 1800 mg kg<sup>-1</sup> (T05). Os valores são médias  $\pm$  desvios padrões (N = 10). Letras distintas significam diferenças estatísticas, P<0,05. Fonte:**

Autor do trabalho.

Tratamentos	Folha (mm)	Raiz (mm)
T00	38,6 $\pm$ 2,8 <sup>a</sup>	8,0 $\pm$ 1,8 <sup>a</sup>
T01	28,9 $\pm$ 3,1 <sup>b</sup>	2,8 $\pm$ 1,2 <sup>b</sup>
T02	38,3 $\pm$ 2,6 <sup>a</sup>	7,9 $\pm$ 1,4 <sup>a</sup>
T03	34,0 $\pm$ 2,9 <sup>ab</sup>	8,1 $\pm$ 1,7 <sup>a</sup>
T04	33,0 $\pm$ 4,6 <sup>ab</sup>	7,9 $\pm$ 1,7 <sup>a</sup>
T05	26,1 $\pm$ 1,8 <sup>b</sup>	3,7 $\pm$ 1,6 <sup>b</sup>



**Figura 2. Biomassa seca (mg) das plântulas da cebolinha *Allium schoenoprasum* crescendo em solo contaminado com diferentes concentrações de bário. Solo (T00), solo contaminado com cloreto de bário – 300 mg kg<sup>-1</sup> (T01), solo contaminado com resíduo de bário – 450 (T02), 900 (T03), 1350 (T04) e 1800 mg kg<sup>-1</sup> (T05). As barras são valores são médias ± desvios padrões (N = 10). Letras distintas significam diferenças estatísticas, P<0,001.**

Fonte: Autor do trabalho.

## CONCLUSÕES

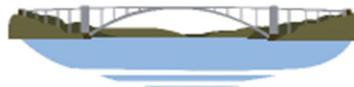
O resíduo com concentração de 450 mg kg<sup>-1</sup> de bário no solo não gerou injúrias ao pepino, espécie mais sensível que a cebolinha, que se mostrou mais tolerante às concentrações de intervenção em áreas residenciais (500 mg Kg<sup>-1</sup>) e industriais (750 mg Kg<sup>-1</sup>) em relação ao controle. Verificou-se que o resíduo de bário em altas concentrações no solo prejudica o desenvolvimento das hortaliças, reduzindo de maneira expressiva a biomassa seca e inibindo o desenvolvimento da raiz e caule, sendo o pepino o mais afetado. Vale destacar que os efeitos provocados pelo Bário proveniente do BaCl<sub>2</sub> foram semelhantes ao resíduo apenas na concentração 1350 mg kg<sup>-1</sup> no pepino e 1800 mg kg<sup>-1</sup> na cebolinha. Assim, recomenda-se mais estudos para determinar o comprometimento das lesões causadas pelo Ba nos estágios de crescimento mais avançados destas hortaliças, como a floração e frutificação.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) pelo apoio financeiro concedido para participação no evento.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 420, 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.
2. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357, 17 de março de 2005**. Estabelece normas e padrões para qualidade das águas, lançamentos de efluentes nos corpos receptores e dá outras providências.
3. Coscione, A.R.; Berton, R.S. **Barium extraction potential by mustard, sunflower and castor bean**. Scientia Agricola 66: 59–63. 2009.
4. Cunha, F.G.; Machado, G. J. **Estudos de geoquímica ambiental e o impacto na saúde pública no município de São Gonçalo do Piauí, estado do Piauí**. Programa Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica “PGAGEM”. CPRM – Serviço Geológico do Brasil. 2004, 37 p. Disponível em: [http://rigeo.cprm.gov.br/jspui/bitstream/doc/4864/1/estudo\\_geoq\\_amb.pdf](http://rigeo.cprm.gov.br/jspui/bitstream/doc/4864/1/estudo_geoq_amb.pdf). Acesso em: 23 de out. 2018. Acesso: 13 de outubro de 2018.
5. EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, EMBRAPA-CNPQ, 1997. 212p.
6. Guedes, Ana Carolina Trislitz Perassolo. **Atividade biológica e enzimática em solo tratado com cloreto e sulfato de bário**. 2013. vi, 66 p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal, 2013. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/96835>. Acesso: 13 de outubro de 2018.



7. Kluge, R.A.; LCB – 311. 2005. **Fisiologia Vegetal: apontamentos de aulas teóricas de fotossíntese**. ESALQ / USP. Disponível em: [https://social.stoa.usp.br/articles/0016/2634/Apostila\\_FotossA\\_ntese.pdf](https://social.stoa.usp.br/articles/0016/2634/Apostila_FotossA_ntese.pdf). Acesso: 1 de dezembro de 2018.
8. Luz, A. B.; Baltar, C. A. M. **Barita**. In: Rochas e minerais industriais: usos e especificações. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. Parte II. Cap.12. p.263-278. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1048>. Acesso: 2 de março de 2019.
9. Nogueira, T.A.R.; Melo, W.J.; Fonseca, I.M.; Marques, M.O.; HE, Z. **Barium uptake by maize plants as affected by sewage sludge in a long-term field study**. Journal of Hazardous Materials 181:1148–1157. 2010.
10. Rezende, Márcio Marques. **Barita**. In: Sumário Brasileiro Mineral. Brasil: DNPM, 2017. Disponível em: [http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-brasileiro-mineral-2017/barita\\_sm\\_2017/view](http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-brasileiro-mineral-2017/barita_sm_2017/view). Acesso: 2 de março de 2019.