

UNIVERSIDADE DE RIBEIRÃO PRETO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS, NATURAIS E TECNOLOGIAS
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental

**EMPREGO DO CAPIM BRAQUIÁRIA E DA AVEIA PRETA NA FITOEXTRAÇÃO DE
CROMO E NÍQUEL**

Plínio Alexandre dos Santos Caetano

RIBEIRÃO PRETO

2018

Plínio Alexandre dos Santos Caetano

EMPREGO DO CAPIM BRAQUIÁRIA E DA AVEIA PRETA NA FITOEXTRAÇÃO DE
CROMO E NÍQUEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental do Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias da Universidade de Ribeirão Preto, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Maristela Silva Martinez

RIBEIRÃO PRETO

2018

Ficha catalográfica preparada pelo Centro de Processamento
Técnico da Biblioteca Central da UNAERP

- Universidade de Ribeirão Preto -

C129e Caetano, Plínio Alexandre dos Santos, 1987-
Emprego do capim braquiária e da aveia preta na fitoextração de
cromo e níquel / Plínio Alexandre dos Santos Caetano. – Ribeirão
Preto, 2018.
59f. : il. color.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maristela Silva Martinez.

Dissertação (mestrado) - Universidade de Ribeirão Preto,
UNAERP, Tecnologia Ambiental. Ribeirão Preto, 2018.

1. Fitorremediação. 2. Metais pesados. 3. Metais em solos
contaminados - Remoção. I. Título.

CDD 628

Plinio Alexandre Caetano

**“EMPREGO DO CAPIM BRAQUIÁRIA E DA AVEIA PRETA NA
FITOEXTRAÇÃO DE CROMO E NÍQUEL”.**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre pelo programa de Mestrado Profissionalizante em Tecnologia Ambiental do Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias da Universidade de Ribeirão Preto.

Orientador(a): Profa.Dra. Maristela Silva Martinez

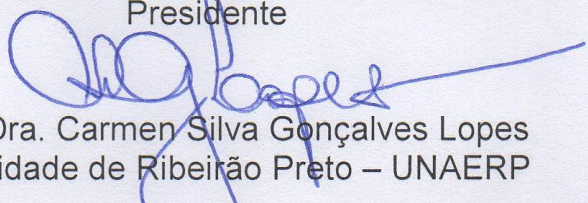
Área de concentração: Tecnologia Ambiental

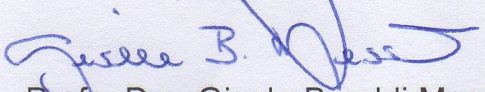
Data de defesa: 22 de março de 2018

Resultado: APROVADO


BANCA EXAMINADORA

Profa.Dra. Maristela Silva Martinez
Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP
Presidente


Profa. Dra. Carmen Silva Gonçalves Lopes
Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP


Profa. Dra. Gisele Baraldi Messiano
Instituto Federal de São Paulo - IFSP

Ribeirão Preto
2018

Dedico,

Aos meus pais Antônio e Rosa, que acreditaram em mim e torceram pela conclusão de mais esta etapa, assim como por sempre me motivarem a seguir em frente.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pela presença em todos os dias de minha vida e por ter me fornecido energias para mais esta etapa.

Agradeço também aos meus queridos e amados pais, Antônio e Rosa, que no ano passado completaram 40 anos de união. Estendo este agradecimento às minhas sobrinhas Maria Eduarda, Allana e Theodora e ao meu irmão José Eduardo; como também para a minha cunhada Valéria e meu sobrinho Gustavo.

Aos muitos amigos que sempre me incentivaram a seguir em frente, em especial ao Cléber Rivera, Mara Masiero e Lu Murari que várias vezes me animaram a seguir em frente, mesmo com tamanhos desafios na vida cotidiana e no trabalho.

À Profa. Dra. Maristela Silva Martinez, pela paciência, orientação e amizade e também por todo o carinho nas orientações.

Ao Engenheiro Químico da UNAERP, Danilo Moraes Baratto, pelas análises químicas realizadas.

Aos professores Dra. Carmen Sílvia Gonçalves Lopes, Dra. Cristina Filomena Pereira Rosa Paschoalato, Dra. Gisele Baraldi Messiano e Dr. Reinaldo Pisani Júnior, pelas sugestões e esclarecimentos.

À Profa. Dra. Luciana Rezende Alves de Oliveira, coordenadora do programa de pós-graduação em Tecnologia Ambiental, pela amizade e incentivo.

Às discentes da Engenharia Química da UNAERP Isabelle Félix Ribeiro e Mariana Santos Silva por toda a ajuda e envolvimento com o projeto de pesquisa.

Aos meus colegas de curso, pelos diversos momentos agradáveis, trocas de experiências e conhecimentos.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental, assim como a todos os colaboradores a UNAERP que – direta ou indiretamente – trabalham para proporcionar aos discentes as melhores condições de estudo.

A todos(as) aqueles que – direta ou indiretamente – contribuíram para a realização do presente trabalho.

“Há o suficiente no mundo para todas as necessidades humanas. Não há o suficiente para a cobiça humana”.

Mahatma Gandhi

RESUMO

A contaminação dos solos por metais pesados é uma questão de grande preocupação ambiental, em razão de seu acúmulo nos organismos e da possibilidade de acarretarem complicações à saúde humana. Tal contaminação pode decorrer de diversas atividades, tal qual da atividade industrial em que pode ser citado como exemplo os resíduos de empresas do setor calçadista; ou mesmo o proveniente de resíduos domiciliares, face à presença de equipamentos eletroeletrônicos, baterias ou pilhas descartadas inadequadamente. Nesse contexto e considerando os impactos ambientais relacionados à inadequada destinação final de resíduos, a fitorremediação se apresenta como alternativa economicamente viável para remoção dos contaminantes a partir do emprego de plantas com potencial acumulador, removendo os contaminantes a partir de sua assimilação no caule e nas folhas dos vegetais. Este estudo avaliou a fitoextração, uma das técnicas de fitorremediação, em solos contaminados com os metais pesados cromo (Cr) e níquel (Ni), utilizando-se as espécies *Brachiaria decumbens* (Capim Braquiária) e *Avena strigosa* (Aveia-preta), sendo que os ensaios foram realizados em 80 recipientes de 10 L contendo 8 kg de terra vegetal; delineados em blocos no esquema fatorial 2 x 4 e 4 repetições. Foram utilizadas soluções aquosas de sais de níquel e cromo ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) para a contaminação dos recipientes em múltiplos dos valores de intervenção (VI) preconizados como de intervenção pela CETESB (Branco, VI, Metade do VI e o dobro do VI). Os recipientes foram mantidos em área coberta com iluminação natural e regados duas vezes por semana durante 90 dias; no final deste período, as folhas e caule das plantas foram coletadas, lavadas e secas em estufa a 65 °C. As folhas e caule foram então triturados e a massa seca resultante deste processo foi digerida através de digestão nitroperclórica para análise dos metais. Observado visualmente o desenvolvimento das espécies vegetais, identificou-se que a aveia preta apresentou tonalidade mais amarela de suas folhas, como também menor densidade de massa vegetal, em todas as condições de contaminação. A partir dos resultados analíticos obtidos da fitoextração das espécies vegetais, identificou-se na metade da concentração de intervenção que o capim braquiária apresentou concentração de 15% da quantidade do Ni e 8% para Cr quando comparado com as concentrações obtidas na aveia preta; no valor de intervenção a aveia preta apresentou uma concentração de níquel 80% maior e de Cromo 85% maior que o capim braquiária submetido a mesma contaminação dos metais; e no dobro da concentração de intervenção, a aveia preta apresentou uma concentração 70% maior de Ni e 90% maior de Cr comparada as concentrações na massa seca do capim braquiária. Identificou-se que a aveia preta é uma espécie que pode ser aplicada para a remediação de solos contaminados com Ni e Cr com um maior potencial fitoextrator que o capim braquiária.

Palavras-chave: Fitorremediação, fitoextração, metais pesados, remoção de metais em solos contaminados.

ABSTRACT

Contamination of soils by heavy metals is a matter of great environmental concern, due to their accumulation in organisms and the possibility of causing complications to human health. This contamination can result from several activities, such as industrial activity in which can be cited as an example the waste of companies in the footwear sector; or even from household waste, due to the presence of improperly disposed of electronic equipment. In this context and considering the environmental impacts related to the inadequate final disposal of residues, phytoremediation presents itself as an economically viable alternative to removal of the contaminants from the use of plants with potential accumulator, removing the contaminants from its assimilation in the stem and leaves of vegetables. This study evaluated phytoextraction, one of the techniques of phytoremediation, in soils contaminated with heavy metals chromium (Cr) and nickel (Ni), using the species *Brachiaria decumbens* (brachiaria grass) and *Avena strigosa* (black oat), being that the tests were carried out on 80 containers with 10 L containing 8 kg of vegetable soil; outlined in blocks in the 2 x 4 factorial scheme and 4 replicates. Aqueous solutions of nickel and chromium salts ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) were used for the contamination of the containers in multiples of the intervention values (IV) advocated as intervention by CETESB (control sample, IV, half of the IV and double of the IV). The containers were kept in covered area with natural light and irrigated twice a week for 90 days; at the end of this period, the leaves and stem of the plants were collected, washed and dried in an oven at 65 °C. The leaves and stem were then ground and the resulting dry mass of this process was digested through nitroperchloric digestion for analysis of the metals. Visually observed the development of plant species, it was identified that black oats had a more yellow tonality of their leaves, as well as lower plant mass density, all contamination conditions. Starting from the analytical results from the phytoextraction of the plant species, it was identified in the middle of the intervention concentration that brachiaria grass presented concentration of 15% of the Ni amount and 8% for Cr when compared with the concentrations obtained in black oats; in the value of intervention the black oats presented a concentration of Ni 80% greater and of Cr 85% higher than the brachiaria grass submitted to the same contamination of the metals; and twice the concentration of intervention, black oats had a concentration of 70% greater Ni and 90% higher Cr compared to the concentrations in the dry mass of the brachiaria grass. It was identified that black oat is a species that can be applied for the remediation of soils contaminated with Ni and Cr with a greater phytoextractor potential than the brachiaria grass.

Keywords: Phytoremediation, phytoextraction, heavy metals, metal removal in contaminated soils.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo de fitoextração de metais pesados/ metaloides no solo	24
Figura 2 – Fluxograma geral da metodologia empregada na pesquisa	29
Figura 3 – Fluxograma da metodologia relacionada a colheita das plantas	30
Figura 4 – Fluxograma da metodologia relacionada a digestão nitroperclórica das plantas ...	30
Figura 5 - Ilustração dos recipientes etiquetados conforme grau de contaminação por metais	32
Figura 6 - Recipientes com solo contaminado	33
Figura 7 - Sementes utilizadas no plantio.....	34
Figura 8 - Coleta das espécies vegetais	35
Figura 9 - Moinho de Facas.....	36
Figura 10 - Bloco digestor utilizado no processo de Digestão Nitroperclórica	37
Figura 11 - Espectrofotômetro A Analyst 100 da Perkin Elmer e modelo de lâmpada de catodo oco em detalhe	38
Figura 12 - Crescimento das espécies vegetais – 07 dias após o plantio	40
Figura 13 - Capim Braquiária – 80 dias após o plantio.....	41
Figura 14 - Aveia Preta – 80 dias após o plantio.....	42
Figura 15 - Registro fotográfico dos recipientes de Capim Braquiária – Maturidade das Plantas (Antes da Colheita)	43
Figura 16 - Registro fotográfico dos recipientes de Aveia Preta – Maturidade das Plantas (Antes da Colheita).....	44
Figura 17 - Comparação das concentrações de Ni nas plantas Capim Braquiária e Aveia Preta	49
Figura 18 - Comparação das concentrações de Cr nas plantas Capim Braquiária e Aveia Preta	50
Figura 19 - Comparação das concentrações de Ni e Cr nas plantas Capim Braquiária e Aveia Preta.....	51

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Vantagens e Desvantagens da Fitorremediação.....	19
Quadro 2 - Tipologias de valores orientadores para solo e água no estado de São Paulo.....	26
Quadro 3 - Identificação dos recipientes conforme grau de contaminação por metais.....	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Alguns dos valores orientadores para solo e água no estado de São Paulo, com destaque para os metais analisados no presente estudo	27
Tabela 2 - Distribuição Experimental dos recipientes – Fitoextração empregando Ni e Cr ...	31
Tabela 3 - Concentração de cada um dos metais aplicados na contaminação realizada nos recipientes	32
Tabela 4 - Resultado das concentrações de metais no Capim Braquiária (em mg metal por kg de massa seca da planta)	46
Tabela 5 - Resultado das concentrações de metais na Aveia Preta (em mg metal por kg de massa seca da planta)	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- APMax – Área de Proteção Máxima
- CAS – Chemical Abstract Service
- CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- EPA – Environmental Protection Agency
- EUA – Estados Unidos da América
- MP – Megapixels
- MR – Marca Roma
- NBR – Norma Brasileira Regulamentadora
- °C – Graus Celsius
- PA – Pureza Analítica
- pH – Potencial Hidrogeniônico
- UNAERP – Universidade de Ribeirão Preto
- VI – Valor de Intervenção
- VP – Valor de Prevenção
- VRQ – Valor de Referência de Qualidade
- WHO – World Health Organization

