

Avaliação de espécies vegetais na fitorremediação de solos contaminados por metais pesados⁽¹⁾.

Silvio Roberto de Lucena Tavares⁽²⁾; Shirlei Aparecida de Oliveira⁽³⁾; Carla Maciel Salgado⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da Petrobras.

⁽²⁾ Pesquisador A; Embrapa Solos; Rio de Janeiro, RJ; silvio.tavares@embrapa.br; ⁽³⁾ Estudante de doutorado; Universidade Federal do Rio de Janeiro/COPPE; ⁽⁴⁾ Professora; Universidade Federal Fluminense - Dep. Geog./UFF.

RESUMO: A fitorremediação é uma técnica promissora que busca extrair metais pesados de solos contaminados. O presente trabalho teve por objetivo avaliar o comportamento de diferentes espécies vegetais cultivadas em solo contaminado por metais pesados, em experimento em vasos realizado em casa-de-vegetação. Para a realização do experimento coletou-se um solo que corresponde a um aterramento de Argissolo Vermelho-Amarelo contaminado. Esse solo teve suas propriedades químicas e físicas determinadas. Por um período de 50 dias foram cultivadas espécies vegetais nesse solo contaminado. Transcorrido o período de plantio, avaliou-se a produção de massa seca da parte aérea, colmo e sistema radicular de cada espécie estudada. Os teores pseudo-totais (extração por água-régia) e biodisponíveis (extração por solução de DTPA e Mehlich-1) dos metais pesados presentes no solo foram determinados antes e após o plantio das espécies. Os resultados indicaram que as espécies apresentaram comportamento bem diferenciado quanto à produção de biomassa, absorção e translocação dos metais para parte aérea. O girassol destacou-se em relação às demais espécies em reduzir a concentração do metal cobre no solo.

Termos de indexação: Solo contaminado, Biorremediação, Metal pesado.

INTRODUÇÃO

Para a remediação de solos contaminados por metais pesados, diversas técnicas têm sido propostas. Essas tecnologias são muito variáveis, conforme a matriz contaminada, a natureza do contaminante, o nível de contaminação e a disponibilidade de recursos. A fitorremediação apresenta como principais vantagens o baixo custo e a possibilidade de aplicação em áreas extensas, além de ser uma técnica de remediação *in situ*, não provocando contaminações secundárias.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento de diferentes espécies vegetais na fitorremediação de um solo contaminado por metais pesados oriundo de uma contaminação de uma indústria de galvanoplastia do Estado do Rio.

MATERIAL E MÉTODOS

No experimento foi utilizado um aterramento de Argissolo Vermelho-Amarelo contaminado com metais pesados, de aproximadamente 130 cm de espessura no topo do horizonte A. O solo coletado, em uma profundidade média de 20 cm teve as suas propriedades químicas e físicas caracterizadas de acordo com a metodologia EMBRAPA (1997). Os seguintes parâmetros foram determinados: pH; CTC; C_{org}; N; Areia; Silte; Argila; ; D_a; D_p; Porosidade Total. Para a determinação dos metais pesados presentes nos solos foram utilizados os métodos Mehlich-1 (Mehlich, 1953) e DTPA (Lindsay & Norvell, 1978) para a determinação dos teores biodisponíveis, e o método Água Régia (Berrow & Stein, 1983) para a quantificação dos teores pseudo-totais.

Experimento de Fitorremediação

Para a montagem do experimento foram pesados 1,5 kg de solo em vasos de polietileno. Esses vasos foram mantidos em ambiente controlado em casa-de-vegetação da Embrapa-Solos (RJ). Posteriormente, foram plantadas mudas de sorgo (*Sorghum bicolor*), milho (*Zea mays*), algodão (*Gossypium hirsutum* L.), girassol (*Helianthus annuus*) e mucuna (*Mucuna pruriens*) em cada vaso, com quatro repetições para cada espécie avaliada, constituindo um total de cinco tratamentos.

Sucedido o período de 50 dias de plantio das espécies, foram coletadas dos vasos suas biomassas, que foram segregadas em parte aérea, colmo e sistema radicular. As plantas foram secas em estufas, pesadas e depois moídas com o objetivo de se obter o estado nutricional desta, assim como, determinar os teores de metais pesados fitoextraídos.

