DOSSIÊ

AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE GIRASSOL (*Helianthus annuus*) NA FITORREMEDIAÇÃO DE Pb, Cu E Zn DE SOLOS

EVALUATION OF THE USE OF SUNFLOWER (*Helianthus annuus*) IN PHYTOREMEDIATION OF Pb, Cu and Zn IN SOIL

Luísa Helena dos Santos Oliveira[11]
Evandro Pereira Luiz[12]

Submissão: 08/12/2016 Aceite: 02/02/2017

Resumo: O presente trabalho avaliou a fitorremediação na remoção de Pb, Cu e Zn presentes no solo, com amostras preparadas em laboratório em concentrações conhecidas de cada metal pesado, utilizando girassol. Os teores de metais removidos foram analisados através da espectrometria de emissão atômica. O girassol removeu os três metais, com taxas superiores a 40% em todas as amostras, demonstrando ser eficiente e uma solução de baixo custo financeiro e impacto ambiental para locais contaminados.

Palavras chave: fitorremediação, *Hellianthus annus*, metais pesados, solos contaminados.

Abstract: The present work evaluated the phytoremediation in the removal of Pb, Cu and Zn present in the soil, with samples prepared in laboratory at known concentrations of each heavy metal using sunflower. The removed metal contents were analyzed by atomic emission spectrometry. The sunflower removed the three metals, with rates higher than 40% in all samples, proving to be efficient and a solution of low financial cost and environmental impact for contaminated sites.

Keywords: Phytoremediation, *Helianthus annuus*, heavy metals, contaminated soils.

[11] Professor Doutor. CECS/UFABC. E-mail: luisa.oliveira@ufabc.edu.br
[12] Eng. Ambiental e Urbano - UFABC. Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental - UFABC. E-mail: Evandro_pl@hotmail.com

Introdução

Metais pesados podem ser definidos como elementos químicos que possuem massa atômica entre 63,5 e 200,6 $g.mol^{-1}$ e massa específica maior do que 5 $g.cm^{-3}$. Os metais pesados podem ser classificados em metais pesados essenciais e não essenciais. Seres vivos requerem quantidades vestigiais de alguns metais pesados essenciais, como cobalto, cobre e zinco. Entretanto, concentrações excessivas de metais essenciais podem ser prejudiciais ao organismo (Srivastava & Majumder, 2008). Os metais pesados não essenciais, como o chumbo, o mercúrio e o arsênio, não possuem função biológica e podem ser tóxicos mesmo em pequenas concentrações. Ao contrário dos contaminantes orgânicos, metais pesados não são biodegradáveis e tendem a se acumular no ambiente e nos tecidos de organismos, causando alterações significativas nos ciclos bioquímicos dos seres vivos. Os metais pesados são classificados em três tipos: metais tóxicos (Hg, Pb, As, Cd, Ni, Zn, Cu, etc), metais preciosos (Ag, Au, Pt, Pd, etc) e radionuclídeos (U, Ra, Th, etc) (Wang & Chen, 2006).

A entrada de metais pesados no ambiente ocorre através de fontes naturais e antrópicas. Antes da civilização humana, os metais pesados eram liberados apenas por fontes naturais, como intemperização de rochas, erosão e atividade vulcânica, e a maior parte de sua massa se mantinha depositada em estratos geológicos, raramente interagindo com a biosfera em concentrações elevadas. O desenvolvimento da sociedade humana se baseou na exploração de recursos minerais, incluindo os metais pesados. Desde as civilizações antigas, os metais são extraídos por mineração e usados para fabricar armas e ferramentas. Com a modernização da sociedade, houve um aumento da demanda por metais, e um consequente aumento do fluxo de metais pesados entre a economia e o ambiente, frequentemente resultando em riscos para o ecossistema e para a saúde da população (Odum, 2000). Atualmente, as principais fontes antrópicas de metais pesados incluem mineração, fundição,

galvanização, uso de fertilizantes e pesticidas, descarte de lodo, efluentes industriais, resíduos sólidos urbanos e deposição de material particulado (Ali *et al.*, 2013).

O chumbo pode ser frequentemente encontrado na água potável em concentrações significativas. A principal fonte de contaminação na água potável é o chumbo presente nas tubulações e soldas que compõem os sistemas de distribuição de água, principalmente quando em contato com água corrosiva. O uso de soldas e tubulações de chumbo foi proibido, mas ainda existem diversos sistemas de distribuição que utilizam componentes de chumbo. O chumbo também pode ser encontrado na gasolina (tetraetil chumbo), pintura à base de chumbo, e liberado por processos industriais, como fundições e fabricação de baterias de chumbo-ácido (Pepper *et al.*, 2006). Outra importante fonte antrópica de chumbo é o uso de herbicidas e inseticidas (Wuana & Okieimen, 2011). As principais fontes antrópicas de emissão de cobre são o uso e a fabricação de pesticidas e fertilizantes (Khan *et al.*, 2007). Emissões de fundições e incineradores, e rejeitos de mineração e enriquecimento de minério são importantes fontes antrópicas de cobre e zinco. Uso excessivo de fertilizantes e pesticidas, lodos de tratamento de esgoto, alguns tipos de esterco pecuário e desgaste de superfícies galvanizadas estão entre as principais fontes antrópicas de zinco (Chaney, 1993).

As atividades humanas aumentaram significativamente as emissões atmosféricas de cádmio, chumbo, cobre, manganês e zinco. Estes metais posteriormente se depositam na superfície da Terra, desregulando os ciclos biogeoquímicos naturais destes elementos (Taylor *et al.*, 2010). Durante a revolução industrial, as emissões atmosféricas de metais pesados, principalmente de chumbo, aumentaram consideravelmente devido ao crescimento da demanda por metais e energia (Edgington & Robbins, 1976). No início da revolução industrial, atividades como mineração, fundição de

minérios e queima de carvão se tornaram as principais fontes de emissão de chumbo (REUER & Weiss, 2002).

O acúmulo de metais pesados pode ocorrer no solo, nas águas superficiais e subterrâneas, na cadeia alimentar e nos organismos vivos. Por não serem biodegradáveis, os efeitos tóxicos dos metais pesados podem ser observados mesmo em locais distantes das fontes de emissão (Fu *et al.*, 2014). A contaminação do ambiente por metais pesados resulta em uma série de riscos ecológicos: redução da fertilidade do solo, aumento da mortalidade dos peixes e dos vegetais, alteração da atividade microbiológica, e alteração da capacidade de troca catiônica do solo. Além dos riscos ecológicos, a contaminação por metais pesados também causa riscos à saúde humana e grandes implicações financeiras, devido aos custos de remediação de áreas contaminadas e aos prejuízos provocados a atividades econômicas, como pesca e agricultura (Chapman *et al.*, 2013).

