



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

PROGRAMA MULTI-INSTITUCIONAL DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

**PROSPECÇÃO DE PLANTAS FITORREMEIADORAS EM SOLOS
CONTAMINADOS POR METAIS PESADOS**

JOSÉ FELÍCIO DA SILVA

MANAUS

Novembro/2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

PROGRAMA MULTI-INSTITUCIONAL DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

**PROSPECÇÃO DE PLANTAS FITORREMEIADORAS EM SOLOS
CONTAMINADOS POR METAIS PESADOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa Multi-Institucional de Pós-Graduação em Biotecnologia, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Biotecnologia. Área de concentração: Gestão em Biotecnologia.

José Felício da Silva

Orientador: Prof. Dr. Genilson Pereira Santana

MANAUS

Novembro/2012

Ficha Catalográfica
(Catalogação realizada pela Biblioteca Central da UFAM)

Silva, José Felício da

S586p Prospecção de plantas fitorremediadoras em solos contaminados por metais pesados / José Felício da Silva. - Manaus: UFAM, 2012.

90 f.; il. color.

Tese (Doutorado em Biotecnologia) — Universidade Federal do Amazonas, 2012.

Orientador: Prof. Dr. Genilson Pereira Santana

1. Metais pesados 2. Biorremediação 3. Solos – Teor de metal pesado I. Santana, Genilson Pereira (Orient.) II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

CDU 628.515/.516(043.2)



TESE APRESENTADA EM:

30 / 11 / 2012

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Genilson Pereira Santana

Prof. Dr. Marlon de Souza Silva

Prof. Dr. Túlio de Orleans G. Costa

Prof. Dr. Edson Valente Chaves

Prof. Dr. Josias Coriolano de Freitas

EPÍGRAFE

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas graças a Deus, não sou o que era antes”.

Martin Luther King

DEDICATÓRIA

À minha família pelo apoio e incentivo. Minha mulher Ana Cristina Cruz Pinto; minhas filhas Andréa Cláudia, Christianne, Alessandra, Gabriella e Ilka Cristina; meus netos Ana Rebeca, Ana Raquel e João Inácio, como um incentivo à história de suas vidas. Aos meus genros Douglas, Schnider, Gerdau e Keppler Junior, pelo apoio e respeito. E aos semeadores João Felício e Waldelíria, que plantaram e cultivaram a semente da árvore que cresceu, se multiplicou, deu bons frutos e...continua...

AGRADECIMENTOS

À força que nos move: o Deus de nossos pais;

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Genilson Pereira Santana (mais amigo que orientador), por acreditar em mim e por acreditar que a idade pode trazer sapiência e não só reumatismo;

À minha colega de sala e amiga Katiúscia, um dos pilares de sustentação deste trabalho, pelo apoio incontestes;

Aos colegas do Grupo de Química Ambiental da UFAM, pela salutar convivência;

Ao meu colega Silo, pela imprescindível colaboração na coleta e identificação das plantas estudadas;

Aos colegas do Departamento de Química, pela consideração;

À Universidade Federal do Amazonas, pelo apoio institucional; e

À todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o sucesso deste trabalho.

Sumário

Lista de Tabelas	ix
Lista de Figuras.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1. Metais pesados.....	19
2.2. As plantas e os metais pesados	21
2.3. Fitorremediação	23
2.3.1. Tipos de fitorremediação	29
2.3.2. Alguns aspectos importantes da fitorremediação.....	32
2.3.3. Resultados obtidos com a fitorremediação	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1. Coleta das amostras de plantas	39
3.2. Estudo do Solo	42
3.3. Análises Químicas de Metais Pesados nas Plantas	43
3.4. Tratamento dos Dados	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1. Propriedades físicas e químicas dos solos dos três fragmentos	45
4.2. Metais pesados nos plantas nos Fragmentos florestais	49
4.3. Metais pesados nas plantas	52
4.3.1. Absorção de Zn pelas plantas.....	53
4.3.2. Absorção de Fe pelas plantas.....	54
4.3.3. Absorção de Mn pelas plantas.....	54
4.3.4. Absorção de Cu pelas plantas.....	56
4.3.5. Absorção de Co pelas plantas.....	58
4.3.6. Absorção de Cd pelas plantas.....	60
4.3.7. Absorção de Pb pelas plantas.....	54
4.3.8. Absorção de Ni pelas plantas.....	54
4.4. Tratamento Estatístico – análise exploratória dos dados	70
5. CONCLUSÕES	74
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	76
7. TRABALHOS FUTUROS	79
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Valores orientadores (mg kg^{-1} de peso seco) usados no Brasil para alguns metais pesados contaminantes de solos.....	18
Tabela 2- Concentrações de metais pesados em solos e plantas (mg kg^{-1}).....	21
Tabela 3 - Exemplos de plantas empregadas na fitorremediação de solos contaminados por metais pesados	26
Tabela 4 - Concentrações foliares de metais pesados considerados normais, segundo diferentes autores.....	27
Tabela 5 - Exemplos de plantas hiperacumuladoras e suas características de acumulação.....	29
Tabela 6 - Locais das coletas	39
Tabela 7 - Amostras de plantas coletadas na área do PIM	41
Tabela 8 – Autovalor e variâncias das componentes principais	71
Tabela 9 – Loading das primeiras componentes principais.	72
Tabela 10 – Matriz de correlação de Pearson (r).....	72

Lista de Figuras

Figura 1- Fontes de poluição do solo e sua migração no ambiente.	17
Figura 2 - Mapa de localização dos fragmentos florestais.....	40
Figura 3– Locais onde foram coletadas as amostras de plantas no Polo Industrial de Manaus...	40
Figura 4 – Plantas coletadas nos três fragmentos florestais da região do PIM.	42
Figura 5 – Variação de pH em água, KCl e CaCl ₂ nos três fragmentos florestais.	45
Figura 6- Algumas variáveis químicas dos três solos dos fragmentos florestais estudados.	46
Figura 7 – Boxplot de todas as variáveis físico-químicas dos três fragmentos.	47
Figura 8 – Capacidade de troca de íons dos solos dos três fragmentos.	48
Figura 9 – Composição textural dos solos dos três fragmentos florestais.	49
Figura 10 - Distribuição de metais nas plantas dos três fragmentos florestais.	50
Figura 11 – Boxplot relativo aos metais pesados presente nas folhas dos três fragmentos.	51
Figura 12 – Boxplot da quantidade de metais pesados presente nas folhas dos três fragmentos.	52
Figura 13 – Distribuição de Zn, obtida nas folhas das plantas estudadas.....	55
Figura 14 – Distribuição de Fe, obtida nas folhas das plantas estudadas.	57
Figura 15 – Distribuição de Mn, obtida nas folhas das plantas estudadas.....	59
Figura 16 – Distribuição de Cu, obtida nas folhas das plantas estudadas.....	61
Figura 17 – Distribuição de Co, obtida nas folhas das plantas estudadas.....	63
Figura 18 – Distribuição de Cd, obtida nas folhas das plantas estudadas.....	65
Figura 19 – Distribuição de Pb, obtida nas folhas das plantas estudadas.	67
Figura 20 – Distribuição de Ni, obtida nas folhas das plantas estudadas.	69
Figura 21 – Dendrograma das espécies vegetais dos três fragmentos florestais do PIM.	71
Figura 22– PC-loading das espécies vegetais estudadas nos três fragmentos florestais do PIM.	73

RESUMO

A Fitorremediação utiliza plantas para remediar solos e sistemas aquáticos contaminados por substâncias orgânicas e inorgânicas. Seus resultados são satisfatórios e demonstram que certas espécies de plantas com alto potencial genético podem remover, degradar, metabolizar ou imobilizar uma série de contaminantes, como metais pesados, petróleo, esgoto doméstico e industrial, etc. Apesar de promissora a fitorremediação tem encontrado problemas em descobrir novas plantas com capacidade para remediação de ambientes contaminados. O propósito deste estudo prospectivo é a identificação de plantas na região do Pólo Industrial de Manaus (PIM), que possam acumular altos teores de metais pesados. As seguintes espécies: *Vismia guianensis* (Aubl.) Choise, *Diplasia karataefolia*, *Vismia japurensis*, *Annona*, *Alibertia edulis* A. Rich, *Poaceae* (Capim coloniã), *Lantana camara* L., *Araceae* e *Diffenbachia picta* Schott, foram coletadas em três fragmentos florestais, nas margens de igarapés do PIM. As plantas escolhidas foram submetidas a elevados níveis de contaminação provenientes da poluição dos igarapés. Amostras de solo dos fragmentos florestais foram coletadas e suas propriedades físicas e químicas determinadas por metodologias da EMBRAPA. As folhas de plantas foram separadas, digeridas com HNO³ concentrado a 60 ° C, e o conteúdo de Zn, Fe, Mn, Cu, Co, Cd, Pb e Ni, determinado por espectrometria de absorção atômica. Os resultados mostram que todas as plantas estudadas são capazes absorverem níveis elevados de metais pesados em suas folhas. Como resultado, podemos afirmar que *Vismia guianensis* (Aubl.) Choise, *Diplasia karataefolia*, *Vismia japurensis*, *Annona*, *Alibertia edulis* A. Rich, *Poaceae* (Capim coloniã), *Lantana camara* L., *Araceae* e *Diffenbachia picta* Schott são potencialmente fitorremediadoras.

Palavras-Chave: Polo Industrial de Manaus, metal pesado, fitorremediação, remediar.

ABSTRACT

Phytoremediation uses plants for remediating soils and aquatic system contaminated by inorganic and organic substances. Their results are satisfactory and demonstrate that certain plant species having high genetic potential for removing, degrading, metabolizing or immobilizing a lot of contaminants, such as heavy metal, petroleum, domestic and industrial sewage, etc. Despite promising the phytoremediation has been find problems in discover new plants with the ability for remediating contaminated environments. This study purpose a survey prospective for identifying plants into Manaus Industrial Pole (MIP) region that can accumulate high contents of heavy metals. The following species: *Vismia guianensis* (Aubl.) Choise, *Diplasia karataefolia*, *Vismia japurensis* Annona, *Alibertia edulis* A. Rich, *Poaceae* (Capim coloniã), *Lantana camara* L., *Araceae* and *Diffenbachia picta* Schott were collected in three forest patches near streams of the MIP. The choiced plants were supported on the remarkable contamination that the streams have been submitted. Soil samples of forest patch were also collected and their physical and chemical proprieties determined by EMBRAPA methodologies. The Plants leaves were separated, digested by concentrated HNO₃ at 60 °C, and the contents of Cu, Fe, Zn, Cd, Mn, Pb, Co and Ni determined by flame atomic absorption spectrometry. Findings show that all studied plants are capables of uptake high contents of heavy metals. As a result we can affirm that *Vismia guianensis* (Aubl.) Choise, *Diplasia karataefolia*, *Vismia japurensis* Annona, *Alibertia edulis* A. Rich, *Poaceae* (Capim coloniã), *Lantana camara* L., *Araceae* and *Diffenbachia picta* Schott are potentially phytoremediators.

Keywords: Manaus Industrial Pole, heavy metals, phytoremediation, remediating.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação por metais pesados é uma questão que causa preocupação mundial devido ao fato de serem bastante estáveis no ambiente e, conseqüentemente, passíveis de serem hiperacumulados no solo, planta, sedimento, etc. Historicamente, o solo foi utilizado como receptor de substâncias poluentes. Os processos de transformação em grande escala começaram a partir da Revolução Industrial.

A atividade industrial diminuiu significativamente a permanência dos metais pesados nos minérios, além de alterar a distribuição desses elementos no planeta. À medida que a civilização aumentou seu conhecimento tecnológico, a liberação de poluentes para o ambiente e sua conseqüente acumulação no solo e nos sedimentos, passou a ser descontrolada. Muitas áreas do planeta apresentaram mudanças drásticas por causa do uso intensivo dos recursos naturais e dos resíduos gerados. Atualmente, o aumento da poluição está presente nas atividades urbanas, industriais e agrícolas. Assim, a prevenção da poluição, bem como a limpeza de áreas contaminadas tornou-se, nos últimos anos, uma prioridade ambiental.

As indústrias estão sendo pressionadas a introduzirem em seus processos de produção novas técnicas ou tecnologias de purificação e/ou reciclagem para reduzir consideravelmente a contaminação ambiental. Infelizmente, em várias partes do mundo, inclusive no Brasil, existem diversas áreas com solos contaminados por metais pesados (RIBEIRO FILHO *et al.*, 2001).

É possível encontrar na literatura diversos processos de descontaminação, classificados de acordo com o local da operação: *in situ* e *ex situ*. Os processos *in situ* são considerados como os mais apropriados, apesar de sua eficiência depender das características do local, da concentração e do tipo de metais pesados a serem removidos, além da destinação do ambiente contaminado, ao final do processo. Esses processos têm como objetivo imobilizar os contaminantes, retirando-os do solo. Podem ser citados os seguintes processos: biorremediação, eletrocinética, tratamento químico e separação pirometalúrgica (ABDANUR, 2005).

Caracterizada como uma técnica que objetiva descontaminar solo e água por meio da utilização de organismos vivos, como microrganismos e plantas, a biorremediação ganhou interesse da comunidade científica por ser uma técnica *in situ*, eficiente e de baixo custo (PIRES *et al.*, 2003ab). Dentre as inúmeras tecnologias para remediação de águas, sedimentos e solos contaminados, destaca-se a estratégia biotecnológica fitorremediação (ACCIOLY e SIQUEIRA, 2000).

Dentre as opções para remediação de solos a fitorremediação surgiu em função da necessidade de se ter uma técnica eficiente, de menor custo e menos danosa ao ambiente para remediar solos contaminados por metais pesados e outras substâncias orgânicas (ENSLEY, 2000).

No Brasil, sabe-se que as pesquisas e exploração de métodos de biorremediação através da fitorremediação, ainda estão restritas ao âmbito acadêmico, na maioria dos casos.

A principal contribuição deste trabalho é descobrir espécies vegetais regionais que cresçam às margens dos igarapés do Polo Industrial de Manaus (PIM), em áreas contaminadas pelo descarte de efluentes provenientes de indústrias, esgotos, etc., e que sejam capazes de tolerar, acumular ou hiperacumular metais pesados - Zn, Fe, Mn, Cu, Co, Cd, Pb e Ni – em suas partes aéreas, visando à seleção de novas espécies com potencial para serem usadas em processos de fitorremediação ambiental. A técnica a ser usada será a fitoextração que é uma das técnicas mais eficiente de fitorremediação, para despoluição de solos contaminados por metais pesados e que usa plantas para transferir metais pesados do solo para a parte aérea.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma área contaminada pode ser definida como um local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural.

Os poluentes ou contaminantes podem ser transportados por diferentes vias, como o ar, o próprio solo, águas subterrâneas e superficiais, alterando suas características naturais de qualidade e determinando impactos negativos e riscos localizados na própria área ou em seus arredores. Infelizmente, o solo foi considerado por muito tempo um receptor ilimitado de materiais poluente, como lixo doméstico, efluentes e resíduos industriais, entre outros. Isso ocorria baseado na suposição de que este compartimento ambiental tinha capacidade ilimitada de receber e atenuar substâncias nocivas.

O solo atua frequentemente como um “filtro”, tendo a capacidade de depuração, immobilizando grande parte das impurezas nele depositadas. No entanto, essa capacidade é limitada, podendo ocorrer alteração da qualidade do solo, devido ao efeito cumulativo da deposição de poluentes atmosféricos, aplicação de defensivos agrícolas, fertilizantes, disposição de resíduos sólidos industriais, urbanos, materiais tóxicos e radioativos. Felizmente, a literatura começou a registrar que o solo não tinha essa capacidade e que a presença de substâncias nocivas comprometia também

o lençol freático subterrâneo, além dos corpos hídricos superficiais (CETESB, 2007).

A Figura 1 apresenta sucintamente as fontes de poluição do solo e sua migração.

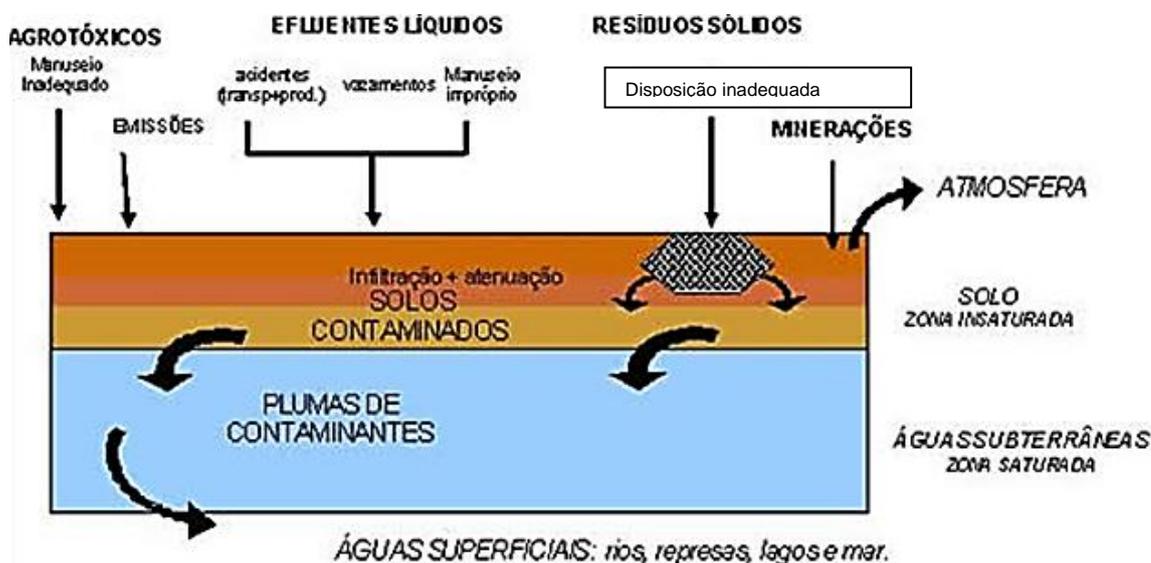


Figura 1- Fontes de poluição do solo e sua migração no ambiente.
Fonte: CETESB (2007)

Uma área é considerada contaminada quando, após uma investigação confirmatória, isto é, amostragem e análises químicas de solos e/ou águas subterrâneas mostram valores de concentração de contaminantes superiores àqueles estabelecidos pela legislação vigente. Para a poluição do solo não existe uma abordagem internacional padronizada, em função de sua natureza complexa e variável, sendo o solo um bem econômico de propriedade privada. A tendência mundial é o estabelecimento de uma lista orientadora geral de valores de referência de qualidade, com base em análises de amostras de solo e de águas subterrâneas, de valores de alerta, com caráter preventivo e de valores de intervenção, derivados a partir de modelos matemáticos de avaliação de risco, utilizando-se diferentes cenários de uso e ocupação do solo previamente definidos, considerando-se diferentes vias de exposição e quantificando-se as variáveis toxicológicas (DIAS e CASARINI, 1996).

No Brasil, o emprego de lista, contendo valores orientadores de metais e outras substâncias, tem sido baseado na Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, ligada à Secretaria do Meio Ambiente do governo paulista. A Tabela 1 mostra alguns valores recomendados para a contaminação do solo CETESB (2005).

Tabela 1 - Valores orientadores (mg kg^{-1} de peso seco) usados no Brasil para alguns metais pesados contaminantes de solos.

Metal	Referência de qualidade	Prevenção	Intervenção solo industrial	Intervenção solo residencial
Cu	35	60	600	400
Zn	60	300	2000	1000
Cd	<0,5	1,3	20	8
Cr	40	75	400	300
Ni	13	30	130	100
Pb	17	72	900	300
Hg	0,05	0,5	70	36

FONTE: CETESB (2005)

Os registros de áreas contaminadas em novembro de 2006, em São Paulo, totalizavam 1.822 áreas. Apesar da existência de legislação específica, este total sofreu, até dezembro de 2011, um aumento de 44%, passando a totalizar 4.131 registros de áreas contaminadas, das quais apenas 264 foram reabilitadas e 787 estão em fase de reabilitação. Os responsáveis pelo desastre são: postos de combustíveis destacados na lista com 3.217 registros (78% do total), seguidos das atividades industriais com 577 registros (14%), das atividades comerciais com 179 registros (4%), das instalações para destinação de resíduos com 121 registros (3%) e dos casos de acidentes e fonte de contaminação de origem desconhecida com 37 registros (1%). Destaque-se que o processo de fitorremediação, foi usado apenas duas vezes (CETESB, 2011).

2.1. Metais pesados

Acredita-se que os metais talvez sejam os agentes tóxicos mais conhecidos pelo homem. Há aproximadamente 2.000 anos a.C., grandes quantidades de Pb eram obtidas de minérios, como subproduto da fusão da prata e isso provavelmente tenha sido o início da utilização desse metal pelo homem (SANTOS e RODELLA, 2007). Os metais pesados são elementos que ocorrem naturalmente na crosta terrestre, embora em elevadas concentrações sejam tóxicos aos seres vivos. Por causa dessa característica, os metais pesados diferem de outros agentes tóxicos porque não são sintetizados nem destruídos pelo homem (PIMENTEL *et al.*, 2006).

Dentre os 92 elementos conhecidos e presentes na crosta terrestre, apenas 17 são considerados essenciais ao desenvolvimento dos seres vivos e Ag, Ce, Cr, F, I, La, Rb, Sn, Sr, Ti, V e W considerados benéficos (PILON-SMITS *et al.*, 2009).