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 OBJETIVO GERAL.....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	19
3.1 TÉCNICAS DE FITORREMEDIAÇÃO.....	20
3.1.1 Fitodegradação.....	21
3.1.2 Fitoestabilização.....	21
3.1.3 Fitoextração.....	22
3.1.4 Rizofiltração.....	22
3.1.5 Fitovolatilização.....	22
3.1.6 Rizodegradação.....	22
3.2 FITOEXTRAÇÃO DE METAIS PESADOS.....	23
3.4 CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS NO SOLO.....	25
3.5 ESPÉCIES VEGETAIS EMPREGADAS EM TÉCNICAS DE FITORREMEDIAÇÃO.....	28
4 METODOLOGIA.....	29
4.1 ESPÉCIES VEGETAIS UTILIZADAS.....	33
4.2 AMOSTRAGEM E ANÁLISES QUÍMICAS.....	34
4.2.1 Coleta e Análise das espécies vegetais.....	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1 ASPECTO VISUAL DAS PLANTAS.....	40
5.2 CAPIM BRAQUIÁRIA.....	45
5.3 AVEIA PRETA.....	47
5.4 COMPARAÇÃO DA FITOEXTRAÇÃO - CAPIM BRAQUIÁRIA VS. AVEIA PRETA.....	48
6 CONCLUSÕES.....	53
REFERÊNCIAS.....	55

1 INTRODUÇÃO

Na história da humanidade reconhece-se que por um longo período de tempo os indivíduos não tiveram nenhuma preocupação com relação aos resíduos gerados em decorrência de seu modo de vida, pela industrialização das cidades ou mesmo em razão da atividade agropecuária. Com o avanço das tecnologias, no entanto, a questão passou a se apresentar como um problema ímpar para toda a sociedade e a consignar agendas de políticas públicas ao redor de todo o mundo.

O descarte de resíduos domiciliares, industriais ou de qualquer outra natureza se tornou uma questão de ordem frente ao questionamento de qual seria a maneira correta para a sua destinação final. O contexto se apresenta ainda mais crítico quando somada à questão, identifica-se a possibilidade de contaminação do solo, de mananciais e de lençóis subterrâneos. O solo se apresenta como patrimônio imaterial de toda a humanidade, a partir do qual é possível o cultivo de alimentos e provimento do sustento às populações; os mananciais e lençóis subterrâneos, fonte de água potável, também se apresentam tal patrimônio de imaterialidade e necessitam ser preservados.

No contexto da região de Ribeirão Preto, município do interior paulista brasileiro, a questão dos mananciais se apresenta com importância acentuada, quer seja porque a região usufrui do Aquífero Guarani para abastecimento de água potável para a sua população, quer seja porque, exatamente no município, se encontra o ponto de recarga do mesmo.

Também no que diz respeito à região em questão, quando observadas as atividades industriais de seus municípios vizinhos, identificam-se atividades industriais diversas, dentre as quais pode ser apontado o setor calçadista de Franca, cuja atividade utiliza uma série de metais os quais, caso não haja tratamento adequado antes da destinação dos resíduos de produção, acabarão por se depositar no solo. Cabe destacar ainda que, mesmo nos resíduos domiciliares, podem ser identificados metais diversos, os quais poderão se depositar no solo, por exemplo em equipamentos eletrônicos e em pilhas e/ou baterias.

Por outro lado, quando observada a perspectiva das empresas, a questão se apresenta como pauta fundamental para discussões, haja vista que, com o rigor de legislações ambientais, estas se tornam responsáveis por quaisquer passivos ou impactos ambientais acarretados. Recentemente o mundo todo presenciou um grande sinistro ambiental marcando a empresa Samarco, no município mineiro de Mariana, que se arrastou por muitos quilômetros até

encontrar o oceano. Na situação de Mariana foram muitos ecossistemas comprometidos, grupos familiares que perderam suas casas, houve um grande comprometimento da qualidade do solo, e, por mais que existam indenizações financeiras, haverá muito tempo até que a situação seja superada por todos os envolvidos.

Em especial quando tratada a questão do solo, a partir do indicado anteriormente, é pertinente observar ao que apontam Parisien et al (2016): os contaminantes que se acumulam nos solos podem ser provenientes de diversas fontes e que estes podem ser absorvidos por organismos do solo e, mediante tal fato, adentrar na cadeia alimentar, onde poderão causar efeitos adversos para a saúde em seres humanos, plantas e animais. Ou seja, os grupos sociais sofrerão com os efeitos da contaminação deste recurso através da subsistência e, estes contaminantes, se acumularão em seu organismo e, uma vez que estes não sejam assimilados e/ou metabolizados pelos organismos, lá permanecerão e poderão resultar em diversos problemas de saúde.

De modo complementar ao apresentado no parágrafo anterior, cabe destacar que, referente aos eventuais problemas de saúde que possam ser causados em razão da presença dos contaminantes no organismo das pessoas, face a sua não assimilação e/ou eliminação pelos indivíduos, poderão resultar em inúmeros problemas a saúde humana, através de patologias conhecidas ou não, as quais poderão se manifestar na forma de alergias, mal funcionamento de órgãos internos, intoxicação, dentre outras que, futuramente, poderão ser objeto de investigação científica.

A qualidade dos solos, conseqüentemente, desponta como uma questão de importância, uma vez que o seu emprego, enquanto recurso natural, é indispensável para as atividades agropecuárias, representantes de grande parcela das atividades econômicas brasileiras. Frasson e Werlang (2010) destacam que o solo deve ser compreendido como um patrimônio coletivo e, por conseguinte, necessita ser entendido como tal, passível de atenção pelo Poder Público e preservado pela coletividade; uma vez que esta mesma coletividade depende, em demasia, da qualidade de tal recurso.

Dentre os contaminantes que podem ser encontrados no solo, podem ser identificadas tanto substâncias orgânicas quanto substâncias inorgânicas, de tal forma que, no que diz respeito ao segundo grupo, podem ser relacionados alguns metais, decorrentes da ação antropogênica, os que evidenciam a possibilidade de transtornos ambientais.

A partir do conhecimento dos impactos negativos da presença dos metais no solo, é indispensável a busca de alternativas para a sua remoção; sendo que, conforme destaca Parisien et al (2016), os métodos tradicionais de remediação do solo, dentre eles a lavagem ou escavação

química, seguida de aterramento, são de custo extremamente elevado e podem causar danos ao meio ambiente.

Conforme apontado por Martinez et al (2013), são diversas as tecnologias que podem ser utilizadas na contemporaneidade para a remediação de solos de áreas contaminadas, as quais compreendem tantos processos físico-químicos, quanto biológicos. A maioria destas tecnologias, entretanto, requerem alta complexidade e alto custo; uma vez que integram técnicas constituídas a partir de processos de engenharia que promovam o aumento da capacidade de extração de contaminantes dos solos com o emprego de altas temperaturas e substâncias químicas diversas.

Nesse contexto, as técnicas de fitorremediação se destacam como alternativas às técnicas de alto custo, podendo promover a remoção dos contaminantes *in situ* com o emprego de plantas com potencial hiperacumulador, ou seja, que toleram maiores concentrações dos contaminantes, removendo-os do solo. Wan et al (2016) destacam, como solução para a recuperação de solos contaminados por metais pesados, a fitorremediação, que se apresenta como um método não agressivo ao meio ambiente e economicamente viável para a extração dos metais; tendo por vantagem um custo efetivo relativamente menor quando comparado com outras técnicas de remediação. Esta técnica, caso praticada por plantas nativas da região de estudo, conforme relatado por Tauqeer (2016) apresenta resultados satisfatórios, visualmente vantajosos, de aplicação extensiva e baixo custo.

De forma complementar, cabe destacar que, ao final do processo de fitorremediação, os resíduos vegetais poderão ser dispostos em aterros sanitários; incinerados para destruir compostos orgânicos e reduzir o volume; empregados para a geração de energia; direcionados para a produção de fibra, papel, produtos de madeira, dentre outros; ou fundidos, para a recuperação econômica dos metais, se economicamente viável (MARQUES et al, 2011).

No Brasil, um referencial para a remoção dos contaminantes do solo são os valores orientadores para intervenção com relação à concentração de substâncias inorgânicas no solo, as quais quando ultrapassadas necessitarão de intervenção a fim de que sejam evitados danos irreversíveis à saúde; sendo que no estado de São Paulo é a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB (2005) que estabelece tais valores.

O presente estudo se justifica em razão da possibilidade do emprego da fitorremediação de solos contaminados com metais pesados utilizando-se de espécies vegetais com potencial fito extrator. Tem por objetivo avaliar a fitorremediação de solos contaminados artificialmente com cromo (Cr) e níquel (Ni), metais presentes em pilhas e/ou baterias e provenientes da ação industrial, utilizando às espécies vegetais *Brachiaria decumbens* (capim braquiária) e *Avena*

strigosa (aveia-preta); sendo que a primeira foi escolhida em razão de estudo anterior realizado na região de Ribeirão Preto, com resultados salutareos, enquanto que a segunda foi selecionada de ambiente de clima mais ameno, com o propósito de verificar a possibilidade de seu emprego na presente região.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a fitorremediação em solos contaminados artificialmente com cromo (Cr) e níquel (Ni) utilizando as espécies vegetais *Brachiaria decumbens* (capim braquiária) e *Avena strigosa* (aveia-preta).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o desenvolvimento das espécies vegetais capim braquiária e aveia preta em solos contaminados com diferentes concentrações de Cr e Ni individualmente.
- Avaliar o desenvolvimento das espécies vegetais capim braquiária e aveia preta em solos contaminados com a mistura dos metais Ni e Cr em diferentes concentrações.
- Quantificar os metais na planta após decorrido o tempo de maturação e identificar o potencial de fitorremediação dos metais Cr e Ni em solos cultivados com capim braquiária e aveia-preta, a fim de verificar se as espécies vegetais realizam fitoextração.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Baseada na tolerância e capacidade atribuída a algumas espécies vegetais de sobreviver em condições extremas e de remediar áreas contaminadas, a fitorremediação se apresenta como uma possibilidade ecoeficiente para a remoção de metais pesados do meio ambiente, utilizando-se de plantas da flora de uma dada região. A aplicação da técnica, portanto, apresenta-se como uma solução com menor potencial de danos ao meio ambiente, podendo ser aplicada *in situ* (ALI et al, 2013; MAHAR et al, 2016; MEJÍA et al, 2014).

Dentre as diversas vantagens da técnica em questão, podem ser destacados, conforme ilustrado no Quadro 1, o baixo custo de operacionalização, bem como seu caráter menos invasivo na região; ao passo que como desvantagens possíveis podem ser apresentados o tempo requerido para crescimento das plantas utilizadas no processo, o risco de perde-las em razão de acontecimentos de cunho natural ou antropogênico, ou mesmo o tempo necessário para a obtenção de resultado visíveis e a indisponibilidade da região para animais e seres humanos durante o processo de avaliação (MEJÍA et al, 2014; WAN et al, 2016).

Quadro 1 – Vantagens e Desvantagens da Fitorremediação

Vantagens	Desvantagens
Baixo Custo Operacional	Tempo de crescimento da vegetação
Caráter pouco invasivo	Risco de perdas decorrentes de intempéries naturais ou decorrentes de ação humana.
Possibilidade de tratamento <i>in loco</i>	Tempo para obtenção de resultados visíveis.
Não prejudicial ao solo	Indisponibilidade da região para fins econômicos.
Permite o uso de equipamentos e suprimentos próprios da agricultura	
Auxiliam no controle erosivo, eólico e hídrico	
Minimizam a percolação dos contaminantes até o lençol freático	
Apresenta boa aceitação pública	

Fonte: Adaptado de Mejía et al (2014), Pires (2003) e Wan et al (2016).

De modo complementar, faz-se salutar a apresentação de que a concentração do contaminante se apresente em intervalos de toxicidade que não ultrapassem os limites de tolerância da planta e o risco de que este contaminante ingresse na cadeia alimentar de seres

vivos a partir da ingestão destes vegetais; além de não interferir ou reduzir na quantidade de microrganismos presentes nestes vegetais (BABU, et al, 2013; MEJÍA et al, 2014).