A contaminação por metais pesados apresenta um sério risco para o meio ambiente e para a saúde humana, e os métodos tradicionais de remediação de áreas contaminadas são caros e frequentemente produzem poluição secundária. Portanto, a justificativa da realização deste trabalho é a importância de estudar métodos de remoção de baixo custo financeiro e ambientalmente amigáveis, como opções na remediação de áreas contaminadas por metais pesados.

A escolha do chumbo, cobre e zinco como metais estudados neste trabalho, justifica-se por serem metais pesados de ocorrência comum em contaminações do solo e da água por fontes antrópicas. No caso do chumbo, sua elevada toxicidade e associação a diversas complicações à saúde humana foram fatores que também influenciaram na escolha deste elemento como objeto de estudo.

Este trabalho teve como objetivo estudar a remoção de concentrações conhecidas de chumbo, cobre e zinco em amostras de solo pela fitorremediação, utilizando o girassol (*Helianthus annuus*), quantificando os

percentuais de remoção de cada metal pesado e estimando a concentração de metais pesados incorporada ao tecido vegetal da espécie utilizada. O girassol (*Helianthus annuus*) foi escolhido para a fitorremediação do solo por ser uma espécie nativa do continente americano, e possuir capacidade de remover metais pesados.

Material e Métodos

Preparação e caracterização de amostras

As amostras de solo foram preparadas a partir de soluções padrão de 1000 $mg.L^{-1}$ (SpecSol – Quimlab) dos metais a ser estudos: chumbo, cobre e zinco, na forma química de nitrato.

As amostras de solo receberam nomenclaturas de acordo com a concentração de metal pesado adicionada à amostra. A nomenclatura de cada amostra é indicada na Tabela 1. Além da nomenclatura individual das amostras, também foi adotada uma nomenclatura coletiva para um grupo de amostras, de acordo com a concentração de metais pesados adicionada ao solo, sendo que as amostras de solo que receberam adição de 5 $mg.kg^{-1}$, receberam a nomenclatura de A5 e as amostras de solo que receberam adição de 10 $mg.kg^{-1}$, receberam a nomenclatura de A10. A preparação das amostras foi realizada no laboratório de Processos Biológicos da UFABC.

Tabela 1. Nomenclatura das amostras de solo e água, de acordo com a concentração de metal pesado adicionada ao substrato

		Concentração adicionada	
Nome da amostra	Metal pesado	Na água ($mg.L^{-1}$)	No solo ($mg.kg^{-1}$)
Controle	Nenhum		
Pb5	Chumbo	5	5
Pb10		10	10
Cu5	Cobre	5	5
Cu10		10	10
Zn5	Zinco	5	5
Zn10		10	10

Amostras de solo

A resolução CONAMA 420 (Brasil, 2009) estabelece os valores máximos para a concentração de diversos metais pesados no solo e na água subterrânea. A Tabela 2 mostra os valores estabelecidos para chumbo, cobre e zinco na prevenção de contaminação do solo e de águas subterrâneas. Foram adicionados 5 e 10 $mg.kg^{-1}$ à concentração natural do solo no início dos experimentos de remediação do solo. Para o experimento de adsorção, os valores adotados podem ser comparados com os valores limites para águas subterrâneas, já que o objetivo do experimento é remover os metais pesados solúveis em água por fixação na fase sólida. Para o experimento de fitorremediação, a concentração adicionada ao solo está abaixo dos valores limites estabelecidos na resolução CONAMA, porém adicionada à concentração natural do solo pode ultrapassar tais valores, e além disso, deve-se ressaltar que mesmo baixas concentrações de metais pesados no solo podem contaminar as águas subterrâneas ou apresentar riscos ambientais de longo prazo devido à bioacumulação dos metais.

Tabela 2. Valores máximos de chumbo, cobre e zinco no solo e nas águas subterrâneas, de acordo com a resolução CONAMA 420 (2009)

	Valor máximo	
Metal pesado	Solo ($mg.kg^{-1}$)	Água subterrânea ($\mu g.L^{-1}$)
Chumbo	72	10
Cobre	60	2000
Zinco	300	1050

A caracterização granulométrica do solo foi realizada através dos ensaios de peneiramento e sedimentação, de acordo com a norma NBR 7181 (ABNT, 1984), no laboratório de geotecnia da UFABC. Antes do ensaio, o solo foi seco a ar, até atingir a umidade higroscópica, e em seguida os torrões de solo foram desmanchados, utilizando uma peneira de 19,1 mm. A massa de solo utilizada no ensaio foi de 1 kg, que representa a quantidade mínima estabelecida pela

norma NBR 6457 (ABNT, 1986). Inicialmente a amostra de solo foi passada por uma peneira com abertura de 2 mm. Como não houve retenção de solo nesta peneira, apenas de alguns restos de matéria orgânica não degradados, como lascas de madeira e fibras vegetais, foi realizado o peneiramento fino da amostra, tomando 70 g da amostra de solo. Antes do peneiramento, a amostra de solo foi seca em estufa em estufa a 110°C até obtenção de massa constante. Após secagem, foi medida a massa de solo seco, para determinar o teor de umidade. Em seguida a amostra foi passada sequencialmente por peneiras com aberturas 1,2, 0,6, 0,42, 0,25, 0,15 e 0,075 mm utilizando um agitador mecânico. As massas retidas em cada uma das peneiras foram medidas em uma balança com resolução de 0,01 g.

Para a realização do ensaio de sedimentação do solo, uma massa de 70 g de solo foi transferida para um béquer com volume de 250 mL. Com o auxílio de uma proveta, foi adicionado ao solo um volume de 125 mL do defloculante hexametafosfato de sódio, a uma concentração de 45,7 $g.L^{-1}$. O béquer foi agitado até que a amostra de solo ficasse totalmente imersa na solução e depois foi deixado em repouso por 24 horas. A mistura foi transferida para um copo de dispersão, utilizando água destilada para remover as partículas de solo aderidas ao béquer. Foi adicionada água destilada até que o nível da solução ficasse 5 cm abaixo das bordas do copo. A solução foi submetida à ação do copo de dispersão por 15 minutos. Em seguida, o material foi transferido para uma proveta de 1000 mL, e o volume foi completado com água destilada. A solução foi agitada com uma bagueta de vidro para manter as partículas em suspensão, e em seguida, a entrada da proveta foi fechada com uma das mãos e foram executados movimentos de rotação durante 1 minuto. Após a agitação, a proveta foi colocada em repouso sobre uma bancada, em um local de temperatura constante, foi anotado o horário do início da sedimentação e um densímetro foi inserido cuidadosamente na solução. As leituras do densímetro foram efetuadas nos tempos de sedimentação de: 30 segundos, 1, 2, 4, 8, 15 e

