



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Maria Luiza Félix Marques Kede

**O uso de fosfatos associado à fitorremediação em solos de Santo Amaro
(BA) contaminados por metais tóxicos**

Rio de Janeiro

2014

Maria Luiza Félix Marques Kede

**O uso de fosfatos associado à fitorremediação em solos de Santo Amaro (BA)
contaminados por metais tóxicos**



Tese de doutorado apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de doutora, ao Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Monitoramento e Controle Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Dra. Marcia Marques Gomes

Coorientadores: Prof. Dr. Daniel Vidal Pérez

Prof. Dr. Josino Costa Moreira

Rio de Janeiro

2014

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/A

K26
Tese

Kede, Maria Luiza Félix Marques

O uso de fosfatos associados à fitorremediação em solos de Santo Amaro (BA) contaminados por metais tóxicos / Maria Luiza Félix Marques Kede. - 2014.

135 f.

Orientadora: Marcia Marques Gomes.

Coorientadores: Daniel Vidal Pérez e Josino Costa Moreira.

Tese (Doutorado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente.

1 Solos – Remediação – Teses. 2. Solos – Poluição – Teses. 3. Fitorremediação. I. Gomes, Márcia Marques. II. Pérez, Daniel Vidal. III. Moreira, Josino Costa. IV. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. V. Título.

CDU 628.5

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citado a fonte.

Assinatura

Data

Maria Luiza Félix Marques Kede

**O uso de fosfatos associado à fitorremediação em solos de Santo Amaro (BA)
contaminados por metais tóxicos**

Tese de doutorado apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de doutora, ao Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Monitoramento e Controle Ambiental.

Aprovado em 12 de maio de 2014.

Orientadores:

Prof^a. Dra. Marcia Marques Gomes
Faculdade de Engenharia – UERJ

Prof. Dr. Daniel Vidal Perez
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

Prof. Dr. Josino Costa Moreira
Fundação Oswaldo Cruz

Banca examinadora:

Prof^a. Dra. Elena Mavropoulos Oliveira Tude
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Prof. Dr. Paulo Rubens Guimarães Barrocas
Fundação Oswaldo Cruz

Prof. Dr. Sergio Machado Corrêa
Faculdade de Tecnologia – UERJ

Prof. Dr. Antônio Carlos Augusto Costa
Instituto de Química - UERJ

Rio de Janeiro

2014

AGRADECIMENTOS

Aos professores Marcia Marques, Daniel Pérez e Josino Moreira pela orientação, apoio e amizade no decorrer do trabalho.

Aos colegas da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), do Laboratório de Biorremediação e Fitotecnologias (LABIFI) Douglas Ferreira, Francisca Magalhães, Gabriele Araújo e em especial Silmara da Costa por estar sempre pronta a me ajudar.

Ao professor Daniel Pérez que me acolheu na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa- Solos) para que pudesse desenvolver esse trabalho. Aos professores José Polidoro, David Campos, Fabiano Balieiro, Paulo César, Etelvino Novotny e Silvio Tavares. A chefe dos laboratórios Rojane Chapeta, os técnicos Viviane Escaleira, Jean Marcel pelo apoio nas análises e manuseio dos equipamentos. Gilson Gregoris, Simone Pimenta, Siomara Bianchi, Felícia Miranda, Ademir da Silva, Lilian Bassil e Ricardo Lopes pelo apoio, incentivos e colaborações. A estagiária Daniele pela colaboração nas confecções das colunas. Ao professor Claudio Capeche e ao jardineiro Renan pela preparação das mudas de capim vetiver. Aos técnicos Juacy e Wellington pela preparação das amostras. Ao Ruben Auccaiase pelas análises realizadas. A secretária Silvana.

Ao professor Josino Moreira da Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz) que disponibilizou o Laboratório de Toxicologia Ambiental para o desenvolvimento do meu trabalho. Ao professor Fabio Veríssimo e a técnica Thelma Pavesi pelo apoio, amizade e realização dos testes. Aos estagiários Paulo Fellipe e Sidney Sales pela grande colaboração nos testes ecotoxicológicos. Ao professor Paulo Barrocas pelas discussões. A secretaria Lu sempre pronta a me ajudar.

Ao professor Luiz Carlos Bertolino do Centro de Pesquisa Mineral (CETEM) que disponibilizou o Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), pelo apoio, pelas discussões e amizade. Aos técnicos Antonieta Middea e Luiz Lima pelas análises e colaborações.

A professora Elena Mavropoulos do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pelas análises de DR-x, pelo apoio, incentivo, discussões e amizade. A Silvia Albuquerque e Andrea Machado por estarem sempre prontas a colaborar e pela amizade.

Aos professores do curso do Programa de Pós Graduação em Meio Ambiente (PPG-MA) e a secretárias Vera Varejão e Danielle.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte

Aos meus pais que sempre me apoiaram e que me fizeram chegar até aqui.

A todos que participaram desta realização seja direta ou indiretamente, o meu muitíssimo obrigada.

RESUMO

KEDE, Maria Luiza Félix Marques. *O uso de fosfatos associado à fitorremediação em solos de Santo Amaro (BA) contaminados por metais tóxicos*. 2014. 135 f. Tese (Doutorado em Meio Ambiente) - Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

A contaminação do solo no município de Santo Amaro (BA) por metais tóxicos provocada pelas atividades da empresa Plumbum Mineração tem gerado impactos sobre a saúde ambiental e humana. O objetivo da presente pesquisa foi avaliar a viabilidade da remediação deste solo contaminado por chumbo e cádmio, utilizando diferentes fontes de fosfatos e fitorremediação com o capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)]. O estudo foi realizado em colunas de PVC onde amostras de solo foram colocadas com a aplicação de fosfato dihidrogênio de potássio (KH_2PO_4) (T1); fertilizante fosfato natural reativo (FNR) (T2) e; uma mistura do KH_2PO_4 e de fertilizante FNR (T3). Amostras de solo contaminado sem tratamento (T0) foram utilizadas como controle. Após 60, 120 e 180 dias, alíquotas do solo foram retiradas das colunas para análises. Ao final de cada período, mudas de capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] foram plantadas em vasos com as amostras de solo: T0, T1, T2 e T3 em triplicata. Para a determinação das concentrações de chumbo e cádmio no solo e tecidos vegetais foi utilizado o ICP-OES. A partir das análises física e química constatou-se que o solo possui textura argilosa e capacidade de troca catiônica (CTC) elevadas. As extrações com solução de ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) e Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) mostraram que o tratamento T1 seguido do T3 foram os mais eficientes na imobilização de Pb e Cd. Entretanto, todos os tratamentos resultaram em concentrações de metais ainda disponíveis no solo que excediam os limites estabelecidos pela USEPA, sendo o solo, portanto, considerado tóxico mesmo após o tratamento. Com base nas concentrações de metais extraídos através da extração sequencial pelo método BCR após a remediação e a fitorremediação do solo, foi verificado que todos os três tratamentos com fosfatos foram eficientes em imobilizar o Pb e Cd nas formas menos solúveis, porém, o Cd permaneceu mais solúvel e com maior mobilidade do que o Pb. Os ensaios de letalidade utilizando minhoca *Eisenia andrei* mostraram que a mortalidade observada no solo após 60 dias de tratamento foi significativamente reduzida após 120 e 180 dias de tratamento. A perda de biomassa pelas minhocas também foi reduzida de acordo com o tempo de tratamento. O teste de germinação com alfaces (*Lactuca sativa* L.) indicou que as amostras de solo tratadas continuam bastante tóxicas, apesar da disponibilidade reduzida do Pb e do Cd como visto nos resultados da extração por TCLP e por BCR. A avaliação de risco ecológico potencial indicou que os tratamentos do solo com fosfatos associado à fitorremediação reduziram a mobilidade do Pb, principalmente nos tratamentos T1 e T3. Para o Cd o risco ecológico potencial aumenta consideravelmente quando comparado com o Pb demonstrando que esse elemento, apesar dos tratamentos com fosfatos mais a fitorremediação continua móvel. O tratamento com KH_2PO_4 (T1) foi o mais eficiente na redução da mobilidade, disponibilidade e da toxicidade dos metais, seguido pelo T3 e T2 para o Pb e o T3 seguido pelo T1 e T2 para o Cd.

Palavras chaves: Metais tóxicos. Remediação. Fosfatos. Fitorremediação. Biodisponibilidade.

ABSTRACT

KEDE, Maria Luiza Félix Marques. *The use of phosphates associated with phytoremediation in contaminated soils by toxic metals of Santo Amaro (BA)*. 2014. 135 f. Tese (Doutorado em Meio Ambiente) - Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

The soil contamination by toxic metals in Santo Amaro municipality (BA) by the industry Plumbum Mining has caused impacts on the environment and human health, as well as economic and social impacts due to the high levels of lead (Pb) and cadmium (Cd) in the air, soil and water. The aim of this research was to access the feasibility of remediating this soil using different sources of phosphates associated to the phytoremediation by vetiver grass [*Vetiveria zizanioides* (L.)]. Soil samples were treated in PVC columns with the application of dihydrogen potassium phosphate (KH_2PO_4) (T1), reactive natural phosphate fertilizer (RNP) (T2) and a mixture of KH_2PO_4 and RNP fertilizer (T3). Untreated contaminated soil samples (T0) were used as control. Soil samples were taken from the columns for analysis after 60, 120 and 180 days of treatment. At the end of each time period, vetiver grass [*Vetiveria zizanioides* (L.)] was planted in pots in triplicate with soil taken from the columns T0, T1, T2 and T3. To determine the concentration of Pb and Cd an ICP - OES was used. Based on the physical and chemical analyzes was found that the soil has clayey and high cation exchange capacity (CEC) that are found in Vertisols. Extractions with DTPA and TCLP showed that the most effective treatment to immobilize Pb and Cd was T1 followed by T3, however, exceeded the regulatory limit established by the USEPA and is therefore considered toxic. In the sequential extractions with BCR method after remediation and phytoremediation has been verified that all three treatments were effective in restraining Pb and Cd in the less soluble forms, however, the Cd is more soluble and has higher mobility than the Pb. Lethality tests using earthworms *Eisenia andrei* showed mortality was higher in the treatments 60 days, reducing registration of deaths at 120 and 180 days. The loss of biomass was reduced according to the treatment time. The germination tests with lettuce (*Lactuca sativa* L.) indicated that samples of treated soil still was toxic, although they have reduced the availability of Pb and Cd as seen in the results of the TCLP and BCR. The ecological potential risk assessment indicated that the treatment of the soil with phosphates and more phytoremediation reduced mobility of Pb, especially for T1 and T3. For Cd the ecological potential risk considerably increased compared with the element Pb demonstrating that despite therapy with phytoremediation more phosphates remains quite soluble. KH_2PO_4 Treatment with (T1) was the most effective in reducing mobility, availability and toxicity the metals followed by T3 and T2 to Pb and T3 followed by T1 and T3 to Cd.

Keywords: Toxic metals. Remediation. Phosphates. Phytoremediation. Bioavailability.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Município de Boquira e Baía de Todos os Santos, em destaque.	22
Figura 2 - Mecanismos utilizados pelas plantas no processo de fitorremediação.	36
Figura 3 - Capim vetiver [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)] localizado na Embrapa-Solos.	38
Figura 4 - Coleta de amostras de solo em Santo Amaro (BA).	40
Figura 5 - Localização do ponto de coleta no município de Santo Amaro.	41
Figura 6 - Etapas e reagentes utilizados na extração sequencial segundo o método BCR.	46
Figura 7 - Esquema das 72 colunas para a remediação e fitorremediação do solo.	52
Figura 8 - Preparação das colunas utilizadas na remediação do solo.	53
Figura 9 - Preparação das mudas de capim vetiver [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)].	55
Figura 10 - Representação dos 12 vasos usados para a realização da fitorremediação.	55
Figura 11 - Capim vetiver [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)] após 90 dias de desenvolvimento.	56
Figura 12 - Representação das caixas de germinação de vegetal de acordo com os tratamentos empregados nas amostras de solo contaminado.	59
Figura 13 - Extração sequencial segundo o método BCR.	66
Figura 14 - Fator de transferência solo-planta.	67
Figura 15 - pH nas soluções monometal de Pb e Cd e nas soluções bimetal de Cd/Pb em cinco amostras de fertilizantes.	69
Figura 16 - Isotermas de sorção para Pb em soluções monometal e bimetal (com Cd).	71
Figura 17 - Isotermas de sorção para Cd em soluções monometal e bimetal (com Pb).	72
Figura 18 - Difratograma de raios-X de fertilizantes fosfatados após tratamento com soluções monometais e bimetais contendo Cd e Pb.	76
Figura 19 - Imagem de MEV elétrons retroespalhados.	77
Figura 20 - Extração de Pb por DTPA após remediação com fosfatos em duas profundidades.	82
Figura 21 - Extração de Pb por DTPA após fitorremediação com capim vetiver [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)].	83
Figura 22 - Extração de Cd por DTPA após remediação com fosfatos em duas profundidades.	85
Figura 23 - Extração de Cd por DTPA após fitorremediação com capim vetiver [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)].	87

Figura 24 - Extração de Pb por TCLP após remediação com fosfatos em duas profundidades.	89
Figura 25 - Extração de Pb por TCLP após fitorremediação com capim vetiver [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)].	91
Figura 26 - Extração de Cd por TCLP após remediação com fosfatos em duas profundidades.	93
Figura 27 - Extração de Cd por TCLP após fitorremediação capim vetiver [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)].	95
Figura 28 - Extração de Pb por BCR após remediação com fosfatos em duas profundidades.	98
Figura 29 - Extração de Pb por BCR após fitorremediação com capim vetiver [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)].	100
Figura 30 - Extração de Cd por BCR após remediação com fosfatos em duas profundidades.	102
Figura 31 - Extração de Cd por BCR após fitorremediação com capim vetiver [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)].	104
Figura 32 - Fitorremediação de Pb com capim vetiver [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)].	106
Figura 33 - Fitorremediação de Cd com capim vetiver [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)].	108
Figura 34 - Fator de transferência do Pb contido no solo para o capim vetiver [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)].	110
Figura 35 - Fator de transferência do Cd contido no solo para o capim vetiver [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)].	112
Figura 36 - Recipiente com os béqueres contendo as amostras de solo após fitorremediação.	113
Figura 37 - Redução de biomassa em minhocas <i>Eisenia andrei</i> ao longo de 5 semanas.	115
Figura 38 – Germinação de sementes de alface (<i>Lactuca sativa</i> L.) em amostras de solo.	116
Figura 39 - Mudanças de alface (<i>Lactuca sativa</i> L.) após 7 dias de germinação.	117
Figura 40 - Índice de germinação após 7 dias de germinação de sementes de alfaces (<i>Lactuca sativa</i> L.).....	119
Figura 41 - Índice de velocidade de germinação de sementes de alface (<i>Lactuca sativa</i> L.).	119
Figura 42 - Índice de alongamento de raiz de alface (<i>Lactuca sativa</i> L.).....	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Tratamentos das amostras do solo com fontes diferentes de fosfato.	54
Tabela 2 - Características físicas e químicas das amostras de solo.	63
Tabela 3 - Valores orientadores de referência para investigação de substâncias em solos que possam oferecer risco a saúde humana (CONAMA, 420).	65
Tabela 4 - Concentração de metais em vegetal coletado no Município de Santo Amaro.....	65
Tabela 5 - Fósforo (P), cádmio (Cd) e chumbo (Pb) nas amostras de fertilizantes fosfatados.	68
Tabela 6 - pH inicial dos fertilizantes fosfatados em água e depois de 72 h.	68
Tabela 7 - Dissolução dos fertilizantes fosfatados em água Milli-Q.	70
Tabela 8 - Estimativa dos parâmetros dos modelos de sorção (Langmuir e Linear) calculada pelo program ISOFIT.	73
Tabela 9 - Dessorção das amostras de fertilizantes em $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5mmol L^{-1} por 72 h após sorção de Pb.	74
Tabela 10 -Dessorção das amostras de fertilizantes em $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5mmol L^{-1} por 72 h após sorção de Cd.....	75
Tabela 11 - Valores médios de pH do solo contaminado após remediação com fosfatos considerando os tratamentos.....	79
Tabela 12 - Valores de pH do solo contaminado após remediação com fosfatos considerando as profundidades.	79
Tabela 13 - Valores de pH do solo contaminado após fitorremediação com capim vetiver [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)].	80
Tabela 14 - Médias das concentrações de Pb após remediação considerando os tratamentos em cada tempo.	80
Tabela 15 - Médias das concentrações de Pb após remediação considerando as profundidades em cada tempo de tratamento.	81
Tabela 16 - Médias das concentrações de Pb após remediação considerando os tempos de tratamento.	81
Tabela 17 - Médias das concentrações de Pb após fitorremediação considerando os tratamentos em cada tempo.	82
Tabela 18 - Médias das concentrações de Pb após fitorremediação considerando os tempos de tratamento.	83

Tabela 19 - Médias das concentrações de Cd após remediação considerando os tratamentos em cada tempo.	84
Tabela 20 - Médias das concentrações de Cd após remediação considerando as profundidades em cada tempo de tratamento.	84
Tabela 21 - Médias das concentrações de Cd após remediação considerando os tempos de tratamento.	85
Tabela 22 - Médias das concentrações de Cd após fitorremediação considerando os tratamentos em cada tempo.	86
Tabela 23 - Médias das concentrações de Cd após fitorremediação considerando os tempos de tratamentos.....	86
Tabela 24 - Médias das concentrações de Pb após remediação considerando os tratamentos em cada tempo de tratamento.	88
Tabela 25 - Médias das concentrações de Pb após remediação com fosfatos considerando a profundidade em cada tempo de tratamento.	88
Tabela 26- Médias das concentrações de Pb após a remediação cm fosfatos considerando os tempos de tratamento.....	89
Tabela 27 - Médias das concentrações de Pb após fitorremediação considerando os tratamentos em cada tempo.	90
Tabela 28 - Médias das concentrações de Pb após fitorremediação considerando os tempos de tratamento.	90
Tabela 29 - Médias das concentrações de Cd após remediação considerando os tratamentos em cada tempo.	91
Tabela 30 - Médias das concentrações de Cd após remediação considerando as profundidades em cada tempo de tratamento.	92
Tabela 31 - Médias das concentrações de Cd após a remediação considerando os tempos de tratamento do solo.	92
Tabela 32 - Médias das concentrações de Cd após fitorremediação considerando os tratamentos em cada tempo.	93
Tabela 33 - Médias das concentrações de Cd após fitorremediação considerando os tempos de tratamento.	94
Tabela 34 - Médias das concentrações de Pb após remediação considerando os tratamentos em cada tempo.	97

Tabela 35 - Média das concentrações de Pb após fitorremediação considerando os tratamentos em cada tempo.	99
Tabela 36 - Médias das concentrações de Cd após remediação considerando os tratamentos em cada tempo.	101
Tabela 37 - Médias das concentrações de Cd após fitorremediação considerando os tratamentos em cada tempo.	103
Tabela 38 - Médias das concentrações de Pb na parte aérea do vetiver [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)] considerando os tratamentos.....	105
Tabela 39 - Médias das concentrações de Pb na raiz do vetiver [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)] considerando os tratamentos.....	105
Tabela 40 - Médias das concentrações de Cd na parte aérea do vetiver [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)] considerando os tratamentos em cada tempo.....	107
Tabela 41 - Médias das concentrações de Cd na raiz do vetiver [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)] considerando os tratamentos em cada tempo.....	107
Tabela 42 - Teste de letalidade nos três tempos de tratamento para 7 e 14 dias.	113
Tabela 43 - Variação de biomassa por tratamento nas amostras de solo aos 60, 120 e 180 dias.	114
Tabela 44 - Teste de germinação de sementes de alface (<i>Lactuca sativa</i> L.) nas amostras de solo após fitorremediação.	117
Tabela 45 - Médias da parte aérea das sementes de alface (<i>Lactuca sativa</i> L.) germinadas considerando os tratamentos.....	118
Tabela 46 - Médias das raízes das sementes de alface (<i>Lactuca sativa</i> L.) germinadas considerando os tratamentos.....	118
Tabela 47 - Avaliação de risco potencial ecológico nas amostras de solo tratadas e não tratadas.....	121
Tabela 48 - Eficiência dos tratamentos em relação ao Pb após remediação e fitorremediação das amostras de solo.	123
Tabela 49 - Eficiência dos tratamentos em relação ao Cd após remediação e fitorremediação das amostras de solo.	124

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BCR	Bureau Communautaire de Référence
C.V.	Coeficiente de variação ANOVA
Cd	Cádmio
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - SP
COBRAC	Companhia Brasileira de Chumbo
CRA	Centro de Recursos Ambientais - BA
CTC	Capacidade de troca catiônica
DTPA	Dietilenotriaminopentaacético
FNR	Fertilizante Fosfato Natural Reativo
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
HCL	Ácido clorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
ISOFIT	Isotherm Fiting Tool
KH ₂ PO ₄	Fosfato dihidrogênio de potássio
OMS	Organização Mundial de Saúde
Pb	Chumbo
pH	Potencial hidrogeniônico
ppb	Parte por bilhão
SRH	Secretaria de Recursos Hídricos
T0	Controle positivo
T1	KH ₂ PO ₄
T2	FNR
T3	KH ₂ PO ₄ + FNR
Tempo 1	60 dias de tratamento
Tempo 2	120 dias de tratamento
Tempo 3	180 dias de tratamento
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
USEPA	Environmental Protection Agency – USA

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	18
1	REFERENCIAL TEÓRICO	22
1.1	Município de Santo Amaro, características, histórico e contaminação	22
1.1.1	<u>Localização do Município de Santo Amaro</u>	22
1.1.2	<u>Características fisiográficas da Bacia Hidrográfica do Rio Subaé</u>	23
1.1.3	<u>População de Santo Amaro e a contaminação pela Plumbum Mineração</u>	25
1.2	Histórico da contaminação por metais tóxicos em Santo Amaro	27
1.3	Efeitos adversos do chumbo e cádmio	30
1.3.1	<u>Chumbo</u>	30
1.3.2	<u>Cádmio</u>	31
1.4	O uso de fosfatos em solos contaminados por metais tóxicos	33
1.5	A utilização de fitorremediação de solos contaminados por metais tóxicos	35
2	OBJETIVOS	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	Coleta do solo e de vegetal em Santo Amaro (BA)	40
3.2	Características físicas e químicas das amostras de solo	42
3.3	Determinação da concentração de metais nas amostras de solo e vegetal	42
3.3.1	<u>Extração através do ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA)</u>	42
3.3.2	<u>Extração pseudo-total através do método USEPA 3051a</u>	42
3.3.3	<u>Extração de metais do tecido vegetal através do método nitro-peróxido</u>	43
3.4	Mobilidade e disponibilidade do Pb e Cd nas amostras de solo e vegetal	43
3.4.1	<u>Teste de mobilidade do metal: Toxicity Characteristic Leaching Producere (TCLP)</u>	43
3.4.2	<u>Fracionamento químico nas amostras de solo</u>	44
3.4.3	<u>Fator de transferência do Pb e Cd contidos no solo para o vegetal</u>	47
3.5	Testes preliminares para a escolha do fertilizante usado na remediação	48
3.5.1	<u>Caracterização das amostras de fertilizantes fosfatados</u>	48
3.5.2	<u>Medidas de pH</u>	49
3.5.3	<u>Experimento de dissolução</u>	49
3.5.4	<u>Experimento de sorção</u>	49

3.5.5	<u>Experimento de dessorção</u>	50
3.5.6	<u>Caracterização das amostras de fertilizantes por DR-x e MEV/EDS</u>	50
3.5.7	<u>Isotherm Fitting Tool (ISOFIT) e critério de informação Akaike</u>	51
3.6	Remediação e fitorremediação do solo contaminado	51
3.6.1	<u>Tratamentos das amostras de solo com fontes de fosfato</u>	53
3.6.2	<u>Fitorremediação</u>	54
3.7	Avaliação ecotoxicológica nas amostras de solo contaminado	57
3.7.1	<u>Testes com minhocas da espécie <i>Eisenia andrei</i></u>	57
3.7.2	<u>Testes de fitotoxicidade utilizando sementes de alface (<i>Lactuca sativa</i> L.)</u>	58
3.8	Avaliação de risco ecológico potencial	60
3.9	Análises estatísticas	62
3.10	Método analítico dos metais	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1	Caracterização diagnóstica das amostras de solo	63
4.1.1	<u>Características físicas e químicas</u>	63
4.1.2	<u>Determinação da concentração de metais nas amostras de solo e vegetal</u>	64
4.1.2.1	Extração através do ácido Dietilenotriaminopentaacético (DTPA)	64
4.1.2.2	Extração pseudo-total através do método USEPA 3051a	64
4.1.2.3	Extração de metais do tecido vegetal através do método nitro-peróxido	65
4.1.3	<u>Avaliação da mobilidade e toxicidade do Pb e Cd contidos no solo e vegetal</u>	66
4.1.3.1	Teste de mobilidade do metal: Toxicity Characteristic Leaching Producere (TCLP)	66
4.2.3.2	Fracionamento químico nas amostras de solo	66
4.2.3.3	Fator de transferência dos metais Pb e Cd contidos no solo para o vegetal	67
4.2	Testes preliminares para a escolha do fertilizante usado na remediação	67
4.2.1	<u>Caracterização das amostras de fertilizantes fosfatados</u>	67
4.2.2	<u>Medidas de pH</u>	68
4.2.3	<u>Experimento de dissolução</u>	70
4.2.4	<u>Experimento de sorção</u>	71
4.2.5	<u>Experimento de dessorção</u>	73
4.2.6	<u>Caracterização das amostras de fertilizantes por DR-x e MEV/EDS</u>	75
4.3	Remediação e fitorremediação do solo contaminado	78
4.3.1	<u>Avaliação da mobilidade e toxicidade do Pb e Cd contidos no solo e vegetal</u>	78
4.3.1.1	Medidas de pH	78

4.3.1.2	Extração através do ácido Dietilenotriaminopentaacético (DTPA)	80
4.3.1.3	Teste de mobilidade do metal: Toxicity Characteristic Leaching Producere (TCLP)87	
4.3.1.4	Fracionamento químico nas amostras de solo.....	96
4.3.1.5	Extração de Pb e Cd do capim vetiver [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)]	105
4.3.1.6	Fator de transferência do Pb e Cd contidos no solo para o vegetal.....	110
4.4	Avaliação ecotoxicológica nas amostras de solo contaminado	112
4.4.1	<u>Testes com minhocas da espécie <i>Eisenia andrei</i></u>	115
4.4.2	<u>Testes de fitotoxicidade utilizando sementes de alface</u>	114
4.5	Análise de risco ecológico potencial	120
	CONCLUSÃO	125
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental por resíduos contendo substâncias químicas tóxicas tem se constituído em relevante problema para os ecossistemas em todo o mundo, particularmente nos países em desenvolvimento, onde as características socioeconômicas em geral contribuem para agravá-los. Atualmente é desconhecido o número de áreas contaminadas no Brasil, mas, a Coordenação Geral de Vigilância Ambiental da Secretaria de Vigilância em Saúde do Ministério da Saúde, através do programa intitulado Vigilância Ambiental em Saúde Relacionada às Áreas com Solos Contaminados (VIGISOLO), vem realizando o cadastramento das áreas terrestres potencialmente contaminadas por produtos perigosos existentes em todo o país.

Metais tóxicos são um dos principais contaminantes encontrados no Brasil e no mundo. Em geral, a contaminação pelos metais é resultante da disposição de rejeitos industriais nos solos por lançamento na atmosfera ou diretamente depositados. Os metais não são sintetizados nem destruídos pelo homem e, dependendo da dose, todas as formas de vida podem ser afetadas pela presença desses elementos. Os efeitos tóxicos dos metais sempre foram considerados como eventos de curto prazo, agudos e evidentes, como anúria e diarreia sanguinolenta, decorrentes da ingestão de mercúrio, por exemplo. Atualmente, ocorrências a médio e longo prazo são observadas, e as relações causa-efeito são pouco evidentes e quase sempre subclínicas. A manifestação dos efeitos tóxicos está associada à dose e pode distribuir-se por todo o organismo, afetando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos, organelas e membranas celulares. Contudo, a maioria da população não tem informações precisas sobre os riscos e as consequências da contaminação por esses metais para a saúde humana.

Entretanto, a toxicidade dos metais depende de sua forma química, ou seja, de sua especiação química. Por exemplo, o chumbo metálico, o íon Pb^{2+} , seus complexos e o chumbo organicamente ligado possuem toxicidades diferentes. As formas insolúveis podem passar pelo organismo humano sem causar grandes prejuízos. Normalmente, o chumbo e outros metais só causam problema no ambiente quando estão na forma solúvel que é mais biodisponível. A contaminação das pessoas, animais, recursos hídricos, solo, entre outros, tem sido observada através de concentrações elevadas de chumbo e cádmio a ponto de poderem comprometer o desenvolvimento normal de crianças.

Diversos estudos mostram forte correlação entre a exposição a solo contaminado pelo chumbo e as concentrações deste metal no sangue (VON LINDERN et al., 2003; REN et al., 2006; OULHOTE et al., 2013; TAYLOR et al., 2013), como por exemplo, valores relatados da concentração média de chumbo no sangue de crianças residentes na área impactada em Santo Amaro de $17,1 \pm 7,2 \mu\text{g dL}^{-1}$, ou seja, bem superiores àqueles considerados normais pelos organismos internacionais, que para a OMS é de $10 \mu\text{g dL}^{-1}$ (CARVALHO et al., 2003).

Caso como o de Santo Amaro (BA) é altamente representativo da contaminação por metais e de seus efeitos potenciais sobre o ecossistema. A Companhia Brasileira de Chumbo começou suas atividades em 1960, na cidade de Santo Amaro, tendo o chumbo como produto. Após 33 anos de funcionamento encerrou suas atividades e deixou um passivo ambiental de milhares de toneladas de escória. Apesar de ter sido desativada em 1993 o passivo ambiental da fundição permanece como um fator de risco relevante para elevar as concentrações desse metal no sangue de crianças.

Enquanto muitos dados reportando as concentrações de contaminação em meio ambiente são amplamente divulgados e facilmente encontrados na literatura científica, muito pouco tem sido feito no sentido de atacar o problema em sua base, ou seja, estudar mecanismos de remediação destes sítios contaminados.

Através do tratamento com fosfatos é possível a imobilização de metais *in situ* sob forma geoquímica mais estável o que diminui a biodisponibilidade do metal. Estudos têm sido realizados utilizando diferentes materiais que possam possibilitar a remoção ou redução das concentrações a níveis aceitáveis desses metais tanto no solo como na água. Entre eles têm se destacado os fosfatos sintéticos, como ácido fosfórico, hidroxiapatita e naturais como rocha fosfatada, cujo objetivo principal é imobilizar o metal tornando-o bioindisponível para o ambiente (HODSON et al., 2001; ZUPANCIC et al., 2004; SNEDDON et al., 2006; GIAMMAR et al., 2008; HONG et al., 2010).

Além do uso dos fosfatos a fitorremediação também tem se mostrado bastante promissora, utilizando sistemas vegetais para imobilizar contaminantes do solo e da água. Existem várias estudos que utilizam espécies vegetais na fitorremediação e dentre estas espécies o capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] é utilizado em várias áreas do mundo tanto para purificação de poluentes orgânicos bem como inorgânicos (PANG et al., 2003; CHEN, Y. e SHENA, 2004; ALVES et al., 2008).

Este estudo teve como objetivo principal avaliar a viabilidade da remediação de solo contaminado por chumbo e cádmio, em área do município de Santo Amaro (BA), utilizando diferentes fontes de fosfatos e fitorremediação com o capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] na tentativa de minimizar os impactos ao meio ambiente e à saúde humana.

A presente tese está dividida em 4 capítulos. O capítulo 1 consiste no referencial teórico contendo a localização do município de Santo Amaro, as características fisiográficas, as condições da população e a contaminação pela Plumbum Mineração, o histórico da contaminação por metais tóxicos em Santo Amaro, os efeitos adversos do chumbo e cádmio, sobre o uso de fosfatos em solos contaminados por metais tóxicos, a utilização da fitorremediação de solos contaminados.

No capítulo 2 são apresentados o objetivo principal e os objetivos específicos, além da justificativa deste estudo.

No capítulo 3 são descritos os materiais e métodos utilizados para o tratamento do solo e de vegetal em Santo Amaro (BA), quais as características físicas e químicas das amostras de solo foram analisadas, como foi determinado as concentrações dos metais nas amostras de solo e vegetal através de extrações, tais como: extração com solução de ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA), método USEPA 3051a de digestão de solo, método nitro-peróxido de digestão vegetal, avaliação de toxicidade e mobilidade do chumbo e cádmio nas amostras do solo e vegetal, fracionamento químico das amostras do solo, teste de mobilidade do metal (Toxicity Characteristic Leaching Procedure - TCLP), fator de transferência dos metais Pb e Cd contidos no solo para o vegetal. Ainda neste capítulo são expostos os testes preliminares para a escolha do fertilizante usado na remediação, o método utilizado na remediação do solo e a fitorremediação, a avaliação ecotoxicológica das amostras de solo contaminado através dos testes com minhocas da espécie *Eisenia andrei* e de fitotoxicidade utilizando alface (*Lactuca sativa* L.), avaliação de risco ecológico potencial, análises estatísticas e o método analítico dos metais.

No capítulo 4 são descritos os resultados e a discussão da caracterização diagnóstica das amostras de solo, dos testes preliminares para a escolha do fertilizante fosfatado usado na remediação, do método de remediação e da fitorremediação das amostras de solo contaminado, a avaliação de mobilidade e toxicidade do Pb e Cd após a remediação e a fitorremediação, da extração com solução de DTPA, do teste de mobilidade do metal (TCLP), fracionamento químico das amostras de solo, as concentrações de Pb e Cd contidos no

vegetal, do fator de transferência dos metais contidos no solo para o vegetal, na avaliação ecotoxicológica através dos testes com minhocas da espécie *Eisenia andrei*, do ensaio de fitotoxicidade utilizando alface (*Lactuca sativa* L.) e da avaliação de risco ecológico potencial.

Por último estão as considerações finais e as referências utilizadas neste trabalho.

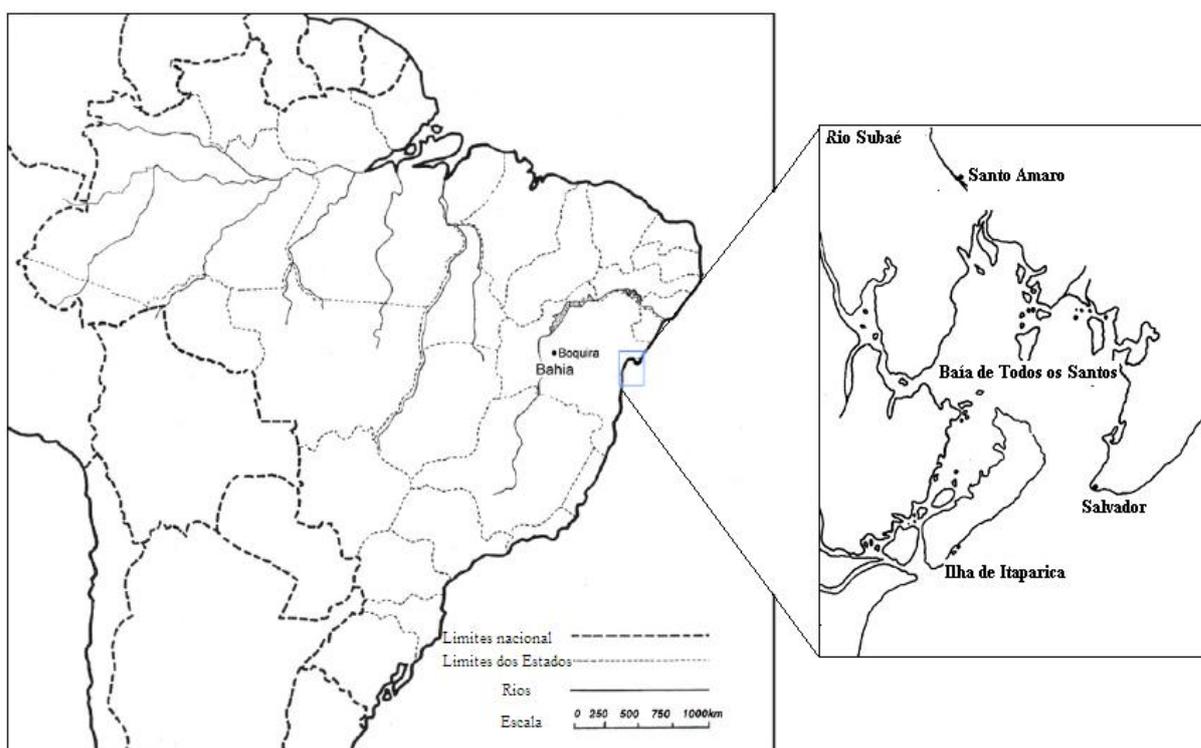
1 REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 Município de Santo Amaro, características, histórico e contaminação

1.1.1 Localização do Município de Santo Amaro

O município de Santo Amaro está situado no Estado da Bahia, no Recôncavo Baiano, aproximadamente a 73 km de Salvador, abrangendo uma área de 493 km², com cerca de 58.000 habitantes (IBGE, 2011). No distrito de Santo Amaro está situada a fábrica da Plumbum, antiga Companhia Brasileira de Chumbo (COBRAC), localizada a noroeste da zona urbana do município, a 300 m da margem direita do Rio Subaé, principal rio da Bacia Hidrográfica do Rio Subaé. A atividade econômica principal, de acordo com a receita do Produto Interno Bruto (PIB), é a prestação de serviços, seguida de indústria e depois agricultura (Figura 1).

Figura 1 - Município de Boquira e Baía de Todos os Santos, em destaque.



Fonte: Adaptado de ANDRADE LIMA e BERNARDEZ, 2011.

1.1.2 Características fisiográficas da Bacia Hidrográfica do Rio Subaé

A Bacia Hidrográfica do Rio Subaé está localizada entre as coordenadas geográficas de 12° 15' e 12° 40' latitude sul e 38° 37' e 39° 00' longitude oeste, na região do Recôncavo Norte, com uma extensão territorial de 55 km² e uma área de drenagem de aproximadamente 580 km². O rio Subaé origina-se nas nascentes da Lagoa Salgada às margens da cidade de Feira de Santana e sua foz está localizada no Município de São Francisco do Conde na Baía de Todos os Santos (SRH, 1999).

Inserida num clima tropical chuvoso possui uma curta estação seca, precipitação inferior a 100 mm e com as temperaturas médias anuais variando de 24°C a 25°C e máxima de 31°C e mínima de 21,9°C. Os índices pluviométricos da bacia são elevados, variando de 1000 mm/ano na porção superior a 1800 mm/ano na parte inferior, com um período chuvoso entre os meses de abril a julho (SRH, 1999).

A Mata Atlântica constitui o bioma principal originalmente possuindo uma vegetação composta, em sua grande maioria, por árvores de grande porte, de troncos regulares e de capas densas. Entretanto, atualmente não há exemplares representativos, pois, há muitos anos vem sofrendo degradação devido à ação antrópica com a extração de madeiras e posteriormente por culturas diversas e pastagens estando reduzida a aproximadamente 5% da sua cobertura vegetal. Hoje a área da bacia é recoberta, principalmente, com espécies de vegetação secundária. Na foz do Rio Subaé há ocorrência de manguezais que também estão sendo destruídos devido à expansão urbana e extração da madeira para produção de lenha, cercas, entre outros usos (SRH, 1999).

Geologicamente, a bacia do Subaé está inserida na Bacia Sedimentar do Recôncavo sendo limitada, a oeste e a leste, por litologias do embasamento cristalino através de um sistema de falhas. A Bacia Sedimentar é uma verdadeira fossa tectônica ou “rift valley”, originada no período Jurássico e que sofreu grande subsidência durante o Cretáceo Inferior, possibilitando o acúmulo de até 6500 m de sedimentos. Na porção oeste da Bacia Sedimentar está localizado o Grupo Santo Amaro que é constituído, principalmente, de folhelhos e siltitos, cinza escuro, esverdeados, arenitos finos e argilosos. Este Grupo ocupa grande área ao redor da Cidade de Santo Amaro (SRH, 1999).

Do ponto de vista geomorfológico a bacia está inserida em dois domínios denominados Baixos Planaltos e Bacias e Coberturas Sedimentares. A morfologia predominante é a de Baixos Planaltos e esse domínio divide-se em duas unidades: Tabuleiros

Interioranos e os Tabuleiros Costeiros, este último são o Tabuleiro que compõe o relevo de Santo Amaro com posição altimétrica rebaixada, inferiores a 100 m de altitude. (SRH, 1999).