3.1 TÉCNICAS DE FITORREMEDIAÇÃO

De acordo com Pires et al (2003), Ali et al (2013) e Mahar et al (2016), existem alguns pré-requisitos para a aplicação do processo de fitorremediação, tais quais a alta taxa de crescimento e produção de biomassa, pela fácil aquisição ou propagação de propágulos (orgânulos destinados a multiplicar vegetativamente às plantas); a capacidade de absorção, concentração e/ou metabolização, tolerância ao contaminante e bom desenvolvimento em ambientes diferenciados (retenção do contaminante nas raízes, no caso da fitoestabilização, como oposto à transferência para a parte aérea, evitando-se sua manipulação e disposição, o que ocorre naturalmente em áreas poluídas, importante na identificação, contudo não se trata de um pré-requisito).

Também de acordo com os autores é indispensável para a aplicação da fitorremediação a presença de sistema radicular profundo e denso, de fácil controle ou erradicação, sendo adequada a elevada taxa de exsudação¹ radicular e resistência a pragas e doenças; a facilidade de colheita, quando necessária a remoção da espécie vegetal da área contaminada e capacidade transpiratória elevada, especialmente em árvores e plantas perenes; dentre outras.

Cabe destacar, todavia, que se torna demasiadamente difícil reunir todas as características desejáveis, quando da adoção da fitorremediação, não obstante, pode-se optar pela situação em que se encontre presente o maior número destas, sendo que, inclusive, podem ser utilizadas, num mesmo local e/ou ao mesmo tempo, várias espécies vegetais para a remoção de mais de um contaminante.

Com elevado potencial para seu emprego, em razão das vantagens já apresentadas com relação às outras técnicas, a fitorremediação apresenta uma série de potencialidades: é economicamente viável (principalmente quando comparada às técnicas tradicionais de tratamento); permite o emprego dos mesmos equipamentos e suprimentos de uso na agricultura (pode existir, porém, dificuldade na seleção de plantas para fitorremediação, quando o propósito for a descontaminação de herbicidas de amplo espectro de ação ou em misturas de solo); não causa prejuízo às propriedades físicas e biológicas do solo (em certas situações pode, inclusive,

¹ Líquido que – manando dos vegetais – forma às resinas, gomas, dentre outros.

melhorar à qualidade do solo; cabe ressaltar que as condições climáticas e ambientais, contudo, poderão restringir o crescimento das espécies vegetais) (PIRES, 2003).

No que diz respeito às vantagens da fitorremediação, pode-se apontar também que, caso não exista a necessidade de remoção das espécies fitorremediadoras, estas podem promover a incorporação de matéria orgânica ao solo; no caso de leguminosas, realizam a fixação do nitrogênio presente do ar atmosférico (no entanto, há também a possibilidade de que a espécie vegetal se torne uma espécie daninha); auxiliam no controle erosivo, eólico e hídrico; reduzem a possibilidade de percolação dos contaminantes até o lençol freático; e apresentam elevado grau de aceitação pública (PIRES, 2003).

O processo de fitorremediação pode envolver uma série de técnicas ou mecanismos, que apresentam características específicas que podem permitir potencializar ou limitar seu emprego face às características do local que se pretende remediar ou mesmo o contaminante que será remediado; dentre tais técnicas ou mecanismos, pode-se destacar a fitodegradação, a fitoestabilização, a fitoextração, a rizofiltração, a fitovolatilização e a rizodegradação.

Mejía et al (2014) reportam que as técnicas fitodegradação e rizodegradação são adequadas à remoção de contaminantes orgânicos; que a técnica de Fitovolatilização pode ser aplicada em determinados contaminantes orgânicos e em contaminantes inorgânicos (metais Se e Hg); e que as técnicas fitoestabilização, fitoextração e rizofiltração são adequadas à remoção de contaminantes inorgânicos. As técnicas indicadas encontram-se sucintamente apresentadas a seguir.

3.1.1 Fitodegradação

A técnica de fitodegradação consiste numa técnica de fitorremediação na qual se utiliza o metabolismo da planta e microrganismos da rizosfera com o propósito de promover à quebra dos contaminantes, podendo ocorrer através de processos metabólicos da própria planta, portanto internamente, ou mesmo a partir de enzimas produzidas pela planta no solo, de modo externo, na qual ocorre a degradação de poluentes orgânicos, independentemente de microrganismos rizosféricos (ALI et al, 2013; MEJÍA et al, 2014).

3.1.2 Fitoestabilização

A técnica de fitoestabilização ou fitoimobilização consiste no emprego de plantas com o propósito de estabilizar ou imobilizar os poluentes no solo, de modo preventivo à migração do mesmo por perdas através dos processos erosivos ou de lixiviação; sendo que as plantas podem imobilizar metais pesados através da sorção em suas raízes, de precipitação ou mesmo de formação de complexos ou redução destes metais na rizosfera (ALI et al, 2013; MEJÍA et al, 2014).

3.1.3 Fitoextração

A fitoextração, também conhecida como fitoacumulação, fitoabsorção ou fitosequestro, consiste na captura dos contaminantes do solo através das raízes da planta e em sua translocação e acumulação em sua biomassa (ou seja, nos seus tecidos). Tal técnica permite a limpeza *in situ* do meio contaminado, de modo a permitir que sejam reaproveitados elementos de interesse do processo produtivo atual (ALI et al, 2013; MEJÍA et al, 2014; MAHAR et al, 2016).

3.1.4 Rizofiltração

Semelhantemente ao que ocorre na fitoextração, esta técnica compreende processos de acumulação de contaminantes, todavia, somente nas raízes da espécie vegetal, sendo, portanto, geralmente aplicada em condições de crescimento de plantas em hidroponia (MEJÍA et al, 2014).

3.1.5 Fitovolatilização

A fitovolatilização diz respeito à técnica na qual ocorre o sequestro dos poluentes do solo pelas plantas, com sua consequente conversão à forma volátil e emissão para a atmosfera; conforme trata a literatura o seu emprego é indicado para a remoção de poluentes orgânicos ou mesmo para a remoção de mercúrio e selênio, contudo, seu uso apresenta limitações em razão de não remover completamente aos poluentes (ALI et al, 2013).

3.1.6 Rizodegradação

A rizodegradação é uma técnica na qual ocorre a quebra dos poluentes orgânicos no solo, em decorrência da ação dos microrganismos da rizosfera; por conta das ações metabólicas dos micróbios. As plantas podem estimular a atividade microbiana através da secreção de exsudato contendo carboidratos, aminoácidos e flavonoides (ALI et al, 2013).

3.2 FITOEXTRAÇÃO DE METAIS PESADOS

A fitoextração é, conforme apontado por Ali et al (2013), Mahar et al (2016) e Pires et al (2003) a principal e mais utilizada técnica de fitorremediação de metais pesados e metaloides para poluentes sólidos, sedimentos ou água; sendo também uma das técnicas mais promissoras de aplicação comercial.

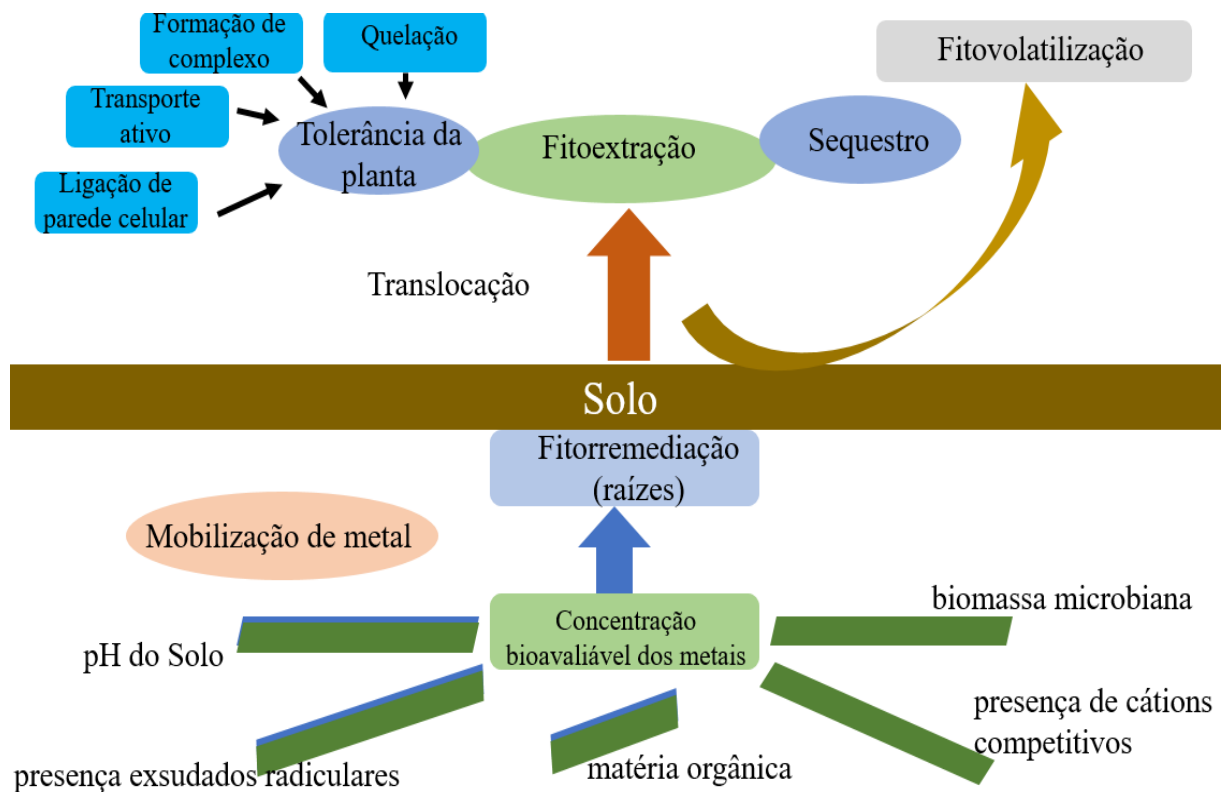
Uma planta, para que seja adequada ao processo de fitoextração deve ter uma boa taxa de crescimento, ser capaz de produzir biomassa acima do solo, ter sistema radicular amplamente distribuído e ramificado, ter potencial acumulador de metais pesados, bem como tolerância ao seu efeito tóxico, ter potencial de afastar herbívoros (com o propósito de evitar a contaminação na cadeia alimentar), dentre outros fatores (ALI et al, 2013; MAHAR et al, 2016; PIRES, et al, 2003).

Sarwar et al (2017), referente ao processo de fitoextração, esclarecem que a espécie vegetal absorve metais do solo, que se apresenta como um “poço” biodisponível tanto de nutrientes para a planta, quanto de metais pesados. Para os autores, alguns fatores, tais quais o pH do solo, a disponibilidade de matéria orgânica, a presença de exsudatos radiculares, biomassa microbiana e presença de cátions competitivos afetam a disponibilidade dos metais pesados no solo. Cabe esclarecer que, na fitoextração, as raízes das plantas podem se acumular nos tecidos radiculares (fitoimobilização) ou translocar para as partes aéreas da planta através do xilema² de vasos via simplástica e / ou apoplástica.

Acerca do mecanismo de fitoextração, cabem esclarecer que apresenta cinco passos importantes, a saber, a mobilização de metal em rizosfera, a absorção de íons pelas raízes das plantas, a translocação para as partes aéreas das plantas, o sequestro de metais nos tecidos vegetais e a tolerância ao metal pesado, conforme ilustrado na Figura 1.

² Tecido vascular vegetal formado por elementos condutores de água.

Figura 1 - Mecanismo de fitoextração de metais pesados/ metaloides no solo



Fonte: Adaptado de Sarwar et al (2017).

Sarwar et al (2017) sinalizam a preocupação de que as abordagens tradicionais de fitorremediação podem apresentar como limitações a exigência de muito tempo para remediar o solo contaminado; a limitada capacidade de fitoextração das plantas hiperacumuladoras, devido ao baixo nível acima do solo para produção de biomassa; o fato de que uma fração bastante reduzida de metais é biodisponível (e tal concentração varia de acordo com o pH do solo, matéria orgânica, cátions competitivos, dentre outros fatores); a aplicabilidade a locais com contaminação baixa ou moderada; a falta de conhecimento sobre agronomia (e conceitos tais quais potencial de reprodução das plantas, presença de pragas e doença acarretadas às espécies vegetais por conta de insetos); bem como qualquer má gerência ou descuido que possa resultar na contaminação da cadeia alimentar de espécies da região na qual se aplica a técnica, caso seja empregada espécie vegetal comestível. Para a superação destas limitações, os autores destacam a necessidade de que sejam investidos recursos em pesquisas, tais quais as realizadas em Engenharia Genética de espécies vegetais, emprego de tecnologias assistidas por compostos carbonáceos (Biochar), por processos químicos ou por bactérias; dentre outras.