30 minutos, 1, 2, 4, 8 e 24 horas. A Lei de Stokes supõe que uma esfera caindo através de uma massa líquida atinge uma velocidade constante de queda, em função do quadrado do diâmetro da esfera, podendo ser expressa através de uma equação (1). As leituras de densidade do densímetro, realizadas ao longo do ensaio, foram utilizadas para determinar o percentual de grãos com diamêtro menor do que um diâmetro D, através de uma equação (2).

$$v = \frac{\gamma_s - \gamma_w}{1800.\mu} . D^2 \qquad (1)$$

Onde:

v = velocidade da queda;

γ_s = massa específica das partículas de solo (g.cm^{-3});

γ_w = massa específica da água (g.cm^{-3});

μ = viscosidade da água (g.s.cm^{-2});

D = diâmetro equivalente das partículas (mm).

$$\%<D = \frac{\gamma_s}{\gamma_s - \gamma_w} x \frac{V}{m_s} x(\gamma_L - \gamma_w).N \qquad (2)$$

Onde:

$\%<D$ = percentual de partículas menores que um diâmetro D;

V = volume da solução do ensaio (cm^3);

m_s = massa de sólidos contida na solução (g);

γ_L = massa específica da solução (g.cm^{-3});

N = percentual da massa de solo que passou pela peneira com abertura de 2,0 mm.

As amostras de solo foram preparadas a partir de solo orgânico (Cianex), obtido em uma loja de jardinagem. Foi preparada uma solução aquosa, a partir

de água destilada e soluções padrão de metais pesados. As soluções aquosas foram adicionadas para promover um acréscimo de concentração igual a 5 e 10 $mg.kg^{-1}$ nas amostras de solo, além da concentração natural de cada metal presente no solo. A solução foi incorporada ao solo, que foi deixado em repouso por 24 horas antes de iniciar qualquer experimento, para permitir que o solo atinja uma condição de equilíbrio.

Antes do início dos experimentos, foi medido o pH de cada amostra de solo, utilizando um medidor de pH de bancada (modelo NI PHM, NOVA instruments), calibrado através de soluções tampão de pH 4 e 7. O pH do solo foi medido em suspensão em água destilada após agitação, de acordo com a norma NBR 10005 (ABNT, 2004). O solo foi umedecido A temperatura média da solução de solo durante as medições foi de 23,2°C.

Determinação dos teores de metais pesados

A determinação dos teores de metais pesados na água, no solo e nas amostras de tecido vegetal foi realizada antes do início dos experimentos, para determinar a concentração inicial dos metais pesados nas amostras, e também durante a realização dos experimentos para determinar a concentração de metais pesados após a aplicação dos métodos de remediação e permitir uma análise da eficiência dos métodos aplicados.

Teores de metais pesados no solo

Para determinar a concentração de metais no solo foi utilizada a digestão com água régia auxiliada por micro-ondas (ISO 11466, 1995). Um grama de solo seco foi acondicionado em um recipiente de Teflon, com 2,35 mL de HNO_3 (65%) e 7 mL de HCl (37%). O recipiente foi então colocado em micro-ondas a 190°C por 25 minutos. Após o resfriamento, a substância foi filtrada e diluída para 50 mL com água deionizada. Após a digestão, os teores de metais

pesados de cada solução foram analisados por espectrometria de emissão atômica (ICP-AES).

Teores de metais pesados nos tecidos vegetais

Para realizar a determinação do teor de metais pesados nas amostras de tecido vegetal, foi necessário primeiramente realizar a digestão da amostra, e para isso foi adotado o método de digestão nitroperclórica.

Durante a digestão nitroperclórica, uma amostra de 500 mg de tecido vegetal seco e moído foi transferida para um tubo de digestão. No tubo de digestão serão adicionados 5 mL de ácido nítrico concentrado (concentração de 65%), a mistura foi homogeneizada e deixada em repouso por um dia. O tubo foi então aquecido em bloco digestivo a 160°C. Quando a solução estava clara, o tubo foi resfriado e 2 mL de ácido perclórico (concentração de 70%) foram adicionados à mistura. A amostra foi novamente colocada no bloco digestivo e a temperatura foi gradualmente aumentada até 210°C. O aquecimento foi interrompido quando a solução estava completamente transparente e começou a liberar uma fumaça branca. Após o resfriamento, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e o volume foi completado com água deionizada (Abreu *et al.*, 2005). O procedimento foi repetido para cada amostra analisada. Após a digestão das amostras de tecido vegetal, estas foram analisadas por espectrometria de emissão atômica (ICP-AES) para determinar a concentração de metais pesados.

Ensaios de fitorremediação do solo

O ensaio de fitorremediação do solo foi conduzido no laboratório de processos biológicos da UFABC, em área com exposição à luz solar. Inicialmente, foram plantadas sementes de girassol (*Helianthus annuus*) em jardineiras contendo solo sem contaminantes. Após quatro semanas, foram selecionados indivíduos de tamanho e massa semelhantes (massa média de 21,6

g), que foram cuidadosamente retirados do solo não contaminado, pesados e replantados em vasos plásticos contendo um quilograma de solo com concentração conhecida de um dos metais pesados (Turgut *et al.*, 2010). A reposição de água no solo, durante o experimento, foi realizada com água deionizada a cada dois dias. O experimento teve duração de cinco semanas, com amostras de solo e tecido vegetal da parte aérea sendo retiradas a cada semana até o término do experimento.

As amostras de tecido vegetal coletadas foram lavadas com água deionizada, acondicionadas e devidamente identificadas. Posteriormente foram secas em estufa a 60°C por 72 horas. Após secagem, a matéria vegetal foi moída em moinho tipo Willey para determinação do teor de metais pesados.

Ensaios de biossorção

O experimento foi conduzido no laboratório de processos biológicos, utilizando a serragem como material adsorvente. Foi utilizada serragem de madeira não tratada de *Pinus*, adquirida em uma loja de material para jardinagem. A serragem foi inicialmente lavada três vezes com água deionizada para promover a remoção das partículas mais finas e outras substâncias solúveis. Após a lavagem, o material foi seco em estufa a uma temperatura de 70°C por 12 horas, e então o material foi peneirado em uma peneira de malha #30 (0,6 mm de abertura) para ser utilizado nos ensaios de biossorção (Singh *et al.*, 2011).