Muitos metais são essenciais para o crescimento de todos os tipos de organismos, desde as bactérias até mesmo o ser humano, mas eles são requeridos em baixas concentrações e podem danificar sistemas biológicos. Os metais são classificados em: a) elementos essenciais: Na, K, Ca, Fe, Zn, Cu, Ni e Mg; b) micro-contaminantes ambientais: As, Pb, Cd, Hg, Al, Ti, Sn e W; c) elementos essenciais e simultaneamente micro-contaminantes: Cr, Zn, Fe, Co, Mn e Ni (ÁVILA-CAMPOS, 2003). Na prática, cinquenta e três elementos se enquadram na categoria de metais pesados e reconhecidos como onipresentes contaminantes ambientais nas sociedades industrializadas (PADMAVATHIAMMA e LORETTA, 2007).

Quanto à origem, podem ser litogênicos, quando provenientes de fontes geológicas como resíduos de rocha ou liberados pelo intemperismo, ou antrópicos, quando adicionados ao solo pela atividade humana como mineração e aplicação de

defensivos agrícolas e fertilizantes (CAMARGO *et al.*, 2001). Os metais pesados são retidos nos solos de três formas: a) adsorção nas superfícies das partículas minerais; b) complexação por substâncias húmicas em partículas orgânicas e c) por reações de precipitação (KHAN *et al.*, 2000).

A adsorção, denominada geralmente de capacidade de troca catiônica (CTC), é provavelmente o processo mais importante na química dos metais pesados no solo. A quantidade de cátions que pode ser retida por troca de íons da solução pela fase sólida em condições específicas de temperatura, força iônica e valor de pH depende das espécies envolvidas. Geralmente, os metais pesados se encontram associados às superfícies carregadas negativamente de partículas argilosas, orgânicas e aos precipitados insolúveis como hidróxidos, carbonatos e fosfatos, por ligações covalentes (SPOSITO, 1989). Nesse equilíbrio baseado nas forças de adsorção e o sistema aquoso é que torna disponíveis os íons metálicos para o sistema radicular das plantas. Esse tipo de adsorção é fortemente dependente do valor de pH, e responsável pela retenção de uma maior quantidade de metais que a troca de cátions (ALLOWAY e AYRES, 1997).

Essas interações que tornam o estudo de contaminação do solo difícil de ser estabelecido, mas mesmo assim, a literatura registra valores fitotóxicos para plantas nos solos (

Tabela 2). Consideram-se perigosos para as plantas metais como Zn, Cu, Ni e Cr (BAIRD, 2001), além de As, Cd, Co, Pb, Mo e Se (ACCIOLY e SIQUEIRA, 2000). A determinação da fitotoxidez de um elemento deve se basear na redução do crescimento ou produção, visualização dos sintomas, e avaliação da concentração no tecido (SIMÃO e SIQUEIRA, 2001).

Tabela 2- Concentrações de metais pesados em solos e plantas (mg kg^{-1})

Metal	TNS*	CTCS**	TNP*	Concentração crítica nas plantas	
				<i>a</i>	<i>b</i>
Cd	0,01 - 2,0	3 - 8	0,1 - 2,4	5 - 30	4 - 200
Pb	2 - 300	100 - 400	0,2 - 20	30 - 300	-
Cu	2 - 250	60 - 125	5 - 20	20 - 100	5 - 64
Ni	2 - 750	100	0,02 - 5	10 - 100	8 - 220
Zn	1 - 900	70 - 400	1 - 400	100 - 400	100 - 900

TNS = Teor normal no solo, CTCS = Concentração total crítica no solo, TNP = Teor normal nas plantas. * (BOWEN, 1979); ** e *a*: acima destes valores ocorre toxidez (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992); *b*: valores capazes de diminuir em 10% o crescimento das plantas (MCNICHOL e BECKETT, 1985).

2.2. As plantas e os metais pesados

As plantas desenvolveram mecanismos especializados para aumentar a concentração de íons metálicos a partir da solução do solo, ao modificar o ambiente químico da rizosfera, acidificando o meio pela extrusão de íons H^+ pelas raízes, estimulando a dessorção de íons dos sólidos do solo para a solução. Além disso, algumas plantas também podem exudar uma variedade de compostos orgânicos, formando complexos com os metais e mantendo-os disponíveis para serem absorvidos (LASAT, 2000).

A resistência das plantas aos metais pesados ocorre por um mecanismo que inclui a imobilização dos íons metálicos nas raízes e na parede celular. A tolerância, por sua vez, está baseada no sequestro dos íons metálicos nos vacúolos, ligações com ligantes apropriados, como ácidos orgânicos, proteínas e peptídeos, e na presença de enzimas (GARBUSU e ALKORTA, 2001). A capacidade das plantas em acumular altas

concentrações de metais sem efeitos prejudiciais ao seu crescimento enfatiza seu potencial em retirar metais de solos e da água (RASKIN e ENSLEY, 2000).

A interação planta/metais é acompanhada do antagonismo que ocorre quando o efeito fisiológico combinado de dois ou mais elementos é menor que a soma de seus efeitos independentes; e do sinergismo que ocorre quando o efeito combinado dos elementos é maior. Efeitos antagônicos ocorrem geralmente de duas formas, com a inibição da absorção de metais pesados por macronutrientes, e, em troca, o elemento traço pode inibir a absorção de um macronutriente. (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992).

De acordo com o mecanismo de tolerância, as plantas podem ser: a) exclusoras, quando a concentração do metal absorvido é mantida constante até que seja atingido o nível crítico no substrato; b) indicadoras, quando ocorre absorção passiva e as concentrações internas refletem os teores externos; e c) acumuladoras, que são capazes de manter níveis internos mais elevados que do substrato de cultivo (MARQUES et al., 2000; SIMÃO e SIQUEIRA, 2001). As plantas acumuladoras são apropriadas à fitoextração e as exclusoras à fitoestabilização (ACCIOLY e SIQUEIRA, 2000).

Existem espécies vegetais tolerantes, capazes de acumular altas concentrações de Zn, Pb, Cu ou outro metal tóxico (acima de 1% da massa seca) pela formação de fitoquelatinas, que irão sequestrar os íons metálicos, evitando concentrações críticas de metais nas células (MOHR e SCHOPFER, 1995). As espécies de plantas superiores que apresentam tolerância aos metais pesados pertencem geralmente às seguintes famílias: *Caryophyllaceae*, *Cruciferae*, *Cyperaceae*, *Gramineae*, *Leguminosae* e *Chenopodiaceae* (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992).

2.3. Fitorremediação

A história da biorremediação coincide com a da biotecnologia, cujo início ocorreu no Egito há 6.000 anos. Este desenvolvimento ocorreu concomitantemente com a redução de alimentos e bebidas fermentadas a partir da atividade microbiana. Atualmente a tecnologia da biorremediação é uma extensão dos trabalhos de Pasteur, que em 1856, provou que os microrganismos poderiam ser usados em benefício da humanidade, principalmente para o tratamento de doenças. O que Pasteur não previu é que suas idéias poderiam solucionar problemas tão atuais, como o tratamento e destino final de resíduos urbanos, remediação de lixões e vazadouros (LIMA, 2002).

A biorremediação, ao empregar microorganismos, plantas ou enzimas para descontaminação do solo, pode fazê-lo de duas maneiras distintas: por biorremediação microbiana ou por fitorremediação. A fitorremediação é uma “simpática abordagem ecológica” para a remediação de solos contaminados pelo uso de plantas capazes de acumular compostos tóxicos. De maneira geral, o termo fitorremediação engloba todos os processos envolvidos na remediação de solos, sedimentos e sistemas de aquíferos contaminados por meio da seleção e utilização de espécies vegetais (PIRES *et al.*, 2003a, 2003b; SULMON *et al.*, 2007).

Tecnicamente é definida como sendo o uso de plantas e seus microrganismos associados em condições agronômicas ideais para remover, conter, transferir, estabilizar e/ou degradar, ou tornar inofensivos os contaminantes, incluindo compostos orgânicos e metais tóxicos (RASKIN e ENSLEY, 2000).

Compostos orgânicos sintéticos, xenobióticos, pesticidas, hidrocarbonetos e metais pesados, estão entre os contaminantes que podem ser efetivamente reparados pelas plantas (SURESH e RAVISHANKAR, 2004). O seu desafio mais importante é

melhorar sua eficiência, aumentando o acúmulo dos metais nas plantas (WU e TANG, 2009).

Historicamente, o conceito de se utilizar plantas para remediar ambientes contaminados não é novo. Há 300 anos, plantas foram utilizadas para o tratamento de águas residuárias na Alemanha. No fim do século 19, *Thlaspi caerulescens* e *Viola calaminaria* foram as primeiras espécies vegetais documentadas por acumular altos níveis de metais nas folhas (LASAT *et al.*, 2000). Em 1935, plantas do gênero *Astragalus* foram capazes de acumular mais de 0,6% de Se na biomassa seca da parte aérea. Uma década depois, foram identificadas culturas capazes de acumular mais de 1% de Ni na parte aérea (LASAT, 2000). A ideia da utilização de plantas para extrair metais dos solos contaminados foi reintroduzida e desenvolvida por Utsunomyia (1980) e Chaney (1983). O primeiro experimento de fitorremediação com Zn e Cd, foi conduzido por Baker *et al.* (1991).

Sendo introduzida em 1983, na prática essa metodologia de escolha de plantas aumentou o custo benefício em relação às outras técnicas de remediação do solo (KHAN *et al.*, 2000). A literatura mostra que os vegetais para serem considerados na fitorremediação devem obedecer a uma série de requisitos (FERRO *et al.*, 1994; PERKOVICH *et al.*, 1996; CUNNINGHAM *et al.*, 1996; NEWMAN *et al.*, 1998; ACCIOLY e SIQUEIRA, 2004; VOSE *et al.*, 2000), são eles:

- a) Alta taxa de crescimento e produção de biomassa;
- b) Capacidade de absorção, concentração e/ou metabolização e tolerância ao contaminante;

- c) Retenção do contaminante nas raízes, no caso da fitoestabilização, como oposto à transferência para a parte aérea, evitando sua manipulação e disposição;
- d) Sistema radicular profundo e denso;
- e) Elevada taxa de exsudação radicular;
- f) Fácil colheita, quando necessário à remoção da planta da área contaminada;
- g) Fácil aquisição ou multiplicação de Propágulos;
- h) Capacidade de desenvolver-se bem em ambientes diferenciados;
- i) Ocorrência natural em áreas poluídas (importante na identificação, porém não é pré-requisito);
- j) Fácil controle ou erradicação;
- k) Resistência a pragas e doenças; e
- l) Capacidade transpiratória elevada, especialmente em árvores e plantas perenes.

O termo hiperacumuladora foi criado para descrever plantas que possuem capacidade de acumular concentrações elevadas de metais na parte aérea (BROOKS *et al.*, 1977 apud BROOKS, 1998).

Modernamente, a ideia de utilizar plantas que hiperacumulam metais pesados motivou a descoberta de diferentes espécies que são geralmente endêmicas de solos naturalmente mineralizados (GARBISU e ALKORTA, 2001).

Mais de 450 espécies já foram identificadas como hiperacumuladoras de metais pesados (Zn, Ni, Mn, Cu, Co e Cd), metalóides (As) e não-metais (Se), sendo em maior número as hiperacumuladoras de Ni. São consideradas hiperacumuladoras aquelas plantas capazes de acumular mais de 100 mg kg^{-1} de Cd, 1000 mg kg^{-1} de Ni,

Pb e Cu, ou 10000 mg kg⁻¹ de Zn e Mn por matéria seca (RASKIN *et al.*, 1994; MARQUES *et al.*, 2000). Sendo assim, a literatura já registra cerca de 450 plantas hiperacumuladoras; a maioria encontrada em áreas contaminadas da Europa, Estados Unidos, Nova Zelândia e Austrália (KHAN *et al.*, 2000). Na Tabela 3 são alguns exemplos de plantas empregadas na fitorremediação. Classicamente, as espécies de *Brassica juncea*, *Aeolanthus biformifolius*, *Alyssum bertolonii* e *Thlaspi caerulescens* são exemplos de plantas acumuladoras de Pb, Cu, Co, Ni e Zn, respectivamente (McGRATH, 1998).

Tabela 3 - Exemplos de plantas empregadas na fitorremediação de solos contaminados por metais pesados

Planta	Contaminante indicado
<i>Agrostis capillaris</i>	Zn
<i>Agrotis stolonifera</i>	Cu
<i>Ambrósia artemisiifolia</i>	Pb
<i>Azolla pinnata</i>	Pb, Cu, Cd, Fe, Hg
<i>Bacopa monnieri</i> L. Pennell	Cu, Cr, Fe, Mn, Cd, Pb
<i>Brassica juncea</i>	U, Zn, Cd
<i>Brassica napus</i>	Zn, Cd
<i>Brassica rapa</i>	Zn, Cd
<i>Ceratophyllum demersum</i> L.	Cu, Cr, Fe, Mn, Cd, Pb
<i>Eichhornia crassipes</i>	Pb, Cu, Cd, Fe, Hg
<i>Festuca rubra</i>	Zn
<i>Helianthus annuus</i> L.	Metais pesados e U
<i>Hydrocotyle umbellata</i>	Pb, Cu, Cd, Fe, Hg
<i>Hygrorrhiza aristata</i>	Cu, Cr, Fe, Mn, Cd, Pb
<i>Lemna minor</i>	Pb, Cu, Cd, Fe, Hg
<i>Lemna polyrrhiza</i>	Zn
<i>Silene cucubalus</i>	Zn
<i>Silene itálica</i> Pers.	Ni, Cd
<i>Spirodela polyrrhiza</i> L.	Cu, Cr, Fe, Mn, Cd, Pb

Fonte: ACCIOLY e SIQUEIRA, 2000 e suas referências.

A hiperacumulação de metais pesados depende da espécie da planta, condições do solo (pH, teor de matéria orgânica, capacidade de troca catiônica, etc. e

dos tipos de metais pesados (BARMAN *et al.*, 2001., SPINOSA-QUINONES *et al.*, 2005).

Uma planta hiperacumuladora deve possuir as seguintes características: a) alta taxa de acumulação mesmo em baixas concentrações do contaminante; b) acumular diversos contaminantes concomitantemente; c) alta taxa de crescimento e produção de biomassa, d) resistência a pragas e doenças e e) tolerância ao contaminante (ACCIOLY e SIQUEIRA, 2000).

As primeiras plantas hiperacumuladoras caracterizadas eram membros das famílias das Brassicaceae e Fabaceae em clima temperado, sendo representadas pela família das *Euphorbiaceae* nos trópicos (GARBUSU e ALKORTA, 2001). Plantas hiperacumuladoras também são encontradas nas famílias Asteraceae, Lamiaceae ou Scrophulariaceae. Como por exemplo: mostarda indiana, *Brassica juncea* (para Pb, Cr, Cd, Cu, Ni, Zn, Sr, B e Se), *Thlaspi caerulescens* (para Ni e Zn), girassol (*Helianthus annuus*), tabaco (*Nicotiniana tabacum*), e *Alyssum wufenianum* (para Ni) (USEPA, 2000).

A *Thlaspi caerulescens*, por exemplo, possui potencial para a fitorremediação de Cd e Zn. Podendo absorver de uma área contaminada por 2000 kg ha⁻¹ de Zn; e 20 a 30 kg ha⁻¹ de Cd; até 125 kg ha⁻¹ ano⁻¹ de Zn e 2 kg ha⁻¹ ano⁻¹ de Cd. Experimentos em casa de vegetação revelam que essa planta é capaz de acumular 10 vezes a concentração encontrada no solo (ACCIOLY e SIQUEIRA, 2000). A Tabela 5 apresenta mais exemplos de plantas que são hiperacumuladora.

A capacidade de tolerar grandes concentrações de metais pesados é um fenômeno raro no reino vegetal como um todo, mas é comum em plantas. Destacam-se as hiperacumuladoras: *Silene vulgaris*, *Caerulescens thlaspi*, *Alyssum lesbiacum*,

Arabidopsis halleri e *Brassica spp* (CLEMENS *et al.*, 2002; KRAMER, 2003). Essas espécies acumular altas concentrações de Cu, Fe, Zn e Se, bem como metais não essenciais, como Cd, Hg, Pb, Al e As (MEAGHER, 2000; CLEMENS, 2001; GUERINOT e SAL, 2001; HALL, 2002; CLEMENS *et al.*, 2002; MCGRATH e ZHAO, , 2003).

Dada a grande variação que as espécies vegetais apresentam na capacidade de absorver e acumular metais pesados, o estabelecimento de faixas de concentrações normais para as plantas não é um processo simples. Entretanto, alguns autores apresentam valores considerados normais para as plantas. Como pode ser observado na Tabela 4, para alguns metais como o Pb, os valores considerados normais são bem variáveis entre os autores, entretanto, para a maioria dos metais existe certo consenso. Embora variáveis estes valores são importantes, pois permitem balizar os estudos de influência de metais nas plantas e permitem comparar resultados de diferentes experimentos (AZZOLINI, 2008).

Tabela 4 – Concentrações foliares de metais pesados considerados normais, segundo diferentes autores.

Metal	Concentrações (mg kg ⁻¹)		
	Markert (1994)	Kabata-Pendias (2000)*	Adriano (2001)*
Cd	0,05	0,05 – 0,2.	0,05
Cr	1,5	0,1 – 0,5	1,0
Cu	10	5 – 30	5 – 20
Pb	1,0	5 – 10	0,2 – 1
Ni	1,5	0,1 – 5,0	0,05 – 5
Zn	50	27 - 150	27 - 150

*Estas concentrações foram tabuladas por estes autores tendo como referência trabalhos de diversos autores.

2.3.1. Tipos de fitorremediação

A fitorremediação, dependendo da técnica a ser empregada, da natureza química ou das propriedades do poluente, pode remediar solos contaminados através das seguintes estratégias: fitoextração, fitodegradação, fitovolatilização, fitoestimulação e fitoestabilização.

Tabela 5 - Exemplos de plantas hiperacumuladoras e suas características de acumulação.

Espécie de planta	Metal	Referências
<i>Pistia stratiotes</i>	Ag, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn	ODJEGBA e FASIDI, 2004
<i>Spartina plants</i>	Hg	TIAN <i>et al.</i> 2004
<i>H. annuus</i>	Pb	BOONYAPOOKANA <i>et al.</i> 2005
<i>H. indicus</i>	Pb	CHANDRA SEKHAR <i>et al.</i> , 2005.
<i>Sesbania drummondii</i>	Pb	SHARMA <i>et al.</i> , 2004
<i>P. vittata, P. cretica,</i>	As	CAILLE <i>et al.</i> , 2004.
<i>Alyssum</i>	Ni	BROADHURST <i>et al.</i> , 2004
<i>Solanum nigrum e C. Canadensis</i>	Cd	WEI <i>et al.</i> , 2004
<i>T. caerulea</i>	Cd	SCHWARTZ <i>et al.</i> , 2003
<i>Arabis gemmifera</i>	Cd, Zn	KUBOTA e TAKENAKA, 2003
<i>Sedum alfredii</i> Hance	Cd	XIONG <i>et al.</i> , 2004
<i>Stanleya pinnatari</i>	Se	PARKER <i>et al.</i> , 2003
<i>Austromyrtus bidwilli. P. acinosa</i> Roxb	Mn	BIDWELL <i>et al.</i> , 2002; XUE <i>et al.</i> , 2004
<i>Alocasia macrorrhiza</i>	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb;	FREITAS, 2009.
<i>Senna multijuga, Caesalpinia echinata e Shizolobium amazonicum</i>	Co, Cd, Cu, Ni, Mn, Fe, Cr, Zn e Pb	CHAVES, 2008
<i>Commelina erecta, Montagma laxum, Borria capitata, Panicum maximum, Cyperus surinamensis e Nephrolepis biserrata</i>	Cr, Pb e Zn	.CASTRO, (2007.

A **Fitoestabilização** usa plantas para limitar a mobilidade e biodisponibilidade de metais no solo. Os contaminantes orgânicos ou inorgânicos são incorporados à lignina da parede vegetal ou ao húmus do solo precipitando os íons metálicos insolúveis, sendo posteriormente aprisionados nas raízes. Assim o

contaminante é imobilizado e limitado a difusão no solo, através de uma cobertura vegetal (ACCIOLY e SIQUEIRA 2000 apud CUNNINGHAM *et al.*, 1996).

A **Fitodegradação** é específica para os contaminantes orgânicos que são degradados ou mineralizados dentro das células vegetais por enzimas específicas. Destacam-se as nitroreduases (degradação de nitroaromáticos), desalogenases (degradação de solventes clorados e pesticidas) e lacases (degradação de anilinas). *Populus sp.* e *Myriophyllum spicatum* são exemplos de plantas que possuem tais sistemas enzimáticos (CUNNINGHAM *et al.*, 1996).

A **Fitoestimulação** utiliza as raízes em crescimento (extremidades e ramificações laterais), para promover a proliferação de microrganismos degradativos na rizosfera, usando os metabólitos exudados da planta como fonte de carbono e energia. Além disso, as plantas podem secretar elas próprias enzimas biodegradativas (BROOKS, 1998).

A **Fitovolatilização** é o processo pelo qual as plantas são capazes de degradar poluentes orgânicos, tais como alguns íons de elementos dos grupos 2, 5 e 6 da Tabela periódica, mais especificamente, mercúrio, selênio e arsênio, que são absorvidos pelas raízes, convertidos em formas não tóxicas e depois liberados na atmosfera (BROOKS, 1998). Esta estratégia utiliza plantas para transformar espécies químicas voláteis de metais existentes no solo (ERNST, 2005).