Cabe destacar que a fitoextração possibilita o processo de remediação em solos contaminados pelos metais prata (Ag), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), mercúrio (Hg),

manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn); assim como pelos radionuclídeos de estrôncio (^{90}Sr), céσιο (^{137}Cs), plutônio (^{239}Pu) e urânio ($^{238,234}\text{U}$) (EPA, 1998). De modo complementar, conforme apontado por Baker (1981), é sobretudo através de plantas hiperacumuladoras que se viabiliza o processo de fitoextração, uma vez que estas são capazes de obter desenvolvimento em ambientes contaminados, apresentando redução significativa de seu crescimento em razão de seu desenvolvimento em ambientes contaminados.

3.4 CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS NO SOLO

Mahar et al (2016) destacam, dentre as principais fontes de contaminação do solo com metais, resíduos industriais e de mineração, minérios fundidos, fertilizantes, efluentes, logo de esgoto, material geológico, pesticidas, dentre outros.

Os valores orientadores da presença de metais para solo, assim como para água subterrânea, no estado de São Paulo estão delimitados em consonância com o estabelecido pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2005). Conforme estabelecido pela CETESB (2005), as tipologias de valores orientadores no estado de São Paulo são as seguintes: Valor de Referência de Qualidade (VRQ), Valor de Prevenção (VP) e Valor de Intervenção (VI), cuja conceituação encontra-se no Quadro 2.

Quadro 2 – Tipologias de valores orientadores para solo e água no estado de São Paulo

Tipologia de Valor Orientador	Significado
Valor de Referência de Qualidade (VRQ)	Diz respeito à concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, a qual define o solo como limpo ou a qualidade da água subterrânea, determinada tendo por base a interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos e amostras de águas subterrâneas de vários aquíferos do estado de São Paulo. Deve ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e das águas contaminadas e de controle de áreas contaminadas.
Valor de Prevenção (VP)	Diz respeito à concentração de determinada substância acima da qual podem ocorrer alterações que sejam prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Tal valor sinaliza a qualidade de um solo capaz de sustentar às suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas, de forma que sua determinação se viabilize através de ensaios receptores ecológicos. Seu emprego serve ao propósito de disciplinar à introdução de novas substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade deverá ser submetida a nova avaliação. Cabe destacar que compete aos responsáveis legais pela introdução de cargas poluentes a responsabilidade pelo monitoramento dos eventuais impactos causados.
Valor de Intervenção (VI)	Diz respeito à concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, acima do qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando-se um cenário de exposição genérico. Quanto ao solo, o cálculo do VI tem por base um procedimento de avaliação de risco à saúde humana relativo a cenários de exposição agrícola, residencial e industrial – APM _{ax} (Área de Proteção Máxima); enquanto que, para a água subterrânea, são considerados valores de intervenção as concentrações que causam risco à saúde humana que encontram-se no rol da Portaria nº 518, de 26 de março de 2004, do Ministério da Saúde (MS) – que foi complementada com os padrões de potabilidade da Organização Mundial de Saúde (OMS) de 2004.

Fonte: Adaptado de CETESB (2005).

Na Tabela 1 são apresentados os valores orientadores de alguns metais para solo e água subterrânea do estado de São Paulo, conforme CETESB (2005). A partir da tabela em questão, pode-se identificar que para níquel o valor de intervenção, em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de peso seco, é de 70 para atividades agrícolas, 100 para atividades residenciais e 130 para atividades industriais; ao passo que para cromo tais quantidades, em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de peso seco, são menos restritivas, sendo de 100 para atividades agrícolas, 300 para atividades residenciais e 400 para atividades industriais.

Tabela 1 - Alguns dos valores orientadores para solo e água no estado de São Paulo, com destaque para os metais analisados no presente estudo

Substância	CAS nº	Solo (mg·kg ⁻¹ de peso seco)					Água Subterrânea
		Referência de Qualidade	Prevenção	Intervenção			Intervenção
				Agrícola APM _{ax}	Residencial	Industrial	
Alumínio	742990-5	-	-	-	-	-	200
Arsênio	7440-36-0	3,50	15	35	55	150	10
Bário	7440-39-3	75	150	300	500	750	700
Cádmio	7440-48-4	< 0,50	1,3	3	8	20	5
Chumbo	7440-43-9	17	72	180	300	900	10
Cobre	7440-50-8	35	60	200	400	600	2.000
Cromo	7440-47-3	40	75	150	300	400	50
Ferro	7439-89-6	-	-	-	-	-	300
Mercúrio	7439-97-6	0,05	0,5	12	36	70	1
Níquel	7440-02-0	13	30	70	100	130	20
Prata	7440-22-4	0,25	2	25	50	100	50
Zinco	7440-66-6	60	300	450	1.000	2.000	5.000

Fonte: Adaptado de CETESB (2005).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) coordenou os trabalhos e estabeleceu os valores orientadores para solos e águas em todo o território nacional, sendo que, tais valores, conforme já indicado na seção anterior, foram estabelecidos a partir de pesquisas desenvolvidas pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2005); sendo que a Tabela 1, da seção anterior, apresentava como limites brasileiros para intervenção em solos agrícolas os valores de 150 mg·kg⁻¹, para Cr, e de 70 mg·kg⁻¹, para Ni.

De modo a permitir a comparação da norma brasileira com alguns outros países, a seguir encontram-se relatados os limites estabelecidos pela *Environmental Protection Agency* (EPA), nos Estados Unidos, assim como os valores praticados no Canadá, conforme legislação local.

Nos Estados Unidos da América (EUA), tais valores norteadores foram estabelecidos pela EPA (2017), com valores recentemente revisados (junho de 2017), e valores para intervenção mais restritivos quando comparados com os padrões brasileiros: no caso dos sais de Ni, o valor de intervenção é de 2·10⁻² mg·kg⁻¹; enquanto que para Cr é de 1,5 mg·kg⁻¹.

Também na América do Norte, no Canadá, os valores norteadores foram estabelecidos pela Lei de Gestão Ambiental (*Environmental Management Act* – CANADA, 1996), sendo que para Ni o valor de intervenção em solos agrícolas é de 150 mg·kg⁻¹; enquanto que para o Cr o valor de intervenção nos solos agrícolas é de 100 mg·kg⁻¹; o valor de intervenção praticado no

referido país para Ni é equivalente ao estabelecido pela norma CONAMA (2005) brasileira, todavia, o valor referente ao metal Cr é mais restritivo.

Os valores dos países indicados apresentam referencial para reflexão acerca dos limites estabelecidos pela CETESB e, no caso especial dos EUA, para a importância da atualização mais frequente destes valores de referência.

3.5 ESPÉCIES VEGETAIS EMPREGADAS EM TÉCNICAS DE FITORREMEDIAÇÃO

Consoante ao que apresentado nas seções anteriores, faz-se importante destacar que, quando da identificação da presença de contaminantes no solo, a fitorremediação se apresenta como uma ação remediadora financeiramente viável que permite a diminuição das concentrações destes contaminantes a níveis ambientalmente seguros (TAVARES et al, 2013) e, para a sua realização, uma seleção adequada da(s) espécie(s) vegetal(is) torna-se uma ação de grande importância.

Já foram identificadas aproximadamente 400 plantas com potencial hiperacumulador de metais; as quais reúnem pelo menos algumas das características favoráveis à realização da fitorremediação (apresentam alta taxa de crescimento e produção de biomassa; são de fácil aquisição; têm capacidade de absorção, concentração e/ou metabolização; apresentam tolerância ao contaminante pretendido; e desenvolveram-se bem em ambiente diferenciados) e pertencem as famílias *Asteraceae*, *Brassicaceae*, *Euphorbiaceae*, *Fabaceae*, *Laminaceae*, *Poaceae*, *Scrophulariaceae*, dentre outras (KHAN et al, 2000; GARBISU, ALKORTA, 2001; PIRES et al, 2003; ALI et al, 2013; MAHAR et al, 2016).

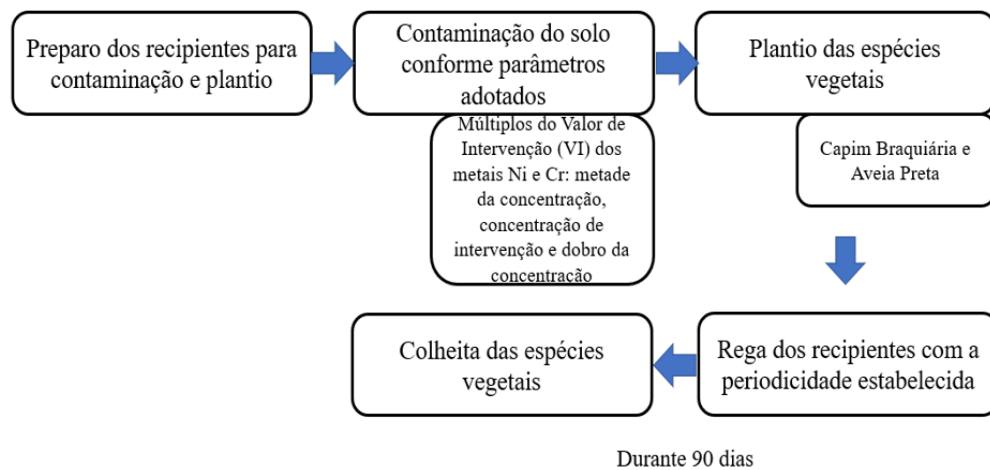
O capim braquiária (*Brachiaria decumbens*), por exemplo, pertencente a família *Brassicaceae*, estudos anteriores foi apontada como uma boa espécie vegetal para a recuperação de áreas contaminadas com arsênio, cádmio, chumbo, cromo, níquel e zinco (CRUVINEL, 2009; ARAÚJO et al, 2011; MARTINEZ et al, 2013) em regiões de clima temperado; ao passo que a aveia preta (*Avena strigosa*), pertencente a família *Poaceae*, foi apontada como uma boa espécie vegetal para a recuperação de áreas contaminadas com arsênio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco (ANDRADE et al, 2009; MELO et al, 2009; VENDRUSCULO, 2013) em regiões de clima frio.

4 METODOLOGIA

Os ensaios foram realizados em 80 recipientes, com capacidade de 10 L, cada qual contendo em média 8 kg de terra vegetal enriquecida com Fertilizante Orgânico Classe-B da Genesolo®, indicado para o plantio de hortas, pomares e jardins.

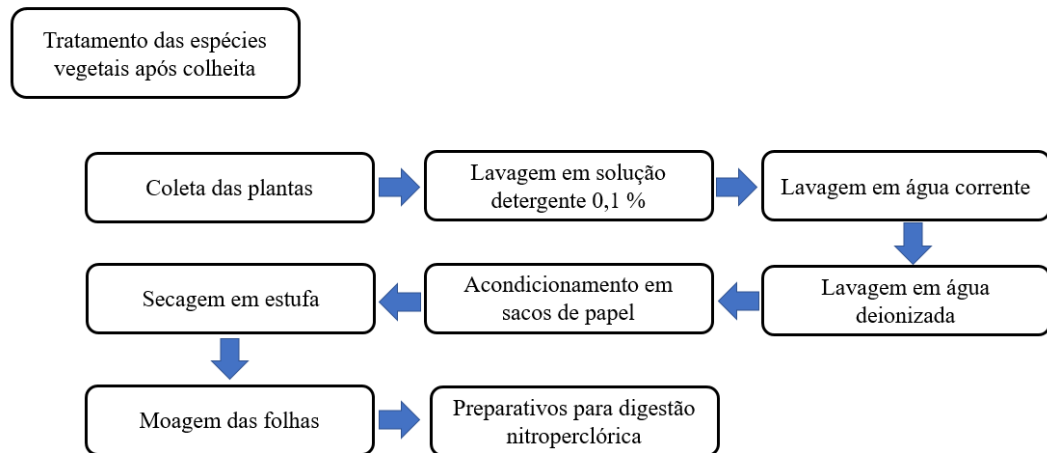
Os experimentos foram delineados em blocos ao acaso com esquema fatorial 2 x 4, com 4 repetições; sendo que foram estudados os vegetais capim braquiária e aveia preta; selecionados em razão de suas características fitorremediadoras (LIANG et al, 2009) e por sua alta capacidade de acumulação de metais pesados (ANDRADE et al, 2009). Um fluxograma da metodologia empregada no experimento pode ser observado nas Figuras 2, 3 e 4.