No experimento de biossorção na água, foram adicionados 2 g de serragem em um volume de 100 mL de solução com concentração conhecida de um dos metais pesados. O experimento foi realizado em batelada, utilizando um béquer e um agitador magnético para misturar a solução a 300 rpm por um período de tempo conhecido (Bozic *et al.*, 2009). Os períodos de agitação do experimento foram de 5, 10, 30, 60 e 90 minutos. Após a agitação, a mistura foi filtrada através de um filtro para seringa de 0,45 μm e foi medida a concentração de metais pesados remanescente na água, utilizando a espectrometria de

emissão atômica (ICP-AES), do mesmo modo como foi descrito anteriormente, na determinação do teor de metais pesados em amostras de água. A quantidade de metais pesados adsorvidos na serragem foi calculada utilizando a seguinte equação (3):

$$q(t) = \frac{(Ci - C_f).V}{m} \quad (3)$$

Onde:

q(t) = massa de metal adsorvida por massa de adsorvente ($mg.g^{-1}$);

C_i = concentração inicial de metal pesado na água ($mg.L^{-1}$);

C_f = concentração final de metal pesado na água ($mg.L^{-1}$);

V = volume total de solução (L);

m = massa de material adsorvente (g).

No experimento de biossorção no solo, foram adicionados 2 g de serragem em uma massa de 100 g de solo. A serragem foi incorporada ao solo de forma a garantir uma mistura homogênea. O experimento teve duração de cinco semanas, com amostras de 1 g de solo sendo retiradas a cada uma semana. A massa de solo amostrada foi diluída em 100 ml de água deionizada e a solução foi agitada por uma hora a 300 rpm. Após agitação, a mistura foi filtrada em um filtro de seringa de 0,45 μm (Cao *et al.*, 2009). Após a filtragem da solução, foi medida a concentração de metais pesados dissolvidos em solução aquosa utilizando espectrometria de emissão atômica (ICP-AES). Antes do início do experimento foi determinada a quantidade de metais pesados solúveis em água no solo, para que seja possível comparar com a quantidade solúvel em água

após o experimento de biossorção, e assim quantificar a massa de metais pesados adsorvida pela serragem.

Análise estatística

Para cada amostra, realizada em triplicata, foram calculados a média, o desvio padrão e a variância. Em seguida foi utilizado o Teste de Tukey para determinar se as concentrações médias de cada metal pesado após tratamento foram significativamente diferentes das concentrações médias antes da remediação. De acordo com o Teste de Tukey, duas médias são significativamente diferentes quando:

$$[y_i - y_j] > T_\alpha$$

Onde:

$$T_\alpha = q_\alpha(a, f)\sqrt{\frac{MQ_E}{n}}$$

y_i e y_j = médias analisadas;

$q_a(a,f)$ = distribuição da amplitude *studentizada*, cujos valores são tabelados e variam em função do número de tratamentos (*a*) e do número de graus de liberdade (*f*);

MQ_E = Quadrado médio residual, que consiste na média dos quadrados dos desvios dentro de um mesmo tratamento;

n = número de repetições do tratamento.

Foi adotado um nível de significância de 5% (α=0,05) para comparar as médias de concentração de metais pesados através do Teste de Tukey. O Anexo I contém uma tabela com valores de distribuição de amplitude (*q*) para o nível de significância adotado. Para cada amostra, o número de repetições (*n*) foi igual a 3, pois os experimentos foram realizados em triplicatas.

Resultados e Discussão

Remediação do solo

Inicialmente, foi realizada a caracterização do solo, onde foram analisadas sua granulometria seu pH e a presença de metais pesados no solo antes do início dos experimentos. Os resultados obtidos nos ensaios de peneiramento e sedimentação indicaram que o solo utilizado nos experimentos é composto de 37,2% de areia, 44% de silte e 18,8% de argila. A textura do solo amostrado pode ser classificada como franca, pelo sistema trilinear de classificação textural adotado pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), e pode ser classificado como silte argiloso de acordo com a nomenclatura adotada pela NBR 7250 (ABNT, 1982). Após a secagem da amostra de solo em estufa, foi obtido um valor de umidade do solo igual a 51,3%, calculado através da razão entre a massa do solo seco e a massa de solo total. O solo utilizado nos experimentos apresenta uma coloração marrom escura. A coloração do solo e a presença de lascas de madeira e fibras vegetais indicam que este solo possivelmente apresenta alto teor de matéria orgânica.

Os valores das concentrações de metais pesados no solo antes do início do experimento estão dispostos na Tabela 3. Foram encontrados valores de concentração bastante baixos para o chumbo e o cobre, e valores maiores para a concentração de zinco. As concentrações dos três metais estudados estão bem abaixo dos limites estabelecidos para solos não contaminados na resolução CONAMA 420 (Brasil, 2009).

Tabela 3. Concentrações de metais pesados no solo antes do início dos experimentos

Metal pesado	Concentração ($mg.kg^{-1}$)
Chumbo	7,32
Cobre	9,28
Zinco	32,41

Os valores de pH encontrados para cada uma das amostras de solo estão dispostos dispostos na Tabela 4. O controle apresentou um pH médio igual a 6,123, indicando uma leve acidez que pode ser justificada pela presença de matéria orgânica. Nas amostras que receberam adição de metais pesados, foi observada uma acidez maior do que no controle, que pode ser justificada pela presença de íons nitrato nas soluções de metais pesados utilizadas.

Tabela 4. Valores médios de pH para as amostras de solo utilizadas nos experimentos

Amostra	pH médio
Controle	6,12
Pb5	5,63
Pb10	5,42
Cu5	5,67
Cu10	5,5
Zn5	5,59
Zn10	5,35

Fitorremediação do solo

Os teores iniciais de cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco na biomassa do girassol foram medidos para detectar a presença destes metais nos tecidos vegetais antes do início do experimento. Os resultados da medição dos teores destes metais estão dispostos na Tabela 5. Foi possível observar que a biomassa do girassol continha concentrações iniciais de chumbo, cobre, zinco, cromo e níquel. A presença destes elementos na biomassa do girassol é comum

em pequenas concentrações, pois são micronutrientes necessários para o crescimento da planta, com exceção do chumbo, que é um metal não essencial, e cuja presença pode ser explicada pela presença de chumbo no solo não contaminado em que os girassóis foram plantados. O fato de não ocorrer a detecção de cádmio na biomassa não significa que este elemento não esteja presente no tecido vegetal do girassol, podendo estar em concentrações abaixo do limite de detecção do método de espectrometria de emissão atômica, que foi de 1 $\mu g.kg^{-1}$ (equivalente a 1 $ng.g^{-1}$) nos ensaios de fitorremediação do solo.

