



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DOUTORADO EM BIOTECNOLOGIA

**ABSORÇÃO DE METAIS PESADOS DE SOLOS
CONTAMINADOS DO ATERRO SANITÁRIO E PÓLO
INDUSTRIAL DE MANAUS PELAS ESPÉCIES DE
PLANTAS *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum* E
*Caesalpinia echinata***

EDSON VALENTE CHAVES

Manaus
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DOUTORADO EM BIOTECNOLOGIA

ABSORÇÃO DE METAIS PESADOS DE SOLOS
CONTAMINADOS DO ATERRO SANITÁRIO E PÓLO
INDUSTRIAL DE MANAUS PELAS ESPÉCIES DE
PLANTA *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum* E
Caesalpinia echinata

Tese apresentada à Universidade Federal do Amazonas, como parte das exigências do Curso multidisciplinar de Pós-graduação em Biotecnologia na área de concentração agroflorestal para obtenção do título de Doutor.

EDSON VALENTE CHAVES

ORIENTADOR: GENILSON PEREIRA SANTANA

Manaus
2008

Ficha Catalográfica
(Catalogação na fonte realizada pela Biblioteca Central – UFAM)

Chaves, Edson Valente

C512a Absorção de metais pesados de solos contaminados do aterro sanitário e pólo industrial de Manaus pelas espécies de plantas *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum* e *Caesalpinia echinata* / Edson Valente Chaves. - Manaus: UFAM, 2008.

87 f.; il. color.

Tese (Doutorado em Biotecnologia) — Universidade Federal do Amazonas, 2008.

Orientador: Prof. Dr. Genilson Pereira Santana

1. Solos – Toxidade 2. Solos - Tratamento químico 3. Resíduos sólidos urbanos 4. Solos - Contaminação 5. Fitorremediação I. Santana, Genilson Pereira II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

CDU 631.462(811.3)(043.3)

Dedico este trabalho, como prova de amor e carinho a minha esposa Márcia Regina B. da C. Chaves, filhas Letícia da Costa Chaves e Luane da Costa Chaves. Em memória de meus pais.

“Que lindo foi vê-las nascerem e crescerem, Leguminosae: Senna multijuga, Caesalpinia echinata e Shizolobium amazonicum, esbeltas, exuberantes, folhosas e imponentes. Imprescindíveis para a ciência e importante para o meio ambiente.”

Edson Valente Chaves

AGRADECIMENTOS

A DEUS, por me permitir vencer mais essa etapa.

À minha esposa, Márcia Regina B. da C. Chaves, Filhas, Letícia da Costa Chaves e Luane da Costa Chaves, pelo amor, apoio e paciência.

Ao meu professor orientador, Genilson Pereira Santana pela amizade, orientação, serenidade e confiança em todos os momentos.

A todos os funcionários e professores da Gerência de Química do CEFET-AM, muito obrigado pela colaboração e apoio.

A professora doutora Ana Mena Barreto do CEFET-AM pelas sugestões e críticas.

Aos meus colegas de curso de Engenharia Ambiental e Engenharia Química do CEULM/ULBRA, pelos momentos agradáveis e apoio.

Aos alunos de PIBIC, Keyla Daniela de Souza Almeida, Bruna Monteiro da Silva e Juliana Rodrigues da Silva, pela ajuda na construção deste trabalho e amizade.

Aos meus colegas de Pós-graduação, pela alegria e amizade.

A todos aqueles que, direta e indiretamente, participaram e me acompanharam durante este processo, minha eterna gratidão.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS E QUADROS	xii
RESUMO GERAL	xiii
GENERAL ABSTRACT	xiv
CAPÍTULO 1	1
1 INTRODUÇÃO GERAL	2
CAPÍTULO 2	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 METAIS PESADOS E SUA TOXICIDADE NO SOLO	5
2.2 SOLUBILIDADE METAIS PESADOS NO PERFIL DO SOLO	7
2.3 TRATAMENTO QUÍMICO SELETIVO DE METAIS PESADOS	10
2.3.1 Seleção das Frações Sequenciais	11
2.4 DEGRADAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS: CHORUME E METAIS PESADOS	13
2.5 A INDÚSTRIA E O MEIO AMBIENTE	14
2.5.1 Meio Ambiente e a Cidade de Manaus	15
2.6 REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS	17
2.7 CONSOLIDAÇÃO DA BIORREMEDIAÇÃO	18
2.7.1 Conceito e Ramificações	19
2.8 FITORREMEDIAÇÃO	19
2.8.1 Mecanismo da Fitorremediação	23
2.8.2 Pré-requisitos para utilização da fitorremediação	24
2.8.3 Potencialidades e limitações da fitorremediação	25

3	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	28
CAPÍTULO 3	COMPORTAMENTO DOS METAIS PESADOS Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn EM SOLOS CONTAMINADOS DO ATERRO SANITÁRIO E POLO INDUSTRIAL DE MANAUS	35
	RESUMO	36
	ABSTRACT	36
	INTRODUÇÃO	37
	MATERIAL E MÉTODOS	37
	DESCRIÇÃO DA ÁREA	37
	PREPARO DA AMOSTRA	38
	DETERMINAÇÃO DOS ATRIBUTOS QUÍMICOS E FÍSICOS	38
	EXTRAÇÃO SEQUENCIAL PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS	38
	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
	ESTUDO DAS FRAÇÕES GEOQUÍMICAS DE Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn E Ni	41
	CONCLUSÃO	45
	AGRADECIMENTOS	45
	BIBLIOGRAFIA CITADA	46
CAPÍTULO 4	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE METAIS PESADOS EM SOLOS CONTAMINADOS, FITORREMEDIADOS PELAS ESPÉCIES ARBÓREAS <i>Senna Multijuga</i> , <i>Schizolobium amazonicum</i> e <i>Caesalpinia echinata</i>	48
	RESUMO	49

SUMMARY	49
INTRODUÇÃO	50
MATERIAIS E MÉTODOS	52
COLETA DAS AMOSTRAS	52
EXTRAÇÃO SEQUENCIAL E DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS	53
ANÁLISES ESTATÍSTICAS	53
RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
ANÁLISES ESTATÍSTICAS MULTIVARIADAS	56
CONCLUSÃO	61
AGRADECIMENTOS	61
LITERATURA CITADA	61
CAPÍTULO 5 A EFICIÊNCIA DAS ESPÉCIES <i>Senna multijuga</i> , <i>Schizolobium amazonicum</i> e <i>Caesalpinia echinata</i> PARA REMOVER METAIS PESADOS EM SOLOS CONTAMINADOS	64
ABSTRACT	65
RESUMO	65
INTRODUÇÃO	66
MATERIAL E MÉTODOS	67
DESCRIÇÃO DAS ESPÉCIES ARBÓREAS EM ESTUDO	67
COLETA DAS AMOSTRAS	68

ANÁLISE DO TECIDO VEGETAL	69
RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
ANÁLISES DE METAIS PESADOS NAS ESPÉCIES FITORREMEIADORAS	70
CONCLUSÃO	75
AGRADECIMENTOS	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
ANEXO	79

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2		
Figura 2.1 -	Dinâmica dos metais pesados do solo (Adaptada de Anta, 1996 <i>apud</i> Garcia e Dorronsoro, 2006).	7
Figura 2.2 -	Propagação dos efeitos da poluição do meio físico e na biota (Adaptado de Valle, 1995).	15
Figura 2.3 -	Mecanismo e fisiologia vegetal de fitorremediação de solos contaminados com metais pesados. Fonte: Schnoor et al. (1995).	22
CAPÍTULO 3		
Figura 1 -	Fluxograma das etapas das extrações sequenciais para extração de metais pesados nas frações geoquímicas de solo.	39
Figura 2 -	Distribuição relativa de metais pesados entre as frações geoquímicas dos solos do ASC, PIM e controle.	42
CAPÍTULO 4		
Figura 1 -	Distribuição relativa metais pesados em solos contaminados fitorremediados, depois de cinco meses, pelas espécies arbóreas <i>S. multijuga</i> , <i>S. amazonicum</i> e <i>C. echinata</i> .	54
Figura 2 -	Relação entre as variáveis das componentes principais PC1 <i>versus</i> PC2 obtidos dos dados relativos à concentração de metais pesados contidos nos solos controle, contaminados (ASC e PIM) e fitorremediados com as espécies arbóreas <i>S. multijuga</i> , <i>S. amazonicum</i> e <i>C. echinata</i> .	57
Figura 3 -	Matriz de correlação linear dos dados relativos à concentração de metais pesados contidos nos solos controle, contaminados (ASC e PIM) e fitorremediados com as espécies arbóreas <i>S. multijuga</i> (S.M), <i>S. amazonicum</i> (S.A) e <i>C. echinata</i> (C.E).	58
Figura 4 -	Dendogramas dos dados relativos às frações geoquímicas dos solos Controle (NC), contaminados (ASC e PIM) e fitorremediados com as espécies arbóreas <i>S. multijuga</i> (SM), <i>S. amazonicum</i> (SA) e <i>C. echinata</i> (CE).	61
CAPÍTULO 5		
Figura 1 -	Distribuição relativa dos metais pesados nas espécies <i>S. multijuga</i> (S.M), <i>S. Amazonicum</i> (S.A) e <i>C. echinata</i> (C.E) utilizadas na remediação de solos contaminados (C) do PIM (P) e ASC (A).	71
Figura 2 -	Taxa de absorção em % de metais pesados pelas espécies <i>Senna multijuga</i> , <i>Schizolobium amazonicum</i> e <i>Caesalpinia echinata</i> em	73

solos C e M do ASC e PIM.

LISTA DE TABELAS E QUADROS

CAPÍTULO 2		
Tabela 2.1 -	Classificação de alguns elementos de acordo com a toxicidade na fauna e flora.	6
Tabela 2.2 -	Mobilidade relativa de alguns metais no solo.	10
Tabela 2.3 -	Procedimentos de extração seqüencial, indicadas pelos autores, usadas para extrair vários componentes do solo e sedimentos.	12
Tabela 2.4 -	Resultados de alguns trabalhos realizados no Igarapé do Quarenta, na região do PIM.	16

CAPÍTULO 3		
Tabela 1 -	Soluções utilizadas para a extração seqüencial de metais pesados das fases geoquímicas das amostras de solo.	38
Tabela 2 -	Atributos químicos e físicos dos solos contaminados do ASC, PIM e controle.	40
Tabela 3 -	Concentração, em mg kg ⁻¹ , dos metais pesados nas frações geoquímicas em solo contaminado do ASC, do PIM e do controle.	41

CAPÍTULO 4		
Quadro 1 -	Equações de regressão da concentração de metais pesados presentes nas frações de tratamento seletivo nos solos controle, ASC e PIM.	56

CAPÍTULO 5		
Tabela 1 -	Taxa de crescimento (cm) mensal das espécies em cinco meses de plantio em solo do ASC, PIM e controle.	70

RESUMO GERAL

Os metais pesados se acumulam freqüentemente na camada superior do solo, ficando acessíveis as raízes das plantas. Em estágio avançado de contaminação podem chegar a dizimar a biota ou, mesmo apresentar concentrações milhares de vezes maiores do que no sistema aquático. Isso ocorre devido às mudanças nas suas formas químicas possibilitando o acúmulo em organismos vivos. Neste trabalho avaliaram-se o comportamento das espécies *Senna multijuga*, *Caesalpinia echinata* e *Shizolobium amazonicum* em solos contaminados por metais pesados do aterro sanitário de Manaus (ASC) e Pólo Industrial de Manaus (PIM). O estudo foi desenvolvido em casa de vegetação durante cinco meses. No solo, foram analisados os atributos químicos e físicos e concentração dos metais pesados por espectrometria de absorção atômica (FAAS) em chama ar-acetileno nas frações trocável, carbonácea, oxidada e matéria orgânica. Nas plantas, foram separadas as partes aéreas e radiculares, secas a 65 °C, digeridas com HNO₃ e HClO₄ (4:1) a 200 °C por duas horas e as concentrações de metais pesados determinadas por FAAS. Os metais possuem distribuições diferentes nos solos contaminados, sendo influenciados por fatores como pH, capacidade de troca catiônica (CTC), quantidade de matéria orgânica, complexação, competição iônica e interações químicas que contribuíram para sua mobilidade e/ou adsorção. As análises hierárquica (HCA) e componentes principais (PCA) revelaram uma similaridade entre os solos estudados e com relações fortes entre Cd, Co, Cr e Mn, no solo do ASC e Cd, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn no solo do PIM. A espécie *Senna multijuga* foi a que melhor se desenvolveu nos solos contaminados. A *Caesalpinia echinata* possui potencial acumulador para os elementos Mn e Zn. As três espécies podem ser classificadas como fitoextratora e hiperacumuladora para Co, Cd, Cu, Ni, Mn, Fe, Cr, Zn e Pb, independentemente dos solos analisados.

Palavras chave: Mobilidade de metais, frações geoquímicas, fitorremediação, espécies arbóreas, hiperacumuladora.

GENERAL ABSTRACT

Heavy metals accumulate up frequently in the top layer of soil on the roots accessible principles of the plants. In advanced stages of infection may reach decimate the biota or even present concentrations thousands of times higher than in the aquatic system. This is due to changes in its chemical forms allowing the build up in living organisms. This study evaluated is the behavior of the species *Senna multijuga*, *Caesalpinia echinata* and *Shizolobium amazonicum* in soils contaminated by heavy metals from landfill (ASC) and Manaus Industrial Pole (PIM). The study was conducted in a greenhouse for five months. In soil, were analyzed the chemical and physical attributes and concentration of heavy metals by atomic absorption spectrometry, (FAAS) in the air-acetylene flame in fractions exchangeable, carbonate, iron/manganese oxide and organic matter. The plant, the parties were separated and air root, dried at 65 °C, digested with HNO₃ and HClO₄ (4:1) at 200 °C for two hours and the concentrations of heavy metals determined by FAAS. The results showed that the metals have different distributions in contaminated soil, being influenced by factors such as pH, CEC, amount of organic matter, complexation, competition ion and chemical interactions that contributed to their mobility and/or adsorption. The hierarchical analysis (HCA) and major components (PCA) revealed a similarity between the soils and with strong relationships between Cd, Co, Cr, Mn, in the soil of the ASC and Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in the soil the PIM. The hierarchical analysis (HCA) and major components (PCA) revealed a similarity between the soils and with strong relationships between Cd, Co, Cr, Mn, in the soil of the ASC and Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in the soil the PIM. The species multijuga Senna was the best that it was developed in contaminated soil. The *Caesalpinia echinata* has potential accumulator to the elements Mn and Zn. The three species can be classified as fitoextratora and hiperacumuladora for Co, Cd, Cu, Ni, Mn, Fe, Cr, Zn and Pb, regardless of the soil analyzed.

Keywords: heavy metal mobility, geochemical fraction, phytoremediation, shrub species, hyperaccumulator.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO GERAL

Os metais são elementos que ocorrem naturalmente no ambiente. Muitos exercem funções fisiológicas em plantas, animais, microrganismos, sendo considerados, portanto, essenciais. Entretanto, quando suas concentrações são elevadas, causam danos ao ambiente. Ao entrar na cadeia alimentar e serem absorvidos pelo homem são responsáveis por diversas doenças, destacando mal de Minamata, doença de Wilson, câncer de diversas formas etc. Por causa disso, são conhecidos como metais pesados, metais tóxicos, entre outros.

Particularmente no solo, os metais apresentam baixa mobilidade devido aos processos de adsorção/dessorção, precipitação/sobulização, complexação, oxi-redução, etc. Com isso, é possível encontrar um metal fazendo parte das diversas formas químicas. Portanto, a toxicidade de metais pesados no solo é, a princípio, muito baixa. Infelizmente, a atividade industrial, juntamente, com o aumento do despejo de resíduos sólidos urbano, aumentou consideravelmente a quantidade de metal no solo. Esse fato tornou esse compartimento ambiental uma fonte poluidora cujas conseqüências principais são a redução de áreas agricultáveis no mundo e contaminação dos mananciais aquáticos superficiais e subterrâneos.

Existem várias técnicas para remediar solos, dentre as quais as mais importantes são a precipitação, incineração, processos eletroquímicos, etc. Todas baseadas em dois princípios: *in situ* e *ex-situ*. Em se tratando de solo, remediar o solo *in situ* representa uma vantagem muito grande. *In situ*, não há a necessidade de fazer o transporte de grandes quantidades de solos contaminados, além de que, o problema é resolvido no próprio local.

Apesar de ser conhecida desde os tempos dos gregos, a capacidade de planta em absorver metais só foi impulsionada na remediação de solo na década de 90. Mesmo sendo incipiente, a técnica denominada de fitorremediação cresceu rapidamente, tornando-se uma ótima opção para a remediação de solo *in situ*.

O princípio básico desta técnica é a utilização de planta que cresce na região contaminada para remediar o solo. O processo pelo qual a planta realiza a remediação, ainda não está bem esclarecido. O que se sabe é que as plantas podem hiperacumular, tolerar, volatilizar contaminantes como os metais pesados. Outro fato desconhecido do processo de fitorremediação é a mobilidade dos íons metálicos.

A caracterização de íons metálicos em matrizes sólidas passou a ser um desafio cujas informações sobre os níveis de contaminação e mobilidade são importantes, não só para uma avaliação atual, mas também futura. Dentre as formas de especiação citadas na literatura, sendo

que a extração seqüencial baseada em um conjunto de reagentes seletivos é a mais utilizada para o estabelecimento da distribuição de íons metálicos por frações separadas em trocável, oxídica, orgânica, carbonácea e residual. As quatro primeiras dizem respeito à presença dos metais de momento, assim a fração trocável é referente ao íon metálico disponível no momento. As outras três dependem de fatores como pH e potencial eletroquímico (pE). A residual se refere aquele metal que faz parte da estrutura do mineral presente no solo.

Ao determinar a concentração de metais pesados no sistema solo-planta do cultivo da *Senna multijuga*, *Caesalpinia echinata* e *Shizolobium amazonicum* em solo contaminado do aterro sanitário e Pólo Industrial de Manaus, este trabalho mostra o comportamento desses elementos durante um processo de fitorremediação. Para melhor compreensão a presente tese foi dividida em cinco partes, além desta. Na primeira parte, denominada Capítulo 2, é apresentada uma Revisão Bibliográfica tratando de temas como definição, toxicidade, mobilidade, extração seqüencial, presença no ambiente, remediação de solos contaminados por metais pesados. Neste Capítulo também é tratada a fitorremediação com os seus conceitos, definições e usos.

As frações trocáveis, carbonácea, oxídica e matéria orgânica foram usadas para avaliar o comportamento de metais pesados nos dois solos contaminados, sendo que os resultados obtidos são apresentados no Capítulo 3.

No Capítulo 4 foi realizada uma análise do comportamento dos metais pesados durante o processo de fitorremediação realizado pelas espécies *Senna multijuga*, *Caesalpinia echinata* e *Shizolobium amazonicum*. Essa avaliação baseou-se na distribuição dos metais pesados nas quatro frações mencionadas anteriormente; ou seja, verificou-se qual a mobilidade desses elementos pelas frações trocáveis, carbonácea, oxídica e matéria orgânica.

A eficiência em fitorremediar metais pesados das espécies *Senna multijuga*, *Caesalpinia echinata* e *Shizolobium amazonicum* foi verificada e os seus resultados apresentados no Capítulo 5. Neste capítulo, também é feita uma classificação das plantas, segundo sua capacidade de absorção de metais em hiperacumuladora ou não.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Ao longo dos anos, o termo “metais pesados” foi intensamente usado como um nome para elementos metálicos associados com a contaminação. Resoluções, como do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA 357/05), especificam uma lista de “metais pesados” e seus efeitos. Há também uma tendência para assumir que todos os denominados “metais pesados” sejam altamente tóxicos ou apresentem propriedades ecotóxicas. Infelizmente, esta denominação prejudica qualquer discussão sobre o uso de tais elementos (DUFFUS, 2002). O uso mais antigo deste termo é encontrado na literatura inglesa, de acordo com o Dicionário Inglês Oxford, encontra-se em um livro de química inorgânica escrito por Niels Bjerrum, 3ª edição Dinamarquesa, traduzido por Sino, publicado em Londres (BJERRUM, 1936).

A definição de Bjerrum foi baseada na densidade da forma elementar de um metal, classificando como “metais pesados” aqueles elementos que possuíssem densidade acima de 7 g cm^{-3} . Por vários anos esta definição foi modificada sem nenhuma consistência e/ou consenso (VAN NOSTRAND, 1964; GRANT, R e GRANT, C, 1987; PARKER; 1989; LOZET e MATHIEU, 1991). Morris (1992), por exemplo, chegou à conclusão que a densidade deveria ser maior que 5 g cm^{-3} . Entretanto, outros autores como Thornton (1995), Falbe e Regitz (1996) propuseram outros valores de densidades > 6 e $> 5 \text{ g cm}^{-3}$, respectivamente. Qualquer idéia para definir “metais pesados” em relação à densidade deve ser descartada devido à falta de consenso (DUFFUS, 2002). Tal terminologia não foi, em nenhum momento, utilizada pela *International Union Of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) em suas recomendações bem como, compêndios (McNAUGHT e WILKINSON, 1997).

Portanto, a utilização do termo “metais pesados” se deve meramente a sua estigmatização, no decorrer das décadas, por muitos autores em vários trabalhos científicos, que atribuíram a estes elementos riscos de toxicidade e ecotoxicidade nos diversos compartimentos do ambiente (McBRIDE, 1989; ALLOWAY, 1990; AMARAL SOBRINHO, 1993; BAKER, 1994; SALGADO, 1996; ABREU et al., 1998; RIBEIRO FILHO, 1999; ACCIOLY e SIQUEIRA, 2000; HALL, 2002).

2.1 METAIS PESADOS E SUA TOXICIDADE NO SOLO

Em termos de poluição ambiental, os metais podem ser classificados de acordo com três critérios: não-crítico; tóxico e muito tóxico (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 – Classificação de alguns elementos de acordo com a toxicidade na fauna e flora.

Toxicidade	Elementos
Não crítico	Na, K, Mg, Ca, H, O, N, C, P, Fe, S, Cl, Br, F, Li, Rb, Sr, Si
Tóxico	Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, La, Os, Rh, Ir, Ru, Ba, Al
Muito tóxico	Be, Co, Ni, Zn, Cu, Sn, As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi

Fontes: Forster e Wittmann (1983), McBride (1994) e Oliver, (1997).

A toxicidade dos metais é uma questão de dose ou de tempo de exposição, da sua forma físico-química e da via de administração e/ou absorção. O seu caráter tóxico depende da interação com o organismo vegetal e normalmente ocorre em três etapas:

- I. Estágio de entrada e absorção;
- II. Estágio no organismo, onde ocorrem transporte, a distribuição, acumulação, biotransformação e efeito; e
- III. Estágio de saída do organismo.

Em cada um desses estágios, encontram-se elementos em diferentes formas químicas e físicas, cujas características anatômicas e propriedades fisiológicas dos órgãos ou sistema são apropriadas para as diversas interações observadas nos organismos (DINARDI et al., 2003).

Resíduos contendo metais pesados resultam, na maioria das vezes, de atividades antrópicas, podendo ser encontrados na forma sólida, semi-sólida, líquida ou gasosa. Dependendo das espécies químicas podem apresentar risco efetivo ou potencial à saúde humana, além de gerar impactos ambiental e sócio-econômico. Desta forma, o manuseio, acondicionamento, coleta, transporte e disposição final exigem cuidados especiais (AMARAL SOBRINHO et al., 1998).

Particularmente, no caso do solo, a poluição por metais pesados está ligada aos processos de acúmulo e transporte desses elementos como a fração argila, que é responsável pelas interações líquido-sólida. Esta interação é bastante complexa, pois envolve reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução, tanto na fase inorgânica quanto na fase orgânica dos componentes da fração argila (Figura 2.1) (SPOSITO, 1989; ALLOWAY, 1990; AMARAL SOBRINHO, 1993). Atributos tais como pH, teor de matéria orgânica, presença de óxidos de ferro, alumínio ou manganês, quantidade de argila, potencial redox são responsáveis pelo comportamento e disponibilidade/mobilidade de metais pesados no solo. Dentre os quais, o valor de pH e o potencial redox são os mais relevantes, que além de afetarem diretamente as reações que ocorrem no meio, são também os principais fatores que controlam a disponibilidade

dos metais pesados em solução do solo (PIERANGELI et al. 2001).

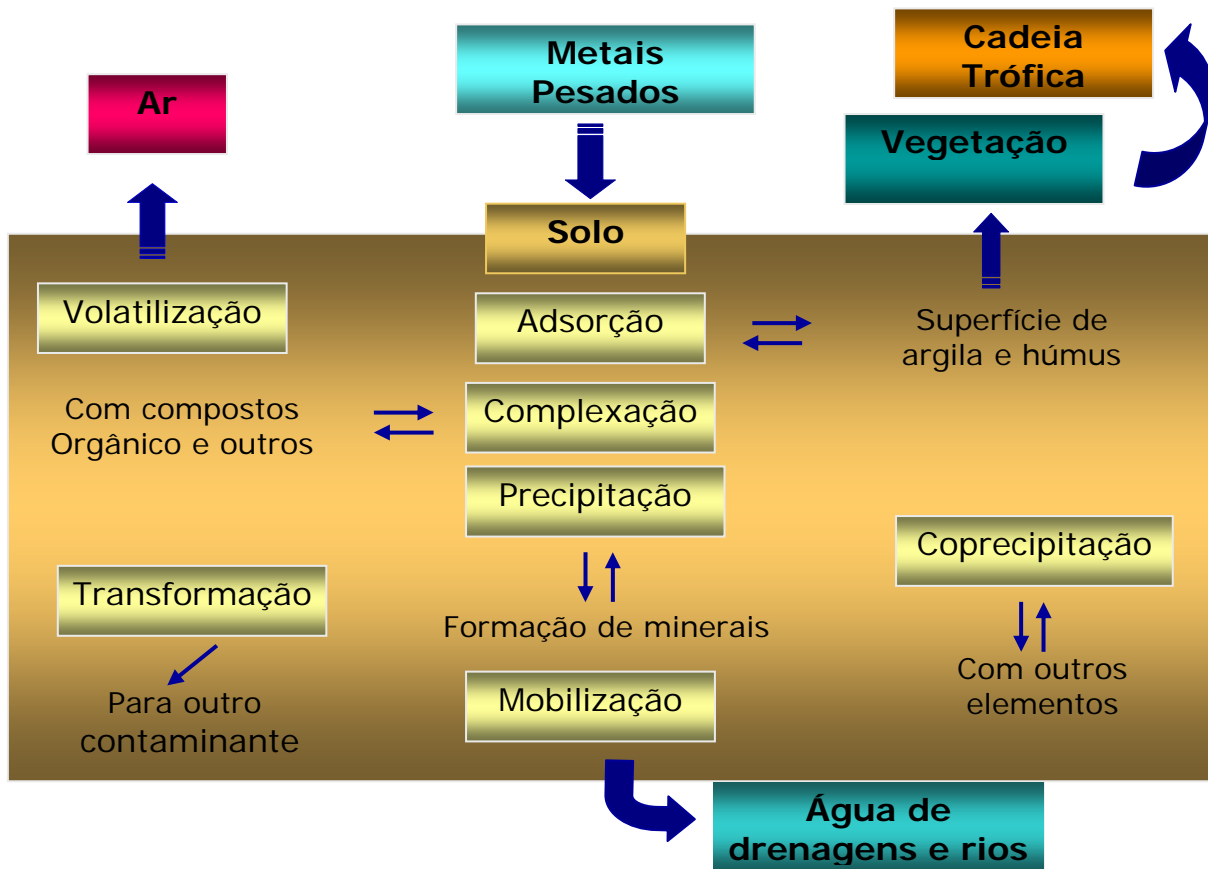


Figura 2.1 – Dinâmica dos metais pesados do solo (Adaptada de Anta, 1996 *apud* Garcia e Dorronsoro, 2006).

Os processos físicos e químicos fazem com que os metais estejam na forma solúvel, fixada pelos minerais do solo, precipitada com outros componentes, na biomassa e complexada com alguns componentes da matéria orgânica. Sendo assim, um dado metal presente na solução do solo tem seu equilíbrio relacionado com as partículas de argila, oxihidróxido de ferro, alumínio e manganês, além de quelantes solúveis (WARMAN e COPPER 2000).

2.2 SOLUBILIDADE DE METAIS PESADOS NO PERFIL DO SOLO

O solo pode ter suas propriedades bioquímicas e biológicas alteradas com a presença de metais pesados. Ao serem absorvidos por organismos do solo, esses elementos em altas concentrações causam fitotoxicidade e morte dos mesmos. Por causa dessas características, a mobilidade de metais pesados no solo tem sido objeto de várias pesquisas (e.g. MUÑOS, 2002;

CASTILHO JUNIOR, 2003; ZANELLO, 2006).