Figura 2 – Fluxograma geral da metodologia empregada na pesquisa



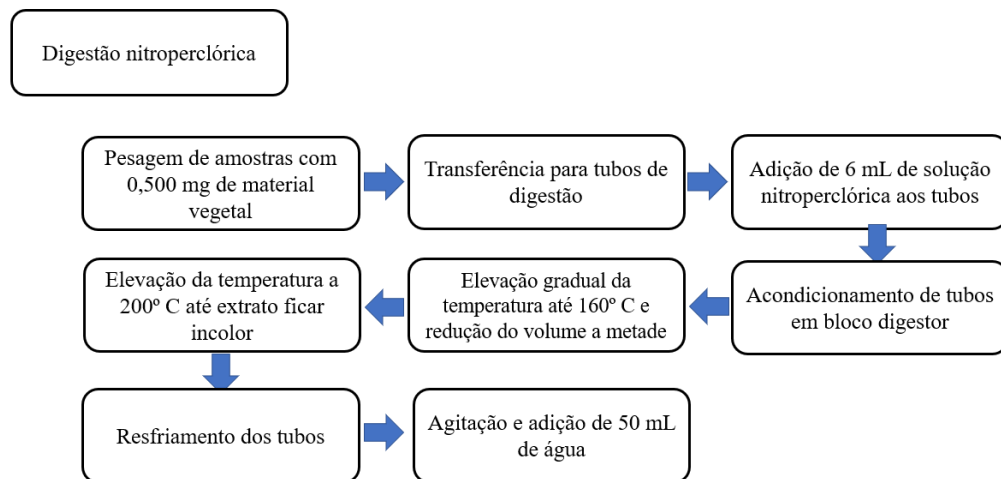
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3 – Fluxograma da metodologia relacionada a colheita das plantas



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4 – Fluxograma da metodologia relacionada a digestão nitroperclórica das plantas



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o propósito de contaminação dos solos foram empregadas soluções aquosas de sais de níquel (Ni) e cromo (Cr) ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) para a contaminação dos recipientes na forma múltiplos dos valores preconizados como de intervenção pela CETESB (2005) conforme Tabela 2.

Tabela 2 - Distribuição Experimental dos recipientes – Fitoextração empregando Ni e Cr

Composição Planta	Branco (Apenas solo)	Solo com Ni	Solo com Cr	Solo com combinação Ni-Cr
Capim braquiária	4 vasos	12 vasos ¹	12 vasos ¹	12 vasos ¹
Aveia-preta	4 vasos	12 vasos ¹	12 vasos ¹	12 vasos ¹

¹ Foram mantidos um total de 12 vasos com concentrações em valores múltiplos da Concentração de intervenção do metal (4 vasos com a concentração de intervenção, 4 vasos com metade da concentração e 4 vasos com o dobro da concentração), consoante à CETESB (2005).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Foram mantidos, para cada espécie de planta utilizada, 4 recipientes sem contaminação (branco); 4 recipientes com metade da concentração de intervenção do metal Ni em solos agrícolas ($35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Ni); 4 recipientes com a concentração de intervenção do metal Ni em solos agrícolas ($70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Ni); 4 recipientes com o dobro da concentração de intervenção do metal Ni em solos agrícolas ($140 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Ni); 4 recipientes com metade da concentração de intervenção do metal Cr em solos agrícolas ($75 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cr); 4 recipientes com a concentração de intervenção do metal Cr em solos agrícolas ($150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cr); 4 recipientes com o dobro da concentração de intervenção do metal Cr em solos agrícolas ($300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cr); 4 recipientes com a combinação da metade das concentrações de intervenção dos metais Ni e Cr em solos agrícolas ($35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Ni e $75 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cr); 4 recipientes com a combinação das concentrações de intervenção dos metais Ni e Cr em solos agrícolas ($70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Ni e $150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cr); e 4 recipientes com a combinação do dobro das concentrações de intervenção de Ni e Cr em solos agrícolas ($140 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Ni e $300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cr), conforme Tabela 3.

Tabela 3 - Concentração de cada um dos metais aplicados na contaminação realizada nos recipientes

Metal	Metade da Concentração de Intervenção ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Concentração de Intervenção ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Dobro da Concentração de Intervenção ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Níquel	35	70	140
Cromo	75	150	300

Fonte: Elaborado pelo autor.

Antes de iniciar o plantio e a contaminação do solo, os recipientes foram adequadamente etiquetados com o propósito de facilitar à sua identificação, sendo que, para cada nível de concentração dos metais, foi escolhida uma cor para identificação, conforme Quadro 3 e Figura 5.

Quadro 3 – Identificação dos recipientes conforme grau de contaminação por metais

Cor	Contaminação			
	Sem Contaminação (Branco)	Metade da Concentração de Intervenção	Concentração de Intervenção	Dobro da Concentração de Intervenção
Branco	X			
Azul		X		
Amarelo			X	
Rosa				X

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5 - Ilustração dos recipientes etiquetados conforme grau de contaminação por metais



Fonte: Registro Fotográfico do autor.

Após a etiquetagem dos recipientes, estes foram pesados sem a terra e, em seguida, com a terra; a contaminação foi viabilizada por solução aquosa, sendo que foram realizados os cálculos de cada metal para cada balde, de forma a permitir a contaminação do solo.

O plantio foi realizado em 10 de março de 2017, tão logo todos os recipientes foram contaminados. Para tal ação foram abertas – em cada vaso – dois sulcos no solo, nos quais foram colocadas as sementes da(s) espécie(s) vegetal(is). Os recipientes receberam rega de 250 mL duas vezes por semana e foram mantidos em área coberta com presença da luz solar.

Realizou-se acompanhamento fotográfico utilizando-se da câmera fotográfica de um aparelho celular Samsung J7 (13 MP), sendo que os recipientes após a contaminação se encontram na Figura 6.

Figura 6 - Recipientes com solo contaminado



(a) Recipientes para plantio de capim braquiária.



(b) Recipientes para plantio de aveia preta.

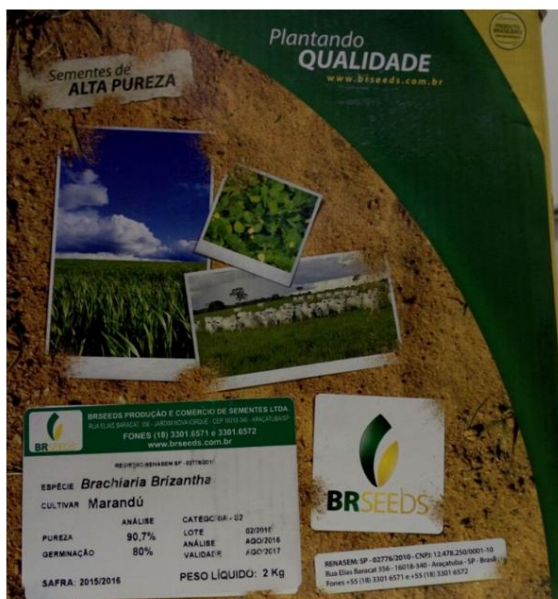
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1 ESPÉCIES VEGETAIS UTILIZADAS

As culturas empregadas nos experimentos foram de Capim Braquiária (*Brachiaria decumbens*) e Aveia Preta (*Avena Strigosa*), ambas da família *Poaceae*.

Já as sementes empregadas foram Capim Braquiária (*Brachiaria decumbens*) e Aveia Preta (*Avena Strigosa*) de 500 g da marca BRSEEDs adquiridas diretamente do fabricante em seu sítio eletrônico; os rótulos das sementes utilizadas estão ilustrados na Figura 7.

Figura 7 - Sementes utilizadas no plantio



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 AMOSTRAGEM E ANÁLISES QUÍMICAS

Após 90 (noventa) dias do plantio, foram realizadas as coletas das plantas para análise.

4.2.1 Coleta e Análise das espécies vegetais

As plantas foram colhidas da superfície da terra com as raízes, lavadas em solução de detergente neutro (0,1% v/v), enxaguadas em água corrente para a remoção do detergente e, ao final, em de água deionizada. Após tal procedimento, foram acondicionadas em sacos de papel e levadas para secagem em estufa com circulação forçada de ar a temperatura de 65° C, conforme Figura 8.

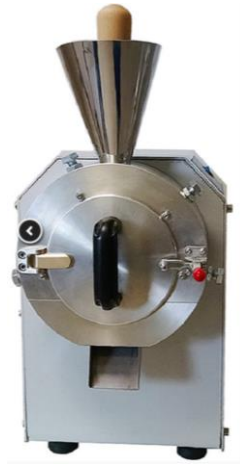
Figura 8 - Coleta das espécies vegetais



Fonte: Elaborado pelo autor.

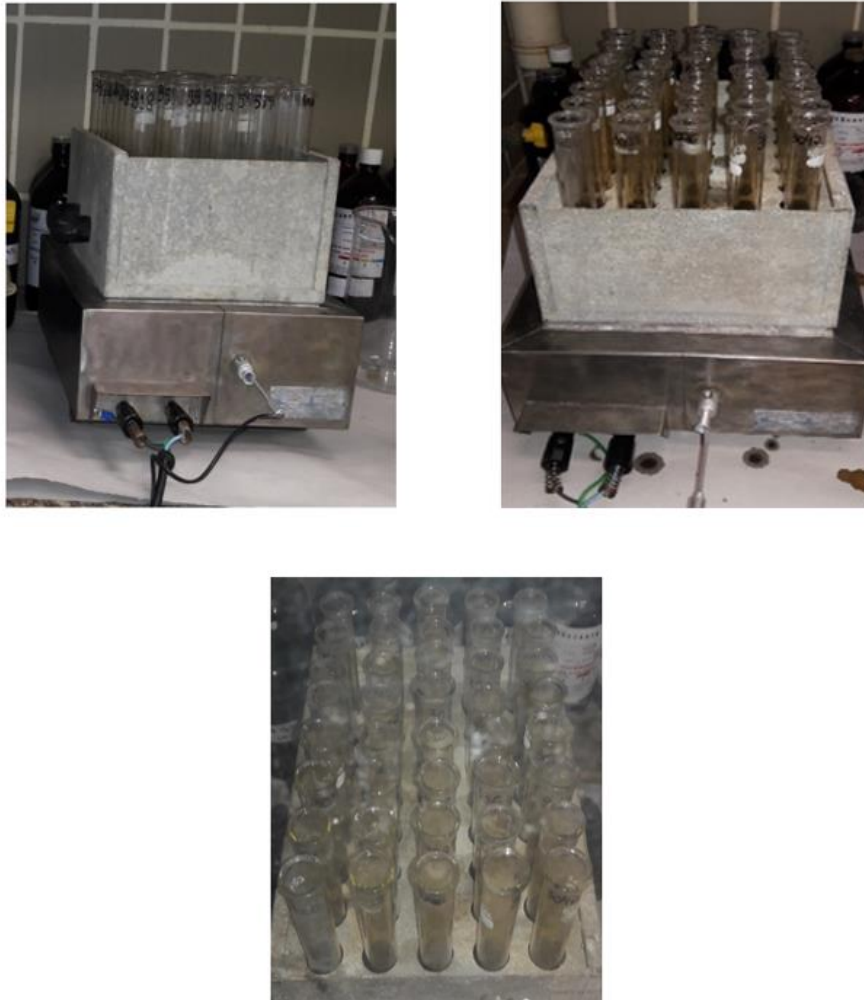
Posteriormente, uma amostra de 500 mg de folhas secas foram moídas em moinho de facas modelo MR 340 da marca Metalúrgica Roma (Figura 9), homogeneizadas e acondicionadas em frascos de acrílico.

Figura 9 - Moinho de Facas



Para preparar as amostras para determinação da concentração dos metais presentes nas plantas, foi necessária a realização do procedimento de Digestão Nitroperclórica, conforme estabelecido metodologicamente por Malavolta et al (1997), utilizando-se de blocos digestores, nos quais foram transferidos 0,500 g do material vegetal para tubos de digestão, seguido da adição de 6 mL da solução nitroperclórica com proporção de 4:0,5 ($\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$), sendo que foram empregados ácidos concentrados das marcas Anidrol (HNO_3 PA 70%) e VETEC (HClO_4 PA 70%). A seguir, o suporte com 40 tubos foi colocado no bloco digestor (Figura 10), no qual a temperatura foi elevada gradativamente até alcançar 160°C até redução do volume à metade. Concluída tal etapa, a temperatura foi aumentada até 200°C , até que o extrato se apresentasse com a característica incolor, de modo que o tempo total de aquecimento foi de 5 horas. Os tubos foram então resfriados e, em seguida, agitados com a adição de 50 mL de água deionizada. Na Figura 8 se encontra o registro fotográfico do bloco digestor utilizado.

Figura 10 - Bloco digestor utilizado no processo de Digestão Nitroperclórica



Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo faixa branca (referência 40, com retenção nominal de 8 micra e filtração média) de filtragem lenta, preguado e, então, colocadas em frascos plásticos para posterior determinação dos metais Ni e Cr.

A concentração dos metais presentes nas plantas foi determinada por meio da técnica de espectrofotometria de absorção atômica em extrato obtido após digestão nitroperclórica; sendo que, para as análises, foi empregado o espectrofotômetro A Analyst 100 da marca Perkin Elmer, com chama de ar/acetileno e lâmpada de catodo oco para os metais Cr e Ni, conforme Figura 11.