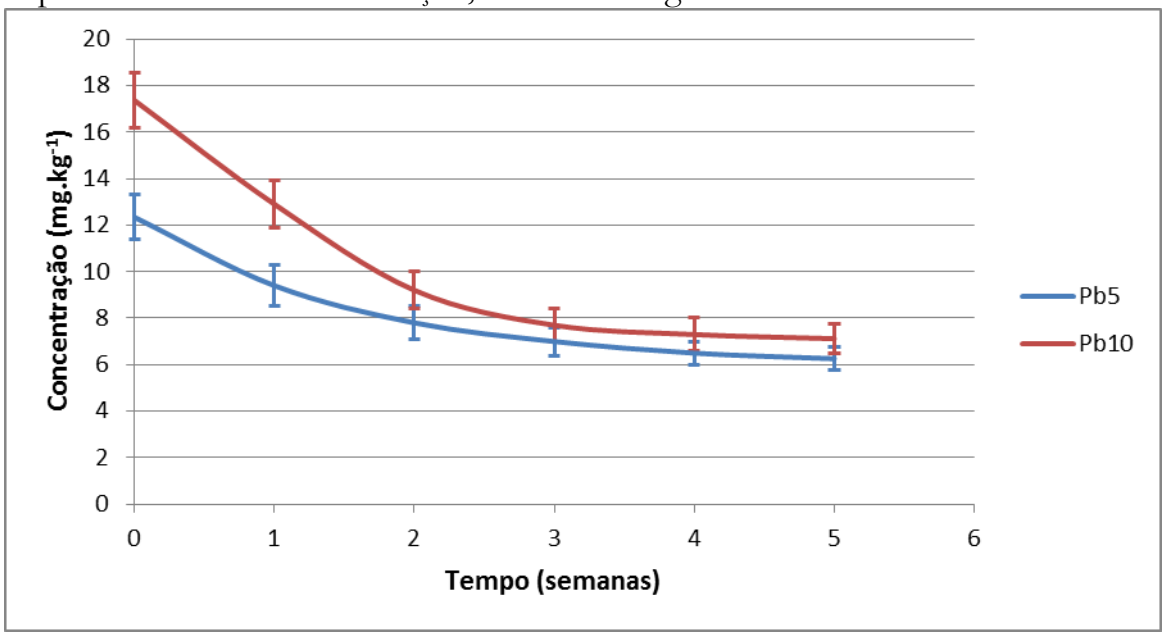
Tabela 5. Concentração dos metais pesados na biomassa do girassol antes do início do experimento de fitorremediação

Metal pesado	Concentração ($\mu g.g^{-1}$)
Cádmio	ND
Chumbo	1,1
Cobre	15
Cromo	1,2
Níquel	1,3
Zinco	19

ND – Não detectado pelo método de espectrometria

A variação da concentração de chumbo no solo, durante o experimento de fitorremediação, pode ser observada na Figura 1. O gráfico permite observar que na amostra Pb5 a taxa de remoção reduz progressivamente ao longo das semanas de ensaio, enquanto na amostra Pb10 a taxa de remoção é mais acentuada nas duas primeiras semanas do experimento. A queda na concentração de chumbo foi mais acentuada para a amostra Pb10, que possui maior concentração inicial do metal.

Figura 1. Gráfico da variação da concentração de chumbo no solo durante o experimento de fitorremediação, utilizando o girassol.



Durante a realização do experimento de fitorremediação do solo para remoção de chumbo, foi possível observar amarelamento das folhas após 15 dias de duração, indicando sinais de clorose. Na última semana do experimento, as folhas adquiriram uma coloração marrom e houve perda de grande parte da biomassa original. Pode-se observar uma comparação entre as condições dos girassóis utilizados na remoção de chumbo no início do experimento e na sua última semana na Figura 2 (Pb5) e Figura 3 (Pb10). Os girassóis plantados em vasos contendo solo não contaminado (controle) não apresentaram amarelamento e perda de biomassa. As condições das plantas colocadas em situação de controle podem ser observadas na Figura 4. O amarelamento e perda de biomassa dos girassóis expostos ao chumbo não ocorreu durante as primeiras semanas do experimento, indicando que os efeitos nocivos sofridos pelas plantas possivelmente foram causados pela exposição de longo prazo ao chumbo.

Figura 2. Girassol utilizado no tratamento do solo contaminado por chumbo (Pb5), durante a primeira e a quinta semana do experimento de fitorremediação.

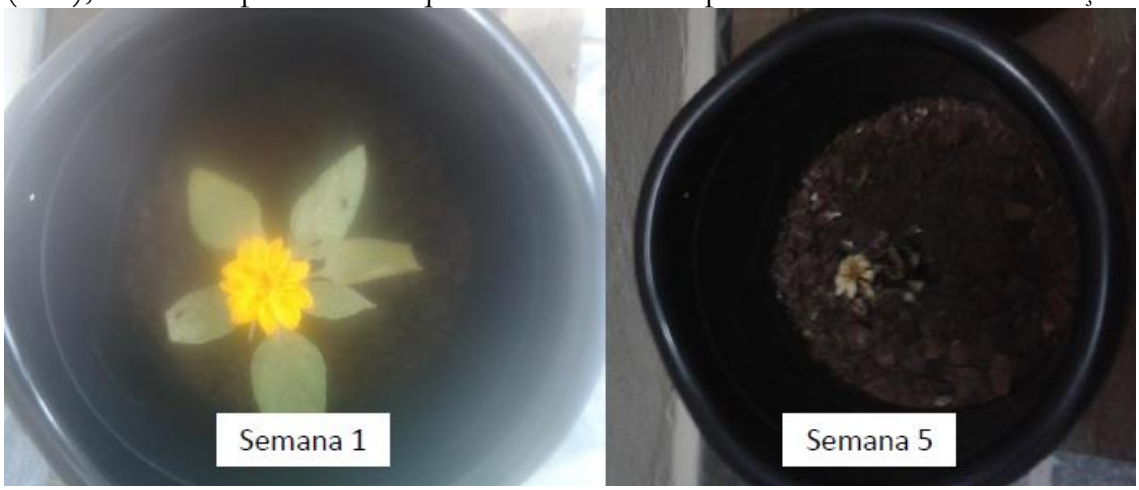


Figura 3. Girassol utilizado no tratamento do solo contaminado por chumbo (Pb10), durante a primeira e a quinta semana do experimento de fitorremediação.



Figura 4. Girassol plantado em vaso contendo solo não contaminado (controle), durante a primeira e a quinta semana do experimento de fitorremediação.



A variação da concentração de cobre durante o ensaio de fitorremediação do solo pode ser vista na Figura 5. Observando o gráfico, pode-se notar que a taxa de remoção se mantém praticamente constante ao longo do experimento. Os efeitos tóxicos observados nos girassóis expostos ao cobre foram bastante suaves. Notou-se apenas um leve amarelamento e alguma perda de coloração nas pontas de uma pequena parte das folhas. Os girassóis expostos ao cobre apresentaram um crescimento visível durante a realização do experimento. A comparação entre as condições dos girassóis usados na remoção de cobre pode ser vista na Figura 6 (Cu5) e na Figura 7 (Cu10). É possível que a taxa de remoção de cobre constante observada no ensaio tenha ocorrido devido à tolerância apresentada pelos girassóis à exposição de longo prazo ao cobre.