No município de Santo Amaro, segundo a Embrapa-Solos Nordeste (2006) encontram-se cinco tipos de solos: Podzólico Vermelho Amarelo, Vertissolo, Solos Halomórficos, Areia Quartzosa e Areia Quartzosa Marinha. O tipo de solo no sítio onde se localiza a Plumbum é o Vertissolo, desenvolvido de folhelhos carbonatados, ricos em montimorilonita, são profundos, pouco porosos, permeabilidade baixa e séria restrição temporária à percolação da água. A textura varia de argilosa a muito argilosa com grandes quantidades de minerais de argila expansiva¹ e contráctil do grupo das esmectitas, conforme a concentração de umidade, tendo propriedades de expansão quando úmidas e contração quando secas. Por esse motivo tem feições morfológicas características a presença de largas e profundas fendas de retração, que se abrem desde o topo no período seco.

A concentração relativamente alta de argila e sua grande atividade conferem ao material do solo elevada plasticidade e pegajosidade, quando molhado, e consistência extremamente dura, quando seco, fatos que interferem nas condições de utilização. Os Vertissolos desta região são muito argilosos, em consequência do material de origem ser formado por folhelhos com intercalações de nódulos carbonáticos. A porosidade total, especialmente dos horizontes inferiores, é baixa, resultando em lenta permeabilidade e deficiente drenagem interna. São solos com elevada soma e saturação de bases e elevado potencial nutricional, representado pela soma, saturação de bases e capacidade de troca de cátions elevadas, associado à presença de minerais primários facilmente intemperizáveis.

Devido ao solo possuir textura argilosa, algumas rotas de contaminação tem baixa probabilidade de ocorrer, como por exemplo, o transporte em subsuperfície dos poluentes. Entretanto, valores muito altos de concentração de chumbo (Pb) e cádmio (Cd) são encontrados na parte superficial do solo, o que torna provável outras rotas de contaminação, como a poeira, ingestão de carne e leite proveniente de animais que pastam nas áreas contaminadas e a ingestão de solo por crianças (MACHADO et al., 2004).

¹ Argilas expansivas: argilas que quando úmidas incorporam moléculas de água na sua estrutura, aumentando consequentemente seu volume. Quando secam ocorre o inverso, com a liberação das moléculas de água o seu volume é reduzido.

1.1.3 População de Santo Amaro e a contaminação pela Plumbum Mineração

A contaminação por metais tóxicos na cidade de Santo Amaro, provocada por vários anos de atividades da Plumbum Mineração, se manifesta não somente no meio ambiente, mas, nos aspectos sociais e econômicos. Sendo os maiores prejudicados as pessoas que moram próximo à antiga mineradora, geralmente, pobres e os ex-trabalhadores que sofrem com as doenças causadas pela contaminação provocada pela alta concentração de chumbo e cádmio no ar, na água e no solo da região, relatadas em diversas pesquisas (TAVARES e CARVALHO, 1992).

Durante quase todo tempo de funcionamento da Plumbum Mineração ocorreram vários impactos ambientais, tais como: despejo de resíduos do processo de fundição diretamente no rio Subaé, emissão de fumaça da indústria poluindo a atmosfera, distribuição da escória contaminada por chumbo para uso doméstico da população e uso da escória pela prefeitura na pavimentação de ruas e construções públicas. Os efeitos da contaminação prejudicaram diretamente a população, através da contaminação da água do rio Subaé, por exemplo, as comunidades ribeirinhas que tiravam seu sustento do rio, foram afetadas. Exames realizados com mariscos da região demonstraram altas concentrações de chumbo e cádmio (BRASIL, 2003).

O Rio Subaé e o entorno da fábrica oferecem risco à saúde pública, dada à contaminação dos sedimentos e o risco do consumo do pescado, devido à contaminação do solo superficial e da poeira nas residências localizadas nas proximidades. Estudos e análises feitas com a população que mora até 900 m da fábrica demonstram índices de contaminação, superiores aos moradores de áreas mais distantes, selecionados como grupo controle (AUGUSTO e SILVESTRE, 2006). Nas proximidades da fábrica a lixiviação da grande quantidade de escória pela água de chuva superficial, a qual se contamina com o chumbo que é solubilizado se dirige para o rio Subaé recebendo anualmente, consideráveis quantidades de chumbo e cádmio, que têm como destino final a Bahia de Todos os Santos (ANJOS e SÁNCHEZ, 2001).

Santo Amaro é considerada um das cidades mais contaminadas por chumbo e cádmio do mundo, segundo a Universidade Federal da Bahia (UFBA), a Organização Pan-Americana da Saúde e a Alliance to End Childhood Lead Poisoning/Environmental Defense Fund, a partir de vários estudos realizados da contaminação e seus efeitos sobre a saúde dos

trabalhadores, população residente no entorno da fábrica, principalmente as crianças, e o meio ambiente (AUGUSTO e SILVESTRE, 2006).

Até hoje, após 18 anos da paralisação das atividades da fábrica, o possível destino da escória gera polêmica. Alguns, como os engenheiros e os técnicos, acreditam na possibilidade de reaproveitar essa escória através de outra atividade industrial, entretanto os profissionais da área de saúde temem qualquer possibilidade de reutilizar o material contaminado, consideram perigoso o transporte desse material, bem como o seu reaproveitamento e processamento, utilizando outras substâncias tóxicas e produzindo, conseqüentemente, outros dejetos químicos que poderão ser mais tóxicos (ALCÂNTARA, 2010). Exemplo disso é a multinacional Bolland, empresa especializada na extração de resíduos industriais, que em 2007 obteve uma licença do Centro de Recursos Ambientais (CRA – BA) para tratar 150 mil toneladas da escória. O tratamento seria através do processo de hidrometalurgia para aproveitar da escória o óxido de ferro, utilizado na indústria de tintas, óxido de zinco, aplicado em indústrias farmacêuticas, alimentícia, químicas entre outras, além do chumbo metálico, para a indústria de baterias automotivas. Entretanto, apesar das autoridades entenderem esse projeto como uma possível solução, para Anjos (2007) este trabalho não seria a resposta final para o problema, pois este projeto proposto é basicamente econômico, e não de descontaminação, para ele o trabalho precisa ser mais amplo. A empresa não se responsabilizaria, por exemplo, pela escória espalhada no entorno da fábrica que possui um volume muito maior do que iria ser tratado.

O nascimento de crianças com problemas genéticos e o aumento de pessoas com problemas renais são considerados indícios dessa contaminação. Tanto a deformação genética como as doenças renais são conseqüências em longo prazo da contaminação por chumbo e cádmio. Mesmo nascidas após o fechamento da fábrica, ainda existe grande número de crianças contaminadas (CARVALHO et al., 2003) devido ao maior contato com o solo e o hábito infantil de colocar as mãos na boca, principalmente, crianças que residiam em casas com escória visível no seu entorno apresentando concentrações médias de Pb mais elevada. Segundo a United States Environmental Protection Agency (USEPA), a maioria das crianças ingere por volta de 100 mg de solo/dia, enquanto que 5% da população infantil ingerem mais que 200 mg de solo/dia (MACHADO et al., 2004). Esta ingestão de solo diretamente por crianças é denominada de geofagia.

A Plumbum encerrou suas atividades deixando para trás doenças através da escória de metais tóxicos que não se degrada. Uma poluição que se espalha por toda a cidade e pela Baía de Todos os Santos através do rio Subaé.

1.2 Histórico da contaminação por metais tóxicos em Santo Amaro

A Companhia Brasileira de Chumbo (COBRAC) foi instalada no município de Santo Amaro, Recôncavo Baiano (BA), em 1958, como subsidiária da empresa multinacional francesa Peñarroya Oxide S/A e começou suas atividades em 1960. O chumbo era a matéria-prima para a produção de lingotes e era transportado das minas do município de Boquira, na Chapada da Diamantina (BA), cerca de 440 km de Salvador. O processo baseava-se na obtenção do óxido de chumbo (PbO) por meio de ustulação oxidante da galena (PbS), seguida de etapas de sinterização e redução do PbO a Pb metálico. A liga de chumbo era usada na fabricação de diversos produtos, tais como: aditivos de gasolina, baterias de carros, munição e outros (ALCÂNTARA, 2010).

Em 1989 a COBRAC foi vendida e incorporada à empresa Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda, pertencente ao Grupo Trevo. Em 1994 a Peñarroya, passou a fazer parte do Grupo Metaleurop que, atualmente, detém 60% do mercado europeu e 25% do mercado mundial em seu segmento de atividades.

Pouco tempo depois de iniciar suas atividades os primeiros efeitos da contaminação foram percebidos pela população rural localizada nas redondezas da fábrica. A morte de animais, tais como aves, bovinos e equinos foram associadas à mineradora que diariamente expelia fumaça resultante dos processos industriais e, consumia a água do rio Subaé para uso interno e devolvia contaminada por substâncias tóxicas. A população também começou a sentir os efeitos na saúde: vizinhos da metalúrgica, ex-trabalhadores e suas famílias, e principalmente as crianças. A solução do problema pela COBRAC foi a aquisição dos terrenos vizinhos dos pecuaristas e a indenização pelos animais mortos.

Na década de 80, as indústrias começaram a ter que se adequar às novas exigências da legislação ambiental, pois, Lei da Política Nacional do Meio Ambiente (6.938/81) determina que não há dano ambiental que esteja a salvo de reparação, além disso, em 1988 a Constituição Federal destinou o Capítulo VI à proteção ao meio ambiente estabelecendo

obrigações às autoridades públicas. Para atender às exigências da nova legislação ambiental a fábrica teve que reformar a chaminé e os locais de deposição das escórias, porém, apesar dos filtros de manga conterem materiais particulados de metais altamente tóxicos, permitiu-se que as pessoas os levassem para dentro das residências e os utilizassem como tapetes e colchões de dormir causando a contaminação de várias famílias. Também foi permitido que as escórias fossem usadas pela prefeitura local na pavimentação de principais ruas da cidade, pátios de escolas e creches (ALCÂNTARA, 2010).

Em 1991, dois anos antes da Plumbum encerrar suas atividades foi solicitado por ela, ao Centro de Recursos Ambientais (CRA-BA), a licença de operação. O CRA emitiu um parecer concedendo uma licença por três anos, desde que cumprisse com vinte e sete condicionantes, como por exemplo: controle de emissão atmosférica; medidas visando impedir ou minimizar contaminações para o rio Subaé; caracterização da escória; monitoramento do lençol freático e do rio Subaé à montante e jusante; medidas de controle para evitar o transbordamento dos tanques de decantação da escória; realização de estudos epidemiológicos; auditoria semestral do CRA na empresa para verificação da implantação dos condicionantes dentre outros. Segundo informações do CRA, esses condicionantes não foram atendidos e, em dezembro de 1993, a Plumbum encerra suas atividades em Santo Amaro. Possivelmente, a extensa lista de medidas de controle foi um dos fatores que induziu à desativação da fábrica (ANJOS, 2003).

Após 33 anos de funcionamento a fábrica encerrou suas atividades em 1993 deixando um passivo ambiental de 490.000 toneladas de escória. Diversos estudos mostram forte correlação entre a exposição a solo contaminado pelo chumbo e as concentrações deste metal no sangue (EIDSON e TOLLESTRUP, 1995; JIN e TESCHKE, 1998; VON LINDERN et al., 2003; REN, WANG, ZHANG, 2006; TAYLOR et al., 2013). Segundo Carvalho et al. (2003) apesar de ter sido desativada em 1993 o passivo ambiental da fundição permanece como um fator de risco relevante para elevar as concentrações desse metal no sangue de crianças, particularmente aquelas que apresentam transtornos do hábito alimentar. Novos casos de intoxicação por chumbo continuam a ocorrer em decorrência da exposição ao passivo ambiental. Um estudo realizado em Santo Amaro (ZENTNER e RONCÓ, 2004) mostrou a correlação entre concentrações de chumbo no sangue de mulheres grávidas e a distância de suas residências da fábrica, revelando que é mais elevado a concentração de chumbo no sangue quanto mais próximo da fonte de contaminação.

Após ter encerrado suas atividades, antes da escória ser caracterizada como resíduo perigoso, pela CETESB, a Plumbum alugou suas instalações para uma fábrica de guardanapo denominada de Indústria e Comércio de Guardanapos Boka Loka. Apesar de vários segmentos da sociedade questionarem o reuso da área, e o CRA notificar a empresa para requerer o licenciamento ambiental, a fábrica de guardanapos prosseguiu com suas atividades sem licenciamento até setembro de 1998.

Outro episódio que contribuiu para disseminar a contaminação pela cidade de Santo Amaro é a forma como foi conduzido o Programa de Saneamento Ambiental da Bahia, conhecido como Bahia Azul, desenvolvido pelo Governo do Estado para Salvador e para as cidades do entorno da Baía de Todos os Santos, em 1998. Com o objetivo de implementar a rede de saneamento básico, o programa, causou mais problemas de contaminação à população de Santo Amaro. Ao remover a pavimentação das ruas para construção da rede do novo sistema de água e esgoto foi exposta a grossa camada de escória que anteriormente foi usada como base da pavimentação. Este material contaminado por chumbo e também por cádmio, já que o minério de chumbo possuía elevada concentração de cádmio como impureza, foi acumulado na frente das casas sem nenhum controle ambiental. A escória foi espalhada pela cidade através dos ventos, das chuvas e dos próprios veículos que trafegavam pela cidade.

Além disso, a população de Santo Amaro costuma consumir carne e leite do gado que entra nas dependências da fundição abandonada para pastar e beber da água acumulada nos tanques de contenção nas dependências da empresa. Um estudo realizado em 2001 revelou que a concentração média de chumbo no sangue de 29 bois de Santo Amaro era de $28,4 \pm 22,0 \mu\text{g dL}^{-1}$ e de $1,74 \pm 0,68 \mu\text{g dL}^{-1}$ entre 17 animais de uma área de referência (COSTA, 2001). Os valores médios de Pb ($17,1 \pm 7,2$) e Cd ($1,60 \pm 1,11$) no sangue, das crianças de Santo Amaro (CARVALHO et al., 2003), encontram-se acima da concentração recomendada pela Organização Mundial de Saúde (OMS) e do Centers for Disease Control and Prevention (CDC) que recomendam como aceitável uma concentração no sangue das crianças menor que $10 \mu\text{g Pb dL}^{-1}$ e inferior a $1 \mu\text{g Cd } \mu\text{g dL}^{-1}$. Além disso, este valor está entre os mais elevados quando comparados com outras localidades no mundo que também apresentam crianças expostas.

Desta forma, a contaminação ambiental em Santo Amaro provocada pelo processo metalúrgico iniciado pela COBRAC causou diversos impactos negativos na região devido ao não controle sobre os efluentes líquidos e gasosos. Atualmente, Santo Amaro é considerada

uma das cidades mais poluídas por chumbo no mundo. Na literatura mundial, é o caso-referência para estudar a contaminação por chumbo e cádmio.

1.3 Efeitos adversos do chumbo e cádmio

Na lista dos metais que apresentam maiores riscos ambientais estão presentes o chumbo e o cádmio em razão de seus usos intensos, toxicidades e grande distribuição. A intoxicação dos metais depende de alguns fatores tais como dose ou tempo de exposição, da especiação química, forma física e a via de administração (TAVARES e CARVALHO, 1992).

1.3.1 Chumbo

Atualmente, o chumbo é utilizado na indústria da construção, em isolamento acústico, em ligas metálicas, munições, em baterias automotivas entre outros. Esse metal, geralmente, não é considerado um problema ambiental até que venha a se dissolver e produzir a forma iônica e é encontrado no organismo humano inicialmente no sangue e posteriormente se deposita nos ossos substituindo o cálcio, pois, os íons hidratados de Ca^{2+} e Pb^{2+} são similares em tamanho. A absorção no organismo aumenta de acordo com a deficiência de cálcio, sendo mais elevada em crianças. O chumbo permanece por vários anos no organismo e assim se acumulando (BAIRD, 2002). Este metal não possui nenhuma função biológica conhecida, podendo estar associado à diminuição do crescimento, alterações no desenvolvimento psicomotor das crianças, diminuição do QI, diminuição da audição, elevação de tensão arterial, anemia, problemas renais. Portanto, são graves os efeitos do chumbo sobre a saúde humana (AUGUSTO e SILVESTRE, 2006).

As crianças são mais vulneráveis aos efeitos do chumbo por razões neurológicas, metabólicas e comportamentais. A encefalopatia é um dos mais sérios desvios tóxicos induzidos pelo chumbo em adultos e crianças, levando a disfunções psicológicas e neurocomportamentais. Como o chumbo atravessa a barreira placentária, pode causar danos fetais e, por isso, existem fortes evidências de que esse metal pode afetar não somente a

viabilidade do feto, mas também seu desenvolvimento. Diversos estudos recentes sugerem que o crescimento em estatura pode ser afetado mesmo por exposição a concentrações baixas de chumbo. Quanto à teratogenicidade e carcinogenicidade, os dados são inadequados para demonstrar uma associação entre o chumbo e tais efeitos em humanos (MOREIRA e MOREIRA, 2004).

As concentrações de chumbo no solo são influenciados por atividades humanas e pelo transporte deste metal pelo ar. O chumbo ocorre numa variedade de minérios, mas a galena (sulfeto - PbS) é a fonte primária mais importante e também a principal fonte comercial, segundo a Organização Mundial da Saúde (1987). A concentração de chumbo no solo ocorre principalmente por causa de deposição da atmosfera e geralmente é retido no solo, sendo muito pouco transportado, pois vários fatores interferem no transporte deste metal no solo, como por exemplo, o pH, composição mineral do solo, quantidade e tipo de matéria orgânica, presença de óxidos de ferro entre outros.

Na contaminação de adultos e crianças mais velhas, grande parte do chumbo provém de alimentos e água, entretanto, em crianças mais novas a poeira, o solo e os alimentos contribuem de forma mais significativa para o total de chumbo ingerido. Vários estudos demonstram que em áreas próximas a fundições, a ingestão oral de chumbo, através do solo e poeira contaminados, constitui uma via importante de exposição para crianças (OMS, 1987).

O tipo de solo e tamanho das partículas interferem na biodisponibilidade do chumbo, e logo, em sua absorção no organismo. Por exemplo, o tamanho das partículas é importante para a absorção nos pulmões, isto é, partículas pequenas são depositadas mais profundamente e com taxas de absorção maiores (PAOLIELLO e CHASIN, 2001).

1.3.2 Cádmio

O cádmio não é encontrado na natureza em estado puro, mas associado, principalmente a sulfetos (CdS) em minérios de zinco, cobre ou chumbo, por isso, as áreas de mineração desses metais são geralmente caracterizadas pela contaminação do solo e corpos hídricos por cádmio. O cádmio, por ser altamente resistente à corrosão é usado como recobrimento de aço e ferro, em pigmentos para plástico e vidro, bateria de níquel-cádmio, ligas e entre outros. Nos solos a contaminação por cádmio pode ocorrer a partir de resíduos

sólidos provocada, principalmente por ação antrópica, tais como, resíduos sólidos da produção de metais não ferrosos e fundição, manufatura de artigos contendo cádmio e resíduos de cinzas de incineradores (CARDOSO e CHASIN, 2001).

O cádmio é removido da atmosfera e se concentra no solo e na vegetação por deposição e por precipitação, podendo participar de reações de troca iônica em superfícies negativamente carregadas de minerais argilosos. A reação é reversível em solos ácidos, mas pode se tornar irreversível com o aumento do pH. Além do pH outros fatores interferem nessa transformação, tais como: matéria orgânica, óxidos, capacidade de troca catiônica e outros. A absorção do solo por partículas do solo é maior em pH neutro ou alcalino, logo, em pH elevado a concentração do cádmio no solo aumenta e diminui a disponibilidade para as plantas.

O cádmio é um metal tóxico considerado carcinogênico e que está associado a alterações renais e a doença pulmonar. O rim é considerado um órgão crítico e a intoxicação leva principalmente à lesão renal. Vários efeitos podem ocorrer em pessoas com deficiências nutricionais, como por exemplo, a deficiência em vitamina D e cálcio (TAVARES e CARVALHO, 1992; AUGUSTO e SILVESTRE, 2006). Esta foi a situação do caso mais conhecido de intoxicação por cádmio em humanos que ocorreu no Japão, após a II Guerra Mundial, as margens do rio Jintsu, quando plantadores de arroz e pescadores apresentaram dores reumáticas e mialgias, deformidades ósseas e distúrbios renais e esta doença ficou conhecida de Itai-Itai, que significa dor nos ossos. Esta epidemia aconteceu por intoxicação que se deu por consumo de arroz irrigado por água contaminada por efluentes da operação de mineração e fundição de zinco-chumbo, localizada a montante do rio. Devido à similaridade com o zinco, as plantas absorvem o cádmio das águas de irrigação.

No Brasil, na cidade de Santo Amaro, foi comprovada intoxicação por chumbo e cádmio em crianças com idades entre 1 a 9 anos residindo até 900 m de distância da Plumbum (TAVARES e CARVALHO, 1992). A exposição oral de cádmio assume importantes proporções por causa da bioacumulação na cadeia alimentar. O cádmio acumula-se nos ossos substituindo o Ca^{2+} , pois possuem a mesma carga e tamanho, tornando os ossos porosos aumentando o risco de fraturas, podendo também ser armazenado no fígado e nos rins (BAIRD, 2002).

O cádmio tem um tempo de permanência longo no meio ambiente, principalmente perto da fonte emissora, podendo ser levado pela água ou se fixar no solo, acumular-se nas

plantas e animais e desta forma atingir o homem, acumulando no organismo por um longo tempo, sendo por isso considerado um metal tóxico, persistente e acumulativo.

1.4 O uso de fosfatos em solos contaminados por metais tóxicos

A contaminação de metais tóxicos representa uma das ameaças para os recursos hídricos e solo, bem como a saúde humana. Sendo assim, para minimizar os efeitos adversos dos impactos deve-se atuar para que estes elementos se tornem bioindisponíveis. Medidas utilizadas para esta finalidade procuram diminuir a solubilidade e a biodisponibilidade preferencialmente sem ter a necessidade de remover os metais do solo. A biodisponibilidade depende de sua forma química, portanto, o conhecimento das formas geoquímicas, sob as quais o metal se encontra no ambiente é importante, pois fornece informação mais detalhada sobre a disponibilidade e conseqüentemente pode-se avaliar a eficiência dos tratamentos de remediação no solo, por exemplo.

A crescente contaminação do meio ambiente por metais tóxicos tem estimulado a pesquisa de diferentes materiais no sentido de possibilitar a remoção ou redução da concentração a níveis aceitáveis desses metais tanto no solo como na água. Entre eles tem se destacado os materiais fosfatados cujo objetivo principal é imobilizar o metal tornando-o bioindisponível para o ambiente. As formas mais insolúveis, por exemplo, do chumbo no solo, são os fosfatos de chumbo, que podem ser responsáveis pela imobilização do metal e conseqüentemente reduzir sua disponibilidade, por isso, a utilização de fontes de fósforo tem sido sugerida como uma opção de remediação para solos contaminados. O processo de adsorção do chumbo é importante na redução de sua disponibilidade.

Através do tratamento com fosfatos é possível a imobilização de metais *in situ* sob forma geoquímica mais estável, o que diminui a biodisponibilidade do metal. Inúmeros trabalhos de pesquisa têm sido realizados nos últimos anos no sentido de esclarecer os mecanismos de imobilização de metais tóxicos por fosfatos sintéticos e naturais, procurando estabelecer metodologias apropriadas para tratamento de solos contaminados (MA e RAO, 1999; CAO et al., 2002; ZUPANCIC et al., 2004; HODSON et al., 2001; SNEDDON et al., 2006; GIAMMAR et al., 2008).

O processo de remediação dos solos por meio desses materiais ocorre pela imobilização dos metais tóxicos, através de mecanismos de sorção (CHEN et al., 1997) e entre eles pode-se citar a complexação, a troca iônica e a dissolução do fosfato seguida pela precipitação de uma fase mais estável com o metal (MAVROPOULOS et al., 2004).

O tratamento de remediação utilizando rochas fosfatadas, farinha de osso bovino, fertilizantes e outros materiais têm sido propostos por vários grupos de pesquisa (MELAMED et al., 2002; CAO et al., 2002; ZUPANCIC et al., 2004; HODSON et al., 2001; MAVROPOULOS et al., 2005; SNEDDON et al., 2006; KEDE et al., 2008; GIAMMAR et al., 2008) devido a algumas características destes materiais tais como: alta eficiência de captura de metais, baixa solubilidade, baixíssima toxidez, baixo custo e grande disponibilidade. Acredita-se que isto se deve à dissolução da fonte de fosfato seguida da precipitação do fosfato misto de hidroxiapatita e chumbo (PbHA) como fluorpiromorfita [$Pb_{10}(PO_4)_6F_2$], hidroxipiromorfita [$Pb_5(PO_4)_3OH$] ou cloropiromorfita [$Pb_5(PO_4)_3Cl$].

O potencial de uso da rocha fosfatada para imobilizar chumbo em soluções aquosas e em 13 solos contaminados foi eficiente em 22-100% (MA, LOGAN, TRAINA, 1995). A rocha também foi eficaz na remoção de Cd e Zn de soluções aquosas, mas, o mecanismo é diferente do que ocorre com o Pb (CAO et al., 2002). Rochas fosfatadas brasileiras foram usadas na imobilização de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} de soluções aquosas (MAVROPOULOS et al., 2005) e também em solos brasileiros (KEDE et al., 2008) com eficiência.

Farinha de osso tem se mostrado uma fonte de fósforo (P) de solubilidade adequada que se dissolve ao longo de um prazo razoável, resultando na fixação de metais em solos. Estabilização de metais em solos contaminados utilizando farinha de osso bovino, visando à formação de fosfatos de metais menos solúveis com resultados bastante satisfatórios tem sido testados em minas com elevada concentração de Cd, Pb e Zn (HODSON et al., 2001; SNEDDON et al., 2006).

Os fertilizantes fosfatados são fontes solúveis de fósforo (P) e estão disponíveis no mercado, portanto, são facilmente adquiridos em grande quantidade para uso em remediação e possuem baixo custo quando comparados aos fosfatos minerais e sais a base de fosfato (THAWORNCHASIT e POLPRASERT, 2009). A aplicação de fertilizantes fosfatados como superfosfato simples (WANG et al., 2008), di-amônio fosfato (BASTA e MCGOWEN, 2004), superfosfato triplo (CHEN et al., 2006; THAWORNCHASIT e POLPRASERT, 2009), fosfato de magnésio de cálcio (CHEN et al., 2006) e fosfato fundido (HONG et al., 2010) têm mostrado que podem reduzir a lixiviação de Cd e Pb, a diminuição da dissolução e transporte

e também a fitodisponibilidade desses metais em solos altamente contaminados. Entretanto, ainda são necessários estudos com fonte de fosfato, especialmente fertilizantes fosfatados, para maior compreensão da imobilização e estabilização dos metais.

Ácido fosfórico (H_3PO_4) também tem sido aplicado para remediação de solos contaminados na intenção de solubilizar os metais para maior imobilização, entretanto, apesar de bastante eficiente reduz muito o pH do solo e aumenta o risco de eutrofização. A mistura de H_3PO_4 e rocha fosfatada imobilizam metais eficientemente com menos impacto do que quando o ácido é aplicado diretamente ou isoladamente (CAO et al., 2002; KEDE et al., 2008).

Uma alternativa a aplicação do H_3PO_4 é o fosfato dihidrogênio de potássio (KH_2PO_4) associado à rocha fosfatada ou fertilizantes fosfatados, pois, essa solução não é tão agressiva quanto o H_3PO_4 em relação a reduzir o pH do solo e ao mesmo tempo é uma fonte de fosfato, além de acelerar a cinética da rocha fosfatada ou fertilizantes fosfatados. Ensaios em laboratório com H_3PO_4 e KH_2PO_4 foram realizados para estudar a fixação de arsênio (As) em um solo naturalmente contaminado. Ambos, H_3PO_4 e KH_2PO_4 , reduziram a toxicidade do solo e indicaram que o KH_2PO_4 é um extrator mais promissor, pois não resultou em prejuízos aos solos (ZENG et al., 2008). Outro estudo mostrou uma redução significativa da biodisponibilidade de Pb, Zn e Cd devido ao tratamento de solo com KH_2PO_4 e um fertilizante triplo fosfatado (MAENPAA, KUKKONEN, LYDY, 2002).

1.5 A utilização de fitorremediação de solos contaminados por metais tóxicos

A fitorremediação é uma das ferramentas da biotecnologia que utiliza sistemas vegetais para imobilizar contaminantes do solo e da água. A utilização de plantas na remediação de sítios contaminados com metais tóxicos tem se mostrado bastante promissora (GÖHRE e PASZKOWSKI, 2006; DOUMETT et al., 2008).

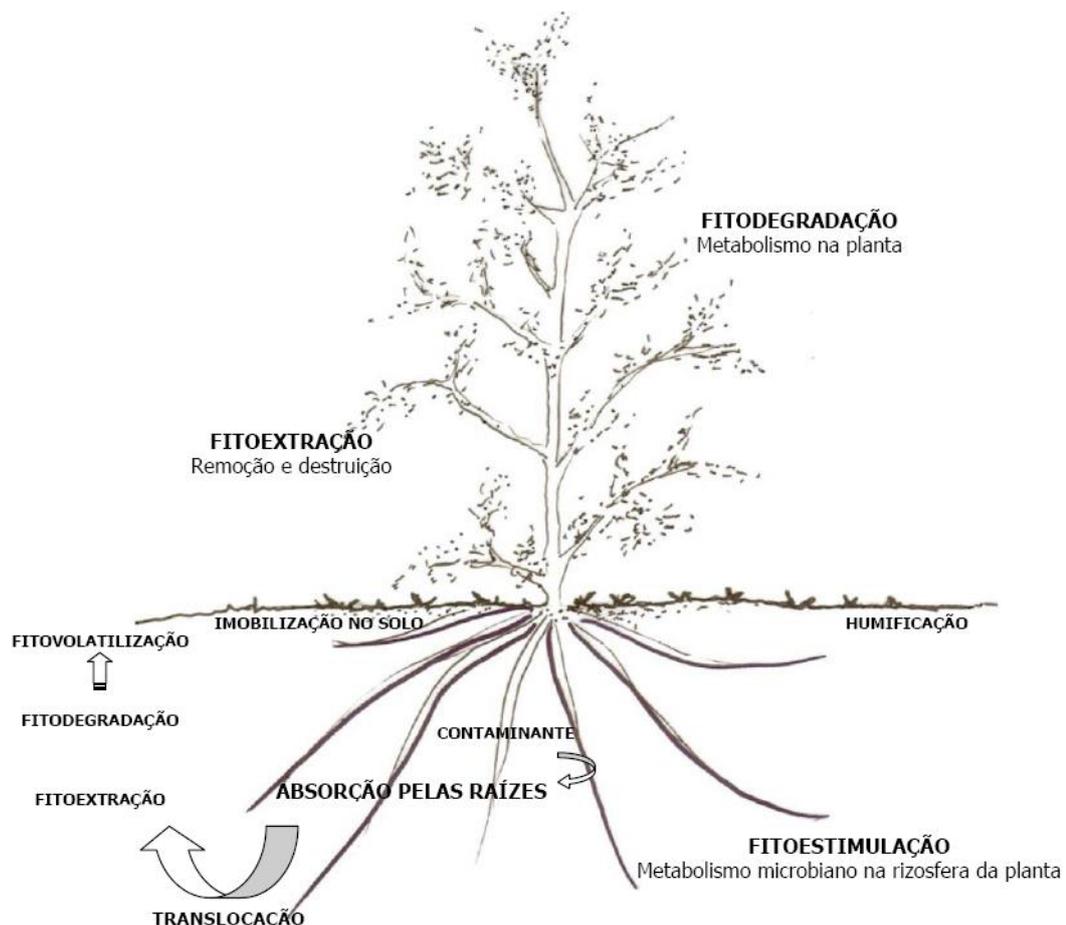
A atuação dos vegetais na fitorremediação ocorre de forma direta e indireta na redução e/ou remoção dos contaminantes (Figura 2). Na remediação direta, os compostos são absorvidos e acumulados ou metabolizados nos tecidos vegetais. Os mecanismos de fitorremediação considerados diretos subdividem-se em fitoextração, fitotransformação e fitovolatilização. Na forma indireta, os vegetais extraem contaminantes das águas

subterrâneas, reduzindo assim a fonte de contaminação ou quando a presença de plantas propicia meio favorável ao aumento da atividade microbiana, que degrada o contaminante (TAVARES, 2009).

Na fitorremediação de metais tóxicos, a fitoextração é a capacidade do vegetal em absorver o contaminante do solo, armazená-lo em suas raízes ou em outros tecidos como as folhas e os caules. Para solos com elevada concentração de metais, a fitoextração não é uma boa opção porque pode durar décadas ou mesmo séculos para diminuir a concentração de contaminantes a um nível aceitável (ERNST, 2005). Na fitovolatilização, o vegetal absorve os contaminantes e converte-os para formas voláteis menos tóxicas.

Os mecanismos considerados indiretos são fitoestimulação e fitoestabilização. Na fitoestimulação ou rizodegradação a planta estimula a biodegradação microbiana dos contaminantes presentes no solo ou na água favorecendo as condições ambientais para o desenvolvimento dos microorganismos (TAVARES, 2009).

Figura 2 - Mecanismos utilizados pelas plantas no processo de fitorremediação.



Fonte: Andrade et al. 2007 *apud* Tavares, 2009, p. 25.

A fitoestabilização é a capacidade que algumas plantas possuem em reduzir a mobilidade e a migração dos contaminantes presentes no solo seja através da imobilização, lignificação² ou humidificação³ dos poluentes nos tecidos vegetais e ainda evitando a erosão superficial e lixiviação do poluente. A redução da mobilidade dos metais tóxicos na rizosfera⁴ é realizada por precipitação de metal no solo, adsorção na superfície da raiz ou absorção e acumulação dentro das raízes (LAI e CHEN, 2004; GÖHRE e PASZKOWSKI, 2006). Para a recuperação de rejeitos de minas, fitoestabilização é a mais relevante técnica e produz melhor efeito quando combinada com outros materiais, como por exemplo, fosfatos. A vegetação ideal para este fim é a que possui uma grande produção da biomassa e culturas que podem tolerar e acumular metais (ERNST, 2005). A hiperacumulação de metais em plantas é útil em fitorremediação e também desempenha um papel importante nas implicações na saúde humana através da cadeia alimentar (PRASAD e FREITAS, 2003).

Dessas técnicas a fitoextração e fitoestabilização são usadas para corrigir solo contaminado com substâncias inorgânicas, principalmente por metais tóxicos. Fitoextração acumula metais do solo contaminado para o tecido da parte aérea das plantas, que são colhidas e incineradas e / ou enterrados (LAI e CHEN, 2004). Em alguns casos as cinzas resultantes podem ser tratadas para extrair o metal. Porém, alguns fatores são considerados limitantes na fitorremediação de metais, tais como a concentração do contaminante no solo e na água presente no solo, pois, concentrações muito elevadas podem causar fitotoxidez à planta, ocasionando muitas vezes sua morte (BAIRD, 2002).

Existem várias estudos que utilizam espécies vegetais na remediação de metais (PRASAD e FREITAS, 2003; GÖHRE e PASZKOWSKI, 2006; MUN, HOE, KOO, 2008; SHELMERDINE et al., 2009). Dentre estas espécies o capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] é bastante utilizado em várias áreas do mundo tanto para poluentes orgânicos bem como inorgânicos (Figura 3) (PANG et al., 2003; CHEN e SHENA, 2004; ALVES et al., 2008). A gramínea vetiver ocorre nos mais variados climas, principalmente no tropical e subtropical, possui porte médio, chegando até 1,50 m de altura, produzindo grande quantidade de biomassa ao longo do ano. Capim vetiver é nativo do sul e Sudeste da Ásia, onde tem sido cultivado há séculos para ser usado como palha para telhado, forragem para o gado e nas indústrias de perfumaria e cosméticos (CHEN, SHENA, LI, 2004).

² Fenômeno pelo qual as membranas de certas células vegetais se impregnam de lignina e tomam aparência lenhosa.

³ Formação de húmus.

⁴ Região onde o solo e as raízes das plantas entram em contato, possuindo um número de microrganismos na raiz e à sua volta muito maior do que no solo livre.

Essa gramínea possui características, tais como: sistema radicular maciço e de alta resistência, atingindo profundidade de cerca de 3 m, tolerância a uma ampla faixa de condições climáticas adversas e edáficas⁵, como concentrações elevadas de metais tóxicos, é resistente a pragas, a fogo, geadas, déficit hídrico de cinco meses, tolerante a temperaturas extremas entre - 9° a 50°C e a valores extremos de pH de 3 a 10. Desta forma, o capim vetiver é muito relatado na literatura como uma planta chave a ser utilizada na descontaminação de poluentes orgânicos e inorgânicos, tanto em solos contaminados, bem como em recursos hídricos.

Figura 3 - Capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] localizado na Embrapa-Solos.



Estudos têm demonstrado que a grama vetiver é uma planta potencialmente fitoestabilizadora em locais contaminados com vários metais, apresentando elevada tolerância e eficiência de absorção e translocação de metais para a parte aérea do vegetal, podendo se tornar uma espécie de grande importância para programas de fitorremediação de áreas contaminadas por metais (LAI e CHEN, 2004; WILDE et al., 2005; ALVES et al., 2008). Por esse motivo o interesse por este capim tem aumentado nos últimos anos, no entanto, o seu uso em tecnologia de fitorremediação não é amplamente reconhecido, devido à falta de investigações detalhadas da capacidade para absorver contaminantes e aplicação no campo prático (CHEN, SHENA, LI, 2004).

⁵ Que pertence ou está relacionado ao solo.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral desta tese foi avaliar a viabilidade da remediação de solo contaminado por chumbo e cádmio, em área do município de Santo Amaro (BA), utilizando para tanto, diferentes fontes de fosfatos e fitorremediação com o capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] na tentativa de minimizar os impactos ao meio ambiente e à saúde humana. O estudo conjunto dos dois tipos de tratamento (aplicação de fosfatos e fitorremediação) objetivou a avaliação de um sistema misto de tratamento onde as limitações de um tratamento, sejam compensadas pelas habilidades do outro.