Na maioria das vezes, as formas tóxicas dos metais pesados apresentam baixa mobilidade no solo (PIERANGELI et al., 2001). Individualmente, apresentam mobilidade diversificada, com propriedades e característica cuja descrição mais detalhada dos elementos estudados neste trabalho é apresentada a seguir:

- I. **Cádmio:** a mobilidade deste elemento está relacionada ao valor de pH, reações de oxirredução e formação de complexos. Assim como os outros metais, pode participar de reações de troca iônicas em superfície de minerais argilosos negativamente carregados. Sendo que, em solos ácidos, a reação é reversível. Entretanto, a sua adsorção muitas vezes implica no pH e podendo se tornar irreversível. Precipita como compostos insolúveis, forma de complexos ou quelatos pela interação com matéria orgânica (AZEVEDO e CHASIN, 2003).
- II. **Cobalto:** A mobilidade deste elemento está diretamente relacionada às partículas do solo e, portanto, sua lixiviação no perfil é muito difícil. Desta forma, a sua mobilidade depende das cargas negativas dos argilominerais, que, por sua vez, é influenciada pelo valor de pH (ATSDR, 2005).
- III. **Cobre:** este metal se complexa mais fortemente e em maior proporção com substâncias orgânicas, logo sua maior mobilidade ocorre somente em pH próximo a 3,0 (ISLAM et al., 2000). Essa peculiaridade explica a concentração deste elemento nos primeiros centímetros do solo, estima-se que, aproximadamente, 50% do Cu encontram-se ligados à matéria orgânica, cerca de 18% na forma de hidroxicarbonatos, 7% no estado adsorvido, 11% ligados a outros ânions e 6% irreversivelmente adsorvido. Somente 3% são extraído em pH 4,5, indicando ser esta a porcentagem de Cu móvel (HSDB, 2000).
- IV. **Chumbo:** este elemento é considerado um dos metais pesados com menor mobilidade, sendo acumulado naturalmente nos horizontes superficiais. A forma química em que se encontra nos solos varia consideravelmente de um tipo de solo para outro, pois está sempre associado a argilominerais, oxiidróxidos de ferro, alumínio e manganês (KABATA-PENDIAS e PENDIAS 2000; FRANCHINI et al., 1999).
- V. **Crômio:** em valor de pH 5,5 este metal se encontra quase totalmente precipitado, sendo seus compostos considerados muito estáveis no solo. Por outro lado, o Cr^{6+} é

muito instável em solos e é facilmente mobilizado em meio ácido ou alcalino. Enquanto a adsorção do Cr^{6+} diminui com o aumento do pH, a adsorção do Cr^{3+} aumenta. O seu comportamento pode ser modificado pela formação de complexos orgânicos com o metal (MERTZ 1969; KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992).

- VI. **Ferro:** sua mobilidade é muito baixa sob condições de oxidação e em ambiente ácido, neutro a alcalino e redutor. As principais barreiras geoquímicas deste elemento são oxidações; aumento de pH; precipitação sob a forma de óxidos, hidróxidos ou oxiidróxidos de ferro, co-precipitando muitos outros metais. O aumento de sua mobilidade depende do pH, do teor de fosfato e de outros metais (REIMANN e CARITAT, 1998).
- VII. **Manganês:** o mecanismo que governa o movimento do Mn depende da concentração e da propriedade do solo. Concentração $< 0,4 \mu\text{molar}$, a difusão é o mecanismo preponderante; $> 14 \mu\text{molar}$, o fluxo de massa é mais importante. Sua mobilidade é largamente controlada pelas condições de pH e redox, estes fatores são importantes na determinação da quantidade de Mn em solução e, conseqüentemente, na sua lixiviação (CAMARGO, 2006).
- VIII. **Níquel:** 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).
- IX. **Zinco:** o aumento da sua mobilidade ocorre em condições de oxidação elevada em meio ácido. Em ambiente neutro, alcalino e redutor apresenta pouca mobilidade. Tem como principais barreiras o pH, a adsorção pelas argilas, óxidos de Fe-Mn e matéria orgânica (REIMANN e CARITAT, 1998).

A Tabela 2.2 apresenta uma síntese da mobilidade de alguns metais pesados em solos, além dos fatores que influenciam a mobilidade destes elementos.

Tabela 2.2 – Mobilidade relativa de alguns metais no solo.

Elemento	Síntese de Mobilidade	Mobilidade Relativa
Cd ²⁺	Cátion é adsorvido moderadamente em óxidos metálicos e argilas	Média
	Forma carbonato e sulfeto insolúveis	Baixa
Cr ³⁺	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas	Baixa
	Forma precipitado insolúvel do óxido do metal	Baixa
Cr ⁶⁺	Oxiânion é adsorvido moderadamente em óxidos metálicos a baixo pH.	Média
	Adsorção mais fraca a pH alto	Alta
Cu ²⁺	Cátion é adsorvido fortemente em húmus, óxidos metálicos e argilas.	Baixa
	Forma óxidos metálicos insolúveis e sulfetos	Baixa
	Forma complexos insolúveis a pH alto	Média
Ni ²⁺	Cátion se comporta de modo semelhante ao Cu(II)	Baixa
Zn ²⁺	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas; forma sulfetos insolúveis.	Baixa
	A baixo pH, é adsorvido fracamente, forma complexos solúveis em pH alto.	Alta

Fonte: Adaptado de Guilherme et al. (2003).

2.3. TRATAMENTO QUÍMICO SELETIVO

A contaminação por metais pesados em solos tem sido avaliada com extrações químicas simples e seqüenciadas, cujas formas químicas dos elementos associados a frações geoquímicas são identificadas (AMARAL SOBRINHO et al., 1998 e RIBEIRO FILHO et al., 1999). Na literatura é possível encontrar vários processos experimentais, propostos para a especiação de metais pesados (TESSIER et al., 1979; ABREU et al., 1998; JORDÃO, 1999; RIBEIRO FILHO et al., 1999). É possível classificar esses métodos seqüenciais em:

- I. Aqueles designados para efeito da separação somente entre metais residuais e não-residuais e;

II. Os mais elaborados fazendo uso da extração seqüencial.

Apesar da rapidez e da simplicidade relativa, o primeiro método envolve uma extração simples e possibilita apenas uma comparação entre as amostras e o branco, pois nele é feita uma determinação da concentração total de metais. Dentre os reagentes usados nenhum é capaz de quantificar a forma de metais residuais sem atacar a forma não-residual. Já o uso de extrações seqüenciadas, que visa o fracionamento das espécies químicas, demanda maior tempo nas análises, permite fazer inferências sobre a origem, forma e ocorrência, biodisponibilidade, fluxos, mobilidade e transporte dos metais. Este procedimento fornece informações importantes a respeito dos metais associados às formas de maior e menor solubilidade, trocável, carbonácea e residual (RIBEIRO FILHO et al., 1999).

2.3.1 Seleção das Frações Seqüenciais

Os metais presentes em sedimento e solo estão associados, normalmente, às formas químicas mais lábeis, solúveis, trocáveis e associadas a carbonatos, ou mais estáveis e de menor mobilidade e/ou, biodisponibilidade, ligadas à fração oxídica, a matéria orgânica e residual (CAÑADAS et al., 1986; RAMOS et al., 1994; RIBEIRO FILHO et al., 1999). Baseados nessas características foram criados uma série de métodos de extração seletiva (Tabela 2.3).

A distribuição química, a retenção e a mobilidade das espécies metálicas no solo são dependentes de inúmeras propriedades do solo e a elucidação exata desta distribuição até hoje não foi obtida, dada à complexidade do sistema. Assim, métodos alternativos de acesso a tais informações têm sido desenvolvidos, destacando-se os métodos de extração seqüencial por soluções extratoras de Tessier et al. (1979). A extração seqüencial se inicia com extratores mais fracos e o poder de extração aumenta a cada fração definida que se extrai, determinando a concentração das formas físico-químicas individuais dos elementos que, em conjunto, constituem a concentração total dos mesmos na amostra, possibilita a obtenção de novos dados para prever sua absorção.

Tabela 2.3 - Procedimentos de extração seqüencial, indicadas pelos autores, usadas para extrair vários componentes do solo e sedimentos.

Autores	Extratores	Fração
Tessier et al. (1979)	MgCl ₂	Trocável
	NaAc/HAc	Carbonacea
	NH ₂ OH • HCl/HAc	Oxídica
	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /NH ₄ Ac	Orgânica
	HF/HClO ₄	Residual
Sposito et al. (1982)	KNO ₃	Trocável
	NaOH	Sorvida
	EDTA	Orgânica
	HNO ₃	Carbonácea e sulfídica
Miller e McFee (1983)	H ₂ O	Solúvel em água
	KNO ₃	Trocável
	Na ₄ P ₂ O ₇	Orgânica
	EDTA	Carbonácea
	NH ₂ OH. HCl/HNO ₃	Oxídica
	Na-citrate/NaHCO ₃ /Na ₂ S ₂ O ₄	Óxido de Fe cristalino ocluso
	HNO ₃	Sulfídica
HNO ₃ /H ₂ O ₂	Residual	
Shuman e Hargrove (1985)	Mg(NO ₃) ₂	Trocável
	NaOCl	Orgânica
	NH ₂ OH. HCl/NH ₄ Ac	Oxídica
	(NH ₄) ₂ Ox	Fe, oxídica (amorfas)
	Ácido ascórbico/oxalato tampão.	Fe, oxídica (cristalinas)
	HCl/HF/HNO ₃	Residual
Kersten e Forstner (1986)	NH ₄ Ac	Trocável
	NaAc/HAc	Carbonácea
	NH ₂ OH • HCl/HNO ₃	Mn, oxídica
	Oxalato tampão	Fe, oxídica (amorfas)
	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /NH ₄ Ac	Sulfídica e orgânica
	HNO ₃	Residual
Hirner et al. (1990)	HF/HClO ₄ /HNO ₃	Residual
	H ₂ O	Solúvel em água
	NH ₄ Ac	Trocável
	C ₆ H ₆ /CH ₃ OH	Solúvel em solventes orgânicos
	C ₆ H ₆ /CH ₃ OH/KOH	Solúvel em ácidos húmicos e fúlvicos
	HCl	Matriz mineral facilmente solúvel
HF	Matriz mineral pouco solúvel	
HCl/HClO ₄ /HNO ₃	Orgânica insolúvel	

2.4 DEGRADAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS: CHORUME E METAIS PESADOS

A produção de resíduos sólidos em centros urbanos é influenciada por inúmeras variáveis, destacando o aumento populacional e a intensidade do processo de industrialização. Na prática quanto maior for a magnitude desses fatores, maior será a heterogeneidade e a quantidade de resíduos produzidos. Em termos quantitativos, há uma relação direta entre o número populacional e a quantidade de resíduo sólido produzido diariamente. Em termos médios no Brasil, estima-se que cada habitante produza cerca de 0,600 kg de lixo doméstico diariamente e 1,00 kg dia⁻¹ de resíduo sólido urbano (doméstico, industrial, hospitalar, etc). Em cidades mais industrializadas esse valor aumenta devido à industrialização (LIMA, 2002).

Os resíduos sólidos dispostos inadequadamente, sem qualquer forma de manejo e tratamento poluem o solo, alterando suas características físicas, química e biológica, além de ser um problema de ordem estética e, mais ainda, numa séria ameaça à saúde humana. Cerca de 98% das cidades brasileiras adotam práticas obsoletas e inadequadas de dar destino final aos resíduos, com destaque para os lixões, aterros controlados, aterros sanitários e usinas de compostagem (IBGE, 2006).

Os resíduos sólidos poluem de forma direta e indireta os recursos hídricos superficiais e subterrâneos. A poluição pode ser física, compreendendo o transporte de sedimentos, a formação de bancos de lodos, mudanças de cor, alteração de velocidade e química, quando ocorrem alterações das características de potabilidade das águas pelo lançamento de resíduos industriais perigosos, como metais pesados, organoclorados, óleos, etc. No caso das descargas de resíduos domésticos e industriais, há migrações de um líquido perigoso, denominado chorume, que no início do processo de decomposição é altamente tóxico, pois eleva a demanda química de oxigênio e aumenta a quantidade de metais pesados (LIMA, 2002; SANTOS et al., 2006; SANTANA e BARRONCAS, 2007). A composição, origem e idade de resíduos dos aterros (OLIVEIRA e JUCÁ, 2004), somada às condições ambientais (CASTILHOS JUNIOR, 2003) em que se encontram, irão definir a composição do chorume.

Em um aterro sanitário, os resíduos passam por processos de degradação que ocorrem por mecanismos relacionados a fenômenos físicos, químicos e biológicos. Os dois mecanismos biológicos mais importantes de degradação dos resíduos sólidos urbanos em aterro sanitário são:

- I. A degradação aeróbia por microrganismos na presença de oxigênio molecular ou excepcionalmente incorporado a elementos minerais como nitrato; e

II. A degradação anaeróbia por microrganismos na ausência de oxigênio.

Na medida em que ocorre o confinamento pela sobreposição de resíduos em camadas no aterro, intensifica-se a digestão anaeróbia (CASTILHOS JUNIOR, 2003).

Na fase aeróbia, os efeitos dos metabólitos finais são (CASTILHOS JUNIOR, 2003):

- I. Influência do CO₂, de carbonatos e bicarbonatos, sobre o pH do meio aquoso e sua capacidade tampão;
- II. Insolubilização dos íons metálicos sob forma de hidróxidos, fosfatos, carbonatos pouco solúveis;
- III. Liberação de elementos eutrofizantes para as águas (nitratos e fosfatos).

Na fase anaeróbia, inicialmente ocorre uma queda do potencial de oxirredução, seguida pela acidificação provocada pela produção de ácidos graxos voláteis (D'ALMEIDA e VILHENA, 2000). Os principais efeitos dos metabólitos finais da degradação anaeróbia são: insolubilização dos metais sob formas de sulfetos, a complexação do cobre por íons NH₄⁺ e emissão eventual de maus odores.

2.5 A INDÚSTRIA E O MEIO AMBIENTE

A ambigüidade entre a importância que a atividade produtiva industrial tem para a sociedade contemporânea e os graves problemas de poluição ambiental, juntamente com os riscos à saúde causados paralelamente por essas atividades, têm suscitado avaliações e discussões sobre o papel da indústria na sociedade. A indústria é fundamental para a economia da sociedade moderna, sendo fator indispensável no seu crescimento. Os produtos industrializados constituem a base material dos padrões de vida contemporâneos e atendem a muitas necessidades humanas (CMMAD, 1988).

A modificação do ambiente atribuída à atividade da indústria torna-a um dos setores econômicos mais propensos a causar degradação da qualidade ambiental. As conseqüências sobre o ambiente são especialmente percebidas quando suas atividades se desenvolvem próximas a regiões densamente urbanizadas. Sendo os efeitos da poluição ambiental muito mais complexos e difusos que se pode avaliar de início. Além de serem disseminados, são também cumulativos e crônicos, fato que torna mais complexo a sua remediação. De modo geral, uma fonte poluidora exerce efeito de diferentes dimensões sobre o ambiente, atingindo o solo, o ar e as águas. A Figura

2.2 mostra a propagação dos efeitos poluidores sobre o ambiente (MARQUES et al., 2004).

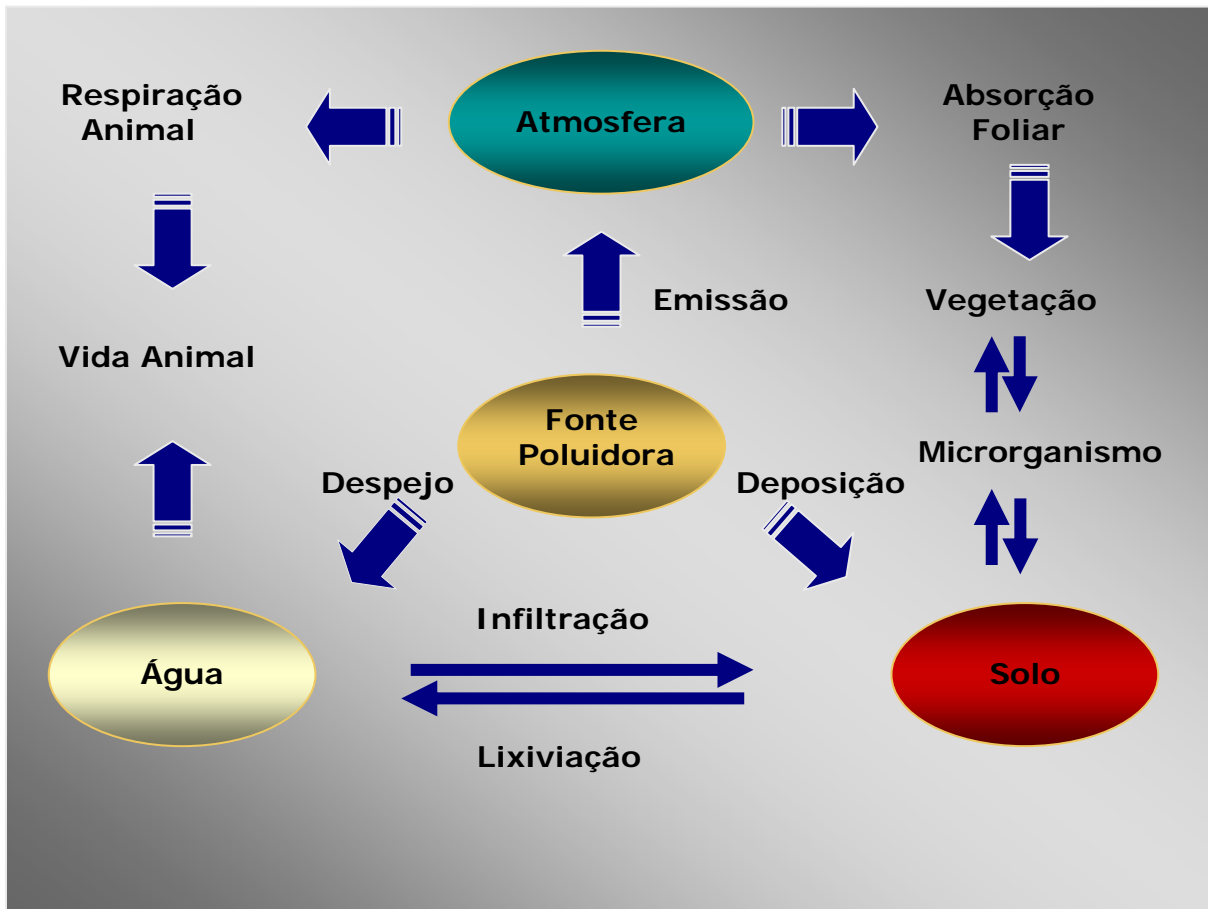


Figura 2.2 – Propagação dos efeitos da poluição do meio físico e na biota (Adaptado de Valle, 1995).

2.5.1 Meio Ambiente e a Cidade de Manaus

No estado no Amazonas, a principal preocupação com a poluição se encontra principalmente na cidade de Manaus, que se transformou nos últimos anos numa metrópole. A cidade, pela falta de planejamento de crescimento sustentável, enfrenta muitos problemas com a infra-estrutura, urbanização e organização social. Sem sombra de dúvida, os problemas são mais evidentes no Igarapé do Quarenta, devido ao número de habitantes que vivem em suas margens e a presença do Pólo Industrial de Manaus (PIM) (SAMPAIO, 2000).

O Igarapé do Quarenta tornou-se, desde o início da década de 90, objeto de estudo de muitos trabalhos científicos, os quais revelaram que as principais características físicas e químicas tanto na água como no sedimento, estão alteradas (Tabela 2.4).

Tabela 2.4 – Resultados de alguns trabalhos realizados no Igarapé do Quarenta, na região do PIM.

Amostras	pH	Metais							Autores
		Cu	Zn	Cd	Cr	Ni	Fe	Mn	
Água ¹	5,5	-	0,19	-	-	-	1,4	0,04	(BRINGEL, 1986)
Peixe ²	-	79	81	1,3	-	-	-	-	(SILVA, 1992)
Sedimento ²	6,1	1524	1048	11	274	491	40	448	(SILVA, 1996)
Solo ²	4,4	-	4	ND	4	-	182	2	(VALLE, 1998)
Água ¹	5,8	1,2	19,6	ND	0,7	-	29	3	(SAMPAIO, 2000)
Sedimento ²	5,9	1,2	2,3	ND	-	-	114	12	(SAMPAIO, 2000)
Solo ²	6,0	3,8	105	ND	4,5	33,1	11,5	3,9	(BENTES, 2001)
Planta ²	-	377	252	ND	642	-	5331	109	(CASTRO, 2000)
Água ¹	6,9	0,3	27,6	ND	0,2	9,4	9	2	(DIAS, 2001)
Sedimento ²	-	67,8	4061	ND	10,5	1468	187	34,3	(GUEDES, 2003)
Água ¹	6,5	0,04	4,85	-	0,57	5,14	20,9	0,35	(OLIVEIRA, 2002)
Planta ²	-	0,9	80	-	-	-	2270	-	(ELIAS, 2003)

¹mg L⁻¹, ²mg g⁻¹, ND = Não detectado.

Outra problemática ambiental de Manaus é o aterro sanitário, que afeta consideravelmente a composição das águas da bacia do Tarumã-Açu, modificando todas as suas características quando comparadas com águas naturais da região (SANTOS et al., 2006; BARRONCAS e SANTANA 2007). Santos et al. (2006) mostraram que houve aumento de pH, condutividade, dureza e alcalinidade, Cl⁻, PO₄³⁻, NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Fe³⁺, Ni, Pb, Zn e Mn nas águas próximas do aterro. Contudo, somente NH₄⁺, Ni, Pb, Cu e Zn apresentaram concentrações elevadas para os padrões de águas de uso doméstico. A maioria dos teores dos íons dissolvidos é compatível com os encontrados em outros igarapés contaminados em Manaus, contudo, deve-se destacar que o Cl⁻, K⁺, Na⁺ e Ca²⁺ apresentaram-se bem mais concentrados, especialmente no igarapé proveniente do bairro de Santa Etelvina, que se encontra próximo do aterro.

Os resultados apresentados por Barroncas e Santana (2007) e Oliveira (2007), revelaram que a concentração dos metais pesados é muito acima dos permitidos pela resolução 357/2005 do CONAMA em praticamente todos os locais amostrados, mostrando que o Aterro Sanitário é um

dos principais responsáveis pelo impacto ambiental observado nos corpos hídricos estudados, o que permite afirmar que o chorume do aterro se dissolve por todo corpo hídrico estudado.

2.6 REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS

A remediação de áreas degradadas passou a ser uma exigência legal e um compromisso social que precisa ser executado. Existem inúmeras tecnologias para remediação de solos de áreas degradadas, envolvendo tanto processos químicos quanto físicos, ambos tecnicamente difíceis e de custo elevado.

As técnicas de remediação baseiam-se em processos de engenharia direcionados para aumentar a capacidade de extração dos contaminantes. Para isso, são aplicados calor, surfactantes, ácidos e a manipulação física do solo contaminado. Os diversos processos de remediação podem ser divididos em dois grupos de acordo com o local de operação, *in situ* ou *ex situ* (HUANG e CUNNINGHAM, 1996).

Os métodos *in situ* são os mais apropriados, entretanto sua eficiência depende das características do local, concentração e metais pesados a serem removidos, além do uso final do ambiente contaminado (CUNNINGHAM et al., 1996; SIQUEIRA et al., 1999). Esses métodos têm como objetivo imobilizar os metais pesados, retirando-os do solo. Normalmente podem ser divididos da seguinte forma (ABDANUR, 2005):

- I. **Biorremediação:** que é a introdução de microrganismos específicos no local de contaminação;
- II. **Fitorremediação:** que emprega plantas com o objetivo de remover, transferir, estabilizar ou destruir elementos nocivos.
- III. **Eletrocinética:** que usa a passagem de uma corrente elétrica de baixa intensidade entre os eletrodos envolvidos pelos contaminantes do solo;
- IV. **Tratamento químico:** que é baseado em processos oxidativos ou redutores;
- V. **Separação pirometalúrgica:** que utiliza fornalhas de altas temperaturas para volatilizar os metais; entre outros.

Muitos desses métodos se encontram ainda em desenvolvimento, dentre os quais a biorremediação e a fitorremediação são os mais testados cujo sucesso na descontaminação de solos contendo metais pesados é alto (AZEVEDO e CHASIN, 2003; ABDANUR, 2005).

2.7 CONSOLIDAÇÃO DA BIORREMEDIAÇÃO

A história da biorremediação coincide com da biotecnologia, cujo início ocorreu no Egito há 6.000 anos atrás. 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 dos lixões e vazadouros (LIMA, 2002).

A biorremediação se consolidou como líder no rol das tecnologias inovadora na remediação de áreas degradadas na década de 80. A partir de 1993, passou a ser considerada como uma tecnologia recomendada para resíduos perigosos *in situ* e *ex situ*. Somente nos EUA 3000 áreas degradadas com mistura de resíduos domésticos e industriais foram remediadas em 1993, com implantação de um programa governamental baseado na biorremediação (DEVO, 1993). Conforme relatório da Environmental Protection Agency (USEPA), cerca 80 aterros sanitários e controlados foram submetidos ao tratamento via biorremediação.

O mercado potencial da biorremediação em nível mundial para o Terceiro Milênio foi estimado em US\$ 1,33 bilhões/ano, incluindo estudos e projetos, serviços de assessoria, análises, monitoramento, gerenciamento e execução de obras, comercialização de materiais e microrganismos, fabricação, montagem e arrendamento de equipamentos. A biorremediação será responsável por inúmeros empregos na Europa e EUA em função das exigências da ISO – 14001. Esta norma exige a eliminação de passivos ambientais para a certificação das indústrias, em atendimento às novas demandas de mercado, mercado esse cada vez mais exigente com o trato das questões ambientais (CLARCSON e HANSON, 1995).

2.7.1 Conceito e Ramificações

A biorremediação é classificada no rol das tecnologias inovativas, caracterizando-se pela via destrutiva, cuja atividade biológica é responsável pelos resultados na transformação e

minimização dos agentes poluentes (USEPA, 1995). Associadas com outras tecnologias, esta técnica permite interações capazes de aperfeiçoar os processos tradicionais, frequentemente, mais dispendiosos. Essa técnica remove cargas orgânicas elevadas e complementares aos tratamentos com processos tradicionais, tais como: filtração, troca iônica, incineração, encapsulamento, compostagem aeróbia, digestão anaeróbia e aterro sanitário. A literatura sugere as seguintes subdivisões (LIMA, 2002):

- I. **Tratamento *in situ***: atenuação natural, biodigestão em células, bioventilação do solo, bioaugmentação, barreira vertical, biofiltração do solo e fitorremediação.
- II. **Tratamento *ex situ***: biodigestão em leiras, bioaugmentação, biodigestão em reatores, biofiltração em torres e bioventilação em pilhas.

2.8 FITORREMEDIAÇÃO

Esta técnica tem como objetivo a descontaminação de solo e água, utilizando as plantas como agente de descontaminação. Após extrair o contaminante do solo, a planta armazena-o em sua estrutura para tratamento subsequente, quando necessário, ou mesmo metaboliza-o, podendo, em alguns casos, transformá-lo em produtos menos tóxicos ou mesmo inócuos. Os resultados obtidos para metais pesados, hidrocarbonetos de petróleo, agrotóxicos, explosivos, solventes clorados e subprodutos tóxicos da indústria são bastante promissores (PIRES et al., 2001). A fitorremediação pode ser classificada dependendo da estratégia a ser empregada, da natureza química ou da propriedade do poluente em:

- I. **Fitoextração**: que envolve a absorção dos contaminantes pelas raízes, os quais são nelas armazenados ou são transportados e acumulados nas partes aéreas. Esta técnica utiliza plantas chamadas hiperacumuladoras, que tem a capacidade de armazenar altas concentrações de metais específicos (0,1% a 1% do peso seco, dependendo do metal). 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).
- II. **Fitoestabilização**: cujos contaminantes orgânicos ou inorgânicos são incorporados à lignina da parede vegetal ou ao húmus do solo precipitando os metais sob formas insolúveis, sendo posteriormente aprisionados na matriz, assim o contaminante é imobilizado e limitado a difusão no solo, através de uma cobertura vegetal

(CUNNINGHAM et al., 1996). Exemplos dessa estratégia são as espécies de *Haumaniastrum*, *Eragrostis*, *Ascolepis*, *Gladiolus* e *Alyssum* (MILLER, 2001).