A biomassa vegetal (parte aérea, colmo e sistema radicular) foi submetida à digestão nitroperclórica por via úmida (sistema aberto). O procedimento analítico consistiu em pesar 0,500g de cada amostra vegetal em tubo de digestão. Em seguida, foram adicionados 4mL de HNO₃ (65%) nos tubos, que ficaram em repouso por 24hs. Posteriormente, os tubos foram aquecidos em bloco

digestor a 90°C nos primeiros 30 minutos e a 120°C até que restasse 0,5 – 1,0 mL da mistura nos tubos. Após o processo de resfriamento dos tubos por aproximadamente 10 minutos, foram adicionados nos tubos 2,0 mL de HClO₄ (70%) que foi mantido sob aquecimento a 190°C até que o material tivesse totalmente digerido. Essas amostras após serem digeridas foram transferidas para tubos do tipo falcon e avolumadas para 30 ml. As determinações dos teores de Zn, Cr, Co, Ni, Cd, Pb e P foram obtidas por meio do ICP-OES e os teores de K e Na por meio de Fotômetro de Chama. A quantificação do teor de nitrogênio no tecido vegetal foi avaliada pelo método de destilação e titulação Kjeldahl (EMBRAPA, 2009).

Análise estatística

O delineamento experimental utilizado neste experimento foi inteiramente casualizado. Todos os parâmetros estudados foram submetidos, antes das análises estatísticas paramétricas usuais, ao teste de Lilliefors (que é uma derivação do teste de Kolmogorov-Smirnov), para verificar se os valores de dados de uma determinada variável seguem ou não uma distribuição de médias e desvios-padrão calculados na mesma amostra (se eles têm distribuições normais). Os dados também foram submetidos aos testes de Cochran que é usado para verificação da homogeneidade de variâncias.

Os dados foram agrupados em planilhas eletrônicas e, posteriormente, calculados os resíduos no software SAS e aplicados os teste de homogeneidade de variância, segundo os procedimentos de Cochran / Bartlett e normalidade pelo teste de Lilliefors com o uso do software SAEG 9.1. Em seqüência, os dados foram submetidos à análise de variância e comparados por teste de confrontamento de médias (Turkey a 5% de probabilidade), utilizando o pacote estatístico SISVAR versão 5.1. Os resultados finais foram ordenados através de tabelas e gráficos para uma melhor visualização do comportamento das espécies em fitoextrair os metais pesados do solo contaminado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise do solo

As análises físicas mais importantes realizadas neste solo, mostraram que o mesmo tem uma classificação textural enquadrado como FRANCO-ARGILOSO-ARENOSO. Essa classificação é importante, pois nos indica alguns aspectos quanto à mobilidade dos metais pesados no solo. Via de regra, quanto mais alto o conteúdo de argila, maior é a troca catiônica (em qualquer valor de pH) e

menor a mobilidade do metal no solo. Logo, pode-se inferir que a contaminação de metais pesados neste perfil tem comportamento de mobilidade alta nos primeiros centímetros de profundidade. Outro importante atributo do solo na mobilidade dos metais pesados é o pH, visto que está positivamente correlacionado com a adsorção de metais no solo (McBride & Blasiak, 1979). A disponibilidade dos metais pesados é relativamente baixa em valores de pH ao redor de 6,5 a 7 (Kabata-Pendias & Pendias, 2001); a mobilidade dos metais pesados na maioria dos solos diminui com o aumento do pH para valores próximos à neutralidade, em virtude da precipitação de formas insolúveis, como hidróxidos, carbonatos e complexos orgânicos. Para o solo em estudo foi observado que o pH ficou na faixa da neutralidade para alcalinidade (**Tabela 1**).

O resultado referente ao complexo sortivo indicou um valor elevado para saturação de bases não aparecendo em nenhuma análise à presença de Al³⁺ nem de H⁺ (0% de saturação de Al³⁺). Esse dado é importante, quando se observa a competição catiônica dos metais pelos sítios de adsorção do solo e entre elementos com maior valência.

Para diagnosticar a disponibilidade de metais pesados nos solos, diversos extratores têm sido utilizados, dentre esses, destacam-se a solução ácida de Mehlich-1 e do agente complexante DTPA, que foram utilizados no presente estudo. Ao verificar os resultados expressos na **Tabela 2**, foi constatado que o extrator Mehlich-1 apresentou-se como o mais apropriado para a determinação da fração trocável (biodisponível) do solo (principalmente para as plantas), por detectar maiores teores em praticamente todos os metais de interesse.

Na **Tabela 2** podem ser observados as concentrações recuperadas dos metais pesados no solo, utilizando o método da água régia como extrator químico. Os resultados indicaram que as concentrações dos elementos cobre, cromo, cádmio e chumbo estão acima dos valores orientadores de referência e prevenção estabelecidos pela Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB, 2005) para o Estado de São Paulo. Por outro lado, os elementos zinco e níquel apresentaram teores somente acima dos valores orientadores de referência prescritos pela mesma companhia acima citada.