A **Fitoextração** envolve a absorção dos contaminantes pelas raízes, sendo armazenados, transportados e acumulados nas partes aéreas. É uma tecnologia emergente para despoluição de solos contaminados por metais pesados que usa plantas para transferir metais do solo para a parte aérea, a qual pode ser removida da área poluída. O principal objetivo da fitoextração é reduzir a concentração de metais em solos contaminados dentro de um período de tempo razoável. O processo de

extração depende da capacidade que as plantas selecionadas têm de crescer e acumular metais sob condições específicas de clima e solo do local que está sendo tratado (NASCIMENTO e XING, 2006).

Esta técnica utiliza plantas chamadas hiperacumuladoras, que têm a capacidade de armazenar altas concentrações de metais específicos (0,1% a 1%) (MARIANO E OKUMURA, 2012).

Duas abordagens têm sido utilizadas atualmente para atingir esse objetivo: a) a primeira é o uso de espécies hiperacumuladoras, plantas capazes de naturalmente acumular elevados teores de metais pesados na parte aérea, sem desenvolver quaisquer sintomas de toxidez (BAKER e BROOKS, 1989); e b) a utilização de plantas que produzem grande volume de biomassa tais como milho, arroz, cevada e aveia e da mostarda indiana, por um método de fitoextração quimicamente reforçado (LOMBI *et al.*, 2001a ; CHEN *et al.*, 2004).

O êxito da fitoextração depende não só da concentração do metal na parte aérea, mas também da alta produção de biomassa. Metais como Cd, Zn e Cu, podem causar graves efeitos tóxicos para as plantas, mesmo antes da adição de quelantes ao solo (WU *et al.*, 2004). Embora algumas plantas como *Thlaspi caerulescense* e *Thlaspi arvense* não apresentem grande produção de biomassa, elas tem grande potencial para fitorremediação de áreas contaminadas com metais, por apresentarem alta absorção e translocação desses elementos (HUANG e CUNNINGHAM, 1996).

A inibição do crescimento das plantas limita o sucesso da fitoextração. Por exemplo, a *T. caerulescens* tem sua fitoextração de Zn e Cd limitada pela toxicidade do Cu (LOMBI *et al.*, 2001b).

O sucesso da fitoextração depende da habilidade das plantas em acumular metais pesados na parte aérea em concentrações suficientemente elevadas para reduzir a sua concentração no solo a níveis toleráveis (MELO *et al.*, 2006).

2.3.2. Alguns aspectos importantes da fitorremediação

A literatura mostra que fitorremediação possui uma série de vantagens (COLE *et al.*, 1995; CUNNINGHAM *et al.*, 1996; VOSE *et al.*, 2000), que são:

- a) Menor custo em relação às técnicas tradicionalmente utilizadas envolvendo a remoção do solo para tratamento *ex situ*;
- b) Na maioria dos casos, os equipamentos e suprimentos empregados no programa de fitorremediação são os mesmos utilizados na agricultura. Logo, quando a fitorremediação é implantada em áreas agrícolas, o custo deve ser ainda menor;
- c) Os compostos orgânicos podem ser degradados a CO₂ e H₂O, removendo toda a fonte de contaminação, não havendo, nessa situação, a necessidade de retirada das plantas fitorremediadoras da área contaminada. Esta situação não é válida para metais pesados;
- d) Plantas são mais fáceis de ser monitoradas do que microrganismos, por exemplo;
- e) As propriedades biológicas e físicas do solo são mantidas e, não raro, até melhoradas;
- f) Incorporação de matéria orgânica ao solo, quando não há necessidade de retirada das plantas fitorremediadoras da área contaminada;
- g) Fixação de nitrogênio atmosférico, no caso de leguminosas;

h) Plantas ajudam no controle do processo erosivo, eólico e hídrico. Nesse último caso, evitam o carreamento de contaminantes com a água e com o solo e, por conseguinte, reduzem a possibilidade de contaminação de lagos e rios;

i) Pode-se considerar, também, que a planta reduz o movimento descendente de água contaminada de camadas superficiais do solo para o lençol freático;

j) Plantas são mais favoráveis, esteticamente, do que qualquer outra técnica de biorremediação e podem ser implementadas com mínimo distúrbio ambiental, evitando escavações e tráfego pesado;

k) Utiliza energia solar para realizar os processos; e

l) Tem alta probabilidade de aceitação pública.

Considerando esses fatores e o mais baixo custo esperado para a fitorremediação, ela pode ser usada em maior escala do que seria possível no caso de outros métodos.

A técnica da fitorremediação oferece muitos aspectos positivos, mas também existem inconvenientes. Existem limitações na biorremediação, de compostos orgânicos, como petróleo, agrotóxicos, segundo Macek *et al.* (2000), as principais são:

a) Dificuldade na seleção de plantas para fitorremediação, principalmente em relação à descontaminação de herbicidas de amplo espectro de ação ou em misturas no solo;

b) O tempo requerido para obtenção de uma despoluição satisfatória pode ser longo (usualmente mais de uma estação de crescimento);

- c) O contaminante deve estar dentro da zona de alcance do sistema radicular;
- d) Clima e condições edáficas podem restringir o crescimento de plantas fitorremediadoras;
- e) Elevados níveis do contaminante no solo podem impedir a introdução de varias plantas na área contaminada;
- f) As plantas podem metabolizar os compostos, o que não quer dizer que eles serão completamente mineralizados. Em alguns casos, os metabólitos podem ser mais problemáticos que os compostos originais;
- g) Potencial de contaminação da cadeia alimentar;
- h) Necessidade de disposição da biomassa vegetal, quando ocorre a fitoextração de poluentes não-metabolizáveis ou metabolizados a compostos também tóxicos;
- i) Possibilidade de uma planta fitorremediadora tornar-se planta daninha; e
- j) Melhoria nas condições do solo pode ser requerida, incluindo a quelação do contaminante para facilitar sua absorção pelas plantas, devido à quebra de pontes de ligação com partículas do solo.

Os custos da fitorremediação são duas a quatro vezes menores do que os custos para escavação e aterramento do solo contaminado. Utilizando-se fitorremediação para limpar um hectare de solo em profundidade de 50 cm, o custo será de US\$ 60.000-100.000, comparado com pelo menos US\$ 400.000 para escavação e armazenamento do solo (LASAT, 2000), e US\$ 100.000 - 250.000 para cobertura do solo (SCHNOOR, 2002).

Do ponto de vista econômico, a estimativa mundial para os gastos anuais com a despoluição ambiental gira em torno de 25–30 bilhões de dólares. Esse mercado, que já é estável nos Estados Unidos (7–8 bilhões), tende a crescer no Brasil, uma vez que os investimentos para tratamento dos rejeitos humanos, agrícola e industrial crescem à medida que aumentam as exigências da sociedade e leis mais rígidas são aplicadas (DINARDI, 2003).

A estimativa mundial para os gastos anuais com a despoluição ambiental é muito alta. Só nos Estados Unidos o custo total para remediar áreas afetadas está estimado entre 59 e 109 bilhões de dólares (EC, 2002).

A recuperação de áreas degradadas passa por estabelecer uma atividade economicamente viável, socialmente justa e ambientalmente adequada as peculiaridades do ambiente (NAPPO *et al.*, 2000).

Embora seja mais barata que os métodos convencionais, a fitorremediação não é uma tecnologia simples que consista simplesmente no cultivo de algumas plantas em áreas poluídas por metais (ALKORTA *et al.*, 2004).

A fitorremediação é uma tecnologia que ainda está em seus estágios iniciais de desenvolvimento e aplicações em grande escala ainda são limitadas. Os resultados já obtidos indicam que as plantas são eficazes e podem ser utilizados na remediação de locais contaminados por metais tóxicos. Embora pareça ser senso comum entre os cientistas, engenheiros e reguladores sobre o uso mais difundido desta técnica no futuro, é importante que a opinião pública sobre esta tecnologia seja considerada e informações claras e precisas sejam disponibilizadas ao público em geral para melhorar a sua aceitabilidade como uma tecnologia sustentável global a ser amplamente utilizada (GRATÃO *et al.*, 2005).

O uso da fitorremediação apresenta restrições, desvantagens e riscos que devem ser levados em conta quanto à sua aplicação. Se o baixo custo é uma vantagem, o tempo para que se observem os resultados pode ser uma desvantagem. Pois, em muitos casos são necessários vários ciclos de cultivo para atingir o objetivo desejado. Além disso, a concentração do poluente e a presença de outras toxinas devem estar dentro dos limites de tolerância da planta. Outro problema é que plantas usadas com o propósito de minimizar a poluição ambiental podem entrar na cadeia alimentar, trazendo sérios problemas de saúde a pessoas e animais que as consumirem (ANDRADE *et al.*, 2007).

2.3.3. Resultados obtidos com a fitorremediação

Trabalhos recentes relataram a eficiência do ácido cítrico em aumentar a absorção de Cd pelas raízes de *Halimione portulacoides* (DUARTE *et al.*, 2007) e de Cr por plantas de *Datura innoxia* (JEAN *et al.*, 2007).

Lima *et al.*, (2010), avaliou o potencial de fitoextração de duas espécies vegetais, o nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) e a aveia preta (*Avena strigosa* Schreb) em um Argissolo contaminado por Cd.

Sellami *et al.* (2003), ao estudarem a *Thlaspi caerulescens* e *Brassica napus* crescendo em solo contaminado com 20 mg Cd kg⁻¹, detectaram uma concentração de 1,12 mg kg⁻¹ na parte aérea de *Thlaspi caerulescens*, enquanto que a *Brassica napus* apresentou 0,206 mg kg⁻¹.

Zeitouni *et al.* (2007), avaliaram o potencial fitoextrator de girassol, mamoneira, tabaco e pimenta da Amazônia para contaminações de Cd, Pb, Cu, Ni e Zn.

Soares *et al.* (2001), estudaram o acúmulo e distribuição de Cd em 20 espécies arbóreas nativas, em que a espécie *Dendropanax cuneatum* apresentou 94% de índice de translocação.

Hoffmann *et al.* (2004) estudaram a concentração de Cd na matéria seca da parte aérea de arroz (*Oryza sativa*), em Latossolo Vermelho- Amarelo (LVA) e Argissolo Vermelho - Amarelo (PVA).

Em termos de fitorremediação, segundo Baker *et al.* (2000) e Castro (2007), a espécie *Panicum maximum* apresenta uma tolerância múltipla a Pb e Zn no Latossolo e a Cr e Zn no Podzólico, sugerindo uma tolerância cruzada ou co-tolerância entre estes metais.

Além disso, dentre as várias estratégias de fitorremediação, a espécie *Panicum maximum* pode ser classificada como fitoextratora, por causa das quantidades destes metais encontrados nas folhas das mudas cultivadas no Latossolo e nas raízes das cultivadas no Podzólico. Os níveis de Pb e Cr encontrados neste trabalho permitem classificar esta planta como hiperacumuladora (CASTRO, 2007). Já que o limite normal destes metais na planta é 0,1-5 mg kg⁻¹ (GARDEA *et al.*, 2005).

Segundo Fakayode e Onianwa (2002), ao estudar a *Panicum maximum* em solo de uma área vizinha a um complexo industrial, obteve concentrações médias de Pb 143,2, Cr 26,6 e Zn 247,4 mg kg⁻¹ no solo, e nas plantas Pb 2,9, Cr 2,3 e Zn 0,72 mg kg⁻¹, constatando que esta espécie tem boa capacidade de bioacumular Cr. A mesma espécie já foi estudada como fitorremediadora de Pb e compostos orgânicos (SOARES *et al.*, 1999; ACCIOLY, 2001).

No Brasil, sabe-se que algumas empresas estatais e privadas, bem como instituições acadêmicas pesquisam e exploram métodos de biorremediação através da fitorremediação (DINARDI, 2003).

No Estado do Amazonas as pesquisas ainda estão restritas ao âmbito acadêmico. Na Universidade Federal do Amazonas, as pesquisas realizadas na área da fitorremediação tem conseguido bons resultados. Várias espécies vegetais estudadas demonstraram propriedades acumuladoras e hiperacumuladoras. Dentre os vários estudos realizados podemos destacar o trabalho realizado por Freitas (2009), no estudo da avaliação da espécie vegetal *Alocasia macrorrhiza* como fitorremediaadora dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb; Silveira (2004), no estudo físico-químico da água e capacidade de absorção de metais pesados pela espécie vegetal *Lemna aequinoctialis* em Igarapé do Distrito Industrial de Manaus; Castro (2007), no estudo da fitorremediação de solos contaminados por Crômio, Chumbo e Zinco, utilizando as espécies amazônicas *Commelina erecta*, *Montagma laxum*, *Borria capitata*, *Panicum maximum*, *Cyperus surinamensis* e *Nephrolepis biserrata*.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Coleta das amostras de plantas

As amostras de plantas foram coletadas na região do Polo Industrial de Manaus - PIM, situado na área central da cidade de Manaus-AM onde cerca de 300.000 habitantes vivem. Nessa região existem aproximadamente mais de 600 empreendimentos industriais de alta tecnologia, cujos setores eletroeletrônicos e duas rodas são responsáveis por cerca de 55,0% de sua produção. Desde a implantação até os dias atuais ocorreram na região diversas alterações na paisagem, bem como na qualidade ambiental. Em termos de paisagem a floresta tropical existente na região foi substituída por pequenos fragmentos florestais, geralmente localizados nas proximidades dos igarapés. Por causa da quantidade de contaminantes que foram e ainda são despejados nos igarapés os fragmentos florestais estão constantemente sendo poluídos por substâncias orgânicas e metais pesados, esgotos, etc.

As amostras foram coletadas no Distrito Industrial e no Bairro da Compensa (Tabela 6) e (Figura 2), área de abrangência do PIM.

Tabela 6 - Locais das coletas

Locais	Local da Coleta	Comentários	Coordenadas Geográficas
Ponto 1	Distrito Industrial, fragmento florestal em frente a LG.	Área industrial. Margens de igarapé sem denominação.	3° 6' 59,3" S e 59° 57' 59,5" WO
Ponto 2	Distrito Industrial, fragmento florestal próximo ao Cond. Elisa Miranda.	Área residencial/industrial. Margens de igarapé sem denominação.	3° 6' 54,7" S e 59° 58' 5,8" WO
Ponto 3	Avenida Brasil. Microfragmento florestal próximo ao Bairro da Compensa.	Área comercial/residencial. Margens do igarapé do Franco	3° 6' 35,36" e 60° 2' 59,84"

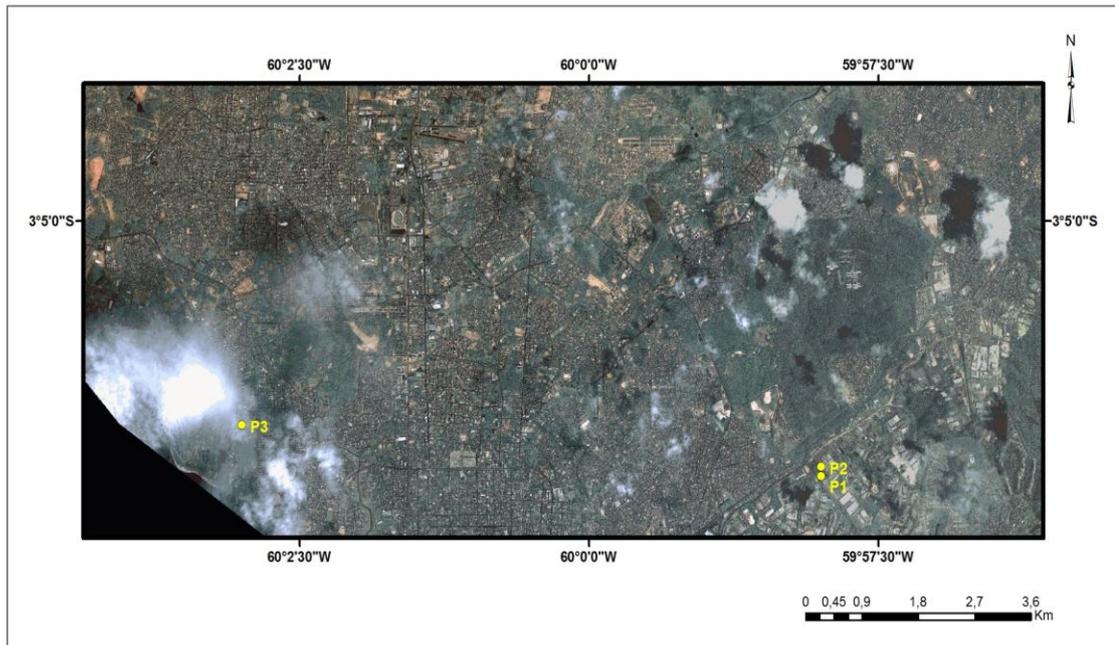


Figura 2 - Mapa de localização dos fragmentos florestais

Para o desenvolvimento do trabalho foram escolhidos três fragmentos florestais com grau de degradação avançado (Figura 3).



Figura 3— Locais onde foram coletadas as amostras de plantas no Polo Industrial de Manaus.

Em cada fragmento florestal escolhido foram coletadas amostras de solos nas profundidades de 0-20, 20-40, 40-60 e 60-80 cm, juntamente com três amostras de plantas, em posições diferentes, totalizando nove espécies (Tabela 7 e Figura 4).

Tabela 7 - Amostras de plantas coletadas na área do PIM

Fragmento	Família	Espécie	Registro Herbário	Nome Vulgar
1	<i>Hypericaceae</i>	<i>Vismia guianensis</i> (Aubl.) Choise	9251	Lacre Vermelho
	<i>Cyperaceae</i>	<i>Diplasia karataefolia</i>	*	
	<i>Hypericaceae</i>	<i>Vismia japurensis</i>	9278	Lacre
2	<i>Annonaceae</i>	<i>Annona exsucca</i> DC. <i>ex Dunal</i>	9254	Envireira
	<i>Rubiaceae</i>	<i>Alibertia edulis</i> (Rich.) A. Rich. <i>ex</i> DC.	9277	Purui
	<i>Poaceae</i>		9276	Capim Colonião
3	<i>Verbenaceae</i>	<i>Lantana camara</i>	9253	Chumbinho
	<i>Araceae</i>		*	
	<i>Araceae</i>	<i>Diffenbachia picta</i> Schott.	*	Aninga do Pará

*Estéreis no momento da coleta.

Todas as espécies coletadas foram identificadas por um botânico. As respectivas exsicatas foram depositadas no Herbário da Universidade Federal do Amazonas – HUFAM, exceção feita às espécies *Diplasia karataefolia*, *Araceae* e *Diffenbachia picta*, colhidas em época fora da estação de floração e frutificação, as quais terão suas exsicatas confeccionadas oportunamente, quando da floração e frutificação das espécies.



Figura 4 – Plantas coletadas nos três fragmentos florestais da região do PIM.

3.2. Estudo do Solo

As amostras de solo foram secas ao ar, destorroadas e peneiradas em malha de 2 mm e identificadas por Terra Fina Seca ao Ar (TFSA). Uma fração deste solo foi usada para as seguintes análises físicas e químicas segundo recomendação da EMBRAPA (1997): pH em água, KCl e CaCl₂, concentrações de Matéria Orgânica (MO), P, K, Na, Ca, Mg, Al, acidez (H⁺ e Al³⁺), soma de bases trocáveis (SB), Capacidade de Troca Catiônica efetiva (t), Capacidade de Troca Catiônica a pH 7,0, índice de saturação para bases (V) e Índice de Saturação por Alumínio (m).

Foi realizada, também, análise granulométrica das amostras de solo colhidas no PIM, classificadas como areia grossa, areia fina, areia total, silte, argila e sua classificação textural.

As análises para a determinação dos diferentes parâmetros físicos e químicos das amostras de solos coletadas foram realizadas nos Laboratórios de Química Analítica da Universidade Federal do Amazonas, seguindo a metodologia descrita pela EMBRAPA (1997).

3.3. Análises Químicas de Metais Pesados nas Plantas

Das plantas foram separadas as folhas, lavadas em água corrente, secas ao ar e em estufa com circulação e renovação de ar a uma temperatura de 65 °C por 48 horas e trituradas em moinho tipo Willye. No processo de digestão das amostras de plantas (folhas) foi usado o HNO₃ concentrado como agente digestor, conforme recomendado por EMBRAPA (1999). Em cada tubo de ensaio foi colocado 0,500 g de folhas que foram digeridas com 15 mL de HNO₃ por duas horas em bloco digestor a 60 °C ou até clareamento completo. O extrato obtido foi diluído para 50 mL com água desmineralizada e as concentrações de Cu, Fe, Zn, Cd, Mn, Pb, Co e Ni, determinadas por espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS), em espectrômetro de absorção atômica (GBC, modelo AAS 932 PLUS), pelo método direto e chama de ar/acetileno.

3.4. Tratamento dos Dados

O tratamento estatístico consistiu no uso dos *Boxplots* e a análise exploratória dos dados de agrupamentos de grupos (HCA – Hierarquical Cluster Analysis) e dos componentes principais (PCA – Principal Component analysis). A primeira técnica teve como objetivo verificar a dispersão dos dados em termos de distribuição normal, além de

verificar a existência de *outliers*, ou seja, dados que não fazem ou são anômalos no conjunto de variáveis obtidas no estudo.

Por outro lado, o uso das técnicas exploratórias teve como objetivos verificar a similaridade entre as variáveis e encontrar os componentes principais do estudo. As correlações de Pearson (r) também foram obtidas a fim de estabelecer quais dentre as variáveis estudadas apresentavam correlações fortes entre si.