- III. **Fitoestimulação:** usa raízes em crescimento (extremidades e ramificações laterais), promovendo 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 (MILLER, 2001). A aplicação da fitoestimulação limita-se aos contaminantes orgânicos. A comunidade microbiana na rizosfera é heterogênea devido à distribuição espacial variável dos nutrientes nesta zona, porém as *Pseudomonas* são predominantemente associadas às raízes (BROOKS, 1998). Exemplos dessa estratégia são alfafa (*Medicago sativa*), soja (*Glycine max L.*), menta (*Mentha spicata*), amora (*Morus rubra L.*) e o arroz (*Oryza sativa L.*) (USEPA, 2000).
- IV. **Fitovolatilização:** em que alguns íons de elementos dos grupos 2, 5 e 6 da Tabela periódica, mais especificamente, Hg, Se e As, são absorvidos pelas raízes, convertidos em formas não tóxicas e depois liberados na atmosfera (BROOKS, 1998). Este mecanismo ocorre também para compostos orgânicos. Como exemplos de espécies utilizadas nesta técnica, temos a alfafa (*Medicago sativa*), a mostarda indiana (*Brassica juncea*), a canola (*Brassica napus*) e *Populus* (USEPA, 2000).
- V. **Fitodegradação:** cujos contaminantes orgânicos 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).
- VI. **Rizofiltração:** que emprega plantas terrestres para absorver, concentrar e/ou precipitar os contaminantes de um meio aquoso, particularmente metais pesados ou elementos radiativos, através do seu sistema radicular. As plantas são mantidas num reator sistema hidropônico, por meio do qual o efluente passa e é absorvido pelas raízes, que concentram os contaminantes. Plantas com grande biomassa radicular (hiperacumuladores aquáticos) são as mais satisfatórias, como *Helianthus annuus* e *Brassica juncea*, as quais provaram ter potencial para esta tecnologia (GLASS, 1999).

- VII. **Barreiras hidráulicas:** que é estratégia específica de algumas árvores de grande porte, particularmente aquelas com raízes profundas (Ex: *Populus sp*), removem grandes quantidades de água do subsolo ou dos lençóis aquáticos subterrâneos para ser evaporada através das folhas. Os contaminantes presentes na água são metabolizados pelas enzimas vegetais, vaporizados junto com a água ou simplesmente aprisionados nos tecidos vegetais (SANTOS, 1994).
- VIII. **Capas vegetativas:** que são coberturas vegetais, constituídas de capins ou árvores, feitas sobre aterros sanitários (industriais e municipais), usadas para minimizar a infiltração de água da chuva e conter a disseminação dos resíduos poluentes, evitando que o resíduo sólido fique a céu aberto (DINARDI et al., 2003). As raízes incrementam a aeração do solo, promovendo a biodegradação, evaporação e transpiração (GLASS, 1999).

A Figura 2.3 mostra uma síntese das diversas estratégias usadas pelas plantas para imobilizar e/ou degradar os contaminantes químicos.

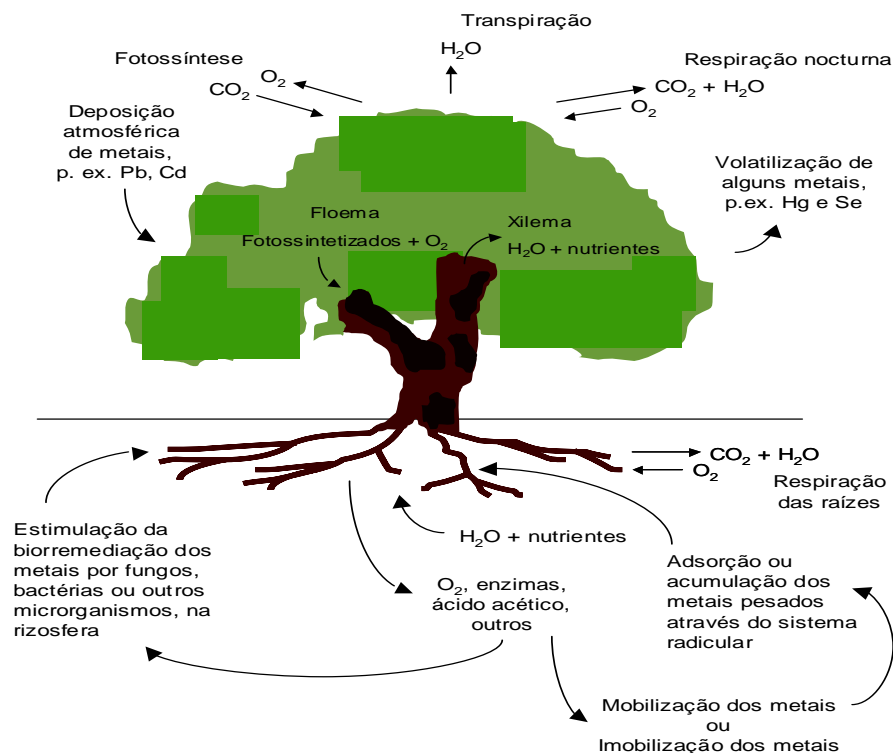


Figura 2.3 – Mecanismo e fisiologia vegetal de fitorremediação de solos contaminados com metais pesados. Fonte: Schnoor et al. (1995).

2.8.1 Mecanismo da Fitorremediação

De modo geral, os metais absorvidos são transportados radialmente pelas raízes, apoplástico (através de paredes celulares e espaços intercelulares), encontrando um primeiro filtro de difusão e regulação na endoderme. Já no estelo, os metais seguem essencialmente via xilema e, em suas relações com as células vizinhas, podem induzir alterações na diferenciação do próprio sistema vascular. Em concentrações menores, alcançam as folhas, podendo alterar a estrutura e a funcionalidade das células fotossintéticas (BARCELÓ e POSCHENRIEDER, 1992). Para Clemens (2002), esse mecanismo ocorre da seguinte forma:

- I. **Mobilização:** que é a biodisponibilidade de metais no solo depende de várias condições (pH, potencial de oxi-redução, oxigenação, etc). Todavia existem algumas formas de fosfato que possibilitam a absorção de metais pelas raízes das plantas. A acidificação da rizosfera permite que algumas espécies de plantas, como a *Lupinus albus*, aumentem a capacidade de absorção de metais. Isso pode reduzir a atividade das enzimas fosfoenolpiruvato carboxilase, ATP-citratolise, etc. A presença de quelatos no solo também regula o processo de biodisponibilidade de metais para absorção pelas plantas.
- II. **Transporte e seqüestro:** em que o metal é seqüestrado pelas células das raízes pela parede celular, para uma troca iônica de baixa afinidade e seletividade. O sistema de transporte e a auto-afinidade com sítios de captura intracelular conduzem o transporte na membrana plasmática.
- III. **Transporte de Xilema:** que consiste no transporte de metais pelas raízes através do xilema até a epiderme da planta. Isso ocorre em três etapas: 1) transporte do metal da raiz até o xilema; 2) seqüestro metal dentro da célula da raiz; 3) transporte de metal através dos canais do simplasto até chegar ao xilema, sendo controlado por processo mediado por proteínas de transportes.
- IV. **Seqüestro tráfico:** quando em contato com as folhas, os metais existentes no ar podem ser seqüestrados pelo xilema e, da mesma forma que o transporte anterior, ser absorvido pela epiderme da planta.
- V. **Descarga e distribuição tecidual:** onde os transportadores mediam o transporte de metais por todas as células da planta por meio do simplasto e apoplasto, mantendo a concentração fisiológica específica em cada organela.

Para Schutzendübel e Polle (2002), existem três mecanismos moleculares distintos de absorção de metais tóxico ou não pelas plantas:

- I. **Produção de oxigênio reativo:** que ocorre devido a auto-oxidação, processo influenciado por metais como ferro e cobre.
- II. **Bloqueio de grupos funcionais:** essenciais para as biomoléculas vegetais, que ocorre na presença de cádmio e mercúrio.
- III. **Remoção de íons metálicos:** essenciais das biomoléculas, que podem ocorrer com diversos tipos de metais.

A regulação, absorção de metais pesados na rizosfera, o acúmulo nas raízes, preservando sua integridade e funções primárias, e a baixa translocação para a parte aérea são considerados mecanismos pelos quais os sistemas radiculares podem contribuir para a tolerância de espécies arbóreas a estes contaminantes (VERKLEIJ e PRAST, 1989). Deve-se considera também que espécies ou variedades de uma mesma espécie vegetal quando expostas as concentrações similares de metais pesados podem diferir na absorção e/ou distribuição interna desses elementos na planta (SOARES, 2001).

2.8.2 Pré-requisitos para utilização da fitorremediação

Antes da implantação de programas de fitorremediação, as características físico-químicas do solo e do contaminante devem ser conhecidas, bem como sua distribuição na área. Qualquer fator que venha a interferir negativamente no desempenho das plantas fitorremediadoras deve ser controlado ou minimizado, para favorecer sua atuação descontaminante (ACCIOLY, 2001). Além disso, é desejável que plantas que apresentem potencial para fitorremediação, possuam algumas características á serem usadas como indicativos para seleção (FERRO et al., 1994; PERKOVICH et al., 1996; CUNNINGHAM et al., 1996; NEWMAN et al., 1998; ACCIOLY e SIQUEIRA, 2000; VOSE et al., 2000):

- I. Capacidade de absorção, concentração e/ou metabolização e tolerância ao contaminante;
- II. Retenção do contaminante nas raízes: no caso da fitoestabilização, como oposto à transferência para a parte aérea, evitando sua manipulação e disposição;
- III. Sistema radicular profundo e denso;
- IV. Alta taxa de crescimento e produção de biomassa;

- V. Capacidade transpiratória elevada, especialmente em árvores e plantas perenes;
- VI. Fácil colheita, quando necessária à remoção da planta da área contaminada;
- VII. Elevada taxa de exsudação radicular;
- VIII. Resistência a pragas e doenças;
- IX. Fácil aquisição ou multiplicação de propágulos;
- X. Fácil controle ou erradicação;
- XI. Capacidade de desenvolver-se bem em ambientes diversos; e,
- XII. Ocorrência natural em áreas poluídas (importante na identificação, porém não é pré-requisito).

Naturalmente, tornam-se difícil reunir todas essas características numa só planta, porém aquela que for selecionada deve reunir o maior número delas. Outro aspecto a ser observado é que, embora a maioria dos testes avalie plantas isoladas, várias espécies podem ser usadas em um mesmo local, ou ao mesmo tempo ou, subsequentemente, para remover mais de um contaminante (MILLER, 2001).

2.8.3 Potencialidades e limitações da fitorremediação

A fitorremediação apresenta elevado potencial de utilização, devido às vantagens que apresenta em relação às outras técnicas de remediação de contaminantes do solo. Com base nos relatos de Cunningham et al. (1996) e Vose et al. (2000), essas vantagens são:

- I. Menor custo em relação às técnicas tradicionalmente utilizadas envolvendo a remoção do solo para tratamento *ex situ*. Esta, segundo Cunningham et al. (1996), é uma das principais vantagens da fitorremediação;
- II. 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;
- III. 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;
- IV. Plantas são mais fáceis de ser monitoradas do que microrganismos, por exemplo;

- V. As propriedades biológicas e físicas do solo são mantidas e, não raro, até melhoradas;
- VI. Incorporação de matéria orgânica ao solo, quando não há necessidade de retirada das plantas fitorremediadoras da área contaminada;
- VII. Fixação de nitrogênio atmosférico, no caso de leguminosas;
- VIII. 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;
- IX. Pode-se considerar, também, que a planta reduz o movimento descendente de água contaminada de camadas superficiais do solo para o lençol freático;
- X. 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;
- XI. Utiliza energia solar para realizar os processos; e
- XII. 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 Narayanan et al. (1996), Cunningham et al. (1996), Miller (1986) e Macek et al. (2000), as principais são:

- I. Dificuldade na seleção de plantas para fitorremediação, principalmente em relação à descontaminação de herbicidas de amplo espectro de ação ou em misturas no solo;
- II. O tempo requerido para obtenção de uma despoluição satisfatória pode ser longo (usualmente mais de uma estação de crescimento);
- III. O contaminante deve estar dentro da zona de alcance do sistema radicular;
- IV. Clima e condições edáficas podem restringir o crescimento de plantas fitorremediadoras;

- V. Elevados níveis do contaminante no solo podem impedir a introdução de varias plantas na área contaminada;
- VI. 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;
- VII. Potencial de contaminação na cadeia alimentar;
- VIII. Necessidade de disposição da biomassa vegetal, quando ocorre a fitoextração de poluentes não-metabolizáveis ou metabolizados a compostos também tóxicos;
- IX. Possibilidade de uma planta fitorremediadora tornar-se planta daninha; e
- X. Melhoria nas condições do solo pode ser requerida, incluindo a quebração do contaminante para facilitar sua absorção pelas plantas, devido à quebra de pontes de ligação com partículas do solo.

3. 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.** Universidade Federal do Paraná, 2005. (Dissertação de Mestrado).

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; ANDRADE, J.C. **Distribuição de Chumbo no Perfil de Solo Avaliada pelas Soluções de DPTA e Mehlich**, v. 57, n. 1, p. 8. Campinas. 1998.

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. **Amenizantes e estratégias para o estabelecimento de vegetação em solos contaminados por metais pesados.** Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais. 2001. 185p.

ALLOWAY, B.J. The origins of heavy metals in soils. In: Heavy Metals in Soils. New York: **Blackie Academic and Professional**, p. 29-39, 1990.

AMARAL SOBRINHO, N M. B. **Interação dos metais pesados de resíduos siderúrgicos com um solo podzólico vermelho-amarelo.** 1993. 163p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. *

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; OLIVEIRA, C. Mobilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico ácido. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 22, p. 345-353, 1998.

ATDSR. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for cobalt.** Atlanta: ATSDR, 2005.

AZEVEDO, F.; CHASIN, A. A. **Metais – Gerenciamento da Toxicidade.** Editora Atheneu – InterTox, 2003.

BAKER, A. J. M.; McGRATH, S. P.; SODOLI, C. M. D.; REEVES, R. D. **The possibility of *in situ* heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metal-accumulating plants.** *Resources, Conservation and Recycling*, Amsterdam, v. 11, p. 41-49, 1994.

BARCELÓ, J; POSCHENRIEDER, Ch. Respuestas de las plantas a la contaminación por metales pesados. **Suelo y Planta**, v. 2, p. 345-361, 1992.

BENTES, K.R.S. **Estudo de um Espodosolo Hidromórfico existente na bacia de três igarapés do Distrito Industrial de Manaus – Am.** Manaus: UFAM, 2001. (Dissertação de Mestrado)

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

BJERRUM, N. **Bjerrum's Inorganic Chemistry**, 3rd Danish ed., Heinemann, London, 1936.

BRINGEL, S.R.B. Instituto de Tecnologia do Amazonas. **Estudo do Nível de poluição nos**

igarapés do Quarenta e do Parque Dez de Novembro. Manaus: Centro de Desenvolvimento, Pesquisa e Tecnologia do Estado do Amazonas - CODEAMA, 1986, Relatório Técnico.

BROOKS, R.R **Phytoremediation by volatilisation.** In Brooks, R.R [Ed], Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals, CAB International, Wallingford, p. 289, 1998.

CAMARGO de, O. A. **Reações e interações de micronutrientes no solo.** 2006. Artigo em Hypertexto. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigos/2006_3/micronutrientes/Index.htm>. Acesso em: 18/3/2008.

CAÑADAS, R. C.; SANCHICDRIAN, J. R; RIVERO, V.C. Distribución de Pb, Cu, Cu y Cr entre distintas fases sólidas de algunos tipos de suelos. **An. Edafol. Agrobiol.**, v. 45, p. 613-630, 1986.

CASTILHOS JUNIOR, A. B. de. (Coord.) **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte.** 1 ed. Rio de Janeiro: ABES, RIMA, 2003. 294p.

CASTRO, R.F. **Determinação da composição química inorgânica de duas gramíneas do Distrito Industrial de Manaus – Am.** Manaus: UFAM, 2000. (Dissertação de Mestrado).

CLARCSON, D.T.; HANSON, J. B. **The mineral nutrition of higher plants.** Plant Physiology, n. 31, p. 239-293. 1980.

CLEMENS, S. Molecular mechanisms of plant metal tolerance and homeostasis. **Plant**, v. 212: p. 475-486. 2002.

CMMAD - **Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento.** Nosso Futuro Comum. Rio de Janeiro, Editora da Fundação Getúlio Vargas, 1988. 430p.

CONAMA. RESOLUÇÃO CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005.

CUNNINGHAM, S.D.; ANDERSON, T.A.; SCHWAB, A.P.; HSU, F. C. Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants. **Advance in Agronomy**, New York, v. 56, p. 55-114, 1996.

D’AIMEIDA, M. L. O.;VILHENA, A. (Coord.) **Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado.** 2 ed. São Paulo: IPT/CEMPRE, 2000.

DEVO Enterprises, Inc. e The ennings Group, Inc. **U. S. Biorremediation Market, 1994-2000** – A comprehensive Market and Business Analysis. September, 1993.

DIAS, C.M. **Estudo físico-químico da água de três igarapés da região do Distrito Industrial de Manaus-Am.** Manaus: UFAM, 2001. (Dissertação de Mestrado)

DINARDI, A.L., et al. **Fitorremediação.** 3º fórum de estudos contábeis. Faculdade integrada Claretiana, Rio Claro, São Paulo. 2003.

DUFFUS, J. H. **“Heavy Metals”—A Meaningless Term?** Pure Appl. Chem., v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002.

ELIAS, E.P. **Absorção de alguns metais pesados pela *Homolepis aturensis* (H.B.K) Chase.** Manaus: UFAM, 2003. (Dissertação de Mestrado).

FALBE, J. and M. REGITZ (Eds.). **Roempp Chemie Lexikon**, Georg Thieme, Weinheim, 1996.

FERRO, A. M.; SIMS, R. C.; BUGBEE, B. Hycrest crested wheatgrass accelerates the degradation of pentachlorophenol in soil. **J. Environ. Qual.**, v. 23, p. 272-279, 1994.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G.T.W. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. Berlin, Springer-Verlag, 1983. 486p.

FRANCHINI, J. C.; MYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; MALAVOLTA, E. Dinâmica de íons em solo ácido lixiviado com extratos de resíduos de adubos verdes e soluções puras de ácidos orgânicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 34, n. 12, p. 2267-2276, dezembro, 1999.

GARCIA, I.; DORRONSORO, C. **Contaminacion del Suelo**. Curso: Tecnología de Suelos. Tema 15. Disponible em <http://edafologia.ugr.es/conta/tema15>. Acesso em 04/02/2006.

GLASS, D. J. Current market trends in phytoremediations, **Int. J. Phyto.**, v. 1, n. 1. p. 1-8, 1999.

GRANT, R. and GRANT, C. (Eds.). **Grant and Hackh's Chemical Dictionary**, McGraw-Hill, New York, 1987.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; HENDRICKSON, L. L.; COREY, R. B. Effect of equilibrium metal concentrations on apparent selectivity coefficients of soil complexes. **Soil Science**, Baltimore, v. 131, p. 163-171. Jan. 2003.

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

HIRNER, A.V.; KRITSOTAKIS, K. and TOBSCHALL, H.J. **Appl. Geochem.**, 5, 1990. 491p.

HSDB. HAZARDOUS SUBSTANCE DATA BANK. Copper. In: TOMES CPS™ SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and Environmental Series**. [CD-ROM] Englewood: Micromedex. 2000.

HUANG, J.W.; CUNNINGHAM, S.D. **Lead phytoextraction: species variation in lead uptake and translocation**. *New Phytologist*, v. 134, p. 75-84, 1996.

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Nacional de saneamento Básico de 2006. Disponível em: www.ibge.gov.br. Acesso em: 25/09/2007

ISLAM, R.; LAHERMO, P., ROJSTACZER, S., PEURANJOEMI, V. Lake and reservoir water quality affected by metals leaching from tropical soils, Bangladesh. **Environ. Geol.**, v. 39, n. 10, p. 1083-1189, 2000.

JORDÃO, C.P. Distribution of heavy metals in environmental samples near smelters and mining areas in Brazil. **Environ. Technol.** v. 20, n. 5 p. 489-498, 1999.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Flórida: CRC

Press, 1992. 365p.

KABATA-PENDIAS, A. e PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. 4a ed., Boca Raton, CRC Press, 2000. 331p.

KERSTEN, M. and FORSTNER, U. **Water Sci. Technol.**, 18, 1986. 121p.

LIMA, L. M. Q. **Biorremediação de lixões**. Aplicações da biotecnologia ao meio ambiente. 2002.

LOZET, J. and MATHIEU, C. **Dictionary of Soil Science**, 2nd ed., A. A. Balkema, Rotterdam, 1991.

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

MARQUES, T.C.L.L.S.M.; CARVALHO, J.G.; LACERDA, M.P.C.; MOTA, P.E.F. **Crescimento Inicial do Paricá (*Shizolobium amazonicum*) sob omissão de nutrientes e de sódio em solução nutritiva**. *Revista Cerne*, Lavras-MG, v.10, n.2, p. 184-195, julho/dezembro. 2004.

McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York, Oxford, 1994. 406p.

McBRIDE, M. B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Advances in Soil Science**, New York, v. 10, p. 1-56, 1989.

McGRATH, S.P. Phytoextraction for soil remediation. In Brooks, R. R [Ed], **Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals**, CAB International, Wallingford, p.261, 1998.

McNAUGHT, A. D. and WILKINSON, A. **Compendium of Chemical Terminology**, IUPAC Recommendations 2nd ed., Blackwell Science, Oxford, 1997.

MERTZ, W. E. Chromium occurrence and function in biological systems. **Physiology Reviews**, Baltimore, n. 49, p. 163-239, 1969.

MILLER, R. R. **Phytoremediation**. 1996. Disponível em <http://www.gwrtac.org/>. Disponível em 18 jun. 2001.

MILLER, W. P.; MARTENS, D. C.; ZELAZNY, L. W.; **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 50, p. 598, 1986.

MILLER, W.P and MCFEE, W.W. J. **Environ. Qual.**, 12, 1983. 29p.

MORRIS, C. (Ed.). **Academic Press Dictionary of Science and Technology**, Academic Press, San Diego, 1992.

MUÑOZ, S. I. S. **Impacto ambiental na área do aterro sanitário e incinerador de resíduos sólidos de Ribeirão Preto, SP: avaliação dos níveis de metais pesados**. Ribeirão Preto, 2002. 92 f. Dissertação (Doutorado em Enfermagem em Saúde Pública) – Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo.

NARAYANAN, M. et al. **Experimental and modeling studies of the fate of trichlorethylene**

in a chamber with alfafa plants. 1996. Online. Disponível em <http://www.engg.ksu.edu/HSRC/home.html>. Disponível em 18 jun. 2001.

NEWMAN, L. A. et al. **Phytoremediation of organic contaminants: a review of phytoremediation research at the university of Washington.** *J. Soil Contamin.*, v. 7, p. 531-542, 1998.

OLIVEIRA, D.L. **influência do aterro municipal de Manaus nas águas superficiais da circunvizinhança: um enfoque ao estudo de metais pesados.** Manaus: UFAM, 2007. (Dissertação de Mestrado)

OLIVEIRA, F. J. S.; JUCÁ, J. F. T. Acúmulo de metais pesados e capacidade de impermeabilização do solo imediatamente abaixo de uma célula de um aterro de resíduos sólidos. **Engenharia Sanitária Ambiental.** Pernambuco, v.9, n.3, p.211-217, 2004.

OLIVEIRA, T.C.S. Distribuição de metais pesados em sedimentos na região do Distrito Industrial de Manaus - Amazonas. Manaus: UFAM, 2002. (Dissertação de Mestrado em Química de Produtos Naturais).

OLIVER, M. A. Soils and human health: a review. **European J. Soil Sci.**, v. 48, p. 573-592, 1997.

PARKER, S. P. (Ed.). **McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms**, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1989.

PERKOVICH, B. S. et al. Enhanced mineralization of [¹⁴C] atrazine in *K. scoparia* rhizosferic soil from a pesticide-contaminated site. **Pestic. Sci.**, v. 46, p. 391-396, 1996.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; OLIVEIRA, L.R.; CURI, N., SILVA, M.L.N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção e dessorção de chumbo em latossolos brasileiros. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 36, p. 1077-1084, 2001. *

PIRES, F. R. et al. **Uso da fitorremediação na descontaminação do solo.** In: ENCONTRO REGIONAL DE BOTÂNICOS, 23, 2001, Viçosa, MG. Resumos. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2001. 104p.

RAMOS, L.; HERNANDEZ, L. M.; GANZALEZ, M. J. **Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Doñana National Park.** *Journal Environmental Quality*, v. 23, p. 50-57, 1994.

REIMANN C and CARITAT P de. **Chemical Elements in the Environment—Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist.** ISBN 3-540-63670-6. Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1998. 398 p.

RIBEIRO FILHO, M. R. *et al.* **Metais pesados em solos de área de rejeitos de indústria de processamento de zinco.** *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, v. 23, p.453-464, 1999.

SALGADO, P. E. T. **Toxicologia dos metais.** In: OGA, S. *Fundamentos de toxicologia.* São Paulo, cap. 3.2, p. 154-172. 1996.

SAMPAIO, A.Q. **Caracterização física e química dos sedimentos do Distrito Indústria de Manaus – Am.** Manaus: UFAM, 2000. (Dissertação de Mestrado).

SANTANA, G.P.; BARRONCAS, P.S.R. **Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na Bacia do Tarumã-Açu Manaus – (AM)**. Acta Amazônia, Amazonas, v. 37 n. 1, p.111 – 118, 2007:

SANTOS S., I.N. dos; HORBE, A.M.C; SILVA, M.S.R da; MIRANDA, S.A.F. **Influência de um aterro sanitário e de efluentes domésticos nas águas superficiais do Rio Tarumã e afluentes – AM**. Acta Amazônia. Amazonas, v. 36 n. 2, p.229 – 236, 2006.

SANTOS, D.M.M. **Estimativa da concentração letal (CL50) de cinco herbicidas na macrófita aquática *Salvinia mínima* Baker**. In: II CONGRESSO DE ECOLOGIA DO BRASIL, Londrina: UEL, Resumos. (1994).

SCHNOOR, J.L.; LICHT, L.A.; MCCUTCHEON, S.C.; WOLFE, L.N.; & D CARREIRA, L.H. Phytoremediation of organic and nutrient contaminants. Environ., **Sci. and Technol.**, v. 29, n. 7, p. 318-323, 1995.

SCHUTZENDÜBEL, A; POLLE, A. **Plant responses to abiotic stresses: heavy metal-induced oxidative stress and protection by mycorrhization**. Journal of Experimental Botany, v. 53, n. 372, p. 1351-1365, 2002.

SHUMAN, L.M. and. HARGROVE, W.L . **Soil. Sci. Soc. Am. J.**; 49, 1985. 1117p.

SILVA, C.P.D. **Influência das modificações ambientais sobre a comunidade de peixes de um igarapé da cidade de Manaus-AM**. Manaus: INPA/UFAM, 1992. (Dissertação de Mestrado em Ciências Biológicas).

SILVA, M.S R. da. **Metais pesados em sedimentos de fundo de igarapés (Manaus – Am)**. Belém: Universidade Federal do Pará. 1996. 119p (Dissertação de Mestrado).

SIQUEIRA, J.O.; POUYÚ; MOREIRA, F.M.S. **Micorrizas arbusculares no crescimento pós-transplante de mudas de árvores em solo com excesso de metais pesados**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.23 p. 569-580, 1999.

SOARES, C.R.F.S. **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, Lavras, v. 13, n. 3, p. 302-315, 2001.

SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. Oxford University Press: New York. 1989, 290p.

SPOSITO, G., LUND L.J and CHANG, A.C. **Soil. Sci. Soc. Am. J.**, 46, 1982. 260p.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.; BISSON, M. **Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals**. Anal. Chem., Washington, v. 51, n.7, p. 844-851. 1979.

THORNTON, I. **Metals in the global environment**. 1ed. Ottawa: Int. Council on Metal and the environment, 1995.

USEPA. **Introduction to phytoremediation:** EPA/600/R-99/107. Cincinnati: National Risk Management Research Laboratory, 2000.

USEPA. **Why Do Wellhead Protection?** Issues and Answers in Protecting Public Drinking Water Supply Systems. Office of Water, EPA 813-K-95-001. 1995

VALLE, C.E. **Qualidade Ambiental.** O desafio de ser competitivo protegendo o meio ambiente. São Paulo, Livraria Pioneira Editora, 1995.