Para alcançar o objetivo geral os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- Caracterizar as propriedades químicas e físicas do solo tais como granulometria, pH, concentração da matéria orgânica e concentração de metais, no processo de imobilização dos metais;
- Quantificar a eficiência da aplicação de fosfatos em conjunto com a fitorremediação na redução da mobilidade e da disponibilidade de metais tóxicos, quer seja através da imobilização no próprio solo ou através da extração e acúmulo na biomassa vegetal;
- Determinar o potencial do uso do capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] na fitoextração e na fitoestabilização dos metais;
- Verificar os efeitos do tratamento na biodisponibilidade e toxicidade do solo contaminado para animais (minhocas espécie *Eisenia andrei*) e vegetais (alface espécie *Lactuca sativa* L.) antes e após tratamento do solo com diferentes fosfatos e com plantio de *V. zizanioides* (L.);
- Avaliar o risco ecológico potencial do solo contaminado antes e depois dos tratamentos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

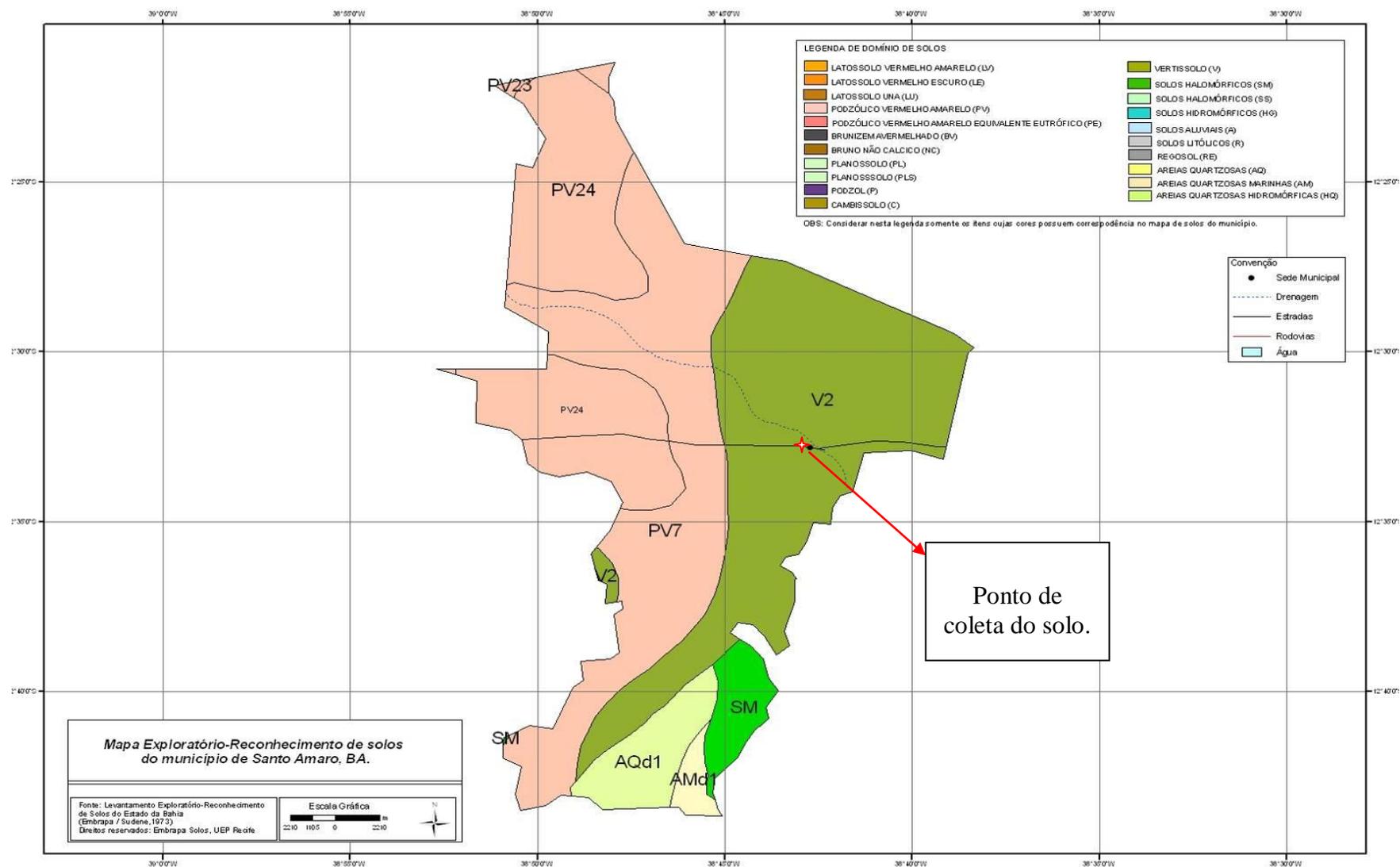
3.1 Coleta do solo e de vegetal em Santo Amaro (BA)

As amostras de solo foram coletadas no Município de Santo Amaro (BA), em março de 2011, portanto no final do verão, em uma profundidade média de 30 cm (Figura 4). O ponto de coleta está localizado nas coordenadas geográficas 12° 32' 24,7'' latitude sul e 38° 43' 40,9'' longitude oeste (Figura 5). Aproximadamente foram coletadas 120 quilos de amostras de solo, sendo secas em estufa a 40° C, destorroadas, peneiradas (3,35 mm) e homogeneizadas na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA-Solos). Também foi coletada uma espécie vegetal de capim braquiária (*Capim brachiaria decumbens*) no local da coleta das amostras de solo para análise da transferência dos metais contidos no solo para o vegetal.

Figura 4 - Coleta de amostras de solo em Santo Amaro (BA).



Figura 5 - Localização do ponto de coleta no município de Santo Amaro.



3.2 Características físicas e químicas das amostras de solo

As propriedades químicas e físicas, tais como: granulometria, concentração de matéria orgânica, capacidade de retenção de água, capacidade de troca catiônica⁶ (CTC) e pH foram caracterizadas segundo metodologia recomendada pela EMBRAPA (1997).

3.3 Determinação da concentração de metais nas amostras de solo e vegetal

3.3.1 Extração através do ácido Dietilenotriaminopentaacético (DTPA)

A solução extratora de DTPA é composta por ácido dietileno-triaminopentaacético (DTPA: $[(\text{HOCOCH}_2)_2\text{NCH}_2]_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ - Sigma) 0,005 mol/L, trietanolamina (TEA Vetec) 0,1 mol/L e cloreto de cálcio (CaCl_2 Merck) 0,01 mol/L, ajustado a pH 7,3 com solução 0,4 mol/L HCl (Vetec) (LINDSAY e NORWELL, 1978). Foram pesados 10 g de solo, em triplicata, em frascos cônicos de polietileno, adicionando-se 20 mL de solução extratora DTPA. As amostras de solo foram agitadas por 2 horas a 220 rpm em agitador mecânico orbital (Marconi - MOD. MA 370), sendo depois centrifugadas (FANEM - Modelo 206 – R) e filtradas em filtro de papel (filtração média).

3.3.2 Extração pseudo-total através do método USEPA 3051a

Para a digestão da amostra de solo foram pesados de 0,5 g, em triplicata, em tubos de quartzo apropriados para uso em micro-ondas, com capacidade para 100 mL. Depois se adicionou 9 mL de ácido nítrico (HNO_3 70% ultra puro Vetec) e 3 mL de ácido clorídrico (HCl 32% Vetec) concentrados de pureza analítica e as amostras foram submetidas à irradiação do micro-ondas (Multiwave 3000 Anton Paar). O equipamento foi programado,

⁶ Capacidade de troca catiônica: refere-se à quantidade total de cátions que um solo ou algum dos seus constituintes, por exemplo matéria orgânica, podem absorver e trocar a um pH específico.

segundo o método, para que as temperaturas das amostras alcançassem 175°C e 16 atm de pressão em 5,5 minutos, permanecessem por 4,5 minutos e declinassem a temperatura e pressão em 10 minutos (USEPA, 2007). Após o resfriamento das amostras, os extratos foram centrifugados (FANEM - Modelo 206 – R), seu volume completado para 30 mL com água destilada e filtrado (papel de filtro filtração média).

3.3.3 Extração de metais do tecido vegetal através do método nitro-peróxido

Todas as amostras foram previamente lavadas em água destilada e secas em estufa a 60°C por 24 horas. Após estarem secas foram separadas as raízes e partes aéreas e então moídas em moedor automático (IKA Modelo 11 basic). Para a digestão vegetal foram pesados 0,5 g, em triplicata, em tubos de quartzo e adicionados 5 mL de HNO₃ (70% ultra puro Vetec) e 2 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 30-32% supra puro Vetec). O micro-ondas foi programado para a digestão do tecido vegetal, com as temperaturas das amostras alcançando 180°C e 27 atm de pressão em 5,5 minutos, permanecendo nesta temperatura por 9,5 minutos e declinando em 15 minutos. Após o resfriamento das amostras, o extrato foi centrifugado (FANEM - Modelo 206 – R), seu volume completado para 30 mL com água destilada e filtrado (EMBRAPA, 1997).

3.4 Mobilidade e disponibilidade do Pb e Cd nas amostras de solo e vegetal

3.4.1 Teste de mobilidade metal: Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)

O método (1311) Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) recomendado pela Environmental Protection Agency dos Estados Unidos (USEPA) determina a mobilidade de um material orgânico ou inorgânico que esteja presente num rejeito líquido, sólido ou multifásico. O objetivo desse procedimento é definir o grau de perigo que um material em particular oferece à saúde através do processo de lixiviação de uma amostra solúvel com a

utilização de ácido acético, isto é, simula a lixiviação realizada pela água da chuva ou por efluentes em locais contaminados (USEPA, 1992).

Para identificação de um rejeito como perigoso existem duas abordagens definidas pela USEPA: a primeira se baseia na concentração de uma determinada substância e a segunda em quatro características: corrosividade, reatividade, inflamabilidade e toxicidade. O rejeito que apresentar uma concentração acima do estabelecido pela USEPA ou exibir qualquer uma dessas propriedades é considerado perigoso. Para chumbo, o limite máximo na solução extratora (TCLP) é de 5 mg Pb L^{-1} e para cádmio é de 1 mg Cd L^{-1} , acima desses valores os rejeitos são considerados perigosos (USEPA, 1992).

O método TCLP requer o uso de dois fluidos extratores, sendo o fluido 1 com pH entre $4,93 \pm 0,05$ e o fluido 2 com pH $2,88 \pm 0,05$. O fluido 1 é preparado com 5,7 mL ácido acético glacial ($\text{CH}_3 \text{ CH}_2 \text{ OOH}$) para 500 mL de água, mais 64,3 mL hidróxido de sódio (NaOH) 1N e diluído em um volume de 1 litro. O fluido 2 contém 5,7 mL de $\text{CH}_3 \text{ CH}_2 \text{ OOH}$ mais água destilada até completar 1 litro. A escolha do extrator utilizado no experimento depende do pH do analito, se for menor que 5 usa-se o fluido 1 se for maior usa-se o fluido 2. A solução extratora de TCLP deve ser igual a 20 vezes o peso da amostra que está sendo testada.

Para a preparação da amostra 2,5 g de solo foi pesado em triplicata e reduzida a partículas de 1 mm. As amostras foram acondicionadas em tubos de 50 ml e acidificadas com fluido extrator nº 2, pois, possui pH acima de 5 de acordo com resultados preliminares. Os tubos foram colocados num agitador mecânico (mesa agitadora pendular Modelo TE 240 - TECNAL) a $30 \pm 2 \text{ rpm}$ durante 18 ± 2 horas em temperatura ambiente. Após esse período de agitação as amostras foram centrifugadas (centrífuga FANEM, Modelo 206 R), filtradas e as concentrações de chumbo e cádmio determinadas por ICP/OES.

3.4.2 Fracionamento químico nas amostras do solo

Determinar a concentração total de metais em solos contaminados não é suficiente para avaliar a biodisponibilidade dos mesmos. O método de extração denominado sequencial é recomendado para avaliar o comportamento dos elementos traços no solo, ou seja, quantifica as diferentes espécies, fases ou formas dos elementos. O processo consiste em

aplicar em sequência, numa mesma amostra de solo, reagentes com diferentes poderes de extração, iniciando-se com os menores e seguindo-se em direção aos mais fortes que são os ácidos concentrados e, portanto mais agressivos (COSTA et al., 2007). A utilização da extração sequencial se justifica pela necessidade de compartimentalizar o chumbo e o cádmio no solo como resposta aos tratamentos usados. Porém, os métodos não apontam, especificamente, uma fase “ligada” ao fósforo, principal elemento na remediação do chumbo e cádmio usados neste estudo. Dessa forma, tem-se que interpretar as possíveis e complexas reações do P, do Pb e do Cd na presença do solo e verificar se os tratamentos diminuem, ou não, a disponibilidade do chumbo e do cádmio (KEDE, 2006).

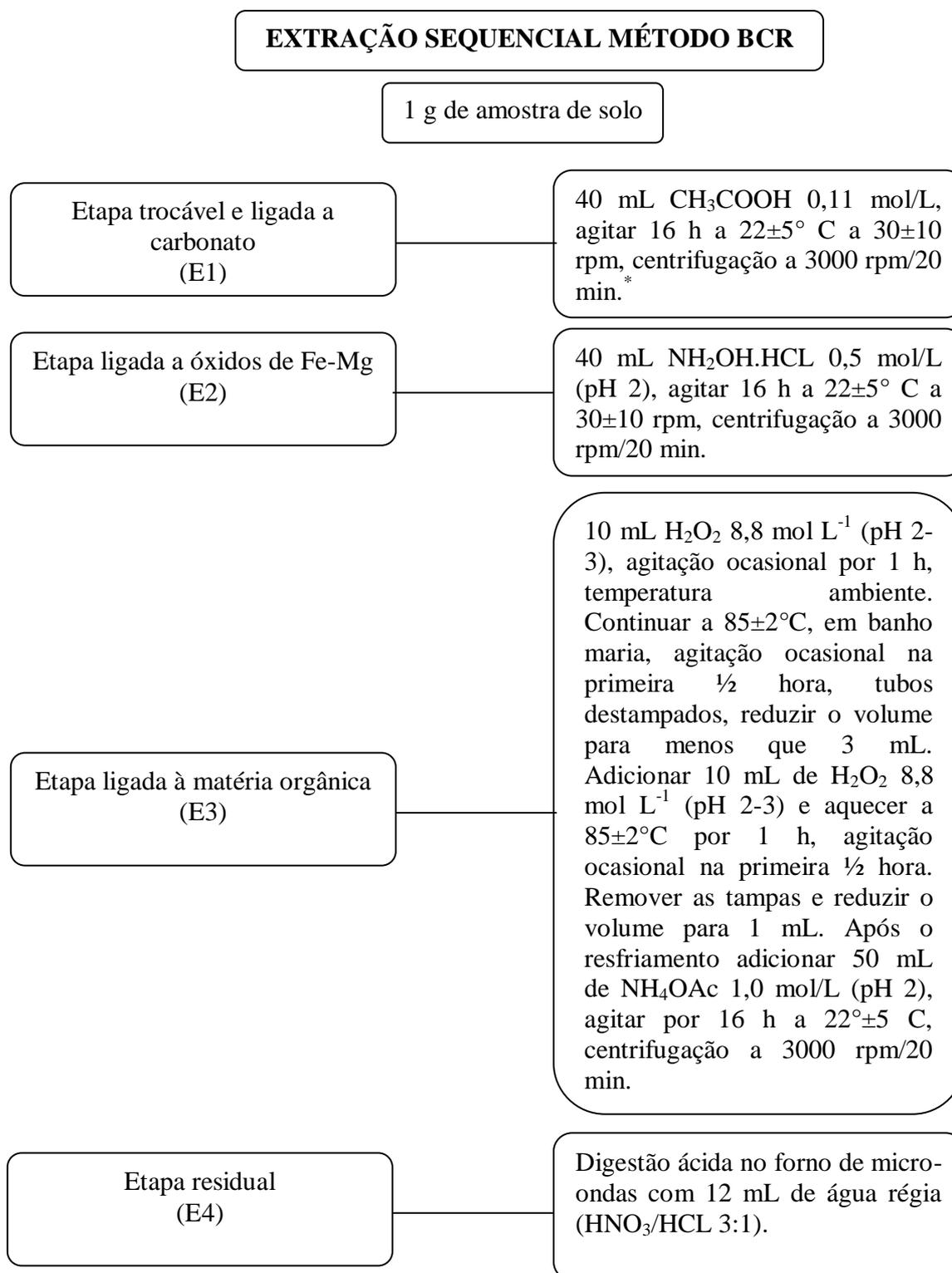
Existem diversos protocolos de extração sequencial, tais como: Tessier, Campbell, Keller e Verdy, Miller, Bisson, BCR entre outros. O protocolo desenvolvido pela instituição europeia *Community Bureau of Reference (Bureau Communautaire de Référence, BCR)* para padronizar os procedimentos, é um método de extração que determina os metais-traço em solos e sedimentos (PUEYO et al., 2008). Este protocolo de extração foi usado neste trabalho por estar sendo muito utilizado e é uma das técnicas mais citadas na literatura atualmente. O método BCR é utilizado para a determinação de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em quatro etapas sequenciais, separando os metais nas frações: solúvel em água, trocável e ligada a carbonato (E1), a óxidos de ferro e manganês (E2), a orgânica (E3) e residual (E4). A Figura 6 mostra detalhadamente as etapas, os reagentes utilizados e os procedimentos desse método.

A primeira etapa do método BCR representa a fração dos metais solúveis em água e ácido fraco, trocáveis, e co-precipitados com carbonatos (E1). Em princípio os metais estão fracamente adsorvidos e, portanto, mais móveis, ou seja, prontamente disponíveis na superfície das partículas coloidais dos solos, como as argilas e os ácidos húmicos. A interação solo-metal é considerada de esfera externa de tendência eletrovalente, isto é, o chumbo e o cádmio podem ser “trocados” simplesmente por outro elemento que exista em maior concentração na solução do solo. A reação dos metais com carbonatos, normalmente, formam substância, com uma elevada constante de equilíbrio, entretanto, o carbonato formado é pouco estável nas nossas condições tropicais e, principalmente, em função da acidez gerada pelos tratamentos aplicados. Os processos envolvidos são de troca iônica e dissolução fraca.

A reação de adsorção em óxidos de ferro e manganês é representada pela segunda etapa do procedimento BCR que determina os metais ligados aos óxidos de manganês e de ferro que são instáveis sob condições redutoras (E2). Essa reação é fundamental para os solos

tropicais brasileiros, já que vários elementos possuem afinidade química com ferro e manganês. Essa ligação tem características de esfera interna.

Figura 6 - Etapas e reagentes utilizados na extração sequencial segundo o método BCR.



*O resíduo deve ser lavado após cada etapa.

A complexação da matéria orgânica está retratada pela etapa 3 do procedimento BCR, sendo portanto, uma reação mais estável, por se tratar também de uma ligação de esfera interna (E3). É importante enfatizar que os ácidos húmicos também participam da fase 1. Nessa etapa ocorre a degradação da matéria orgânica sob condições oxidantes, desprendendo os metais solúveis em concentrações traço ligados a esse componente. Também, traços de metais ligados a sulfetos podem ser extraídos durante essa etapa.

A fase residual (E4) é a que representa ligações mais fortes dos metais com o solo, podendo ser: formação de silicatos com os metais; oclusão dos metais em óxidos de ferro e manganês; complexação por formas mais recalcitrantes de ácidos húmicos. Essa fração significa a porção mais estável, indisponível do metal e esses metais provavelmente não são facilmente desprendidos sob condições ambientais normais estando presentes os minerais que retêm os metais-traço dentro de sua estrutura cristalina.

Os metais liberados nas etapas de 1 a 4 são denominados fração ácido-solúvel, redutível, oxidável e residual, respectivamente. A digestão de uma alíquota do solo pelo uso de água régia é considerada como digestão pseudo-total, por não liberar a fração dos elementos de interesse presentes nas estruturas cristalinas de minerais silicatados (VAREJÃO et al., 2009).

Para a realização do método foi pesado 1g de solo em triplicata. Após cada etapa da extração as amostras foram centrifugadas (FANEM - Modelo 206 – R) a 3000 rpm por 20 minutos. Em seguida as amostras são filtradas em filtro de papel (filtragem média). As amostras de solo foram lavadas a cada etapa para remover qualquer resíduo. Para isso elas foram agitadas por 15 minutos, com 20 mL de água Milli-Q e centrifugadas por 20 minutos a 3000 rpm. Os sobrenadantes foram descartados (PUEYO et al., 2008).

3.4.3 Fator de transferência do Pb e Cd contidos no solo para o vegetal

O fator de transferência (FT) é definido como a relação da concentração total do contaminante na planta e a concentração total do contaminante no solo. Essa relação depende não somente da concentração total, mas, também da espécie química do elemento contido no solo, dos tipos de solos e vegetais. Por isso, existe uma grande variedade de FT dos contaminantes solos-vegetais.

A transferência dos metais para o vegetal, em mg kg^{-1} , foi estimado calculando o FT obtido com as equações Eq. 1 e Eq. 2 baseado em Intawongse e Dean (2006):

$$FT = C_{p_r}/C_s \quad (1)$$

$$FT = C_{p_a}/C_s \quad (2)$$

Onde: C_{p_r} = concentração de metais na biomassa seca da raiz; C_{p_a} = concentração de metais na biomassa seca da parte aérea; C_s = concentração total de metais no solo.

3.5 Testes preliminares para a escolha do fertilizante usado na remediação

3.5.1 Caracterização das amostras de fertilizantes fosfatados

Os seguintes fertilizantes foram testados quanto à eficiência de imobilização de Cd e Pb presentes no solo fosfato monoamônio (FMA), superfosfato simples (SPS), fosfato natural reativo (FNR), termofosfato (TF) e superfosfato triplo (SFT). As concentrações de Pb e Cd nos fertilizantes foram determinados utilizando-se o método 3051a (USEPA, 2007). Para isso, foram pesados cerca de 0,5 g das amostras de fertilizantes em tubos com capacidade para 100 mL, em triplicata, e digeridas em uma mistura de 9 mL de ácido nítrico (HNO_3 70% ultra puro Vetec) e 3 mL de ácido clorídrico (HCl 32% Vetec). As amostras foram transferidas para um equipamento de micro-ondas Multiwave 3000 Anton Paar programado para que as temperaturas das amostras alcançassem 175°C e 16 atm de pressão em 5,3 min, permanecessem por 4,3 min e declinassem a temperatura e pressão em 10 min. Após o resfriamento, os extratos foram centrifugados numa centrífuga FANEM (Modelo 206 – R) e os volumes completados para 30 mL com água destilada e filtrados em papel de filtro.

O percentual de P_2O_5 contidos nas amostras dos cinco fertilizantes fosfatados foi obtido através da medida do ácido molibdovanadofosfórico utilizando-se um espectrofotômetro Femto 600s (BRASIL, 2012).

3.5.2 Medidas de pH

Os valores de pH das amostras de fertilizantes fosfatados misturados às soluções monometal de Cd, Pb e a solução binária de Pb/Cd foram determinados com equipamento Orion (modelo 710^a) na fase inicial do experimento, isto é, soluções sem as amostras dos fertilizantes e, também, ao final de 72 h, após o experimento de sorção.

3.5.3 Experimento de dissolução

O experimento de dissolução foi realizado em triplicata usando 40 mL de água Milli-Q para cada 1 g de amostra de fertilizante, através da mesma metodologia utilizada no experimento de sorção. Essa etapa foi realizada segundo metodologia de Pierangeli (2001) com duração de 72 h sendo alternados a agitação e o repouso a cada 12 h. Depois, as amostras foram centrifugadas por 15 min a 3000 rpm, os sobrenadantes foram filtrados com filtro de papel e alíquotas das soluções, então obtidas, diluídas a 0,25% com HNO₃.

3.5.4 Experimento de sorção

O termo genérico “sorção” é aqui utilizado para indicar a retenção de sorbatos solúveis pela fase sólida, devido à dificuldade de distinção dos diferentes processos envolvidos (MELAMED e MA, 2008; VIOLANTE, 2013).

A sorção foi conduzida em experimento tipo *batch*, utilizando-se 1 g de amostra de cada fertilizante e 40 mL das soluções monometal de Cd e Pb e da mistura binária Cd/Pb em cada tubo de polietileno em triplicatas. Estas misturas foram agitadas horizontalmente a 150 rpm em temperatura ambiente. O experimento foi realizado segundo metodologia descrita por Pierangeli et al.(2001) com duração de 72 h sendo alternados a agitação e o repouso a cada 12 h. As soluções foram preparadas com Pb(NO₃)₂ e Cd(NO₃)₂.4H₂O nas seguintes concentrações: 50; 100; 200; 500; 800; 1000 mg L⁻¹. Depois as amostras foram centrifugadas

por 15 min a 3000 rpm, os sobrenadantes foram filtrados com filtro de papel, as soluções então obtidas diluídas a 0,25% com HNO_3 .

3.5.5 Experimento de dessorção

Os experimentos de dessorção foram realizados para verificar a eficiência da imobilização dos metais pelos fertilizantes. Assim, após a sorção, as amostras de fertilizantes foram rinsadas com água Milli-Q e as soluções descartadas. Em seguida adicionaram-se 40 mL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5 mmol L^{-1} ajustado a pH 5,5 com solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 11,12 mmol L^{-1} (PIERANGELI et al., 2001). Estas misturas foram submetidas ao mesmo procedimento de período de agitação e repouso utilizado durante os estudos de sorção. As amostras foram, então, centrifugadas e o sobrenadante coletado para determinação da concentração dos metais. Os resíduos sólidos foram secos e analisados por Difratoograma de Raios-X (DR-X SEIFERT-FPM GmbH) operado com radiação $\text{CuK}\alpha$ (1.5418 Å) a 40 kV e 40 mA com monocromador de grafite. Os padrões de DR-X foram obtidos em um intervalo de 10 a 100° com 2θ passos de $0,02^\circ$.

3.5.6 Caracterização das amostras de fertilizante por DR-x e MEV/EDS

Com o objetivo de analisar a superfície das amostras e a distribuição dos íons metálicos no interior das partículas dos fertilizantes, as amostras foram embutidas com resina Epox e polidas. Posteriormente foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV/EDS) FEI Quanta 400, em alto vácuo, tensão de aceleração de elétrons de 25 kV, acoplado ao analisador de Energia Dispersiva (EDS) Bruker-AXS Quantax, com detector SDD (silicon drift detector) XFlash de janela de 30 mm^2 .

3.5.7 *Isotherm Fitting Tool* (ISOFIT) e critério de informação Akaike

Isotermas foram usadas para descrever a relação do tempo de reação entre o adsorvato (metais) e o adsorvente (fertilizantes fosfatados) e a concentração das substâncias na solução de equilíbrio. Para determinar qual o tipo de isoterma mais adequada para representar os resultados obtidos foi utilizado o software *Isotherm Fiting Tool* (ISOFIT) que é um programa que ajusta parâmetros de isotermas para dados experimentais através da minimização de uma soma ponderada de erro da função quadrática. O ISOFIT suporta um número de isotermas incluindo diversos modelos-dual que combinam expressões de Freundlich, Langmuir e Polanyi com particionamento linear (MATTOT e RABIDEAU, 2008).

De acordo com a teoria de Akaike (WU e SEPULVEDA, 1998), o modelo mais preciso é o que tem o menor AIC (Akaike's Information Criterion) ou AICc (Akaike's Information Criterion para conjunto pequeno de amostras, normalmente, menor que 40). Depois de calcular diversos modelos, valores bem próximos de AIC (ou AICc) sugerem que vários modelos podem ser adequados para estimar os dados experimentais obtidos. Neste contexto, a comparação entre os modelos estudados pode seguir usando o AIC, mas de duas formas distintas, através do ΔAIC e do AIC ponderado ("weight" ou w). O ΔAIC é obtido pela diferença do AIC do modelo em questão e o AIC do melhor modelo, ou seja, aquele que tem o menor valor de AIC. Se o ΔAIC for menor que 2, o modelo é considerado bom. O AIC ponderado (w) funciona analogamente ao intervalo de confiança de estimativa de uma média. Um modelo, para ser considerado bom, deverá apresentar seu valor de w abaixo de 10% do maior valor de w do conjunto de modelos calculados. O cálculo de w baseia-se na relação dos ΔAIC (MAZEROLLE, 2004; CONROY, 2006).

3.6 Remediação e fitorremediação do solo contaminado

A remediação das amostras de solo com fonte de fósforo possui o objetivo de imobilizar os metais tóxicos em fase mais estável, diminuindo sua biodisponibilidade. A fitorremediação pode reduzir a mobilidade, a lixiviação e a biodisponibilidade de metais. A

combinação dessas duas técnicas pode ser mais eficiente na imobilização dos metais em solos contaminados do que separadamente.

Como o propósito foi trabalhar com 20 cm de profundidade de solo, que é a camada em que os metais estão concentrados nos solos de Santo Amaro, 36 colunas foram preparadas para análises químicas após a remediação com o fertilizante fosfatado e outras 36 colunas para remediação e fitorremediação, perfazendo o total de 72 colunas (Figura 7).

As colunas de 1 a 36 equivalem aos tratamentos de 37 a 72. Assim, 1 corresponde a coluna 37, a 2 a coluna 38 e sucessivamente, para que os solos dessas colunas fossem misturados para o plantio do capim vetiver.

Figura 7 - Esquema das 72 colunas para a remediação e fitorremediação do solo.

1. T0	2. T0	3. T0	4. T1	5. T1	6. T1	7. T2	8. T2	9. T2
10. T3	11. T3	12. T3	13. T0	14. T0	15. T0	16. T1	17. T1	18. T1
19. T2	20. T2	21. T2	22. T3	23. T3	24. T3	25. T0	26. T0	27. T0
28. T1	29. T1	30. T1	31. T2	32. T2	33. T2	34. T3	35. T3	36. T3
37. T0	38. T0	39. T0	40. T1	41. T1	42. T1	43. T2	44. T2	45. T2
46. T3	47. T3	48. T3	49. T0	50. T0	51. T0	52. T1	53. T1	54. T1
55. T2	56. T2	57. T2	58. T3	59. T3	60. T3	61. T0	62. T0	63. T0
64. T1	65. T1	66. T1	67. T2	68. T2	69. T2	70. T3	71. T3	72. T3

As colunas foram confeccionadas com anéis de PVC possuindo aproximadamente 25 cm de altura, 6,5 cm de diâmetro e em torno de 1 kg de capacidade de solo. A Figura 8 mostra detalhadamente como as colunas foram preparadas.

Figura 8 - Preparação das colunas utilizadas na remediação do solo.



Legenda: (a) Material utilizado; (b), (c), (d) e (e) aplicação de silicone nos anéis das colunas; (f) colocação da fita adesiva; (g) colunas etiquetadas e organizadas no suporte.

3.6.1 Tratamentos das amostras de solo com fontes de fosfato

As amostras de solo tratadas com os fosfatos foram homogeneizadas em uma betoneira e transferidas para as colunas. O primeiro tratamento consistiu na aplicação de fosfato dihidrogênio de potássio (KH_2PO_4) nas colunas denominados T1, fertilizante fosfatado nas colunas T2 e T3 uma mistura do KH_2PO_4 e o fertilizante fosfatado. As amostras de solo contaminado sem tratamento (T0) foram utilizadas como controle (Tabela 1). A razão molar P/Metal de 6:1 foi aplicada para os três tratamentos. O fertilizante a base de fosfato utilizado nos tratamentos das amostras de solos foi obtido dentre as marcas oferecidas no mercado após testes preliminares.

Tabela 1- Tratamentos das amostras do solo com fontes diferentes de fosfato.

Fontes de fosfatos	Nº de colunas
T0 - Controle (sem adição de fosfato)	3
T1 - KH_2PO_4	3
T2 - Fertilizante fosfatado	3
T3 - KH_2PO_4 + fertilizante fosfatado	3

Aos 60, 120 e 180 dias de tratamentos foram retiradas alíquotas dos solos contidos nas colunas, a cada 10 cm, logo, 2 amostras em triplicata por coluna num total de 6 amostras para a realização das análises. Sendo 12 colunas utilizadas para cada tempo de tratamento, total de 72 amostras analisadas por tempo de tratamento.

Todas as amostras de solo foram mantidas úmidas a 80% da capacidade de campo Assim, duas vezes por semana os solos contidos nas colunas foram molhados com água destilada para que pudessem conservar essa umidade.

3.6.2 Fitorremediação

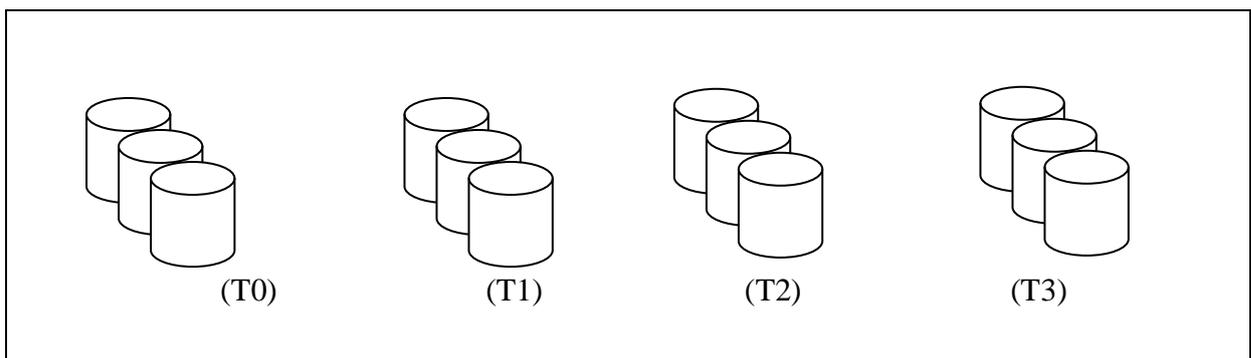
Esse ensaio foi conduzido na Embrapa-Solos (RJ) com a espécie vegetal capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)]. As mudas de capim vetiver foram preparadas utilizando os exemplares presentes na própria Embrapa-Solos (Figura 9).

Após o período de 60 dias de tratamento com fosfatos (tempo 1), as amostras de solos de 24 colunas, foram acondicionadas em vasos de polietileno e as mudas do capim vetiver plantadas (Figura 10). Decorrido o período de três meses (90 dias) da experimentação, os vegetais foram coletados dos vasos, lavados com água destilada, e secos em estufa a 60°C por 24 horas.

Figura 9 - Preparação das mudas de capim vetiver [*Vetiveria zizanoides* (L.)].



Figura 10 - Representação dos 12 vasos usados para a realização da fitorremediação.

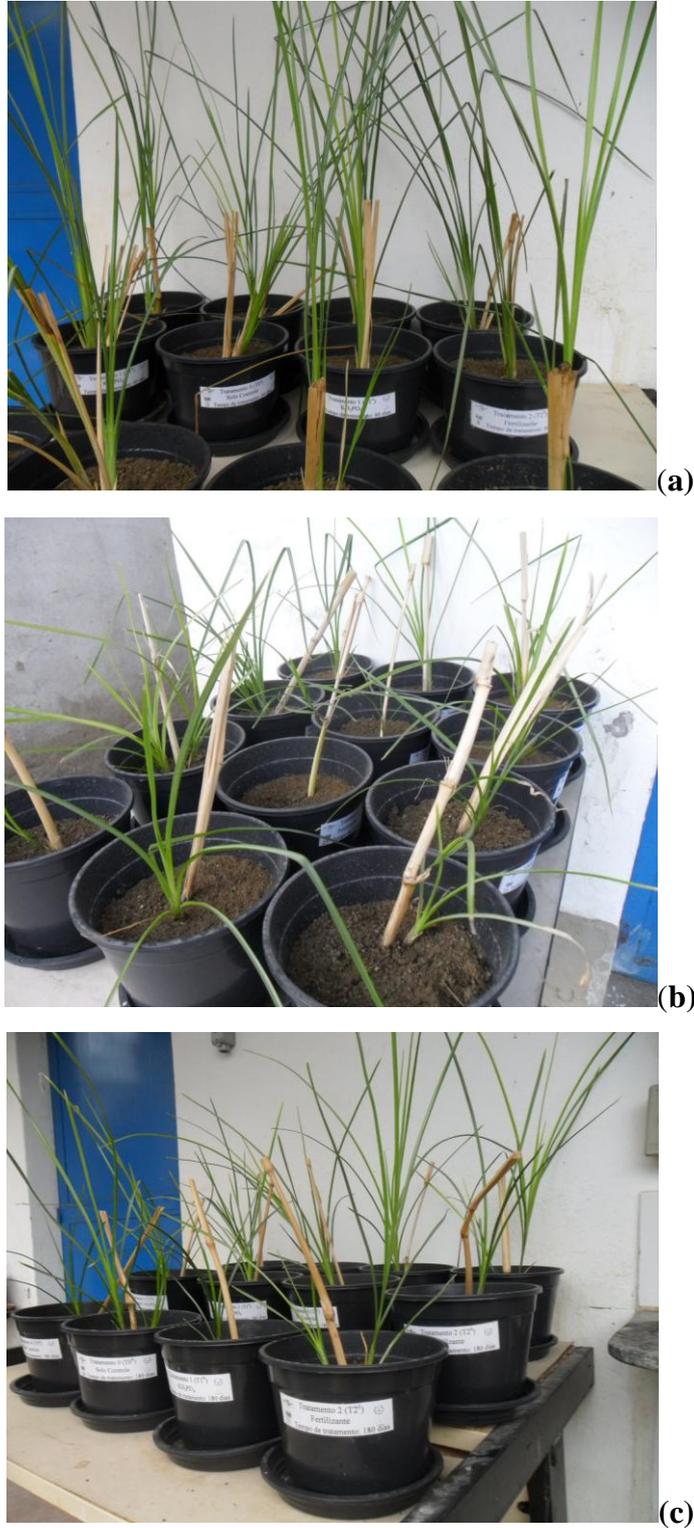


Legenda: (T0) controle; (T1) KH_2PO_4 ; (T2) fertilizante fosfatado e (T3) KH_2PO_4 + fertilizante fosfatado.

Após as amostras estarem secas foram separadas as raízes e partes aéreas e então moídas em moedor automático (IKA Modelo 11 basic) e encaminhadas para a digestão vegetal através do método nitro-peróxido para então determinar as concentrações de Pb e Cd.

Os mesmos procedimentos de plantio e coleta do vegetal foram realizados aos 120 e 180 dias após os tratamentos com fosfatos, tempos 2 e 3 respectivamente (Figura 11).

Figura 11 - Capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] após 90 dias de desenvolvimento.



Legenda: (a) Tempo 1: 60 dias de remediação com fosfatos, (b) tempo 2: 120 dias de remediação com fosfatos, (c) tempo 3: 180 dias de remediação com fosfatos.

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com três repetições, em esquema fatorial 1 x 4 x 3 x 2, sendo o fatorial composto de: 1 espécie vegetal (vetiver); 4 tratamentos (T0 - controle, T1 - KH_2PO_4 , T2 – fertilizante fosfatado e T3 - KH_2PO_4 + fertilizante fosfatado), 3 períodos de amostragem da biomassa vegetal (60, 120, 180 dias após os tratamentos com os fosfatos), 2 contaminantes (Pb e Cd) perfazendo um total de 24 unidades experimentais.

3.7 Avaliação ecotoxicológica nas amostras de solo contaminado

Os testes foram realizados nos laboratórios e instalações da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Embrapa-Solos e FIOCRUZ (Centro de Estudo do Trabalhador e Ecologia Humana - CESTEHE). Cada teste foi realizado para 60, 120 e 180 dias após os tratamentos com fosfatos e mais 90 dias que correspondem ao tempo de fitorremediação com vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)]. Portanto, depois que as amostras de solo foram submetidas à remediação com fosfatos e também a fitorremediação perfazendo um total de 150, 210 e 270 dias.

3.7.1 Testes com minhocas da espécie *Eisenia andrei*

A toxicidade das amostras de solo, coletados em Santo Amaro, foi avaliada antes e após os tratamentos com KH_2PO_4 e fertilizante fosfatado através do teste com minhocas da espécie *Eisenia andrei*. O objetivo destes testes é realizar ensaios de toxicidade a fim de avaliar se os tratamentos, com os fosfatos e a fitorremediação, realizados nos solos foram eficientes na imobilização do Pb e do Cd a ponto das amostras poderem ser consideradas menos tóxicas. Para isso foram realizados testes de toxicidade aguda, isto é, de letalidade e toxicidade crônica levando em consideração a reprodução e perda de biomassa.

No início do ensaio de letalidade foram colocados 10 organismos adultos em béqueres com capacidade de 500 mL, em quadruplicata, com as amostras tratadas e não tratadas de 200g de solo, segundo a norma ISO 11268-1 (1993). Após o 7º dia de exposição, os

organismos mortos foram retirados e os sobreviventes mantidos até o 14º dia, quando, então, foram separados para que o percentual de mortalidade obtido fosse comparado com o controle.

No teste crônico de reprodução, amostras de solos contaminados tratadas e não tratadas, foram avaliadas de acordo com as normas ISO11268-2 (1998) e OECD (2004). Para a realização do experimento 10 minhocas foram pesadas e transferidas para cada béquer, com capacidade de 500 mL, contendo 200 g de solo tratados e não tratados. Os testes foram conduzidos em quadruplicatas e todos os béqueres foram vedados com pano com pequenos orifícios para possibilitar a troca gasosa e a respiração das minhocas. Os recipientes foram pesados e seus valores anotados, para checagem e correção do conteúdo de umidade dos solos e alimentos (composto) uma vez por semana. A cada semana os béqueres foram abertos e as minhocas contadas. Os organismos que estiverem vivos foram pesados e anotados e a quantidade de ovos e juvenis, caso houvesse. Este procedimento ocorreu em torno de cinco semanas.

A procedência das minhocas é do próprio CESTEJH (Fiocruz) onde se desenvolve a cultura de minhocas que são mantidas em temperatura controlada entre $22 \pm 2^\circ\text{C}$, pH próximo de 7, umidade entre 40-60% e iluminação constante. Em todos os experimentos as minhocas foram previamente selecionadas pela maturidade sexual, isto é, o desenvolvimento do clitelo⁷, peso entre 300 mg a 600 mg, lavadas em água corrente, pesadas e mantidas por três horas sobre filtro de papel umedecido para esvaziamento do conteúdo intestinal e aclimação no laboratório (OECD, 1984). Todos os ensaios foram desenvolvidos em condições controladas de temperatura ($20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$), luminosidade e fotoperíodo de 12 h.