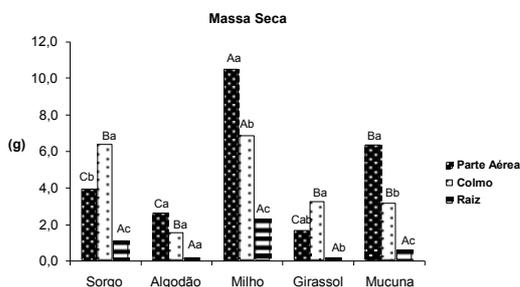
Potencial fitorremediador das espécies vegetais

Produção de massa seca

Ao observar a **figura 1** constatou-se, a partir da avaliação da produção de massa seca, que as espécies estudadas apresentaram um

comportamento distinto em relação à presença dos contaminantes no solo. Dentre as espécies investigadas, o milho foi a que apresentou uma produção de biomassa (parte aérea e colmo) mais significativa. Com relação à geração de massa seca no sistema radicular não ocorreram diferenças estatísticas entre as espécies avaliadas.

Figura 1 – Produção de biomassa seca total (g.planta⁻¹) das diferentes espécies vegetais em suas respectivas colheitas.



Extração de metais pesados pelos vegetais

Na determinação dos teores e conteúdos de metais pesados presentes nas diferentes partes das plantas, constatou-se que as espécies estudadas apresentam comportamento distinto quanto absorção, transporte e acúmulo desses elementos em seus tecidos. A partir dessa análise foi verificado que somente os metais cobre, zinco e cromo foram fitoextraídos pelas espécies. Concentrações dos elementos cobalto, níquel, cádmio e chumbo não foram detectadas nas diferentes partes das plantas.

Com base nos resultados da **Tabela 3**, verifica-se que o sorgo e o milho, dentre as espécies avaliadas, foram os mais eficazes em fitoextrair os metais pesados (cobre, zinco e cromo). Mesmo em baixas concentrações desses elementos no solo as espécies foram capazes de absorver quantidades significativas desses metais.

Concentração de MP no solo após a colheita

Após verificar a **Tabela 4**, notou-se que no solo onde foi cultivada a espécie de girassol ocorreu uma maior redução na concentração pseudo-total do metal. Esses dados diferem dos encontrados para os teores verificados na parte aérea e colmo, pois foram às espécies de milho, sorgo e mucuna que apresentaram uma maior capacidade de absorver o elemento.

Com relação aos teores biodisponíveis, constatou-se que as espécies exerceram influência na disponibilidade dos metais cromo, níquel e chumbo para o ambiente, conforme pode ser observado na **Tabela 5**, onde a análise de variância indicou diferenças estatísticas a níveis de 1 e 5% de

probabilidade. Entre os extratores utilizados no estudo também foram verificadas diferenças significativas na recuperação dos metais de interesse.

Ao observar os teores biodisponíveis dos metais pesados sob investigação, constata-se que o extrator Mehlich-1 foi mais eficiente em recuperar os metais. Para o extrator DTPA foram observadas diferenças estatísticas somente na detecção do metal chumbo, onde pode ser verificado que no solo em que foi cultivada a espécie de girassol o teor biodisponível do metal foi reduzido, sendo o mesmo comportamento observado com o extrator Mehlich.

Para o elemento cobre, assim como ocorreu na detecção do teor pseudo-total, o girassol foi a espécie mais eficaz em diminuir as frações biodisponíveis do metal.

CONCLUSÕES

1. O girassol se destacou em relação às demais espécies em reduzir a concentração do cobre no solo; e
2. O milho foi a espécie que apresentou maior produção de biomassa seca e maior eficiência em translocar os metais cobre e zinco para a parte aérea.

REFERÊNCIAS

- BERROW, M.L. & STEIN, W. M. Extraction of metals from soils and sludges by refluxing with aqua regia. *Analyst*, Cambridge, v.108:277-285, 1983.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANAEMAMENTO AMBIENTAL. Artigo 1º da Decisão de Diretoria Nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Disponível em : <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/valores.asp>> Acesso em 04/06/2012.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- KABATA –PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3 ed. Boca Raton, Flórida, CRC Press, 2001. 331p.
- LINDSAY, W. L. & NORVELL, W. A., Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Am. J.*, v. 42:421-428, 1978.
- McBRIDE, M.B. & BLASIAK, J.J. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. *Soil Science Society of America Journal*, v.43:866-870, 1979.
- MEHLICH, A. Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄. North Carolina Soil Test Division. Raleigh, North Carolina, 1953.

Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas do solo de aterro utilizado neste estudo.

Atributo		Atributo		Atributo		Atributo	
Argila (%)	32,5	Da (g.cm ⁻³)	1,31	P (mg.kg ⁻¹)	7,0	Mg (cmol _c .kg ⁻¹)	0,8
Silte (%)	23,8	Dr (g.cm ⁻³)	2,62	Na (cmol _c .kg ⁻¹)	0,1	S (cmol _c .kg ⁻¹)	6,3
Areia gros. (%)	33,1	pH em H ₂ O	7,6	K (cmol _c .kg ⁻¹)	0,3	V (%)	100,0
Areia fina (%)	10,6	pH em KCL	7,5	Ca (cmol _c .kg ⁻¹)	5,1	C/N	7,8

Tabela 2 – Teores dos metais pesados biodisponíveis e pseudo-totais no solo de aterro utilizado.

Espécie	Cu	Zn	Cr	Co	Ni	Cd	Pb
Teores biodisponíveis (mg.kg⁻¹)							
DTPA	3,1	1,5	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	3,0
MEHLICH	13,0	6,5	0,3	0,4	1,5	<L.D.	5,5
Teores pseudo-totais (mg.kg⁻¹)							
ÁG.RÉGIA	107,6	73,8	86,4	9,03	22,5	4,7	79,1

Tabela 3 – Teores dos metais pesados na biomassa das espécies após o período do plantio.

Espécie	Cu	Zn	Cr	Co	Ni	Cd	Pb
mg.vaso⁻¹							
Sorgo	0,0668 a	0,2528 a	0,0279 a	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Algodão	0,0132 b	0,0397 d	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Milho	0,0584 a	0,1676 b	0,0322 a	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Girassol	0,0266 b	0,0759 cd	0,0016 b	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Mucuna	0,0541a	0,1386 bc	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.

Médias seguidas da mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo Teste Tukey (p≤0,05).

Tabela 4 – Concentração pseudo-total dos metais de interesse no solo após o período do plantio.

Espécie	Cu	Zn	Cr	Co	Ni	Cd	Pb
mg.vaso⁻¹							
T0	107,00	73,80	86,40	9,30	22,50	4,70	79,10
Sorgo	33,09 ab	43,45 a	52,81 a	0,00 a	15,80 a	4,25 a	34,95 a
Algodão	29,41 ab	45,92 a	52,57 a	3,89 a	16,11 a	4,43 a	33,29 a
Milho	26,52 ab	42,11 a	48,28 a	0,00 a	14,29 a	4,22 a	28,97 a
Girassol	23,16 c	43,93 a	50,66 a	0,00 a	16,22 a	4,47 a	28,62 a
Mucuna	37,19 a	42,54 a	51,61 a	0,00 a	14,39 a	4,22 a	35,16 a

Médias seguidas da mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo Teste Tukey (p≤0,05).

T0 = Concentração no solo antes do plantio das espécies.

Tabela 5 – Concentração biodisponíveis dos metais de interesse no solo após o período do plantio.

Espécie	Cu	Zn	Cr	Co	Ni	Cd	Pb
DTPA (mg.vaso⁻¹)							
T0	3,10	1,50	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	3,00
Sorgo	2,51 a	1,25 a	<L.D.	<L.D.	0,53 a	<L.D.	2,68 ab
Algodão	2,13 a	1,19 a	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	2,39 ab
Milho	2,22 a	1,13 a	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	2,43 ab
Girassol	1,43 a	1,06 a	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,50 b
Mucuna	2,75 a	1,10 a	<L.D.	<L.D.	0,05 a	<L.D.	3,24 a
MEHLICH (mg.vaso⁻¹)							
Sorgo	13,00	6,50	0,30	0,40	1,50	<L.D.	5,50
Algodão	11,19 ab	5,47 a	0,24 bc	<L.D.	0,68 ab	<L.D.	4,75 a
Milho	10,76 ab	5,27 a	0,21 cd	<L.D.	0,47 ab	<L.D.	4,59 a
Girassol	10,57 ab	4,99 a	0,28 ab	0,15 a	0,71 ab	<L.D.	5,49 a
Mucuna	6,41 c	4,67 a	0,16 d	0,07 ab	0,32 b	<L.D.	2,65 b
Sorgo	12,72 a	4,82 a	0,31 a	0,092 ab	0,90 a	<L.D.	4,50 a

Médias seguidas da mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo Teste Tukey (p≤0,05).

T0 = Concentração no solo antes do plantio das espécies.