VALLE, C.M. do. **Impacto Ambiental Urbano: Avaliação física e química dos solos da bacia do Igarapé do Quarenta (Manaus – Am).** Manaus: UFAM, 1998. (Dissertação de Mestrado).

VAN NOSTRAND. **International Encyclopaedia of Chemical Science.** Van Nostrand, New Jersey, 1964.

VERKLEIJ, J. A. C.; PRAST, J. E. **Cadmium tolerance and co-tolerance in *Silene vulgaris* (Moench.) Garcke [= *S. cucubalus* (L.) wilb.].** The New Phytologist, Londres, v. 111, n. 4, p. 637-645. 1989.

VOSE, J. M. et al. **Leaf water relations and sapflow in Eastern cottonwood (*Populus deltoides* Bartr.) trees planted for phytoremediation of a groundwater pollutant.** Intern. J. Phytoremediation., v. 2, p. 53-73, 2000.

WARMAN, P.R.; COPPER J.M. **Fertilization of a mixed forage crop with fresh and composted chicken manure and NPK fertilizer: effects on soil and tissue Ca, Mg, S, B, Cu, Fe Mn and Zn.** Can J. Soil Sci., v.80, p. 345-352, 2000.

ZANELLO, S. **Caracterização mineralógica e avaliação dos teores de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb dos solos do entorno do aterro sanitário da caximba Em curitiba (Pr):** Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2006. (Dissertação de Mestrado).

CAPITULO 3

COMPORTAMENTO DOS METAIS PESADOS Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn EM SOLOS CONTAMINADOS DO ATERRO SANITÁRIO E POLO INDUSTRIAL DE MANAUS

COMPORTAMENTO DOS METAIS PESADOS Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb E Zn EM SOLOS CONTAMINADOS DO ATERRO SANITÁRIO E POLO INDUSTRIAL DE MANAUS⁽¹⁾

(1) Artigo submetido à Revista Acta amazônica

RESUMO

No presente estudo verificou-se o comportamento dos metais pesados Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn nas frações geoquímicas em solos do Pólo Industrial (PIM) e Aterro Sanitário Controlado (ASC) da cidade de Manaus. Nos solos coletados foram analisados os atributos químicos e físicos e concentração dos metais pesados por espectrometria de absorção atômica (FAAS) em chama ar-acetileno nas frações trocável, carbonácea, oxidada e matéria orgânica. Em todas as frações geoquímicas dos solos estudados apresentaram valores elevados de Cd, Co, Cr, Fe e Pb. Além disso, o solo coletado no PIM teve altas concentrações de Cu, Ni e Zn. O único metal cuja concentração é característica da região amazônica é o Mn. Os resultados mostraram que os metais possuem distribuições diferentes nos solos contaminados, sendo influenciados por fatores como pH, capacidade de troca catiônica (CTC), quantidade de matéria orgânica, complexação, competição iônica e interações químicas que contribuíram para sua mobilidade e/ou adsorção.

Palavras-chave: Frações geoquímicas; FAAS; mobilidade de metais.

ABSTRACT

The heavy metal (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) behavior into geochemical fractions was studied in Industrial and landfill soils collecting in Industrial District (PIM) and landfill (ASC) from Manaus (Brazil). In soils collected were analyzed the chemical and physical attributed and heavy metal concentration by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) in exchangeable, carbonate, iron/manganese oxide, organic matter fractions. Whole geochemical fraction showed high concentration values of Cd, Co, Cr, Fe and Pb. Furthermore, PIM soil presented high concentration of Cu, Ni and Zn. The only metal with concentration similar Amazonian region soil was the Mn. Findings showed that different metal distribution in polluted soil were influenced by several factor such as pH, CEC, organic matter content, complexation, ionic interaction and competition providing their mobility and/or adsorption.

Keywords: Geochemical fraction, FAAS, heavy metal mobility.

INTRODUÇÃO

O comportamento de poluentes em solos, como metais pesados e suas diversas formas químicas (solúvel, móvel e retida), é, a princípio, ditada por parâmetros físicos, químicos e mineralógicos (Mclean e Bledose, 2004). Os metais pesados no ambiente podem seguir diferentes vias de fixação, liberação ou transporte, acumulando-se no solo e com isso altera a atividade microbiana, causando fitotoxicidade e contaminando os recursos hídricos. Isso representa grande risco para a saúde de animais e seres humanos, pois ao entrar na cadeia alimentar em grandes concentrações, causa distúrbios em seus processos metabólicos. Particularmente, nos seres humanos é possível observar efeitos neurotóxicos, hepatotóxicos, nefrotóxicos, teratogênicos, carcinogênicos ou mutagênicos (Mattiazzo e Andrade, 2000).

O método desenvolvido por Tessier et al., é o mais difundido para extração sequencial das formas químicas dos metais pesados no solo. Este método se baseia em cinco extrações: solúvel em água ou trocável; associada aos carbonatos, óxidos de manganês e ferro, matéria orgânica e, finalmente, a fração residual, metais ligados a rede cristalina dos minerais (Tessier *et al.*, 1979).

Para verificar o comportamento de metais pesados em solos contaminados por uma carga poluidora de chorume e despejo industrial amostras foram coletadas no ASC e PIM, sendo determinadas as concentrações de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn nas frações trocável, carbonácea, oxídica e matéria orgânica.

MATERIAL E MÉTODOS

DESCRIÇÃO DA ÁREA

O solo do PIM fica às margens do Igarapé do Quarenta, situado na área central Manaus, abrigando cerca de 250.000 habitantes. Nessa região foram construídos mais de 400 empreendimentos industriais de alta tecnologia, o setor elétrico-eletrônico é responsável por 55% de sua produção. O PIM e o crescimento demográfico rápido e intenso provocaram inúmeras alterações ambientais no ecossistema de Manaus, entre elas se destaca a poluição de corpo hídrico e do solo (Amorim, 2004; Mendonça, 2004; IBGE, 2006).

No ASC da cidade de Manaus, localizado no km 19 da rodovia AM-010, são despejadas aproximadamente 56.000 toneladas de resíduo sólido por mês (1 kg/hab/dia), sendo coberto por camadas de Latossolo de aproximadamente 0,5 m de espessura. O chorume produzido não é

canalizado, aflora em vários locais do aterro, escorre livremente e contamina a bacia Tarumã-Açu e parte dos seus afluentes (Santos *et al.*, 2006).

PREPARO DA AMOSTRA

As amostras de solo do ASC, PIM e controle (solo natural) usado para comparação e amostrado na UFAM, foram coletadas com auxílio de um trado, secas ao ar por duas semanas e peneiradas em malhas de 2 mm, identificados por Terra Fina Seca ao Ar (TFSA). As amostras de TFSA foram utilizadas em todas as análises físicas e químicas deste trabalho (EMBRAPA, 1999).

DETERMINAÇÃO DOS ATRIBUTOS QUÍMICOS E FÍSICOS

Os atributos químicos: Matéria Orgânica (M.O), (H^+ e Al^{3+}), P, K, Na, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn e Zn e físicos: pH em água, pH em $CaCl_2$, areia, silte e argila foram determinados segundo métodos sugeridos pela EMBRAPA (1999).

EXTRAÇÃO SEQUENCIAL PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS

A determinação das espécies metálicas nas amostras de solos foi realizada seguindo o método de extração sequencial proposto Tessier *et al.* (1979). Sendo utilizadas as soluções descritas na Tabela 1.

Tabela 1-Soluções utilizadas para a extração sequencial de metais pesados das fases geoquímicas das amostras de solo.

Frações	Soluções Extratoras	pH	Legenda
Trocável (T)	$MgCl_2$ a $1,00 \text{ mol L}^{-1}$	7,0	A
Carbonácea (C)	$NaOAc$ a $1,00 \text{ mol L}^{-1}$	5,0	B
Oxídica (O)	$NH_2OH \cdot HCl$ a $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ em HAc a 25%	1,8	C
	H_2O_2 a 30% + HNO_3 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$	2,0	D1
Matéria Orgânica (MO)	H_2O_2 a 30%	2,0	D2
	NH_4OAc $3,2 \text{ mol L}^{-1}$ em HNO_3 a 20%	-	D3

Para tanto, as amostras foram secas a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora, sendo medido cerca de 1,000 g para tubos de centrífuga de polietileno de 50 mL. As quatro fases geoquímicas foram obtidas segundo fluxograma descrito na Figura 1.

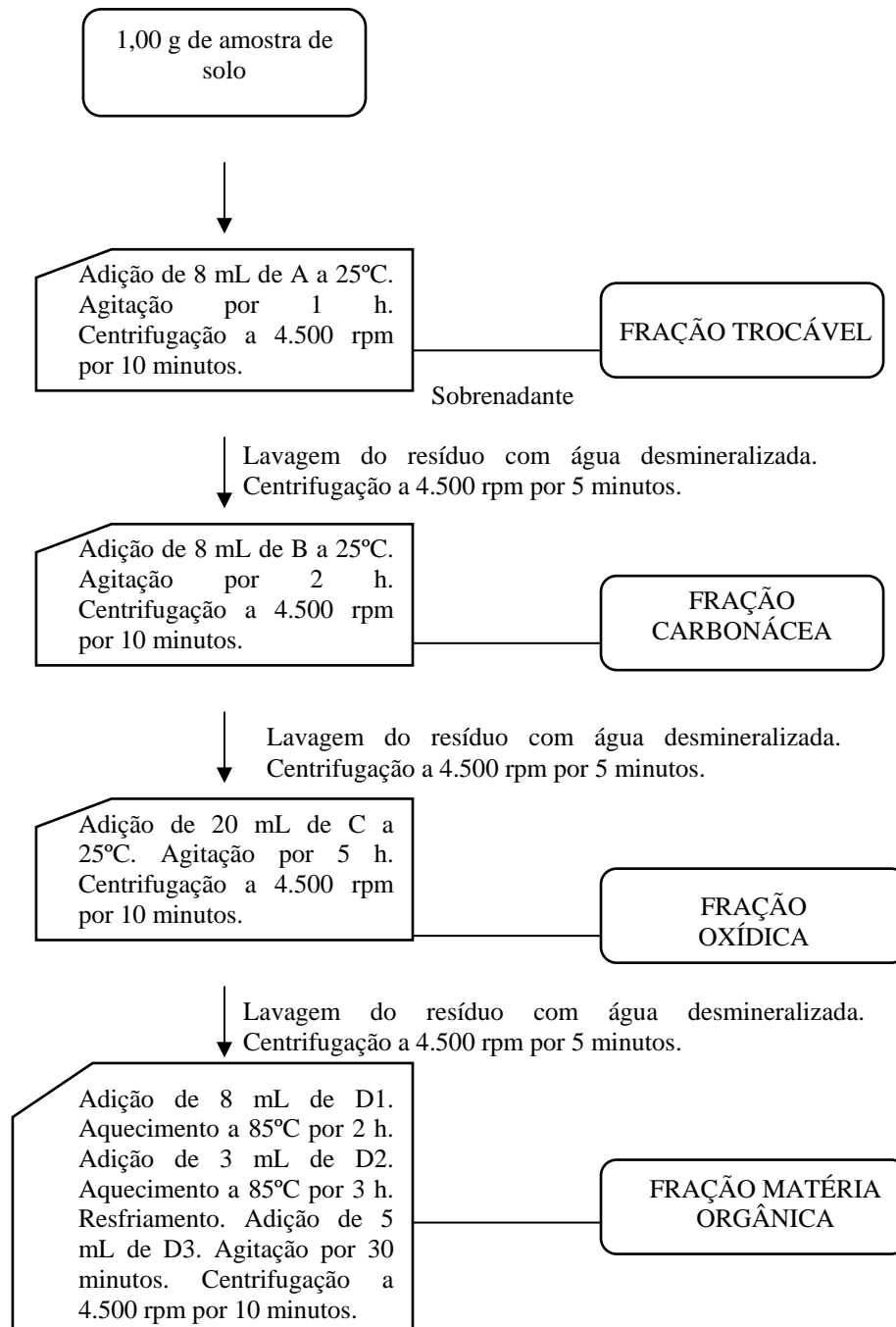


Figura 1 – Fluxograma das etapas das extrações sequenciais para extração de metais pesados nas frações geoquímicas de solo.

A partir dos extratos obtidos, 5,00 mL foram acidificados com HNO₃ concentrado e diluídos para 25,0 mL com água desmineralizada. As determinações dos metais pesados foram realizadas por FAAS em ar-acetileno, nos comprimentos de ondas (nm) e respectivas sensibilidades (mg kg⁻¹): Cd (228,8 e 0,009); Co (240,7 e 0,05); Cr (357,9 e 0,05); Cu (324,7 e

0,025); Fe (248,3 e 0,05); Mn (279,5 e 0,02); Ni (232,0 e 0,04); Pb (217,0 e 0,06) e Zn (213,9 e 0,008).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em relação ao solo controle, os atributos químicos e físicos do ASC e PIM apresentaram valores altos de pH; P; Ca; Na; Cu; Fe; Mn; Zn e baixos de M.O (Tabela 2). Em alguns casos, os resultados são maiores para apenas um determinado solo, como: acidez trocável (H^+ e Al^{3+}) e Mg trocável para o PIM e K para o ASC. As análises granulométricas mostraram que os dois solos contaminados possuem característica de solo arenoso, enquanto o controle, argilosa. Os solos mostram valores de ΔpH negativos, caracterizando a predominância de cargas negativas; ou seja, tanto PIM quanto o ASC adsorvem predominantemente cátions (Tomé Jr, 1997). Estes resultados indicam que ASC e PIM tiveram seus atributos químicos e físicos alterados devido ao processo de contaminação antrópicas ocorridos nos dois solos.

Tabela 2 – Atributos químicos e físicos dos solos contaminados do ASC, PIM e controle.

Atributo	ASC	PIM	Controle
pH em água	6,4	6,1	4,6
pH em $CaCl_2$	5,7	5,4	4,0
Areia (%)	51,0	67,0	11,0
Silte (%)	14,0	13,0	10,0
Argila (%)	35,0	20,0	79,0
MO ($g\ kg^{-1}$)	5,2	7,7	9,4
H^+ e Al^{3+} ($C\ mol\ dm^{-3}$)	8,3	59,4	17,1
P ($mg\ kg^{-1}$)	2,4	2,5	1,5
K ($mg\ kg^{-1}$)	120,1	1,5	12,6
Na ($mg\ kg^{-1}$)	26,6	5,4	0,1
Ca (%)	13,9	9,2	5,4
Mg (%)	1,4	30,2	2,9
Cu ($mg\ kg^{-1}$)	4,4	24,8	3,5
Fe ($mg\ kg^{-1}$)	125,6	1657,7	90,6
Mn ($mg\ kg^{-1}$)	12,4	133,2	2,3
Zn ($mg\ kg^{-1}$)	3,4	9,7	0,6

ESTUDO DAS FRAÇÕES GEOQUÍMICAS DE Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn E

Ni

Em geral, as concentrações dos metais nos solos contaminados são maiores que as do controle (Tabela 3). Outra característica observada é que a concentração de metais pesados do solo do PIM é maior que do ASC, guardando a seguinte proporção PIM/ASC: Cd (8,5:1); Co (2,2:1); Cr (2,2:1); Cu (2,8:1); Mn (24,5:1); Pb (38,1:1); Zn (28,6:1). A única exceção é para Fe (1:1,7) que possui maior proporcionalmente no ASC. O Ni foi o único metal que apresentou no solo do ASC concentração inferior a $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$.

Tabela 3 – Concentração, em mg kg^{-1} , dos metais pesados nas frações geoquímicas em solo contaminado do ASC, do PIM e do controle.

		Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	Ni
ASC	T	1,5(0,2)	8,2(0,8)	84,9(2,1)	2,1(0,2)	262,5(4,3)	12,6(0,7)	19,3(0,9)	15,2(0,8)	ND
	C	2,6(0,4)	9,8(0,9)	73,4(3,2)	2,8(0,1)	269,0(4,5)	3,8(0,5)	13,7(0,5)	15,7(1,0)	ND
	O	1,1(0,1)	3,9(0,5)	71,4(4,2)	2,3(0,1)	1790,7(20,1)	4,3(0,3)	18,4(1,0)	7,0(0,4)	ND
	MO	1,1(0,1)	5,6(0,3)	64,6(2,3)	2,9(0,2)	1535,7(18,7)	3,4(0,4)	15,2(0,7)	4,7(0,3)	ND
PIM	T	21,1(1,2)	15,0(1,1)	157,3(4,5)	91,6(2,3)	379,0(10,2)	159,0(5,6)	714,9(4,5)	367,3(4,2)	361,3(10,1)
	C	14,5(0,2)	15,5(0,9)	159,7(4,7)	52,8(1,7)	62,5(3,4)	122,7(4,5)	721,5(10,1)	391,0(7,8)	247,6(14,3)
	O	8,0(0,2)	16,4(1,2)	153,3(4,8)	47,9(3,2)	1163,0(23,4)	144,5(8,4)	508,7(5,8)	164,5(3,4)	235,0(11,2)
	MO	9,7(0,2)	13,7(0,9)	168,2(8,0)	93,0(1,4)	658,3(10,4)	164,5(9,4)	591,9(7,8)	297,3(9,2)	207,3(8,4)
Controle	T	0,9(0,1)	3,1(0,6)	37,2(1,2)	1,8(0,1)	104,9(3,7)	5,6(0,4)	9,1(0,5)	4,4(0,2)	5,1(0,1)
	C	1,5(0,1)	4,5(0,6)	33,1(1,7)	1,8(0,2)	113,1(2,1)	1,5(0,2)	4,5(0,3)	2,7(0,2)	7,8(0,2)
	O	0,8(0,1)	1,8(0,4)	38,8(2,4)	1,7(0,1)	171,5(5,5)	1,6(0,2)	7,0(0,3)	1,7(0,2)	7,2(0,2)
	MO	0,7(0,1)	2,6(0,2)	32,5(2,1)	1,4(0,1)	138,7(4,5)	1,7(0,2)	6,8(0,4)	1,3(0,1)	6,7(0,1)

Resultado entre parêntesis representa o desvio padrão de triplicatas.

Nas frações geoquímicas as maiores concentração foram encontradas da seguinte forma: I) fração trocável Cr, Mn e Pb no ASC, Cd e Ni no PIM e Cu, Mn, Pb e Zn no controle; II) fração carbonácea Cd, Co e Zn no ASC, Pb e Zn no PIM e Co, Cd, Cu e Ni no controle; III) fração oxídica Fe no ASC, o Fe e Co no PIM e o Fe e Cr no controle; e iv) fração matéria orgânica Cu no ASC e Mn, Cu, Cr no PIM.

A Figura 2 mostra que a distribuição relativa dos metais pesados presentes nas frações geoquímicas dos solos é a mesma entre o PIM e controle, com exceção do Co. O Fe e Pb apresentam a mesma similaridade no ASC e controle. De modo geral, os metais pesados apresentaram diferentes ordens de distribuição relativa, sendo que o Cr (ASC)-Ni (PIM)-Cu (controle)-Zn (controle), Zn (ASC)-Cd (controle), Co (PIM)-Zn (PIM) e Pb (PIM)-Cd (PIM) apresentaram diferentes afinidades nas frações geoquímicas.

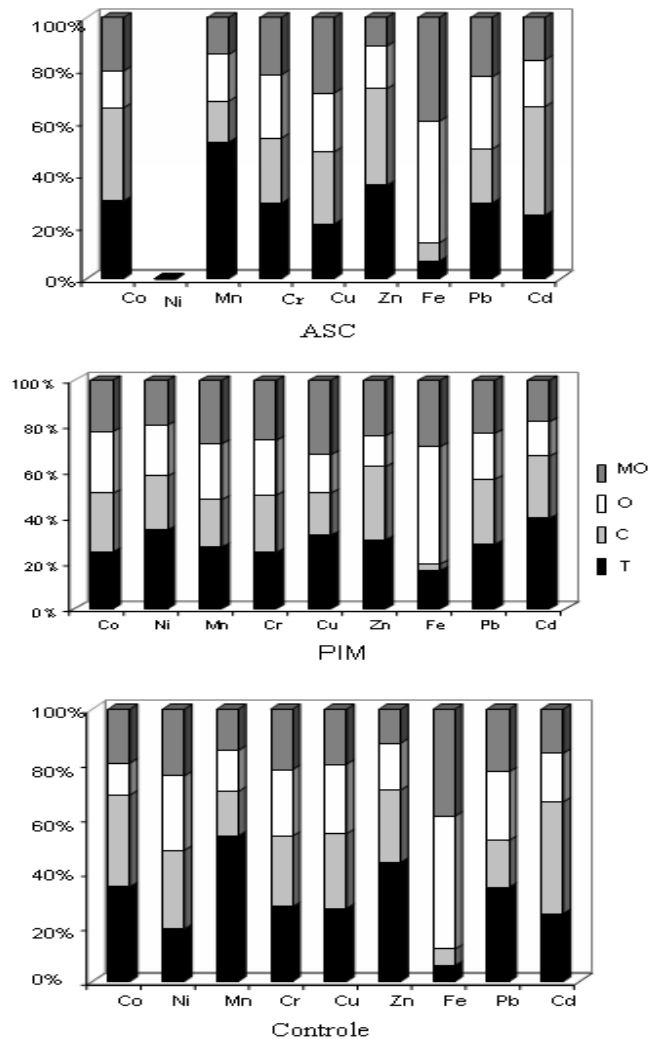


Figura 2 – Distribuição relativa de metais pesados entre as frações geoquímicas dos solos do ASC, PIM e controle.

Individualmente, os metais pesados foram caracterizados por comportamentos bastante distintos entre si. O Co associado às frações geoquímicas mostra que o PIM e o controle possuem a mesma relação de afinidade e distribuição, sendo a maior concentração na carbonácea. A princípio a maior disponibilidade de Co nesta fração ocorreu pela influência da alta concentração de Mn, aliado ao fato do valor de pH que contribui para formação de carbonatos (González e Silva, 2003). No ASC a maior concentração de Co foi observada na fração oxídica, cujos valores de pH e CTC, superiores favorecem a formação de óxidos deste metal. Uma vez que a elevação do valor de pH possibilita menor disponibilidade de H^+ para ocupar cargas negativas do solo, facilitando o processo de troca dos íons metálicos (Tomé Jr, 1997; Mclean e Bledose, 2004; ATSDR, 2006).

O Ni apresentou afinidade e distribuição diferente no PIM e controle, cuja concentração maior ocorreu na fração trocável e carbonácea do PIM e controle, respectivamente. Este fato pode ser atribuído ao comportamento deste metal no solo que, ainda, é pouco conhecido. Sabe-se que este elemento é um dos mais móveis e que tem facilidade de formar complexo (Sá, 2003). No PIM a presença de alta concentração de Na, Ca e Mg favorece mais facilmente a forte adsorção do Ni o que justifica os altos valores de concentração encontrados na fração trocável em relação ao controle (Rauret, 1998). Outro aspecto a ser considerado é o valor de pH em água do solo controle de 4,6 que favorece a associação do Ni à fração carbonácea (Tessier *et al.*, 1979).

O Mn apresentou a seguinte variação de afinidade nas frações geoquímica nos solos: igual no controle e ASC e diferente no PIM. Pelo fato do predomínio da forma divalente em pH de 4,0 a 7,0 em água, esta variação de Mn já era esperada, pois neste intervalo o equilíbrio entre as formas do Mn é bastante acentuado (Azevedo e Chasin, 2003). Devido à deficiência do Mn (Tabela 2) os solos do ASC e controle apresentaram a forma trocável como a mais disponível, o que permite o estabelecimento de uma forte relação de interação com o Fe (Borkert *et al.*, 2002). No solo do PIM prevalece a forma orgânica, o que normal, já que os valores de concentração de Mn e acidez potencial são elevados, facilitando o processo de oxirredução (Raij e Bataglia, 1991).

A relação de afinidade do Cr nas frações geoquímicas indica diferentes variações e distribuição relativa parecida em todos os solos estudados. Segundo a literatura, o Cr pode estar presente na forma de Cr^{3+} (forma mais disponível) ou Cr^{6+} (condições oxidantes) (Förstner e Wittmann, 1983). O Cr^{3+} oxida a Cr^{6+} , facilitada pela presença de substâncias orgânicas, presença de MnO_2 , umidade e pH ácido. A forma Cr^{3+} é mais favorecida principalmente pela reação de redução do Cr^{6+} e maior concentração de MO em relação aos solos contaminado e PIM, podendo ser encontrado como $HCrO_4^-$ e/ou CrO_4^{2-} , formas relativamente solúveis, móveis e tóxicas para o

organismo vivo (Ross, 1994). Desta forma, o solo controle possui maior distribuição relativa de Cr na fração oxidica. No solo do PIM, o Cr encontra-se mais disponível na fração orgânica facilitada pela alta concentração de Mn, principalmente na forma de MnO_2 . O ASC possui maior distribuição de Cr na fração trocável por apresentar baixa concentração de MO e valor de pH próximo da neutralidade, sendo Cr^{3+} o íon mais disponível, presente principalmente na forma de óxido insolúveis, $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$, possuindo pouca mobilidade.

A maior afinidade do Cu observada nas frações geoquímicas são MO para os solos do ASC e PIM e trocável no solo controle. É comum observar o comportamento do Cu na forma trocável, formando complexos estáveis em solos com maior concentração de MO, como ocorre no solo controle em pH próximo a 4,5 cuja mobilidade é baixa (Lopes e Abreu, 2000). O PIM e ASC apresentam características contrárias ao controle, isso faz com que tenham maior disponibilidade na fração carbonácea (ATSDR, 1990).

Os solos contaminados apresentaram maior afinidade de Zn na fração carbonácea e o controle na fração trocável. Nos solos contaminados, a forma carbonácea é favorecida pelo valor de pH, sendo superior ao controle, diminuindo a tendência de serem absorvidos ou, muitas vezes, associado a outros elementos, como Pb, Cd e Cu. Esta tendência é diferente no solo controle, que apresenta a forma trocável como mais disponível (Förstner e Wittmann, 1983; Mattiazzo-Prezotto, 1994).

A relação de afinidade e distribuição relativa nas frações geoquímicas do Fe revela que este metal apresenta o mesmo comportamento nos três solos estudados, ou seja, na fração oxidica ocorre as maiores concentrações. Como o Fe se encontra presente nos solos na forma, principalmente, de óxidos e hidróxidos esse resultado já era esperado (O'Neil, 1994).

A distribuição relativa no Pb mostrou pouca variação e a maior afinidade na fração trocável nos três solos. De acordo com Kabata-Pendias e Pendias (2001), o Pb é fortemente absorvido na matéria orgânica. Um dos fatores que poderia ter contribuído para maior afinidade na fração trocável é o pH e a quantidade de MO presente nos solos estudados. Em solos, como os do ASC e PIM, os valores de pH variam entre 6,0 e 8,0, e conseqüentemente a presença de MO é menor. Neste caso, a tendência do Pb é formar óxiidróxidos ou precipitar como carbonato ou fosfato, tornando-os insolúveis no meio. O solo controle por possuir valor de pH de 4,6 e maior quantidade de MO em relação aos solos contaminados, são suscetíveis de formar complexos orgânicos, o que torna o Pb mais biodisponível para as plantas (USEPA, 1986).

A concentração Cd, presente nos solos controle e ASC, apresentou distribuição similar e maior afinidade na fração carbonácea. No solo controle, a fração carbonácea é mais disponível devido o baixo valor de pH e maior concentração de MO que promove poucas interações catiônicas, principalmente entre os micronutrientes do solo. O aumento de pH e a diminuição da concentração da MO fazem com que haja as mesmas interações no ASC (Gussarsson, 1994). No PIM, a forma trocável foi mais evidente devido o aumento dessas interações, provocada pelo aumento de pH e concentração de micronutrientes (WHO, 1998).

Portanto, as distribuições distintas que ocorreram com os metais nas frações geoquímicas no solo se devem a fatores que contribuíram para a sua mobilidade e/ou adsorção como: pH; capacidade de troca catiônica (CTC); quantidade de matéria orgânica; competição iônica; complexação e quelação pela matéria orgânica; absorção específica em óxidos de ferro, alumínio, manganês e oclusão em carbonatos (Sannings e Stietzl, 1993; Fetter, 1993; Naidu *et al.*, 1994; Kiekens, 1995; Warman e Copper, 2000; Kabata-Pendias e Pendias, 2001).