3.7.2 Testes de fitotoxicidade utilizando sementes de alface (*Lactuca sativa* L.)

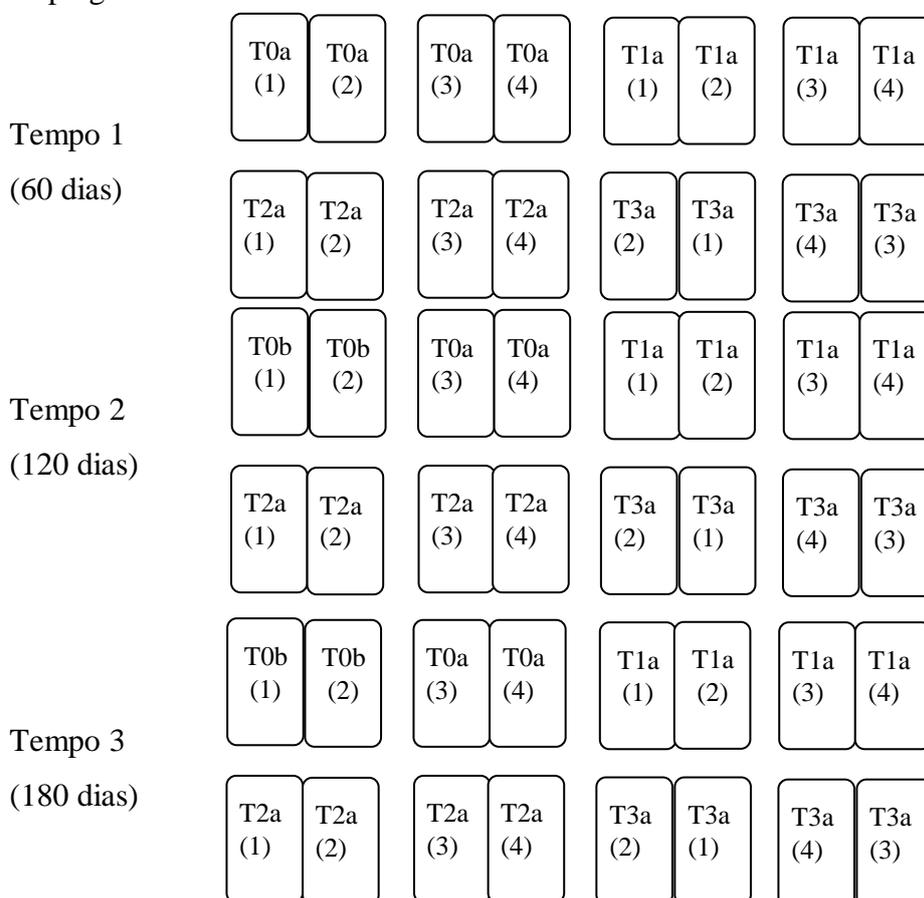
O ensaio de germinação de sementes e o teste de alongamento das raízes, usando alface, leva em consideração o número de sementes que germinaram e o comprimento das raízes e o comprimento das plântulas na exposição ao agente tóxico. O efeito do contaminante na germinação e no crescimento das raízes e das radículas é quantificado. Para estabelecer o efeito na germinação registra-se o número de sementes que germinaram normalmente,

⁷ Estrutura reprodutiva presente nas minhocas que forma frequentemente uma cintura evidente ao redor do corpo.

considerando como critério de germinação o aparecimento efetivo da raiz. Mede-se a raiz e a radícula de cada uma das plântulas utilizando-se uma régua para determinar o efeito no comprimento das raízes e das radículas. A medida do comprimento da raiz se considera desde o nó, região mais grossa de transição entre a raiz e a radícula, até o ápice radicular. A medida do crescimento da radícula se considera desde o nó até o local de inserção dos cotilédones⁸.

Para realização dos testes foram usadas caixas de polietileno, medindo 17 x 9 x 3,5 cm cada, preenchidas com 200 g de solo tratados com fosfatos e após a fitorremediação, T1, T2, T3 (Figura 12).

Figura 12 - Representação das caixas de germinação de vegetal de acordo com os tratamentos empregados nas amostras de solo contaminado.



Legenda: Tempo1, 2 e 3 correspondem a 60, 120 e 180 dias de remediação com fosfatos mais 90 dias de fitorremediação, respectivamente.

O T0 foi usado como controle positivo. Em cada caixa foram adicionadas 25 sementes da espécie *Lactuca sativa* L. (sementes comerciais ISLA), em quatro repetições resultando em 1200 sementes e 36 unidades experimentais por tempo de tratamento, isto é, 60, 120 e 180

⁸ Folhas primordiais dos embriões das plantas com sementes que rompem durante a germinação das sementes.

dias e mais 90 dias de fitorremediação. O espaçamento ideal entre sementes, recomendado Ministério da Agricultura (2009), é de 1,5-5,0 vezes a sua largura ou diâmetro.

A primeira contagem das sementes germinadas foi com 4 dias e a contagem final com 7 dias após o início do teste. As caixas foram mantidas em estante de germinação em uma sala de cultivo com temperatura de 15-20°C, com 60 % de umidade e fotoperíodo de 8-16 h (BRASIL, 2009).

O índice de germinação (IG) foi calculado usando as seguintes equações (GIANNIS et al. 2009):

$$\text{Germinação de sementes (\%)} = \text{NSGA} / \text{NSGC} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Alongamento de raiz (\%)} = \text{MARA} / \text{MARC} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{IG (\%)} = (\% \text{ germinação de sementes}) / (\% \text{ alongamento de raiz}) / 100 \% \quad (5)$$

Onde: NSGA = Número de sementes germinadas nas amostras; NSGC = Número de sementes germinadas no controle; MARA = Média de alongamento de raiz nas amostras; MARC = Média de alongamento de raiz no controle.

3.8. Avaliação de risco ecológico potencial

O método de índice de risco ecológico potencial foi proposto por Hakanson (1980), sendo aplicado para avaliar os danos dos metais tóxicos nos sedimentos, solos e resíduos (YAO, MENG, ZHANG, 2010; MIN et al., 2013). Com o objetivo de verificar se os tratamentos com fosfatos associados à fitorremediação foram capazes de reduzir a solubilidade, mobilidade e disponibilidade do Pb e do Cd e, conseqüentemente, mitigar o risco à saúde humana e ao meio ambiente foi desenvolvido neste trabalho a avaliação de risco ecológico potencial. Para isso foram utilizados os resultados das análises da etapa (E1) da extração sequencial segundo o método BCR por ser a fase trocável, ligada a carbonato, por isso, mais solúvel (DELGADO et al., 2011; FATHOLLAHZADEH, 2012).

Para a avaliação de risco ecológico potencial foi utilizado o índice de poluição que retrata a poluição dos metais individualmente nos solos tratados e não tratados refletindo

assim a poluição da região investigada. O índice de poluição foi calculado usando a equação proposta por MIN et al. (2013):

$$C_f^i = C_s^i / C_r^i \quad (6)$$

Onde: C_f^i = coeficiente de poluição; C_s^i = valores dos metais contidos na amostra; C_r^i = valores de referência de qualidade do solo.

Os valores de referência de qualidade (VRQ), também denominado background do solo, define a concentração de elementos que contém no solo naturalmente, que para o Pb e o Cd são 17 e 0,5 mg kg⁻¹, respectivamente, no Vertissolo da região de Santo Amaro (CARVALHO et al., 2008).

A fórmula para o índice de risco ecológico potencial para cada metal tóxico individualmente é (MIN et al. 2013):

$$E_f^i = C_f^i \times T_f^i \quad (7)$$

Onde: E_f^i = risco ecológico potencial; T_f^i = coeficiente de resposta tóxica para um único metal.

Os coeficientes de resposta padronizado por Hankanson (1980) para a toxicidade do Pb e do Cd foram adotados neste estudo, sendo os valores de 5 e 30, respectivamente. A partir do índice de risco ecológico potencial (E_f^i) as amostras de solo podem ser classificadas em cinco graus: < 40 - risco baixo; 40 a 79 - risco moderado; 80 a 160 - risco considerável; 161 a 320 - risco elevado; a partir de 321 - risco muito elevado.

O índice de resposta a toxicidade potencial de vários metais tóxicos foi obtido a partir da fórmula segundo Min et al. (2013):

$$R = \sum E_f^i \quad (8)$$

Os resultados mostram os perigos de metais tóxicos no ecossistema refletindo o nível de toxicidade e sensibilidade ecológica à poluição desses elementos, podendo classificar o índice de toxicidade potencial (R) em quatro graus: < 150 grau baixo; 150 a 299 moderado;

300 a 599 considerável; a partir de 600 muito elevado (HAKANSON, 1980; YAO, MENG, ZHANG, 2010; MIN et al., 2013).

3.9 Análises estatísticas

Para as análises estatísticas foram usadas as análises de variâncias (ANOVA) utilizando o programa estatístico SAEG (2005) e o teste de comparação de médias Tukey ou Scott Knott o qual fez agrupamento estatístico a partir das médias (FERNANDEZ, 1992). Por se tratar de um experimento em colunas e vasos o delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com seis repetições, em esquema fatorial $1 \times 4 \times 1 \times 2$, sendo o fatorial composto de: 1 espécie vegetal (vetiver); 4 tratamentos (T0 - controle, T1 - KH_2PO_4 , T2 – fertilizante fosfatado Reativo Natural e T3 - KH_2PO_4 + fertilizante fosfatado Reativo Natural), 1 período de amostragem da biomassa vegetal, 2 contaminantes (Pb e Cd) perfazendo um total de 6 unidades experimentais.

3.10 Método analítico dos metais

Para a determinação das concentrações de chumbo e cádmio no solo e no tecido vegetal foi utilizado o ICP-OES modelo OPTIMA 3000 – Perkin-Elmer da EMBRAPA-Solos. O padrão usado foi Perkin Elmer Pure IV, lote 9-81YPY1, 1000 mg L^{-1} de Cd e Pb. A curva de calibração foi de 0,5, 1, 2, 5 e 10 mg L^{-1} , com fluxo de argônio do plasma de 15 L/min , fluxo de argônio auxiliar de $0,8 \text{ L/min}$ e fluxo de argônio no nebulizador de $0,5 \text{ L/min}$. A vazão da amostra foi de $2,0 \text{ mL/min}$ com potência de 1500 watts sendo para o Cd de 214.438 nm e para o Pb de 220.353 nm . Os limites de detecção para Cd e Pb foram 3 e 60 ppb, respectivamente, para acetato de amônio (NH_4), água régia ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$), nitrato de cálcio [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$], $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, ácido acético.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização diagnóstica das amostras de solo

Vários fatores interferem na mobilidade e biodisponibilidade dos metais, por exemplo o pH, concentração de matéria orgânica, textura, concentrações de metais no solo entre outros. Essas propriedades são de fundamental importância para se entender o comportamento do Pb e Cd durante o processo de remediação utilizado.

4.1.1 Características físicas e químicas

A partir da análise física e química observa-se que o solo possui textura argilosa elevada e o valor de capacidade de troca catiônica (CTC) é também bem elevado o que pode ser justificado pela presença de argila de alta atividade coloidal, 2:1 de grande poder expansivo que são encontrados nesse tipo de solos, confirmando o esperado para um Vertissolo (Tabela 2). Algumas propriedades do solo incluindo pH, matéria orgânica, tipo de argila, carga de superfície, entre outras são responsáveis por controlar o comportamento do contaminante no solo (NAIDU e BOLAN, 2008).

Tabela 2 - Características físicas e químicas das amostras de solo.

Composição granulométrica da terra fina (g/kg)			pH (água)	Carbono orgânico (g kg ⁻¹)	P assimilável (mg/kg)
Areia	Silte	Argila			
223	324	453	8	11	1
Complexo sortivo (cmolc/kg)				CTC (cmolc kg ⁻¹)	N (g/kg)
Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺		
34	11	0,36	0,28	46	2,6

Certos minerais de argila adsorvem metais em sua superfície e podem funcionar como centro de nucleação (ANDRADE et al., 2008). Solos com alta quantidade de argila e CTC

também elevada pode ser tornar uma barreira natural para a propagação de contaminantes transformando esse tipo de solo em um fator positivo (MACHADO et al., 2004).

4.1.2 Determinação da concentração de metais nas amostras de solo e vegetal

4.1.2.1 Extração por Dietilenotriaminopentaacético (DTPA)

Este método consegue atingir microelementos associados a compostos orgânicos, sendo seu princípio de extração baseado em agentes quelantes, que combinam com o íon metálico, livre em solução, formando complexos solúveis. Como consequência, os íons desorvem da superfície dos colóides ou solubilizam-se a partir da fase sólida para reabastecer a solução (LOMBARDI, NÓBREGA, NOGUEIRA, 2002). Nesse estudo o extrator DTPA simulou a absorção do Pb e Cd, determinando assim, a concentração dos metais disponíveis aos vegetais.

A extração de metais do solo por DTPA mostrou a disponibilidade do Pb e do Cd em 499 e 7 mg kg⁻¹, respectivamente, ou seja, essas são as concentrações dos metais nas amostras de solos que estão disponíveis para os vegetais.

4.1.2.2 Extração pseudo-total através do método USEPA 3051a

Segundo Resolução nº 420 do CONAMA (2009) que dispõem sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo, a avaliação da qualidade de solo, quanto à presença de substâncias químicas, deve ser efetuada com base em Valores Orientadores de Referência de Qualidade, de Prevenção e de Investigação. Os valores de investigação foram adotados com base em avaliação de risco à saúde humana, em função de cenários de exposição padronizados para diferentes usos e ocupação do solo. Assim, para uso agrícola, residencial ou industrial têm-se valores diferenciados (Tabela 3). O procedimento para o estabelecimento de valores de

referência de qualidade de solos segundo a Resolução nº 420 é a metodologia da USEPA 3050 ou 3051a para a extração das substâncias inorgânicas das amostras como Pb e Cd.

Tabela 3 - Valores orientadores de referência para investigação de substâncias em solos que possam oferecer risco a saúde humana (CONAMA, 2009).

Substâncias	Valores orientadores de referência (mg kg ⁻¹ de peso seco)			
	Prevenção	Agricultura	Residencial	Industrial
Cádmio	1,3	3	8	20
Chumbo	72	180	300	900

Os valores de Pb e Cd encontrados após a extração pseudo-total através do Método USEPA 3051a são bastante elevados quando comparados aos valores determinados pela Resolução. Para Pb e Cd são 3196 e 33 mg kg⁻¹, respectivamente, portanto as concentrações estão mais elevadas que todos os valores orientadores pela Resolução citada independente do uso ou ocupação.

4.1.2.3 Extração de metais do tecido vegetal através do método nitro-peróxido

Os resultados da digestão do capim braquiária (*Capim brachiaria decumbens*) coletado na área da mineradora mostraram que a concentração de Pb ocorre mais na raiz do que na parte aérea. Isso é esperado, pois, o Pb geralmente é absorvido pela raiz do vegetal, mas, pequenas quantidades são translocadas para as partes superiores. O Cd também está concentrado na raiz do vegetal (Tabela 4), podendo ser translocado mais facilmente para partes superiores do vegetal do que o Pb (Alloway, 1995).

Tabela 4 - Concentração de metais em vegetal coletado no Município de Santo Amaro.

Amostras	Digestão vegetal (mg kg ⁻¹)	
	Cd	Pb
Raiz	10	97
Parte aérea	2	21

4.1.3 Avaliação da mobilidade e toxicidade do Pb e Cd contidos no solo e vegetal

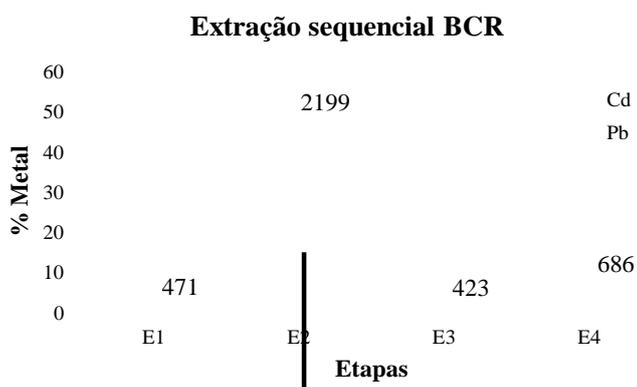
4.1.3.1 Teste de mobilidade do metal: Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)

Os resultados do teste TCLP mostraram concentrações de Pb e Cd, 168 e 10 mg kg⁻¹, respectivamente, o que indica elevada mobilidade dos metais no solo. A extração dos dois metais excederam significativamente o limite regulador de 5 mg Pb L⁻¹ e 1 mg Cd L⁻¹ estabelecido pela USEPA, sendo portanto, classificados como perigosos a saúde.

4.1.3.2 Fracionamento químico nas amostras de solo

Na extração sequencial foram recuperados um total de 3.778 e 38 mg L⁻¹ de Pb e Cd, respectivamente. Os resultados das análises da extração do Pb indicam que nas amostras de solos, cerca de 12% concentram-se nas fases solúvel em água, trocável e ligadas a carbonato, 58% na fase ligada a óxido de ferro, 12% ligada a matéria orgânica e 18% na fase residual (Figura 13). Com relação ao Cd, 47% encontram-se, em fases geoquímicas consideradas mais disponíveis, estando associado às frações solúvel em água, trocável e ligada a carbonato. Aproximadamente 32% do Cd estão ligados a óxido de ferro, 8% à matéria orgânica e 13% encontram-se na fase residual. Isso pode explicar a maior mobilidade do Cd nas partes superiores do vegetal do o Pb.

Figura 13 - Extração sequencial segundo o método BCR.

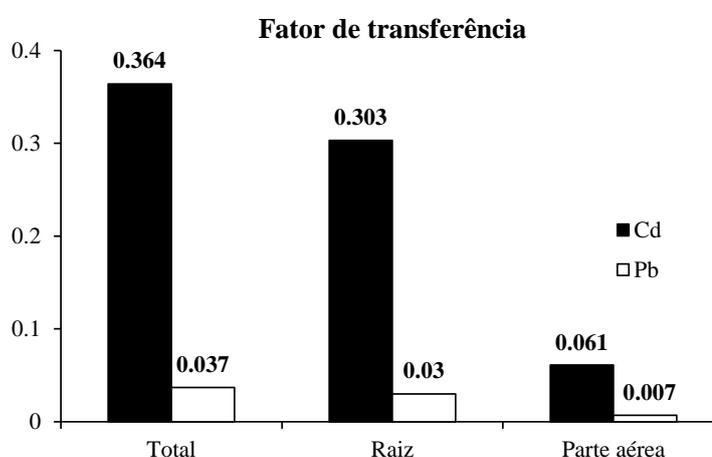


Legenda: Os valores nas colunas representam concentrações de Pb e Cd em mg kg⁻¹.

4.1.3.3 Fator de transferência dos metais Pb e Cd contidos no solo para o vegetal

O Pb possui baixo FT total, $0,037 \text{ mg kg}^{-1}$, pois em grande parte está ligado às fases do solo menos biodisponíveis. O Cd possui o maior FT, $0,364 \text{ mg Kg}^{-1}$, refletindo sua maior concentração na fase mais biodisponível da extração sequencial (Figura 14). Tanto o Pb quanto o Cd estão possuem maior FT na raiz do vegetal do que na parte aérea.

Figura 14 - Fator de transferência solo-planta.



4.2 Testes preliminares para a escolha do fertilizante usado na remediação

4.2.1 Caracterização das amostras de fertilizantes fosfatados

A Instrução Normativa 27 (BRASIL, 2006) do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento dispõe sobre os fertilizantes produzidos, importados ou comercializados no Brasil, constando os limites estabelecidos referentes às concentrações máximas admitidas para metais tóxicos. As concentrações de Cd e Pb contidos nos cinco fertilizantes analisados são inferiores aos limites máximos estabelecidos por esta legislação (Tabela 6).

Nas análises da extração dos metais contidos nos fertilizantes verificou-se que apenas o Fosfato natural reativo (FNR) e o Termofosfato (TF) apresentam Cd e Pb na sua

composição (Tabela 5). O FNR liberou 33 mg kg⁻¹ de Cd e o TF 1,4 mg kg⁻¹ e 66 mg kg⁻¹ de Cd e Pb, respectivamente, quando submetidos ao método USEPA 3051a.

Tabela 5 - Fósforo (P), cádmio (Cd) e chumbo (Pb) nas amostras de fertilizantes fosfatados.

Fertilizantes	P ₂ O ₅ (%)	Extrações		Limites ^a	
		Cd (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)
FMA	56	< LD ^b	< LD	176	880
SFS	21	< LD	< LD	80	400
FNR	30	33	< LD	116	580
TF	17	1,4	66	68	340
SFT	46	< LD	< LD	180	900

^a Máximo permitido de metais tóxicos em fertilizantes minerais contendo o nutriente fósforo de acordo com a Instrução Normativa 27 (BRASIL, 2006).

^b Limites de detecção do equipamento usado na quantificação de elementos traços para Cd e Pb são 3 mg kg⁻¹ e 30 mg kg⁻¹, respectivamente.

Os resultados do percentual de fósforo na forma de pentóxido de fósforo (P₂O₅) foram bastante variados onde o TF apresentou o menor valor com 17% e o FMA com o maior de 56%. Todos os valores estão de acordo com os rótulos dos fertilizantes adquiridos comercialmente. Os fertilizantes fosfatados possuem solubilidade diferenciada, sendo solúveis em água os FMA, SFS e SFT e os insolúveis em água são os TF e FNR (DIAS, 2006).

4.2.2 Medidas de pH

Os valores de pH, em água, variaram de acordo com os tipos de fertilizantes. Adicionalmente, o pH inicial, isto é, aquele medido antes da agitação mecânica bem como o pH final, aquele medido após a agitação por 72 h, sofreram pequenas alterações nas cinco amostras de fertilizantes (Tabela 6).

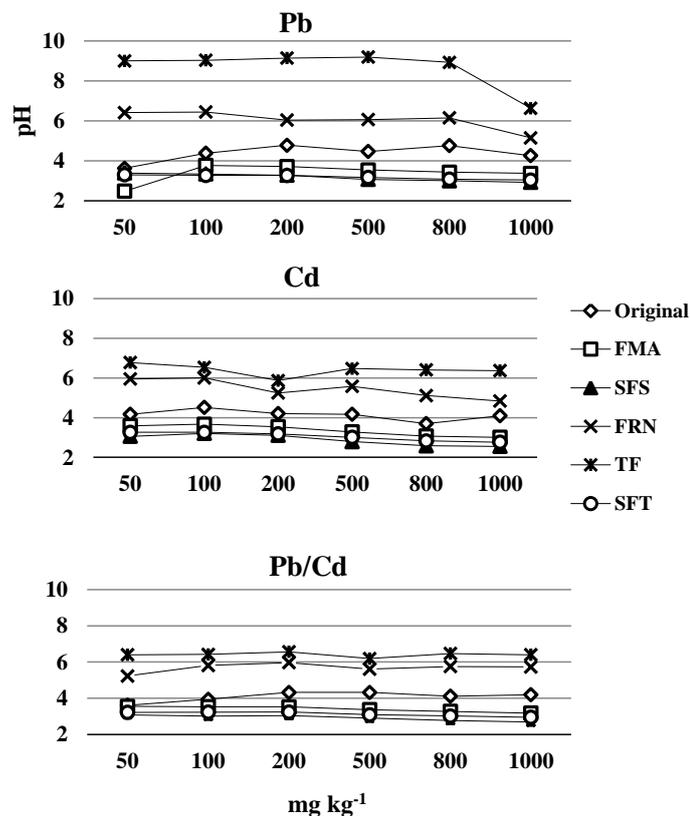
Tabela 6 - pH inicial dos fertilizantes fosfatados em água e depois de 72 h.

Fertilizantes	pH inicial	pH final
FMA	3,90	3,85
SFS	3,38	3,41
FNR	6,44	7,10
TF	9,29	9,96
SFT	3,38	3,42

Enquanto as misturas contendo o FMA, o SFS e o SFT apresentaram pH ácido aquela contendo o FNR ficou próximo ao pH neutro e a de TF se mostrou alcalina.

Os valores de pH nas soluções monometal de Pb e Cd bem como o das soluções bimetal de Cd/Pb, denominadas de soluções originais, apresentaram valores variando de 3,61 a 4,78, independente da concentração e do tipo de solução (Figura 15).

Figura 15 - pH nas soluções monometal de Pb e Cd e nas soluções bimetal de Cd/Pb em cinco amostras de fertilizantes.



Legenda: fosfato monoamônio (FMA), superfosfato simples (SFS), fosfato natural reativo (FNR), termofosfato (TF) e superfosfato simples (SFT).

Porém, quando misturadas com os fertilizantes, os valores de pH variaram de acordo com o tipo de fertilizante, ficando com valores próximos ao pH das suspensões dos fertilizantes em água. Ou seja, verifica-se que o pH é determinado basicamente pelo tipo de fertilizante utilizado.

Como esperado, as soluções individuais de Pb com o fertilizante TF foram as que alcançaram o pH mais elevado, variando de 6,63 a 9,19 de acordo com as diferentes concentrações. Os pH do FMA, SFS e SFT se mantiveram ácidos em todas as concentrações, com o mínimo de 2,48 e o máximo de 3,77 para o FMA em 50 mg kg⁻¹ e 100 mg kg⁻¹,

respectivamente. O menor valor de pH do FNR foi de 5,15 e o maior valor de 6,44, condizente com o pH do fertilizante (Tabela 7).

Nas soluções individuais de Cd, o valor de pH mais elevado foi de 6,78 em 50 mg kg⁻¹ para TF e o menor valor foi de 2,55 em 1000 mg kg⁻¹ para SFS. Nas soluções bimetal de Cd/Pb os valores de pH aproximam-se dos valores das soluções individuais de Cd, com o maior valor de 6,56 para TF em 200 mg kg⁻¹ com o menor valor em 2,68 em 1000 mg kg⁻¹ para SFS.

Os valores de pH encontrados seguem, então, o padrão do pH dos fertilizantes, independente se as solução em contato sejam mono ou bi metal. Logo, os valores de pH decrescem de TF < PNR < FMA < SFS < SFT. Cao et al. (2004) também encontraram diminuição do pH de soluções puras de metais pela introdução de fertilizante. Justificam tal fato pelo deslocamento do íon H⁺ da superfície do fertilizante para a solução.

4.2.3 Experimento de dissolução

A Tabela 7 mostra a concentração de Ca e P depois da dissolução dos fertilizantes fosfatos em água Milli-Q. As análises de Ca e P depois de 72 h de dissolução revelaram variação nas concentrações desses elementos em relação ao tipo de fertilizante. De acordo com a variação da concentração de Ca a sequência de liberação deste íon é: SFT > SFS > FMA > FNR e por último TF. De acordo com a variação da concentração do P tem-se: FMA > SFT > SFS, > FNR > TF. Apesar dos fertilizantes FNR conter Cd e TF conter Cd e Pb, esses metais não foram solubilizados em água Milli-Q após 72 h do experimento.

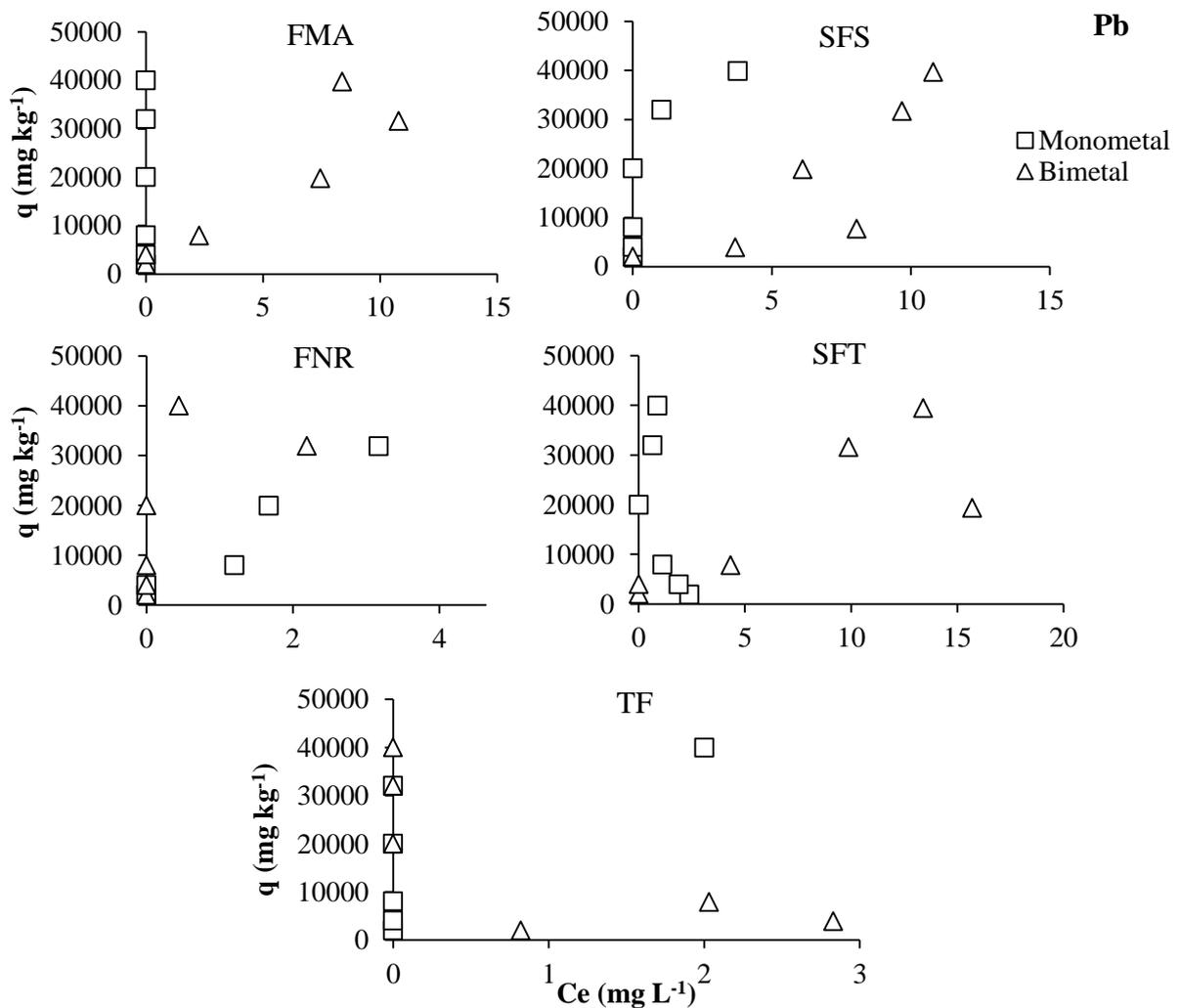
Tabela 7 - Dissolução dos fertilizantes fosfatados em água Milli-Q.

Fertilizantes	P	Ca ²⁺
FMA	1,68E-01 (±4,44E-04)	3,54E-03 (±4,41E-05)
SFS	4,68E-02 (±2,27E-03)	2,59E-02 (±4,17E-04)
FNR	7,51E-05 (4,94E-06)	1,51E-03 (±2,23E-04)
TF	1,37E-05 (±3,30E-07)	5,70E-04 (±1,93E-05)
SFT	1,46E-01 (±8,61E-04)	4,79E-02 (±1,32E-04)

4.2.4 Experimento de sorção

As cinco isotermas mostram que a sorção do Pb pelas cinco amostras de fertilizantes foram bastante eficientes após 72 h (Figura 16), sendo que no caso do FMA todo o Pb foi sorvido, independente da concentração adicionada.

Figura 16 - Isotermas de sorção para Pb em soluções monometal e bimetal (com Cd).



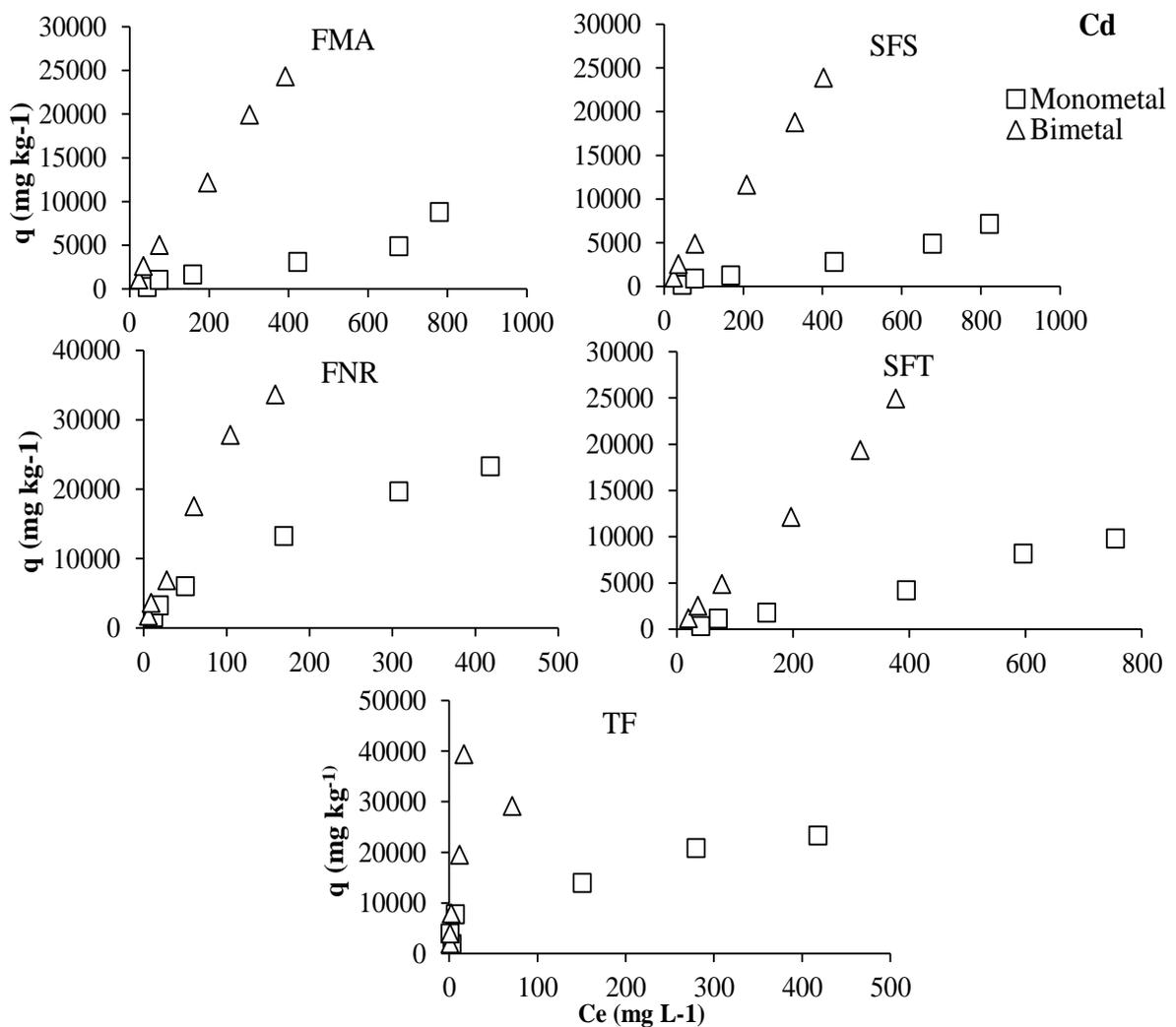
Legenda: a) fosfato monoamônio (FMA), b) superfosfato simples (SFS), c) fosfato natural reativo (FNR), d) superfosfato triplo (SFT), e) termofosfato (TF).

Com respeito à solução bimetal, observou-se, em geral, uma pequena diminuição da sorção, o que já era esperado em função da competição entre os dois íons pelos sítios de sorção. No entanto, a amostra FNR apresentou um comportamento contrário, em que a sorção de Pb foi levemente maior na solução bimetal do que na monometal.

Considerando todos os casos, mono e bimetal, o menor percentual de sorção obtido foi de 95 % do total adicionado. Desta forma, não foi utilizado o cálculo da isoterma pelo ISOFIT. Os dados obtidos corroboram os resultados de literatura que indicam que a sorção de Pb, em solos ou em fertilizantes fosfatados, independe, praticamente, da presença de Cd (CAO et al., 2004; VIOLANTE, 2013) e da faixa de variação de pH (CHEN, X. et al., 1997; CAO et al., 2004).

Os cinco fertilizantes fosfatados apresentaram capacidade de sorção diferenciada para Cd (Figura 17). Os fertilizantes TF e FNR apresentaram maior capacidade de sorver o Cd para todas as concentrações estudadas tanto para solução monometal como para a solução bimetal.

Figura 17 - Isotermas de sorção para Cd em soluções monometal e bimetal (com Pb).



Legenda: a) fosfato monoamônio (FMA), b) superfosfato simples (SPS), c) fosfato natural reativo (FNR), d) superfosfato triplo (SFT), e) termofosfato (TF).

É provável que o pH da solução em equilíbrio (Figura 15) esteja relacionado à isso, já que Chen et al. (1997) encontraram que a sorção de Cd aumentava em pH mais elevados (próximo e acima de 6).

A sorção seguiu a sequência TF > FNR > SFT > SPS > FMA para a condição monometal. Para as soluções bimetal, o TF continuou mais eficiente que o FNR, sendo que os outros três fertilizantes (SFS, SFT e FMA) não apresentaram diferenças significativas quanto à capacidade de sorção.

Com respeito ao modelo que melhor representou os dados experimentais, o programa Isofit mostrou que dois modelos, o Linear e Langmuir apresentaram melhor resultados para 9 das 10 situações estudadas (5 fertilizantes x 2 tipos de solução – mono e bimetal). Somente no caso do Termofosfato com solução bimetal, o melhor modelo foi Freundlich. Os parâmetros das curvas obtidas encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Estimativa dos parâmetros dos modelos de sorção (Langmuir e Linear) calculada pelo program ISOFIT.

Cd		Q ₀	b	R ²	Kd	R ²
FMA	Bimetal	3,11E+11	2,02E-10	0,997	6,30E+01	0,997
	Mono	8,67E+10	1,07E-10	0,895	9,24E+01	0,895
FNR	Bimetal	9,10E+04	3,84E-03	0,992	2,33E+02	0,970
	Mono	4,09E+04	3,06E-03	0,997	6,11E+01	0,977
SFT	Bimetal	2,36E+11	2,70E-10	0,997	6,38E+01	0,997
	Mono	1,28E+11	1,00E+10	0,986	1,29E+01	0,986
SFS	Bimetal	4,82E+11	1,20E-10	0,997	5,80E+01	0,997
	Mono	7,35E+10	1,07E-10	0,971	7,85E+01	0,971
TF	Bimetal	1,94E+13	1,11E+10	0,946	2,14E+03	0,946
	Mono	2,10E+04	5,71E-02	0,887	6,42E+01	0,926

Legenda: Q₀ = capacidade máxima de sorção (g kg⁻¹); b = constante; R² = equação da reta e Kd = m³ solução x kg⁻¹ de solo.

4.2.5 Experimento de dessorção

Os resultados da dessorção mostram uma efetiva imobilização do Pb e Cd em soluções monometal e bimetal para os cinco fertilizantes utilizados após 72 horas, onde foram alternados repouso e agitação a cada 12 horas em Ca(NO₃)₂ 5 mmol L⁻¹ ajustado a pH 5,5. A dessorção de Pb nos fertilizantes, quando usado a solução monometal, ocorreu somente em

sete situações com o valor máximo de 0,2% (Tabela 9). Desta forma, todos os cinco fertilizantes estudados mostraram-se eficientes na imobilização do Pb, apresentando, em média, 98% do total de Pb adicionado adsorvido nas diferentes concentrações.

Tabela 9 - Dessorção das amostras de fertilizantes em $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5mmol L^{-1} por 72 h após sorção de Pb.

	Solução original mg L^{-1}	Dessorção (%)				
		FMA	SFS	FNR	SFT	TF
Monometal	50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	200	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	500	0,18	0,15	0,00	0,00	0,00
	800	0,09	0,04	0,09	0,00	0,00
	1000	0,00	0,03	0,09	0,00	0,00
Bimetal	50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	200	0,00	0,25	0,00	0,00	0,00
	500	0,00	0,42	0,00	0,08	0,00
	800	0,00	0,37	0,03	0,22	0,00
	1000	0,05	0,36	0,04	0,14	0,02

Para o Cd dessorção na solução monometal, ao contrário, ocorreu praticamente em todas as amostras, atingindo um máximo de 41,3% na mistura do SFS com solução de 50 mg L^{-1} (Tabela 10).