Figura 11 - Espectrofotômetro A Analyst 100 da Perkin Elmer e modelo de lâmpada de cátodo em detalhe



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na condução dos experimentos foram empregados baldes como recipientes em razão de seu formato fechado, a fim de não perder solo e/ou contaminantes quando da rega das espécies vegetais, que foram mantidas pelo período de maturação de 90 dias, seu desenvolvimento foi acompanhado a partir de observação visual.

As espécies vegetais empregadas no processo de fitorremediação na presente pesquisa foram o capim braquiária (*Brachiaria decumbens*) e a aveia-preta (*Avena strigosa*).

O capim braquiária, proveniente da região dos Grandes Lagos em Uganda (África), foi introduzido no Brasil em 1960, tendo apresentado boa adaptação na vegetação cerrado; apresenta-se como uma espécie vigorosa e perene, resistente à seca e com boa adaptação às regiões úmidas; contudo pouco tolerante ao frio (ARAÚJO et al, 2011; CRUVINEL, 2009). Referente à sua capacidade fitorremediadora, estudo anterior apontou que se mostrou eficiente apenas na fitorremediação de solos com contaminação correspondente ao grau de intervenção de metais, com resultado melhor com o metal zinco (MARTINEZ et al, 2013); e no caso de contaminação por herbicidas, não foi afetada pela presença de picloram no solo (CARMO et al, 2008).

A aveia preta, por outro lado, trata-se de uma espécie gramínea, melhor adaptável ao inverno e/ou a situações de clima frio, pouco exigente em fertilidade de solo, com boa adaptação aos estados do Paraná, Santa Catarina, São Paulo e Mato Grosso do Sul. Seus grãos não são empregados na alimentação humana, apresentando-se como uma espécie vegetal de crescimento vigoroso com boa tolerância às variações de pH do solo, bastante adequada ao pastejo (FONTANELI, 2012). Referente à sua capacidade fitorremediadora, Uraguchi et al (2006) reportaram que possui elevada capacidade de acumulação de metais pesados e, por conseguinte, apresenta boas condições de desenvolvimento em condições de contaminação, desde que em ambientes de clima favorável. De modo complementar, Melo et al (2009) identificaram, em estudo com a presença de arsênio, a redução de massa vegetal quando do cultivo de aveia preta, como evidência de pouca resistência à toxicidade do metal em questão; contudo, a planta em questão se apresentou como um ótimo bioindicador deste contaminante em solos.

Os metais utilizados para a contaminação de solos na presente pesquisa foram o níquel (Ni) e o cromo (Cr).

Referente ao Ni, pode-se apontar sua origem como decorrente do setor industrial, principalmente de metalúrgicas; de aparelhos de cozinha; instrumentos cirúrgicos; baterias; e também de ligas de aço. Trata-se de um grave poluente liberado durante o processamento de metais e combustão de óleo e carvão, sendo também encontrado na aplicação de lodo de esgoto e em fertilizantes fosfatados. Geralmente ocorre associado a carbonatos, fosfatos e silicatos, encontrando-se estável no formato de solução, sendo capaz de ser transportado por longas distâncias. Influencia o pH do solo, uma vez que sua disponibilidade é menor quando em pH básicos. Dentre os impactos que pode causar à saúde dos seres vivos, pode-se destacar às seguintes características: imunotóxico, neurotóxico, genotóxico e hepatotóxico; podendo acarretar câncer de pulmão, garganta e estômago, assim como queda rápida de cabelo (SARWAR et al, 2017; KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992; BERTON, 1992).

Já com relação ao Cr, pode-se apontar sua origem como decorrente do setor industrial, principalmente de indústrias siderúrgicas e de produção de artigos de couro; como também decorrente de baterias, bio-sólidos contaminados e cinzas volantes. Dentre seus efeitos aos seres humanos, o metal pode acarretar perda acelerada de cabelo, reações alérgicas, corrosão de tecidos e eventuais tipos de câncer (SARWAR et al, 2017). Pode ser encontrado nos estados de oxidação de -2 a $+6$, sendo que as espécies $\text{Cr} - \text{Cr}0$, $\text{Cr}^{+2} - \text{Cr(II)}$, $\text{Cr}^{+3} - \text{Cr(III)}$ e $\text{Cr}^{+4} - \text{Cr(IV)}$ são as mais comumente encontradas (WHO, 1996).

5.1 ASPECTO VISUAL DAS PLANTAS

As Figuras 12, 13 e 14 ilustram os resultados observados no desenvolvimento das plantas.

Figura 12 - Crescimento das espécies vegetais – 07 dias após o plantio



Recipientes com capim braquiária (a esquerda) e recipientes com aveia preta (a direita)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 13 - Capim Braquiária – 80 dias após o plantio



(a) Recipientes sem contaminação e recipientes com metade, a concentração de intervenção e o dobro da concentração de intervenção de Ni.



(b) Recipientes sem contaminação e recipientes com metade, a concentração de intervenção e o dobro da concentração de intervenção de Cr.



(c) Recipientes sem contaminação e recipientes com metade, a concentração de intervenção e o dobro da concentração de intervenção da mistura Ni-Cr.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 14 - Aveia Preta – 80 dias após o plantio



(a) Recipientes sem contaminação e recipientes com metade, a concentração de intervenção e o dobro da concentração de intervenção de Ni.



(b) Recipientes sem contaminação e recipientes com metade, a concentração de intervenção e o dobro da concentração de intervenção de Cr.



(c) Recipientes sem contaminação e recipientes com metade, a concentração de intervenção e o dobro da concentração de intervenção da mistura Ni-Cr.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao longo do desenvolvimento das espécies vegetais foi possível identificar que ocorreram diferenças significativas no desenvolvimento das plantas; as quais ocorreram conforme o aumento da contaminação no solo, de forma que, em certa medida, a espécie aveia preta apresentou seu desenvolvimento mais prejudicado do que o que ocorreu com a espécie capim braquiária e que, conforme o aumento do grau de contaminação do solo, houve não apenas redução na quantidade de folhas das espécies vegetais, como também um amarelamento e – por conseguinte – secagem das folhas.

Figura 15 - Registro fotográfico dos recipientes de Capim Braquiária – Maturidade das Plantas (Antes da Colheita)



Capim Braquiária – da esquerda para a direita: vasos sem contaminação, seguidos de vasos contaminados com Ni (metade da concentração de intervenção, concentração de intervenção e dobro da concentração de intervenção)



Capim Braquiária – da esquerda para a direita: vasos contaminados com Cr (metade da concentração de intervenção, concentração de intervenção e dobro da concentração de intervenção)



Capim Braquiária – da esquerda para a direita: vasos sem contaminação, seguidos de vasos contaminados com Ni e Cr (metade da concentração de intervenção, concentração de intervenção e dobro da concentração de intervenção)

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 15 evidencia que a espécie Capim Braquiária se desenvolveu bem nos recipientes contaminados com Ni e Cr, com boa adaptação, sendo que nos recipientes com maior grau de contaminação apresentou ligeira redução na quantidade de folhas, enquanto que nos recipientes de maior grau de contaminação combinada dos metais, além da redução na quantidade de folhas, apresentou leve descoloração das folhas, as quais apresentaram tom amarelado.

Figura 16 - Registro fotográfico dos recipientes de Aveia Preta – Maturidade das Plantas (Antes da Colheita)



Aveia Preta – da esquerda para a direita: vasos sem contaminação, seguidos de vasos contaminados com Ni (metade da concentração de intervenção, concentração de intervenção e dobro da concentração de intervenção)



Aveia Preta– da esquerda para a direita: vasos contaminados com Cr (metade da concentração de intervenção, concentração de intervenção e dobro da concentração de intervenção)



Aveia Preta – da esquerda para a direita: vasos sem contaminação, seguidos de vasos contaminados com Ni e Cr (metade da concentração de intervenção, concentração de intervenção e dobro da concentração de intervenção)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Comparando o desenvolvimento da aveia preta, na Figura 16, foi observado que nos recipientes contaminados apenas com níquel, as folhas ficaram amareladas e em menor quantidade que nos recipientes Branco. Não houve tanta sensibilidade nos recipientes

contaminados com cromo, nem com a mistura Cr-Ni, apesar de nas maiores dosagens de contaminação ser observada uma redução da quantidade de folhas.

A partir da comparação dos aspectos visuais das espécies vegetais após o período de desenvolvimento das plantas, pôde-se observar que a espécie capim braquiária se apresentou mais tolerante aos contaminantes do que a espécie aveia preta; sendo que, em ambas as espécies, conforme relatado, observou-se algumas deformidades e amarelamento das folhas após a maturação para os recipientes nos quais houve maior grau de contaminação, evidenciando a ocorrência de fitoextração.

Outra questão bastante relevante para os resultados foi a temperatura a qual estiveram sujeitas as espécies vegetais: o espaço no qual estas foram mantidas, no saguão do departamento de Biotecnologia da UNAERP, no qual as temperaturas variaram de 28 a 35 °C, informação relevante em razão das características da Aveia Preta, recomendada para climas mais amenos. Outrossim, cabe destacar também que, apesar da temperatura do ambiente, como os recipientes estavam em sistema fechado, foi necessária a adoção de periodicidade de rega das plantas em escala de duas vezes semanais, a fim de evitar que as mesmas ficassem exageradamente úmidas.

5.2 CAPIM BRAQUIÁRIA

Na Tabela 4 encontram-se os resultados das concentrações dos metais Ni e Cr, isolados e em combinação, identificadas no capim braquiária após a fitoextração.

Tabela 4 - Resultado das concentrações de metais no Capim Braquiária (em mg metal por kg de massa seca da planta)

SITUAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO		Concentração de Ni (mg·kg ⁻¹) *	Concentração de Cr (mg·kg ⁻¹) *
Contaminante Ni	Branco (Sem Contaminação)	7,86	-
	Metade da Concentração de Intervenção	16,79 ± 3,49	-
	Concentração de Intervenção	33,15 ± 6,35	-
	Dobro da Concentração de Intervenção	135,96 ± 13,93	-
Contaminante Cr	Branco (Sem Contaminação)	-	8,64
	Metade da Concentração de Intervenção	-	13,60 ± 2,12
	Concentração de Intervenção	-	25,51 ± 3,39
	Dobro da Concentração de Intervenção	-	92,10 ± 80,25
Contaminante Ni-Cr (Mistura)	Branco (Sem Contaminação)	7,86	8,64
	Metade da Concentração de Intervenção	20,93 ± 5,28	9,65 ± 3,31
	Concentração de Intervenção	33,61 ± 7,76	17,19 ± 2,28
	Dobro da Concentração de Intervenção	68,07 ± 15,70	44,33 ± 8,36

* Média dos valores dos quatro recipientes na mesma situação, seguida do desvio. No caso dos brancos sem contaminação houve desvio pouco significativo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme pode ser identificado nas Tabela 4, o capim braquiária se apresentou como uma espécie vegetal fitorremediadora tanto em concentrações isoladas dos contaminantes Ni (solos contaminados previamente com 35 mg·kg⁻¹ de Ni; 70 mg·kg⁻¹ de Ni; e 140 mg·kg⁻¹ de Ni) e Cr (solos contaminados previamente com 75 mg·kg⁻¹ de Cr; 150 mg·kg⁻¹ de Cr; e 300 mg·kg⁻¹ de Cr); quanto na condição de combinação dos contaminantes (solos contaminados previamente com 35 mg·kg⁻¹ de Ni e 75 mg·kg⁻¹ de Cr; 70 mg·kg⁻¹ de Ni e 150 mg·kg⁻¹ de Cr; e 140 mg·kg⁻¹ de Ni e 300 mg·kg⁻¹ de Cr).

Cabe destacar, contudo, referente à contaminação isolada com o dobro da concentração de intervenção de Ni com o dobro da concentração na combinação do mesmo elemento (140 mg·kg⁻¹ de Ni) que, na segunda situação, visualmente o metal causou maior dano às folhas da planta com relação à primeira e, por conseguinte, o capim braquiária apresentou menor potencial fitorremediador quando combinado com o metal Cr.

Por outro lado, quando avaliadas às situações de contaminação isolada com Cr com as situações de contaminação com a combinação dos metais Ni e Cr, na concentração de

intervenção ($150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cr), considerando o aspecto visual das folhas da planta e a concentração do metal verificada após a fitoextração, identifica-se uma situação mais nociva para a espécie vegetal capim braquiária; enquanto que, com uma observação mais atenta pode-se perceber que, a partir dos dados da combinação dos metais Ni-Cr, capim braquiária demonstrou melhor capacidade de fitoextração do metal Ni.