CONCLUSÃO

Os atributos químicos e físicos mostraram que os solos contaminados do PIM e ASC foram alterados em suas propriedades devido à atividade antrópica. O estudo nas frações geoquímicas revelou que os solos do PIM e ASC possui elevada concentração de Cd, Co, Cr, Fe e Pb e somente no PIM de Cu, Ni e Zn. Proporcionalmente, o solo do PIM apresentou valores de concentração superiores ao ASC, com exceção do Fe. Essa avaliação indica que a contribuição antrópica, no estágio atual é grande no PIM e moderada no ASC. As análises do comportamento dos metais pesados nas frações geoquímicas mostraram que os metais possuem distribuições distintas nos solos contaminados, sendo influenciadas por fatores físicos e químicos como pH, CTC, quantidade de MO, complexação, competição iônica e interações químicas imprescindíveis na mobilidade e/ou adsorção dos metais pesados estudados.

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Produção Animal e Vegetal da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) pela liberação da casa de vegetação para a realização do experimento.

BIBLIOGRAFIA CITADA

- Amaral Sobrinho, N.M.B.; Velloso, A.C.X.; Oliveira, C. 1998. Mobilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico ácido. *R. bras. Ci Solo*, 22:345-353.
- Amorim, D. 2004. Rio sofre com lixo e mudanças no clima, revela estudo. (www.ambiente@yerj.br). Acesso: 20/10/2006.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2006. *Toxicological profile for cobalt*, Atlanta.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1990. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological profile for copper*. Syracuse: US Department of Commerce.
- Azevedo, F.; Chasin, A.A. 2003. Metais – *Gerenciamento da Toxicidade*. Editora Atheneu – InterTox. 554pp.
- Borkert, C.M.; Pereira, L.R.; Sfredo, G.J.; Oliveira Jr., A.; Ortiz, F.R. 2002. *Calibração de zinco no solo do estado do Mato Grosso*. In: REUNIÃO DE PESQUISA DE SOJA DA REGIÃO CENTRAL DO BRASIL, 24, São Pedro, 2002. Resumos. Londrina: Embrapa Soja, p.126-127. (Documentos, 185).
- EMBRAPA. 1999. *Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes*. Organizador Fábio César da Silva. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia. 370pp.
- Fetter, C.W. 1993. *Contaminant Hydrogeology*. McMillan, p.15-43.
- Förstner, U.; Wittmann, G.T.W. 1983. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Berlin, Springer-Verlag. 486pp.
- González, F.H.; Silva, S.C. 2003. *Introdução à Bioquímica Veterinária*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 198pp.
- Gussarsson, M. 1994. Cadmium-induced alterations in nutrient composition and growth of *Betula pendula* seedlings: the significance of the fine roots as a primary target for cadmium toxicity. *Journal of Plant Nutrition*, Madison, 17(12):2151-2163.
- IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). 2006. Censo Demográfico. (www.ibge.gov.br). Acesso: 7/09/2007.
- Kabata-Pendias, A. e Pendias, H. 2001. *Trace elements in soils and plants*. 3rd ed. Boca Raton, CRC Press. 413pp.
- Kiekens, L. 1995. Zinc. In: *Heavy Metals in Soils*; Alloway, B. J. [Editor]; Chapman and Hall, London. p.284 -303.
- Lopes, A.S.; Abreu, C.A. 2000. Micronutrientes na agricultura brasileira: evolução histórica e futura. *R. Bras. Ci Solo*, 1:265-298.
- Marques, J.J.G.S.M.; Curi, N. e Schulze, D.G. 2002. Trace elements in Cerrado soils. *Tópicos em R. bras. Ci Solo*, 2:103-142.
- Mattiazzo, M. E; Andrade, C. A. 2000. *Aplicabilidade do biossólido em plantações florestais: lixiviação de N orgânico e toxicidade de metais pesados*. In: *Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. Ed.Wagner Bettiol,W. e Camargo, O.A. Jaguariuna, SP: EMBRAPA Meio Ambiente.

- Mattiazzo-Prezotto, M.E. 1994. *Comportamento de cobre, cádmio, crômio, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH*. Tese de doutorado, Piracicaba, ESALQ/USP. 197pp.
- Mclean, J. E.; Bledose, B. E. 2004. Ground water issue: behavior of metals in soils. (www.epa.gov/ada/download/issue/issue14.pdf). Acesso: 06/09/2004.
- Mendonça, R. B. S. 2004. *Avaliação de parâmetros físico-químicos das águas do igarapé do Quarenta Manaus – AM. Manaus*. Dissertação de Mestrado, Química de Produtos Naturais, UFAM. 101pp
- Naidu, R.; Bolan, N.S.; Kookana, R.S.; Tiller, K.G. 1994. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *European Journal of Soil Science*, Oxford, 45(3):419-429.
- O’Neil, P. 1994. *Major elements in the earth’s crust – Iron*. In: (Ed). Environmental chemistry. 2^a ed. Chapman e Hall. p.151-168.
- Rajj, B. van; Bataglia, O.C. 1991. *Análise química do solo*. In Ferreira, M.E.; Cruz, M.C.P. (eds.). Micronutrientes na agricultura. Piracicaba: POTAFOS / CNPq. p.333-355.
- Rauret, G. 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46(1):449-455.
- Ross, S.M. 1994. Toxic metals in soil-plant systems. Chichester: John Willey and Sons. 469pp.
- Sá, F. 2003. *Distribuição e fracionamento de contaminantes nos sedimentos superficiais e atividades de dragagem no complexo estuário da baía de Paranaguá (Pr)*. Dissertação de Mestrado, Geologia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Pontal do Sul. 106pp.
- Sannings, D., Stietzl, H. 1993. *United State/German bilateral agreement on hazardous waste site cleanup project*. In: *Contaminated Soil’93*. Dordrecht: Kluwer Academic Publication. p.11-25.
- Santos, I. N., Horbe, A. M. C., Silva, M. S. R., Miranda, S. A. F. 2006. Influência de um aterro sanitário e de efluentes domésticos nas águas superficiais do Rio Tarumã e afluentes – AM. *Acta Amazônica*, 36(2):229 – 236.
- Tessier, A.; Campbell, P.G.C.e Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, Washington. 51(7):844-851.
- Tomé Jr., J.B. 1997. *Manual para interpretação de análises de solo*. Guaíba: Agropecuária. 247pp.
- USEPA. 1986. *Standards for the use and disposal of sewage sludge*. Washington: EPA. (Code of Federal Regulations 40 CRF Part 503).
- Warman, P.R.; Copper J.M. 2000. Fertilization of a mixed forage crop with fresh and composted chicken manure and NPK fertilizer: effects on soil and tissue Ca, Mg, S, B, Cu, Fe, Mn and Zn. *Can J. Soil Sci.*, 80:345-352.
- WHO (World Health Organization). 1998. IPCS. *Environmental health criteria 85 - lead - environmental aspects*. Geneva. p.106.

CAPÍTULO 4

ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DE METAIS PESADOS EM SOLOS CONTAMINADOS,
FITORREMEIADOS PELAS ESPÉCIES ARBÓREAS *Senna multijuga*, *Schizolobium
amazonicum* E *Caesalpinia echinata*

**ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DE METAIS PESADOS EM SOLOS
CONTAMINADOS, FITORREMEIADOS PELAS ESPÉCIES ARBÓREAS *Senna
multijuga*, *Schizolobium amazonicum* E *Caesalpinia echinata*⁽¹⁾**

⁽¹⁾ Artigo submetido à Revista Brasileira de Ciência do Solo

RESUMO

Os metais pesados existem nos solos em várias formas físico-químicas e altas concentrações causam danos ao meio e cadeia alimentar. No presente estudo foi analisado a mobilidade de Co, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em solos contaminados do aterro sanitário (ASC) e do Pólo Industrial de Manaus (PIM) durante o processo de três meses de cultivo das espécies arbóreas fitorremediadoras *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum* e *Caesalpinia echinata*. Amostras de solos foram coletadas antes de iniciado e cinco meses subsequentes de cultivo. As concentrações de metais pesados foram determinadas por FAAS, após serem submetidas ao tratamento químico seqüencial baseado nas extrações das frações trocáveis, carbonácea, óxido de ferro/mangânês, matéria orgânica. Os dados obtidos foram avaliados pela análise exploratória baseada nas análises hierárquica (HCA) e componentes principais (PCA). Os resultados revelaram uma similaridade entre os solos estudados e com relações fortes entre Cd, Co, Cr e Mn, no solo do ASC e Cd, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn no solo do PIM. Além disso, foi possível verificar que alguns metais como Cd, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn, apresentaram efeito antagônico e sinérgico em solos fitorremediados.

Termos de indexação: Mobilidade, metais pesados, espécies arbóreas, solos.

**EVALUATION OF THE METALS BEHAVIOR HEAVY IN CONTAMINATED
SOILS, FITORREMEIADOS FOR SPECIES ARBÓREAS *Senna Multijuga*, *Schizolobium
amazonicum* AND *Caesalpinia echinata*.**

SUMMARY

The heavy metals in soils exist in various forms physico-chemical and high concentrations damage the environment and food chain. In this present work was assessed the Co, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn mobility in contaminated soil from landfill (ASC) and Manaus Industrial Pole (PIM) during three months of growing of the species phytoremediator *Senna*

multijuga, *Schizolobium amazonicum* and *Caesalpinia echinata*. The soil samples were collected before and three months of growing. Each soil sample was submitted to selective chemical treatment and heavy metal contents were determined by FASS in exchangeable, carbonate, iron/manganese oxide, and organic matter and findings assessed by principal components (PCA) and hierarchal analysis (HCA) analysis. Findings showed a heavy metal association in geochemical fractions during phytoremedition procedure. The heavy metal uptaken by *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum* and *Caesalpinia echinata* is similar in whole soils. The statistical analyses reveal that antagonism and synergism effect no change the heavy metal solubility in contaminated soil.

Index terms: mobility, heavy metal, arborea species, soils.

INTRODUÇÃO

A disposição inadequada de resíduos sólidos compromete o ambiente, a qualidade dos solos, das águas superficiais e subterrâneas, bem como o ar. Dependendo do tipo de resíduo e de sua disposição, o impacto ambiental é bastante alto, principalmente, por causa da presença de metais pesados (Alloway, 1993). O aumento da quantidade desses metais no ambiente é causado, geralmente, pela geração de resíduos industriais, refinarias de petróleo, hospitais, laboratórios, residências, etc (Vangronsveld & Cunningham, 1999).

Uma vez disposto na biosfera e biota, os metais pesados seguem diferentes vias de fixação, liberação ou transporte, podendo entrar na cadeia alimentar, acumular-se no solo, alterar a atividade microbiana, causar fitotoxicidade e contaminar os recursos hídricos (Mattiazzo & Andrade, 2000). Desta forma, esses elementos representam grande risco para a saúde de animais e seres humanos, podendo causar distúrbios nos processos metabólicos, incluindo os efeitos neurotóxicos, hepatotóxicos, nefrotóxicos, teratogênicos, carcinogênicos ou mutagênicos (Costa, 1998).

Existem vários processos de recuperação de áreas contaminadas por metais pesados, dentro as quais pode ser citados: escavação, incineração, extração com solvente, oxirredução e outros (Vangronsveld & Cunningham, 1999; Vangronsveld & Ruttens, 1999). Todos têm como principal característica serem bastante dispendiosos, além do fato de que alguns necessitam de deslocar grande quantidade de material contaminado para local distante (Cunningham et al., 1996). Nos últimos anos, a biotecnologia, baseada na fitorremediação, tem se apresentado como uma boa alternativa, tendo como principal vantagem sua capacidade de empregar plantas capazes de

desintoxicar ambientes degradados e/ou poluídos (Dinardi et al., 2003). O uso de plantas tem sido avaliado, principalmente, em solos contaminados por metais pesados (Accioly & Siqueira, 2000; Dinardi et al., 2003), petróleo e derivados de petróleo (Anderson & Coats, 1995) e outros compostos orgânicos (Moreno & Corseuil, 2001).

A utilização da fitorremediação é baseada na seletividade, natural ou desenvolvida, que algumas espécies exibem a determinados tipos de compostos ou mecanismos de ação (Soares et al., 2005). Entre essas espécies, encontram-se as arbóreas, pouco estudadas no Brasil e que necessitam de mais estudos com a finalidade de verificar o seu perfil fitoacumulador, tolerância aos metais, sem causar danos físicos à planta (Accioly & Siqueira, 2000). A tolerância a metais pesados pode ser definida como a habilidade de sobreviver em solos que são tóxicos para outras plantas, que é manifestada pela interação entre a genética e o ambiente (Hall, 2002). Essa tolerância depende da concentração e o acúmulo de metais nos tecidos das plantas e da sua disponibilidade na solução do solo (Baker, 1987).

A mobilidade de metais em matrizes sólidas, como solos e sedimentos, pode ser estudada pela extração seqüencial, por ser uma metodologia de ampla aplicabilidade, usada principalmente nos estudos de sedimentos, solos agrícolas (Mocko & Waclawek, 2004; Alvarez et al., 2006), solos rizosféricos (Tao et al., 2003; Ru et al., 2006), solos urbanos (Yang et al., 2006; Davidson et al., 2006) e solos e sedimentos industriais contaminados (Lukkari et al., 2006).

De acordo com Ure (1991), a extração seqüencial proposto pelo método de Tessier et al. (1979) é classificada como especiação operacional onde o reagente utilizado para extração do metal define sua espécie, sendo possível argumentar sua importância, como na condição redox, em conhecer os níveis de redução ou sob as condições oxidantes, ao invés das fases específicas que estão sendo atacadas (Bancon & Davidson, 2008). Neste método, a matriz sólida é dividida em cinco frações: solúvel em água ou trocável; associada aos carbonatos, óxidos de manganês e ferro, matéria orgânica e, finalmente, a fração residual, metais ligados à rede cristalina dos minerais. Normalmente, a extração seqüencial é aplicada a matrizes sólidas que estão impactadas sendo comparadas com amostras não-impactadas (Das et al., 1995), são relativamente complicadas, demoradas e dispendiosas, sendo amplamente utilizada para prever a absorção ou a metabolização de metais pela planta em solos contaminados, sendo influenciado por fatores como pH, condição redox, disponibilidade de partículas sólidas e fases coloidais para a readsorção (Geebelen et al., 2003; Alvarez et al., 2006).

O objetivo deste trabalho foi de analisar o comportamento dos metais pesados Co, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn durante um processo de fitorremediação dos solos ASC e PIM pelas espécies arbóreas *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum* e *Caesalpinia echinata*.

MATERIAIS E MÉTODOS

COLETA DAS AMOSTRAS

As amostras de solo contaminado foram coletadas na região do PIM, localizado às margens do Igarapé do Quarenta, cuja população circunvizinha é de 250.000 habitantes. Nesta região existem 400 empreendimentos industriais de alta tecnologia, sendo que o setor elétrico-eletrônico é responsável por 55% produção. Infelizmente, o PIM e o rápido crescimento demográfico provocaram inúmeras alterações no ecossistema do Igarapé do Quarenta, dentre as quais se destacam a poluição de todo o corpo hídrico e solo, tendo como principal fonte poluidora substâncias orgânicas e inorgânicas (IBGE. 2006).

Outras amostras de solo contaminado foram coletadas no aterro sanitário de Manaus que é localizado no km 19 da rodovia AM-010. Neste local são despejadas, aproximadamente 56.000 toneladas de lixo por mês (1 kg/hab/dia), seguida de uma camada de solo de aproximadamente 0,5 m de espessura. Diversos tipos de resíduos podem ser encontrados no aterro: lâmpadas, pilhas galvânicas, baterias, resto de tintas, resto de produto de limpeza, óleos lubrificantes usados, materiais fotográficos e radiográficos, latarias de alumínio, etc. Ao invés de ser tratado, o chorume produzido no aterro é despejado para o Igarapé do Acará, do qual uma parte dos seus afluentes da bacia do Tarumã-Açu está contaminada (Santana & Barroncas, 2007).

O estudo foi desenvolvido em casa de vegetação por um período de cinco meses, com mudas de *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum* e *Caesalpinia echinata*, em vasos de polietileno com solos contaminados coletado no ASC de Manaus e do PIM e controle amostrado na UFAM. Os dois primeiros meses foram usados para adaptação das plantas e as amostras de solos foram coletadas para análises químicas no final do terceiro, quarto e quinto mês.

Os atributos químicos e físicos dos solos ASC e PIM descrito por Chaves & Santana (2008) em relação ao controle, apresentaram valores altos de pH; P; Ca; Na; Cu; Fe; Mn; Zn e baixos de M.O. Em alguns casos, os resultados são maiores para apenas um determinado solo, como: acidez trocável (H^+ e Al^{3+}) e Mg trocável para o PIM e K para o ASC. As análises granulométricas mostraram que os dois solos contaminados possuem características de solo arenoso, enquanto o controle, argiloso. Os solos mostram valores de ΔpH negativos, caracterizando a predominância de cargas negativas; ou seja, tanto PIM quanto o ASC adsorvem predominantemente cátions. Estes resultados indicam que ASC e PIM tiveram seus atributos

químicos e físicos alterados devido ao processo de contaminação antrópicos ocorridos nos dois solos.

EXTRAÇÃO SEQUÊNCIAL E DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS

A determinação das espécies metálicas nas amostras de solos, antes e depois da fitorremediação, foi realizada seguindo o método de extração sequencial proposto Tessier et al. (1979). A concentração de metais pesados foi medida por espectrofotometria de absorção atômica (GBC, modelo AAS 932 PLUS), pelo método direto e chama de ar/acetileno.

O estudo das frações química, antes da fitorremediação, revelaram que os solos do PIM e ASC possui elevada concentração de Cd, Co, Cr, Fe e Pb e somente no PIM de Cu, Ni e Zn. Proporcionalmente o solo do PIM apresentou valores de concentração superiores ao ASC, com exceção do Fe. Essa avaliação indica que a contribuição antrópica, no estágio atual é grande no PIM e moderada no ASC (CHAVES & SANTANA, 2008).

ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Os dados obtidos foram submetidos à análise de regressão quadrática (Paiva et al., 2002; Procópio et al., 2005), ajustadas em relação a concentração de metais pesados em solos remediados do ASC, PIM e controle, em função dos cinco meses de plantio, das espécies arbóreas *Senna multijuga*, *Caesalpinia echinata* e *Shizolobium amazonicum* e da análise estatística multivariada: PCA e HCA, usadas neste trabalho para descrever similaridade entre as amostras não-contaminada *versus* contaminada considerando o conjunto total de variáveis e as correlações entre as variáveis e encontrar conjunto de variáveis que possam ser consideradas redundantes (Santana & Barroncas, 2007).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do solo do ASC e do PIM fitorremediados, apresentaram alterações de comportamento em todas as frações, sendo mais evidentes para o solo do PIM (Figuras 1). Ao final do processo fitorremediador, quase todos os elementos, com exceção para o Fe, nas três espécies, Cd, nas espécies *S. multijuga* e *S. amazonicum* e Zn, na *S. amazonicum*, revelavam algumas concentração em todas as frações geoquímicas. Em geral, os solos ASC e PIM, apresentaram maiores concentrações de metais, em relação às espécies, nas seguintes especiações:

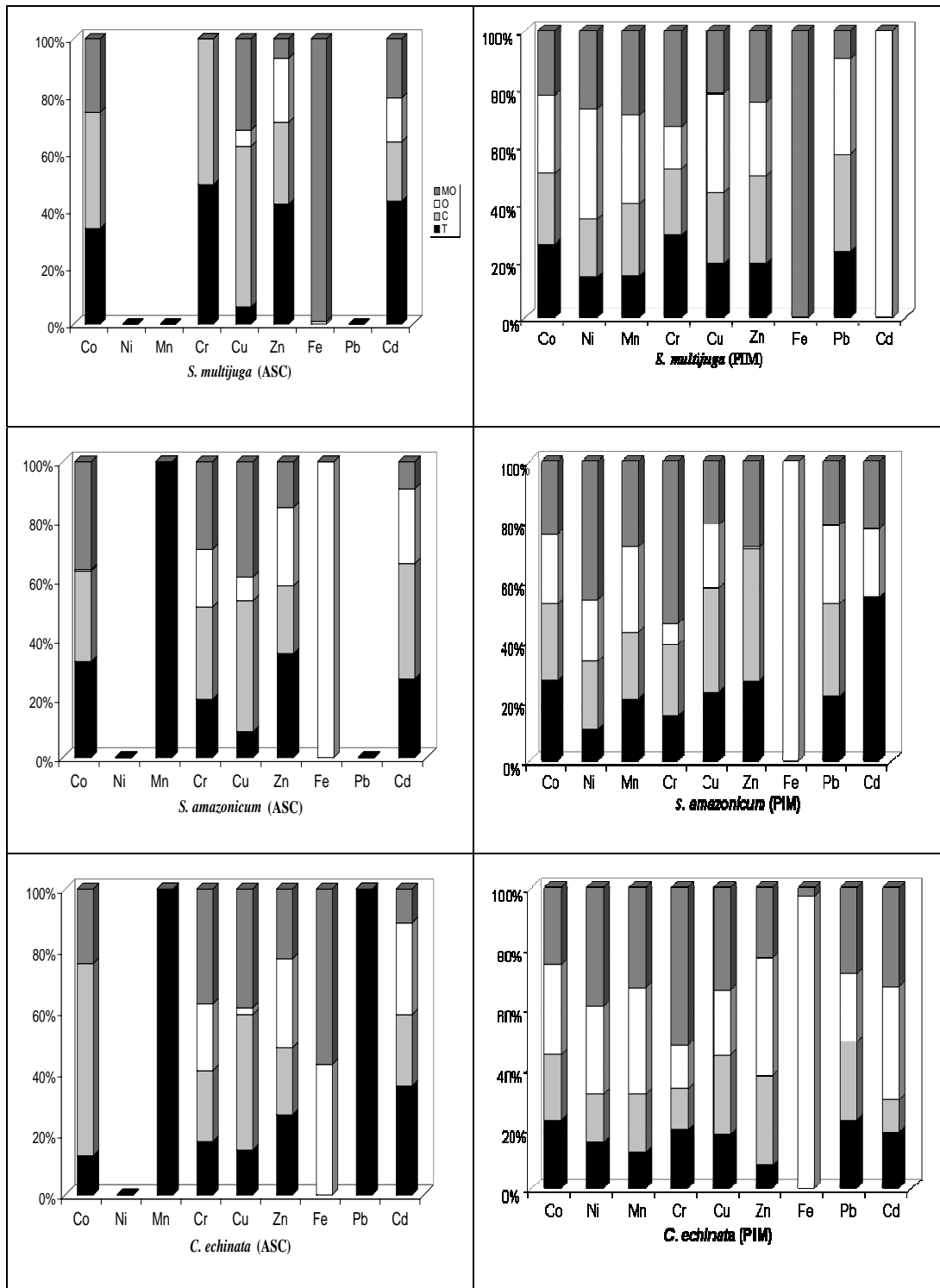


Figura 1 – Distribuição relativa de metais pesados em solos contaminados fitorremediados, depois de cinco meses, pelas espécies arbóreas *S. multijuga*, *S. amazonicum* e *C. echinata*.

- 1) ASC. Trocável: Cd (*S. multijuga* e *C. echinata*), Mn (*S. amazonicum* e *C. echinata*), Pb (*Caesalpinia echinata*) e Zn (*S. multijuga* e *S. amazonicum*). Carbonácea: Co, Cr

e Cu nas três espécies. Oxídica: Fe (*S. amazonicum*) e Zn (*C. echinata*). Matéria Orgânica: Fe (*S. multijuga* e *C. echinata*).

- 2) PIM. Trocável: Cd (*S. amazonicum*). Carbonácea: Co e Cu (*S. amazonicum*), Zn (*S. multijuga* e *S. amazonicum*) e Pb nas três espécies. Oxídica: Co e Cd (*S. multijuga* e *C. echinata*), Ni e Cu (*S. multijuga*), Zn (*Caesalpinia echinata*), Cr e Fe (*S. amazonicum* e *C. echinata*) e Mn nas três espécies. Matéria Orgânica: Ni (*S. amazonicum* e *C. echinata*), Cr (*S. multijuga*), Cu (*C. echinata*) e Fe (*S. multijuga*).

Essas alterações podem ser explicadas pela variação na biodisponibilidade de certas formas químicas. Ribeiro-Filho et al. (1999), mostraram que os metais Zn Cd, Cu e Pb apresentam formas variadas conforme o local e a profundidade da amostragem. O Zn ocorre predominantemente na fração associada ao carbonato e sua biodisponibilidade, relaciona-se com o pH do solo, enquanto que o Cd predomina na forma trocável, e Cu e Pb na forma residual.

Outra condição para que estas alterações ocorram foi proposta por Elliot et al. (1986), segundo estes autores a acidez, o fenômeno de adsorção são os mais importante no controle da biodisponibilidade de metais. Para o Zn essa adsorção ocorre em pH no intervalo de 5,5 a 7,5. Agora, a disponibilidade de metais como, Cu, Cd, Cr, Mn, Pb e Zn no solo reduz com aumento do pH pela geração de cargas dependentes e redução com íons H^+ (Tisdale et al., 1985 & Malavolta, 1994), o que explica a variação nas porcentagens das formas solúveis.

Os resultados da regressão quadrática mostraram uma redução bastante significativa da concentração dos metais pesados nos três solos (Quadro 1). Em média, o ASC ($0,996 \pm 0,004$) e PIM ($0,994 \pm 0,010$) apresentado reduções similares entre si, ao solo controle ($0,962 \pm 0,061$) e as três espécies estudadas.

De acordo com Chaves & Santana (2008), antes do processo fitorremediador, os metais pesados foram caracterizados por comportamentos bastante distintos entre si nas frações geoquímicas do solo, isto se devem a fatores que contribuiram para a sua mobilidade e/ou adsorção como: pH; capacidade de troca catiônica (CTC); quantidade de matéria orgânica; competição iônica; complexação e quelação pela matéria orgânica; absorção específica em óxidos de ferro, alumínio, manganês e oclusão em carbonatos (Fetter, 1993; Naidu et al., 1994; Kiekens, 1995; KAbata-Pendias & Pendias, 2001).

Quadro 1. Equações de regressão da concentração de metais pesados presentes nas frações de tratamento seletivo nos solos controle, ASC e PIM.

Variável	Solo	Equação de regressão	R ²
Cd	Controle	$Y = 83,909 + 50,867x - 10,161x^2$	0,846
	ASC	$Y = 160,030 - 3,416x + 0,008x^2$	0,999
	PIM	$Y = 154,192 - 3,700x + 0,015x^2$	0,999
Co	Controle	$Y = 23,278 - 0,275x + 0,001x^2$	0,999
	ASC	$Y = 0,819 + 10,310x - 0,170x^2$	0,998
	PIM	$Y = 60,879A - 0,085x - 0,0006x^2$	0,969
Cr	Controle	$Y = 148,424 + 0,790x - 0,005x^2$	0,970
	ASC	$Y = 175,180 - 0,105x - 0,0003x^2$	0,997
	PIM	$Y = 178,935 - 0,175x - 0,00016x^2$	0,999
Cu	Controle	$Y = -179,611 + 193,812x - 24,829x^2$	0,984
	ASC	$Y = 181,952 - 0,344x - 0,001x^2$	0,992
	PIM	$Y = 168,525 + 0,123x - 0,003x^2$	0,995
Fe	Controle	$Y = 142,398 + 0,292x - 0,002x^2$	0,998
	ASC	$Y = 147,747 - 0,043x - 9,8 \cdot 10^{-6}x^2$	0,987
	PIM	$Y = 152,329 - 0,059x - 3,5 \cdot 10^{-6}x^2$	0,997
Mn	Controle	$Y = 150,757 - 3,315x - 0,168x^2$	0,998
	ASC	$Y = 5,939 + 1,035x - 0,002x^2$	0,999
	PIM	$Y = -835,310 + 4,652x - 0,005x^2$	0,998
Ni*	Controle	$Y = 36,386 + 14,801x - 0,490x^2$	0,866
	ASC	$Y = -45,356 + 0,759x - 0,0007x^2$	0,999
	PIM	$Y = 21,157 + 0,526x - 5,2 \cdot 10^{-4}x^2$	0,999
Pb	Controle	$Y = 147,917 - 7,448x + 0,086x^2$	0,998
	ASC	$Y = 150,463 + 0,032x - 3,6 \cdot 10^{-5}x^2$	0,994
	PIM	$Y = 175,196 - 0,063x - 2,3 \cdot 10^{-6}x^2$	0,998
Zn	Controle	$Y = 96,290 + 28,462x - 3,802x^2$	0,999
	ASC	$Y = 161,936 - 0,020x - 9,2 \cdot 10^{-4}x^2$	0,999
	PIM	$Y = 131,111 + 0,123x - 0,0002x^2$	0,994

Na equação, x corresponde os dias em a espécie cultivada e y a variável analisada.