Todos resultados foram obtidos pelo Programa Software livre R versão 2.15.2, usados os pacotes básicos e o chemometrics e o plugin FactorMine (R Core Team, 2012).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Propriedades físicas e químicas dos solos dos três fragmentos

Em termos individuais as características físicas e químicas das amostras de solos nos diversos fragmentos, em que é possível observa que os valores do pH (H_2O) de variaram de 4,47 a 7,96 (Figura 5). Este resultado indica uma acidez média de 6,16, enquanto que, os valores do pH ($CaCl_2$) variaram de 3,88 a 7,35, sugerindo a acidez média de 5,54. Quantitativamente, o grau de acidez do solo (pH_{H_2O}), nos fragmentos estudados é classificado como fracamente ácido, enquanto o grau de acidez do solo (pH_{CaCl_2}) como moderadamente ácido, pH 5 a 5,6.

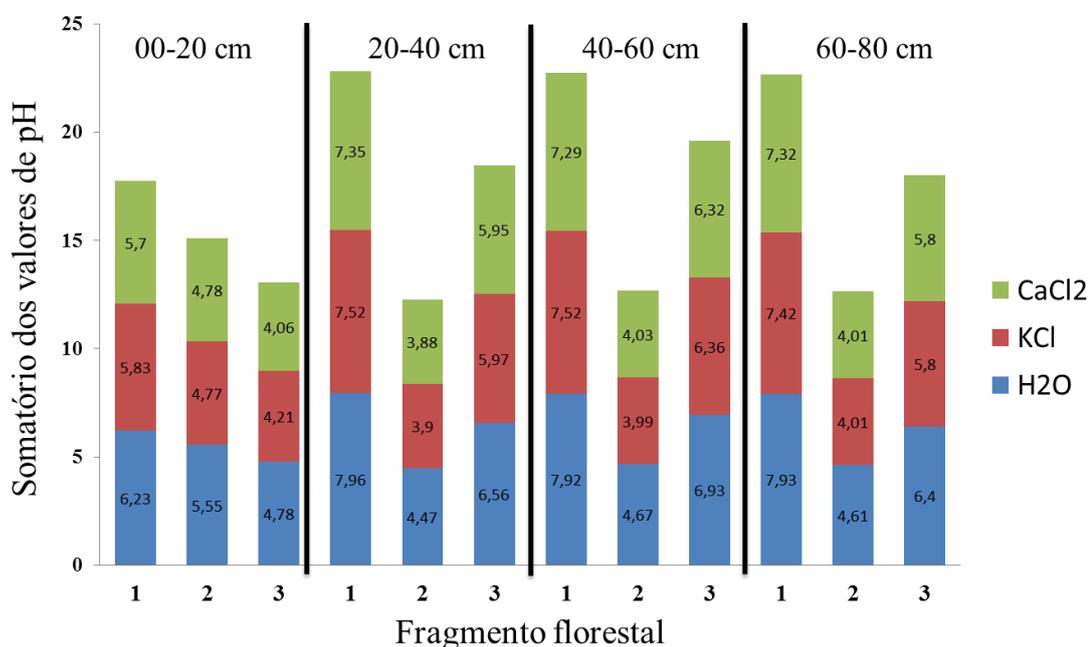


Figura 5 – Variação de pH em H_2O , KCl e $CaCl_2$ nos três fragmentos florestais.

A carga líquida estimada para os solos dos três fragmentos florestais $\Delta\text{pH} = \text{pH}(\text{Ca Cl}_2) - \text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ é caracterizada por ter os seguintes valores -0,65, -0,63 e -0,53. Esses valores indicam que os três solos possuem uma capacidade baixa de retenção de cátions (TOMÉ, 1997). Por outro lado, a quantidade de matéria orgânica nos três fragmentos é variável, o que, em princípio, representaria maior capacidade de troca catiônica por ter uma diferenciação relativamente grande de grupamentos orgânicos, além de liberar P (Figura 6).

De modo geral, apenas o K trocável foi praticamente a única variável que apresentou grandes variações. As concentrações variaram de 15 a $60 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, muito embora os altos valores encontrados são considerados adequados ao desenvolvimento da planta.

Os três fragmentos são caracterizados por altas quantidades de K, C e matéria orgânica, seguida de Na e P. Nota-se que a predominância das variáveis analisadas no fragmento 2, seguido do fragmento 3 e 1, respectivamente.

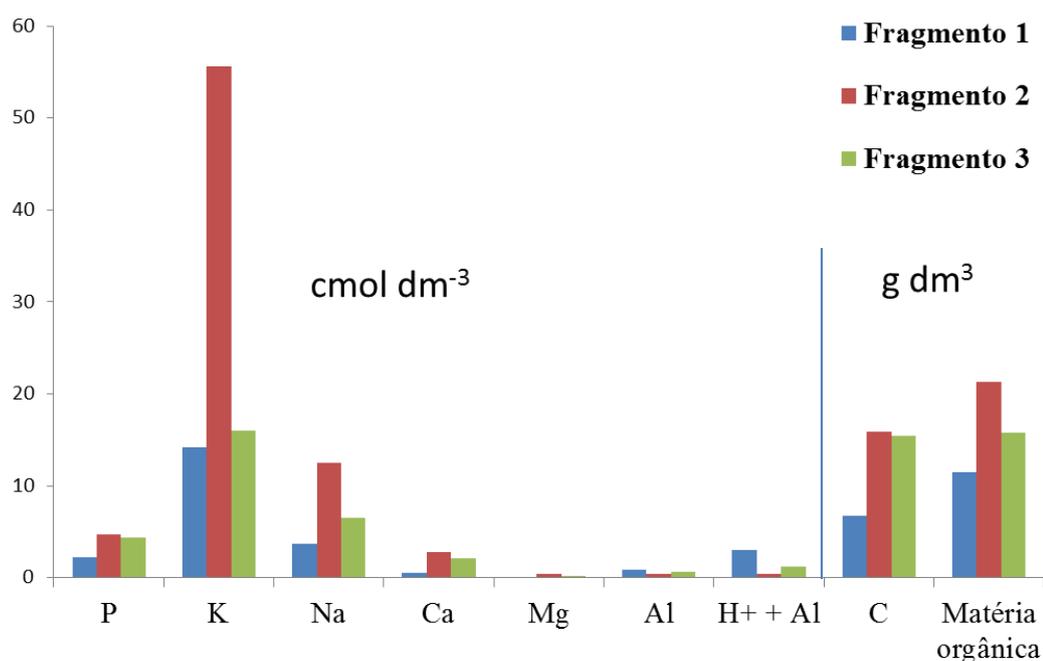


Figura 6- Algumas variáveis químicas dos três solos dos fragmentos florestais estudados.

Todas as variáveis foram usadas para a construção do gráfico de boxplot (Figura 7). Um fato que chama a atenção é que, embora as variáveis sejam diferentes entre si, o boxplot mostra apenas um valor *outlier*, ou seja, as variáveis obtidas seguem a distribuição normal. Outro fato que chama a atenção que, apesar das atividades antrópicas diferentes, portanto, substâncias poluentes diferentes, os solos dos três fragmentos florestais apresentam medianas práticas iguais.

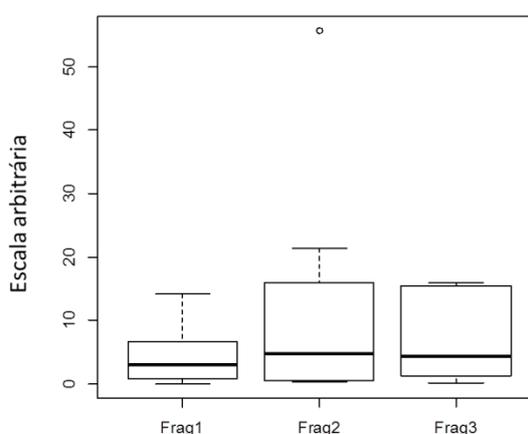


Figura 7 – Boxplot de todas as variáveis físico-químicas dos três fragmentos.

Muito embora, as larguras das caixas e medianas indicam que as distribuições normais sejam assimétricas com larguras diferenciadas. Esse resultado é óbvio, uma vez que as variáveis entre si são influenciadas por processos antrópicos diferentes. A eventual diferença que poderia existir não é suficiente para mudar o fato de que os três fragmentos são significativamente iguais. O de *t*-pareado mostra que $a = b$ (p 0,1131), $a = c$ (p 0,0655) e $b = c$ (p 0,2187).

O mesmo não pode ser afirmado para a saturação de base, CTC e CTC efetiva, a Figura 8 mostra claramente uma distinção para estas variáveis nos solos dos três fragmentos florestais. Reconhecidamente, as três variáveis são maiores no solo do

Fragmento 1 que os demais. Em termos de distribuição nota-se que Fragmento 1 > Fragmento 3 > Fragmento 2, exceção a essa regra fica para a profundidade 40-60 cm em que os valores são semelhantes para o Fragmento 1 e 3. Enquanto os valores das três variáveis permanece praticamente constante para os Fragmentos 1 e 3, no Fragmento 2 o comportamento é diferente.

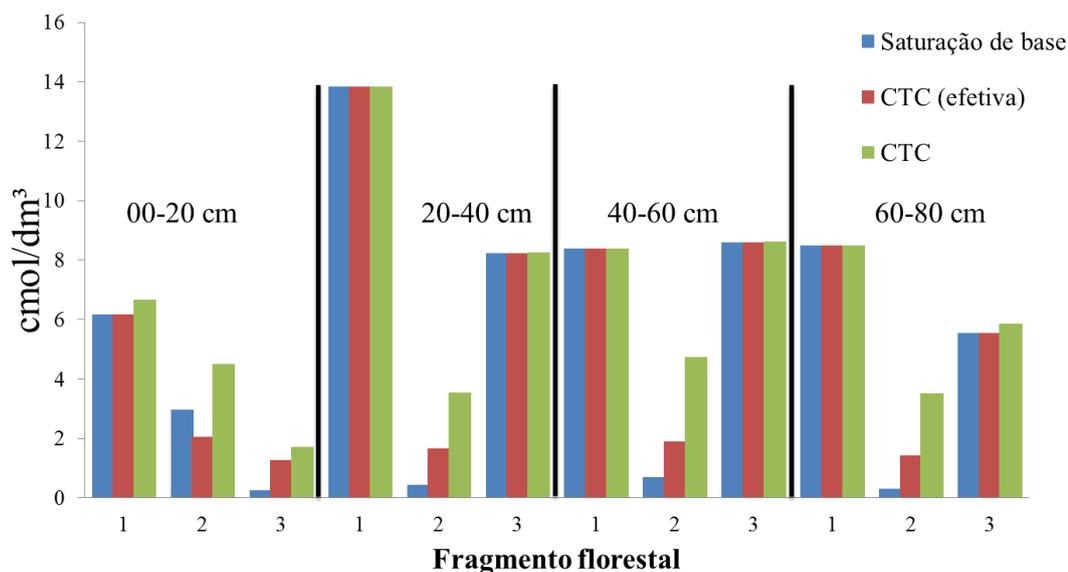


Figura 8 – Capacidade de troca de íons dos solos dos três fragmentos.

Em princípio o compartimento observado está diretamente relacionado à presença de argila. Por se tratar de Espodosolos espera-se-ia que não houvesse diferenças consideráveis entre os parâmetros físicos e químicos nos solos dos três fragmentos. De certo, a Figura 9 explica muito bem os resultados encontrados, pois mostram que a composição textural que deveria ser a mesma nos solos dos três fragmentos é diferente.

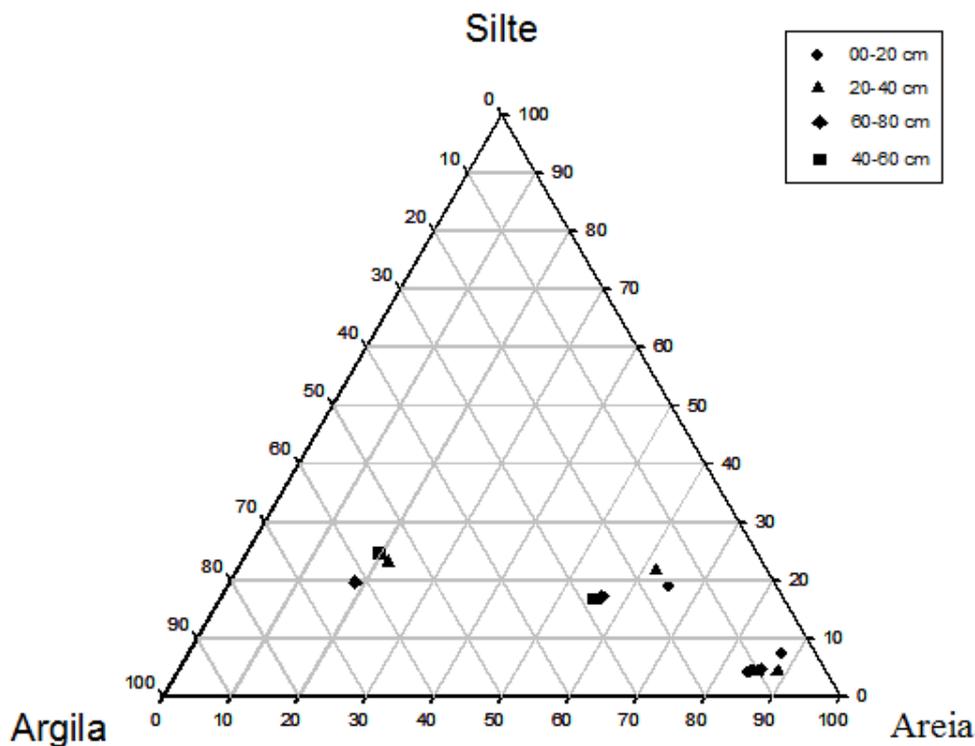


Figura 9 – Composição textural dos solos dos três fragmentos florestais.

A classificação da Embrapa revela as seguintes classificações para os solos dos três fragmentos florestais: arenoso, franco-arenoso, argiloso, franco arenoso e muito argiloso. Essas composições texturais significam que os três fragmentos passaram por processos de modificações consideráveis. Por outro, é bastante comum encontrar esse tipo de comportamento em solos que sofrem ações antrópicas. Nos três Espodosolos é comum o contato com diversos tipos de contaminantes via os igarapés poluídos que margeam os fragmentos florestais.

4.2. Metais pesados nas plantas nos Fragmentos florestais

A distribuição de Zn, Fe, Mn, Cu, Co, Cd, Pb e Ni nas plantas dos três fragmentos florestais são mostradas na Figura 10. A quantidade de metais presentes nas folhas das plantas consubstancia a importância dessas espécies para a remediação em

parte do volume de contaminantes que passam cotidianamente nos igarapés às suas margens.

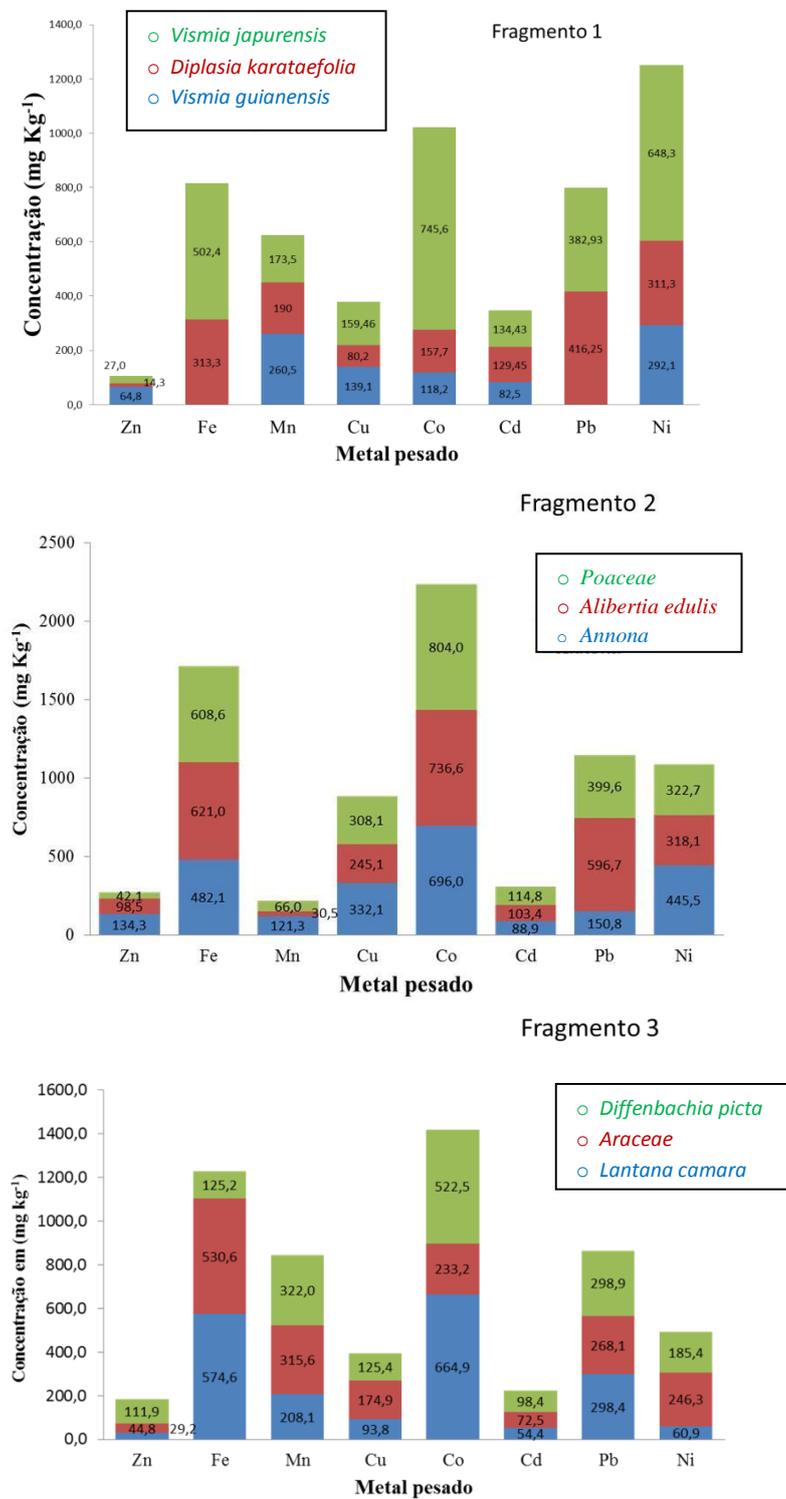


Figura 10 - Distribuição de metais nas plantas dos três fragmentos florestais.

Nota-se que as plantas dos três fragmentos possuem pouca habilidade para absorver o Zn. Enquanto aos demais metais observa-se um comportamento variado das espécies de plantas. Destaca-se a espécie *vismia japurusensis* por sua alta capacidade de extrair praticamente todos os metais estudados no Fragmento 1. O mesmo fato não é observado para os outros dois fragmentos. Geralmente, as plantas são mais hábeis para retirar alguns metais em relação aos outros.

No boxplot fica bem claro que a quantidade de metais presentes nas folhas é bastante diversificada (Figura 11). Dentre os metais que foram absorvidos nota-se que a maior dispersão se encontra no Co, bem como maior mediana. O primeiro quartil é extremamente longo, mostrando claramente que o Co apresenta uma variação significativa nas folhas das plantas. Em menor extensão observa-se a mesma coisa para o Fe. O Ni é o terceiro cuja principal característica é ter três outlier, concentrações que não seguem a distribuição normal. Observam-se, em menor extensão, os metais Cd, Cu, Mn e Zn. Cabendo ao Pb apresentar a menor quantidade nas folhas.

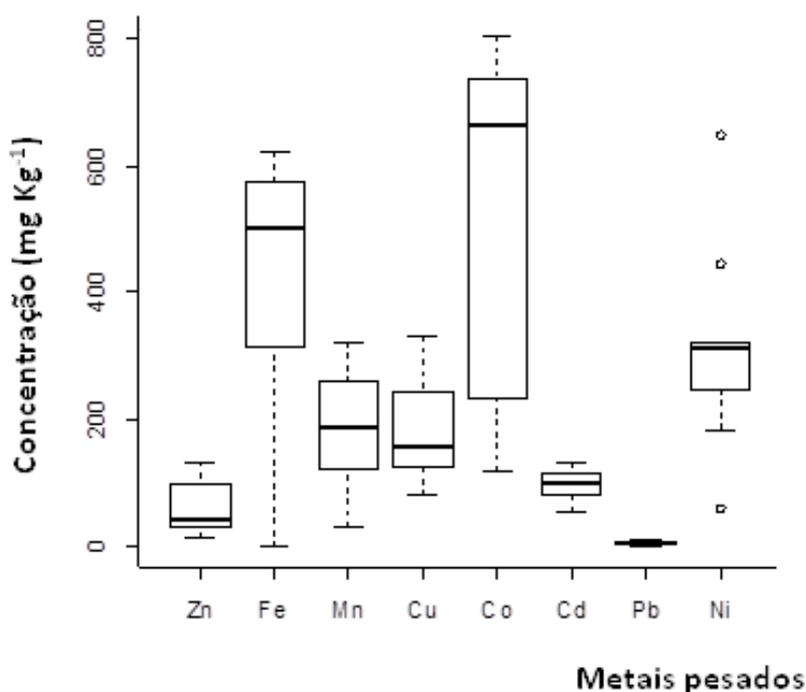


Figura 11 – Boxplot relativo aos metais pesados presente nas folhas dos três fragmentos.

É interessante notar que em termos de quantidade de metais absorvidos, o boxplot mostra que a maioria das espécies estudadas possui praticamente a mesma quantidade retida em suas folhas (Figura 12).