5.3 AVEIA PRETA

Na Tabela 5 encontram-se os resultados das concentrações dos metais Ni e Cr, isolados e em combinação, identificadas na aveia preta após a fitoextração.

Tabela 5 - Resultado das concentrações de metais na Aveia Preta (em mg metal por kg de massa seca da planta)

SITUAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO		Concentração de Ni ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) *	Concentração de Cr ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) *
Contaminante Ni	Branco (Sem Contaminação)	7,39	-
	Metade da Concentração de Intervenção	$69,34 \pm 2,22$	-
	Concentração de Intervenção	$158,22 \pm 8,61$	-
	Dobro da Concentração de Intervenção	$320,24 \pm 49,49$	-
Contaminante Cr	Branco (Sem Contaminação)	-	1,70
	Metade da Concentração de Intervenção	-	$88,97 \pm 10,21$
	Concentração de Intervenção	-	$115,41 \pm 23,65$
	Dobro da Concentração de Intervenção	-	$272,16 \pm 51,89$
Contaminante Ni-Cr (Mistura)	Branco (Sem Contaminação)	7,39	1,70
	Metade da Concentração de Intervenção	$136,45 \pm 14,10$	$122,73 \pm 23,31$
	Concentração de Intervenção	$171,27 \pm 8,80$	$115,39 \pm 19,88$
	Dobro da Concentração de Intervenção	$296,53 \pm 73,16$	$498,54 \pm 144,48$

* Média dos valores dos quatro recipientes na mesma situação, seguida do desvio. No caso dos brancos sem contaminação houve desvio pouco significativo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme pode ser identificado na Tabela 5, a espécie vegetal aveia preta apresentou fitorremediação na contaminação de solos com os metais isolados Ni (solos contaminados previamente com $35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Ni; $70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Ni; e $140 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Ni) e Cr (solos contaminados previamente com $75 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cr; $150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cr; e $300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cr);

assim como quando da combinação dos contaminantes (solos contaminados previamente com $35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Ni e $75 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cr; $70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Ni e $150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cr; e $140 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Ni e $300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cr).

No que tange à contaminação do solo com Ni, é possível observar que na mistura dos metais Ni-Cr ocorreu uma melhor fitoextração do metal pela planta do que quando o metal se encontrava Ni isolado nas situações em que havia metade da concentração de intervenção ($35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Ni) e na concentração de intervenção ($70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Ni) preconizada pela CETESB (2005); enquanto que na situação em que havia o dobro da concentração de intervenção ($140 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Ni) identificou-se uma maior toxicidade para a aveia preta na situação de combinação dos metais Ni-Cr. A situação em questão pode ser justificada em razão de, no processo de fitoextração, existir uma maior disponibilidade de cátions, ocorrendo uma sinergia no processo de formação de quelatos nas folhas das plantas.

Por outro lado, com relação ao metal Cr, pode-se identificar que nas situações em que ocorreu a contaminação com metade da concentração de intervenção ($75 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cr) e com o dobro da concentração de intervenção ($300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cr) a situação de combinação dos metais Ni-Cr mostrou-se mais nociva para a planta.

A partir dos dados da mistura dos metais Ni-Cr, é possível identificar que a aveia preta mostrou melhor capacidade de fitoextração do metal Ni.

5.4 COMPARAÇÃO DA FITOEXTRAÇÃO - CAPIM BRAQUIÁRIA VS. AVEIA PRETA

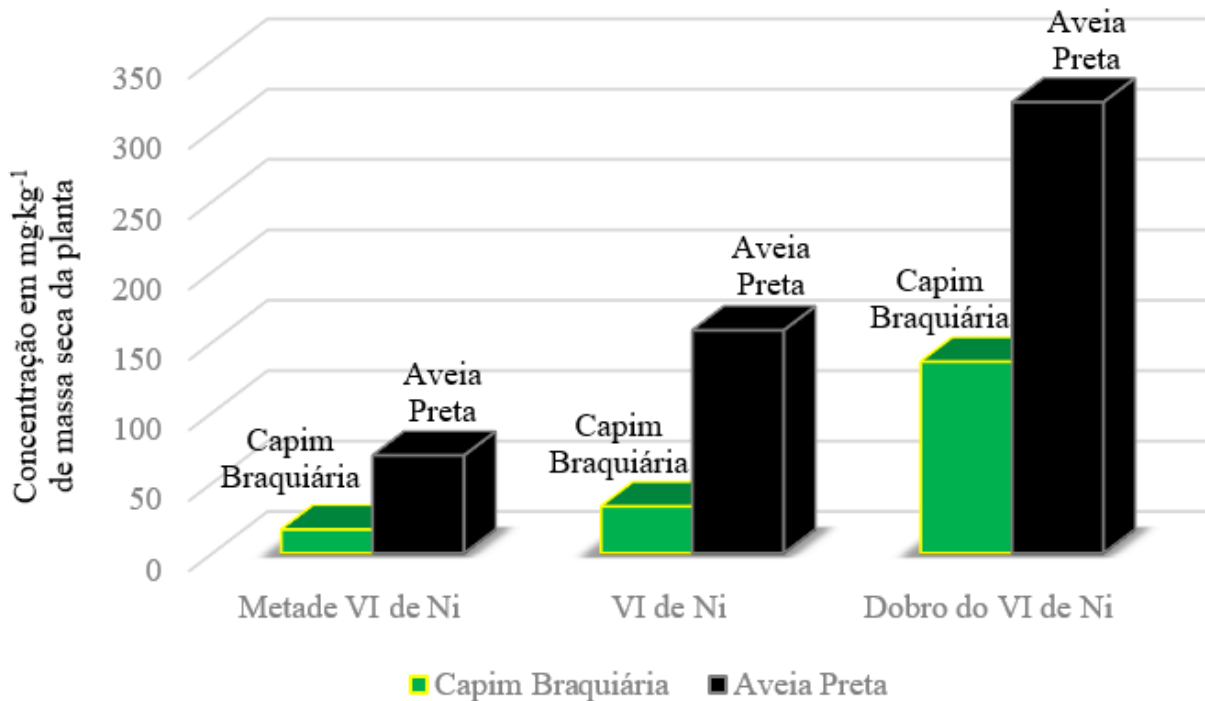
A partir da análise das concentrações de massa seca obtidas nas espécies vegetais investigadas após o processo de fitorremediação, foi possível identificar que a aveia preta apresentou maior capacidade fitorremediadora para os metais Ni e Cr.

Conforme apontado por Tavares et al (2013) são desejáveis para o emprego de uma espécie vegetal na fitorremediação a capacidade de absorver, concentrar e/ou metabolizar o agente contaminante; a capacidade de transferir o contaminante para as partes aéreas da planta; a alta taxa de crescimento e produção de biomassa; a resistência a pragas e doenças; como também a ocorrência natural em áreas poluídas; quesitos nos quais ambas as espécies vegetais utilizadas atenderam ao pretendido.

A seguir, na Figura 17, encontra-se evidenciado o gráfico das concentrações de Ni tanto no capim braquiária quanto na aveia preta nas contaminações com metade do valor de

intervenção (VI), valor de intervenção (VI) e dobro do valor de intervenção (VI), conforme valores preconizados pela CETESB (2005).

Figura 17 - Comparação das concentrações de Ni nas plantas Capim Braquiária e Aveia Preta

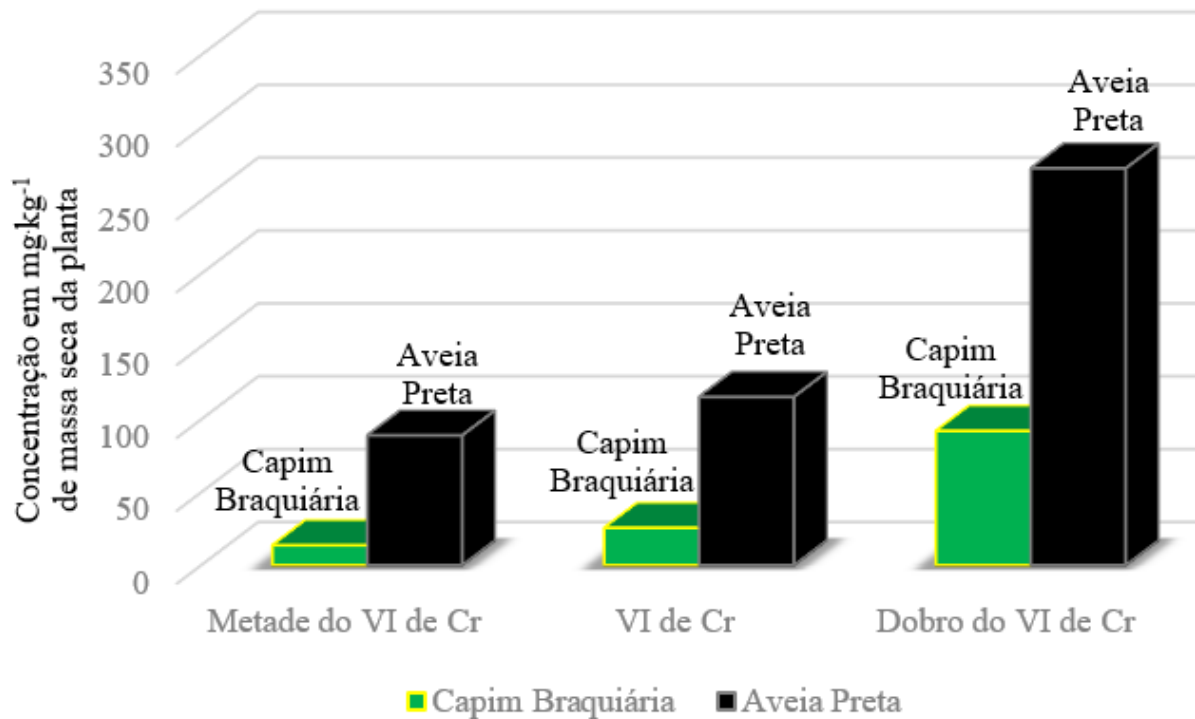


Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da Figura 17 pode-se observar que na situação com a menor contaminação (metade do valor de intervenção de Ni) o capim braquiária apresentou 24% da quantidade do metal encontrado na massa seca da aveia preta, na contaminação com o valor de intervenção apresentou 21% do metal e no dobro do valor de intervenção apresentou 42%. Logo, pode-se inferir que a aveia preta é uma planta que apresenta uma maior capacidade de remediar solos contaminados com níquel quando comparado com o capim braquiária.

Na Figura 18 é mostrado o gráfico das concentrações de Cr tanto no capim braquiária quanto na aveia preta nas dosagens de metade do valor de intervenção (VI), valor de intervenção (VI) e dobro do valor de intervenção (VI), conforme valores preconizados pela CETESB (2005).

Figura 18 - Comparação das concentrações de Cr nas plantas Capim Braquiária e Aveia Preta



Fonte: Elaborado pelo autor.

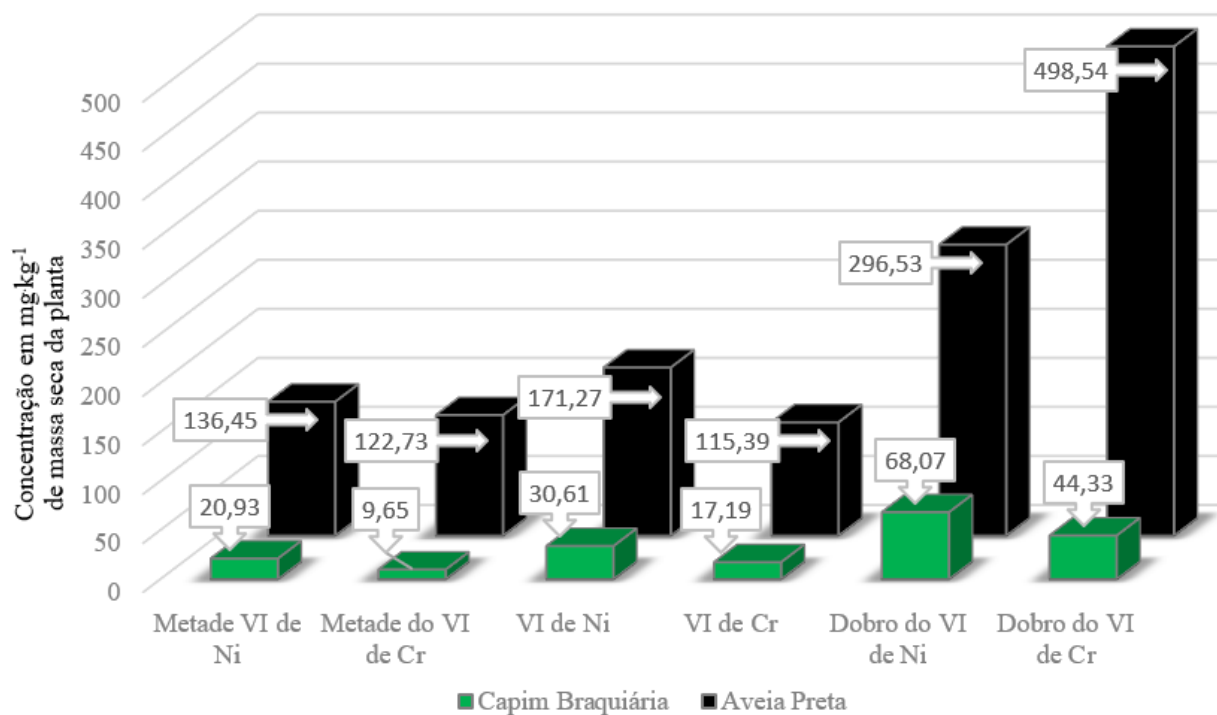
Conforme evidenciado na Figura 18, novamente a aveia preta apresentou melhor capacidade de fitorremediação quando comparada com o capim braquiária.