* A equação de regressão do Ni válida apenas para o solo do PIM.

ANÁLISES ESTATÍSTICAS MULTIVARIADAS

A Figura 2 mostra os gráficos os *PCloading* PC1 versus PC2 com um variação total média de 77% no ASC e 91% no PIM. No ASC, foram observadas as correlações positivas para Cd, Co, Cr, Mn e Ni e negativas para Cu, Fe, Pb e Zn onde foram cultivadas as espécies *S*.

multijuga, *S. amazonicum* e *C. echinata*. No solo do PIM as correlações positivas ocorreram para Cd, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn e negativas para Co, Cr e Fe.

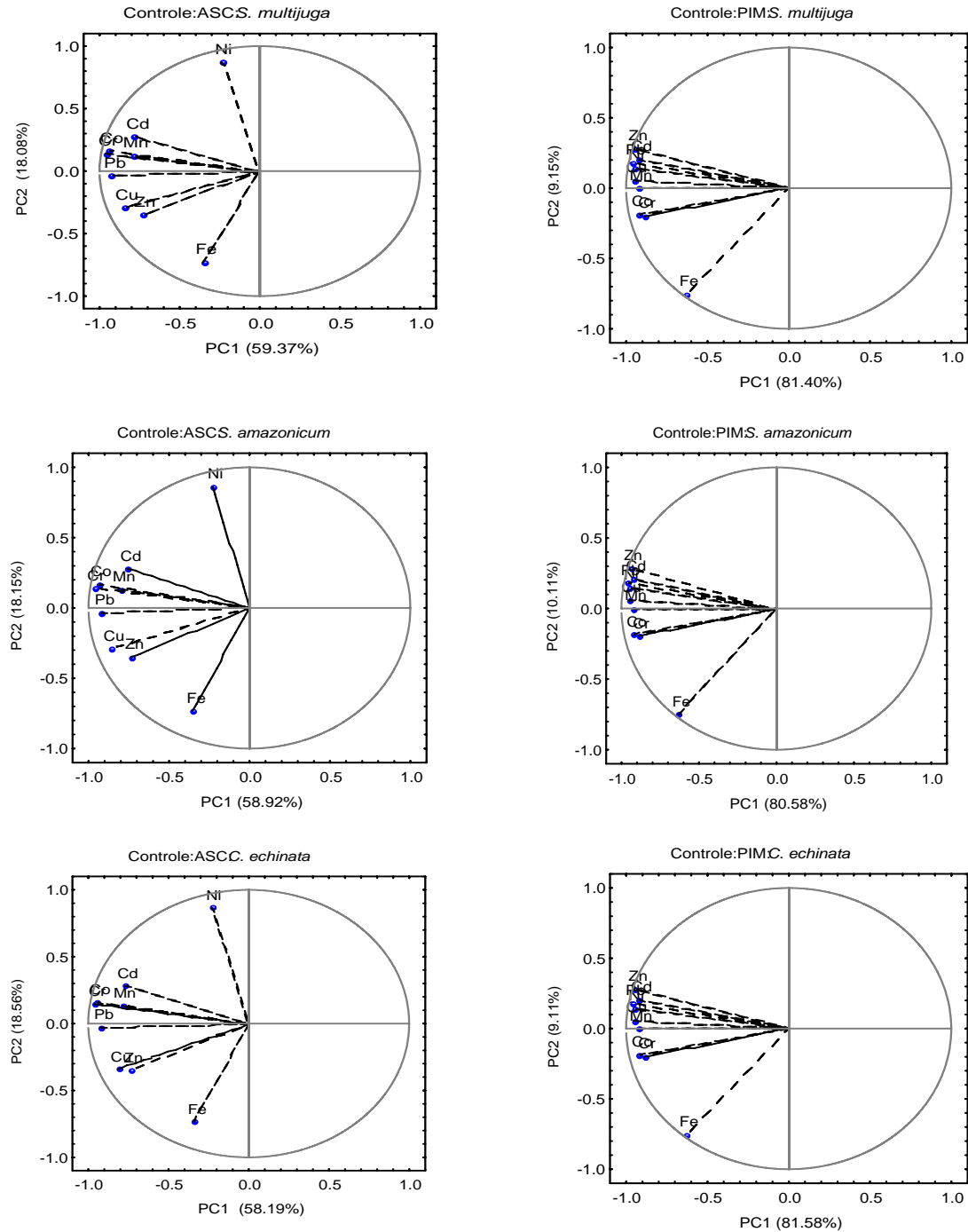


Figura 2. Relação entre as variáveis das componentes principais PC1 *versus* PC2 obtidos dos dados relativos à concentração de metais pesados contidos nos solos controle, contaminados (ASC e PIM) e fitorremediados com as espécies arbóreas *S. multijuga*, *S. amazonicum* e *C. echinata*.

A redução das concentrações dos metais pesados, nos solos, após o uso das espécies arbóreas, permitiu verificar as possíveis correlações que existe entre os elementos conforme apresentadas no PC1 *versus* PC2 por meio das matrizes de Pearson (Figura 3). A relação controle: ASC e espécies utilizadas na remediação do solo contaminado apresentaram o mesmo comportamento e as mesmas variáveis, sendo no total 20 correlações com $r > 0,5$. Entre as correlações observadas, Cr-Pb, Co-Cd, Co-Cr e Mn-Pb, são que possuem maiores valores ($r > 0,8$) correlacionados a concentração destes metais no ASC remediados pelas três espécies.

Ni-Mn	0,893	0,924	0,938			
Ni-Cr	0,790	0,614	0,741			
Ni-Cu	0,876	0,905	0,896			
Ni-Zn	0,884	0,879	0,905			
Ni-Fe	0,508	0,502	0,520			
Ni-Pb	0,927	0,875	0,951			
Ni-Cd	0,862	0,808	0,886			
Co-Ni	0,863	0,869	0,805			
Co-Fe	0,576	0,587	0,670			
Mn-Cu	0,890	0,905	0,906			
Mn-Fe	0,562	0,506	0,625			
Mn-Cd	0,682	0,601	0,745			
Cr-Fe	0,631	0,686	0,637			
Co-Mn	0,875	0,824	0,769	0,738	0,740	0,732
Co-Cr	0,724	0,758	0,915	0,874	0,888	0,864
Co-Cu	0,813	0,812	0,803	0,755	0,752	0,733
Co-Zn	0,832	0,841	0,832	0,699	0,720	0,701
Co-Pb	0,908	0,897	0,832	0,774	0,779	0,774
Co-Cd	0,764	0,768	0,854	0,854	0,880	0,868
Mn-Cr	0,628	0,523	0,696	0,784	0,755	0,749
Mn-Zn	0,795	0,836	0,866	0,550	0,588	0,583
Mn-Pb	0,911	0,778	0,921	0,814	0,815	0,810
Cr-Cu	0,769	0,705	0,816	0,815	0,784	0,734
Cr-Zn	0,820	0,736	0,778	0,575	0,563	0,565
Cr-Pb	0,763	0,880	0,770	0,946	0,955	0,954
Cr-Cd	0,812	0,867	0,836	0,678	0,711	0,705
Cu-Zn	0,905	0,902	0,904	0,606	0,610	0,599
Cu-Fe	0,567	0,510	0,569	0,591	0,584	0,571
Cu-Pb	0,923	0,885	0,918	0,774	0,769	0,721
Cu-Cd	0,847	0,792	0,869	0,593	0,589	0,531
Zn-Pb	0,959	0,947	0,963	0,565	0,569	0,561
Zn-Cd	0,912	0,864	0,917	0,600	0,622	0,611
Pb-Cd	0,873	0,925	0,877	0,503	0,531	0,525
	C:PIM:S.A	C:PIM:S.M	C:PIM:C.E	C:ASC:S.A	C:ASC:S.M	C:ASC:C.E
Autovalores	7,22	7,09	7,34	5,30	5,34	5,24
	0,78	0,88	0,82	1,63	1,63	1,67
	0,49	0,64	0,46	1,07	1,06	1,06
Variância Total (%)	80,27	78,76	81,58	58,92	59,37	58,19
	8,65	9,76	9,11	18,15	18,08	18,56
	5,44	7,14	5,14	11,92	11,78	11,81

Figura 3. Matriz de correlação linear dos dados relativos à concentração de metais pesados contidos nos solos controle, contaminados (ASC e PIM) e fitorremediados com as espécies arbóreas *S. multijuga* (S.M), *S. amazonicum* (S.A) e *C. echinata* (C.E).

A relação controle: PIM e as espécies usadas na remediação apresentaram 33 correlações com $r > 0,5$ entre os metais analisados, possuindo o mesmo comportamento ao ser remediado pelas três espécies e com variáveis semelhantes. Observa-se que o controle: PIM possuem um número

maior de correlações com $r > 0,8$ quando relacionado ao controle:ASC, ao todo são 16, e são: Ni-Mn, Ni-Cu, Ni-Zn, Ni-Pb, Ni-Cd, Ni-Co, Mn-Cu, Co-Cu, Co-Pb, Cr-Cd, Cu-Zn, Cu-Pb, Zn-Pb, Zn-Cd e Pb-Cd.

A diferença de correlações entre os dois solos (ASC e PIM) ocorreu devido ao fato de que os valores de concentração de metais pesados no solo do PIM, antes e depois de remediados, serem maiores que no ASC, como o Pb que apresenta 35,4%, Ni 21,0%, Mn 16,2% e Zn 15,6%. Outros fatores responsáveis segundo Kabata-Pendias & Pendias (2001), por essas diferenças são o antagonismo que ocorre quando o efeito fisiológico combinado de dois ou mais elementos é menor que a soma de seus efeitos independentes, e o sinergismo que ocorre quando o efeito combinado destes elementos é maior. A interação entre Cu e Cd e entre Cu e Mn é tanto antagônica quanto sinérgica, e somente sinérgica para Cu-Ni. O Pb estimula a absorção de Cd nas raízes das plantas, mas ocorre antagonismo entre Zn e Pb afetando a translocação de cada elemento para parte da planta.

Os dendrogramas referentes às fases geoquímicas dos solos contaminados *versus* não-contaminado revelam a existência de dois grupos diferentes: um formado pelo solo ASC e outro pelo solo PIM (Figura 4). Em termos de tipo de planta e solo os seguintes grupamentos podem ser observados:

1. Controle: ASC: *S. multijuga*, Controle: ASC: *S. amazonicum* e Controle: ASC: *C. echinata* são formado do por dois; o primeiro grupo é formado por TNC, CNC, ONC, MONC, TSM, CSM, OSM, MOSM, TASC e CASC e o segundo por OASC e MOASC.
2. Controle: PIM: *S. multijuga* revelou similaridade diferente do ASC. O primeiro grupo formado foi por TNC, CNC, ONC, MONC, TSM, CSM, OSM, MOSM e o segundo por TPIM, CPIM, OPIM e MOPIIM. As relações das espécies *S. amazonicum* e *C. echinata* com os solos Controle e rejeito do PIM mostraram mesma similaridade da *S. multijuga* com estes solos.

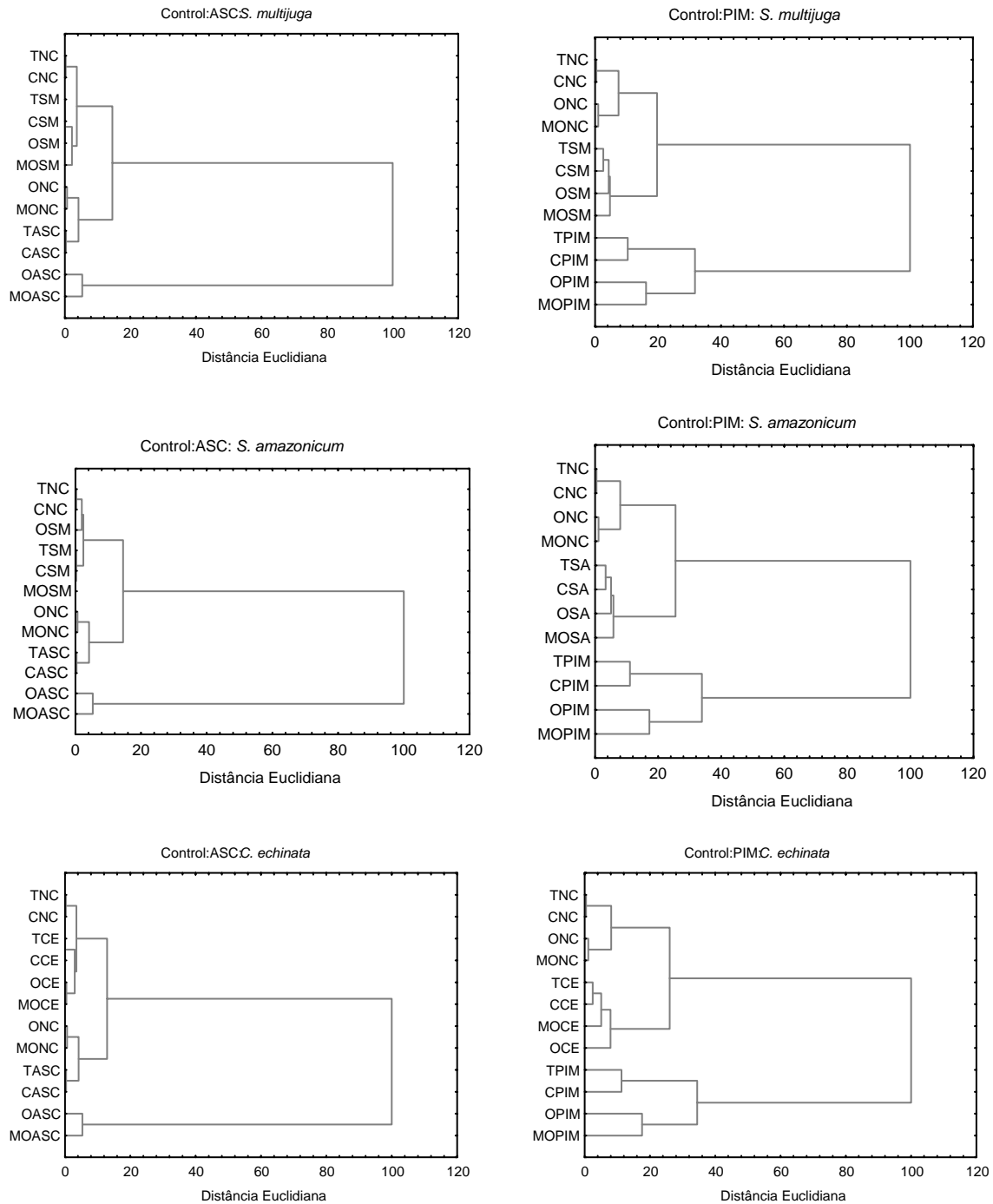


Figura 4. Dendrogramas dos dados relativos às frações geoquímicas dos solos Controle (NC), contaminados (ASC e PIM) e fitorremediados com as espécies arbóreas *S. multijuga* (SM), *S. amazonicum* (SA) e *C. echinata* (CE).

Nota-se que a diferenciação ocorre em termos de quantidade de metais pesados presentes no solo, cuja concentração é maior no solo do PIM em relação ao ASC.

CONCLUSÃO

Os solos do ASC e PIM apresentaram uma redução significativa da concentração de metais pesados durante o processo de fitorremediação. Houve, nos dois solos, associação dos metais pesados nas frações geoquímicas, sendo mais evidente no ASC. A absorção dos metais pelas espécies *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum* e *Caesalpinia echinata*, foram similares nos solos do ASC e PIM. As distribuições geoquímicas dos metais apresentaram alterações nos dois solos, sendo mais evidente no ASC.

As análises estatísticas multivariadas revelaram similaridade entre os solos controle e fitorremediados e boas correlações entre os elementos Cd, Co, Cr, Pb e Mn no ASC e Cd, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn no rejeito do PIM, apresentando efeito sinérgico e antagônico nos solos contaminados.

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Produção Animal e Vegetal da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) pela liberação da casa de vegetação para a realização do experimento.

LITERATURA CITADA

- 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: **Soc. Bras. Ci do Solo**, 1:299-352, 2000.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1993. 339p.
- ALVAREZ, J. M.; LOPEZ-VALDIVIA, L. M.; NOVILLO, J.; OBRADOR A.; RICO, M. I. **Geoderma**, 2006. 450p
- ANDERSON, T.A.; COATS, J.R. Screening rhizosphere soil samples for the ability to mineralize elevated concentrations of atrazine and metolachlor. **J. Environ. Sci. Health**, B, 30:473-484, 1995.
- BACON, J.R.; DAVIDSON A; C. M. Is there a future for sequential chemical extraction? This journal is. The Royal Society of Chemistry. **Analyst**, 133:25–46, 2008.
- BAKER, A.J.M. Metal tolerance. **The New Phytologist**, Londres, 106:93-111, 1987.
- 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. **Submetido Acta Amazônica**, 2008.
- COSTA, M. Carcinogenic metals. **Science progress**, 81:329-339, 1998.
- CUNNINGHAM, S.D.; ANDERSON, T.A.; SCHWAB, A.P.; HSU, F.C. Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants. **Advance in Agronomy**, New York, 56:55-114, 1996.
- DAS A.K.; CHAKRABORTY R.; CERVERA, M. L.; GUARDIÃ, M. Metal speciation in solid matrices. **Talanta**, 42:1007-1030, 1995.

- DAVIDSON, C. M.; URQUHART, G. J.; AJMONE-MARSAN, F.; BIASIOLI, M.; DUARTE, A. D.; DIAZ-BARRIENTOS, E.; GRICMAN, H.; HOSSACK, L.; HURSTHOUSE, A. S.; MADRID, L.; RODRIGUES S.; ZUPAN, M. **Anal. Chim. Acta**, 2006. 63p.
- DINARDI, A.L., et al. **Fitorremediação**. 3º fórum de estudos contábeis. Faculdade integrada Claretiana, Rio Claro, São Paulo, 2003.
- ELLIOT, H.A.; LIBERATI, M.R.; HUANG, C.P. Competitive adsorption of heavy metals by soil. **Journal of Environmental Quality**, madson, 15:214-217, 1986.
- FETTER, C.W. **Contaminant Hydrogeology**. McMillan, 1993.
- GEEBELEN, W.; ADRIANO, D. C.; VAN DER LELIE, D.; MENCH, M.; CARLEER, R.; CLIJSTERS H.; VANGRONSVELD, J. **Plant Soil**, v. 249, 2003. 217p.
- HALL, J.L. Cellular mechanisms of heavy metal detoxification and tolerance. **J. of Exper. Bot.**, 53:1-11, Janeiro, 2002.
- IBGE. **Censo Demográfico 2006**. Disponível em: <[http:// www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br)> Acesso em 17 set. 2007.
- KABATA-PENDIAS, A. e PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3rd ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p.
- KIEKENS, L. Zinc. In: **Heavy Metals in Soils**; Alloway, B. J. [Editor]; Chapman and Hall, London, p.284 -303, 1995.
- LUKKARI, T.; TENO, S.; VAISANEN A.; HAIMI, J. **Soil Biol. Biochem.**, v. 38, 2006. 359p.
- MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificações e fatos**. São Paulo: Produquímica, 1994. 153 p.
- MATTIAZZO, M.E; ANDRADE, C.A. Aplicabilidade do bio-sólido em plantações florestais: lixiviação de N orgânico e toxicidade de metais pesados. In: Impacto ambiental uso agrícola do lodo de esgoto. Ed.WAGNER BETTIOL, W. E CAMARGO, O.A. Jaguariuna, SP: **EMBRAPA**, Meio Ambiente, 2000.
- MOCKO, A.; WACLAWEK, W. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 380, 2004. 813p.
- MORENO, F. N.; CORSEUIL, H. X. Fitorremediação de aquíferos contaminados por gasolina. **Eng. Sanitária Amb.**, 6:1-7, 2001.
- NAIDU, R.; BOLAN, N.S.; KOOKANA, R.S.; TILLER, K.G. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, 45:419-429, 1994.
- PAIVA, H.N.; CARVALHO, J.G.; SIQUEIRA, J.O. Efeito de Cd, Ni, Pb e Zn sobre mudas de cedro (*Cedrella fissilis* Vell.) e de ipê-roxo (*Tabebuia impetiginosa* (Mart.) Standley) em solução nutritiva. **Rev. Árvore**, 24:369-378, 2002.
- PROCÓPIO, S.O.; SANTOS, J.B.; PIRES, F.R.; SILVA, A.A.; SANTOS, E.A.; FERREIRA, L.R. Fitorremediação de solo contaminado com trifloxy-sulfuron-sodium por mucuna-preta (*Stizolobium aterrimum*). **Planta Daninha**, Viçosa-MG, 23:719-724, 2005.
- RIBEIRO-FILHO, M.R.; CURI, N. SIQUEIRA, J.O.; MOTA, P.E.F. Metais pesados em solos de área de rejeitos de indústria de processamento de zinco. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, 23:453-464, 1999.
- RU, S. H., XING J. P.; SU, D.C.J. **Plant Nutr.**, v. 29, 2006. 921p.

- SANTANA, G.P e BARRONCAS, P.S.R. Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na Bacia do Tarumã-Açu Manaus (AM). **Acta Amaz.**, 37:111-118, 2007.
- SOARES, C.R.F.S.; SIQUEIRA, J.O.; CARVALHO, J.G.; MOREIRA, F.M.S. Cadmium phytotoxicity to *Eucalyptus maculata* and *E. urophylla* in nutrient solution. **Rev. Árvore**, v. 29, 2005.
- TAO S.; CHEN, Y. J.; XU, F. L.; CAO J.; LI, B. G. **Environ. Pollut.**, v. 122, 2003. 447p.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.E.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Anal. Chem.**, Washington, 51:844-851, 1979.
- TISDALE, S.L.; NELSON, W.L.; BEATON, J.D. **Soil fertility and fertilizers**. New York: Macmillam Publishing Company, 1985. 754p.
- URE, A. M. **Microchim. Acta**, v. 2, 1991. 49p.
- VANGRONSVELD, J.; CUNNINGHAM, S.D. **Metal-contaminad soils. Germany: Spinger_Verlag**, 1999. 265p.
- VANGRONSVELD, J.; RUTTENS, A. *In-situ* reclamation techniques for heavy metal contaminated soils. In: SIQUEIRA, J.O. et al. Inter-relação fertilidade, biologia do solo e nutrição de plantas. Lavras: **Soc. Bras. Ci. Solo**, Universidade Federal de Lavras, p. 389-404. 1999.
- YANG, Y. G., CAMPBELL, C. D. CLARK, L.; CAMERON C. M.; PATERSON, E. **Chemosphere**, v. 63, 2006. 1942p.

CAPÍTULO 5

A EFICIÊNCIA DAS ESPÉCIES *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum* e *Caesalpinia echinata* PARA REMOVER METAIS PESADOS EM SOLOS CONTAMINADOS

**A EFICIÊNCIA DAS ESPÉCIES *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum* E
Caesalpinia echinata PARA REMOVER METAIS PESADOS DE SOLOS
CONTAMINADOS⁽¹⁾**

**THE *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum*, AND *Caesalpinia echinata*
SPECIES EFFICIENCY FOR REMOVING HEAVY METAL IN CONTAMINATED
SOIL⁽¹⁾**

(1) Artigo submetido a Revista Brasileira de Botânica

ABSTRACT

Phytoremediation is a technical promising that use plants for remediating contaminated water and soil by organic and/or inorganic substances, such as oil and heavy metal. In aim to study of *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum*, and *Caesalpinia echinata* in remediate soil from landfill (ASC) and Manaus Industrial Pole (PIM) contaminated by Co, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn. This study was developed in green-house by five months afterwards plant tree and shoots were collect, dried at room temperature by 48 hour at 65 °C, digested with HNO₃ and HClO₄ (4:1) at 200 °C for two hours, and the heavy metal contents determined by FAAS. Findings shows relative heavy metal distribution to be differentiated according plant part, mainly Co, Cu, Cr, Cd, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn. Among Zn, Cd, Cu, Fe, and Mn occurred antagonism effect. *Senna multijuga* specie was the plant with better development in contaminated soil. *Caesalpinia echinata* specie presented potential for accumulating Mn and Zn. Three plant species can be classified as phytoextrator and hyperaccumulator for Co, Cd, Cu, Ni, Mn, Fe, Cr, Zn, and Pb. However in ASC soil, *Senna multijuga* and *Shizolobium amazonicum* are not accumulate Cr, and Zn.

Keywords: Phytoremediation, shrub species, hyperaccumulator.

RESUMO

A fitorremediação é uma técnica promissora que utiliza sistemas vegetais para recuperar águas e solos contaminados por poluentes orgânicos ou inorgânicos, entre eles os metais pesados. O objetivo deste trabalho foi verificar a eficiência das espécies *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum* e *Caesalpinia echinata* na remediação de solos contaminados do aterro sanitário (ASC) e Pólo Industrial de Manaus (PIM) por Co, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. O estudo foi desenvolvido em casa de vegetação durante cinco meses, sendo as partes aéreas e radiculares secas

a 65 °C, digeridas com HNO₃ e HClO₄ (4:1) a 200 °C por duas horas e as concentrações de metais pesados determinadas por FAAS. Os resultados mostraram que a distribuição relativa é diferenciada na parte aérea e radicular para Co, Cu, Cr, Cd, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. Entre os metais Zn, Cd, Cu, Fe e Mn ocorrem interações antagônicas. A espécie *Senna multijuga* foi a que melhor desenvolveu-se nos solos contaminados. A *Caesalpinia echinata* possui potencial acumulador para os elementos Mn e Zn. As três espécies podem ser classificadas como fitoextratora e hiperacumuladora para Co, Cd, Cu, Ni, Mn, Fe, Cr, Zn e Pb, independentemente dos solos analisados. Apesar de serem absorvidos, os metais Cr e Zn na *Senna multijuga* em solo C e Cd, nas três espécies no C e na *Shizolobium amazonicum* no M, todas no ASC, não puderam ser considerados hiperacumulados.

Palavras Chave: Fitorremediação, espécies arbóreas, hiperacumuladora.

INTRODUÇÃO

A fitorremediação tem despertado grande interesse entre os pesquisadores, devido à sua capacidade de remediar solos contaminados por metais pesados (Accioly & Siqueira 2000), petróleo e derivados de petróleo (Anderson & Coats 1995) e outros compostos orgânicos (Cunningham *et al.* 1996).

Particularmente, no caso dos metais esta técnica é bastante promissora, além de apresentar diversas vantagens, como possibilidade de aplicação em áreas extensas, baixo custo, redução da erosão e lixiviação dos contaminantes. Muitas plantas naturalmente exibem alta tolerância a metais pesados e são conhecidas como hipertolerantes. Outras são capazes de acumular altas quantidades de metais pesados e são conhecidas como hiperacumuladora. Para uma espécie ser hiperacumuladora é necessário que seja capaz de acumular de 1 a 5% de sua massa em metal (Schat & Kalff 1992). Os casos clássicos na literatura são *Thlaspi caerulescens* (Baker & Brooks 1989) e *Viola calaminaria* (Baumann 1985) que foram as primeiras plantas identificadas como hiperacumuladoras.

Dentre as espécies recomendadas para remediação de metais pesados estão gramíneas e herbáceas (Andrade *et al.* 2004). Destacando plantas, como *Caryophyllaceae*, *Cruciferae*, *Cyperaceae*, *Gramineae*, *Leguminosae* e *Chenopodiaceae*, que são capazes de acumular altas concentrações de Zn, Pb e Cu, entre outros metais pesados com valores acima de 1% da massa seca (Kabata-Pendias & Pendias 1992, Mohr & Schopfer 1995).

Apesar das espécies lenhosas apresentarem menor grau de tolerância a níveis tóxicos de metais pesados do que espécies herbáceas, o seu uso na recuperação de áreas contaminadas é interessante, considerando que os metais ficarão por mais tempo imobilizados nos tecidos vegetais, retardando o seu retorno ao solo (Eltrop *et al.* 1991 e Simão & Siqueira 2001).

Este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho das espécies arbóreas, da família *Leguminosae*, *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum* e *Caesalpinia echinata* na fitorremediação de solos contaminados por metais pesados, do Aterro Sanitário Controlado (ASC) e Pólo Industrial de Manaus (PIM).