Os fertilizantes que mais liberaram íons Cd, quando aplicado em solução monometal, foram o FMA, o SFS e o SFT. Importante observar que esses três fertilizantes são os que apresentam o menor pH da mistura em equilíbrio (Figura 16), o que indica a possível competição do íon H^+ pelos sítios de sorção de Cd (CAO et al., 2004).

A concentração de Cd dessorvido na solução bimetal variou de 0 a 2 %, valores bem menores do que os observados na condição monometal (Tabela 9).

Tabela 10 - Dessorção das amostras de fertilizantes em $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5mmol L^{-1} por 72 h após sorção de Cd.

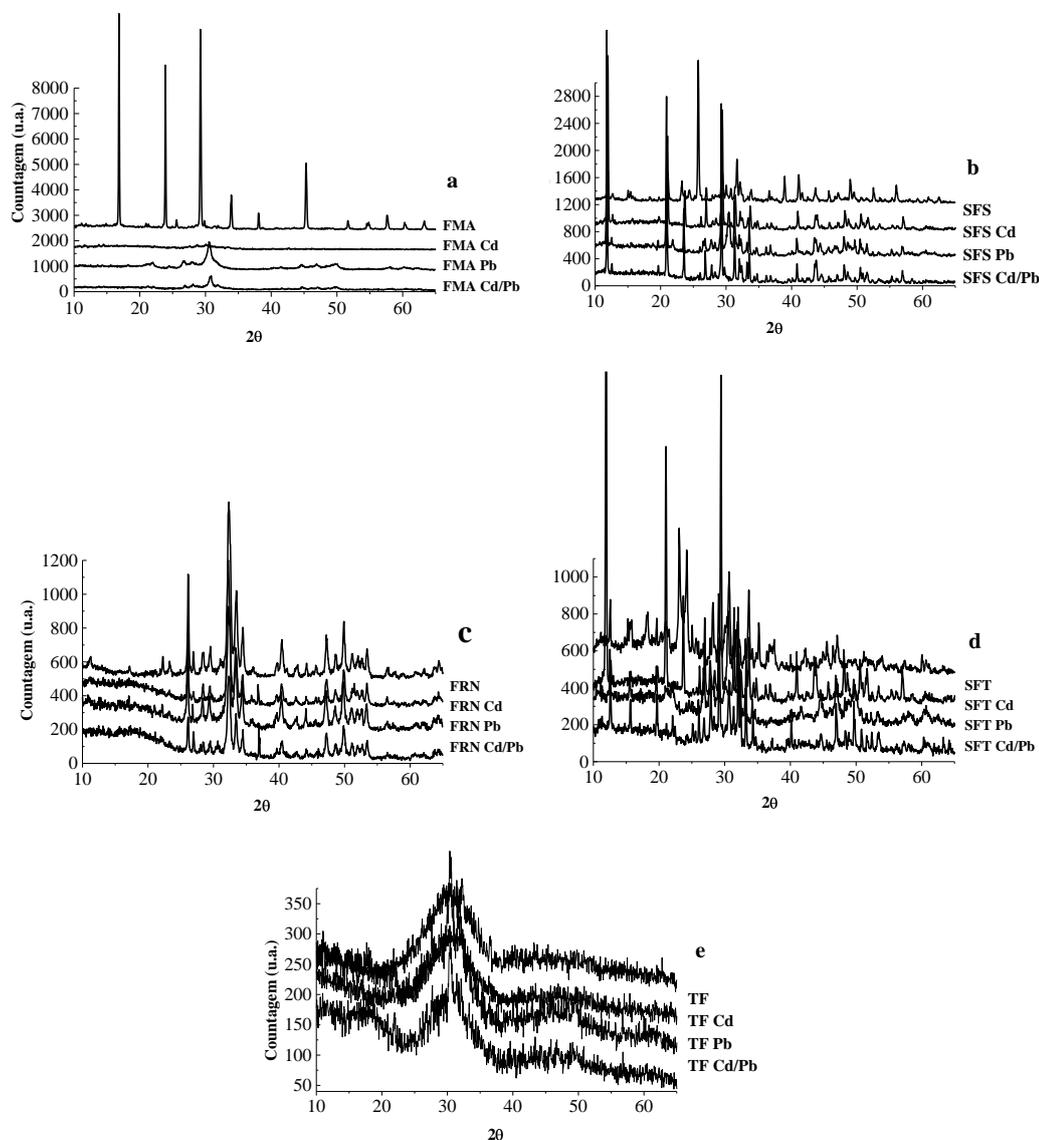
	Solução original	FMA	SFS	PNR	SFT	TF
	mg L^{-1}	Dessorção (%)				
Monometal	50	36,0	41,3	3,6	14,5	0,3
	100	11,4	11,3	3,2	6,7	0,0
	200	12,0	14,6	4,7	7,1	0,2
	500	12,0	9,8	5,9	5,8	1,3
	800	9,6	7,4	6,8	4,2	1,5
	1000	6,0	5,7	7,5	4,0	1,4
Bimetal	50	2,8	2,1	1,2	1,9	0,1
	100	1,6	0,9	1,1	1,5	0,0
	200	1,5	0,8	1,7	1,0	0,0
	500	1,5	0,7	1,9	0,7	0,1
	800	1,4	0,8	2,1	1,0	0,7
	1000	1,2	0,7	2,4	0,7	0,4

4.2.6 Caracterização das amostras de fertilizantes por DR-x e MEV/EDS

Na Figura 18 são apresentados os DR-X das amostras de fertilizantes fosfatados após a dessorção na tentativa de identificar os minerais presentes nas amostras naturais e após tratamentos com as soluções monometal e bimetal.

Observa-se em todos os difratogramas de raios-X alterações nas curvas quando comparados com as amostras de fertilizantes naturais. Alguns picos aumentam a intensidade e outros picos aparecem ou desaparecem. A diminuição na intensidade ou a ausência dos picos de minerais identificados podem ser relacionadas à diluição da amostra, pela adição das soluções monometal contendo Cd, Pb e a bimetal com Cd/Pb e a formação de novas fases mineralógicas. As amostras de fertilizantes FMA, SFS, FNR e SFT possuem formas cristalinas definidas. O mesmo não ocorre com o TF que é amorfa, isto é, não cristalina com estrutura vítrea devido ao seu processo de fabricação (CHAVES, 2010).

Figura 18 - Difratoograma de raios-X de fertilizantes fosfatados após tratamento com soluções monometais e bimetais contendo Cd e Pb.

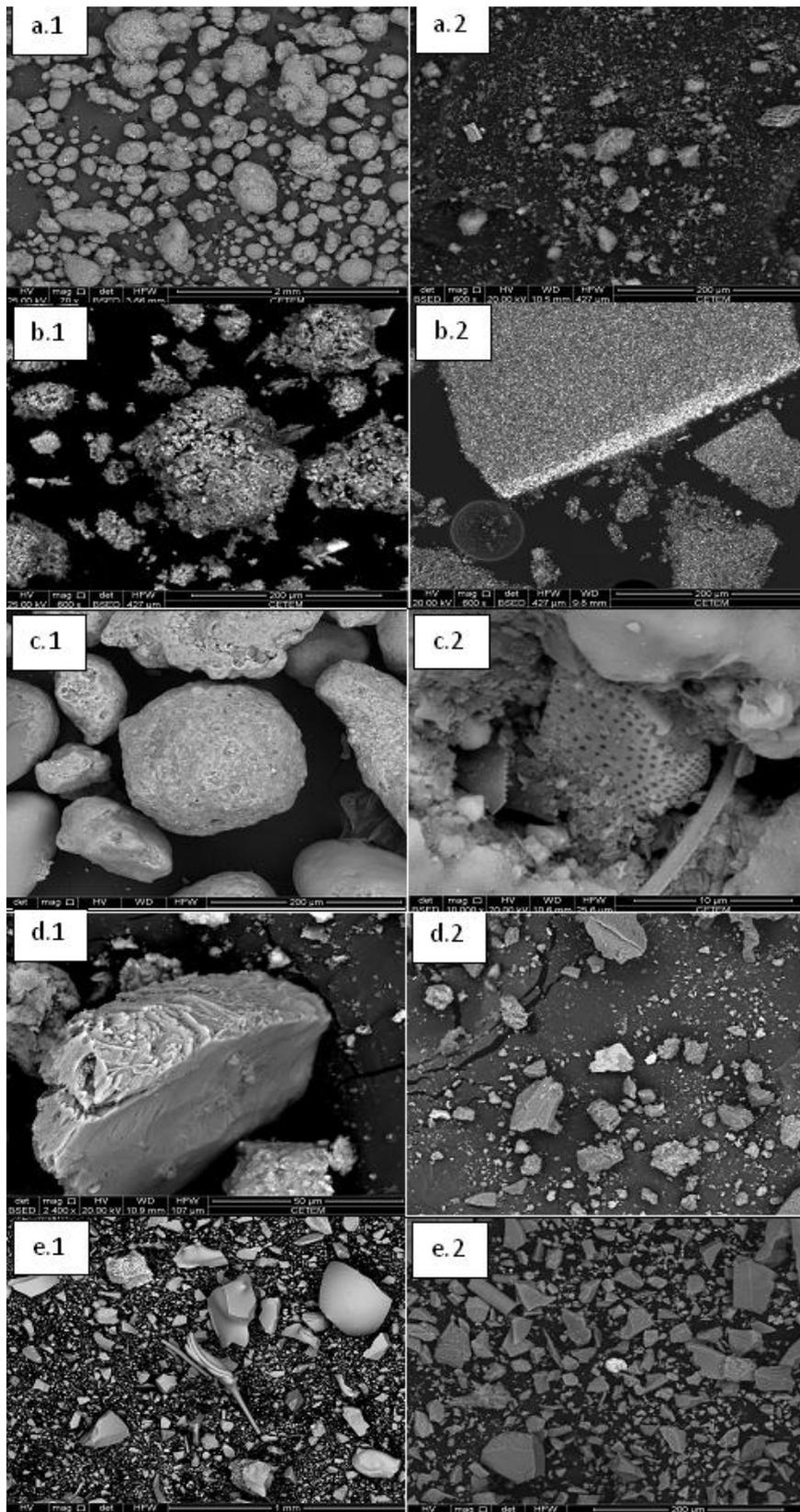


Legenda: a) fosfato monoamônio (FMA), b) superfosfato simples (SPS), c) fosfato natural reativo (FNR), d) superfosfato triplo (SFT), e) termofosfato (TF). CuK α 40 kV e 40 mA.

As análises das sessões polidas no MEV/EDS permitiram diferenciar a composição química entre as fases. O Pb foi identificado em quase todas as amostras onde ele estava contido, entretanto, o Cd não pode ser identificado (Figura 19).

Isso pode ter acontecido porque o equipamento não é sensível para identificar a pequena quantidade desse elemento contido nas amostras. Na Figura 19 (b.2) observa-se o efeito de borda, isto é, maior concentração de Pb na borda da amostra e menor quantidade no interior, possivelmente porque o Pb ainda está migrando para a parte externa.

Figura 19 - Imagem de MEV elétrons retroespalhados.



Legenda: (a.1) FMA sem tratamento e (a.2) tratada com Cd; (b.1) FNR sem tratamento e (b.2) tratado com a solução binária de Pb/Cd; (c.1) SFS sem tratamento e (c.2) tratada com Pb; (d.1) SFT tratada com Cd e (d.2) tratada com Pb; (e.1) TF sem tratamento e (e.2) tratada com Pb.

4.3 Remediação e fitorremediação do solo contaminado

Nos testes preliminares de sorção todos os fertilizantes foram eficientes na sorção do Pb, variando para o Cd. O termofosfato (TF) foi o mais eficiente na sorção de Cd, entretanto, a fabricação de TF foi suspensa, deixando de ser comercializado naquele momento, tornando difícil encontrar o produto no mercado. O fosfato natural reativo (FNR) foi bastante eficiente para Pb e quase tão eficiente quanto o TF para Cd, por isso, na remediação dos solos contaminados e tratados com fertilizantes (T2 e T3) foi utilizado o fosfato natural reativo.

Os dados obtidos a partir da medida de pH, DTPA, TCLP, BCR e fitorremediação foram submetidos a análise de variância (ANOVA) utilizando o programa SAS e SAEG com base nos valores absolutos (mg kg^{-1}) e nos valores percentuais de participação do total extraído. Quando a variância foi significativa no teste F utilizou-se o teste de comparação de médias Tukey o qual fez agrupamento estatísticos através das médias. As fontes de variação foram os três tempos de tratamentos (60, 120 e 180 dias após a remediação com fosfatos), os tratamentos de remediação (T0, T1, T2 e T3) e as duas profundidades nas colunas (0-10 cm e 10-20 cm).

4.3.1 Avaliação da mobilidade e toxicidade do Pb e Cd no solo e no vegetal

4.3.1.1 Medidas de pH

Os valores médios de pH são apresentados na Tabela 11 para os tempos de tratamento de solo 1, 2 e 3 (60, 120 e 180 dias), considerando os tratamentos. O T0 é o que possui o maior valor de pH independente do tempo de tratamento. Aos 60 dias de tratamentos os pH nos T0 e T2, bem como o T1 e T3 não diferem entre si. Aos 120 dias todos os tratamentos são diferentes significativamente e aos 180 dias o T0 e T2 não se diferem, T3 e T1 alcançaram os menores valores de pH. O tratamento com KH_2PO_4 foi o que promoveu o menor valor de pH aos 120 e 180 dias enquanto que o tratamento com FNR (T2) foi o que menos reduziu.

Tabela 11 - Valores médios de pH do solo contaminado após remediação com fosfatos considerando os tratamentos.

Valores de pH			
Tratamentos	Tempo 1	Tempo 2	Tempo 3
T0 - Controle	7,87 a	7,90 a	7,85 a
T1 - KH_2PO_4	6,95 b	6,97 c	6,89 c
T2 - FNR	7,83 a	7,70 ab	7,81 a
T3 - KH_2PO_4 + FNR	7,05 b	7,25 bc	7,20 b
C.V.	1,2	3,8	1,5

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

Sendo o pH desse solo elevado naturalmente, aproximadamente 8, e o pH do FNR, em água, é aproximadamente 7, é esperado que não haja decréscimo significativo. Ao contrário do tratamento com KH_2PO_4 que é mais ácido, aproximadamente pH 5. Além disso, o KH_2PO_4 é uma fonte de fosfato mais solúvel que o FNR. Aos 60 dias o T0 e o T2 são os tratamentos que possuem os maiores valores de pH e não possuem diferença significativa, seguidos do T3 e T1. O mesmo comportamento são observados para aos 120 e 180 dias, isto é, T0 e T2 não mostram diferença significativa, seguidos do T3 e T1. O tratamento com KH_2PO_4 (T1) foi o que promoveu o menor valor de pH para os três tempos de tratamento e o tratamento com FNR (T2) foi o que menos reduziu.

Considerando as profundidades do solo, contidos nas colunas, observa-se que não houve diferença significativa nas duas profundidades (0-10 e 10-20 cm) em nenhum dos tempos de tratamento após a remediação das amostras de solo com os fosfatos (Tabela 12).

Tabela 12 - Valores de pH do solo contaminado após remediação com fosfatos considerando as profundidades.

Valores de pH			
Profundidade	Tempo 1	Tempo 2	Tempo 3
0-10 cm	7,46 a	7,51 a	7,45 a
10-20cm	7,39 a	7,40 a	7,43 a

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

A fitorremediação aparentemente não interferiu nos valores de pH das amostras de solo (Tabela 13), que seguem próximos aos pHs dos tratamentos só com fosfatos (Tabela 11).

Tabela 13 - Valores de pH do solo contaminado após fitorremediação com capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)].

Valores de pH			
Tratamentos	Tempo 1	Tempo 2	Tempo 3
T0 - Controle	8,06 a	7,91 a	7,96 a
T1 - KH ₂ PO ₄	7,01 c	6,96 c	7,03 c
T2 - FNR	7,98 a	7,92 a	8,00 a
T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	7,20 b	7,19 b	7,43 b
C.V.	0,89	0,93	0,63

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

4.3.1.2 Extração através do ácido Dietilenotriaminopentaacético (DTPA)

Na tabela 14 observa-se as concentrações de Pb após a remediação com os fosfatos: T0 - controle, T1 - KH₂PO₄, T2 - fosfato natural reativo (FNR) e T3 - KH₂PO₄ + FNR, considerando os tratamentos em cada tempo (60, 120 e 180 dias). Aos 60 e 120 dias todos os tratamentos foram significativos na diminuição do Pb extraído por DTPA, onde T0 > T2 > T3 > T1, mostrando que o T1 foi mais eficiente na imobilização do Pb. Aos 180 dias o T0 e o T2 não apresentaram diferenças significativas.

Tabela 14 - Médias das concentrações de Pb após remediação considerando os tratamentos em cada tempo.

DTPA Pb (mg kg ⁻¹)			
Tratamentos	Tempo1	Tempo2	Tempo3
T0 - Controle	474 a	509 a	459 a
T1 - KH ₂ PO ₄	206 d	209 d	200 c
T2 - FNR	454 b	424 b	456 a
T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	243 c	288 c	263 b
C.V.	3,7	19,7	5,7

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

Isso pode estar acontecendo porque os mecanismos de imobilização propostos para o Pb são a dissolução seguida da precipitação (MAVROPOULOS et al., 2002), entretanto, o T2 (FNR) é uma fonte sólida de P e os metais que estavam imobilizados no solo podem ter sido liberados através da dissolução e a precipitação deve estar ocorrendo mais lentamente tornando o Pb no T2 solúvel por mais tempo que os outros tratamentos.

Após a remediação, considerando as profundidades em cada tempo de tratamento, pode-se constatar que a profundidade só é significativa no tempo 1 (Tabela 15). Aos 120 e 180 dias não houve diferença significativa nas profundidades 0-10 cm e 10-20 cm.

Tabela 15 - Médias das concentrações de Pb após remediação considerando as profundidades em cada tempo de tratamento.

Profundidade	DTPA Pb (mg kg^{-1})		
	Tempo 1	Tempo 2	Tempo 3
0-10 cm	354 a	346 a	344 a
10-20 cm	335 b	370 a	345 a
C.V.	3,7	19,7	5,7

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

Considerando os tempos de tratamento como fonte de variação após a remediação pode ser observado que não ocorreu diferença significativa entre os três tempos, ou seja, os tempos de tratamento não causaram impacto na extração por DTPA (Tabela 16).

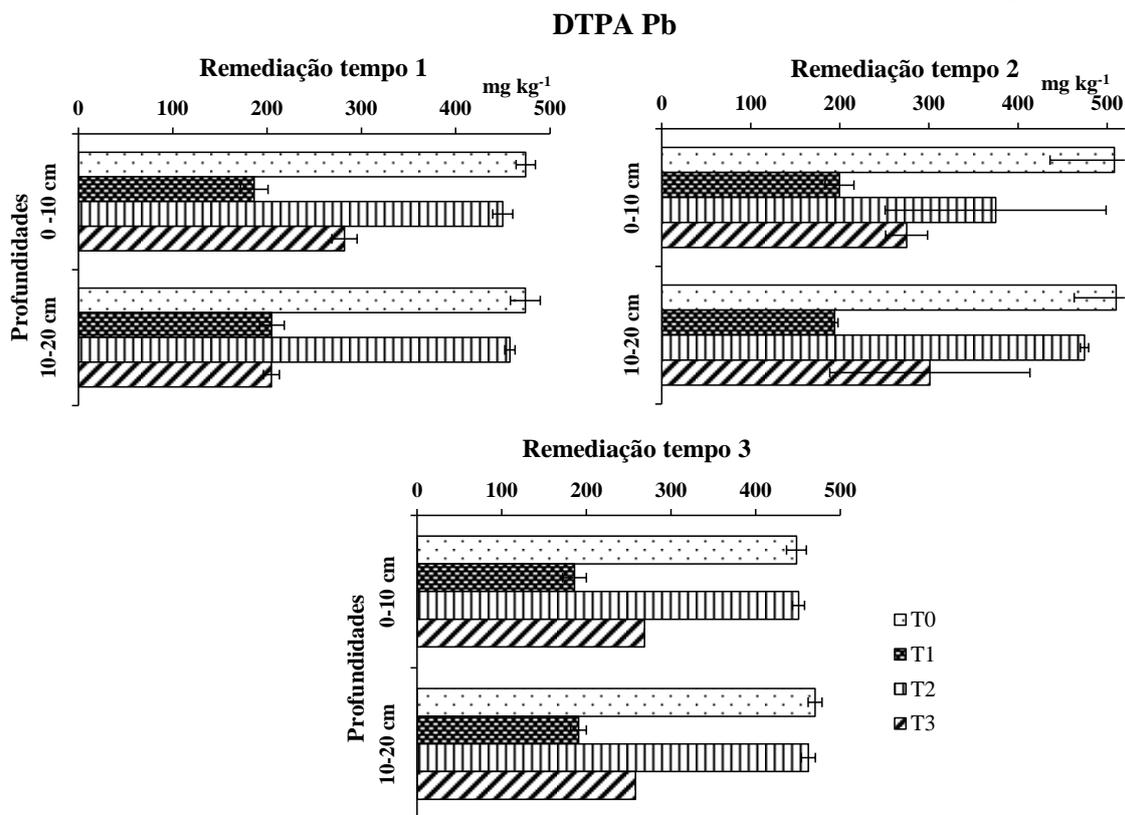
Tabela 16 - Médias das concentrações de Pb após remediação considerando os tempos de tratamento.

DTPA	
Tempo de tratamento	Pb (mg kg^{-1})
Tempo 1	344 a
Tempo 2	358 a
Tempo 3	345 a
C.V.	12,3

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

Na Figura 20 pode observa-se a extração de Pb por DTPA nos tempos de tratamento aos 60, 120 e 180 dias após a remediação para duas profundidades (0-10 e 10-20 cm). Todos os tratamentos reduziram a disponibilidade do Pb quando comparados ao T0. O T1 foi o mais eficiente, seguido do T3 e depois o T2 nos três tempos de tratamentos. Aos 180 dias o T0 e o T2 não apresentam diferença.

Figura 20 - Extração de Pb por DTPA após remediação com fosfatos em duas profundidades.



Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias.

Os resultados do DTPA após a fitorremediação, considerando os tratamentos em cada tempo, mostraram que todos os tratamentos aos 60 e 120 dias seguem o mesmo comportamento: $T0 = T2 > T3 > T1$ (Tabela 17).

Tabela 17 - Médias das concentrações de Pb após fitorremediação considerando os tratamentos em cada tempo.

Tratamentos	DTPA Pb (mg kg^{-1})		
	Tempo 1	Tempo 2	Tempo 3
T0 - Controle	494 a	498 a	473 a
T1 - KH_2PO_4	196 c	213 c	187 d
T2 - FNR	502 a	489 a	437 b
T3 - KH_2PO_4 + FNR	231 b	259 b	237 c
C.V.	3,8	5,3	3,0

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

Essa semelhança entre T0 e T2 aos 60 e 120 dias pode ser justificado, como mencionado acima, pelos mecanismos de imobilização do Pb aliado a fonte sólida de P do T2 (FNR) e a mobilização dos metais no solo, tornando o tempo de cinética mais longo do que o

T1 e o T3 que possuem fontes de P mais solúveis. Aos 180 dias todos os tratamentos apresentaram diferenças significativas indicando que o tempo é importante para a imobilização do metal.

Nos tempos de tratamento após a fitorremediação todos os tratamentos foram significativos onde as concentrações de Pb são maiores aos 120 dias, seguido de 60 dias e depois 180 dias (Tabela 18). Mais uma vez o tempo parece ser importante como fonte de variação para os tratamentos assim como a solubilidade das fontes de fosfatos.

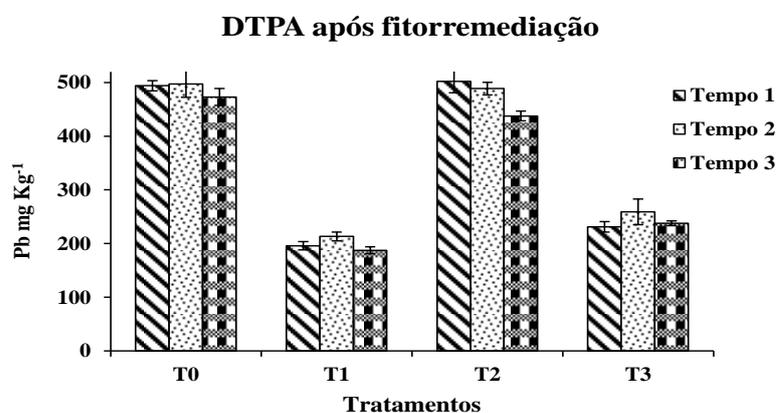
Tabela 18 - Médias das concentrações de Pb após fitorremediação considerando os tempos de tratamento.

DTPA	
Tempo de tratamento	Pb (mg kg ⁻¹)
Tempo 1	356 b
Tempo 2	365 a
Tempo 3	334 c
C.V.	4,2

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

Na Figura 21 observa-se a extração de Pb por DTPA após fitorremediação com capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] nos tratamentos T0, T1, T2 e T3 para os três tempos (60, 120 e 180 dias). Nota-se que, teoricamente, o Pb está mais disponível para a planta no tratamento T0 seguido do T2, T3 e por último T1, isto é, a extração do metal contido no solo pela planta foram maiores onde o Pb está mais disponível. Isso indica maior eficiência na imobilização do Pb pelo T1, seguido do T3 para todos os três tempos de tratamentos.

Figura 21 - Extração de Pb por DTPA após fitorremediação com capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)].



Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação.

Na Tabela 19 observam-se as concentrações de Cd após a remediação com os fosfatos considerando os tratamentos em cada tempo de tratamento. Aos 60 e 120 dias os tratamentos T0 e T2 apresentaram diferenças significativas, para T1 e T3 não foram observadas diferenças. Aos 180 dias os tratamentos T0 e T2 não apresentaram diferenças significativas.

Tabela 19 - Médias das concentrações de Cd após remediação considerando os tratamentos em cada tempo.

DTPA Cd (mg kg ⁻¹)			
Tratamentos	Tempo 1	Tempo 2	Tempo 3
T0 - Controle	5,70 a	6,45 a	5,44 a
T1 - KH ₂ PO ₄	4,15 c	4,42 c	3,81 c
T2 - FNR	5,23 b	5,39 b	5,34 a
T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	4,33 c	4,71 c	4,42 b
C.V.	5,1	10,4	5,0

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

Como já discutido, isso pode estar acontecendo porque a imobilização para o Cd é controlada por mecanismos de adsorção, mas mecanismos de dissolução/precipitação também contribuem (MAVROPOULOS et al., 2005). Dessa forma o Cd que estava imobilizado no solo pode ter sido liberado através da dissolução, tornando este metal, no T2, solúvel por mais tempo que os outros tratamentos porque o T2 é uma fonte sólida de P e o tempo de cinética é mais lento.

Após a remediação, considerando as profundidades em cada tempo de tratamento para as concentrações de Cd, pode-se constatar que a profundidade só é significativa aos 180 dias de tratamento (Tabela 20). Aos 60 e 120 dias não houve diferença significativa nas profundidades 1 (0-10 cm) e 2 (10-20 cm).

Tabela 20 - Médias das concentrações de Cd após remediação considerando as profundidades em cada tempo de tratamento.

DTPA Cd (mg kg ⁻¹)			
Profundidade	Tempo 1	Tempo 2	Tempo 3
0-10 cm	4,89 a	5,15 a	4,68 b
10-20 cm	4,83 a	5,34 a	4,82 a
C.V.	5,1	10,4	5,0

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

Considerando os tempos de tratamento como fonte de variação na remediação observa-se que as concentrações de Cd são significativamente maiores aos 120 dias, sendo que aos 60 e 180 dias não apresentaram diferenças significativas entre si (Tabela 21).

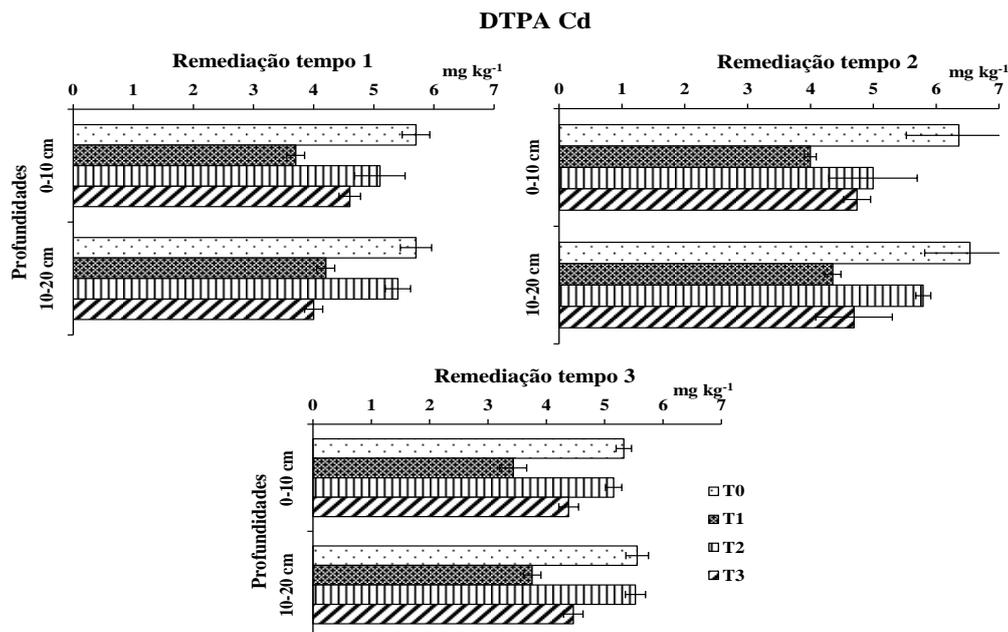
Tabela 21 - Médias das concentrações de Cd após remediação considerando os tempos de tratamento.

DTPA	
Tempo de tratamento	Cd (mg Kg ⁻¹)
Tempo 1	4,86 b
Tempo 2	5,25 a
Tempo 3	4,75 b
C.V.	7,5

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

A Figura 22 mostra a extração de Cd por DTPA aos 60, 120 e 180 dias de tratamento após a remediação para duas profundidades (0-10 e 10-20 cm). Todos os tratamentos reduziram a disponibilidade de Cd quando comparados ao T0. As maiores concentrações de Cd indicam maior disponibilidade desse metal. O T1 foi o mais eficiente, seguido do T3 e depois o T2. Aos 180 dias todos os tratamentos reduziram a concentração de Cd, até mesmo no T0 que é o controle positivo, indicando possivelmente uma atenuação natural.

Figura 22 - Extração de Cd por DTPA após remediação com fosfatos em duas profundidades.



Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias.

Os resultados do DTPA após a fitorremediação, considerando os tratamentos em cada tempo, mostraram que todos os tratamentos aos 60 e 120 dias seguem o mesmo comportamento: $T0 = T2 > T1 = T3$ (Tabela 22).

Tabela 22 - Médias das concentrações de Cd após fitorremediação considerando os tratamentos em cada tempo.

DTPA Cd (mg kg ⁻¹)			
Tratamentos	Tempo 1	Tempo 2	Tempo 3
T0 - Controle	5,68 a	5,91 a	5,70 a
T1 - KH ₂ PO ₄	4,00 b	4,37 b	3,74 c
T2 - FNR	5,81 a	5,86 a	5,05 b
T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	4,18 b	4,56 b	4,01 c
C.V.	3,8	7,3	6,6

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

Essa semelhança entre T0 e T2 e entre T1 e T3 aos 60 e 120 dias mostra mais uma vez que os mecanismos de imobilização do Cd associado a fonte sólida de P do T2 (FNR) tornam o tempo de cinética mais longo do que o T1 e o T3 que possuem fontes de P mais solúveis. Aos 180 dias o T0 apresentou a maior concentração de Cd, seguido pelo T2. O T1 e o T3 não apresentaram diferenças significativas.

Após a fitorremediação todos os tempos de tratamentos foram significativamente diferentes, sendo que as concentrações de Cd foram maiores aos 120 dias, seguido de 60 dias e depois 180 dias (Tabela 23). Assim como observado para o Pb, constata-se para o Cd que além da solubilidade das fontes de fosfato, o tempo dos tratamentos interferem significativamente na concentração de Cd extraída por DTPA.

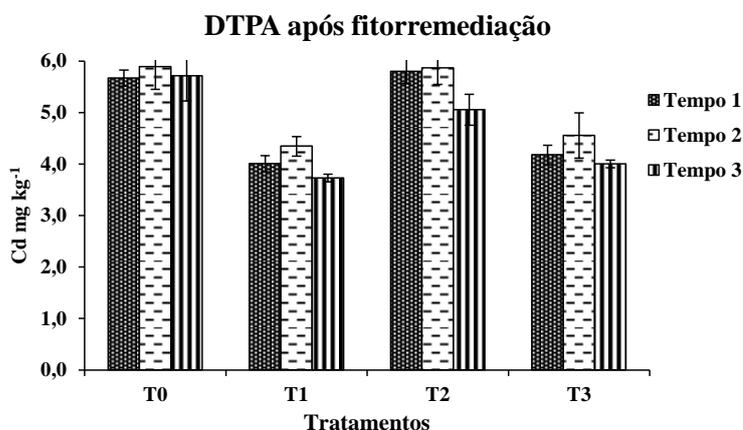
Tabela 23 - Médias das concentrações de Cd após fitorremediação considerando os tempos de tratamentos.

DTPA	
Tempo de tratamento	Cd (mg kg ⁻¹)
Tempo 1	4,92 b
Tempo 2	5,17 a
Tempo 3	4,63 c
C.V.	6,1

Legenda: Tempo 1, tempo 2, tempo 3 - 60, 120 e 180 dias de remediação com fosfatos, respectivamente, mais 90 dias de fitorremediação. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

A extração de Cd por DTPA após fitorremediação com capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] encontra-se na Figura 23 nos tratamentos T0, T1, T2 e T3 para os três tempos (60, 120 e 180 dias). A maior disponibilidade de Cd encontra-se no T0 e T2. O T3 e o T1 não apresentaram diferença. Em todos os tratamentos o tempo 2 (120 dias) apresentou maior concentração de Cd quando comparados ao tempo 1 e 2 (60 e 180 dias, respectivamente).

Figura 23 - Extração de Cd por DTPA após fitorremediação com capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)].



Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação.

As extrações de Pb com DTPA após remediação com fosfatos e fitorremediação com vetiver mostraram que no T0 o Pb e o Cd estão mais disponível, seguido do T2 e T3. O tratamento em que o Pb e o Cd estiveram menos disponíveis foi o T1. Com o tempo a mobilidade dos metais foi reduzida indicando a influência do tempo nos tratamentos.

4.3.1.3 Teste de mobilidade do metal: Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)

Na Tabela 24 observam-se as concentrações de Pb após remediação considerando os tratamentos para cada tempo de tratamento. Todos os tratamentos reduziram significativamente as concentrações de Pb quando comparados ao T0. O T1 é o tratamento que menos liberou Pb para a solução extratora, apesar deste elemento ainda estar acima do limite estabelecido pela USEPA que é de 5 mg L^{-1} . O T2 foi o que mais liberou Pb, depois T0, T3 e T1 aos 60 dias. Isso pode estar acontecendo pelo impacto do tratamento no metal contido

no solo como explicado para o método de DTPA. Ou seja, o Pb que estava imobilizado no solo foi liberado através da dissolução, tornando este metal, no T2, solúvel por mais tempo que os outros tratamentos porque o T2 é uma fonte sólida de P e o tempo de cinética é mais lento.

Aos 120 dias o T0 e o T2 já não apresentam diferenças significativas, seguido do T3 e depois T1 que também foi o tratamento que menos liberou Pb, logo, mais eficiente na imobilização deste metal. Provavelmente isso aconteceu porque o KH_2PO_4 (T1) é uma fonte de P mais solúvel, favorecendo reações cinéticas mais rápidas quando comparado ao fertilizante reativo natural (T2).

Tabela 24 - Médias das concentrações de Pb após remediação considerando os tratamentos em cada tempo de tratamento.

TCLP Pb (mg L^{-1})			
Tratamentos	Tempo 1	Tempo 2	Tempo 3
T0 - Controle	141 b	140 a	152 a
T1 - KH_2PO_4	32 d	31 c	90 bc
T2 - FNR	176 a	139 a	97 b
T3 - KH_2PO_4 + FNR	59 c	47 b	54 c
C.V.	10,4	9,5	43,2

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

Aos 180 dias o T0 continua como o tratamento que mais liberou Pb. Contudo, observa-se que T3 passa, também, a ser mais eficiente na imobilização de Pb, já que não difere significativamente de T1.

Considerando as profundidades em cada tempo de tratamento, após a remediação, pode-se constatar que as mesmas só foram significativas aos 60 e 120 dias de tratamento (Tabela 25). Aos 180 dias não houve diferença significativa para o Pb extraído nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm.

Tabela 25 - Médias das concentrações de Pb após remediação com fosfatos considerando a profundidade em cada tempo de tratamento.

TCLP Pb (mg L^{-1})			
Profundidade	Tempo 1	Tempo 2	Tempo 3
0-10 cm	108 a	91 a	99 a
10-20 cm	96 b	87 b	97 a
C.V.	10,4	9,5	43,2

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

Considerando os tempos de tratamento como fonte de variação após a remediação observa-se que somente os tempos de 60 e 120 dias diferiram entre si significativamente. (Tabela 26).

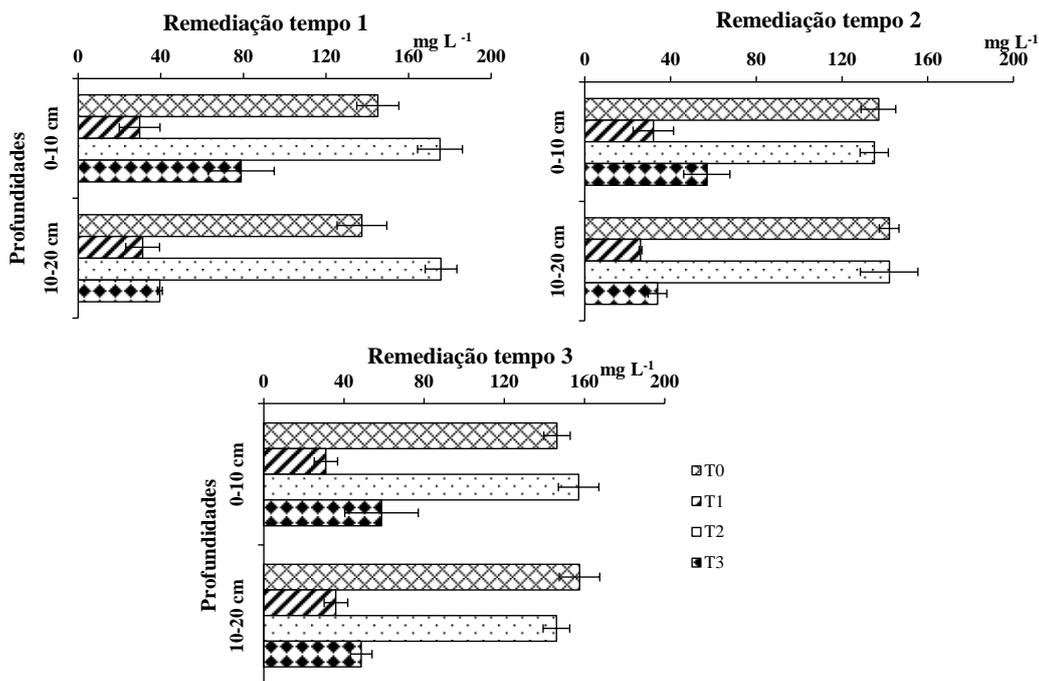
Tabela 26- Médias das concentrações de Pb após a remediação cm fosfatos considerando os tempos de tratamento.

TCLP	
Tempos de tratamentos	Pb (mg L^{-1})
Tempo 1	102 a
Tempo 2	89 b
Tempo 3	98 ab
C.V.	26,7

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

A Figura 24 apresenta a extração de Pb por TCLP após remediação com fosfatos, em duas profundidades, para três tempos de tratamentos. Os tratamentos T0 e T2, nos tempos 1, 2 e 3 são os que mostraram os maiores valores de Pb e os tratamentos T1 e T3 os menores. Considerando os tempos de tratamentos, aos 60 dias ocorreu a maior liberação de Pb de uma forma geral, seguido de 180 e 120 dias. Aos 120 dias aconteceu a maior redução da concentração de Pb na extração por TCLP.

Figura 24 - Extração de Pb por TCLP após remediação com fosfatos em duas profundidades.



Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias.