Figura 5. Gráfico da variação da concentração de cobre no solo durante o experimento de fitorremediação, utilizando o girassol.

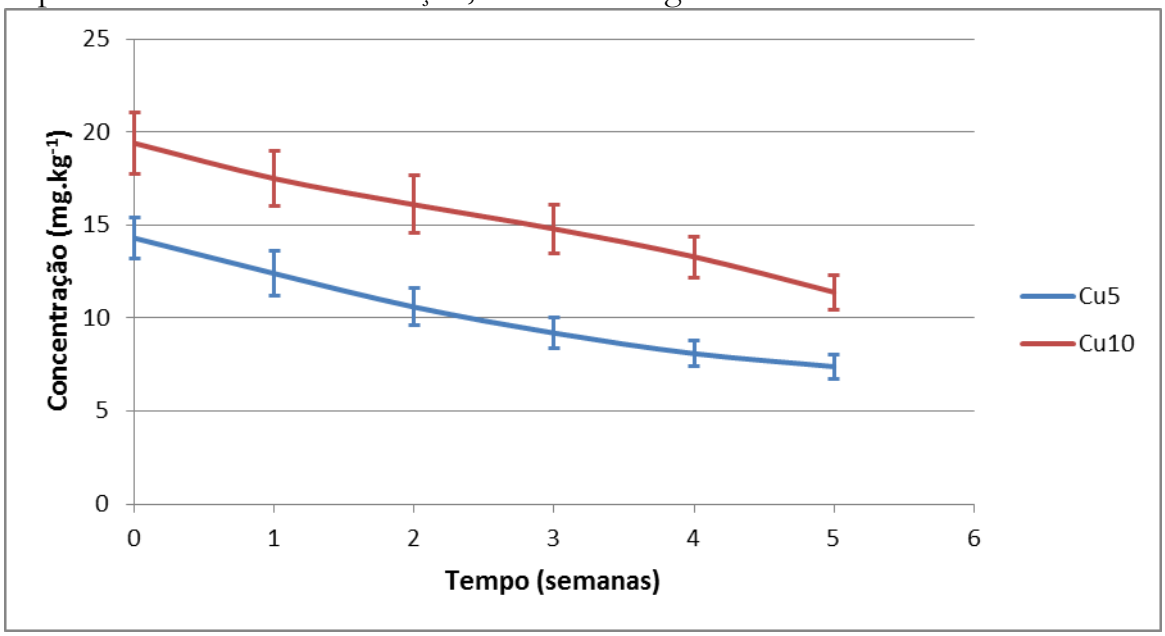


Figura 6. Girassol utilizado no tratamento do solo contaminado por cobre (Cu5), durante a primeira e a quinta semana do experimento de fitorremediação.

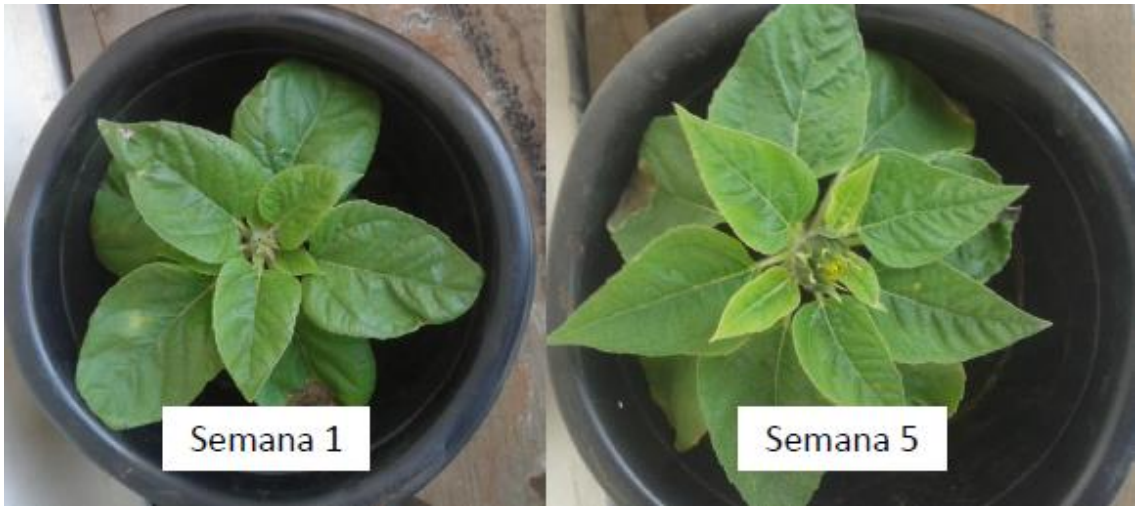
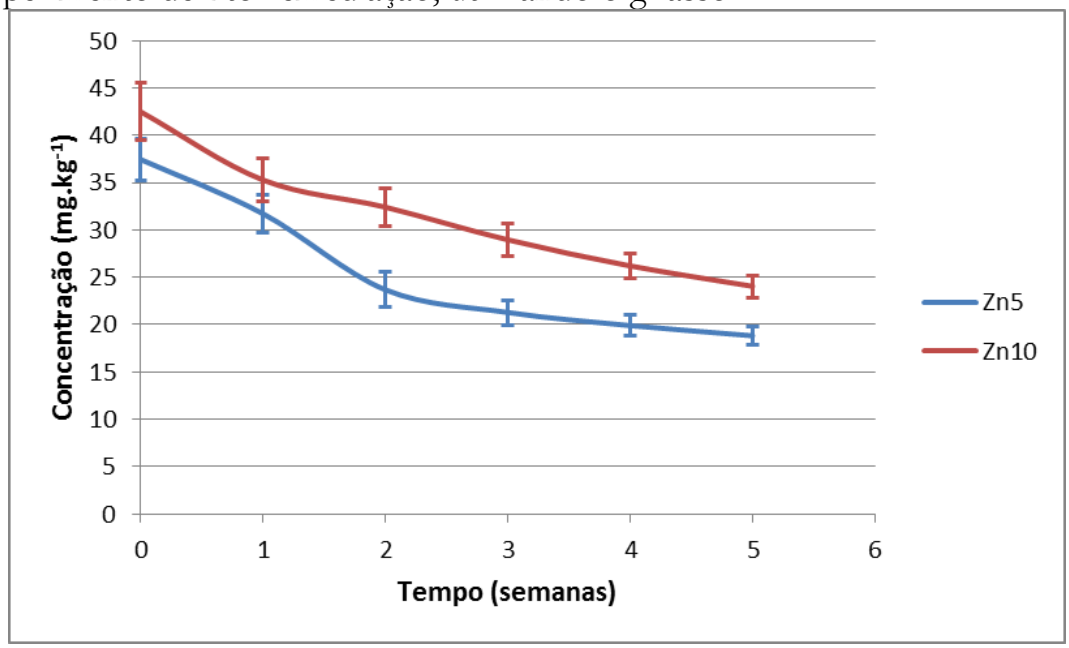


Figura 7. Girassol utilizado no tratamento do solo contaminado por cobre (Cu10), durante a primeira e a quinta semana do experimento de fitorremediação.