MATERIAL E MÉTODOS

DESCRIÇÃO DAS ESPÉCIES ARBÓREAS EM ESTUDO

A Família *Leguminosae* apresenta espécies que tem rápido crescimento e um grande potencial de reflorestamento. Esta família possui aproximadamente 19.428 espécies e 720 gêneros em todo mundo e é a terceira maior família entre as plantas fanerógamas, depois das famílias *Asteraceae* (*Compositae*) e *Orchidaceae*. Está dividida em três grandes subfamílias: *Caesalpinioideae* com 169 gêneros e 2.223 espécies, *Mimosoideae* com 77 gêneros e 3.315 espécies e *Papilionoideae* (ou *Faboideae*) a maior com 474 gêneros e 13.890 espécies. A variedade de hábito entre as leguminosas é muito grande, sendo constituída das maiores árvores emergentes nas florestas. Sua maior diversidade é encontrada nos trópicos e subtropicais. Essa família tem várias vantagens ecológicas, como o reflorestamento de áreas degradadas, que possibilitam sua competição com sucesso e colonizar quase todos os ambientes no mundo (Fagg 2006). Entre as espécies das *Leguminosae* e subfamília *Caesalpinioideae*, encontramos:

- I. *Shizolobium amazonicum*, conhecida popularmente como paricá, paricá-grande, bandorra, faveira, faveira-branca, pinho cuiabano e guarapuru-da-amazônia. Ocorre na mata primária e secundária de terra-firme e de várzea alta da Região Amazônica, apresentando rápido crescimento, facilitando o reflorestamento em áreas degradadas (Lima *et al.* 2003).
- II. *Caesalpinia echinata*, conhecida popularmente como pau-brasil, ibirapitanga, oburatã, arabutá. Brasileiro, ibirapiranga, ibirapita, ibirapitã, muirapitanga, pau-rosado e pau-pernambuco. A planta possui porte arbóreo, podendo alcançar 30 metros de altura. É uma espécie que se encontra na lista das espécies em perigo de

extinção, sendo que é essencial avaliar a relação entre a espécie e os metais pesados, pois determinando seu potencial fitoacumulador haverá maior incentivo para reflorestamento ambiental (Corrêa 2003).

- III. *Senna multijuga*, conhecida popularmente como canafístula, cássia verrugosa, pau cigarra ou aleluia, tem altura média entre seis e dez metros. Suas folhas são paripinadas, com vinte a trinta folíolos de dois centímetros e meio (Melo 2006). Ocorre principalmente em regiões de Mata Atlântica (Maluf, 1993). A espécie é heliófita, própria para urbanização e revegetação de matas ciliares (Davide *et al.* 1996).

COLETA DAS AMOSTRAS

As amostras de solo contaminado foram coletadas na região do PIM e ASC, cujos atributos químicos e físicos dos solos ASC e PIM foram determinados e, em relação ao controle, apresentaram valores altos de pH; P; Ca; Na; Cu; Fe; Mn; Zn e baixos de M.O. Em alguns casos, os resultados são maiores para apenas um determinado solo, como: acidez trocável (H^+ e Al^{3+}) e Mg trocável para o PIM e K para o ASC. As análises granulométricas mostraram que os dois solos contaminados possuem característica de solo arenoso, enquanto o controle, argiloso. Os solos mostram valores de ΔpH negativos, caracterizando a predominância de cargas negativas; ou seja, tanto PIM quanto o ASC adsorvem predominantemente cátions. Estes resultados indicam que ASC e PIM tiveram seus atributos químicos e físicos alterados devido ao processo de contaminação antrópica ocorridos nos dois solos (E.V. Chaves & G.P. Santana, dados não publicados).

O estudo foi desenvolvido em casa de vegetação por um período de cinco meses, com mudas de *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum* e *Caesalpinia echinata*, em vasos de polietileno com solos contaminados (C) e misturados (M) coletado no ASC de Manaus e do PIM e controle (NC) amostrado na UFAM. Os vasos de polietileno foram adaptados com uma mangueira para evitar a saída de solução para o ambiente. Durante o período de experimento das espécies foram feitas as avaliações periódicas do desenvolvimento das plantas (altura, sobrevivência e sintomas de toxidez). A partir das alturas das espécies, durante o período de plantio, foi calculada a taxa de crescimento diário (Accioly, 2001). Os dois primeiro meses foram usados para adaptação das plantas e as amostras de solos foram coletadas para análises químicas no final do terceiro, quarto e quinto mês.

ANÁLISE DO TECIDO VEGETAL

Após cinco meses de plantio, as plantas foram coletadas, sendo as raízes e partes aéreas separadas, 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 moídas em moinho Tipo Willye. Cerca de 0,50 g das partes da plantas foram digeridas com a mistura de ácido concentrados HNO₃ e HClO₄ (4:1) em microdigerstor a 200 °C por duas horas ou até completo clareamento do extrato, e as concentrações de Cu, Fe, Zn, Cd, Cr, Mn, Pb, Co e Ni. medidas por FAAS em espectrômetro de absorção atômica (GBC, modelo AAS 932 PLUS), pelo método direto e chama de ar/acetileno (Malavolta, 1997). Todos os dados obtidos foram submetidos à análise de variância pelo teste de Tukey a 5% utilizando-se o programa estatístico OriginPro 7.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados ao final do experimento revelaram que a espécie, *Senna multijuga*, apresentou maior taxa de crescimento mensal (Tabela 1). Nota-se no C (ASC e PIM) e M (PIM) a seguinte ordem de taxa de crescimento: *Senna multijuga* > *Schizolobium amazonicum* > *Caesalpinia echinata*, para M (ASC) tem-se *Caesalpinia echinata* > *Senna multijuga* = *Schizolobium amazonicum*. Em relação ao solo controle, as espécies *Caesalpinia echinata* e *Schizolobium amazonicum* tiveram um taxa de crescimento reduzida nos dois solos contaminados, sendo maior no ASC. A *Senna multijuga* foi à única espécie que não apresentou redução de crescimento, pelo contrário, houve um aumento em relação ao controle, se adaptando muito bem aos solos C e M. Apesar das reduções observadas nenhuma das espécies apresentou redução inferior a 25% de crescimento, a quantidade de metais pesados presentes nos solos não representou para as espécies estudadas níveis de toxidez (USEPA 2005).

Avaliando o efeito de tratamento no crescimento das espécies em relação ao solo NC, verifica-se que a espécie *Senna multijuga* não diferenciou, independente do solo cultivado, *Caesalpinia echinata* apresentou efeito diferente apenas no solo M do ASC e *Schizolobium amazonicum* no solo C do ASC e PIM.

Tabela 1. Taxa de crescimento (cm) mensal das espécies em cinco meses de plantio em solo do ASC, PIM e controle.

Espécie	Solo	ASC	PIM
<i>Senna multijuga</i>	C	3,15a	4,33a
<i>Caesalpinia echinata</i>		1,15b	1,73b
<i>Shizolobium amazonicum</i>		1,34b	3,74c
<i>Senna multijuga</i>	M	1,60a	4,30a
<i>Caesalpinia echinata</i>		1,78a	2,10b
<i>Shizolobium amazonicum</i>		1,60a	3,96a
<i>Senna multijuga</i>	NC	1,46a	3,56a
<i>Caesalpinia echinata</i>		2,20b	1,76b
<i>Shizolobium amazonicum</i>		1,60a	3,83a

As médias seguidas por uma mesma letra, na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%.

Segundo Utriainen *et al.* (1997), as plantas que crescem em aéreas contaminadas necessitam de mecanismos de tolerância em suas raízes para sobreviverem e crescerem. Em geral, existem dois tipos de tolerância: aquela que previne a absorção em excesso de íons de metal (exclusão) e a habilidade de conviver com altas concentrações dos metais nos tecidos (tolerância). Um dos fatores responsável pela redução do crescimento das espécies em aéreas contaminadas é a contaminação por metais pesados, que dependendo de suas concentrações, afeta o crescimento das plantas (Magnus 1994).

ANÁLISES DE METAIS PESADOS NAS ESPÉCIES FITORREMEIADORAS

As concentrações de metais pesados obtidas das plantas cultivadas nos solos NC, C e M do ASC e PIM foram usadas para construir os diagramas de distribuições relativas em termos da parte área e raiz (Figura 1). Os gráficos mostram comportamentos diferenciados de acordo com o tipo de metal e contaminante. No experimento envolvendo ASC foram observadas as maiores concentrações para I) Cu, Fe e Pb na parte aérea e Cu, Fe, Cr, Pb e Zn para a parte radicular do C e II) Mn, Co, Cr e Zn na parte área e Mn e Co na radicular do M. No caso PIM as maiores concentrações ocorrem para III) Cu, Fe, Co, Cr, Ni e Pb na parte área e Cu, Cr, Ni e Zn na radicular do C e IV) Mn e Zn na parte aérea e Fe, Mn, Co e Pb radicular do M.

A distribuição relativa do Ni no PIM, independentemente da espécie de planta, apresentou praticamente o mesmo valor, tanto na parte quanto na radicular nos solos C e M. Este comportamento indica que as três espécies de planta absorvem a mesma quantidade de Ni, sendo, portanto, tolerantes a este metal.

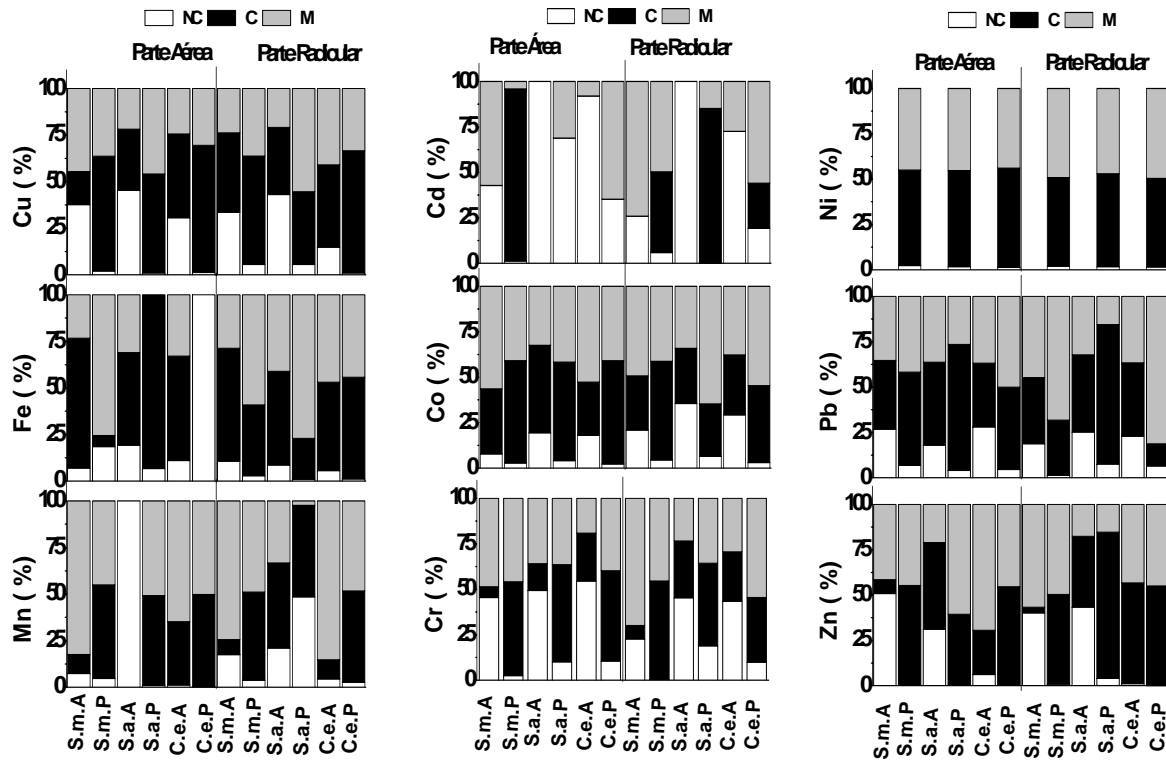


Figura 1. Distribuição relativa dos metais pesados nas espécies *S. multijuga* (S.M), *S. Amazonicum* (S.A) e *C. echinata* (C.E) utilizadas na remediação de solos contaminados (C) do PIM (P) e ASC (A).

Dos metais analisados no experimento, alguns apresentaram peculiaridades como o Fe, que não foi absorvido pela *Caesalpinia echinata* no PIM e o Mn pela *Shizolobium amazonicum* no ASC, ambos na parte aérea das plantas. O Cd foi o único que não apresentou uma sistemática de distribuição. As espécies que melhor absorveram foram: I) *Senna multijuga* na parte aérea e radicular do solo M do ASC e solo C do PIM e II) *Caesalpinia echinata* na parte aérea e radicular em solos M do PIM. Essas peculiaridades ocorreram devido às interações antagonicas do Zn que ao competir pelos sítios de Cd, aumenta sua solubilidade, realizando uma translocação das raízes para parte aérea da planta. No caso do Cu que apresenta maior concentração diminuindo a disponibilidade de Fe e Mn na planta (Kabata-Pendias & Pendias 1992, Lasat 2000).

Individualmente as espécies apresentaram a mesma distribuição relativa de metais pesados nos solos M e C, como: I) Mn, Co, Pb e Zn na parte aérea e Zn, Cr, Co, Cd, Mn e Cu na parte radicular da *Senna multijuga* no PIM, II) Cr, Co e Cu na parte aérea e Zn e Pb na parte radicular da *Shizolobium amazonicum* no PIM e III) Fe e Zn na parte radicular da *Caesalpinia echinata* ASC e PIM. Este fato demonstra maior tolerância destas espécies a estes elementos.

A taxa de absorção de metais pesados pelas três espécies arbóreas utilizadas no cultivo permitiu observar o potencial de acumulação destes metais pela planta nos solos C e M do ASC e PIM (Figura 2). No ASC, os metais que apresentaram maiores taxas de absorção pelas espécies foram: Mn (*Caesalpinia echinata* > *Shizolobium amazonicum* > *Senna multijuga*), Cu e Pb (*Shizolobium amazonicum* > *Caesalpinia echinata* > *Senna multijuga*) em solos C. Em solos M, o Mn foi o que apresentou maior acúmulo, sendo iguais nas espécies *Senna multijuga* e *Caesalpinia echinata*, seguido do Cd e Cu, respectivamente, na espécie *Senna multijuga*. No PIM, a *Caesalpinia echinata* absorveu maior quantidade de, Zn, Fe e Co nos solos C e M. As espécies *Senna multijuga* e *Shizolobium amazonicum* praticamente acumularam os mesmos valores de Cr, Cu, Mn e Ni nos solos C. Os metais, Mn Cr e Cd foram igualmente absorvidos pela *Senna multijuga* e *Caesalpinia echinata* e em solo M.

Alguns valores de taxa de absorção pelas espécies chamam atenção individualmente pelo comportamento e/ou quantidade, entre eles os de Ni, Mn e Zn. O Ni apresentou o mesmo comportamento em solos C e M do PIM, indicando que as três espécies são acumuladoras deste metal. Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), quando o Ni se encontra na fase solúvel, é prontamente absorvido pelas raízes, sendo móvel nas plantas e provavelmente acumulado nas folhas. As espécies reconhecidamente tolerantes e hiperacumuladoras de Ni pertencem às famílias: *Boraginaceae*, *Cruciferae*, *Myrtaceae*, *Leguminosae*, e *Caryophyllaceae*.

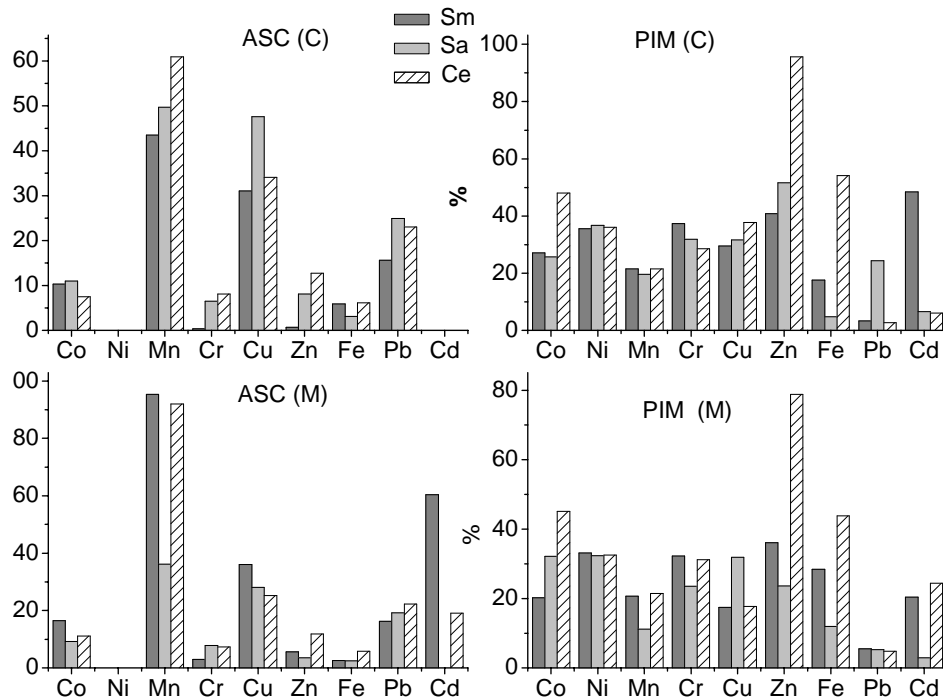


Figura 2. Taxa de absorção em % de metais pesados pelas espécies *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum* e *Caesalpinia echinata* em solos C e M do ASC e PIM.

A espécie *Caesalpinia echinata* mostrou-se uma acumuladora em potencial dos elementos Mn e Zn independentemente do solo em que foi cultivada. Segundo Lasat *et al.* (2000), o Zn pode ser absorvido pela planta na forma de Zn^0 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. Thornton *et al.* (1995) observaram que as plantas absorvem Mn^{2+} em solos ácidos e não fertilizado, aumentando a solubilidade do metal e sua disponibilidade para as plantas. Algumas espécies, como *Senecio latifolius*, *Crotalaria capensis*, *Crotalaria agatiflora* e *Symphytum officinale* se mostraram acumuladoras de Mn (Steenkamp *et al.* 2000).

Os resultados apresentados mostram que espécies têm comportamento diferenciado de tolerância aos metais pesados relacionados à capacidade de retê-los na parte aérea e/ou raiz. Estes comportamentos estão relacionados a fatores que contribuem para a absorção dos metais pela planta. Araújo (2000) verificou absorção de Cd nas espécies *Saccharum officinarum* L. var. *Murcote* (laranja) é influenciada pelo pH, níveis de Ca e metais pesados presentes no solo. O Cu possui pouca mobilidade nas plantas, e a maior parte do metal permanece na raiz associado as paredes celulares praticamente imóvel e na parte aérea no crescimento intensivo da planta acumulando-se nas proteínas (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Segundo Azevedo & Chasin (2003), o Cr está presente em todas as plantas, mas ainda não existem estudos comprovando a sua

essencialidade às mesmas, está principalmente associada à presença de formas solúveis do elemento no solo presente na forma de Cr^{3+} (forma mais disponível) com pouca mobilidade ou Cr^{6+} (condições oxidantes). Castilhos *et al.* (2001) afirmaram que a toxicidade do Cr está relacionada com o seu estado de oxidação (Cr^{3+} e Cr^{6+}) e a capacidade de tolerância de diversas espécies.

O processo de obtenção do Fe e Pb pelos vegetais envolvem captação do metal do solo pela raiz e o transporte até a folha. De acordo com Bettioli & Camargo (2000), a solubilização pelos exsudatos de raízes é o principal mecanismo de absorção destes metais pela planta. A entrada de Fe parece ser contínua durante o crescimento do vegetal, pois não há transferência do metal de uma folha para outra e de Pb absorvido pela raiz, estocado nas paredes celulares com translocação limitada para a parte aérea (Garbisu & Alkorta 2001). Das espécies arbóreas, por serem pouco estudadas, as que melhores responderam em solos contaminados com Fe e Pb, foram: *Camaldulensis*, *E. maculata*, *E. torelliana*, *A. mangium* e *P. caribaea*. *Myrsine umbellata*, *Cedrella fissilis*, *Tabebuia impetiginosa* e *Copaifera langsdorffii* (Marques *et al.* 2000, Accioly 2001).

Entre os metais estudados em solos fitorremediados pouca atenção se dá ao Co, principalmente em espécies arbóreas. Os resultados da distribuição relativa e da taxa de absorção mostraram que este metal pode ser absorvido pelas espécies estudadas, tendo uma absorção de aproximadamente 50% pela espécie *Caesalpinia echinata* no PIM. Salgado (1996) mostrou que as plantas podem acumular quantidades muito pequenas deste metal do solo, entretanto, os métodos que os cientistas usaram para medir os seus níveis nas plantas, geralmente, não determinam a sua forma específica presente, principalmente em locais de dejetos perigosos. Algumas formas de Co podem ser insolúveis ou estar aderidas tão fortemente a partículas ou incrustadas em minerais que não são incorporadas por plantas e animais. Outras formas de cobalto aderidas fracamente a partículas podem ser incorporadas pelas plantas (ATSDR 2005). De acordo com os estudos de E.V. Chaves & G.P. Santana (não publicado), a maior disponibilidade de Co encontra-se nas frações carbonácea, em forma de carbonatos e oxídica, em forma de óxidos, sendo influenciado pela alta concentração de Mn, valor de pH e CTC, facilitando o processo de troca dos íons metálicos e o seu deslocamento para a planta.

Um dos fatores mais importante na utilização da técnica de fitorremediação é classificação das espécies quanto ao acúmulo de metal. Nesse sentido, espécies fitoextratoras são geralmente hiperacumuladoras, capazes de absorver, por meio de suas raízes, níveis muito altos desses elementos contaminantes e transportá-los para a parte aérea (Schat & Kalff 1992, Cunningham *et al.*

1996, Lasat *et al.* 2000, Baird 2002, Dinardi *et al.* 2003). Esses critérios foram utilizados para classificar as espécies *Senna multijuga*, *Shizolobium amazonicum* e *Caesalpinia echinata* como fitoextratoras e hiperacumuladora para o Co, Cd, Cu, Ni, Mn, Fe, Cr, Zn e Pb, independentemente dos solos analisados. As exceções são no ASC: I) Cr e Zn na *Senna multijuga* em solo C e II) Cd, nas três espécies no C e na *Shizolobium amazonicum* no M.

CONCLUSÃO

A *Senna multijuga* foi à única espécie a apresentar tolerâncias a todos os solos usados nos experimentos. As espécies *Caesalpinia echinata* e *Shizolobium amazonicum* tiveram um taxa de crescimento reduzida, sendo mais evidente no ASC. Entretanto, a quantidade de metais pesados não representou para as duas espécies níveis de toxicidade. As plantas absorveram Ni de forma equitativa nas partes aéreas e radiculares no PIM, indicando que as mesmas são tolerantes a este metal e apresentaram efeitos antogônicos para os metais Zn, Cd, Cu, Fe e Mn. A taxa de absorção de metais pesados indica que a espécie *Caesalpinia echinata* tem um potencial acumulador para os elementos Mn e Zn independentemente do solo contaminado. As três espécies pode ser classificadas como fitoextratora e hiperacumuladora para o Co, Cd, Cu, Ni, Mn, Fe, Cr, Zn e Pb. As exceções são para Cr e Zn na *Senna multijuga* em solo C e Cd, nas três espécies no C e na *Shizolobium amazonicum* no M, todas no ASC.

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Produção Animal e Vegetal da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) pela liberação da casa de vegetação para a realização do experimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACCIOLY, A. M. A., SIQUEIRA, J. O. 2000. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V. H., SCHAEFER, C. E. G. R. Tópicos em ciência do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 1:299-352.
- ACCIOLY, A.M.A. 2001. Amenizantes e estratégias para o estabelecimento de vegetação em solos contaminados por metais pesados. Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais. 185p.
- AMORIM, D. 2004. Rio sofre com lixo e mudanças no clima, revela estudo. Disponível em: <http://www.ambiente@yerj.br>Acesso em: 20 out..

- ANDERSON, T. A.; COATS, J. R. 1995. Screening rhizosphere soil samples for the ability to mineralize elevated concentrations of atrazine and metolachlor. *J. Environ. Sci. Health* 30: 473-484.
- ANDRADE, C.B., TEODORO, A.J., TAKASE, I. 2004. Determinação dos teores de cobre em diferentes extratos de hortaliças do tipo A e B. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 24:159-310.
- ARAUJO, J.M. 2000. Alterações morfofisiológicas induzidas pelo cádmio em células de *Saccharum officinarum* L. var. Murcote (laranja) cultivadas em suspensão. Campinas 108 p. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.
- ATDSR. 2005. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for cobalt. Atlanta.
- AZEVEDO, F., CHASIN, A. A. 2003. Metais – Gerenciamento da Toxicidade. Editora Atheneu – InterTox,
- BAIRD, C. 2002. *Environmental Chemistry*. 2.ed. New York: W.H. Freedman & Company.
- BAKER, A.J.M., BROOKS, R.R. 1989. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements – a review of their distribution, ecology and phytochemistry.. *Biorecovery* 1:81-126.
- BAUMANN, A. 1985. Das Verhalten von Zinksätzen gegen pflanzen und in Boden. *Landwirtsch, Vers-Statn* 31:1-53.
- BETTIOL, W. CAMARGO O.A. (Eds.) 2000. Impacto ambiental uso agrícola do lodo de esgoto. Jaguariúna: EMBRAPA, p. 249-259.
- CASTILHOS, D.D., GUADAGNIN, C. A., SILVA, M. D., LEITZKE, V. W., FERREIRA, L. H.; NUNES, M. C. 2001. Acúmulo de cromo e seus efeitos na fixação biológica de nitrogênio e absorção de nutrientes em soja. *Revista Brasileira de Agrociência* 7:121-124.
- CHAVES, E.V., SANTANA, G.P. 2008. 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. Submetido a *Revista Acta Amazônica*.
- CORRÊA, A.M.S. 2003. Morfologia polínica de *Caesalpinia echinata* Lam (Leguminosae – Caesalpinioideae). *Revista Brasileira de Botânica* 26:355-359.
- CUNNINGHAM, S.D., ANDERSON, T.A.; SCHWAB, A.P.; HSU, F.C. 1996. Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants. *Advance in Agronomy*, New York 56:55-114.
- DAVIDE, A.C., BOTELHO, S.A., FARIA, J.M.R. 1996. Desenvolvimento Inicial de Seis Espécies Florestais Nativas em Dois Sítios na Região Sul de Minas Gerais. *Revista Cerne* 2:4-13.
- DINARDI, A.L., et al. 2003. Fitorremediação. 3º fórum de estudos contábeis. Faculdade integrada Claretiana, Rio Claro, São Paulo.
- ELTROP, L., BROWN, G., JOACHIM, O., BRINKMANN, K. 1991. Lead tolerance of betula and salix in the mining area of Mechernich/Germany. *Plant and Soil*, 131:279-285.
- FAGG, W.C. 2006. A familia Leguminosae. Disponível em: <http://www.semarh.df.gov.br/semarh/site/cafuringa/Sec04/Sec_04_05.htm>. Acesso em 14 ago.
- GARBISU, C., ALKORTA, I. 2001. Phytoextraction: a cost effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. *Bioresource Technology* 77:229 – 236.
- KABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H. 1992. Trace elements in soils and plants. 2.ed. Boca Raton: CRC Press.

- LASAT, M.M., PENCE, N.S., GARVIN, D.F., EBBS, S.D., KOCHIAN, L.V. 2000. Molecular physiology of zinc transport in the Zn hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *J Exp Botany* 51:71-79.
- LIMA, S.; CUNHA, R.; CARVALHO, J.G.; SPAGGIAN, C.A.; CORRÊA, F.L.O. 2003. Comportamento do Paricá (*Schizolobium amazonicum* Herb.) Submetido à Aplicações de Doses de Boro. *Revista Cerne, Lavras-MG* 9:192-204.
- MAGNUS, F.B. 1994. Toxic substances in the environment. New York: John Wiley & Sons Inc.
- MALAVOLTA, E. 1997. Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificações e fatos. São Paulo: Produquímica, 153 p.
- MALUF, A.M. 1993. Estudo da Herdabilidade da Capacidade Germinativa e da Dormência de Sementes de *Senna multijuga*. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* 28:1417-1423.
- MARQUES, T.C.L.L.S.M., MOREIRA, A.M.S., SIQUEIRA, J.O. 2000. Crescimento e teor de metais de mudas de espécies arbóreas cultivadas em solo contaminado com metais pesados. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* 35:121-132.
- MELO, E.A. 2006. Árvores do Brasil. Disponível em: <<http://www.arvores.brasil.nom.br>>. Acesso em: 10 ago.
- MOHR, H., SCHOPFER, P. 1995. Plant physiology. Berlin: Springer-Verlag.
- ROSS, S.M. 1994. Toxic metals in soil-plant systems. Chichester: John Wiley & Sons, 469p.
- SALGADO, P. E. T. 1996. Toxicologia dos metais. In: OGA, S. Fundamentos de toxicologia. São Paulo 32:154-172.
- SCHAT, H., KALFF, M.M.A. 1992 Are phytochelatins involved in differential metal tolerance or do they merely reflect metal-imposed strain? *Plant Physiology* 99:475- 1480.
- SIMÃO, J.B.P., SIQUEIRA, J.O. 2001. Solos contaminados por metais pesados: características, implicações e remediação. *Informe Agropecuário* 22:18 – 26.
- STEENKAMP, V. ARB, M. von, STEWART, M.J. 2000. Metal concentrations in plants and urine from patients treated with tradicional remedies. *Foresic Sci Int, Lausanne* 114:89-95.
- THORNTON, I. 1995. Metals in the global environment. 1ed. Ottawa: Int. Council on Metal and the environment.
- USEPA. 2005. Why Do Wellhead Protection? Issues and Answers in Protecting Public Drinking Water Supply Systems. Office of Water, EPA 813-K-95-001.
- UTRIAINEN, M.A; KARENLAMPI, L.V.; KARENLAMPI, S.O.; SCHAT, H. 1997. Differential tolerante to copper and zinc of micropropagated birches tested in hydroponics. *The New Phitologist, Oxford* 137:543-549.