Os resultados do TCLP após a fitorremediação, considerando os tratamentos em cada tempo de tratamento, mostraram que todos os tratamentos aos 60, 120 e 180 dias seguem o mesmo comportamento: T0 > T2 > T3 > T1 (Tabela 27). Essas diferenças significativas entre os tratamentos indicam maior eficiência na imobilização do metal para T1 em todos os tempos.

Tabela 27 - Médias das concentrações de Pb após fitorremediação considerando os tratamentos em cada tempo.

TCLP Pb (mg L ⁻¹)			
Tratamentos	Tempo 1	Tempo 2	Tempo 3
T0 - Controle	147 a	181 a	151 a
T1 - KH ₂ PO ₄	27 d	26 d	27 d
T2 - FNR	136 b	164 b	140 b
T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	41c	48 c	54 c
C.V.	7,4	6,4	5,0

Legenda: Tempo1, tempo 2, tempo 3 - 60, 120 e 180 dias de remediação com fosfatos, respectivamente, mais 90 dias de fitorremediação. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa (P < 0,05) pelo teste Tukey.

A fitorremediação ocorrida após diferentes tempos de tratamento com fosfatos (Tabela 28) alterou o efeito do tempo quando apenas o tratamento é considerado (Tabela 27). Por isso, é fundamental analisar o comportamento do solo com processos de remediação em separado e em conjunto a fim de encontrar a melhor combinação de tratamentos para um solo contaminado.

Tabela 28 - Médias das concentrações de Pb após fitorremediação considerando os tempos de tratamento.

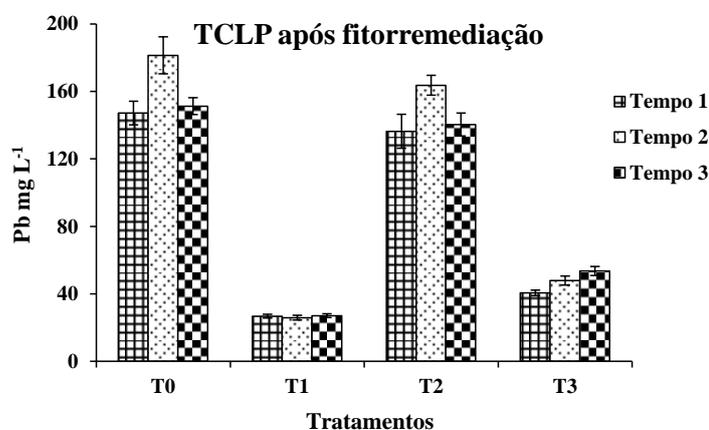
TCLP	
Tempo de tratamento	Pb (mg L ⁻¹)
Tempo 1	88 c
Tempo 2	105 a
Tempo 3	93 b
C.V.	6,3

Legenda: Tempo1, tempo 2, tempo 3 - 60, 120 e 180 dias de remediação com fosfatos, respectivamente, mais 90 dias de fitorremediação. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa (P < 0,05) pelo teste Tukey.

Na Figura 25 observa-se a extração de Pb por TCLP após fitorremediação com capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] para cada tratamento. O T0 foi o tratamento que mais liberou Pb, seguido do T2, T3 e T1. Os tempos de tratamento parecem não mostrar diferença

entre eles, com exceção do T0 e T2 para 120 dias. O T1 e o T3 conseguiram reduzir bastante as concentrações de Pb na solução extratora quando comparados ao T0. Apesar do T1 ter sido o mais eficiente na imobilização do Pb, seguido pelo T3, essas amostras de solo ainda se encontraram acima do limite estabelecido pela USEPA (5 mg L^{-1}), portanto, são consideradas tóxicas. Mesmo continuando acima do limite aconteceram reduções de até 86, 74 e 10 % da disponibilidade de Pb no T1, T3 e T2, respectivamente.

Figura 25 - Extração de Pb por TCLP após fitorremediação com capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)].



Legenda: Tempo 1 – 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação.

Na Tabela 29 observam-se as concentrações de Cd após remediação considerando os tratamentos em cada tempo de tratamento. O T1 e o T3 foram os tratamentos que mais reduziram significativamente as concentrações de Cd quando comparados ao T0. O T0 e o T2 não apresentaram diferenças significativas aos 180 dias de tratamento.

Tabela 29 - Médias das concentrações de Cd após remediação considerando os tratamentos em cada tempo.

TCLP Cd (mg L^{-1})			
Tratamentos	Tempo 1	Tempo 2	Tempo 3
T0 - Controle	8,20 b	8,89 a	9,09 a
T1 - KH_2PO_4	5,51 d	6,01 d	6,34 b
T2 - FNR	8,97 a	8,19 b	8,70 a
T3 - KH_2PO_4 + FNR	6,91 c	6,92 c	6,31 b
C.V.	8,5	8,2	6,6

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

O T1 é o tratamento que menos liberou Cd para a solução extratora, aproximadamente 33% para os três tempos de tratamento, sendo considerado o mais eficiente na imobilização deste metal para 60 e 120 dias. Entretanto, continua com concentrações acima do limite estabelecido pela USEPA que é de 1 mg L^{-1} para Cd. Para 180 dias o T0 e o T2 já não apresentam diferenças significativas e T1 e T3 também não.

Considerando as profundidades em cada tempo de tratamento, nota-se que aos 60 dias as duas profundidades apresentaram diferenças significativas (Tabela 30). Aos 120 e 180 dias não se observam diferenças significativas.

Tabela 30 - Médias das concentrações de Cd após remediação considerando as profundidades em cada tempo de tratamento.

TCLP Cd (mg L^{-1})			
Profundidade	Tempo de tratamento (dias)		
	Tempo 1	Tempo 2	Tempo 3
0-10 cm	7,63 a	7,55 a	7,62 a
10-20 cm	7,16 b	7,45 a	7,60 a
C.V.	8,5	8,2	6,6

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

As concentrações de Cd após a remediação, considerando os tempos de tratamento de solo, não mostraram diferença significativa nos três tempos, portanto, no teste TCLP para Cd a variação tempo não foi importante (Tabela 31).

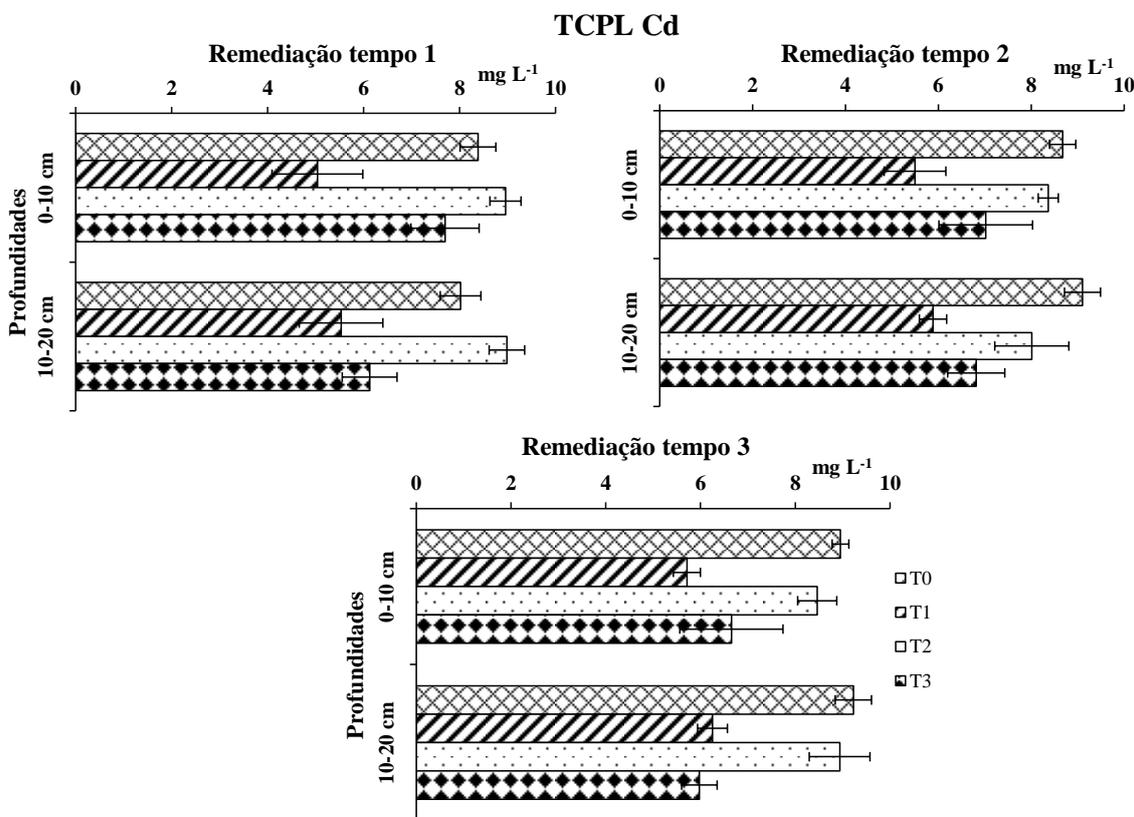
Tabela 31 - Médias das concentrações de Cd após a remediação considerando os tempos de tratamento do solo.

TCLP	
Tempos de Tratamento	Cd (mg L^{-1})
Tempo 1	7,40 a
Tempo 2	7,50 a
Tempo 3	7,61 a
C.V.	7,8

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

A Figura 26 mostra a extração de Cd por TCLP aos 60, 120 e 180 dias após a remediação para as duas profundidades (0-10 e 10-20 cm). Os tratamentos T1 e T3 reduziram a disponibilidade de Cd quando comparados ao T0. O T1 é o tratamento com a fonte de fosfato mais eficiente, seguido do T3 e depois o T2. Em relação os tratamentos aos 60, 120 e 180 dias, parecem não ter diferença.

Figura 26 - Extração de Cd por TCLP após remediação com fosfatos em duas profundidades.



Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias.

Após a fitorremediação os tratamentos aos 60 e 180 dias apresentaram diferenças significativas sendo as concentrações de Cd maiores para T0 > T2 > T3 > T1 (Tabela 32). Aos 120 dias T0 e T2 não mostram diferença significativa, bem como T1 e T3.

Tabela 32 - Médias das concentrações de Cd após fitorremediação considerando os tratamentos em cada tempo.

Tratamentos	TCLP Cd (mg L^{-1})		
	Tempo 1	Tempo 2	Tempo 3
T0 - Controle	8,34 a	9,77 a	9,02 a
T1 - KH_2PO_4	4,92 d	6,42 b	5,76 d
T2 - FNR	7,68 b	9,38 a	8,29 b
T3 - KH_2PO_4 + FNR	5,75 c	6,88 b	6,85 c
C.V.	4,8	6,0	4,3

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

Assim como ocorreu para o Pb, a fitorremediação teve influência diferenciada sobre os resultados de Cd extraídos pelo TCLP (Tabela 33) quando comparada somente com o efeito da remediação pelas fontes de fósforo (Tabela 31).

Tabela 33 - Médias das concentrações de Cd após fitorremediação considerando os tempos de tratamento.

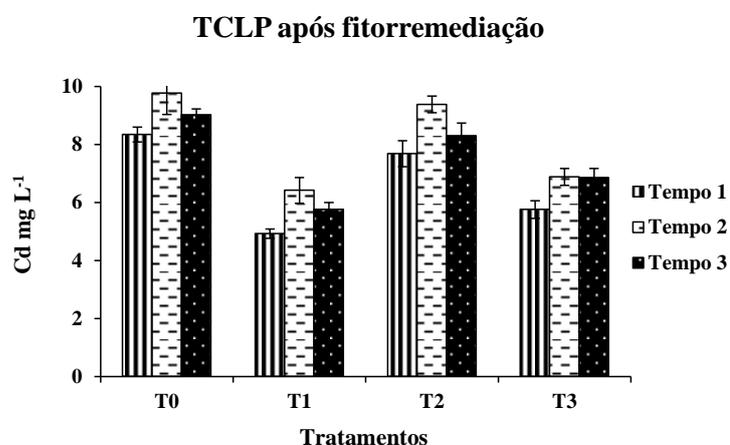
TCLP	
Tempo de tratamento	Cd (mg L ⁻¹)
Tempo 1	6,67 c
Tempo 2	8,11 a
Tempo 3	7,48 b
C.V.	5,1

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

Na Figura 27 observa-se a extração de Cd por TCLP após fitorremediação com capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] para cada tratamento. O T1 e o T3 conseguiram reduzir as concentrações de Cd na solução extratora quando comparados ao T0. Aos 120 e 180 dias de tratamentos nota-se uma elevação da concentração de Cd para T0, T1 e T2. No trabalho de Wang et al. (2008) também ocorreu impacto negativo sobre Cd após extração usando TCLP em solos tratados com fertilizantes fosfatados com aumento de 0,559-2,707 mg kg⁻¹. Segundo os autores, o responsável por isso seria a aplicação de fertilizantes com P e a redução do pH (2,88) da solução de lixiviação (TCLP). No entanto, os autores relatam que a absorção de Cd pelo vegetal foi reduzida significativamente após aplicação de fertilizantes fosfatados, indicando que TCLP para Cd pode não ser um índice decisivo, mas um parâmetro de consultoria para avaliar o risco ambiental da aplicação de fertilizantes contendo P em solos contaminados por esse metal.

Apesar do T1 ter sido o mais eficiente na imobilização do Cd, conseguindo reduzir cerca de 40% do Cd disponível, seguido pelo T3 (30%) e T2 (8%), todas as amostras de solo continuam sendo consideradas tóxicas, pois, as concentrações de Cd estão acima do limite estabelecido pela USEPA que é de 1 mg L⁻¹.

Figura 27 - Extração de Cd por TCLP após fitorremediação capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)].



Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação.

As extrações de Pb com TCLP mostraram que todos os tratamentos após remediação e fitorremediação excederam o limite regulador de 5 mL de Pb L⁻¹ estabelecido pela USEPA, sendo portanto consideradas tóxicas, entretanto, o T1 conseguiu reduzir aproximadamente 86% de Pb disponível. Aos 60 dias de tratamento o Pb se mostrou mais disponível no T2 do que em todos os outros tratamentos, resultado da influência do tratamento com fosfato natural reativo (FNR), seguido T0, T3 e T1. Aos 120 dias não há diferenciação entre T0 e T2, depois T3 e T1. Aos 180 dias o Pb está mais disponível no T0, T2, T1 e T3. Após fitorremediação o T2, depois o T3 foram os tratamentos menos eficientes em reduzir as concentrações de Pb. O T1 foi mais eficiente em converter o Pb para formas menos disponíveis em todos os tempos de tratamento. Para o Cd as extrações com TCLP também mostraram que todos os tratamentos após remediação e fitorremediação excederam o limite regulador de 1 mL de Cd L⁻¹ estabelecido pela USEPA, sendo consideradas perigosas a saúde, mas, o T1 conseguiu reduzir em média 37% do Cd disponível. Também ocorreu influência do tratamento com FNR para o Cd e para 60 dias após remediação o tratamento T2 é o que mais disponibilizou esse metal, seguido do T0, T3 e T1. Aos 120 dias o T1 foi o mais eficiente em imobilizar o Cd, depois o T3 e T2. E aos 180 dias o T0 não se diferencia do T2 e T1 não se diferencia do T3. Após a fitorremediação o T1 é o mais eficiente em converter o Cd em formas menos solúveis, seguido do T3 e T2.

4.3.1.4 Fracionamento químico nas amostras de solo

Na Tabela 34 observa-se os resultados da extração sequencial pelo método *Bureau Communautaire de Référence* (BCR) através das médias das concentrações de Pb após remediação considerando os tratamentos nos tempos 1, 2 e 3, que correspondem a 60, 120 e 180 dias, respectivamente. Considerando 60 dias após o tratamento com fosfatos, verificou-se que para a etapa 1 (E1), onde os metais estão fracamente adsorvidos e portanto mais móveis, todos os tratamentos conseguiram reduzir significativamente a quantidade de Pb quando comparados ao T0. O T1 e o T3 não se diferenciam. Na etapa 2 (E2), em que os metais estão ligados a óxidos de manganês e ferro, observa-se a maior concentração de Pb no T0, seguido do T3 e, por fim, T1 e T2 que não apresentaram diferença significativa. Na etapa 3 (E3) em que os metais estão associados a matéria orgânica, o Pb é significativamente maior no T1, T0 e T3 não apresentam diferença significativa entre si e T2 não se diferencia significativamente de nenhum dos outros três tratamentos. A etapa 4 (E4), significa a porção mais estável, indisponível do metal. Neste caso, T1, T2 e T3 não apresentaram diferenças significativas entre si, só se diferenciando do T0. Desta forma, pode se concluir que, aos 60 dias, os tratamentos T1 e T2 foram mais eficientes, pois o Pb migrou das etapas mais lábeis (E1 e E2) para as menos lábeis (E3 e E4).

Observando os resultados aos 120 e 180 dias de remediação, verifica-se que se mantiveram o padrão de transferência do Pb, nos tratamentos T1 e T2, das fases mais lábeis para as mais inertes.

Considerando a profundidade de amostragem na coluna (0-10 e 10-20 cm) aos 60, 120 e 180 dias de tratamentos após remediação, verifica-se que não houve diferença significativa em nenhum dos tempos de tratamentos.

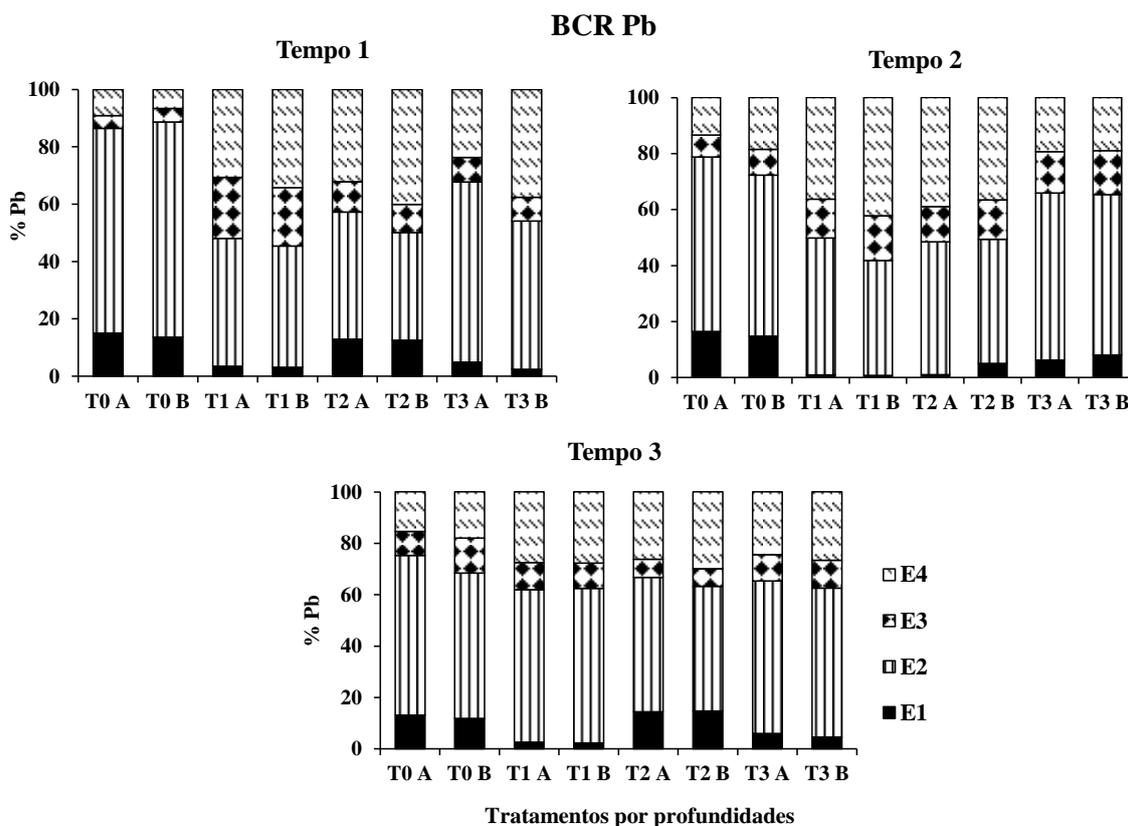
Tabela 34 - Médias das concentrações de Pb após remediação considerando os tratamentos em cada tempo.

		Extração sequencial método BCR (Pb)			
Tratamentos		Etapas (mg kg^{-1})			
		E1	E2	E3	E4
Tempo 1	T0 - Controle	545 a	2274 a	174 b	318 b
	T1 - KH_2PO_4	97 c	1257 b	604 a	1043 a
	T2 - FNR	416 b	1257 b	329 ab	1248 a
	T3 - KH_2PO_4 + FNR	120 c	1995 ab	277 b	1183 a
C.V.		17	42	51	41
Tempo 2	T0 - Controle	533 a	2043 a	305 c	510 b
	T1 - KH_2PO_4	30 d	1542 b	543 a	1413 a
	T2 - FNR	119 c	1728 ab	420 bc	1506 a
	T3 - KH_2PO_4 + FNR	243 b	1975 a	514 ab	675 b
C.V.		68	13	16	35
Tempo 3	T0 - Controle	490 a	2315 a	447 a	657 b
	T1 - KH_2PO_4	94 c	2274 a	391 a	1051 a
	T2 - FNR	541 a	1862 b	257 b	1043 a
	T3 - KH_2PO_4 + FNR	201 b	2206 a	396 a	963 a
C.V.		13	7	37	33

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

Os histogramas a seguir foram organizados, a partir da extração sequencial segundo BCR, dos dados de variância transformados em percentual para o Pb aos 60, 120 e 180 dias após remediação com fosfatos (Figura 28). O comportamento geral verificado para Pb é a redução das concentrações nas etapas mais solúveis e aumento nas etapas menos solúveis para os três tempos de tratamento quando comparamos com T0, principalmente para o T1, seguido do T3 e depois T2. O T0 (controle) em todos nos tempos é o que possui as concentrações de Pb, em grande parte, nas etapas mais solúveis (E1 e E2). Para todos os tratamentos ocorreram aumento na concentração de Pb nas etapas E3 e E4, mostrando que o Pb passou de uma etapa mais lábil para uma etapa menos lábil.

Figura 28 - Extração de Pb por BCR após remediação com fosfatos em duas profundidades.



Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias. (A) profundidade de 0 - 10 cm e (B) profundidade de 10 - 20 cm.

Na Tabela 35 estão as médias de Pb considerando os tratamentos como fonte de variação, após a fitorremediação aos 60, 120 e 180 dias de tratamentos. Na etapa 1, aos 60 dias de tratamento, T0 e T2 não apresentaram diferenças significativas entre si, mas, foram significativamente superiores a T3 e T1. Na E2 observa-se que todos os tratamentos conseguiram reduzir a concentração de Pb quando comparados ao T0, sendo que T2 foi o que mais reduziu a concentração de Pb nessa etapa. Na E3, a maior recuperação de Pb foi no T1 que se diferenciou significativamente do T0 e T3. T2 foi o que apresentou a menor concentração de Pb. Na última etapa (E4) nota-se que foi T2 o tratamento, após a fitorremediação, que mais aumentou a concentração do Pb nessa etapa. Apesar de não se diferenciar significativamente de T2, o tratamento T3 tem comportamento intermediário, já que não se diferencia também de T1. Por isso, pode se concluir que os três tratamentos foram eficientes na imobilização do Pb em fases menos solúveis aos 60 dias de remediação associados à fitorremediação. Considerando os outros tempos, vê-se um padrão diferente. Aos 120 dias, somente T3 reduz as concentrações em E1 (mais lábil) e aumenta em E4 (mais inerte), já que em E2 e E3, não se verificou diferença significativa entre os tratamentos. Já aos

180 dias seguidos de fitorremediação, T1 e T3 se destacaram na imobilização do Pb. Ou seja, a fitorremediação associada a remediação aumentaram a eficiência do T3, já que o T2 e o T1, foram os mais eficientes na imobilização de Pb sem fitorremediação.

Tabela 35 - Média das concentrações de Pb após fitorremediação considerando os tratamentos em cada tempo.

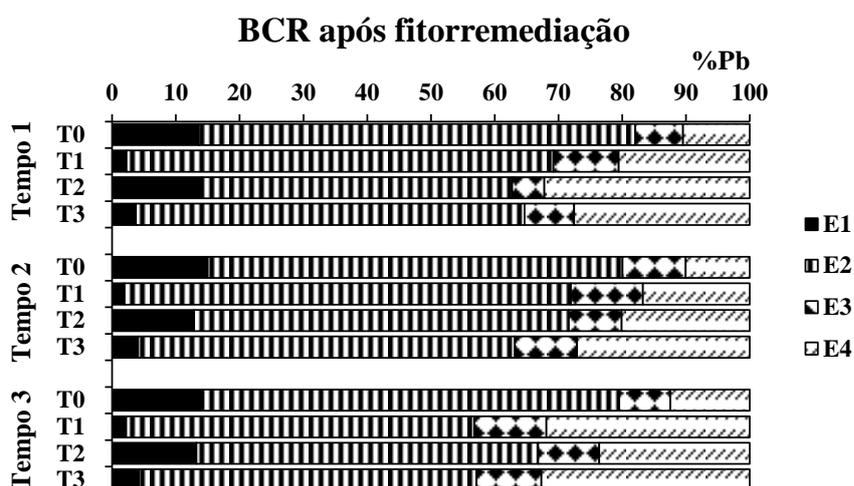
Extração sequencial método BCR (Pb)					
Tratamentos		Etapas (mg kg ⁻¹)			
		E1	E2	E3	E4
Tempo 1	T0 - Controle	576 a	2897 a	319 b	442 c
	T1 - KH ₂ PO ₄	90 c	2681 b	409 a	822 b
	T2 - FNR	558 a	1916 d	199 c	1270 a
	T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	143 b	2341 c	297 b	1057 ab
	C.V.	6	3	12	3
Tempo 2	T0 - Controle	620 a	2692 a	411 a	415 c
	T1 - KH ₂ PO ₄	78 b	2817 a	554 a	675 b
	T2 - FNR	516 a	2362 a	333 a	806 b
	T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	170 b	2448 a	404 a	1121 a
	C.V.	14	8	13	17
Tempo 3	T0 - Controle	632 a	2896 a	355 a	552 b
	T1 - KH ₂ PO ₄	91 b	2244 b	464 a	1342 a
	T2 - FNR	535 a	2161 b	344 a	845 ab
	T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	170 b	2130 b	410 a	1338 a
	C.V.	11	5	14	21

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

Os histogramas representam a extração sequencial após fitorremediação com capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] a partir das transformações das médias em percentual (Figura 29). O T1 é o tratamento que mais reduziu as concentrações de Pb na E1 nos três tempos de tratamento, seguido do T3. O T2 apesar de não ter diminuído as concentrações de Pb na E1 quando comparamos com o T0, foi um tratamento que conseguiu elevar consideravelmente as concentrações nas etapas E3 e E4, principalmente aos 60 e 180 dias. No T3 nota-se um aumento significativo também nas etapas E3 e E4. De um modo geral a concentração de Pb foi elevada aproximadamente 30% para as etapas menos lábeis, sendo o comportamento observado para todos os tratamentos é a diminuição das etapas mais solúveis e o aumento das menos solúveis tornando assim o Pb menos disponível. O comportamento típico do Pb em solos contaminados, geralmente, é a alta retenção, baixa mobilidade e

biodisponibilidade sendo considerado um dos metais menos móveis no solo (ALLOWAY, 1995).

Figura 29 - Extração de Pb por BCR após fitorremediação com capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)].



Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias.

Na Tabela 36 podemos observar as médias das concentrações de Cd considerando os tratamentos aos 60, 120 e 180 dias após a remediação com os fosfatos. Aos 60 dias, os tratamentos com o fosfato reduziram significativamente a concentração de Cd quando comparamos ao T0 na E1, que representa a etapa mais solúvel do solo. Os tratamentos com fosfatos não apresentam diferença significativa entre si. Na E2, em que os metais estão ligados a óxidos de manganês e ferro, não houve diferença significativa para nenhum tratamento. Na E3, em que os metais estão associados a matéria orgânica, as concentrações de Cd no T1, T2 e T3 não apresentaram diferenças significativas. O T0 possui a menor concentração de Cd. Na fração mais estável do solo, isto é, a E4, não foi observada diferença significativa para todos os tratamentos.

Observando os resultados aos 120 dias, na E1 houve uma redução da concentração de Cd nos tratamentos T1 e T3 quando comparados ao T0. Na E2 a maior recuperação de Cd foi no T1 e T3 que não apresentaram diferença significativa, depois T0 e T2 que também não mostraram diferença. Na E3 T1 e T2 foram os tratamentos que conseguiram imobilizar maior concentração de Cd não apresentando diferença significativa. T0 e T3 também não apresentaram diferença significativa entre si. Na E4 pode ser observado que todos os tratamentos com fosfatos elevaram a concentração de Cd, o que é positivo já que trata-se da

etapa mais estável. De uma forma geral os tratamentos foram eficientes na imobilização do Cd, principalmente nas etapas mais estáveis.

Na etapa 1, aos 180 dias após remediação de Cd considerando os tratamentos, observa-se que o único tratamento que apresenta diferença significativa é o T1. Na E2 a maior recuperação de Cd ocorreu no T1, seguido do T3, T2 e T0. Para a E3 o T3 é o possui a maior concentração de Cd. Na E4 T0, T1 e T2 não apresentaram diferença significativa e a maior concentração de Cd está no T3 o que é favorável.

Tabela 36 - Médias das concentrações de Cd após remediação considerando os tratamentos em cada tempo.

		Extração sequencial método BCR (Cd)			
Tratamentos		Etapas (mg kg ⁻¹)			
		E1	E2	E3	E4
Tempo 1	T0 - Controle	19,2 a	14,4 a	1,7 b	4,2 a
	T1 - KH ₂ PO ₄	12,5 b	14,2 a	3,2 a	4,8 a
	T2 - FNR	14,2 b	11,1 a	3,1 a	5,4 a
	T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	11,7 b	16,4 a	2,4 ab	5,0 a
	C.V.	12	30	33	18
Tempo 2	T0 - Controle	17,4 a	11,3b	2,5 b	3,4 b
	T1 - KH ₂ PO ₄	6,2 b	22,3 a	3,8 a	5,5 a
	T2 - FNR	7,4 b	12,3 b	3,7 a	5,5 a
	T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	17,5 a	20,3 a	2,8 b	5,2 a
	C.V.	48	30	32	12
Tempo 3	T0 - Controle	17,6 a	12,1 c	2,3 b	4,5 b
	T1 - KH ₂ PO ₄	15,6 b	17,3 a	2,4 ab	4,6 b
	T2 - FNR	19,1 a	13,8 bc	2,6 ab	4,4 b
	T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	17,6 a	16,3 ab	2,9 a	5,8 a
	C.V.	6	13	11	21

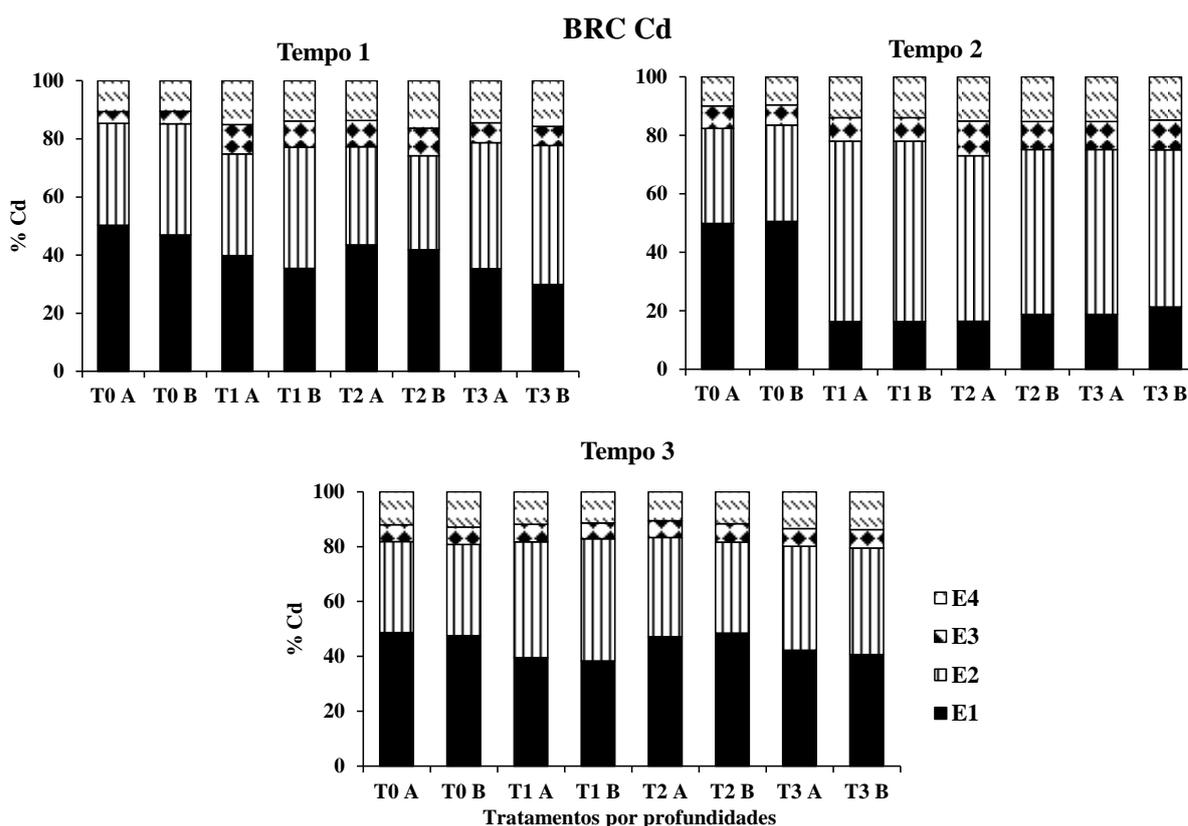
Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

Considerando a profundidade de amostragem na coluna (0-10 e 10-20 cm), aos 60, 120 e 180 dias após remediação, verifica-se que não houve diferença significativa em nenhum dos tempos de tratamentos.

Na Figura 30 observam-se os resultados da extração sequencial segundo BCR, em percentual para o Cd aos 60, 120 e 180 dias após remediação com fosfatos. Todos os tratamentos reduziram as concentrações de Cd na etapa E1 quando comparados ao T0, entretanto, nota-se que grande parte da concentração de Cd encontra-se nas etapas mais

solúveis (E1 e E2). O T1 e T3 foram os tratamentos que mais reduziram as concentrações de Cd, nas etapas mais lábeis, seguido do T2. A concentração mais elevada nas etapas mais solúveis mostra o comportamento de maior mobilidade do Cd nas amostras de solo.

Figura 30 - Extração de Cd por BCR após remediação com fosfatos em duas profundidades.



Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias. (A) profundidade de 0 - 10 cm e (B) profundidade de 10 - 20 cm.

Na Tabela 37 estão as médias de Cd considerando os tratamentos como fonte de variação, após a fitorremediação aos 60, 120 e 180 dias. Na etapa 1, aos 60 dias de tratamento, T0 e T2 não apresentaram diferenças significativas entre si. T1 e T3 foram eficientes em reduzir a concentração de Cd nessa fase mais lábil e não apresentaram diferença significativa. Na E2 todos os tratamentos não mostraram diferenças significativas. Na E3 a maior recuperação de Cd foi no T3, depois T0 e T1 sem diferença significativa. Na última etapa (E4) podemos notar que T1 e T2 foram os tratamentos, após a fitorremediação, que mais concentraram o Cd, depois do T0 que não se diferencia do T3. De um modo geral os tratamentos mostraram ser eficientes.

Tabela 37 - Médias das concentrações de Cd após fitorremediação considerando os tratamentos em cada tempo.

Extração sequencial método BCR (Cd)					
Tratamentos		Etapas (mg kg ⁻¹)			
		E1	E2	E3	E4
Tempo 1	T0 - Controle	21,5 a	15,6 a	2,5 b	4,0 b
	T1 - KH ₂ PO ₄	16,0 b	18,4 a	2,4 b	4,6 a
	T2 - FNR	21,2 a	17,2 a	2,3 c	4,9 a
	T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	16,3 b	18,5 a	2,8 a	3,9 b
C.V.		2	14	2	5
Tempo 2	T0 - Controle	19,6 a	14,6 b	2,8 a	4,0 b
	T1 - KH ₂ PO ₄	14,8 b	19,4 a	2,7 a	4,3 b
	T2 - FNR	18,1 a	17,8 ab	2,9 a	3,9 b
	T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	15,5 b	19,1 a	2,9 a	5,9 a
C.V.		4	8	6	5
Tempo 3	T0 - Controle	19,6 a	14,2 b	2,8 b	4,8 b
	T1 - KH ₂ PO ₄	15,2 b	18,4 a	4,0 a	7,5 a
	T2 - FNR	19,7 a	15,2 b	2,8 b	5,3 b
	T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	16,8 b	17,6 a	3,0 b	6,4 a
C.V.		6	12	12	18

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

Para a fitorremediação considerando os tratamentos no tempo de 120 dias observa-se na E1 o mesmo comportamento apresentado aos 60 dias onde T0 e T2 e também T3 e T1 não apresentaram diferenças significativas entre si. Na E2 pode-se verificar que T1, T2 e T3 não apresentaram diferença significativa. Para E3 não houve diferença significativa e na E4 somente o tratamento T3 mostrou diferença significativa. Aos 120 dias o T3 se destacou como o tratamento mais eficiente em imobilizar o Cd.

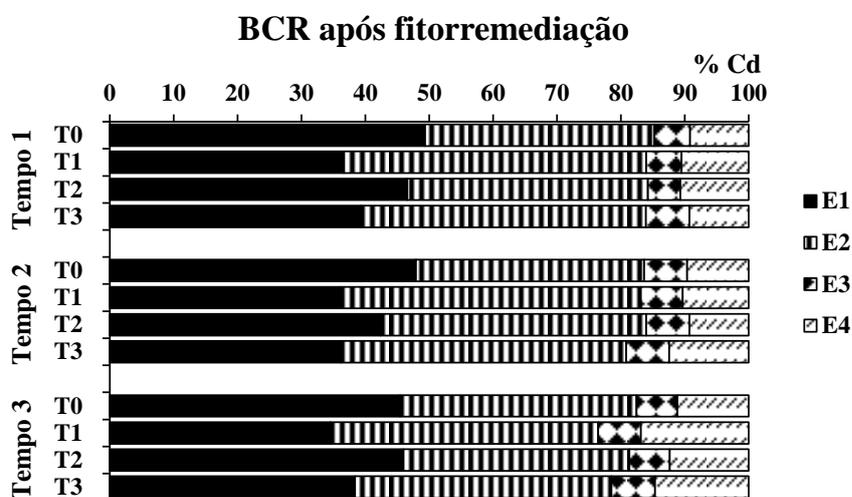
Analisando os tratamentos após fitorremediação aos 180 dias na E1 nota-se que o T1 e o T2 reduziram a concentração de Cd. Para E2 e E4 o comportamento é o mesmo, isto é, T1 e T3 com maior concentração de Cd sem mostrar diferença significativa e depois T0 e T2 que também não apresentaram diferença. Na E3 o T1 apresentou diferença significativa em relação a todos os outros tratamentos. Os tratamentos T1 e T3 foram os mais eficientes na imobilização do Cd.

A Figura 31 mostra o Cd nas etapas da extração sequencial, segundo BCR, após a fitorremediação com capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] a partir das transformações das médias em percentual. O T1 é o tratamento que mais reduziu as concentrações de Cd na E1

nos três tempos de tratamento, seguido do T3 e T2. Aos 60 e 120 dias não ocorreu mudança significativa para as etapas E3 e E4 quando comparados ao T0, com exceção do T3 aos 120 dias. Aos 180 dias observa-se que T1 e T3 foram os tratamentos que mais elevaram as concentrações de Cd nas etapas menos disponíveis (E3 e E4).

Neste estudo a labilidade do Cd é maior do que do Pb. Saheen (2009) relatou que o Pb parece sofrer mais facilmente complexação com grupos funcionais da superfície do solo e de esfera interna do que Cd, sendo por isso o Pb menos lábil do que Cd.

Figura 31 - Extração de Cd por BCR após fitorremediação com capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)].



Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação.