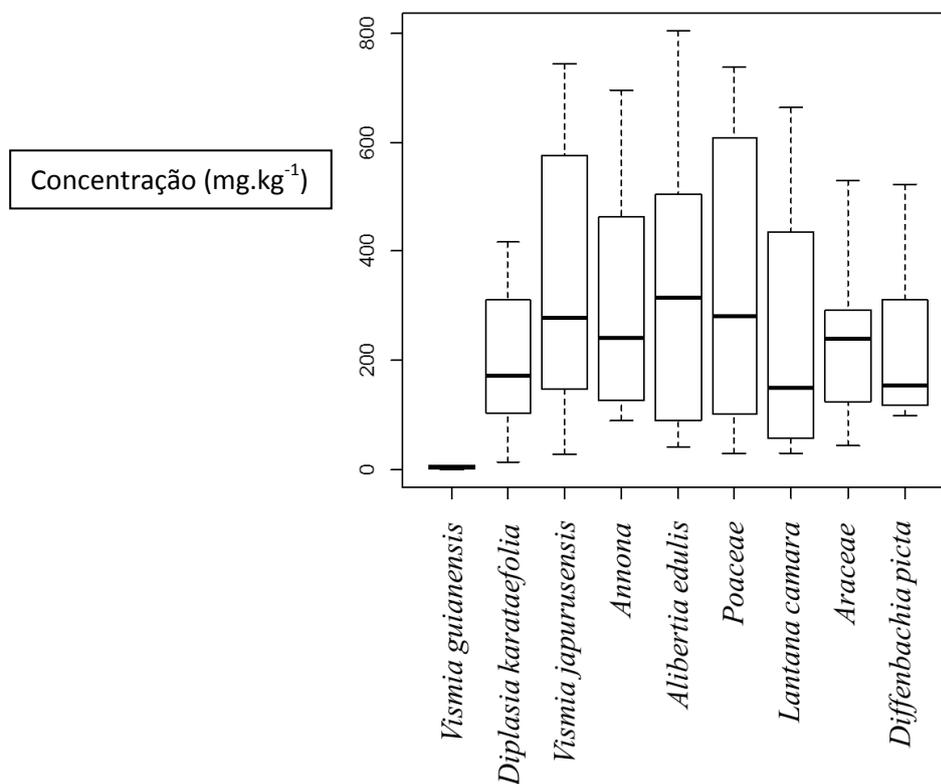


Figura 12 – Boxplot da quantidade de metais pesados presente nas folhas dos três fragmentos.

4.3. Metais pesados nas plantas

As plantas desenvolveram mecanismos especializados para aumentar a concentração de íons metálicos na solução do solo, ao modificar o ambiente químico da rizosfera, acidificando o meio pela extrusão de H^+ pelas raízes, estimulando a desorção de íons dos sólidos do solo para a solução. Além disso, algumas plantas também podem exudar uma variedade de compostos orgânicos, formando complexos com os metais e mantendo-os disponíveis para serem absorvidos (LASAT, 2000).

Entretanto, a absorção de metais pesados varia de acordo com a espécie vegetal, absorvendo pelas raízes, íons tóxicos de metais pesados, particularmente Cd, Pb, Cu, Hg, Zn e Ni, que se acumulam em suas células (MOHR e SCHOPFER, 1995).

O pH exerce forte influência na dinâmica dos íons metálicos catiônicos (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$, Co^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+}), sendo estes mais móveis em condições de pH baixo, ou seja, em ambiente de maior acidez, principalmente em solos com elevado grau de intemperização, onde os grupos funcionais de superfície dos componentes coloidais são, na sua maioria, pH-dependentes, especialmente os oxi-hidróxidos de ferro e alumínio (RIEUWERTS *et al.*, 2006).

Ao se diminuir o pH do solo, diminui-se também a adsorção dos metais no solo e aumenta-se suas concentrações na solução do solo, aumentando a absorção dos metais pelas plantas (GARBISU e ALKORTA, 2001).

A acumulação de metais pelas plantas também depende da natureza da planta, fatores do solo como o pH, matéria orgânica, concentração do metal, presença de ânions, sua textura, além da temperatura, luminosidade, umidade, presença de corretivos e fertilizantes, aeração, potencial redutor do solo e presença de micorrizas (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992; BERTON, 1992).

Levando em conta que os três fragmentos são significativamente iguais, passamos a quantificar o teor de absorção de cada um dos metais estudados nas 9 espécies vegetais independente do fragmento a que pertencem.

4.3.1. Absorção de Zn pelas plantas

O Zn pode ser absorvido pelas raízes na forma de Zn e Zn^{2+} hidratados, íons complexos e ligados a quelatos, sendo que o Zn associado aos óxidos de Fe e Mn é mais disponível para as plantas. As raízes contêm muito mais Zn do que a parte aérea, mas com o excesso de Zn o mesmo é translocado das raízes e acumulados na parte aérea das plantas, nos cloroplastos, membrana celular e fluído dos vacúolos.

(KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992).

A quantificação do teor de Zn absorvido nas espécies estudadas está na Figura 13, onde se verifica que apenas 2 espécies absorveram o metal a níveis críticos de contaminação (acumuladoras): *Annona* e *Diffenbachia picta*. O teor de Zn absorvido nas demais espécies está dentro do nível de absorção considerado normal (tolerantes), são elas: *Vismia guianensis*, *Diplasia karatefoilia*, *Vismia japurensis*, *Poaceae* (*Capim Colonião*), *Lantana camara L.* e *Araceae*, com concentrações abaixo do nível de contaminação determinadas em plantas. Os níveis normais variam na faixa de 0-300 e os níveis críticos de contaminação na faixa de 70 a 400 $mg\ kg^{-1}$ de Zn (KABATA PENDIAS e PENDIAS, 1984, LINDSAY, 1979), indicando serem as espécies *Annona* e *Diffenbachia picta*, acumuladoras e excelentes extratoras de Zn.

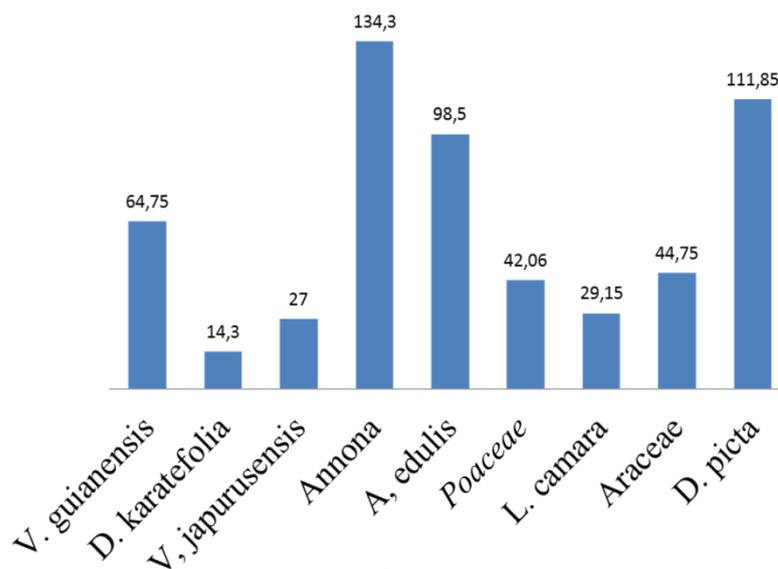


Figura 13 – Distribuição de Zn, obtida nas folhas das plantas estudadas (valores em mg.kg⁻¹).

Na faixa de concentração de 100,0 a 400,0 mg kg⁻¹, o Zn começa a se tornar tóxico às plantas, assim, todas as espécies apresentaram concentrações atóxicas de Zn. Neste experimento, o maior teor de Zn foi 134,3 mg kg⁻¹, verificado na espécie *Annona*, de onde se deduz que nenhuma das plantas pode ser considerada hiperacumuladora de Zn, pois nenhuma delas conseguiu extrair e acumular um teor acima de 400,0 mg kg⁻¹ de Zn na parte aérea, como apontado por KABATA-PENDIAS e PENDIAS (1985),

4.3.2. Absorção de Fe pelas plantas

A absorção de Fe pelas plantas é metabolicamente controlada, podendo ser absorvido como Fe³⁺, Fe²⁺ ou Fe-quelato, precisando ser reduzido antes de entrar na célula. Portanto, parece fundamental a capacidade das raízes em reduzir Fe³⁺ para Fe²⁺ para que haja sua absorção (ROBELLO *et al.*, 2007). No espaço livre aparente,

esse elemento pode estar presente na forma iônica ou de quelato. O Fe na forma de quelato ou complexo orgânico fica protegido contra a insolubilização, porém a estabilidade do composto depende dos valores de pH. Segundo Römheld e Marschner (1983), o Fe^{3+} quelato é reduzido mais rapidamente do que o FeCl_3 . A velocidade de redução do Fe depende do pH do meio e é maior em baixos valores de pH.

Dessa forma, a correção da acidez do solo para valores de pH em torno de 6,0 tende a restringir o efeito de aumento de disponibilidade de alguns micronutrientes (Cu e Mn) sobre a absorção do Fe (BATAGLIA, 1991). A elevação do pH do solo interfere sobremaneira no fluxo difusivo desse elemento. Nunes et al. (2004) verificaram que o aumento do pH do solo por meio da calagem restringe fortemente o fluxo difusivo de Fe e pode até, juntamente com teores elevados de P disponíveis e de déficits hídricos, causar o aparecimento de sintomas de deficiência de Fe pela absorção insatisfatória deste por plantas.

A quantificação do teor de Fe absorvido nas espécies estudadas está na Figura 14, onde se verifica que apenas a espécie *Vismia guianensis* não absorveu o metal a níveis tóxicos. Todas as outras espécies onde se verifica que apresentaram elevado teor de acumulação do metal na parte aérea: *Diplasia karatefolia*, *Vismia japurensis*, *Annona*, *Alibertia edulis*, *Poaceae* (*Capim Colonião*), *Lantana camara* L, *Araceae* e *Diffenbachia picta*. As concentrações quantificadas mostram um elevado teor de contaminação e toxidez, ultrapassando os limites críticos estabelecidos.

De acordo com Kabata Pendias e Pendias (1984); Lindsay (1979), as concentrações críticas de Fe em plantas, estão na faixa de 12 - 40 mg kg^{-1} , deduzindo-se que as espécies analisadas podem ser consideradas hiperacumuladoras neste tratamento.

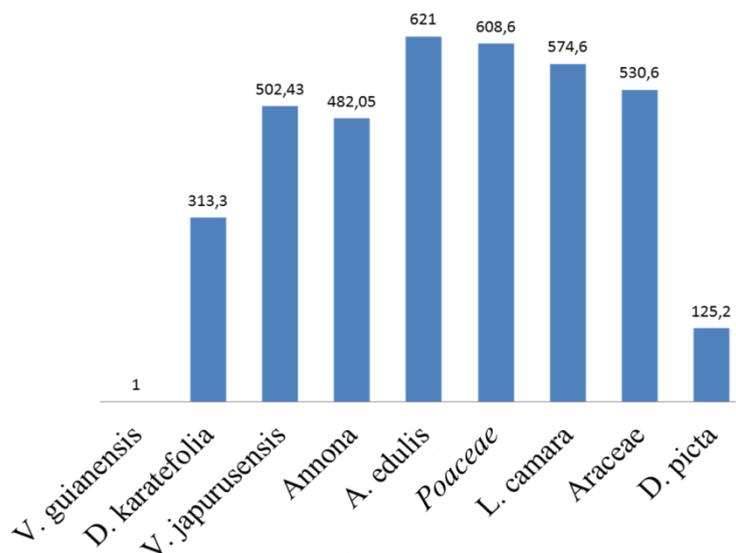


Figura 14 – Distribuição de Fe, obtida nas folhas das plantas estudadas (valores em mg.kg⁻¹).

Os teores de ferro, apesar de se encontrarem em níveis considerados altos para a maioria das espécies, não apresentaram efeitos tóxicos para as plantas em estudo, o que em algumas situações pode ser explicado pela própria presença do manganês. Este elemento, quando presente em altas concentrações nos solos, pode inibir a absorção de ferro (MARSCHNER, 1995).

4.3.3. Absorção de Mn pelas plantas

No solo, o elemento encontra-se em amplo espectro de formas, porém é aceito como regra que decréscimo no pH rizosférico favorece a redução e aumenta a concentração de Mn²⁺, aumentando sua absorção pelas plantas. A adição de calcário em solos ácidos decresce a disponibilidade de Mn para a soja (TANAKA *et al.*, 1990; OLIVEIRA JR. *et al.*, 2000) e aumento na produção de matéria seca como resposta a doses de Mn no solo ocorre em níveis de pH acima de 6,8 (OLIVEIRA *et al.*, 1997). Novais *et al.* (1989) observaram sintoma de deficiência de Mn, nas folhas inferiores de plantas de soja, para pH acima de 6,5, em solo de textura média.

O transporte do Mn das raízes para a parte aérea é feito como íon divalente, via xilema, seguindo a corrente transpiratória, sofrendo pouca remobilização. É um dos nutrientes que apresentam as maiores variações em termos de teor nas plantas (MUKHOPADHYAY e SHARMA, 1991).

Dentre as pesquisas que tratam do Mn na nutrição de plantas, a maioria se refere à sua toxidez, pela sua maior possibilidade de ocorrência, principalmente em solos com drenagem deficiente e com valores de pH inferiores a 5,5, fatores que aumentam sua disponibilidade (ABREU *et al.*, 1994).

A discrepância entre a necessidade e o teor de Mn encontrado nos tecidos vegetais indica que, ao contrário da maioria dos nutrientes, sua absorção é pouco regulada pela planta, o que pode levar ao acúmulo de Mn a níveis tóxicos (CLARKSON, 1988).

Raízes de plantas sensíveis à deficiência de Fe podem levar ao aumento na mobilização de Mn^{2+} na rizosfera e estimular a absorção desse elemento (MARSCHNER *et al.*, 1982).

A quantificação do teor de Mn absorvido nas espécies estudadas está na Figura 15, onde se verifica que as espécies *Vismia guianensis*, *Diplasia karatefoilia*, *Vismia japurensis*, *Annona*, *Alibertia edulis*, *Poaceae* (*Capim Colonião*) e *Lantana camara L.*, absorveram Mn a níveis normais estabelecidos para o metal, podendo serem consideradas como tolerantes a presença de manganês. Apenas 02 das espécies: *Araceae* e *Deffenbachia picta*, pelo teor absorvido de Mn, podem ser consideradas acumuladoras do metal, por apresentarem contaminação dentro do limite crítico permitido (KABATA PENDIAS e PENDIAS, 1984; LINDSAY, 1979). Os resultados encontrados indicam a contaminação das áreas por Mn.

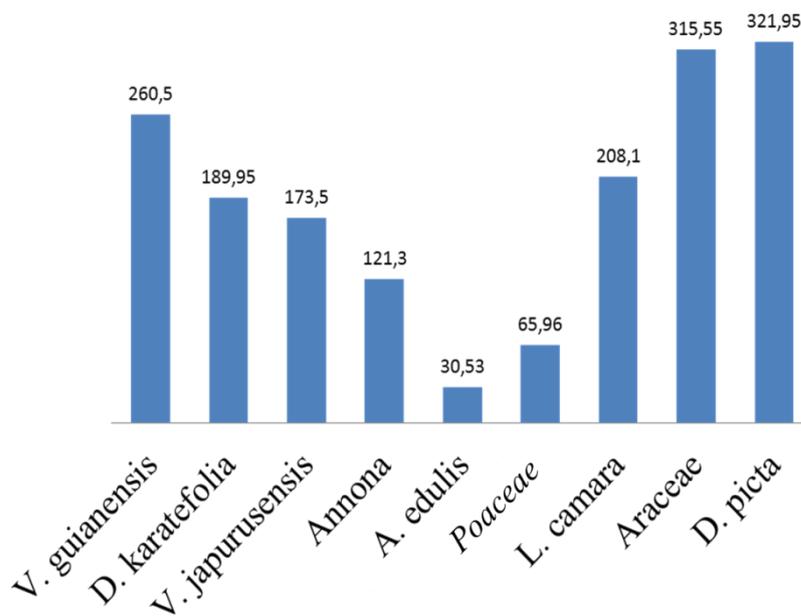


Figura 15 – Distribuição de Mn, obtida nas folhas das plantas estudadas (valores em mg.kg⁻¹).

4.3.4. Absorção de Cu pelas plantas

Apesar de ser um dos metais pesados menos móveis, é abundante nas soluções de todos os tipos de solo. Suas formas mais comuns na solução são os quelatos orgânicos solúveis. (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992).

Segundo Redente e Richards (1997), sua disponibilidade diminui com o aumento do pH do solo; e a biodisponibilidade de formas solúveis de Cu depende do peso molecular, pois quanto menor o peso, maior sua disponibilidade.

Este elemento possui pouca mobilidade nas plantas, e a maior parte do metal permanece na raiz e na parte aérea até a senescência. Na raiz o Cu fica associado às paredes celulares e é praticamente imóvel. As maiores concentrações na parte aérea são em fases de crescimento intensivo e em níveis de fornecimento de luxo,

acumulando-se nas proteínas e nos órgãos reprodutivos. O excesso de íons Cu^{2+} e Cu^{1+} causam danos ao tecido e ao alongamento das raízes, alterações na permeabilidade da membrana, inibição do transporte de elétrons fotossintéticos, imobilização do Cu nas paredes e vacúolos, e clorose (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992).

A quantificação do teor de Cu absorvido pelas espécies estudadas está na Figura 16, onde se verifica que apenas as espécies *Diplasia karatefolia* e *Lantana camara* L absorveram Cu dentro dos limites de contaminação, porém muito acima dos níveis normais em plantas. Nas espécies *Vismia guianensis*, *Vismia japurensis*, *Annona*, *Alibertia edulis*, *Poaceae* (*Capim Colonião*), *Araceae* e *Diffenbachia picta*, o teor de Cu na matéria seca ultrapassou os limites de contaminação em plantas. Os teores quantificados sugerem a estas espécies possibilidades de hiperacumulação de Cu.

Segundo Alloway (1990) e Bowen (1979), os níveis normais de Cu em plantas estão na faixa de 4-15 mg kg^{-1} , e a faixa crítica de contaminação é de 20-100 mg kg^{-1} .

O elemento começa a se tornar tóxico às plantas em uma faixa de 20,0 a 100,0 mg kg^{-1} (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992) e de 25,0 a 35,0 mg kg^{-1} (BERGMANN, 1992). A espécie *Annona* absorveu a maior concentração de Cu.

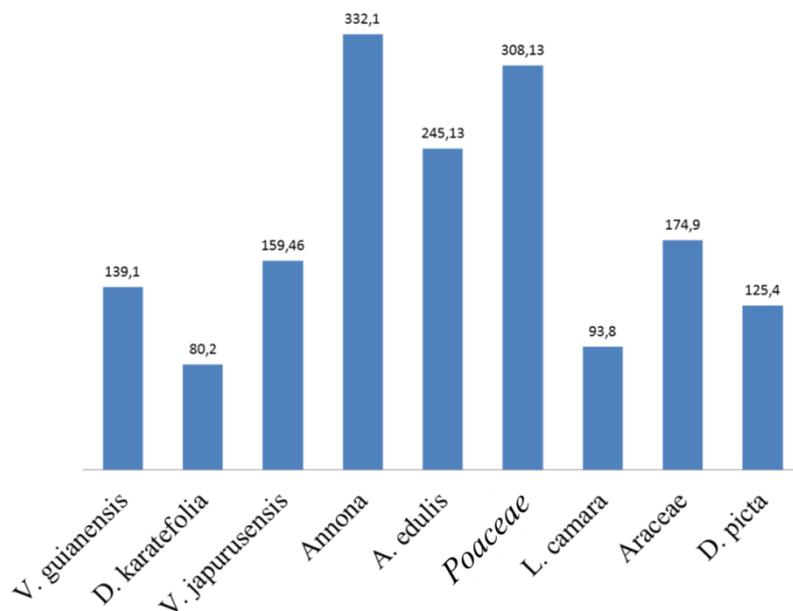


Figura 16 – Distribuição de Cu, obtida nas folhas das plantas estudadas (valores em mg.kg⁻¹).

De acordo com SIMÃO e SIQUEIRA (2001), a absorção de Cu pelas plantas é mais lenta que a do Zn, havendo baixa translocação até mesmo em solos contaminados. Paiva *et al.* (2002), mostrou que a presença de Ni em solos contaminados por metais pesados, diminui significativamente a absorção de Cu pelas plantas.

4.3.5. Absorção de Co pelas plantas

O Co é absorvido como Co²⁺, sendo transportado na corrente transpiratória, o que causa sua acumulação nas margens e pontas das folhas. Quando absorvido por via foliar é praticamente imóvel, embora, como acontece com o Cu, Fe, Mn e Zn, tende a formar quelatos.

A maior proporção se encontra nas raízes, vindo depois às folhas. Os caules são menos ricos. O teor na matéria orgânica está normalmente entre 0,02 e 0,5 mg kg⁻¹ (MICROQUÍMICA, 2010).

Algumas espécies acumulam Co, sem manifestação de toxidez, até atingir teores centenas de vezes maiores. Tais plantas podem servir como indicadores da presença de minerais ricos no elemento. Um excesso de Co no meio diminui a absorção do Fe e do Mn particularmente, motivo pelo qual os sintomas da toxidez lembram os de falta desses elementos (MICROQUÍMICA, 2010).