A variação da concentração de zinco no solo durante as cinco semanas de duração do experimento de fitorremediação, pode ser vista através de um gráfico na Figura 8. Na amostra Zn5, a taxa de remoção é claramente mais acentuada nas duas primeiras semanas. Já na amostra Zn10, percebe-se uma remoção mais intensa na primeira semana, e uma remoção mais lenta e contínua a partir da segunda semana do experimento.

Figura 8. Gráfico da variação da concentração de zinco no solo durante o experimento de fitorremediação, utilizando o girassol.

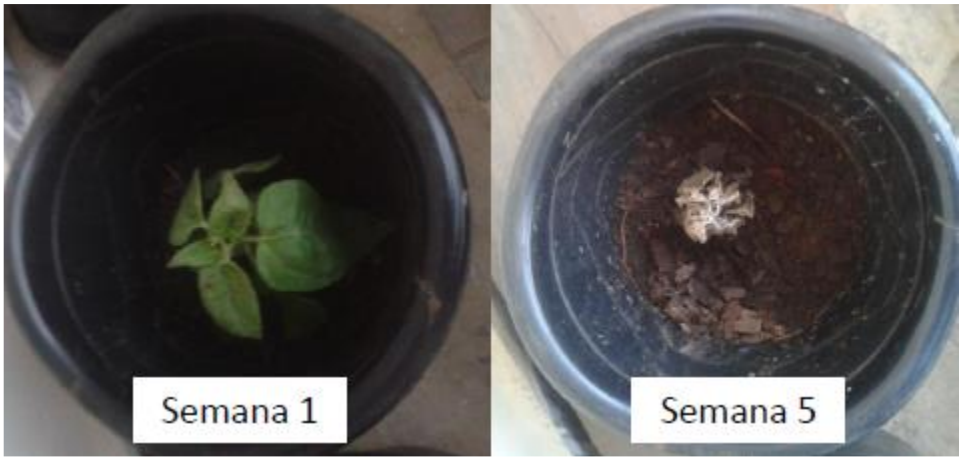


A comparação da condição dos girassóis usados na remoção de zinco, no início e no final do experimento, pode ser visto na Figura 9 (Zn5) e na Figura 10 (Zn10). As folhas das plantas apresentaram amarelamento após 20 dias, e apresentaram perda total de coloração após 28 dias do início do experimento. Ao final do experimento, as plantas estavam secas, sem coloração e apresentando tamanho reduzido, indicando sinais de necrose. Os efeitos adversos observados possivelmente são decorrentes da elevada concentração natural de zinco encontrada no solo (32,41 $mg.kg^{-1}$), que juntamente com o zinco adicionado às amostras, resultou em uma concentração elevada o suficiente para causar os efeitos tóxicos observados nos girassóis.

Figura 9. Girassol utilizado no tratamento do solo contaminado por zinco (Zn5), durante a primeira e a quinta semana do experimento de fitorremediação.



Figura 10. Girassol utilizado no tratamento do solo contaminado por zinco (Zn10), durante a primeira e a quinta semana do experimento de fitorremediação.



Na fitorremediação do chumbo no solo, a taxa de remoção não foi tão gradual, e apresentou maior intensidade nas primeiras semanas, podendo associada à biodisponibilidade tipicamente baixa do chumbo no solo (Prasad, 2003), resultando em uma remoção da fração disponível do metal pesado no início do ensaio e uma impossibilidade em extrair a fração indisponível, que tende a permanecer no solo em estado insolúvel.

Através dos ensaios de fitorremediação, foram obtidos os valores de concentração inicial, concentração final e percentual de remoção de cada metal pesado em cada uma das amostras de solo. É importante ressaltar que a Tabela 6 mostra os valores totais da concentração inicial e final, incluindo a concentração natural dos metais no solo utilizado e a concentração adicionada através de soluções padrão durante a preparação das amostras. Observando os resultados, pode-se notar que o percentual de remoção foi superior a 40% em todos os ensaios conduzidos. Com exceção da amostra Cu10, em todas as outras foi observada uma concentração final dos metais pesados inferior à concentração natural solo, indicando que houve uma remoção completa da concentração adicionada às amostras de solo.

Tabela 6. Concentração inicial e final dos metais pesados nas amostras de solo usadas no ensaio de fitorremediação

Amostra	Concentração inicial ($mg.kg^{-1}$)		Concentração final ($mg.kg^{-1}$)		Percentual de remoção (%)
Pb5	12,34	±0,97[a]	6,26	±0,49[b]	49,27
Pb10	17,36	±1,18[a]	7,12	±0,63[b]	58,99
Cu5	14,32	±1,12[a]	7,41	±0,66[b]	48,25
Cu10	19,41	±1,67[a]	11,39	±0,92[b]	41,32
Zn5	37,45	±2,21[a]	18,83	±0,95[b]	49,72
Zn10	42,49	±3,05[a]	24,06	±1,17[b]	43,37

Os valores médios de concentração inicial e concentração final foram comparados para cada elemento; médias seguidas das mesmas letras não diferem entre si, de acordo com o Teste de Tukey, com grau de significância de 5%

De acordo com o Teste de Tukey, aplicado com um nível de significância de 5% (α=0,05), os valores médios de concentração final dos metais pesados no solo são significativamente diferentes dos valores de concentração inicial em todos os casos, indicando que o tratamento promoveu uma remoção estatisticamente significativa dos metais pesados.

As concentrações iniciais dos metais pesados no solo, já estavam abaixo do padrão de contaminação estabelecido pela resolução CONAMA 420 (Brasil, 2009). Após o tratamento, as concentrações ficaram ainda mais distantes da concentração limiar para solos contaminados, aumentando o nível de segurança para usos sensíveis do solo, como a agricultura.

A Tabela 7 mostra a concentração de cada metal pesado no tecido vegetal dos girassóis, após a finalização dos ensaios de fitorremediação. O zinco apresentou as maiores concentrações no tecido vegetal. Para o cobre e o zinco, as concentrações de metais retidas no tecido da planta não apresentaram grande diferença entre as amostras A5 e A10, indicando que houve uma saturação da capacidade dos girassóis em acumular estes dois metais durante o experimento.