Na menor contaminação (metade do valor de intervenção) o capim braquiária apresentou apenas 12% da quantidade do metal encontrado na massa seca da aveia preta, na contaminação com o valor de intervenção 22% e no dobro do valor de intervenção 34%. Logo, pode-se inferir que a aveia preta é uma planta que apresenta uma maior capacidade de remediar solos contaminados com cromo quando comparado com o capim braquiária.

Nas plantas submetidas a contaminação de ambos metais e em diferentes dosagens também foi observada uma melhor performance da aveia preta em relação ao potencial fitorremediador.

Na Figura 19 são apresentadas as concentrações de Ni e Cr tanto no capim braquiária quanto na aveia preta nas dosagens de metade do valor de intervenção (VI), valor de intervenção (VI) e dobro do valor de intervenção (VI), conforme valores preconizados pela CETESB (2005).

Figura 19 - Comparação das concentrações de Ni e Cr nas plantas Capim Braquiária e Aveia Preta



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da Figura 19, pode-se observar que a aveia preta apresentou melhor capacidade de fitorremediação quando comparada com o capim braquiária em todos os casos, com o Níquel apresentando maiores concentrações exceto na maior contaminação (dobro da concentração de intervenção).

Na menor contaminação o capim braquiária apresentou apenas 15% da quantidade do Ni e 8% para Cr na menor contaminação quando comparado aveia preta; enquanto que para a contaminação do valor de intervenção a aveia preta apresentou uma concentração de níquel 80% maior e de Cromo 85% maior que o capim braquiária submetido a mesma contaminação

dos metais. Já para a contaminação com o dobro da concentração de intervenção, a aveia preta apresentou uma concentração 70% maior de Ni e 90% maior de Cr quando comparada as concentrações na massa seca do capim braquiária.

Logo, os resultados apontam que a aveia preta, dentre as espécies vegetais utilizadas, apresenta uma maior capacidade de remediar solos contaminados isoladamente com Ni, isoladamente com Cr, como também quando há a presença destes metais em mistura. Ademais, em todos os ensaios realizados observou-se maior fitoextração do metal Ni.

6 CONCLUSÕES

Referente aos resultados obtidos, inicialmente pode-se destacar que, quanto ao custo de emprego da técnica de fitoextração, este se apresentou bastante acessível, considerando que o custo de aquisição das sementes foi baixo (R\$ 12,00 a caixa de 2 kg de Aveia Preta e R\$ 15,00 a caixa de 2 kg de Capim Braquiária); assim como o custo dos baldes / recipientes (aproximadamente R\$ 10,00 a unidade) e dos demais equipamentos utilizados no plantio; além da questão do curso, todos os insumos e materiais utilizados no cultivo são facilmente obtidos em sites da internet e/ou lojas especializadas. A manutenção das espécies vegetais também não se mostrou complicada, tendo sido praticada a rega dos recipientes duas vezes por semana.

Já com relação a escolha das espécies vegetais, ainda que na literatura apenas se encontrasse referenciado o emprego da aveia preta em regiões de clima frio, destaca-se o resultado positivo de seu cultivo / desenvolvimento no clima de Ribeirão Preto (clima temperado).

Também a partir do presente estudo, considerando-se o desenvolvimento das plantas empregadas e as concentrações em mg de metal por kg de massa seca das plantas, é possível concluir que:

- A espécie vegetal aveia preta, com relação a ambos os contaminantes utilizados (Ni e Cr), apresentou folhas mais amareladas e menor densidade de massa vegetal em comparação com a espécie vegetal capim braquiária;
- Em todas as concentrações de contaminação estudadas a aveia preta extraiu uma percentagem maior de ambos os metais quando comparada com o capim braquiária.
- A aveia preta fitoextraiu uma maior concentração de Ni do que de Cr, quando a contaminação envolveu a mistura Ni-Cr;
- A aveia preta apresentou maior capacidade de fitoextrair metais em solos contaminados com níquel, com cromo e também com a mistura destes metais, quando comparada com o capim braquiária;
- Referente à combinação dos contaminantes, a aveia preta apresentou maior capacidade de remediar solos contaminados com ambos os metais utilizados (níquel e cromo), sendo que, em todos os ensaios realizados, o níquel foi metal mais extraído pela planta fitorremediadora; e

- Dessa forma pelos dados obtidos conclui-se que a aveia preta é uma espécie que pode ser aplicada para a remediação de solos contaminados com Ni e Cr com um maior potencial fitoextrator que o capim braquiária.

Para o prosseguimento da pesquisa em questão, sugere-se algumas possibilidades de estudos futuros, a saber:

- A investigação do emprego da aveia preta para a fitoextração de outros metais (chumbo, arsênio, ferro, cobalto, dentre outros);
- A investigação do emprego da aveia preta para a fitoextração de moléculas orgânicas decorrentes da atividade agrícola (pesticidas, herbicidas, dentre outros);
- O emprego da aveia preta e do capim braquiária de modo comparado a outras espécies vegetais da região de Ribeirão Preto/SP;
- Realizar a investigação em campo, em região na qual seja identificada a contaminação decorrente de ação antropogênica (cultivo de cana de açúcar, cultivo de soja, cultivo de laranja, cultivo de café; em região de descarte de resíduos industriais);
- O emprego de espécies aquáticas de plantas para a verificação da fitorremediação da contaminação com efluentes industriais e/ou urbanos; e
- O emprego de espécies aquáticas de plantas para a verificação da fitorremediação da contaminação com metais.

REFERÊNCIAS

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

ANDRADE, M. G. et al. **Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo. I – Fitoextração**. *R. Bras. Ci. Solo*, 33. 2009. p. 1879-1888.

ARAÚJO, A. S. A. et al. **Fitorremediação de solos contaminados com arsênio (As) utilizando braquiária**. *Ciênc. agrotec.*, Lavras, v. 35, n. 1, jan./fev. 2011. p. 84-91

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 10007: Amostragem de Resíduos Sólidos**. São Paulo, 2004.

BABU, A. G. KIM, J. OH, B. **Enhancement of heavy metal phytoremediation by *Alnus firma* whit endophytic *Bacillus thuringiensis* GDB-1**. *Jornal of Hazardous Materials*, 250-251, 2013, p. 477-483.

BAKER, A. J. .M. **Accumulators and excluders strategies in the response of plants to heavy metals**. *J. Plant Nutrition*, 3, 1981. p. 643-654.

BERTON, R.S. Fertilizantes e Poluição. In: XX Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo e Nutrição das Plantas. 1992. **Anais...** Campinas: Fundação Cargil, 1992. p. 299 – 103.

BRASIL. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Acesso: 15 dez. 2017. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=636>>

_____. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 358, de 29 de abril de 2005**. Acesso: 02 jan. 2018 Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=462>>

CANADA. **Environmental Management Act: Contaminated Sites Regulation**. Victoria, British Columbia. December, 1996. Disponível em: <www.bclaws.ca/civix/document/id/complete/statreg/375_96_00>. Acesso: 27 set. 2017.

CARMO, M. L. et al. **Seleção de Plantas para fitorremediação de solos contaminados com Picloram**. Planta Daninha, Viçosa-MG, v. 26, n. 2, 2008. p. 301-313.

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

CRUVINEL, D. **Avaliação da fitorremediação em solos submetidos à contaminação com metais**. Ribeirão Preto-UNAERP, 2009. 79p. (Dissertação-Mestrado em Tecnologia Ambiental).

EPA – **United States Environmental Protection Agency**. Indoor air pollution: na introductions for health professionals. 1994. Publication n. 1994 – 523 – 217/81322. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iqa/pubs/hpguide.html>>: Introduction to phytoremediation. Cincinnati, Ohio, 2000. EPA/600/R-99/107. A citizen's guide to phytoremediation. Whashington, D.C., 1998.

EPA – **United States Environmental Protection Agency**. Regional Screening Levels (RSLs) - Generic Tables (June 2017). Disponível em: <<https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables-june-2017>> Acesso: 30 set. 2017.

FONTANELI, R. S. et al. **Gramíneas Forrageiras Anuais de Inverno**. p.127-172. In: FONTANELI, R. S. et al. Forrageiras para integração lavoura-pecuária-floresta na região sul brasileira. 2ª ed. Brasília, DF: Embrapa, 2012.

FRASSON, V. R. WERLANG, M. K. **Ensino de solos na perspectiva da educação ambiental**: contribuições da ciência geográfica. Geografia: Ensino & Pesquisa, Santa Maria, v. 14, n. 1, p. 94-99, 2010.

GARBISU, C. ALKORTA, I. **Phytoextraction**: a cost effective plant-based technology for the removal of metals from te environment. Bioresource Technology, v. 77, p. 229-236, 2001.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1992.

KHAN, A. G. et al. **Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation**. Chemosphere, v. 41, p. 197-207, 2000.

LIANG, Hong-Ming. et al. **Model evaluation of the phytoextraction potencial of heavy metal hyperaccumulators and non-hyperaccumulators.** Environmental Pollution, 157. 2009. 1945-1952.

MAHAR, A. et al. **Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: A review.** Ecotoxicology and Environmental Safety, 126. 2016. p. 111-121.

MALAVOLTA, E. VIITI, G. C. OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do Estado Nutricional das Plantas: Princípios e aplicações.** 2ª Ed. Piracicaba: Potafos, 1997, 319 p.

MARQUES, M. et al. **Desafios técnicos e barreiras sociais, econômicas e regulatórias na fitorremediação de solos contaminados.** R. Bras. Ci. Solo, 35, 2011, p. 1-11.

MARTINEZ, M. S. CRUVINEL, D. F. C. BARATTO, D. M. **Avaliação da fitorremediação de solos contaminados com metais pelo capim braquiária e mostarda da Índia.** Revista DAE, n. 191, jan-abr/2013, p. 30-37.

MEJÍA, P. V. L. et al. **Metodologia para Seleção de Técnica de Fitorremediação em Áreas Contaminadas.** Revista Brasileira de Ciências Ambientais, 31, mar./2014, p. 97-104.

MELO, R. F. et al. **Potencial de quatro espécies herbáceas forrageiras para fitorremediação de solo contaminado por arsênio.** R. Bras. Ci. Solo, n. 33, 2009. p. 455-465.

PARISIEN, M. A. et al. **Ecological risk associated with phytoextraction of soil contaminants.** Journal of Environmental Chemical Engineering, 4. 2016. p. 651-656.

PIRES, F. R. et al. **Seleção de Plantas com potencial para fitorremediação de Tebuthiuron.** Planta Daninha, Viçosa-MG, v. 21, 2003. p. 451-458.

TAUQEER, H. et al. **Phytoremediation of heavy metals by *Alternanthera bettzickiana*: Growth and physiological response.** Ecotoxicology and Environmental Safety, 126. 2016. p. 138-146.

RICHTER, O. et al. **Phytoremediation by mangrove trees: Experimental studies and model development.** Chemical Engineering Journal, 294, 2016, p. 389-399.

SARWAR, N. et al. **Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives.** Chemosphere, 171, 2017, p. 710-721.

TAVARES, S. R. L. et al. **Avaliação de espécies vegetais na fitorremediação de solos contaminados por metais pesados.** Holos, ano 29, v. 5, 2013. p. 80-97.

URAGUCHI, S. et al. **Characteristics of cadmium accumulation and tolerance in novel Cd-accumulating crops, Avena strigosa and Crotalaria juncea.** J. Expert. Bot., n. 57, 2006. p. 2955-2965.

VENDRUSCULO, D. **Seleção de plantas para fitorremediação de solos contaminados com cobre.** 2013. 57 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2013.

WAN, X. LEI, M. CHEN, T. **Cost-benefit calculation of phytoremediation technology for heavy-metal-contaminated soil.** Science of the Total Environment, 563-564. 2016. p. 796-802.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Trace elements in human nutrition and health.** Geneva, WHO, 1996.