A partir das extrações com BCR após a remediação e a fitorremediação foi verificado que todos os três tratamentos foram eficientes em imobilizar o Pb nas formas menos solúveis, para as frações menos disponíveis. O tratamento mais efetivo em imobilizar o Pb foi o T1, depois o T2 e por último o T3. O KH_2PO_4 possui uma cinética mais rápida que os outros tratamentos. O T2 e o T3 apesar de menos efetivos em imobilizar o Pb não perdem suas importâncias porque se mostraram capazes de transferir o Pb para as formas de menor solubilidade em todos os tempos de tratamentos. Para o Cd os tratamentos também foram eficientes em reduzir as frações mais solúveis e aumentar as frações menos solúveis. O T1 foi o tratamento mais eficaz, seguido do T2 e depois T3 em todos os tempos de tratamentos. A labilidade do Cd se mostrou maior do que para o Pb. A extração de Cd após fitorremediação mostrou que a eficiência em imobilizar o metal se eleva com o tempo.

4.3.1.5 Extração de Pb e Cd no capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)]

Na Tabela 38 encontram-se as médias das concentrações de Pb na parte aérea do vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] considerando os tratamentos. Os tratamentos com as maiores concentrações de Pb na parte aérea do vetiver foram o T2 e o T3, que se diferenciaram significativamente dos outros tratamentos. O T0 e o T1 não apresentaram diferença significativa entre si. Esse resultado indicou que os tratamentos com FNR facilitam a mobilização do Pb para a parte aérea.

Tabela 38 - Médias das concentrações de Pb na parte aérea do vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] considerando os tratamentos.

Parte aérea	
Tratamentos	Pb (mg kg ⁻¹)
T0 - Controle	7 b
T1 - KH ₂ PO ₄	7 b
T2 - FNR	19 a
T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	16 a
C.V.	32,4

Legenda: Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa (P < 0,05) pelo teste Tukey.

Na Tabela 39 são apresentadas as médias das concentrações de Pb na raiz do vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] considerando os tratamentos. O Pb está concentrado na raiz quando comparado com a parte aérea, sendo no tratamento T2 a maior concentração, depois T0, T1 e T3 que não apresentaram diferença significativa entre si. Os tratamentos que menos concentraram o Pb na raiz foram os T1 e T3.

Tabela 39 - Médias das concentrações de Pb na raiz do vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] considerando os tratamentos.

Raiz	
Tratamentos	Pb (mg kg ⁻¹)
T0 - Controle	235 b
T1 - KH ₂ PO ₄	163 c
T2 - FNR	365 a
T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	167 c
C.V.	67

Legenda: Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa (P < 0,05) pelo teste Tukey.

Na Tabela 40 observa-se as médias das concentrações de Cd na parte aérea do vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] considerando os tratamentos. Os tratamentos com maiores concentrações de Cd na parte aérea do vetiver é o T2 e o T3 que não apresentaram diferença significativa, sendo por isso considerados os tratamentos que promoveram a maior mobilidade solo-planta para o Cd. Indicando mais uma vez que os tratamentos com FNR favorecem a mobilidade do metal para o vegetal. O T0 e o T1 não apresentaram diferença significativa.

Tabela 40 - Médias das concentrações de Cd na parte aérea do vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] considerando os tratamentos em cada tempo.

Parte aérea	
Tratamentos	Cd (mg kg ⁻¹)
T0 - Controle	2,95 b
T1 - KH ₂ PO ₄	2,74 b
T2 - FNR	3,84 a
T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	3,53 a
C.V.	13,5

Legenda: Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa (P < 0,05) pelo teste Tukey.

As médias das concentrações de Cd na raiz do vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] considerando os tratamentos em cada tempo são apresentadas na Tabela 41. O Cd está concentrado na raiz quando comparado com a parte aérea, sendo no tratamento T2 a maior concentração, depois T0 e por último o T1 e T3 que não apresentaram diferença significativa.

Tabela 41 - Médias das concentrações de Cd na raiz do vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] considerando os tratamentos em cada tempo.

Raiz	
Tratamentos	Cd (mg kg ⁻¹)
T0 - Controle	25,72 ab
T1 - KH ₂ PO ₄	22,20 b
T2 - FNR	32,60 a
T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	23,71 b
C.V.	26,5

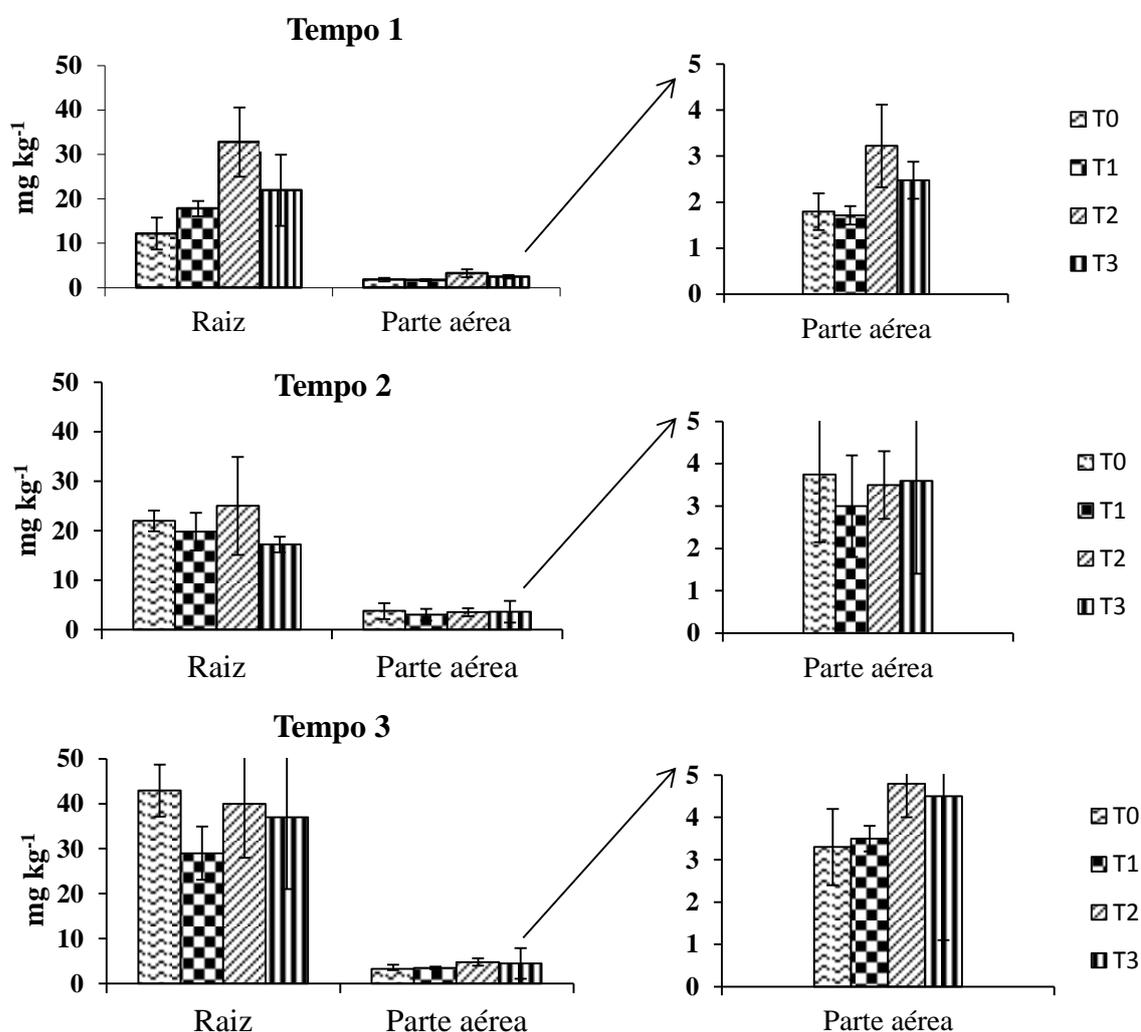
Legenda: Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa (P < 0,05) pelo teste Tukey.

Na Figura 33 são apresentados os resultados da fitorremediação com capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] para o Cd em cada tempo de tratamento. Em todos os tempos de tratamento o Cd está mais concentrado na raiz do que na parte aérea. Nos tempos de tratamento 60, 120 e 180 dias observa-se a elevação da concentração na raiz e também na parte aérea de acordo com o tempo. Aos 60 dias o T0 foi o tratamento que menos concentrou

o Cd na raiz e o T2 o que mais concentrou. Aos 180 dias ocorreu um aumento na concentração de Cd para todos os tratamentos na parte aérea e raiz. O T2 foi o que mais promoveu o acúmulo de Cd, principalmente na raiz para 60 e 120 dias de tratamentos.

Em todos os tempos de tratamento as concentrações de Pb e de Cd são maiores nas raízes do que na parte aérea, sendo o T2 o tratamento que mais favoreceu a mobilidade dos metais e o T1 o tratamento que mais imobilizou os metais no solo dificultando a mobilidade dos metais para o vegetal. Esses resultados mostraram que o T2 é um tratamento que pode promover a fitoextração e o T1 a fitoestabilização.

Figura 33 - Fitorremediação de Cd com capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)].



Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação.

Na fitorremediação com o capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] em todos os tempos de tratamento o Pb está mais concentrado na raiz do que na parte aérea ocorrendo

elevação dessa concentração com o tempo. O T1 foi o tratamento que menos concentrou o Pb na raiz e o T2 o que mais concentrou em todos os tempos. No tempo três ocorreu um aumento na concentração de Pb no vegetal, principalmente na raiz, para T0, T1 e T2. Em todos os tempos de tratamento o Cd também está mais concentrado na raiz do que na parte aérea. Para todos os tempos de tratamento observou-se a elevação da concentração na raiz e também na parte aérea. Aos 60 dias o T0 foi o tratamento que menos concentrou o Cd na raiz, indicando que o tratamento com KH_2PO_4 torna os metais menos disponíveis e o tratamento com T2 é o que mais concentrou metais, logo o tratamento com FNR é o que permitiu maior labilidade dos metais.

Comparando o resultado da extração dos metais do capim vetiver com o capim braquiária (*Capim brachiaria decumbens*) coletado em Santo Amaro (BA), no mesmo local que foi coletado as amostras de solo (Tabela 4), observa-se que as concentrações de Pb e Cd são maiores no capim vetiver, principalmente para os tratamentos T2 e T3. O capim braquiária coletado na área contaminada possuía raízes mais profundas (maiores e mais grossas) e a parte aérea mais desenvolvida que o capim vetiver, podendo ser um vegetal com mais tempo de desenvolvimento que o vetiver.

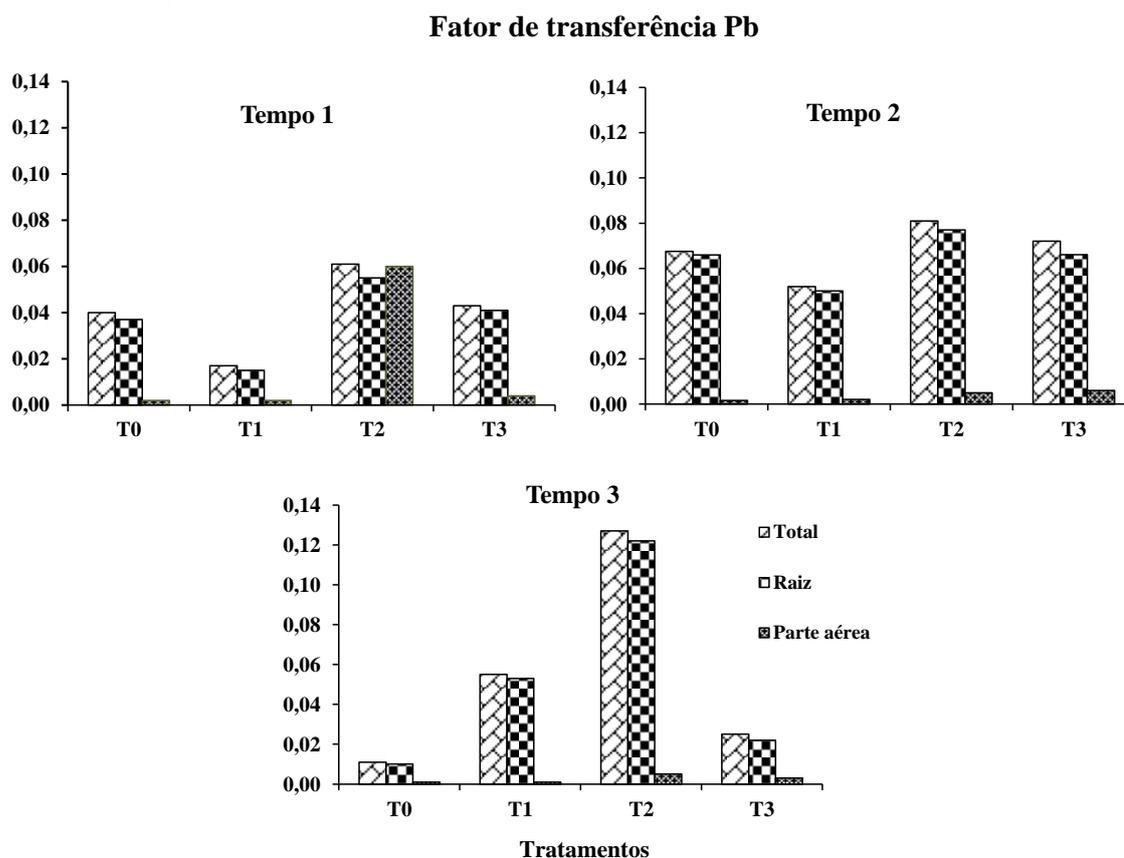
Geralmente, o capim vetiver cresce lentamente no início de seu desenvolvimento, entre 70-90 dias (PAREEK et al. 1991). Nesse estudo o tempo de desenvolvimento do capim vetiver nos vasos contendo amostras de solo tratadas foi de 90 dias, portanto, o vegetal foi coletado ainda no período de crescimento lento o que pode ter influenciado na fitorremediação. Nota-se que tanto para Pb como para Cd as concentrações dos metais no vegetal foram se elevando com o tempo.

Segundo Wilde et al. (2005) vetiver pode viver cerca de 50 anos, sendo uma espécie eficiente e de baixo custo para reparação a longo prazo de solos contaminados. Para esses autores o acúmulo de metais nas raízes do capim vetiver torna-se útil também para fitoestabilização, podendo usar o vetiver para reduzir a chance de propagação de contaminantes no solo, imobilizando-os *in situ*. O acúmulo de Pb e Cd nas raízes pode ser considerado um mecanismo importante contra a difusão desses metais nas plantas, fato também observado por Aibibu et al. (2010) em sua pesquisa com vetiver.

4.3.1.6 Fator de transferência do Pb e Cd contidos no solo para o vegetal

Aos 60 dias, o fator de transferência (FT) para o Pb mostra índice maior nas raízes em todos os tratamentos sendo maior para T2, depois T3, T0 e T1. Aos 120 dias, o FT dos tratamentos T2, T0 e T3 não diferiram significativamente entre si, o menor valor de FT de Pb obtido T1 (Figura 34). Aos 180 dias, o valor maior do FT continua em T2, seguido do T1, T3 e T0. Os índices foram aumentando com o tempo principalmente para T2. Como já visto anteriormente (Tabelas 15 e 36) o Pb está mais disponível e possui maior mobilidade no T2, provavelmente por causa do tratamento que a princípio libera o Pb contido no solo através do mecanismo de dissolução.

Figura 34 - Fator de transferência do Pb contido no solo para o capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)].



Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação.

Segundo Intawongse e Dean (2006) os fatores de transferência para o Pb são considerados baixos quando estão na faixa de 0,0 - 0,9 e Nesse estudo os valores de FT para o Pb na parte aérea, independente dos tempos e dos tratamentos, foram baixíssimos, com

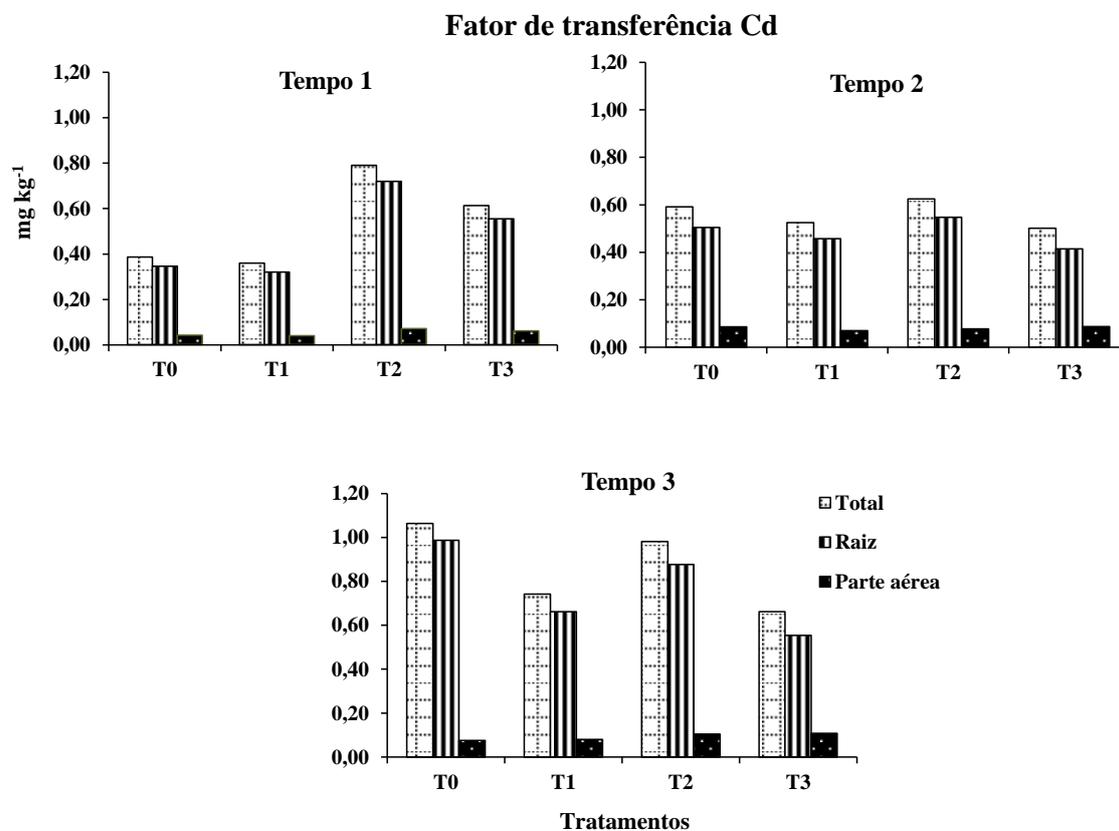
exceção do T2 aos 60 dias, que foi em média 10 vezes maior que todas os outros. Isso pode estar ocorrendo, em parte, como resultado dos tratamentos. No entanto não se pode descartar o fato de que o solo de estudo, ser um Vertissolo, que apresenta quantidade de argila e CTC elevadas, tornando-se uma barreira natural para a propagação de contaminantes. Ou seja, pode ser concluir que as características do solo também influenciam na mobilidade do Pb e, conseqüentemente, na absorção pelas plantas (MAGNA et al., 2013).

O FT do Cd mostra valores mais elevados na raiz para todos os tempos de tratamento. Aos 60 dias, o maior FT para a raiz é do T2, depois T3, T0 e T1 (Figura 35). Aos 120 dias, o FT do Cd nas raízes segue a seguinte ordem T2, T0, T1 e T3. Aos 180 dias, o controle (T0) é o que possui maior FT seguido do T2, T1 e T3. Na parte aérea, em todos os tratamentos, o T2 é o que possui a maior concentração, indicando maior mobilidade.

Os fatores de transferência para o Cd são considerados baixos quando estão na faixa de 0,0 - 2,7 (INTAWONGSE e DEAN, 2006). No presente estudo todos os FT para Cd estão nessa faixa, portanto, são considerados baixos.

Tanto para o Pb quanto o para Cd os FT são mais elevados na raiz do que na parte aérea do vetiver, entretanto, o FT do Cd na raiz e na parte aérea são aproximadamente 10 vezes maior do que do Pb. Isso mostra que a disponibilidade do Cd é maior que a do Pb como visto nas extrações sequenciais segundo BCR. Para Alloway (1995) o Cd tende a ser mais móvel em solos e, portanto, mais disponível para as plantas do que muitos outros metais incluindo o Pb. Segundo Magna et al. (2013) os metais após serem absorvidos pelo vegetal tendem a acumular-se nas raízes, que são os primeiros órgãos vegetais atingidos pela contaminação.

Figura 35 - Fator de transferência do Cd contido no solo para o capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)].



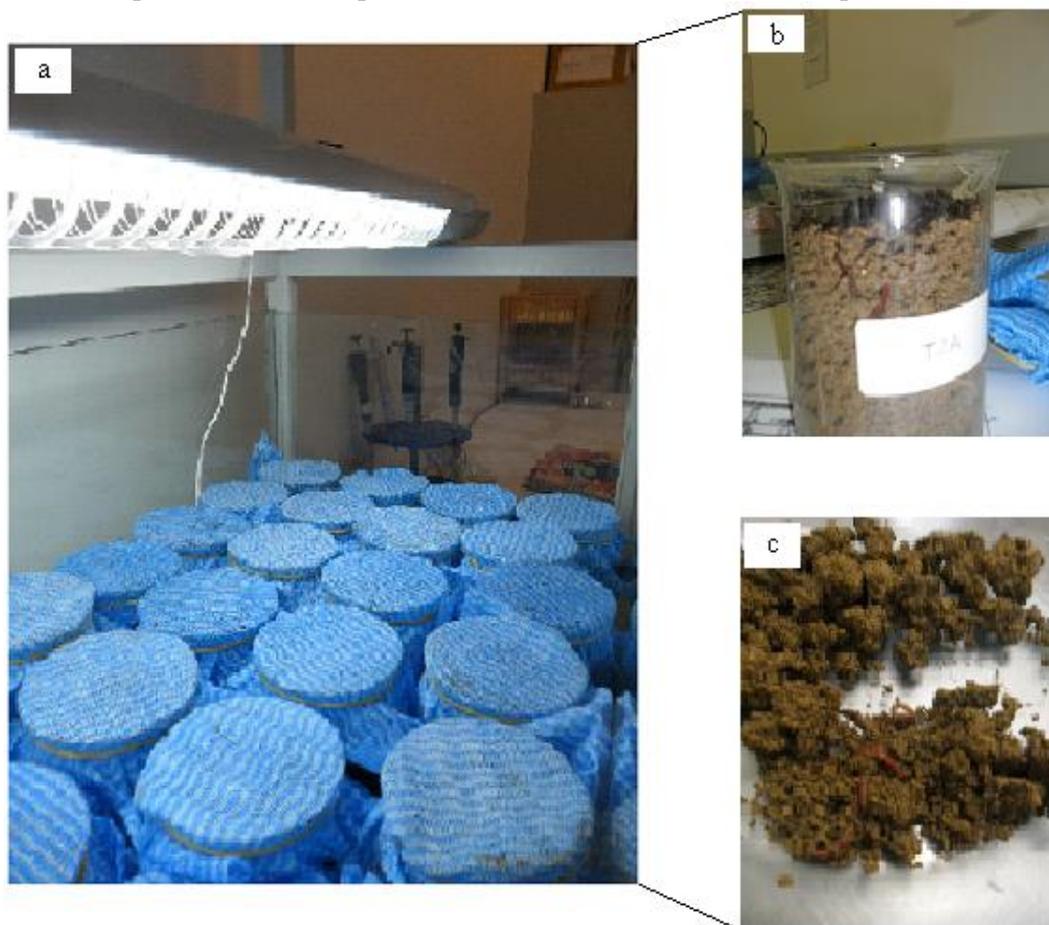
Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação.

4.4 Avaliação ecotoxicológica nas amostras de solo contaminado

4.4.1 Testes com minhocas da espécie *Eisenia andrei*

Os ensaios utilizando minhocas da espécie *Eisenia andrei* foram conduzidos em laboratório com temperatura e fotoperíodo controlados por duas semanas para teste de letalidade e cinco semanas para teste crônico onde foram considerados perda de biomassa e reprodução (Figura 36). A cada semana foi realizado o controle de umidade, a contagem de indivíduos e pesados os indivíduos para verificação de perda de biomassa.

Figura 36 - Recipiente com os béqueres contendo as amostras de solo após fitorremediação.



Legenda: (a) Recipiente para os béqueres com fotoperíodo, (b) béquer com amostras de solo contaminado e minhocas, (c) contagem de minhocas, filhotes e ovos.

O teste de letalidade foi conduzido com observação dos organismos após 7 e 14 dias de exposição as amostras de solo. Para cada tempo de tratamento foram expostos 200 organismos. O teste mostrou que há diferença entre os tempos de tratamento 1 (60 dias), 2 (120 dias) e 3 (180 dias). Aos 60 dias, a mortalidade foi mais elevada para os tratamentos T0 e T1 sendo maiores que T3 e T2. Aos 120 dias, a mortalidade decresce mais que a metade. T0 e T1 possuem o mesmo percentual de mortalidade (7%) e o mesmo ocorre com T2 e T3 (2%). O menor percentual de letalidade ocorreu aos 180 dias para todos os tratamentos. O T0 por ser a amostra controle, isto é, sem tratamento pode estar produzindo como efeito da atenuação natural dos metais no solo a diminuição da mortalidade. O tratamento T1 foi o que mostrou ser o mais eficiente em imobilizar os metais no solo, logo, essa mortalidade das minhocas igual ao T0 parece ser relativa ao tratamento com KH_2PO_4 . As minhocas no T1 podem estar sentido o efeito do próprio tratamento e que com o tempo esse efeito vai sendo atenuado também. Para verificar se realmente KH_2PO_4 causa algum efeito nas minhocas deve ser realizado o teste de sensibilidade.

Tabela 42 - Teste de letalidade nos três tempos de tratamento para 7 e 14 dias.

Tratamentos	Letalidade (%)					
	Tempo 1		Tempo 2		Tempo 3	
	A	B	A	B	A	B
T0 - Controle	15	16	7	7	0	0
T1 - KH ₂ PO ₄	15	19	7	7	0	2
T2 - FNR	0	0	2	2	0	0
T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	5	5	2	2	0	0

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação; A e B, 7 e 14 dias, respectivamente.

A perda de biomassa das minhocas foi avaliada considerando o peso médio dos indivíduos em todos os béqueres com duração de 5 semanas (Tabela 43). Para todos os tratamentos aos 60 dias, nas cinco semanas de realização do ensaio, não ocorreu diferença significativa. Aos 120 dias, de uma forma geral para as cinco semanas, o T0 e o T1 foram os tratamentos onde as minhocas perderam mais biomassa quando comparados ao T2 e T3.

Nota-se que aos 180 dias o tratamento em que ocorreu a maior perda de biomassa foi o T1 (KH₂PO₄), podendo essa maior redução estar associada ao próprio tratamento, entretanto, a redução de biomassa é crescente da primeira a última semana para todos os tempos de tratamentos.

Tabela 43 - Variação de biomassa por tratamento nas amostras de solo aos 60, 120 e 180 dias.

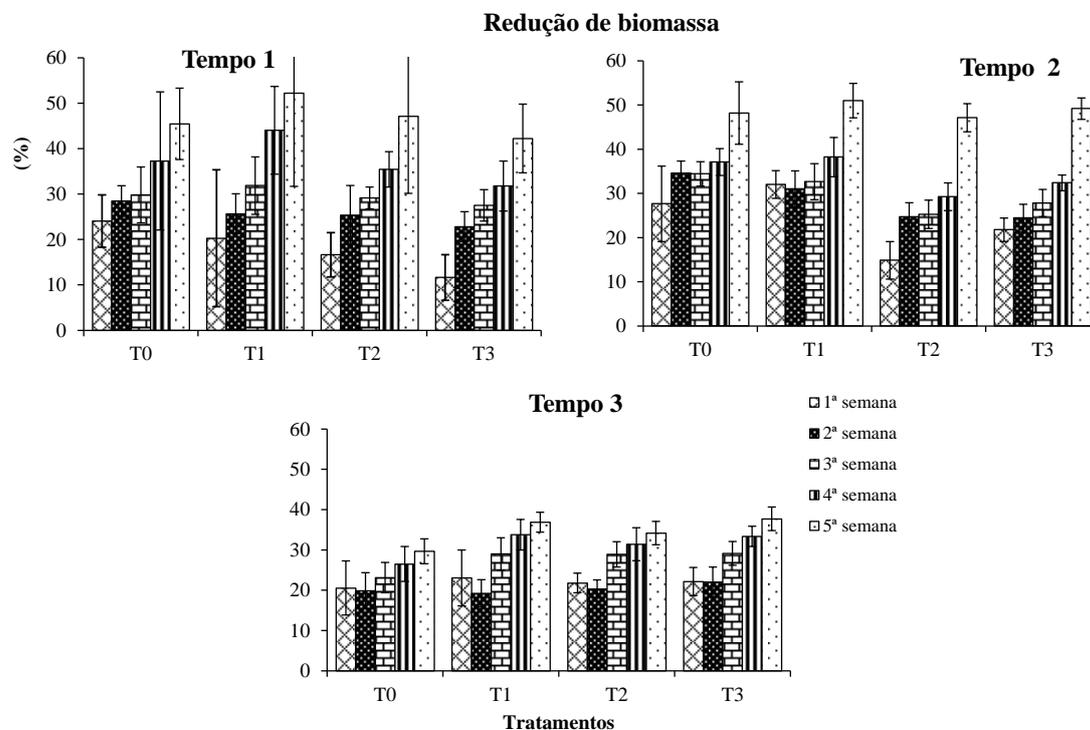
Tempo 1	Início	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4	Semana 5
T0 - Controle	0,436 a	0,330 a	0,312 a	0,304 a	0,270 a	0,236 a
T1 - KH ₂ PO ₄	0,434 a	0,343 a	0,321 a	0,294 a	0,242 a	0,206 a
T2 - FNR	0,451 a	0,376 a	0,336 a	0,319 a	0,290 a	0,239 a
T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	0,437 a	0,385 a	0,337 a	0,316 a	0,297 a	0,251 a
C.V.	5,5	10,8	6,3	4,9	12,7	28,6
Tempo 2	Início	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4	Semana 5
T0 - Controle	0,466 b	0,336 bc	0,305 c	0,306 b	0,293 ab	0,241 a
T1 - KH ₂ PO ₄	0,452 c	0,327 c	0,319 bc	0,312 b	0,286 b	0,227 b
T2 - FNR	0,468 b	0,390 a	0,345 ab	0,342 a	0,324 a	0,242 a
T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	0,488 a	0,382 ab	0,369 a	0,353 a	0,330 a	0,249 a
C.V.	4,3	6,8	5,2	8,6	6,5	10,8
Tempo 3	Início	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4	Semana 5
T0 - Controle	0,453 ab	0,360 a	0,363 a	0,348 a	0,332 a	0,318 a
T1 - KH ₂ PO ₄	0,431 b	0,332 b	0,348 b	0,306 b	0,285 b	0,272 b
T2 - FNR	0,464 ab	0,363 a	0,370 a	0,330 a	0,318 ab	0,306 ab
T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	0,469 a	0,365 a	0,366 a	0,332 a	0,313 ab	0,292 ab
C.V.	3,8	8,3	7,0	6,8	6,6	5,8

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

Aos 60 dias, a diminuição de biomassa nos indivíduos, na 1ª e 2ª semanas, é mais elevada no T0 (controle positivo), mas, nas 3ª, 4ª e 5ª semanas são maiores para o T1(KH₂PO₄) (Figura 37). Aos 120 dias os indivíduos nos T0 e T1 perdem aproximadamente a mesma quantidade de biomassa. Aos 180 dias todos perderam cerca de 20 a 30 % de biomassa. Comparando com os tempos de tratamento, aos 180 dias foi onde houve menor perda de biomassa, entretanto, a redução de biomassa é crescente. A redução de biomassa em minhocas pode estar associada a efeitos crônicos em relação aos tratamentos.

Nos resultados dos testes de reprodução das minhocas não houve diferença entre os tratamentos nem entre os tempos, pois, parece que para o efeito crônico de reprodução nas amostras de solo não tratadas (T0) e tratadas (T1, T2 e T3) são os mesmos, isto é, baixíssima produção de ovos e filhotes. Em cinco semanas foram encontrados apenas 51 filhotes, sendo em média 0,09 filhotes para cada minhoca nos três tempos de tratamento. Spurgeon, Hopkin, Jones (1994) estudaram os efeitos da exposição de minhocas em concentrações Cd, Zn, Cu e Pb, verificando que a produção de ovos foi mais sensível do que a mortalidade para todos os metais, principalmente para o Cd e o Cu.

Figura 37 - Redução de biomassa em minhocas *Eisenia andrei* ao longo de 5 semanas.

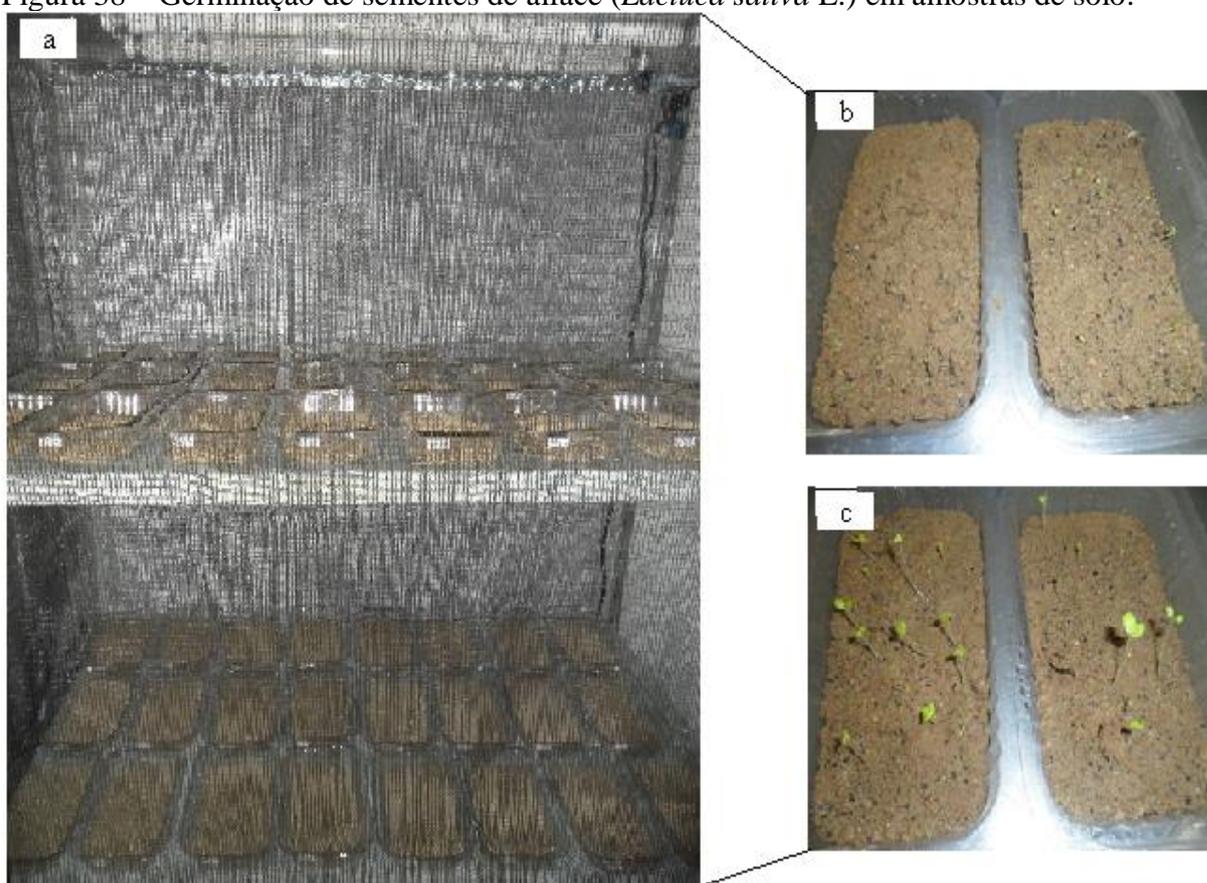


Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação.

4.4.2 Testes de fitotoxicidade utilizando sementes alface (*Lactuca sativa* L.)

As caixas de polietileno usadas nos testes com sementes de alface (*Lactuca sativa* L.) foram mantidas numa estante de germinação em uma sala de cultivo com temperatura de 15-20°C, com 60 % de umidade e fotoperíodo de 8-16 h. A primeira contagem de sementes germinadas com 4 dias após o plantio e a contagem final com 7 dias (Figura 38). Para o teste de alongamento de raízes os vegetais foram medidos após 7 dias de desenvolvimento (Figura 39).

Figura 38 – Germinação de sementes de alface (*Lactuca sativa* L.) em amostras de solo.



Legenda: (a) Estante de germinação, (b) 4 dias após o plantio das sementes e (c) 7 dias de desenvolvimento.

Figura 39 - Mudanças de alface (*Lactuca sativa* L.) após 7 dias de germinação.



O teste de germinação indicou que as amostras de solo tratadas continuam bastante tóxica, apesar de terem reduzido a disponibilidade do Pb e do Cd como visto nos resultados do TCLP e BCR. Para os tempos de tratamento 60, 120 e 180 dias, o controle (T0) permaneceu praticamente sem alteração com valores de germinação aproximadamente de 15% (Tabela 44). A germinação das sementes de alface, no T1, foi se ampliando com o tempo de tratamento. Assim, no tempo de tratamento de 60 dias a germinação foi menor no tempo de 120 dias, que foi menor que o tempo de 180 dias na 1ª contagem e na contagem final das sementes germinadas.

Tabela 44 - Teste de germinação de sementes de alface (*Lactuca sativa* L.) nas amostras de solo após fitorremediação.

Tratamentos	Germinação de alface (<i>Lactuca sativa</i> L.) (%)					
	Tempo 1		Tempo 2		Tempo 3	
	A	B	A	B	A	B
T0 - Controle	11	15	8	14	13	16
T1 - KH ₂ PO ₄	0	2	5	11	22	32
T2 - FNR	0	3	1	16	12	15
T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	9	12	20	26	13	15

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação. A e B, 1ª contagem e contagem final, respectivamente.

Para T2 temos um total de germinação para 60, 120 e 180 dias de 3, 16 e 15 %, respectivamente. Esse fato pode estar relacionado a cinética do tratamento com FNR como discutido nos resultados de TCLP, onde aos 120 e 180 dias temos os mesmos percentuais que

do T0. No T3 também aconteceu um aumento gradual dos 60 dias para 120 dias de tratamentos.

Na Tabela 45 observa-se que para os tratamentos não houve diferença significativa em nenhum dos três tempos de tratamento para o desenvolvimento da parte aérea nas mudas de alface após 7 dias de germinação.

Tabela 45 - Médias da parte aérea das sementes de alface (*Lactuca sativa* L.) germinadas considerando os tratamentos.

Parte aérea (cm)			
Tratamentos	Tempo1	Tempo2	Tempo3
T0 - Controle	2,75 a	2,26 a	2,93 a
T1 - KH ₂ PO ₄	1,30 a	2,02 a	2,93 a
T2 - FNR	1,32 a	1,65 a	2,81 a
T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	2,41 a	2,71 a	2,57 a
C.V.	48,5	46,7	99,1

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

Para as raízes considerando o tratamento, nota-se que ocorreu diferença significativa apenas aos 60 dias (Tabela 46). O T2 foi o tratamento onde o crescimento das raízes foi maior, seguido do T0 e T3 que não se diferenciam entre si e depois T1.

Tabela 46 - Médias das raízes das sementes de alface (*Lactuca sativa* L.) germinadas considerando os tratamentos.

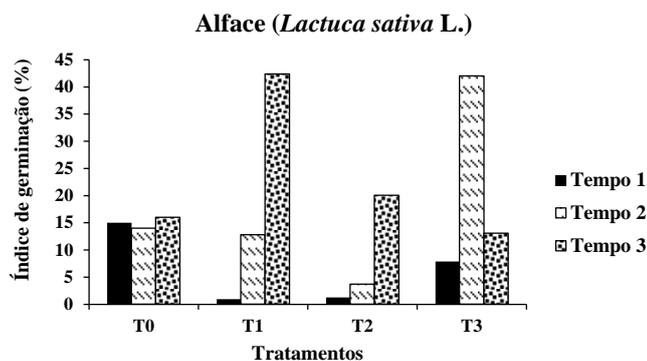
Raiz (cm)			
Tratamentos	Tempo de tratamento		
	Tempo 1	Tempo 2	Tempo 3
T0 - Controle	0,51ab	0,78 a	0,69 a
T1 - KH ₂ PO ₄	0,24 b	0,58 a	0,91 a
T2 - FNR	1,32 a	0,11 a	0,93 a
T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	0,83 ab	0,77 a	0,70 a
C.V.	89,9	132	75,2

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey.