ANEXO

HEAVY METAL ASSESSMENT IN REMEDIATED SOILS BY *Senna Multijuga*,
Schizolobium amazonicum AND *Caesalpinia echinata* ARBOREA PLANTS

HEAVY METAL ASSESSMENT IN REMEDIATED SOILS BY *Senna Multijuga*, *Schizolobium amazonicum* and *Caesalpinia echinata* ARBOREA PLANTS

Edson Valente Chaves¹ e Genilson Pereira Santana²

1 – Centro Federal de Educação Tecnológica do Amazonas - Gerência de Química e Meio Ambiente – CEP 69020-120 – Manaus – Amazonas – Brasil. (edson_valente@yahoo.com.br).

2 – Universidade Federal do Amazonas - Departamento de Química – CEP 69077-000 – Manaus – Amazonas – Brasil. (gsantana@ufam.edu.br).

ABSTRACT: In this present work was assessed the Co, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn mobility in contaminated soil from landfill (ASC) and Industrial district Manaus during three months of growing of the species phytoremediator *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum* and *Caesalpinia echinata*. The soil samples were collected before and three months of growing. Each soil sample was submitted to selective chemical treatment and heavy metal contents were determined by FASS in exchangeable, carbonate, iron/manganese oxide, and organic matter and findings assessed by principal components (PCA) and hierarchal analysis (HCA) analysis. Findings showed a heavy metal association in geochemical fractions during phytoremediation procedure. The heavy metal uptaken by *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum* and *Caesalpinia echinata* is similar in whole soils. The statistical analyses reveal that antagonism and synergism effect no change the heavy metal solubility in contaminated soil.

KEYWORDS: Mobility, heavy metal, arborea species.

1 INTRODUCTION

The increasing heavy metal in environment is normally caused by industrial and domestic waste, hospital, house, etc (Vangronsveld and Cunningham, 1999). These metals follow fixation, liberation and transport via in environment. They can enter in food web, accumulating in soil, alteration oxidation due to microorganism activity, contaminate plant and water resource. It represents high human and animal health causing alteration of the metabolic disturbing, such as chronic neurotoxic syndromes, hepatotoxic, nephrotoxic injury, teratogenic, carcinogenic or mutagenic effects (Mattiazzo and Andrade, 2000).

The last years, the biotechnology based on phytoremediation has been showed as an alternative to recuperation of contamination area. Their principal advantage is to use native plant to cleaner soil contaminated or degraded. The plant phytremediation is recommended to clean heavy metal (Ghoshroy et al., 1998; Hall and Williams, 2003), oil crude and its derived (Anderson and Coats, 1995), in others organic compound (Moreno and Corseuil, 2001). Phytoremediation uses are based on natural selectivity or genetic development of plant species that are capable to uptake contaminants from the polluted soil (Gussarsson et al., 1995).

The metal mobility in solid matrices, such as soil and sediment, can be studied by sequential chemical extraction. The extraction procedure uses reagents, e.g. acetic acid soluble or moderately reducible species, to identify, isolate and quantify. The method proposed by Tessier et al. (1979), defined as operation speciation (Ure, 1991), is widely used to extract metal from solid matrices. In this method, the solid matrices are divided in five

fractions: soluble in water or exchangeable, carbonate bound, iron/manganese oxide bound, organic matter bound and residual fraction.

The objective this work was assessed heavy metal (Co, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) mobility in ASC and PIM soil during the phytoremediation process of the *S. multijuga*, *S. amazonicum* and *C. echinata* plants species.

2 MATERIALS AND METHODS

2.1 Sampling

Soil contaminated samples were collected in PIM region that is highly polluted by industrial and domestic wastewater. Other contaminated soil samples were collected in Manaus landfill, which receive approximately 56.000 ton/month of domestic waste.

ASC and PIM soil chemical and physical proprieties presented high values of pH, P, Ca, Na, Cu, Fe, Mn, Zn contents e low organic matter contents (Chaves e Santana 2008). Some findings showed high acid exchangeable (H^+ and Al^{3+}) and magnesium exchangeable for PIM and K for ASC values. Two contaminated soils are sandy soils and clay (control), however ΔpH is negative charge. Anthropogenic activity is the responsible by difference between ASC and PIM and control soils. The soil chemical analyses reveal high heavy metal content in PIM (Cd, Co, Cr, Fe and Pb) and ASC (Cd, Co, Cr, Fe e Pb). The heavy metal contents proportion indicate PIM is major than ASC, except Fe.

The *S. multijuga*, *S. amazonicum* and *C. echinata* were grown in pots contained contaminated soil ASC, PIM and control in a greenhouse for five months. Soil samples were collected in third, fourth and fifth month of the plant growing.

2.2 Sequential Chemical Extraction and Heavy Metal Determination

The soil samples collected in third, fourth and fifth months were submitted to sequential chemical extraction using the method developed by Tessier et al. (1979). Heavy metal content in the extracts after each sequential extraction was determined by atomic absorption spectrophotometry (GBC, model AAS 932 PLUS) using air-acetylene flame. Calibration curves for each trace metal were prepared prior to every batch of sample determinations.

2.3 Statistical Treatment Analysis

The heavy metal content reduction in five months of phytoremediation was assessed by square equation (Procópio et al., 2005). In this work multivariate statistical analyses (PCA and HCA) have been carried out aiming at the identification of heavy metal that can be clustered on the basis of its mobility in contaminated soils. This approach allows to validate and to clarify archaeological hypothesis, offering an additional tool in respect of simple visual examination.

3 RESULTS AND DISCUSSION

The general geochemical distribution in soil ASC and PIM shows different proportions of heavy metal content. Figure 1 shows heavy metal randomly associated throughout geochemical fraction.

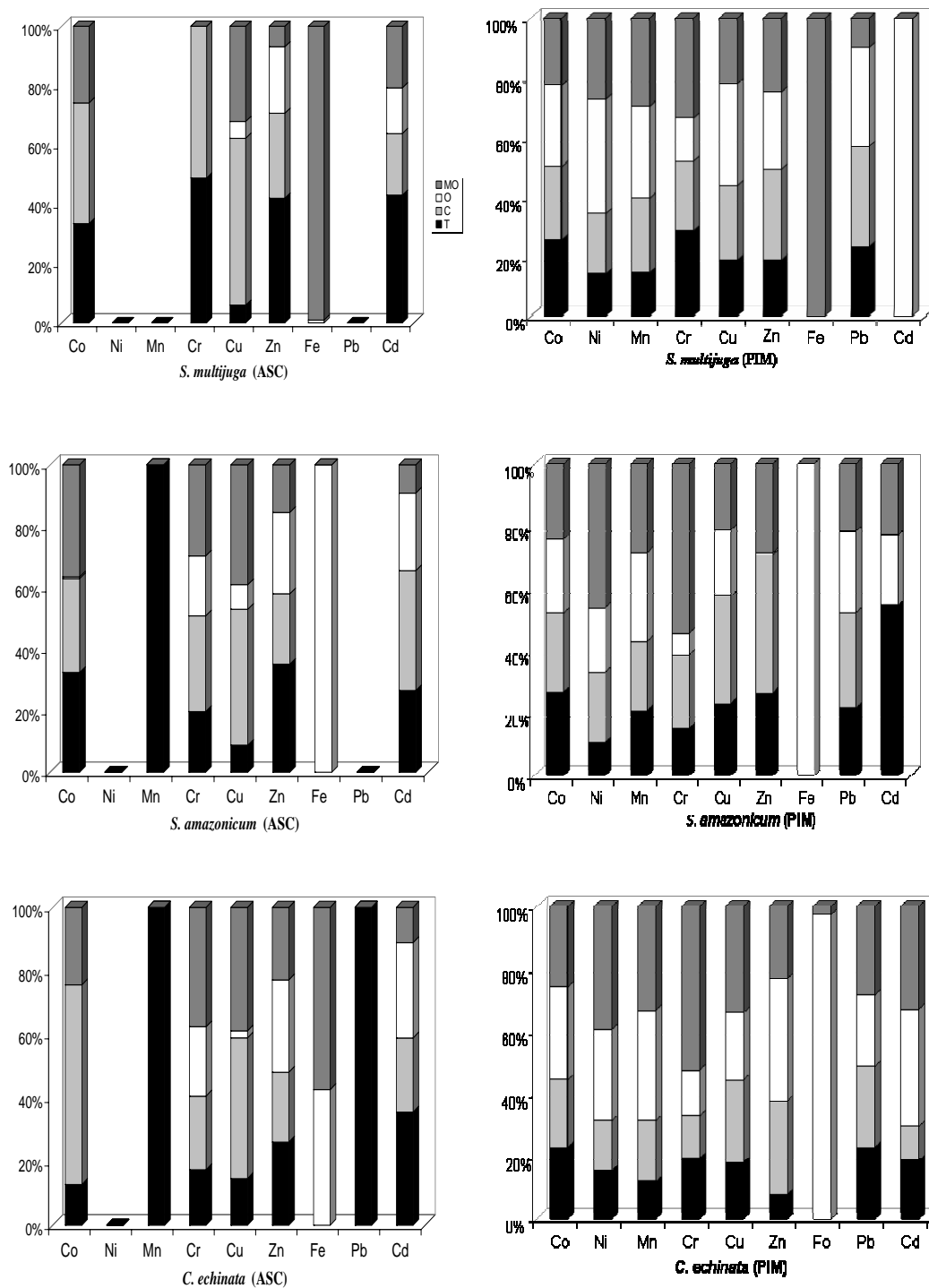


Figure 1: Heavy metal relative distribution in contaminated soil where *S. multijuga*, *S. amazonicum* and *C. echinata* grown.

Chemical analyses reveal that almost heavy metal was uptaken into plant, except Fe in three plants species, Cd in *S. multijuga* and *S. amazonicum* and Zn in *S. amazonicum*. The literature claims metal mobility is very complex due to an element can be found in one of the following forms: i) dissolved in the soil solution, ii) bound to inorganic or organic constituents, iii) occluded or fixed in the soil minerals, iv) incorporated into soil biological material. Furthermore, the kinetics of chemical equilibrium between the distribution of an

element in the soil solution and the solid phase is very complex, and it can simultaneously involve several solid phases. However, this work shows that during a phytoremediation procedure the heavy metal mobility is very high.

The square equation shows heavy metal contents reduction to be similar to ASC and PIM (Table 1). It indicates that heavy metal uptake mechanism from *S. multijuga*, *S. amazonicum* and *C. echinata* is similar.

Table 1 – Square equations obtained from heavy metal contents presenting in selective treatment fraction and control, ASC and PIM soils

Variable	Soil	Regression equation	R ²
Cr	Control	$Y = 148,424 + 0,790x - 0,005x^2$	0,970
	ASC	$Y = 175,180 - 0,105x - 0,0003x^2$	0,997
	PIM	$Y = 178,935 - 0,175x - 0,00016x^2$	0,999
Cu	Control	$Y = -179,611 + 193,812x - 24,829x^2$	0,984
	ASC	$Y = 181,952 - 0,344x - 0,001x^2$	0,992
	PIM	$Y = 168,525 + 0,123x - 0,003x^2$	0,995
Pb	Control	$Y = 147,917 - 7,448x + 0,086x^2$	0,998
	ASC	$Y = 150,463 + 0,032x - 3,6 \cdot 10^{-5}x^2$	0,994
	PIM	$Y = 175,196 - 0,063x - 2,3 \cdot 10^{-6}x^2$	0,998
Zn	Control	$Y = 96,290 + 28,462x - 3,802x^2$	0,999
	ASC	$Y = 161,936 - 0,020x - 9,2 \cdot 10^{-4}x^2$	0,999
	PIM	$Y = 131,111 + 0,123x - 0,0002x^2$	0,994

3.1 HCA and PCA Analyses

PCA was performed on the standardized data to make sure all the elements have an equal influence over the results. The eigenvalues and the percentage variance explained by each PC are shown in Figure 2. The number of PCs can be selected according to criterion as follows:

1. Retain principal components describing 90% of the total variance,
2. Exclude principal components whose eigenvalues are less than the average of the eigenvalues,
3. Plot a graph of eigenvalues versus principal components.

This represents a visual inspection to find an optimum number of components. It can be concluded from criterion 1 and 2 that three PCs explained from 77 to 91% of the relevant information from the data. Figure 3 shows PC1 *versus* PC2 loading explaining in average from 77 to 91% of the total variance, is reported. ASC PC loading presents positive score for Cd, Co, Cr, Mn and Ni and negative for Cu, Fe, Pb and Zn where *S. multijuga*, *S. amazonicum* and *C. echinata* grown. PIM PC loading shows positive for Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn and negative for Co, Cr and Fe.

Figure 3 shows very significant Pearson correlation found in ASC-control and PIM-control soil. Findings reveal that PIM-control has the major correlation number PIM-control than ASC-control indicating the heavy metal solubility related to mineral-contaminated soil phase during phytoremediation process is very different. It was observed by Baker in

reviewing biogeochemical data for different metals and species of higher plants, suggesting different pattern of metal uptake could be related to different mechanisms of metal tolerance at the whole plant level (Shaw, 1990).

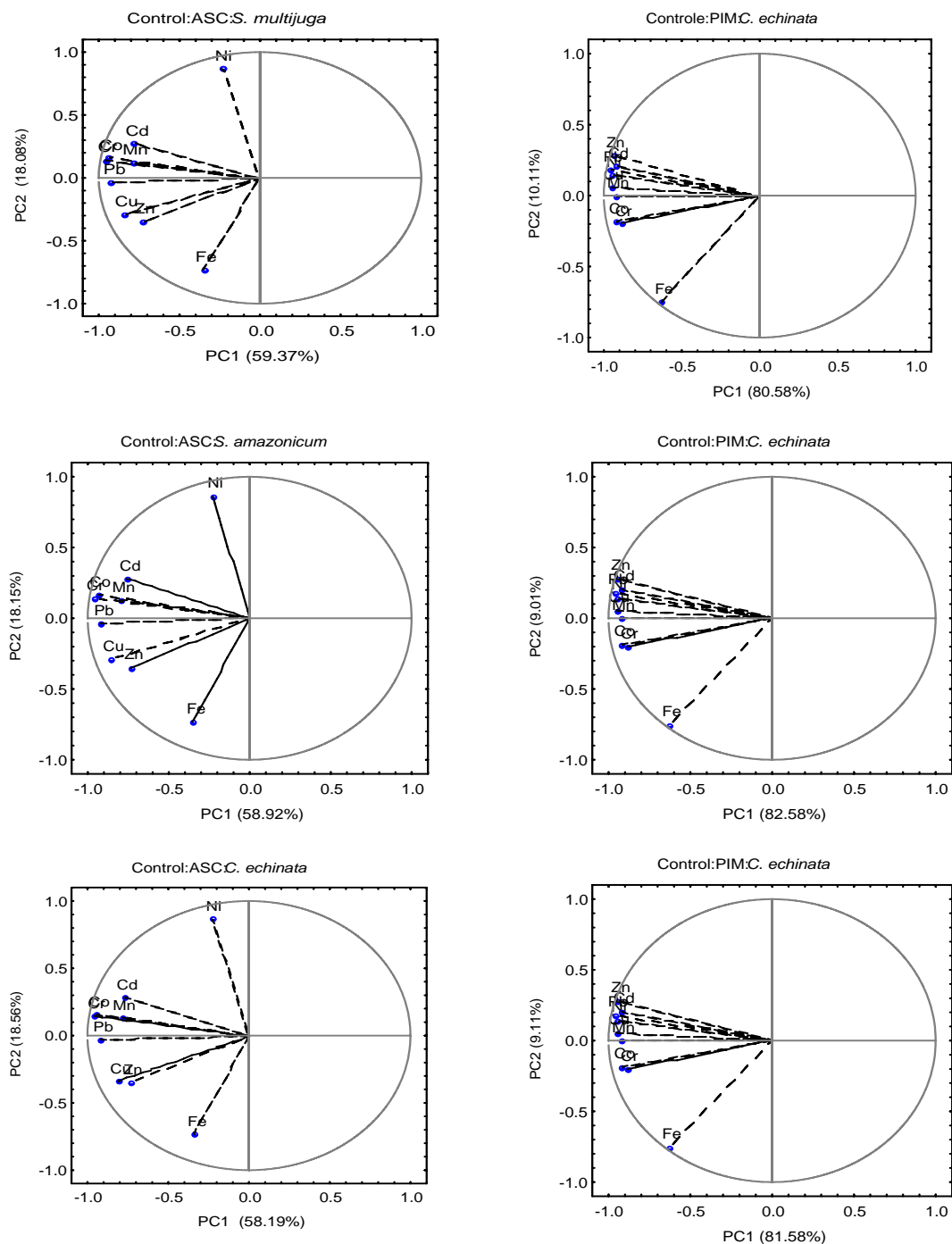


Figure 2: Principal component bi-plot of the variables.

Ni-Mn	0,893	0,924	0,938			
Ni-Cr	0,790	0,614	0,741			
Ni-Cu	0,876	0,905	0,896			
Ni-Zn	0,884	0,879	0,905			
Ni-Fe	0,508	0,502	0,520			
Ni-Pb	0,927	0,875	0,951			
Ni-Cd	0,862	0,808	0,886			
Co-Ni	0,863	0,869	0,805			
Co-Fe	0,576	0,587	0,670			
Mn-Cu	0,890	0,905	0,906			
Mn-Fe	0,562	0,506	0,625			
Mn-Cd	0,682	0,601	0,745			
Cr-Fe	0,631	0,686	0,637			
Co-Mn	0,875	0,824	0,769	0,738	0,740	0,732
Co-Cr	0,724	0,758	0,915	0,874	0,888	0,864
Co-Cu	0,813	0,812	0,803	0,755	0,752	0,733
Co-Zn	0,832	0,841	0,832	0,699	0,720	0,701
Co-Pb	0,908	0,897	0,832	0,774	0,779	0,774
Co-Cd	0,764	0,768	0,854	0,854	0,880	0,868
Mn-Cr	0,628	0,523	0,696	0,784	0,755	0,749
Mn-Zn	0,795	0,836	0,866	0,550	0,588	0,583
Mn-Pb	0,911	0,778	0,921	0,814	0,815	0,810
Cr-Cu	0,769	0,705	0,816	0,815	0,784	0,734
Cr-Zn	0,820	0,736	0,778	0,575	0,563	0,565
Cr-Pb	0,763	0,880	0,770	0,946	0,955	0,954
Cr-Cd	0,812	0,867	0,836	0,678	0,711	0,705
Cu-Zn	0,905	0,902	0,904	0,606	0,610	0,599
Cu-Fe	0,567	0,510	0,569	0,591	0,584	0,571
Cu-Pb	0,923	0,885	0,918	0,774	0,769	0,721
Cu-Cd	0,847	0,792	0,869	0,593	0,589	0,531
Zn-Pb	0,959	0,947	0,963	0,565	0,569	0,561
Zn-Cd	0,912	0,864	0,917	0,600	0,622	0,611
Pb-Cd	0,873	0,925	0,877	0,503	0,531	0,525
	C:PIM:S.A	C:PIM:S.M	C:PIM:C.E	C:ASC:S.A	C:ASC:S.M	C:ASC:C.E
	7,22	7,09	7,34	5,30	5,34	5,24
Auto values	0,78	0,88	0,82	1,63	1,63	1,67
	0,49	0,64	0,46	1,07	1,06	1,06
	80,27	78,76	81,58	58,92	59,37	58,19
Total variance (%)	8,65	9,76	9,11	18,15	18,08	18,56
	5,44	7,14	5,14	11,92	11,78	11,81

Figure 3: Pearson correlations, eigenvalues and total variance of heavy metal contents.

Furthermore, synergism and antagonism effects observed to heavy metal, such as Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb, etc. are different in ASC and PIM soils. He et al. (2004) observed the metal enrichment effect to improve trace element nutrition in plants changing the synergism and antagonism effects.

Cluster analysis allows displaying different classes from heavy metal according to the contamination level. The resulting dendrogram can be observed in Figure 4. The variables were differently clustering according to

3. Control :ASC in *S. multijuga* and control:ASC in *S. amazonicum* are formed by two groups. The first is formed by TNC, CNC, ONC, MONC, TSM, CSM, OSM, MOSM, TASC e CSC and second by OASC e MOASC.
4. Control:PIM in *S. multijuga* is formed by TNC, CNC, ONC, MONC, TSM, CSM, OSM, and MOSM and second by TPIM, CPIM, OPIM e MOPIM.

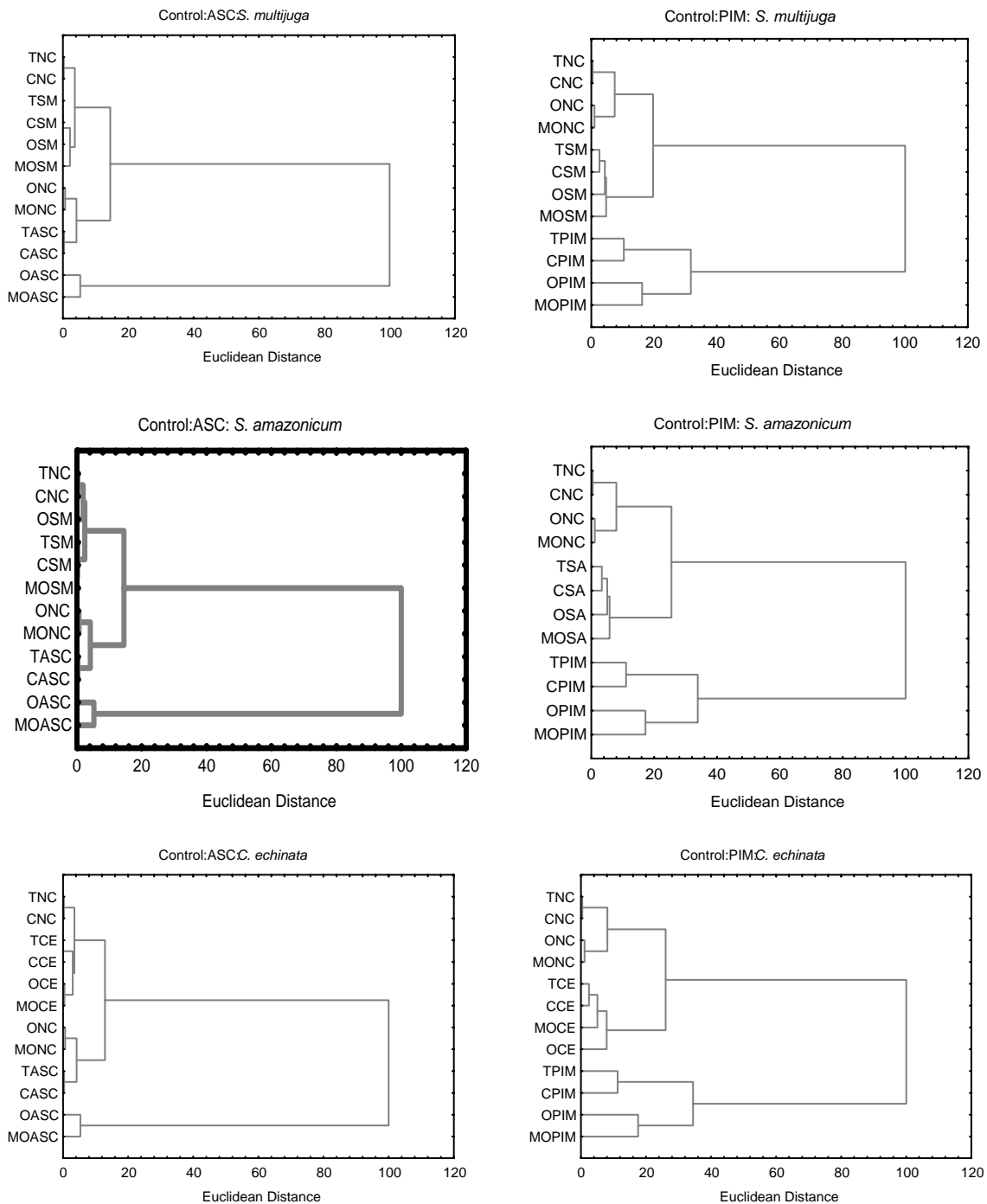


Figure 4: Dendrograms resulting from complete linkage cluster analysis based on standardized data.

4 CONCLUSION

Findings showed a heavy metal association in geochemical fractions during phytoremediation procedure. The heavy metal uptaken by *S. multijuga*, *S. amazonicum* and *C. echinata* is similar in whole soils. The statistical analyses reveal that antagonism and synergism effect no change the heavy metal solubility in contaminated soil.

5 ACKNOWLEDGEMENTS

Sincerely acknowledges the grants Departamento de Produção Animal e Vegetal from Universidade Federal do Amazonas (UFAM) for using of their greenhouse.

REFERENCES

- Anderson, T.A.; Coats, J.R. (1995) Screening rhizosphere soil samples for the ability to mineralize elevated concentrations of atrazine and metolachlor. *J. Environ. Sci. Health, B*, Vol. 30, p. 473-484.
- Chaves, E.V.; Santana, G.P. (2008) 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. Submitted to *Eclética Química*.
- Ghoshroy, S; Freedman, K; Lartey, R; Citovsky, V. (1998) Inhibition of plant viral systemic infection by non-toxic concentrations of cadmium. *The Plant Journal*, Vol. 13, p. 519-602.
- Gussarsson, M.; Adalsteinsson, P.J.; Asp, H. (1995) Cadmium and copper interactions on the accumulation and distribution of Cd and Cu in birch (*Betula pendula Roth*) seedlings. *Plant and Soil*, Vol. 171, p. 185-187.
- Hall, J. L.; Williams, L.E. (2003) Transition metal transporters in plants. *Journal of Experimental Botany*, Vol. 54, N^o. 393, p. 2601-2613..
- He, P.P.; Lv, X.Z. and Wang, G.Y. (2004) Effects of Se and Zn supplementation on the antagonism against Pb and Cd in vegetables. *Environment International*, Vol. 30, p. 167-172.
- Mattiazzo, M.E; Andrade, C.A. (2000) Aplicabilidade do bio-sólido em plantações florestais: lixiviação de N orgânico e toxicidade de metais pesados. In: Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto. Ed. Wagner Bettiol, W. E. Camargo, O.A. Jaguariuna, SP: *EMBRAPA Meio Ambiente*. Brasil.
- Moreno, F. N.; Corseuil, H. X. (2001) Fitorremediação de aquíferos contaminados por gasolina. *Eng. Sanitária Amb.*, Vol. 6, p. 1-7.
- Procópio, S.O.; Santos, J.B.; Pires, F.R.; Silva, A.A.; Santos, E.A.; Ferreira, L.R. (2005) Fitorremediação de solo contaminado com trifloxysulfuron-sodium por mucuna-preta (*Schizolobium aterrimum*). *Planta Daninha*, Viçosa-MG, Vol. 23, N^o. 4, p. 719-724.
- Shaw, A.J. (1990) Heavy metal tolerance in plants: evolutionary aspects. CRC press, USA.
- Tessier, A.; Campbell, P.G.C.E Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, Washington, Vol. 51, N^o. 7, p.844-851.
- Ure, A. M. (1991) *Microchim. Acta*, Vol. 2, 49p.
- Vangronsveld, J.; Cunningham, S.D. (1999) *Metal-contaminated soils*. Germany: Springer_Verlag, 265P.