O pH do solo tem uma forte influencia sobre a disponibilidade de Co para as plantas, sendo mais disponível para valores de pH mais baixos. A presença de matéria orgânica facilita o acúmulo de Co nos solos, mas pode limitar sua absorção pelas plantas, devido à formação de compostos orgânicos bastante estáveis no solo. Adicionalmente, altos teores de Mn podem resultar em absorção limitada de Co pelas plantas, devido a adsorção do Co da solução do solo (MICROQUÍMICA, 2010).

A quantificação do teor de Co absorvido nas espécies estudadas está na Figura 17, onde se verifica que todas as plantas analisadas apresentaram um teor de absorção de Co muito superior aos níveis críticos estabelecidos que é de 36,0 a 64,65 mg.kg⁻¹ (ZOHNY, 2002).

Com base nos resultados podemos ver que a maior absorção de Co se deu no Fragmento 2, com as espécies *Annona*, *Alibertia edulis* e *Poaceae* (*Capim Colonião*) e que todas as espécies analisadas, *Vismia guianensis*, *Diplasia karatefoilia*, *Vismia japurensis*, *Annona*, *Alibertia edulis*, *Poaceae* (*Capim Colonião*), *Lantana camara* L., *Araceae* e *Diffenbachia picta*, apesar dos mecanismos diferenciados de extração e translocação de metais, podem ser consideradas hiperacumuladoras de Co, tendo em

vista os elevados teores determinados na parte aérea de todas as espécies estudadas, de acordo Zohny, 2000.

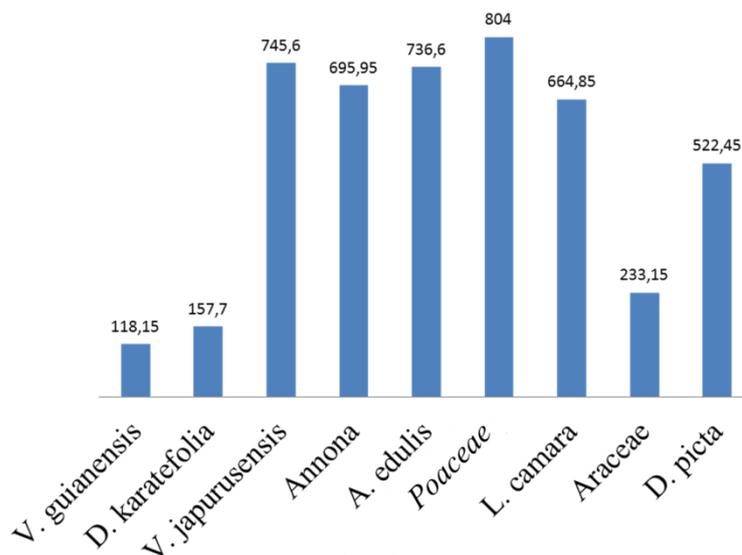


Figura 17 – Distribuição de Co, obtida nas folhas das plantas estudadas (valores em mg.kg⁻¹).

4.3.6. Absorção de Cd pelas plantas

O Cd na solução do solo ocorre como Cd²⁺ e como quelatos orgânicos (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992). Sua disponibilidade para as plantas é reduzida pela presença da matéria orgânica, de argilas silicatadas, de hidróxido de Fe e Al, por carência de aeração do solo; e é dependente do pH do solo (BERTON, 1992). A calagem do solo para aumentar o pH é um método efetivo de se prevenir a absorção de Cd pelas plantas (BAIRD, 2001).

As quantidades absorvidas de Cd dependem da espécie vegetal, uma vez que nem todo o Cd absorvido é translocado para a parte aérea, dependendo das espécies e cultivares (BERTON, 1992).

De acordo com Arduini *et al.* (1996), a regulação da absorção de metais pesados da rizosfera, o acúmulo deles nas raízes, preservando sua integridade e funções primárias, e a translocação para a parte aérea são considerados mecanismos pelos quais o sistema radicular pode contribuir para a tolerância de espécies a metais pesados.

O Cd apesar de ser um elemento não essencial, é eficientemente absorvido tanto pelas raízes quanto pela parte aérea, não ocorrendo, entretanto nas sementes. O pH é o fator que mais controla sua absorção pelas plantas, sendo reduzida pela calagem (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992).

Deve-se lembrar que o excesso de Zn é um fator limitante à absorção de Cd pelas plantas, e estes dois contaminantes ocorrem juntos e apresentam intensa interação (ACIOLLY e SIQUEIRA, 2000). Neste experimento, todas as culturas apresentaram concentrações de Zn consideradas abaixo do nível de toxidez.

A quantificação do teor de Cd absorvido está na Figura 18, onde se verifica que todas apresentaram concentrações consideradas tóxicas para todas as espécies estudadas.

Verifica-se que as espécies *Vismia guianensis*, *Annona*, *Lantana camara* L e *Araceae* apresentaram teor de absorção muito acima dos limites críticos permitidos de contaminação estabelecidos para parte aérea de plantas que é de 5 – 30 mg kg⁻¹ (KABATA PENDIAS e PENDIAS, 1984; LINDSAY, 1979). Com base nesses resultados, podemos inferir que as espécies *Diplasia karatefoilia*, *Vismia japurensis*,

Alibertia edulis e *Poaceae* (*Capim Colonião*), apesar dos mecanismos diferenciados de extração e translocação de metais, devem ser consideradas *hiperacumuladoras* de cádmio, tendo em vista que os elevados teores determinados na parte aérea das espécies estudadas superam os limites indicados na literatura para classificação de plantas como hiperacumuladoras de Cd. A fidedignade dos dados foi comprovada com a determinação do fator de translocação, que indicou, respectivamente, 93,43%, 72,2%, 66,7% e 50,6% de Cd, absorvido pela matéria seca (caule e folhas) das espécies.

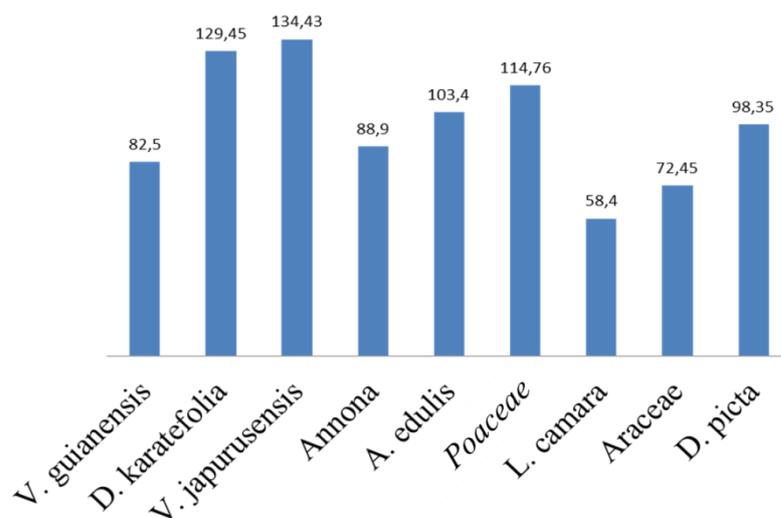


Figura 18 – Distribuição de Cd, obtida nas folhas das plantas estudadas (valores em mg.kg⁻¹).

4.3.7. Absorção de Pb pelas plantas

O Pb geralmente ocorre como Pb²⁺ (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992), formando complexos estáveis com ligantes inorgânicos (Cl⁻, CO₃²⁻) e orgânicos

(ácidos húmicos e fúlvicos) presentes em solos e sistemas aquáticos. Sua solubilidade diminui com a calagem, precipitando o Pb como hidróxido, fosfato, ou carbonato, formando complexos orgânicos. O metal se torna móvel quando ocorre a formação de complexos quelatos solúveis com a matéria orgânica (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992). Este elemento tende a se acumular superficialmente no solo, diminuindo sua concentração ao longo do perfil, logo a zona de contaminação se encontra confinada na superfície (PETERS e SHEM, 1992). Sua disponibilidade é regulada pelo pH, portanto, a calagem diminui a absorção de Pb (BERTON, 1992). Em solos com alto teor de matéria orgânica em pH 6 a 8, o Pb pode formar complexos insolúveis, com menos matéria orgânica na mesma faixa de pH, pode-se formar precipitados de óxidos, carbonatos ou fosfatos de Pb. Em pH 4 a 6, os complexos orgânicos de Pb se tornam mais solúveis e podem lixiviar (SMITH *et al.*, 1995).

O Pb apesar de ocorrer nas plantas, não possui nenhum papel em seu metabolismo. Sua absorção é passiva, sendo diminuída pela calagem e baixa temperatura. Apesar de não ser solúvel nos solos, é absorvido pela raiz e estocado nas paredes celulares. Sua translocação das raízes para a parte aérea é limitada, sendo que somente 3% do Pb das raízes é translocado para a parte aérea.

A adição dos agentes quelantes HEDTA (N-hidroxi-etil-etilenodiamino-N) e EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético) ao solo aumenta a solubilidade do Pb e sua mobilidade nas plantas (CHANEY *et al.*, 1997).

A quantificação do teor de Pb absorvido nas espécies estudadas está na Figura 19, onde se verifica que das 09 (100%) plantas analisadas, apenas na espécie *Vismia guianensis* não foi possível detectar a presença do elemento. Nas espécies *Annona*, *Lantana camara L.*, *Araceae* e *Diffenbachia picta*, foram quantificados teores dentro da faixa dos limites críticos de contaminação, deduzindo-se que as espécies analisadas

podem ser consideradas tolerantes ou acumuladoras de Pb. As espécies *Diplasia karatefolia*, *Vismia japurensis*, *Alibertia edulis* e *Poaceae* (*Capim Colonião*), apresentaram elevado teor de contaminação, ultrapassando os limites críticos estabelecidos. Todas as espécies estudadas apresentaram concentração de Pb na parte aérea, superior às concentrações consideradas normais, de 0,2 a 20,0 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992), e de 2,0 a 7,0 mg kg⁻¹ para BERGMANN (1992). Logo, todas as espécies vegetais acumularam concentrações consideradas tóxicas.

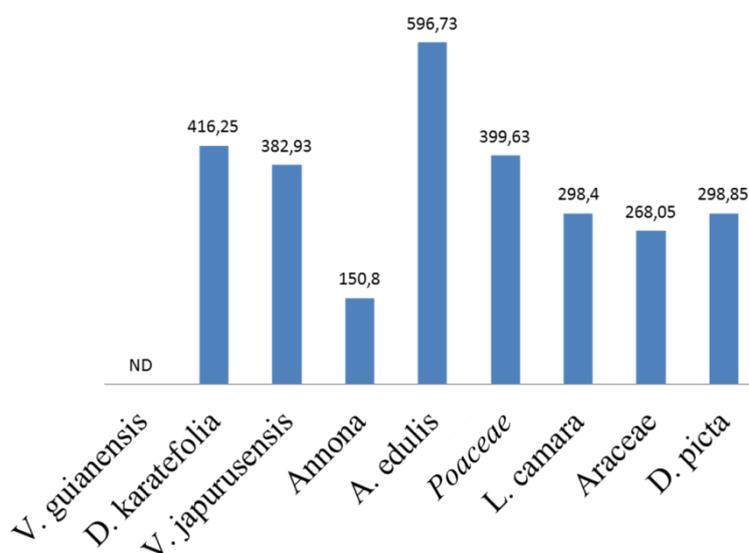


Figura 19 – Distribuição de Pb, obtida nas folhas das plantas estudadas (valores em mg.kg⁻¹).

Esses resultados evidenciam que plantas de uma mesma espécie quando desenvolvidas em solos ou sedimentos com diferentes teores do metal podem extrair e armazenar diferentes concentrações nos tecidos. Em conclusão podemos dizer que as espécies *Diplasia karatefolia*, *Vismia japurensis*, *Alibertia edulis* e *Poaceae* (*Capim*

Colonião), podem ser consideradas como hiperacumuladoras se considerarmos os limites estabelecidos por Kabata Pendias e Pendias (1984); Lindsay (1979).

4.3.8. Absorção de Ni pelas plantas

Segundo Kabata-Pendias e Pendias (1992), o Ni é um elemento que ocorre associado a carbonatos, fosfatos e silicatos, sendo estável em solução, e capaz de migrar por longas distâncias. Sua distribuição está ligada à matéria orgânica, óxidos amorfos, e frações de argila, sendo que a matéria orgânica possui a capacidade de absorver Ni e torná-lo imóvel. Este elemento também é influenciado pelo pH do solo, pois com sua elevação há menor disponibilidade do metal (BERTON, 1992).

O Ni é um sério poluente liberado durante o processamento de metais e combustão de óleo e carvão. As aplicações de lodo de esgoto e de fertilizantes fosfatados são também importantes fontes de Ni para o solo. A aplicação de calcário, fosfato, ou matéria orgânica diminuem a disponibilidade de Ni para as plantas (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992; BERTON, 1992).

Quando o elemento se encontra na fase solúvel, é prontamente absorvido pelas raízes, sendo móvel nas plantas e provavelmente acumulado nas folhas e nas sementes. Segundo McNichols e Beckett (1985), teores acima de 8 mg kg^{-1} de Ni podem ocasionar toxicidade em muitas plantas, diminuindo a produção em 10%.

A quantificação do teor de Ni absorvido nas espécies estudadas está na Figura 20, onde se verifica que apenas a espécie *Lantana camara* L, absorveu Ni dentro dos limites críticos estabelecidos de contaminação, podendo ser considerada como tolerante. As espécies *Vismia guianensis*, *Diplasia karatefoilia*, *Vismia*

japurensis, *Annona*, *Alibertia edulis*, *Poaceae* (*Capim Colonião*), *Araceae* e *Diffenbachia picta* demonstram propriedades hiperacumuladoras de níquel, tendo em vista o elevado nível de contaminação apresentado. Se levarmos em conta que as concentrações de Ni são baixas em solos naturais, os teores quantificados nas plantas caracterizam a área de estudo como antropizada.

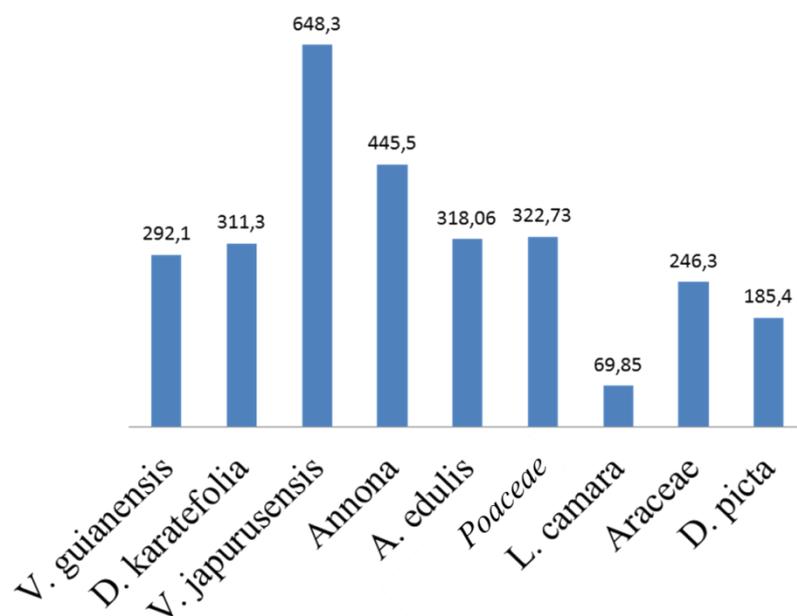


Figura 20 – Distribuição de Ni, obtida nas folhas das plantas estudadas (valores em mg.kg⁻¹).

As concentrações de Ni na parte aérea das espécies estudadas estão muito acima da faixa considerada normal, de 0,02 a 5,0 mg kg⁻¹, ou seja, todas estão acima da faixa de 10 a 100 mg kg⁻¹, valores a partir do qual, o elemento se torna tóxico às plantas (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992), exceto no caso da espécie *Lantana camara* L, cujo teor ficou abaixo do limite crítico de contaminação. De acordo com McNichols e Beckett (1985), concentrações acima de 8 mg kg⁻¹ de Ni podem ocasionar toxicidade em muitas espécies. Com isso, todas as concentrações obtidas neste tratamento podem ser consideradas tóxicas.

Chaney *et al.* (1999) verificaram a concentração de 8000 - 20000 mg kg⁻¹ de Ni em várias espécies de *Alyssum* em solo com 660 mg kg⁻¹ de Ni. Boularbah *et al.*, (2003), observaram concentração de 12625 mg kg⁻¹ de Ni em *Lolium perenne* em solo metalífero. Nenhuma das espécies deste experimento obteve tais concentrações. Salt (1999) descreve que espécies hiperacumuladoras, presentes em áreas metalíferas, podem apresentar concentrações de 0,1 a 3,8% de Ni na matéria seca, enquanto que em plantas que se desenvolvem nos arredores, variam de 0,3 a 100 mg kg⁻¹. Pelos resultados obtidos e pelas referências utilizadas, podemos inferir que todas as espécies estudadas podem ser consideradas hiperacumuladoras.

4.4. Tratamento Estatístico – análise exploratória dos dados

A análise exploratória das concentrações de metais pesados tem como destaque o agrupamento das espécies de plantas em dois grupos conforme mostrado no dendrograma da Figura 21. O primeiro agrupamento é formado pelas espécies *Vismia guianensis* (Aubl.) Choise, *Diffenbachia picta* Schott, *Lantana camara* L e *Aracea* e o segundo pelas demais. Um fato que chama a atenção é que o segundo grupo é formado basicamente por plantas do Fragmento 2, juntamente com a *Vismia japurensis* e *Diplasia karaetefolia* do Fragmento 1. Dessa forma, podemos afirmar que as plantas do Fragmento 2 praticamente são similares entre si, com sistema de absorção de metais distinto dos outros dois fragmentos.

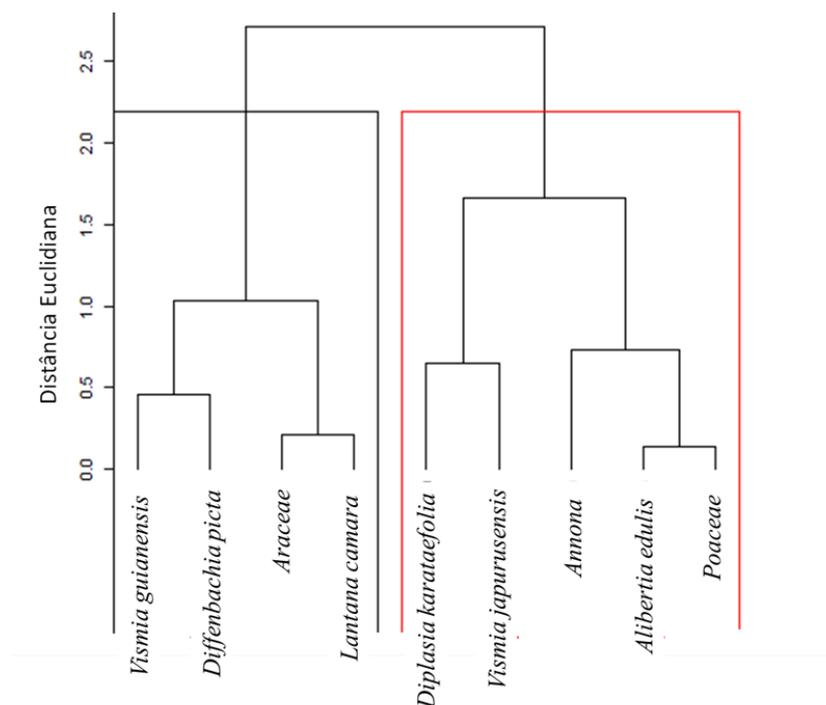


Figura 21 – Dendrograma das espécies vegetais dos três fragmentos florestais do PIM.

A análise dos componentes principais tem como características PC1 explicando 43,4% (variância 0,434) e PC2 21,3 (variância 0,213), ou seja, após o processo de redução dos dados a variância acumulativa utilizada para explicar os dados é de 64,7% (0,647), conforme Tabela 8. Dentre as variáveis análises tem-se como componentes principais: PC1 Co, Fe e Mn e PC2 Cd e Cu (Tabela 9).

Tabela 8 – Autovalor e variâncias das componentes principais

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Autovalor	1,860	1,315	1,195	0,787	0,613
Variância	0,434	0,213	0,178	0,077	0,047
Variância acumulativa	0,434	0,647	0,826	0,903	0,950

Tabela 9 – Loading das primeiras componentes principais.

Metal	PC1	PC2	PC3
Cd	-0,253	0,495	0,445
Co	-0,439	-0,186	-0,145
Cu	-0,381	-0,428	0,196
Fe	-0,406	0,004	-0,448
Mn	0,476	0,028	0,032
Ni	-0,279	0,209	0,594
Pb	-0,351	0,340	-0,325
Zn	-0,075	-0,614	0,287

A matriz de correlação de Pearson mostra que existem correlações fortes ($r > 0,5$) entre: Cd-Co, Cu-Cd, Cd-Fe, Cd-Zn, Co-Zn, Cu-Pb, Ni-Fe, Fe-Zn, Pb-Ni, Zn-Ni e Pb-Zn (Tabela). O número relativamente grande de correlações pode estar ligado aos processos de sinergismos e antagonismos existente nas plantas. É interessante afirmar que essas correlações fortes estão relacionadas àqueles metais pesados do processo industrial de empresas do PIM que trabalham com galvanoplastia. De certa forma, o aumento da concentração de metais no solo causa um desequilíbrio na fisiologia da planta, o que causaria uma modificação considerável nos processos de absorção das plantas.