No caso do chumbo, houve maior acumulação nas amostras A10, indicando que a saturação da planta não deve ter sido um fator limitante na remoção do metal, e que provavelmente a biodisponibilidade do chumbo no solo deve ter limitado a remoção. Vale destacar que os resultados apresentados foram obtidos sem a utilização de nenhum quelante, indicando que é viável realizar a fitorremediação do solo sem o uso dos mesmos.

Tabela 7. Concentração dos metais pesados no tecido vegetal dos girassóis após a realização dos ensaios de fitorremediação do solo

	Concentração ($\mu g.g^{-1}$)		
Metal pesado	Controle	A5	A10
Chumbo	3	282	476
Cobre	15	330	381
Zinco	19	881	863

Marques *et al.* (2013) encontraram valores de acúmulo de zinco de 468 $\mu g.g^{-1}$ na biomassa do girassol, em um solo contendo uma concentração inicial de 500 $mg.kg^{-1}$ de zinco. Apesar de uma concentração inicial menor de zinco no solo, o presente trabalho encontrou um valor maior para a concentração acumulada na biomassa da planta, que pode ser explicado pela duração mais longa deste experimento, que foi de cinco semanas enquanto o experimento dos autores teve duração de duas semanas. Outro fator que pode ter contribuído para a elevada acumulação de zinco, foi a baixa massa dos girassóis utilizados neste trabalho em comparação com a massa de solo tratada: 20 g para 1 kg de solo.

Conclusões

O girassol (*Helianthus annuus*) foi eficiente na remoção dos três metais estudados, mesmo sem o uso de quelantes. Porém, as plantas utilizadas apresentaram sinais de intoxicação durante os ensaios de fitorremediação do solo contendo chumbo e zinco, indicando que não foram capazes de tolerar as concentrações destes metais durante o tempo de exposição a que foram submetidas.

A fitorremediação é aplicável somente na zona não saturada, acima do lençol freático. É importante ressaltar, que devido às suas características, a fitorremediação é um método mais indicado para a remediação *in situ*.

Este método apresentou um bom desempenho na remoção de metais pesados do meio contaminado e pode ser inicialmente considerado como solução de baixo custo financeiro e impacto ambiental para o tratamento de áreas contaminadas. Entretanto, a eficiência do método deve ser testada em escalas maiores e diferentes condições antes de ser aplicado de forma segura na remediação de locais contaminados.

Referências Bibliográficas

ABREU, M.F.; FURLANI, A.M.C.; ABREU, C.A.; SANTOS, P.H.; PAZ-GONZALES, A. Total Element Concentration Quantification in Substrates. **Acta Horticulturae**, v.697, p.315-319, 2005.

ALI, H.; KHAN, E.; SAJAD, M.A. Phytoremediation of heavy metals – Concepts and applications. **Chemosphere**, v.91, p.869-881, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7250:** Identificação e descrição de amostras de solos obtidas em sondagens de simples reconhecimento dos solos. Rio de Janeiro, 1982.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181:** Análise Granulométrica. Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6457:** Amostras de solo. Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005:** Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

BOZIC, D.; STANKOVIC, V.; GORGIEVSKI, M.; BOGDANOVIC, G.; KOVACEVIC, R. Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees. **Journal of Hazardous Materials**, v.171, p.648-692, 2009.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **CONAMA nº 357.** Resolução nº 357, 18 de março de 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **CONAMA nº 420.** Resolução nº 420, 28 de dezembro de 2009.

CAO, X.; WAHBI, A.; MA, L.; LI, B.; YANG, Y. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid. **Journal of Hazardous Materials**, v.164, p.555-564, 2009.

CHANEY, R.L. **Zinc Phytotoxicity.** In: ZInc in Soils and Plants. Editor: ROBSON, A.D. Springer Netherlands, p.135-150, 1993.

EDGINGTON, D.N.; ROBBINS, J.A. Records of lead deposition in Lake Michigan sediments since 1800. **Environmental Science & Technology**, v.10, p.266-274, 1976.

FU, J.; ZHAO, C.; LUO, Y.; LIU, C.; KYZAS, G.Z.; LUO, Y.; ZHAO, D.; AN, S.; ZHU, H. Heavy metals in surface sediments of the Jialu River, China: Their relations to environmental factors. **Journal of Hazardous Materials**, v.270, p.102-109, 2014.

ISO 11466. **International Standard: Soil quality – Extraction of trace elements soluble in aqua regia.** 1995.

KHAN, M.A.; AHMAD, I.; RAHMAN, I. Effect of environmental pollution on heavy metal content of *Withania somnifera*. **Journal of the Chinese Chemistry Society**, v.54, p.339-343, 2007.

MARQUES, A.P.G.C.; MOREIRA, H.; FRANCO, A.R.; RANGEL, A.O.S.S.; CASTRO, P.M.L. Inoculating *Helianthus annuus* (sunflower) grown in zinc and cadmium contaminated soils with plant growth promoting bacteria – Effects on phytoremediation strategies. **Chemosphere**, v.92, p.74-83, 2013.

ODUM, H.T. **Heavy metals in the environment: using wetlands for their removal.** Boca Raton: CRC Press LLC, 2000.

PEPPER, I.L.; GERBA, C.P.; BRUSSEAU, M.L. **Environmental & pollution science.** Academic press, 2ª ed, 2006.

PRASAD, M.N.V. Phytoremediation of metal-polluted ecosystems: hype for commercialization. **Russian Journal of Plant Physiology**, v.50, p.686–700, 2003.

REUER, M.K.; WEISS, J.W. Anthropogenic lead dynamics in the terrestrial and marine environment. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v.360, p.2889-2904, 2002.

SRIVASTAVA, N.K.; MAJUMDER, C.B. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v.151, p.1-8, 2008.

TAYLOR, M.P.; MACKAY, A.K.; HUDSON-EDWARDS, K.A.; HOLZ, E. Soil Cd, Cu, Pb and Zn contaminants around Mount Isa city, Queensland, Australia: Potential sources and risks to human health. **Applied Geochemistry**, v.25, p.841-855, 2010.

TURGUT, C.; BABAHAN, I.; ATATANIR, L.; CUTRIGHT, T.J. Assessment of Two New Ligands for Increasing the Uptake of Cd, Cr, and Ni in *Helianthus annuus* Grown in a Sandy-Loam Soil. **Water, Air and Soil Pollution**, v.210, p.289-295, 2010.

WUANA, R.A.; OKIEIMEN, F.E. Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. **ISRN Ecology**, p.1-20, 2011.