A Figura 40 mostra o índice de germinação das sementes de alface após 7 dias. Nota-se que o T0 foi o tratamento que menos mostrou variação para a germinação. O teste indica que o tratamento que mais impactou na germinação foi o T2, porque provavelmente o Pb e o Cd estavam retidos no solo foram liberados pelo mecanismo de dissolução após o tratamento com FNR e a possível precipitação ocorrendo mais lentamente do que os outros tratamentos. O T1 apesar de ter proporcionado baixa germinação aos 60 e 120 dias, aos 180 dias foi onde

ocorreu maior germinação. No teste de letalidade com as minhocas (Tabela 43) também observamos maior letalidade no T1 aos 60 e 120 dias. Isso mostra que o tempo influencia nos tratamentos atenuando os possíveis efeitos agudos ou crônicos.

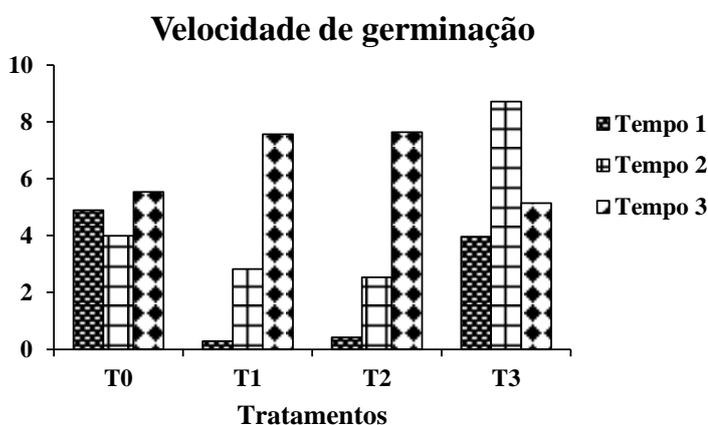
Figura 40 - Índice de germinação após 7 dias de germinação de sementes de alfaces (*Lactuca sativa* L.).



Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação.

Na Figura 41 observa-se o índice de velocidade de germinação das sementes de alface. Quanto maior o índice melhor o tratamento. O T0 foi o tratamento que menos se observa variação. O T1 e o T2 mostraram os índices de velocidade de germinação muito semelhante, aos 60 dias, o índice é baixo, há um aumento aos 120 dias e aos 180 dias nota-se o maior índice. No T3 o melhor índice é aos 120 dias. Os tratamentos T1 e T2 aos 60 e 120 dias parecem impactar a velocidade da germinação.

Figura 41 - Índice de velocidade de germinação de sementes de alface (*Lactuca sativa* L.).

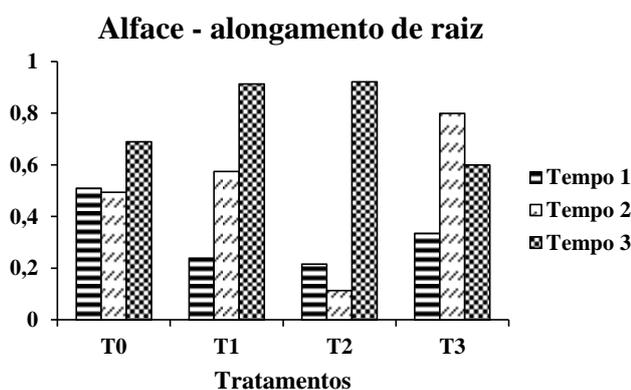


Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação.

Com relação ao índice de alongamento de raiz o T0 foi o tratamento que apresentou a menor alteração para os tempos de tratamento (Figura 42). Em geral pode ser inferido que aos

60 dias houve o crescimento das raízes foi menor, aumentando aos 120 dias para os tratamentos T1 e T3. Os melhores índices ocorreram para os tratamentos T1 e T2 aos 180 dias.

Figura 42 - Índice de alongamento de raiz de alface (*Lactuca sativa* L.).



Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação; T0 - controle, T1 - KH_2PO_4 , T2 - fosfato natural reativo (FNR), T3 - KH_2PO_4 + FNR.

Nesse teste notou-se que o tratamento que mais impactou na germinação foi o T2. O índice de velocidade de germinação das sementes de alface mostrou que o T0 foi o tratamento que menos ocorreu variação. Os tratamentos T1 e T2 aos 60 e 120 dias parecem impactar a germinação. Para os testes de alongamento de raiz o T0 é o tratamento que possui menor alteração para nos três tempos de tratamento. Em geral pode ser inferido que para 60 dias de tratamento houve uma redução no crescimento das raízes, aumentando aos 120 dias para os tratamentos T1 e T3. Os melhores índices ocorreram para os tratamentos T1 e T2 aos 180 dias.

4.5 Avaliação de risco ecológico potencial

A Tabela 47 apresenta o índice de avaliação de risco ecológico potencial e o índice de risco das amostras de solo após remediação com fosfatos e fitorremediação com vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)]. Os resultados utilizados para a avaliação de risco ecológico potencial foram da etapa 1 (E1) da extração sequencial segundo o método BCR por ser uma fase com alta mobilidade e disponibilidade, portanto, uma fase que oferece mais risco de contaminação do meio ambiente (YAO, MENG, ZHANG, 2010; DELGADO et al., 2011).

Observa-se no índice de poluição (C_f^i) que os tratamentos T1 e T3 foram mais eficientes em imobilizar o Pb do que o T2. Em relação ao Cd a diferença do C_f^i entre os tratamentos não foram tão expressivas.

Analisando os resultados, aos 60 dias de tratamento em relação ao Pb, observa-se que para T1 o índice de risco ecológico potencial (E_r^i Pb) foi o índice menor, podendo ser classificado como baixo risco demonstrando a eficiência do tratamento em imobilizar o Pb. Para T3 o índice de risco ecológico potencial de 42 foi classificado como risco moderado de contaminação. T0 e T2 estão na faixa de classificação onde foram classificados como risco considerável de contaminação. Aos 120 e 180 dias de tratamento T1, T3 e T2 permanecem no mesmo grau de classificação que aos 60 dias de tratamento, mas, o T0 passa a ser considerado como risco elevado de contaminação.

Para o Cd os valores de E_r^i estão bastante elevados quando comparados aos valores do Pb, para todos os tratamentos aos 60, 120 e 180 dias, demonstrando que esse elemento, apesar dos tratamentos ainda continua bastante disponível sendo classificados com risco ecológico potencial muito elevado de contaminação.

Tabela 47 - Avaliação de risco potencial ecológico nas amostras de solo tratadas e não tratadas.

Tratamentos		C_f^i Pb	$\frac{T_r^i = 5}{E_r^i}$ Pb	C_f^i Cd	$\frac{T_r^i = 30}{E_r^i}$ Cd	$R = \sum E_r^i$
Tempo 1	T0 - Controle	34	169	99	1289	1458
	T1- KH ₂ PO ₄	5	26	73	962	989
	T2 - FNR	33	164	93	1274	1438
	T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	8	42	79	980	1022
Tempo 2	T0 - Controle	36	182	99	1176	1358
	T1- KH ₂ PO ₄	5	23	73	890	913
	T2 - FNR	30	152	93	1085	1237
	T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	10	50	79	928	978
Tempo 3	T0 - Controle	37	186	99	1175	1361
	T1- KH ₂ PO ₄	5	27	73	913	940
	T2 - FNR	31	157	93	1186	1343
	T3 - KH ₂ PO ₄ + FNR	10	50	79	1005	1055

Legenda: Tempo 1 - 60 dias, tempo 2 - 120 dias, tempo 3 - 180 dias e mais 90 dias de fitorremediação; C_f^i = índice de poluição; T_r^i = coeficiente resposta de toxicidade de um metal; E_r^i = fator de risco ecológico potencial; $\sum E_r^i$ = somatório do risco ecológico do Pb e Cd.

O índice de resposta a toxicidade potencial ($\sum E_r^i$), que é o somatório do risco ecológico do Pb e Cd, mostra claramente que o Cd é o principal elemento que oferece risco

ecológico potencial. Os índices encontrados em todos os tratamentos, aos 60, 120 e 180 dias foram classificados como grau muito elevado de risco de toxicidade.

De um modo geral o comportamento do Pb e do Cd foram os mesmos para os três tempos de tratamento com o T1 e o T3 para o Pb apresentando menor risco ecológico potencial que os tratamentos T0 e T2 e para o Cd risco muito elevado para todos os tratamentos e tempos. Em suas pesquisas Yao, Meng e Zhang (2010), Delgado et al. (2011), Min et al. (2013) também constataram que o Cd estava mais disponível que outros elementos como o Pb por exemplo. Isso ocorre porque o Cd possui maior mobilidade do que o Pb que é um dos elementos de menor mobilidade no solo. Segundo Araújo et al. (2002) na maioria das sequências de seletividade de metais em solos intemperizados, o Pb é um metal mais fortemente adsorvidos e o Cd é um dos elementos mais fracamente, apresentando em grande parte maior mobilidade e biodisponibilidade.

A avaliação de risco ecológico potencial indicou que os tratamentos do solo com fosfatos associado a fitorremediação reduziram a mobilidade do Pb, principalmente para T1 e T3, podendo ser classificados como baixo risco ecológico potencial. Para o Cd o risco ecológico potencial aumenta consideravelmente quando comparado com o Pb demonstrando que esse elemento, apesar dos tratamentos com fosfatos associado a fitorremediação continua bastante disponível sendo classificados com risco ecológico potencial muito elevado. Para os três tempos de tratamento o comportamento do Pb é o mesmo. O mesmo ocorre com o Cd.

Na tentativa de consolidar os resultados as Tabelas 48 e 49 foram organizadas com os resultados das extrações realizadas nos três tempos de tratamentos para o Pb e Cd, respectivamente. Cada marcação (X) representa a eficiência do tratamento quando comparado ao controle (T0), portanto lacunas não marcadas mostram que as amostras de solo tratadas não apresentaram diferença significativa ou os resultados não se mostraram eficientes em relação ao T0. A partir dessa observação constata-se que o T1 e o T3 foram os tratamentos mais eficientes na imobilização do Pb e do Cd. Entretanto quando se compara a eficiência dos tratamentos em relação aos metais observa-se que a imobilização com as fontes de fosfatos associado a fitorremediação foi mais eficiente para o Pb que para o Cd, indicando que o Cd está mais móvel que o Pb.

Tabela 48 - Eficiência dos tratamentos em relação ao Pb após remediação e fitorremediação das amostras de solo.

Tratamentos		Pb												Eficiência dos tratamentos		
		DTPA		TCLP		BCR				Vetiver						
		Rem.	Fito	Rem.	Fito	Rem.				Fito		P.A.	Raiz			
Tempo						E1	E2	E3	E4	E1	E2	E3	E4			
Tempo1	T0															
	T1	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	13
	T2	X			X	X	X		X		X		X	X	X	9
	T3	X	X	X	X	X			X	X	X		X	X	X	11
Tempo2	T0															
	T1	X	X	X	X	X	X	X	X	X			X			10
	T2	X			X	X			X				X	X	X	7
	T3	X	X	X	X	X		X		X			X	X		9
Tempo3	T0															
	T1	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X			11
	T2		X	X	X				X		X			X	X	7
	T3	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X		12

Legenda: Tempo 1 = 60 dias; Tempo 2 = 120 dias; Tempo 3 = 180 dias; T0 – controle, T1 – KH_2PO_4 , T2 – fosfato Natural reativo (FNR), T3 - KH_2PO_4 + FNR, T3 - Rem = remediação; Fito = fitorremediação; P.A. = parte aérea;  = nenhum tratamento se diferenciou do controle (T0).

Tabela 49 - Eficiência dos tratamentos em relação ao Cd após remediação e fitorremediação das amostras de solo.

Tratamentos		Cd												Eficiência dos tratamentos		
		DTPA		TCLP		BCR									Vetiver	
		Rem.	Fito	Rem.	Fito	Rem.				Fito					P.A.	Raiz
Tempo						E1	E2	E3	E4	E1	E2	E3	E4			
Tempo1	T0															
	T1	X	X	X	X	X		X		X	X		X		X	10
	T2	X		X	X	X		X					X	X	X	8
	T3	X	X	X	X	X				X	X	X		X	X	10
Tempo2	T0															
	T1	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X					10
	T2	X		X		X		X	X					X	X	7
	T3	X	X	X	X	X	X		X	X	X		X	X		11
Tempo3	T0															
	T1	X	X	X	X	X	X			X	X	X	X			10
	T2		X		X		X							X	X	5
	T3	X	X	X	X		X	X	X	X	X		X	X		11

Legenda: Tempo 1 = 60 dias; Tempo 2 = 120 dias; Tempo 3 = 180 dias; T0 – controle, T1 – KH_2PO_4 , T2 – fosfato Natural reativo (FNR), T3 - KH_2PO_4 + FNR, T3 - Rem = remediação; Fito = fitorremediação; P.A. = parte aérea; = nenhum tratamento se diferenciou do controle (T0).

CONCLUSÕES

Baseado nos resultados das análises realizadas neste estudo concluiu-se que:

- ✓ O solo de Santo Amaro possui textura argilosa e capacidade de troca catiônica (CTC) bastante elevados formando assim uma barreira natural para o Pb e Cd.
- ✓ O tratamento após a remediação com fosfatos associada com a fitorremediação com vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] ocorreu a redução da mobilidade do Pb e Cd em todos os tratamentos. O tratamento com KH_2PO_4 (T1) foi o mais eficiente em tornar o Pb e o Cd menos disponíveis, seguido do KH_2PO_4 + fosfato natural reativo (T3) e depois com o fosfato natural reativo (T2). O solo não tratado foi onde os metais estavam mais disponíveis. No tempo de 180 dias todos os tratamentos aumentaram a eficiência na imobilização dos metais.
- ✓ Na fitorremediação com o capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] em todos os tempos de tratamento o Pb e o Cd estão mais concentrados na raiz do que na parte aérea do vegetal ocorrendo elevação dessa concentração com o tempo. O T1 foi o tratamento que menos concentrou os metais na raiz e o T2 o que mais concentrou em todos os tempos. Para todos os tempos de tratamento observou-se a elevação da concentração na raiz e também na parte aérea. O tratamento com KH_2PO_4 torna os metais menos disponíveis reduzindo a chance de propagação de contaminantes. O T2 é um tratamento que pode elevar a fitoextração.
- ✓ Os ensaios de letalidade utilizando minhocas da espécie *Eisenia andrei* mostraram a mortalidade foi maior aos 60 dias, seguido de 120 dias e por último aos 180 dias com o menor percentual de mortes registrado. O T0 pode estar produzindo como efeito de atenuação natural a diminuição da mortalidade. As minhocas no T1 podem estar sentido o efeito do próprio tratamento e que com o tempo vai sendo atenuado esse efeito. Comparando com os tempos de tratamentos, aos 180 dias foi onde houve menor perda de biomassa, entretanto, a redução de biomassa é crescente de acordo com o tempo e também durante as cinco semanas do teste. Nos resultados dos testes de reprodução das minhocas não houve diferença entre os tratamentos nem entre os tempos, pois, parece que para o efeito crônico de reprodução nas amostras de solo não tratadas (T0) e tratadas (T1, T2 e T3) são os mesmos, isto é, baixíssima produção de ovos e filhotes.
- ✓ O teste de germinação com alfaces (*Lactuca sativa* L.) indicou que as amostras de solo tratadas continuam bastante tóxica, apesar de terem reduzido a disponibilidade do Pb e do Cd.

Nesse teste notou-se que o tratamento que mais impactou na germinação foi o T2. O índice de velocidade de germinação das sementes de alface mostrou que o T0 foi o tratamento que menos ocorreu variação. Em geral pode ser inferido que para 60 dias de tratamento houve uma redução no crescimento das raízes, aumentando aos 120 dias para os tratamentos T1 e T3. Os melhores índices ocorreram para os tratamentos T1 e T2 aos 180 dias.

✓ A avaliação de risco ecológico potencial indicou que os tratamentos do solo com fosfatos associado a fitorremediação reduziram a mobilidade do Pb, principalmente para T1 e T3, podendo ser classificados como baixo risco ecológico potencial. Para o Cd o risco ecológico potencial aumenta consideravelmente quando comparado com o Pb demonstrando que esse elemento, apesar dos tratamentos com fosfatos associado a fitorremediação continua bastante disponível sendo classificados com risco ecológico potencial muito elevado.

Trabalhos futuros

Os conhecimentos obtidos através do desenvolvimento desta Tese podem ser ampliados com o objetivo de tornar este trabalho mais completo a partir das seguintes sugestões:

- Testes de sensibilidade utilizando minhocas para verificar se os fosfatos utilizados nos tratamentos provocam algum efeito adverso e qual a LC₅₀;
- Testes de bioacumulação de metais para adicionar informações sobre a biodisponibilidade e mobilidade para organismos como as minhocas e seu potencial de biomagnificação ao longo do tempo;
- Testes de bioacessibilidade produzido a partir extração sequencial simulando suco gástrico e entérico para averiguar se as amostras de solo tratadas liberam metais.
- Testes com biossensores bioluminescentes bacterianos para medir diretamente a biodisponibilidade dos metais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIBIBU, N., Liu, Y.; Zeng, G.; Wang, X; Chen B., Song H., Xu L. Cadmium accumulation in *vetiveria zizanioides* and its effects on growth, physiological and biochemical characters. *Bioresource Technology*, n. 101, p. 6297-6303, 2010.

ALCÂNTARA, M. M. Cidade de chumbo: uma experiência de divulgação em vídeo sobre a contaminação ambiental na cidade de Santo Amaro da Purificação. *Diálogos & Ciência - Revista da Rede de Ensino FTC*. Ano IV, n. 12, mar. 2010. Disponível em: http://dialogos.ftc.br/index.php?option=com_content&task=view&id=213&Itemid=1 Acesso em: 27 Jul. 2011.

ALLOWAY, B.J. Soil processes and the behavior of metals. In: _____. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*. London: Blackie Academic & Professional, 1995. p. 11-37.

ALVES, J. C.; SOUZA, A. P. de; PÔRTO, M. L.; ARRUDA, J. A. de; TOMPSON JÚNIOR, U. A.; SILVA, G. B. da; ARAÚJO, R. da C.; SANTOS, D. Absorção e distribuição de chumbo em plantas de vetiver, jureminha e algaroba. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, n. 32, p. 1329-1336, 2008.

ANDRADE, A. F. M. de; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do; MAGALHÃES, M. O. L., NASCIMENTO, V. S. do; MAZUR, N. Zinco, chumbo e cádmio em plantas de arroz (*Oryza Sativa L.*) cultivadas em solo após adição de resíduo siderúrgico. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 28, n. 7, p.1877-1885, out. 2008.

ANDRADE LIMA, L. R. P. de; BERNARDEZ, L. A. Characterization of the lead smelter slag in Santo Amaro, Bahia, Brazil. *Journal of Hazardous Materials*, v. 189, n. 3, p. 692-699, 2011.

ANJOS, J. A. S. A. dos. Alta das commodities torna rentável a descontaminação. Resenha Eletrônica do Ministério da Fazenda. *Valor Econômico* - 13 Jul. 2007. Disponível em <http://www.fazenda.gov.br/resenhaeletronica/MostraMateria.asp?page=&cod=389231> Acesso em: 10 Ago. 2011. Entrevista.

_____. *Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (wetland) no controle da poluição por metais pesados: O caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA*. 2003. 328 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

_____; SÁNCHEZ L. E. Plano de gestão ambiental para sítios contaminados por resíduos industriais – o caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA. *Bahia Análise & Dados*, v. 10, n. 4, p. 306-309, Mar. 2001.

ARAÚJO, W. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; GOMES, P. C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 26, p.17-27, 2002.

AUGUSTO, L. G. da S.; SILVESTRE, D. R. Missão em Santo Amaro da Purificação BA. In: Rodriguez, M. E. (Org.) *Relatorias Nacionais em Direitos Econômicos, Sociais, Culturais e Ambientais*. p. 65-76, 2006. Disponível em: http://www.dhnet.org.br/dados/relatorios/r_dhescas_br/informe_relatores_dhesc_2005.pdf Acesso em: 11 nov. 2013.

BAIRD, N. C. Química Ambiental. 2ª ed, Porto Alegre, Ed. Bookman, p. 607, 2002.

BASTA, N. T.; MCGOWEN, S. L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Environmental Pollution*, n. 127, p. 73-82, 2004.

BRASIL. Avaliação de risco à saúde humana por metais pesados - Santo Amaro da Purificação-Bahia. Brasília, Ministério da Saúde, 2003. Disponível em: <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf> Acesso em: 8 Mar. 2008.

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Regras para análise de sementes. Secretaria de Defesa Agropecuária, Brasília, 2009, 399 p.

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos. Disponível em: http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/PDF/in_28_07_anexo.pdf Acesso em: 10 set. 2012.

_____. Instrução Normativa nº 27, 05 de junho de 2006. Dispõe sobre fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes para serem produzidos, importados ou comercializados, deverão atender aos limites estabelecidos nos Anexos I, II, III, IV e V desta Instrução Normativa no que se refere às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados, pragas e ervas daninhas. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Poder Legislativo, Brasília, DF, 2006. Seção 1, p.15.

CAO R. X.; MA, L. Q.; CHEN, M.; SINGH, S. P.; HARRIS, W. G. Impacts of Phosphate Amendments on Lead biogeochemistry at a contaminated Site. *Environmental Science Technology*, v. 36, n. 24, 5296-5304, 2002.

_____; MA, L. Q.; RHUE, D. R.; Appel, C.S. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock. *Environmental Pollution*, v.131, n. 3, 435-444, 2004.

CARDOSO, L. M. N.; CHASIN, A. A. M. Ecologia do cádmio e seus compostos. *Cadernos de referência ambiental*, Salvador, CRA, v. 6, p. 122, 2001.

CARVALHO, F. M.; SILVANY NETO, A. M.; TAVARES, T. M.; COSTA, A. C. A.; CHAVES, C. d'El R., NASCIMENTO, L. D.; REIS, M. de A. Chumbo no sangue de crianças e passivo ambiental de uma fundição de chumbo no Brasil. *Rev Panamerica Salud Publica*, v. 13, n. 1, 19-24, 2003.

_____; TAVARES, T. M.; SANT'ANA FILHO, V. C.; LUZ, M.; RIBEIRO, I. L. F.; ROSA, A. C. L.; MOURA, A. P. Mapa do solo contaminado por elementos químicos em Santo Amaro da Purificação. *Pesquisa conhecer para prevenir*, 2008. Disponível em:

http://www.cetem.gov.br/santo_amaro/sacsa/I_SACSA_FERNANDO_CARVALHO_2013.pdf Acesso em: 13 Jan. 2014.

CETESB. Manual de gerenciamento de áreas contaminadas. Capítulo IX: Avaliação de risco à saúde humana, 2001. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/areas_contaminadas/Capitulo_IX.pdf Acesso em: 23 Ago 2011.

CHAVES, A. P. Rotas tecnológicas convencionais e alternativas para a obtenção de fertilizantes. In: FERNANDES, F. R. C.; LUZ, A. B. da; CASTILHOS, Z. C. (Eds) *Argilominerais para o Brasil*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010, cap.3, p.45-60.

CHEN, S.; SUN, T.; SUN L.; ZHOU, Q.; CHAO, L. Influences of phosphate nutritional level on the phytoavailability and speciation distribution of cadmium and lead in soil. *Journal of Environmental Sciences*, v. 18, n. 6, p. 1247-1253, 2006.

CHEN, X.; WRIGHT, J. V.; CONGA, J. L.; PEURRUNG, L. M. Effects do pH on Heavy Metal Sorption on Mineral Apatite in Environmental. *Science & Technology*, v. 31, n. 3, p. 624-31, 1997.

CHEN, Y.; SHENA, Z.; LI, X. The use of vetiver grass (*Vetiveria zizanioides*) in the phytoremediation of soils contaminated with heavy metals. *Applied Geochemistry*, n. 19, 1553-1565, 2004.

CONROY, M. Methods for evaluating the influence of biotic and abiotic factors on biological populations, Workshop on Statistical Sampling and Estimation for Fisheries and Wildlife, May 16-17, 2006. Disponível em: http://coopunit.forestry.uga.edu/Coop_Wkshop/inference_effects/aic_reg.pdf Acesso em: 14 Nov. 2013.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). Resolução nº 420, de 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. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, n. 249, 30 de dez. 2009. p. 81-84.

COSTA, A. C. A. *Avaliação de alguns aspectos do passivo ambiental de uma metalurgia de chumbo em Santo Amaro da Purificação (Bahia)*. 2001. 152 f. Orientador: Tania Macarenhas Tavares. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia; 2001.

COSTA, C. N.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A.; TEDESCO, M. J. Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos. Santa Maria, *Ciência Rural*, v. 37, n. 5, p. 1323-1328, 2007.

DELGADO, J.; BARBA-BRIOSO, C.; NIETO, J. M.; BOSKI, T. Speciation and ecological risk of toxic elements in estuarine sediments affected by multiple anthropogenic contributions (Guadiana saltmarshes, SW Iberian Peninsula): I. Surficial sediments. *Science of the Total Environment*, n. 409, p. 3666–3679, p. 2011.

DIAS, V. P.; FERNANDES, E. Fertilizantes: uma visão global sintética. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 24, p. 97-138, set. 2006. Disponível em http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set2404.pdf Acesso em: 23 Mar. 2014.

DOUMETT, S.; LAMPERI, L.; CHECCHINI, L.; AZZARELLO, E.; MUGNAI, S.; MANCUSO, S.; PETRUZZELLI, G.; Del BUBBA, M. Heavy metal distribution between contaminated soil and *Paulownia tomentosa*, in a pilot-scale assisted phytoremediation study: Influence of different complexing agents. *Chemosphere*, n. 72, p. 1481-1490, 2008.

EIDSON, M.; TOLLESTRUP, K. Blood lead levels and remediation of an abandoned smelter site. *Journal Environmental Health*, v. 57, n. 9, p. 8-14, 1995.

EMBRAPA Nordeste UEP Recife. Mapa exploratório dos solos do Município de Santo Amaro, 2006. Disponível em www.uep.cnps.embrapa.br/solos/index.html Acesso em: 22 Jul. 2011.

EMBRAPA Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (Rio de Janeiro, RJ) Manual de métodos de análise do solo. Rio de Janeiro, 1997. Não paginado.

ERNST, W. H. O. Phytoextraction of mine wastes-options and impossibilities. *Chemie der Erde*, v. 65, n. S1, 29-42, 2005.

FATHOLLAHZADEH, H. *Speciation of metals in contaminated sediments in the Kalmar County, Sweden: An initial approach toward sediment mining*. Uppsala: Swedish University of Agricultural Science, 2012, 50 p.

FERNANDEZ, G. C. J. Residual Analysis and Data Transformations - Important Tools in Statistical Analysis. *Hortscience*, v. 27, n. 4, p. 297-300, 1992.

GIAMMAR D.E.; XIE L.; PASTERIS, J. D. Immobilization of Lead with Nanocrystalline Carbonated Apatite Present in Fish Bone. *Environmental Engineer Science*, n. 25, p. 725-735, 2008.

GIANNIS, A.; NIKOLAOU, A.; PENTARI, D.; GIDARAKOS, E. Chelating agent-assisted electrokinetic removal of cadmium, lead and copper from contaminated soils. *Environmental Pollution*, n. 157, p. 3379-3386, 2009.

GÖHRE, V.; PASZKOWSKI U. Contribution of the arbuscular mycorrhizal symbiosis to heavy metal phytoremediation. *Planta*, n. 223, p. 1115-1122, 2006.

HÅKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach. *Water Research*, v. 14, n. 8, p. 975-1001, 1980.

HODSON, M. E.; VALSAMI-JONES, E.; COTTER-HOWELLS, J. D.; DUBBIN, W. E.; KEMP, A. J.; THORNTON, I.; WARREN, A. Effect of bone meal (calcium phosphate) amendments on metal release from contaminated soils - a leaching column study. *Environmental Pollution*, n. 112, p. 233-243, 2001.

HONG, C. O.; CHUNG, D. Y.; LEE, D. K.; KIM, P. J. Comparison of phosphate materials for immobilizing cadmium in soil. *Archives of Environmental Contamination Toxicology*, n. 58, p. 268-274, 2010.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (Brasil). Cidades. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br> Acesso em: 10 Jul. de 2011.

INTAWONGSE, M.; DEAN, J. R. Uptake of heavy metals by vegetable plants grown on contaminated soil and their bioavailability in the human gastrointestinal tract. *Food Additives and Contaminants*, n. 23, p. 36-48, Jan. 2006.

ISO 11268-1 Soil Quality - Effects of pollutants on earthworms. Part 1: Determination of acute toxicity using artificial soil substrate, 1993.

JIN, A.; TESCHKE, K. The relationship of lead in soil to lead in blood and implications for standard setting. *Science of The Total Environment*, v. 208, n. 3, p. 23-40, 1998.

KEDE, M. L. F. M. *Comportamento do chumbo em latossolos após aplicação de rocha fosfatada brasileira: subsídio para remediação ambiental de áreas contaminadas*. Orientador: Josino Costa Moreira. 2006. 68 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro. 2006.

_____; MOREIRA, J. C.; MAVROPOULOS, E.; ROSSI, A. M.; BERTOLINO, L. C.; PÉREZ, D. V.; ROCHA N. C. C. Estudo do comportamento do chumbo em latossolos brasileiros tratados com fosfatos: contribuições para a remediação de sítios contaminados. *Química Nova*, v. 31, n. 3, p. 579-584, 2008.

LAI, H.; CHEN, Z. Effects of EDTA on solubility of cadmium, zinc, and lead and their uptake by rainbow pink and vetiver grass. *Chemosphere*, n. 55, p. 421-430, 2004.

LINDSAY, W. L.; NORWELL, W. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal*, n. 42, p. 421- 428, 1978.

LOMBARDI, M. C. C.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. Extração de micronutrientes em solo com solução de DTPA em forno de micro-ondas com radiação focalizada. *Revista Brasileira Ciência do Solo*, n. 26, p. 789-794, 2002.

MA, L. Q.; RAO, G. N. Aqueous Pb reduction in Pb-contaminated soils by Florida phosphate rocks. *Water Soil Air Pollution*, n. 110, p. 1-16, 1999.

_____; LOGAN, T. J.; TRAINA, S. J. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks. *Environmental Science Technology*, n. 29, p. 1118-1126, 1995.

MACHADO, S. L. RIBEIRO, L. D.; KIPERSTOK, A.; BOTELHO, M. A. B.; CARVALHO, M. DE F. Diagnóstico da contaminação por metais pesados em Santo Amaro – BA. *Revista Sanitária e Ambiental*, v. 9, n. 2, p. 140-155, 2004.

MAENPAA, K. A.; KUKKONEN, J. V. K.; LYDY, M. J. Remediation of heavy metal-contaminated soils using phosphorus: evaluation of bioavailability using an earthworm bioassay. *Archives of Environmental Contamination Toxicology*, n. 43, p. 389-398, 2002.

MAGNA, G. A. M.; MACHADO, S. L.; PORTELLA, R. B.; CARVALHO, M. de F. Chumbo e cádmio detectados em alimentos vegetais e gramíneas no município de Santo Amaro-Bahia. *Química Nova*, v. 36, n. 7, p. 989-997, 2013.

MATOTT, L. S.; RABIDEAU, A. J. ISOFIT: A program for fitting sorption isotherms to experimental data. *Environmental Modelling & Software*, n. 23, p. 670-676, 2008.

MAVROPOULOS, E.; ROCHA, N. C. C. da; MOREIRA, J. C.; BERTOLINO, L. C.; ROSSI, A. M. Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} uptake by Brazilian phosphate rocks. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, n. 16, p. 62-68, 2005.

_____; _____; _____; ROSSI, A.; SOARES, G. A. Characterization of phase evolution during lead immobilization by synthetic hydroxyapatite. *Materials Characterization*, n. 53, p. 71-78, 2004.

_____; ROSSI, A. M.; COSTA, A. M.; PEREZ, C. A. C.; MOREIRA, J. C.; SALDANHA, M. Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite. *Environmental Science Technology*, n. 36, p. 1625-1629, 2002.

MAZEROLLE, M. J. *Mouvements et reproduction des amphibiens en tourbières perturbées*. 2004. 174-190 f. Thesis (Faculté de Foresterie et de Géomatique) - Université Laval, Québec, Canada, 2004. Available: <http://archimede.bibl.ulaval.ca/archimede/fichiers/21842/apa.html> (Online).

MELAMED, R.; CAO, X.; CHEN, M.; MA, L. Q. Field Assessment of Lead Immobilization in a Contaminated Soil after Phosphate Application. *The Science of the Total Environment*, n. 305, p. 117-127, 2002.

_____; MA, L. Q. Phosphate-induced lead immobilization in contaminated soils: mechanisms, assessment, and field application. In: Violante, A.; Huang, P.M.; Gadd, G.M. Biophysico-chemical processes of heavy metals and metalloids in soil environments. Hoboken: John Wiley, p. 607-658, 2008.

MIN, X.; XIE, X.; CHAI, L.; LIANG, Y.; LI, M.; KE, Y. Environmental availability and ecological risk assessment of heavy metals in zinc leaching residue. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, n. 23, p. 208-218, 2013.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. *Revista Panamericana de Salud Pública*, v. 15, n. 2, p. 119-29, 2004.

MUN, H. W.; HOE, A. L.; KOO, L. D. Assessment of Pb uptake, translocation and immobilization in kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) for phytoremediation of sand tailings. *Journal of Environmental Science*, n. 20, p. 1341-1347, 2008.

NAIDU, R.; BOLAN, N. S. Contaminant chemistry in soils: key concepts and bioavailability. In: *Chemical Bioavailability in Terrestrial Environmental*. (Ed.) Ravendra Naidu. U.K.: Developments in Soil Science, v. 32, Chapter 2, 2008. p. 9-37.

OECD. Guideline for testing of chemicals: earthworms acute toxicity test. n. 207, Paris, (1984).

OECD. Guideline for testing of chemicals: earthworms acute reproduction test. n. 222, Paris, (2004).

OMS (Organización Mundial de la Salud). Enfermedades causadas por el plomo y sus compuestos tóxicos. In: *Detección precoz de enfermedades profesionales*. OMS, org. Ginebra:OMS. 1987, pp.90-97.

PANG, J.; CHAN, G. S. Y.; ZHANG, J.; LIANG, J.; WONG, M. H. Physiological aspects of vetiver grass for rehabilitation in abandoned metalliferous mine wastes. *Chemosphere*, n. 52, 1559-1570, 2003.

PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. Ecologia do chumbo e seus compostos. Cadernos de referência ambiental, Salvador, CRA, v. 3, 2001. 144p.

PAREEK, S.K.; MAHESHWARI, M.L.; GUPTA, R. Inter-cropping in vetiver (*Vetiveria zizanioides* L.). *Indian Perfumer*, v. 35, n. 4, p. 235-238, 1991.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME L. R. G.; OLIVEIRA, L. R.; CURI, N.; SILVA, M. L. N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 36, n. 8, 1077-1084, 2001.

PRASAD, M. N. V.; FREITAS, H. M. O. Metal hyperaccumulation in plants - Biodiversity prospecting for phytoremediation technology. *Electronic Journal of Biotechnology* 2003 Pontificia Universidad Católica de Valparaíso - Chile Disponível em: <http://www.ejbiotechnology.info/content/vol6/issue3/full/6> Acesso em: 12 Ago. 2011.

PUEYO, M.; MATEU, J.; RIGOL, A.; VIDAL, M.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F; RAURET, G. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. *Environmental Pollution*, n. 152, p.330-341, 2008.

REN, H. M.; WANG, J. D.; ZHANG, X. L. Assessment of soil lead exposure in children in Shenyang, China. *Environmental Pollution*, n. 144, p. 327-335, 2006.

SAEG 6. Sistema para análise estatística e genética. V 9., Viçosa. Universidade Federal de Viçosa, 2005.

SECRETARIA DE RECURSOS HÍDRICOS (SRH). Plano Diretor de Recursos Hídricos: Bacia do rio Subaé e sub bacia do rio Traripe; Salvador, BA, 1999.

SHAHEEN, S. M. Sorption and lability of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece. *Geoderma*, n. 153 p. 61-68, 2009.

SHELMERDINE, P. A.; BLACK, C. R.; MCGRATH, S. P.; YOUNG, S. D. Modelling phytoremediation by the hyperaccumulating fern, *Pteris vittata*, of soils historically contaminated with arsenic. *Environmental Pollution*, n. 157, p. 1589-1596, 2009.

SNEDDON, I. R.; ORUEETXE BARRIA, M.; HODSON, M. E.; SCHOFIELD, P. F.; VALSAMI-JONES, E. Field trial using bone meal amendments to remediate mine waste derived soil contaminated with zinc, lead and cadmium. *Applied Geochemistry*, n. 23, 2414-2424, 2006.

SPURGEON, D. J.; HOPKIN, S. P.; JONES, D. T. Effects of cadmium, copper, lead and zinc on growth, reproduction and survival of the earthworms *Eisenia fetida* (Savigny): assessing the environmental impact of point-source metal contamination in terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution*, n. 84, p. 120-130, 1994.

TAVARES, S. R. De L. *Fitorremediação em solo e água de áreas contaminadas por metais pesados provenientes da disposição de resíduos perigosos*. 2009. 371 f. Tese (Doutorado em engenharia civil) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Estudo de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do recôncavo baiano. *Química Nova*, v. 15, n. 2, p. 147-154, 1992.

TAYLOR, M. P.; CAMENZULI, D.; KRISTENSEN, L. J.; FORBES, M.; ZAHRAN, S. Environmental lead exposure risks associated with children's outdoor playgrounds. *Environmental Pollution*, n. 178, p. 447-454, 2013.

THAWORNCHASIT, U.; POLPRASERT, C. Evaluation of phosphate fertilizers for the stabilization of cadmium in highly contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, n. 165, p. 1109-1113, 2009.

USEPA. Method 1311 Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP). Washington, DC; 1992.

_____. Method 3051a Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils. Washington, DC; 2007.

VAREJÃO, E. V. V.; BELLATO, C. R.; MELLO, J. W. V. de; FONTES, M. P. F. Otimização das condições de pré-redução do As(V) em extratos do método BCR para quantificação de As por HG-AAS. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, n. 33, p. 875-883, 2009.

VIOLANTE, A. Elucidating mechanisms of competitive sorption at the metal/water interface. *Advances in Agronomy*, n. 118, p. 111-176, 2013.

VON LINDERN, I.; SPALINGER, S.; PETROYSAN, V.; VON BRAUN, M. Assessing remedial effectiveness through the blood lead:soil/dust lead relationship at the Bunker Hill Superfund Site in the Silver Valley of Idaho. *The Science of The Total Environmental*, v. 303, Issues 1-2, 139-170, 2003.

WANG, B. XIE, Z.; CHEN, J.; JIANG, J. SU, Q. Effects of field application of phosphate fertilizers on the availability and uptake of lead, zinc and cadmium by cabbage (*Brassica chinensis* L.) in a mining tailing contaminated soil. *Journal of Environmental Sciences*, n. 20, p. 1109-1117, 2008.

WILDE, E. W.; BRIGMON, R. L.; DUNN, D. L.; HEITKAMP, M. A.; DAGNAN D. C. Phytoextraction of lead from firing range soil by Vetiver grass. *Chemosphere*, n. 61, p. 1451-1457, 2005.

WU, T. J.; SEPULVEDA, A. The weighted average information criterion for order selection in time series and regression models. *Statistics & Probability Letters*, n. 39, p. 1-10, 1998.

YAO, D.; MENG, J.; ZHANG, Z. Heavy metal pollution and potential ecological risk in reclaimed soils in Huainan mining area. *Journal of Coal Science & Engineering*, v. 16, n. 3, p. 316-319, Sep. 2010.

ZENG M.; LIAO B.; LEI M.; ZHANG Y.; ZENG Q.; OUYANG, B. Arsenic removal from contaminated soil using phosphoric acid and phosphate. *Journal of Environmental Sciences*, n. 20, p. 75-79, 2008.

ZENTNER, L. E. A.; RONCÓ, P. H. C. Lead contamination among pregnant Brazilian women living near a lead smelter. *Internacional Journal of Gynecology and Obstetrics*, n. 87, p. 147-148, 2004.

ZUPANCIC, M.; BUKOVEC, N.; MILACIC, R.; SCANCAR, J. Comparison of various phosphate stabilization agents for the immobilization of Ni and Zn in sewage sludge. *Water, Air, and Soil Pollution*, n. 156, p. 57-69, 2004.