Tabela 10 – Matriz de correlação de Pearson (r)

	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Cd	1,000							
Co	0,709	1,000						
Cu	0,815	0,109	1,000					
Fe	0,994	0,053	0,209	1,000				
Mn	0,327	0,058	0,058	0,076	1,000			
Ni	0,035	0,498	0,318	0,732	0,347	1,000		
Pb	0,197	0,211	0,865	0,077	0,130	0,826	1,000	
Zn	0,617	0,511	0,141	0,668	0,786	0,967	0,628	1,000

A Figura 22 mostra o PC-loading em que é possível perceber que as plantas foram agrupadas segundo os mesmos grupos obtidos para o HCA. Graficamente fica claro a influência isolada do Mn sobre todas as demais variáveis, bem como as

contribuições das variáveis sobre a construção do PC-loading, ou seja Cd com a maior influencia, seguida de Cu, Ni, Fe e Pb.

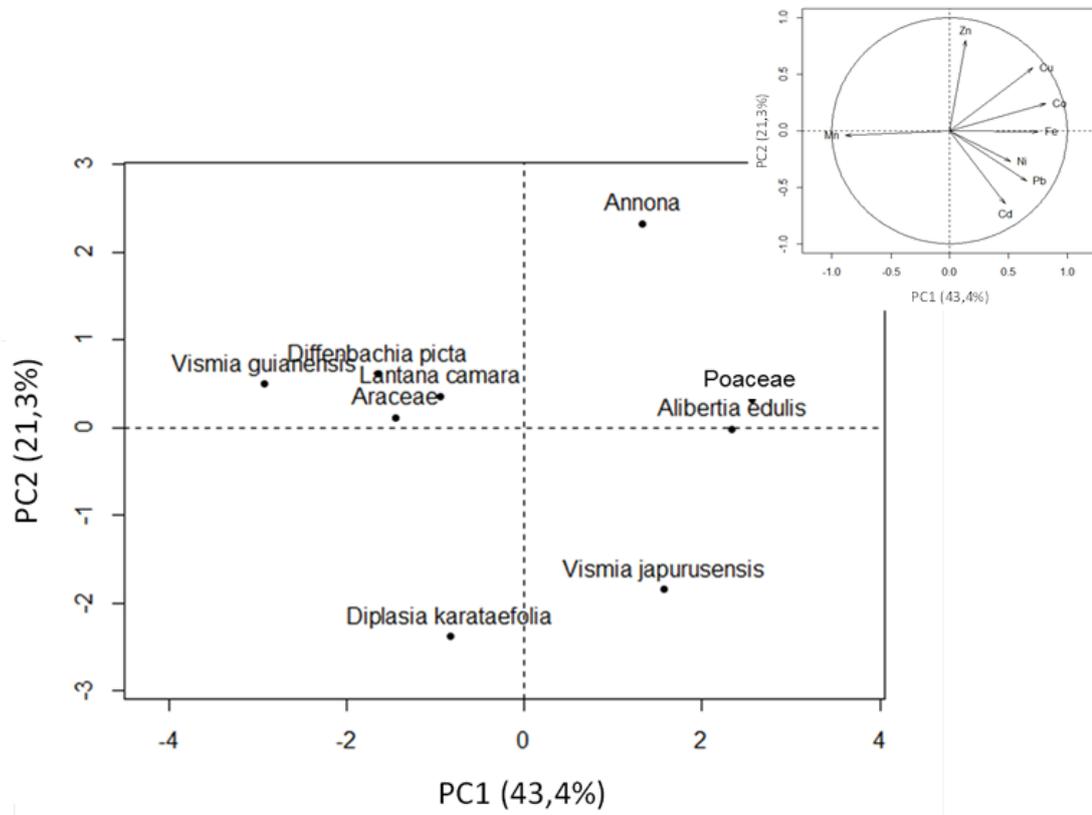


Figura 22– PC-loading das espécies vegetais estudadas nos três fragmentos florestais do PIM.

5. CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos podemos inferir que é possível por determinação do teor de metais pesados, apenas na parte aérea das plantas, selecionar espécies vegetais capazes de tolerar, acumular e hiperacumular metais.

Das plantas estudadas foi observado que as nove são capazes de absorverem metais pesados em sua parte aérea, em quantidade muito superior aos níveis permitidos, o que enriquece o número de espécies regionais capazes de fitorremediar locais contaminados.

Como foram encontradas concentrações elevadas nas folhas acredita-se que o processo de absorção e translocação dos metais pesados das raízes para a parte aérea é suficiente para afirmar que as plantas estudadas absorvem altas concentrações de metais podendo ser, portanto, classificadas de hiperacumuladoras, acumuladoras e tolerantes, com potencial de fitorremediação de áreas contaminadas. Verificou-se, portanto, a seguinte sequência de hiperacumulação:

- a) *Vismia Guianensis* – Cu, Co, Cd e Ni;
- b) *Diplasia karataefolia* – Fe, Co Cd, Pb e Ni;
- c) *Vismia japurensis* – Fe, Cu, Co, Cd, Pb e Ni;
- d) *Annona* – Fe, Cu, Co, Cd e Ni;
- e) *Alibertia edulis* – Fe, Cu, Co, Cd, Pb e Ni;
- f) *Poaceae (Capim Colonião)* – Fe, Cu, Co, Cd, Pb e Ni;
- g) *Lantana camara* – Fe, Co e Cd;
- h) *Araceae* – Fe, Cu, Co, Cd e Ni; e
- i) *Diffenbachia picta* – Fe, Cu, Co, Cd e Ni.

As espécies *Diplasia karatefoilia*, *Vismia japurusensis*, *Alibertia edulis* e *Poaceae* (*Capim Colonião*), absorveram, respectivamente, 129,45mg kg⁻¹, 134,43mg kg⁻¹, 103,4mg kg⁻¹ e 114,76mg kg⁻¹, o que as classifica, segundo os limites estabelecidos por Raskin et al. (1994), Marques (2000), Accioly (2000) e Kabata-Pendias (2000), como plantas *hiperacumuladoras* de Cd.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tendo em vista que as espécies vegetais estudadas já convivem em ambiente contaminado por metais pesados, este fato nos levou a trabalhar apenas com a parte aérea das plantas estudadas, dispensando o uso de casa de vegetação e a contaminação estimulada que ali se faz, para determinação do teor de absorção de metais pesados por plantas, processo que chamamos de convencional, por vir sendo usado por todos os estudos já realizados.

A proposta foi, então, ‘pular’ a etapa de determinação do teor dos metais pesados nas raízes e no caule das plantas e passar direto a determinação do teor dos metais apenas nas folhas das plantas. Se o teor do metal determinado nas folhas estiver acima dos limites críticos determinados para aquele tipo de metal, podemos considerar esta planta como hiperacumuladora e, conseqüentemente, fitorremediadora de metais pesados.

Até mesmo porque, os trabalhos realizados em casa de vegetação, usando reagentes puros para produzir a contaminação, não reproduzem as condições de contaminação do local a ser fitorremediado e, também, porque a absorção pelas plantas, em um solo com diversos metais pesados, é diferente da verificada em condições controladas, com elementos isolados, em razão das diversas interações entres esses, que podem ser independentes, antagonistas ou sinérgicas, e as respostas das espécies ao excesso de metais pesados pode ser diferenciada em consequência da especiação dos metais estudados.

Mesmo sabendo que o uso de quelantes sintéticos aumenta a disponibilidade no solo e eleva eficientemente a concentração de metais pesados na parte aérea das plantas (MELO *et al.*, 2006), ficou resolvido que neste trabalho, pelos objetivos traçados e pela finalidade futura a que se destina, ou seja, a fitorremediação ‘natural’ de locais contaminados, os metais pesados a serem ‘sequestrados’ serão aqueles absorvidos naturalmente pelo contato da planta com o solo contaminado, na tentativa de reprodução natural do processo fitorremediador já produzido pelas plantas que nascem e crescem no local poluído.

Até mesmo porque as espécies estudadas, em seu habitat natural, já convivem com o alto índice de contaminação do local, assim como outras espécies existentes no próprio local, podendo, portanto, serem classificadas, naturalmente, de tolerantes a hiperacumuladoras de metais pesados. A relevância deste estudo é a determinação quantificada da absorção de metais pesados pelas folhas das diversas espécies de plantas aqui estudadas.

Os resultados demonstraram que as plantas colhidas no próprio local da contaminação, já possuem a resistência necessária para sobreviver naquele meio poluído e a absorção de metais pesados é uma consequência necessária para existir nesses locais.

Falade (1973), reforça os resultados deste estudo ao dizer que as plantas diferem em sua nutrição de cátions e que as interações entre os mesmos varia de planta à planta, o que pode levar a opiniões diversas sobre algumas das relações entre cátions. Por outro lado, Gama (1977) afirmou que os efeitos antagônicos e sinérgicos entre os elementos variam em função da proporção dos mesmos, das espécies, dos cultivares e do estágio de desenvolvimento do vegetal.

Apesar da presença de metais pesados gerarem riscos de danos ao ambiente, não existem claras evidências de que a concentração total destes (Zn, Fe, Mn, Cu, Co, Cd, Pb e Ni) e outros metais pesados no solo seja uma boa maneira de prever a biodisponibilidade destes compostos e logo da sua toxicidade, uma vez que esta pode ser alterada por parâmetros como o pH e/ou a capacidade de troca catiônica do solo.

Pode-se dizer assim, portanto, que as espécies vegetais estudadas, pelo teor de metais pesados absorvidos e determinados apenas em suas partes aéreas, apresentaram as características necessárias para serem utilizadas na fitorremediação de locais contaminados. E mais, os objetivos prospectivos deste trabalho foram alcançados com determinação do teor de absorção de mais nove espécies vegetais ainda não estudadas e com potencial para uso em processos de fitorremediação.

7. TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos neste trabalho permitirão a realização de novas pesquisas, cujo sentido será permitir a utilização da fitorremediação como uma promissora técnica de descontaminação ambiental. Trabalhos futuros poderão:

1. Realizar uma avaliação dos riscos potenciais decorrentes do emprego das espécies analisadas na remediação de áreas contaminadas por metais pesados; e
2. Estabelecer rotas tecnológicas para identificação de áreas contaminadas na cidade de Manaus, seu gerenciamento, coordenação e instrumentação legal, que permita a aplicação da fitorremediação na recuperação de solos contaminados, de forma segura e sem causar danos ao meio ambiente e a população.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDANUR, A. *Remediação de solo e água subterrânea contaminados por Hidrocarbonetos de petróleo: estudo de caso na refinaria de Duque de Caxias/RJ*. 2005. 156 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2005.

ABREU, C.A.; NOVAIS, R.F.; RAIJ, B. van.; RIBEIRO, A.C. Comparação de métodos para avaliar a disponibilidade do manganês em solos. *Revista Brasileira de Ciência do solo*, v.18, p. 81-90, 1994.

ACCIOLY, A. M. A. *Amenizantes e estratégias para estabelecimento de vegetação em solos de áreas contaminadas por metais pesados*. 2001. 186 f. Tese de Doutorado (Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Lavras, Lavras. 2001.

ACCIOLY, A. M. A.; SIQUEIRA, J. O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V.; V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. *Tópicos em ciência do solo*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 1, p. 299–352, 2000.

ACCIOLY, A. M. A.; SIQUEIRA, J. O.; CURI, N.; MOREIRA, F.M.S. Amenização do Calcário na Toxidez de Zinco e Cádmiu para Mudanças de *Eucalyptus Camaldulensis* Cultivadas Em Solo Contaminado. *Revista Brasileira de Ciência do solo*, v. 28, p. 775-783, 2004.

ADRIANO, D. C. *Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals*. 2 ed. New York: Springer – Verlag. 2001. 886p.

ALKORTA. I.; HERNÁNDEZ-ALLICA. J.; BECERRIL, J. M.; AMEZAGA. I.; ALBIZU. I.; GARBISU. C. Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead, and arsenic. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, v. 3, p. 71-90. 2004.

ALLOWAY, B. J. *The origin of heavy metals in soils*. In : ALLOWAY, B. J. ed. *Heavy metals in soils*. New York: John Wiley, 1990. p. 29-39.

ALLOWAY, B.J.; AYRES, D.C. *Chemical principles of environmental pollution*. 2. ed. London: Chapman & Hall, 1997.

ANDRADE, J.C. da M.; TAVARES, S. R. de L.; MAHLER, C. F. *Fitorremediação: o uso de plantas na melhoria da qualidade ambiental*. São Paulo: Oficinas de Textos, 2007. 71 p.

ARDUINI, I.; GODBOLD, D. L.; ONNIS, A. Cadmium and copper uptake and distribution in Mediterranean tree seedlings. *Physiologia Plantarum, Frederiksberg C.*, n. 97, p. 111-117, 1996.

ASHMORE, M. *Plants and pollution*. In: CRAWLEY, M. J. (Ed.) *Plant Ecology*. 2. ed. Oxford: Blackwell Science Ltd., 2000. 568 p.

AVILA-CAMPOS, M. J. Metais Pesados e seus efeitos. USP, 2003. Disponível em: http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/metais_pesados_e_seus_efeitos.htm
Acesso em: 25.10.2010.

AZZOLINI, M. *Restauração ecológica de áreas impactadas por cinzas de carvão mineral: contribuição da Mamona (Ricinus communis L.) e respostas da espécie a metais pesados*. 2008. 195 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2008.

BAIRD, C. *Environmental Chemistry*. 2.ed. New York: W.H. Freedman & Company, 2001.

BAKER, A.J.M.; REEVES, R.D.; McGRATH, S.P. *In situ* decontamination of heavy metal polluted soils using crops of metal-accumulating plants-a feasibility study. In *Situ Bioremediation*, eds. RE Hinchee, Butterworth-Heinemann, Stoneham MA, RF Olfenbittel, 1991. 539 p.

BAKER, A.J.M; BROOKS, R. R. Terrestrial higher plants which hyper accumulate metallic elements – Review of their distribution, ecology, and phytochemistry. *Biorecovery*, v. 1, p. 81-126, 1989.

BAKER, A. J. M.; MCGRATH, S. P.; REEVES, R. D.; SMITH, J. A. *Metal hyperaccumulator in plants: A review of ecology and physiology of a biological resource for phytoremediation of metal-polluted soils*. In: *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*. Ed. N. Terry and G. Bañuelos. Lewis Publishers, Boca Raton, FL. 2000. p. 129-158.

BARMAN, S. C.; KISKU, G. C.; SALVE, P. R.; MISRA, D.; SAHU, R. K.; RAMTEKE, P. W.; BHARGAVA, S. K. Assessment of industrial effluent and its impact on soil and plants. *Journal of Environmental Biology*, v. 22, p. 251-256, 2001.

BERGMANN, W. *Nutritional disorders of plants*. Development, visual and analytical diagnosis. ed. New York: Werner Bergmann. 1992. 741 p.

BATAGLIA, O.C. *Ferro*. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.D. eds. *Micronutrientes na agricultura*. Piracicaba: Potafos-CNPq, 1991. p.159-172.

BERTON, R.S. Fertilizantes e poluição. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 20., 1992, Piracicaba-SP.

BIDWELL S. D.; WOODROW, I. E.; BATIANOFF, G. N.; SOMMER-KNUDSEN, J. Hyperaccumulation of manganese in the rainforest tree *Austromyrtus bidwillii* (Myrtaceae) from Queensland, Australia. *Functional Plant Biology*, v. 29, p. 899–905, 2002.

BINGHAM, F. T.; PAGE, A. L.; MAHLER, R. J.; GANJE, T. J. Yield and cadmium accumulation of forage species in relation to cadmium content of sludge-amended soil. *Journal of Environmental Quality*, v. 5, p. 57-59, 1976.

BOONYAPOOKANA, B.; PARKPLAN, P.; TECHAPINYAWAT, S.; DELAUNE, R. D.; JUGSUJINDA, A. Phytoaccumulation of lead by sunflower (*Helianthus annuus*), tobacco (*Nicotiana tabacum*), and vetiver (*Vetiveria zizanioides*). *Journal of Environmental Science and Health A*, v. 40, p. 117–137, 2005.

BOULARBAH, A.; BITTON, G.; SCHWARTZ, C.; ABOUDRAR, W.; MOREL, J.L. Assessment of metal accumulation in plants growing on contaminated soils. In: International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, 7., 2003, Uppsala-Sweden: SLU Service, p.132-133, 2003.

BOWEN, H. J. M. *Environmental chemistry of the elements*. London: Academic Press, 1979.

BROADHURST, C. L.; CHANEY, R. L.; ANGLE, J. S.; MAUGEL, T. K., ERBE, E. F.; MURPHY, C. A. Simultaneous hyperaccumulation of nickel, manganese, and calcium in *Alyssum* leaf trichomes. *Environmental Science & Technology*, v. 38, p. 5797–5802, 2004.

BROOKS, R. R. *Phytoremediation by volatilisation*. In Brooks, R.R [Ed]. *Plants that hyperaccumulate heavy metals*, CAB International, Walling-ford, 1998. 289 p.

BROADHURST, C. L.; CHANEY, R. L.; ANGLE, J. S.; MAUGEL, T. K., ERBE, E. F.; MURPHY, C. A. *Geobotany and hyperaccumulators*. In: BROOKS, R. R. (ed). *Plants that hyperaccumulate heavy metals, their role in phytoremediation, microbiology, archeology, mineral exploration and phytomining*. Cambridge: CAB International, 1998. p. 55-94.

CAILLE, N.; SWANWICK, S.; ZHAO, F. J.; MCGRATH, S. P. Arsenic hyperaccumulation by *Pteris vittata* from arsenic contaminated soils and the effect of liming and phosphate fertilisation. *Environmental Pollution*, v. 132, p. 113–120, 2004.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C.; *Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo*. Ed. CNPq/ FAPESP/ POTAFOS, Jaboticabal, 2001. 599 p.

CASTRO, R. F. de. *Fitorremediação de Solos Contaminados por Crômio, Chumbo e Zinco utilizando as espécies amazônicas Commelina erecta, Montagma laxum, Borria capitata, Panicum maximum, Cyperus surinamensis e Nephrolepis biserrata*. 2007. 170 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Amazonas, Manaus. 2007.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Decisão de Diretoria nº 195 – 2005, de 23 de Novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo, São Paulo, 2005.

CETESB. Relação de áreas contaminadas no Estado de São Paulo. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, v.1, n.1, p.150, 2007.

CETESB. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Relação de áreas contaminadas no Estado de São Paulo. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>> Acesso em 28 de jun 2009.

CETESB - COMPANHIA DE TÉCNICA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Áreas contaminadas. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relação_areas.asp>. Acesso em 05 mai. 2010.

CETESB - COMPANHIA DE TÉCNICA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Áreas contaminadas. São Paulo, dez. 2011.

CHANDRA SEKHAR, K.; KAMALA, C. T.; CHARY, N. S.; BALARAM, V.; GARCIA, G. Potential of *Hemidesmus indicus* for phytoextraction of lead from industrially contaminated soils. *Chemosphere*, v. 58, p. 507–514, 2005.

CHANEY, R.L.; ANGLE, J.S.; LI, Y.M.; BAKER, A.J.M.; REEVES, R.D.; ROSEBERG, R.J.; VOLK, V.V.; KUKIER, U.; PETERS, C.; ZDIMAL, K.; NELKIN, J.P. Phytoextraction of soil nickel using *Alyssum* species. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE BIOGEOCHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS, 5., 1999, Vienna - Austria: s.n., p.14-15, 1999.

CHAVES, E. V.; SANTANA, G. P. *Comportamento dos metais pesados Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em solos contaminados do aterro sanitário e Pólo Industrial de Manaus*. 2008. 87 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Amazonas, Manaus. 2008.

CHEN, Y.; LI, X.D.; SHEN, Z.G. Leaching and uptake of heavy metals by ten different species of plants during an EDTA-assisted phytoextraction process. *Chemosphere*. v. 57, p. 187-196, 2004.

CLARKSON, D.T. The uptake and translocation of manganese by plant roots. In: GRAHAM, R.D.; HANNAM, R.J. & UREN, N.C., eds. *Manganese in soils and plants*. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1988. p.101-111.

CLEMENS, S; PALMGREN, MG; KRÄMER, U. A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation. *Trends Plant Sci* v. 7, p. 309-315, 2002. Disponível em: <http://www.nature.com/embor/journal/v6/n6/full/7400445.html> Acesso em: 04 de mar. 2010.

CLEMENS, S. Molecular mechanisms of plant metal tolerance and homeostasis. *Planta* v. 212, p. 475–486, 2001. Disponível em: <<http://www.nature.com/embor/journal/v6/n6/full/7400445.html>>. Acesso em: 04 de mar. 2010.

COLE, M. A.; ZHANG, L.; LIU, X. Remediation of pesticide-contaminated soil by planting and compost addition. *Compost. Science & Utilization*, v. 3, p. 20-30, 1995.

CUNNINGHAM, S.D. et al., Phytoremediation of soils contaminated with organics pollutants. *Advances Agronomy*. Newark, v. 56, p. 55 – 114, 1996.

- DIAS, C.L.; CASARINI, D.C.P. Gerenciamento da qualidade de solos e águas subterrâneas. Relatório técnico de viagem à Holanda. São Paulo : CETESB. p. 50, 1996.
- DINARDI, A.L.; FORMAGI, V. M.; CONEGLIAN, C. M. R.; BRITO, N. N.; SOBRINHO, G. D.; TONSO, S.; PELEGRINI, R. Fitorremediação. 3º FÓRUM DE ESTUDOS CONTÁBEIS. Faculdade integrada Claretiana, Rio Claro, São Paulo. 2003.
- DUARTE, C.; MARBA, N.; HOLMER, M. Rapid domestication of marine species. *Science*, v. 316, p. 382-383, 2007.
- EC (2002) *Towards a Thematic Strategy for Soil protection*. COM 179 final. Brussels, Belgium: European Commission. 2002.
- EMBRAPA. *Centro Nacional de Pesquisa de Solo. Manual de métodos de análise de solo*. 2. ed. Rio de Janeiro, 1997.
- EMBRAPA. *Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes*. Organizador Fábio César da Silva. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999. p. 370.
- ENSLEY, B.D. *Rational for use of phytoremediation*. In: RASKIN, I. and ENSLEY, B.D. eds. *Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean-up the environment*. New York, John Wiley & Sons, Inc., p. 3-12, 2000.
- ERNST, W. H. O. Phytoextraction of mine wastes – options and impossibilities. *Chemie der Erde – Geochemistry*, v. 65, p. 29-42, 2005.
- FALADE, J. A. Interrelationships between potassium, calcium and magnesium nutrition of *Zea mays* L. *Annals of Botany*, v. 37, p. 345-353, 1973.
- FAKAYODE, S. O.; ONIANWA, P. C. Heavy metal contamination of soil, and bioaccumulation in, guinea grass (*Panicum maximum*) around Ikeja Industrial Estate Lagos, Nigéria. *Environmental Geology*, v. 43, p. 145-150, 2002.
- FERRO, A. M.; SIMS, R. C.; BUGBEE, B. Hycrest crested wheatgrass accelerates the degradation of pentachlorophenol in soil. *Journal of Environmental Quality*, v. 23, p. 272-279, 1994.
- FREITAS, J. C. *Avaliação da Alocasia macrorrhiza como Fitorremediadora dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn*. 2009. 99 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Amazonas, Manaus. 2009.
- GAMA, M.V. Efeitos do azoto e do potássio na composição mineral do trigo "Impeto" e do tomate "Roma". *Agronomia Lusitana*, v. 38, p. 111-121, 1977.
- GARBISU, C.; ALKORTA, I. Phytoextraction: a cost-effective plantbased technology for the removal of metals from the environment. *Bioresource Technology*, v. 77, p. 229-236, 2001.

GARDEA, J. L.; PERALTA, J. R.; ROSA, G.; PARSONSB, J. G. Phytoremediation of heavy metals and study of the metal coordination by Xray absorption spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 249, p.1797-1810, 2005.

GRATÃO, P.L.; PRASAD, M. N. V.; CARDOSO, P. F.; LEA, P. J.; AZEVEDO, R. A. Phytoremediation: green technology for the clean up of toxic metals in the environment. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, Brasília, v. 17, n. 1, p. 53-64, 2005.

GUERINOT, M. L.; SALT, D. E. *Fortified foods and phytoremediation*. Two sides of the same coin. *Plant Physiology*, v. 125, p. 164–167, 2001.

HALL, J. L. Cellular mechanism for heavy metal detoxification and tolerance. *Journal of Experimental Botany*, v. 53, n. 366, p. 1-11, 2002.

HOFFMANN, R. B. et al. Efeito da aplicação de diferentes produtos na solubilidade de Cd em solos tratados com lodo de esgoto enriquecido. *Revista Universidade Rural - Série Ciências da Vida. Seropédica*, Rio de Janeiro : EDUR, v. 24, n. 1. p. 37-43, 2004.

HUANG, J. W.; CUNNINGHAM, S. D. Lead phytoextraction: species variation in lead uptake and translocation. *New Phytologist*, v. 145, p. 75-84. 1996.

JEAN, L.; BORDAS, F.; GAUTIER-MOUSSARD, C.; VERNAY, P.; HITMI, A.; BOLLINGER, J.C. Effect of citric acid and EDTA on chromium and nickel uptake and translocation by *Datura innoxia*. *Environmental Pollution*, v. 20, p. 1-9, 2007.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton: CRC, 1984. p. 315.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. *Trace elements in soils and plants*. Flórida: CRC Press, 1992. p. 365.

KABATA-PENDIAS, A. *Trace elements in soil and plants*. 3ed. Boca Raton: CRC Press. 2000. 413 p.

KHAN, A.G.; KUEK, C.; CHAUDHRY, T.M.; KHOO, C.S.; HAYES, N.J. Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation. *Chemosphere*, v. 41, p. 197–207, 2000.

KRÄMER, U. *Phytoremediation to phytochelatins – plant trace metal homeostasis*. *New Phytologist*, v. 158, p. 4-6, 2003. Disponível em: <<http://www.nature.com/embor/journal/v6/n6/full/7400445.html>>. Acesso em: 04 de mar. 2010.

KUBOTA, H.; TAKENAKA, C. *Arabis gemmifera* is a hyperaccumulator of Cd and Zn. *International Journal of Phytoremediation*, v. 5, p. 197–120. , 2003.

LASAT, M.M. Phytoextraction of metals from contaminated soil: a review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues. *Journal of Hazardous Substance Research*, v. 2, p. 25, 2000.

LASAT, M. M.; KOCHIAN, L. V. *Physiology of Zn hyperaccumulation in Thlaspi caerulescens*. In: TERRY, N.; BAÑUELOS, G. (Ed.). *Phytoremediation of contaminated soil and water*. Boca Raton: Lewis Publishers, 2000. p.159-169.

LIMA, A. M.; MELO, J. L. de S. MELO, H. N. de S.; CARVALHO, F. G. de. Avaliação do potencial fitorremediador da mamona (*Ricinus communis L*) utilizando efluente sintético contendo chumbo. *Holos*, Ano 26, v. 1. 2010.

LIMA, L. M. Q. Biorremediação de lixões. Aplicações da biotecnologia ao meio ambiente. LILACS. s.l; s.n; 2002. 274 p. illus.

LINDSAY, W. L. *Chemical equilibria in soils*. New York : Wiley Interscience, 1979.

LOMBI, E.; ZHAO, F. J.; DUNHAM, S. J.; MCGRATH, S. P. Phytoremediation of heavy-metal contaminated soils: Natural hyperaccumulation versus chemically enhanced phytoextraction. *Journal of Environmental Quality*, v.30, p.1919-1926, 2001a.

LOMBI, E., ZHAO, F. J., DUNHAM, S. J.; MCGRATH, S. P. Cadmium accumulation in populations of *Thlaspi caerulescens* and *Thlaspi geosingense*. *New Phytologist*, v.145, p. 11–20, 2001b.

MACEK, T.; MACKOVÁ, M.; KÁS, J. Exploitation of plants for the removal of organics in environmental remediation. *Biotechnology Advances*, v. 18, p. 23-34, 2000.

McGRATH, S. P. Phytoextraction for soil remediation. In: BROOKS, R. R (Ed.), *Plants that hyperaccumulate heavy metals*, CAB International. Wallingford, USA: [s.n.], 1998. 261p.

McGRATH, S. P.; ZHAO, F. J.; McGRATH, S.P. Phytoextraction for soil remediation. In: Brooks, R. R [Ed], *Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils*. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 14: p. 277–282, 2003.

MACNICOL, R.D.; BECKETT, P.H.T. Critical tissue concentration of potentially toxic elements. *Plant and Soil*, v. 85, p. 107-129, 1985.

MARIANO, D. C.; OKUMURA, R. S. Aspectos agronômicos, uso pelo homem e mecanismos da fitorremediação: uma revisão. *Revista em Agronegócios e Meio Ambiente*, v.5, n. Edição Especial, p. 85-101, 2012.

MARQUERT, B. Plants as biomonitors – potential advantages and problems. In: ADRIANO, D. C.; CHEN, Z. S.; YANG, S. S. (eds). *Biogeochemistry of trace elements*. Northwood: *Science and Technology Letters*, p. 601-613. 1994

MARQUES, T. C. L. S. M.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Crescimento e teor de metais de mudas de espécies arbóreas cultivadas em solo contaminado com metais pesados. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 35, n. 1, p. 121-132, 2000.

MARSCHNER H.; RÖMHELD, V.; OSSENBERG-NEUHAUS. H. Rapid method for measuring changes in pH and reducing processes along roots of intact plants. *Z. Pflanzenphysiol.* v. 105, p. 407–416, 1982.

MARSCHNER, H. M. *Mineral nutrition of higher plants*. 2.ed. London, Academic Press, 1995. 874 p.

MEAGHER, R. B. Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants. *Current Opinion in Plant Biology*, v. 3, p. 153–162, 2000. Disponível em: <<http://www.nature.com/embor/journal/v6/n6/full/7400445.html>>. Acesso em: 04 de mar. 2010.

MELO, W. L.; MELO, G. M. P.; BERTIPAGLIA, L. M. A.; MELO, V. P. Reciclagem de resíduos orgânicos: oportunidade comercial com conservação ambiental. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 2., São Carlos, 1997.

MICROQUÍMICA. Tecnologia em Nutrição Vegetal. 2010. Disponível em: <http://www.microquimica.com/site/nutricao_plantas_cobalto.htm> Acesso em: 09 de nov. 2012.

MOHR, H.; SCHOPFER, P. *Plant Physiology*. Berlin: Springer-Verlag, 1995. 629p.

MUKHOPADHYAY, M.J.; SHARMA, A. Manganese in cell metabolism of higher plants. *Botanical Review*, v. 57, p. 117-149, 1991.

NAPPO, M.E.; OLIVEIRA FILHO, A.T.; MARTINS, S.V. A estrutura do sub-bosque de povoamentos homogêneos de *Mimosa scabrella* Benthams, em área minerada, em Poços de Caldas, MG. *Ciência Florestal*, v.10, p.17-29, 2000.

NASCIMENTO, C. W. A.; XING, B. Phytoextraction: A Review on Enhanced Metal Availability and Plant Accumulation. *Scientia Agricola*, v. 63, n.3, p.299-311, 2006.

NEWMAN, L. A.; DOTY, S. L.; GERY, K. L.; HEILMAN, P. E.; MUIZNIEKS, I; Q. T. SHANG, Q. T.; SIEMIENIEC, S. T.; STRAND, S. E.; WANG, X.; WILSON, A. M. GORDON, M. P. Phytoremediation of organic contaminants: A review of phytoremediation research at the University of Washington. *Journal of Soil Contamination*, Seattle, v.7, p.531-542, 1998.

NOVAIS, R. F.; NEVES, J. C. L.; BARROS, N. F.; SEDIYAMA, T. Deficiência de manganês em soja cultivada em solo de cerrado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 13, n. 2, p. 199-204, 1989.

NUNES, F.N.; NOVAIS, R.F.; SILVA, I.R.; GEBRIM, F.O.; SÃO JOSÉ, J.F.B. Fluxo difusivo de ferro em solos sob influência de doses de fósforo e de níveis de acidez e umidade. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 28, p. 423-429, 2004.

ODJEGBA, V. J., FASIDI, I. O. Accumulation of trace elements by *Pistia stratiotes*: implications for phytoremediation. *Ecotoxicology*, v. 13, p. 637-646. 2004.

OLIVEIRA, M.W.; SEDIYAMA, C.S.; NOVAIS, R.F.; SEDIYAMA, T. Crescimento de cultivares de soja em condições de baixa de manganês no solo. II. Concentração e alocação do manganês. *Revista Ceres*, v. 44, p. 43-52, 1997.

OLIVEIRA JR., J.A.; MALAVOLTA, E.; CABRAL, C.P. Efeitos do manganês sobre a soja cultivada em solo de cerrado do Triângulo Mineiro. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 35, p. 1629-1636, 2000.

PADMAVATHIAMMA, P. K.; LORETTA, Y. L. Phytoremediation technology: Hyper-accumulation metals in plants. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 184, p. 105-126, 2007.

PAIVA, H. N.; CARVALHO, J. G.; SIQUEIRA, J. O. Teor de nutrientes em mudas de cetiro (*Cedrella fissilis* Vell.), submetidas a doses crescentes de níquel, em solução nutritiva. *Revista Árvore*, v. 26, n. 3, p. 279-284, 2002.

PARKER, D. R.; FEIST, L. J.; VARVEL, T. W.; THOMASON, D. N.; ZHANG, Y. Q. Selenium phytoremediation potential of *Stanleya pinnata*. *Plant and Soil*, v. 249, p. 157-165, 2003.

Perkovich, B. S.; Anderson, T. A.; Kruger, E. L.; Coats, J. R. Enhanced mineralization of [¹⁴C] atrazine in *Kochia scoparia* rhizosferic soil from a pesticide-contaminated site. *Pesticide Science*, v. 46, p. 391-396, 1996.

PETERS, R. W.; SHEM, L. *Use of chelating agents for remediation of heavy metal contaminated soil*. In: VANDEGRIFT, F., REED, D.T., TASKER, I.R. (Eds.), *Environmental Remediation: Removing Organic and Metal Ion Pollutants*. ACS Symposium Series, No. 509. American Chemical Society, Washington (DC), USA, 1992. 275p.

PILON-SMITS, E. A. H.; QUINN, C. F.; TAPKEN, W.; MALAGONI, M.; SCHIAVON, M. Physiological functions of beneficial elements. *Current Opinion in Plant Biology*, v. 12, p. 267-274, 2009.

PIMENTEL, P.M. et al. Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. *Cerâmica*, São Paulo, v. 52, p.194-199, 2006.

PIRES, F. R.; SOUZA, C. M.; SILVA, A. A.; PROCÓPIO, S. O. ; FERREIRA, L. R. Seleção de Plantas com Potencial para Fitorremediação de Tebuthiuron. *Planta Daninha*, Rio de Janeiro, v. 21, p. 451-458, 2003.

R. DEVELOPMENT CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. ed. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2009. 409 p. Disponível em: <<http://www.R-project.org/>>. Acesso em 30 de nov. 2010.

RASKIN, I.; KUMAR, P. B. A. N.; DUSHENKOV, S.; SALT, D. E. Bioconcentration of heavy metals by plants. *Current Opinion Biotechnology*, London, v. 5, p. 285-290, 1994.

RASKIN, I.; ENSLEY, B. Phytoremediation of toxic metals - using plants to clean up the environment. *Plant Science*, Alabama, v. 160, p. 1073 – 1075, 2000.

REDENTE, E. F.; RICHARDS, J. L. Effects of lime and fertilizer amendments on lant growth in smelter impaired soil in Montana. *Arid Soil Research Rehabilitation*, v. 11, p. 353-366, 1997.

- RIBEIRO-FILHO, M.R.; SIQUEIRA, J.O.; CURI, N.; SIMÃO, J.B.P. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 25, p. 495-507, 2001.
- RIEUWERTS J. S.; ASHNORE, M. R.; FARAGO, M. E.; THORNTON, I. The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. *Science of the Total Environment*, v.366, p. 64–875, 2006.
- ROBELLO, E.; GALATRO, A.; PUNTARULO, S. Iron role in oxidative metabolism of soybean axes upon growth. Effect of iron overload. *Plant Science*, v. 172, p. 939-947, 2007.
- RÖMHELD, V.; MARSCHNER, H. Mechanism of iron uptake by peanut plants. I. Fe(III) reduction, chelate splitting, and release of phenolics. *Plant Physiology*, v. 71, p. 949-954, 1983.
- SALT, D. E. Progress towards a molecular understanding of metal hyperaccumulation in plants. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE BIOGEOCHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS. 5., 1999, Vienna – Austria: s.n., p. 26 – 27, 1999.
- SANTOS, G. C. G dos; RODELLA, A. A. Efeito da adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico de B, Zn, Cu, Mn e Pb no cultivo de Brassica juncea. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v.31, p. 793-804, 2007.
- SCHNOOR, J. L. Phytoremediation of soil and ground water. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Technology Evaluation Report TE-02-01. 2002.
- SCHWARTZ, C., ECHEVARRIA, G., MOREL, J. L. Phytoextraction of cadmium with *Thlaspi caerulescens*. *Plant Soil*, v. 24, p. 27–35, 2003.
- SHARMA, N. C., GARDEA-TORRESDEY, J. L., PARSONS, J., SAHI, S. V. Chemical speciation and cellular deposition of lead in *Sesbania drummondii*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 23, p. 2068–2073, 2004.
- SILVEIRA, M. C. P. da. *Estudo Físico-Químico de Água e Capacidade de Absorção de Metais Pesados por Lemna aequinoctialis em um Igarapé do Distrito Industrial de Manaus*. 108 f. 2004. Tese Mestrado. Universidade Federal do Amazonas, Manaus. 2004.
- SIMÃO, J. B. P.; SIQUEIRA, J. O. Solos contaminados por metais pesados: características, implicações e remediação. *Informe Agropecuário*, v. 22, n. 210, p. 18 – 26, 2001.
- SELLAMI, R. et al. Short-term phytoextraction of soil Cd with *Thlaspi caerulescens* and rape. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE BIOGEOCHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS, Uppsala, Suécia, 2003. ANAIS...Suécia: SLU Service, p. 204-205, 2003.

- SMITH, L. A.; MEANS, J. L.; CHEN, A.; ALLEMAN, B.; CHAPMAN, C. C.; TIXIER, J. S.; BRAUNING, S. E.; GAVASKAR, A. R.; ROYER, M. D. *Remedial options for metals-contaminated sites*. Lewis Publishers, Boca Raton: CRC Press, 1995.
- SOARES, C. R. F. S. et al. Acúmulo e distribuição de metais pesados nas raízes, caule e folhas de mudas de árvores em solo contaminado por rejeitos de indústria de zinco. *Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal*, Campinas, v. 13, n. 3, p. 302-315, 2001.
- SOARES, C. R. F. S. *Toxidez de zinco, cobre, cádmio e chumbo para o eucalipto em solução nutritiva*. 1999. 132 f. Dissertação de Mestrado (Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1999.
- SPINOZA-QUINONES, F. R.; ZACARKIM, C. E.; PALACIO, S. M.; OBREGON, C. L.; ZENATTI, D. C.; Removal of heavy metal from polluted river water using aquatic macrophytes *Salvinia* sp. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, v. 35, p. 744-746, 2005.
- SPOSITO, G. *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press: New York. 1989. 290 p.
- SULMON, C. et al.. Sucrose amendment enhances phytoaccumulation of the herbicide atrazine in *Arabidopsis thaliana*. *Environmental Pollution*, v. 145, n. 2, p. 507-515, 2007.
- SURESH, B.; RAVISHANKAR, G. A. Phytoremediation-a novel and promising approach for environmental clean-up. *Critical Reviews in Biotechnology*, v. 24, p. 97-124, 2004.
- TANAKA, R.T.; MASCARENHAS, H.A.A.; MIRANDA, M.A.C.; DEGASPARI, N.; CARMELO, Q.A.C. Ocorrência de deficiência nutricional em soja cultivada em solo de cerrado devido a incorporação superficial do calcário. *Informativo Agrônômico*, v. 51, p. 15-21, 1990.
- TIAN, J. L., ZHU, H. T., YANG, Y. A., HE, Y. K. Organic mercury tolerance, absorption and transformation in *Spartina* plants. *Zhi Wu Sheng Li Yu Fen Zi Sheng Wu Xue Xue Bao Journal of Plant Physiology and Molecular Biology*, v. 30, p. 577-582, 2004.
- TOMÉ Jr., J. B. *Manual para interpretação de análise de solo*. Guaíba: Agropecuária, 1997. 247 p.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY -. A citizen's guide to phytoremediation. Washington, (EPA/542-F-98-011), 1998. 30p.
- USEPA. Introduction to phytoremediation: EPA/600/R-99/107. Cincinnati: National Risk Management Research Laboratory, 2000.
- UTSUNAMYIA, T. Japanese Patent Application No 55- 72959. 1980
- VOSE, J. M. et al. Leaf water relations and sapflow in Eastern cottonwood (*Populus deltoides* Bartr.) trees planted for phytoremediation of a groundwater pollutant. *International Journal of Phytoremediation*, v. 2, p. 53-73, 2000.

WEI, S. H., ZHOU, Q. X., WANG, X., CAO, W., REN, L. P., SONG, Y. F. Potential of weed species applied to remediation of soils contaminated with heavy metals. *Journal of Environmental Science*. China, v. 16, p. 868–873, 2004.

WU, H. B.; TANG, S. R. Using elevated CO₂ to increase the biomass of a *Sorghum vulgare* x *Sorghum vulgare* var. *sudanense* hybrid and *Trifolium pratense* L. and to trigger hyperaccumulation of cesium. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 861–870, 2009.

WU, L.H.; LUO, Y.M.; XING, X.R.; CHRISTIE, P. EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 102, p. 307–318, 2004.

XIONG, Y. H.; YANG, X. E.; YE, Z. Q.; HE, Z. L. Characteristics of cadmium uptake and accumulation by two contrasting ecotypes of *Sedum alfredii* Hance. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Water Air Soil Pollut*, 184: p. 105 – 126, 125, 2004. *Hazardous Substances & Environmental Engineering*, v. 39, p. 2925–2940. 2007.

XUE, S. G.; CHEN, Y. X.; REEVES, R. D.; BAKER, A. J., LIN, Q.; FERNANDO, D. R. Manganese uptake and accumulation by the hyperaccumulator plant *Phytolacca acinosa* Roxb. (*Phytolaccaceae*). *Environmental Pollution*, v. 131, p. 393–399, 2004.

ZEITOUNI, C. F. et al. Fitoextração de cádmio e zinco de um Latossolo vermelho-amarelo contaminado com metais pesados. *Bragantia*, Campinas, v. 66, n. 4, p. 649–657, 2007.

ZOHNY, E. A. Cobalt in alluvial Egyptian soils as affected by industrial activities, *Journal Environmental Science & Technology*. Beijing, v. 14, p. 34–38, 2002.