

Evandro Pereira Luiz

Curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental

AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE FITORREMEDIAÇÃO E BIOSSORÇÃO NA REMOÇÃO DE CHUMBO, COBRE E ZINCO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal do ABC, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental. Linha de pesquisa: Tecnologias Ambientais.

Orientadora: Prof.^a Luisa Helena dos Santos Oliveira

Santo André – SP

2016

Este exemplar foi alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, ____ de _____ de 2016.

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Folha de aprovação

Agradecimentos

Aos meus pais, Tomás e Izilda, por todo o apoio e compreensão.

À minha orientadora, Prof.^a Dra. Luisa Helena dos Santos Oliveira, pelo acompanhamento dedicado e pontual.

Aos docentes e coordenadores do Curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

À Universidade Federal do ABC.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Capes.

A todos que contribuíram para a realização desta pesquisa.

RESUMO

O acúmulo de metais pesados no ambiente e na cadeia alimentar tem se intensificado devido a diversas atividades antrópicas, como mineração, fundição e descarte de efluentes industriais, frequentemente resultando em riscos para o ecossistema e para a saúde da população humana. O presente trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho dos métodos de fitorremediação e biossorção na remoção de chumbo, cobre e zinco presentes no solo e na água. Amostras de água e solo foram preparadas em laboratório com concentrações conhecidas de cada metal pesado, e foram submetidas ao método de fitorremediação, utilizando o aguapé (*Eichhornia crassipes*) e o girassol (*Helianthus annuus*), e ao método de biossorção, utilizando a serragem como material adsorvente. Após o tratamento, os teores de metais removidos foram analisados através da espectrometria de emissão atômica. Os resultados indicam um bom desempenho do aguapé em remover metais pesados da água, principalmente chumbo e zinco, que tiveram taxas de remoção superiores a 50%. O girassol foi eficiente na remoção dos três metais estudados, com taxas de remoção superiores a 40% em todas as amostras. A serragem apresentou boa capacidade de remoção dos metais pesados na água e no solo, principalmente na remoção de cobre dos meios contaminados, para o qual foram obtidas taxas de remoção de 63,77% na água e de 70,73% no solo. Os métodos de remediação estudados demonstraram ser eficientes na remoção de chumbo, cobre e zinco, e podem ser considerados como soluções de baixo custo financeiro e baixo impacto ambiental para o tratamento de locais contaminados por metais pesados.

Palavras-chave: Metais pesados; remediação; poluição.

ABSTRACT

Heavy metal accumulation in the environment and in the food chain has been intensified by several human activities, like mining, smelting and industrial runoff, often resulting in risks for the ecosystem and for the human health. The present work has the objective to evaluate the performance of phytoremediation and biosorption in removing lead, copper and zinc from water and soil. Water and soil samples were prepared in lab with known concentrations of each heavy metal, and then were submitted to phytoremediation, using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and sunflower (*Helianthus annuus*), and to biosorption, using sawdust as sorbent material. After treatment, removed metal content was analyzed through atomic emission spectrometry. The results showed that water hyacinth had a good performance in removing heavy metals from water, mainly lead and zinc, with removal rates above 50%. The sunflower was efficient in removing the three studied heavy metals, with removal rates above 40% for all the samples. Sawdust showed a good removal capacity for heavy metals on water and soil, mainly in copper removal, with removal rates of 63,77% on water and 70,73% on soil. The studied remediation methods proved to be efficient in removing lead, copper and zinc, and can be considered as low-cost and low environmental impact solutions for treating heavy metal contaminated sites.

Keywords: Heavy metals; remediation; pollution.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1. Metais pesados no ambiente.....	15
1.2. Justificativa.....	20
1.3. Objetivos	21
1.3.1. Objetivo geral	21
1.3.2. Objetivos específicos.....	21
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1. Efeitos nocivos sobre a saúde humana	26
2.2. Tecnologias de remediação.....	30
2.2.1. Fitorremediação	30
2.2.2. Adsorção.....	36
2.2.3. Outros métodos de remediação	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1. Preparação e caracterização de amostras	41
3.1.1. Amostras de água.....	42
3.1.2. Amostras de solo	43
3.2. Determinação dos teores de metais pesados	46
3.2.1. Teores de metais pesados na água	46
3.2.2. Teores de metais pesados no solo	47
3.2.3. Teores de metais pesados nos tecidos vegetais	47
3.3. Ensaios de fitorremediação	48
3.3.1. Fitorremediação da água	48
3.3.2. Fitorremediação do solo.....	49
3.4. Ensaios de bioissorção	49
3.5. Análise estatística	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1. Remediação da água	53
4.1.1. Fitorremediação da água	53
4.1.2. Bioissorção na água	63
4.2. Remediação do solo.....	68
4.2.1. Fitorremediação do solo.....	70
4.2.2. Bioissorção no solo.....	79
5. CONCLUSÕES.....	85
REFERÊNCIAS	87
ANEXO I.....	100

1. INTRODUÇÃO

1.1. Metais pesados no ambiente

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

A entrada de metais pesados no ambiente ocorre através de fontes naturais e antrópicas. Antes da civilização humana, os metais pesados eram liberados apenas por fontes naturais, como intemperização de rochas, erosão e atividade vulcânica, e a maior parte de sua massa se mantinha depositada em estratos geológicos, raramente interagindo com a biosfera em concentrações elevadas. O desenvolvimento da sociedade humana se baseou na exploração de recursos minerais, incluindo os metais pesados. Desde as civilizações antigas, os metais são extraídos por mineração e usados para fabricar armas e ferramentas. Com a modernização da sociedade, houve um aumento da demanda por metais, e um consequente aumento do fluxo de metais pesados entre a economia e o ambiente, frequentemente resultando em riscos para o ecossistema e para a saúde da população (ODUM, 2000). Nriagu (1990) demonstrou como as emissões de metais pesados (Pb, Cu e Zn) no ambiente aumentaram entre 1900 e 1980 (Figura 1), acompanhando o aumento do consumo de metais pesados no mesmo período

(Figura 2). Através dos inventários de emissão global de metais pesados, publicados no final da década de 1980 (NRIAGU e PACYNA, 1988; NRIAGU, 1989), foi estimada que a razão entre as emissões antrópicas e naturais é de 18 para o chumbo, 4,8 para o cádmio, 2,3 para o zinco, 1,6 para o arsênio, 1,4 para mercúrio e níquel, 0,85 para o cobre, e 0,71 para o cromo; sugerindo que as emissões antropogênicas estavam desestabilizando o estado de equilíbrio dos ciclos biogeoquímicos dos metais-traço. Atualmente, as principais fontes antrópicas de metais pesados incluem mineração, fundição, galvanização, uso de fertilizantes e pesticidas, descarte de lodo, efluentes industriais, resíduos sólidos urbanos e deposição de material particulado (ALI *et al.*, 2013).

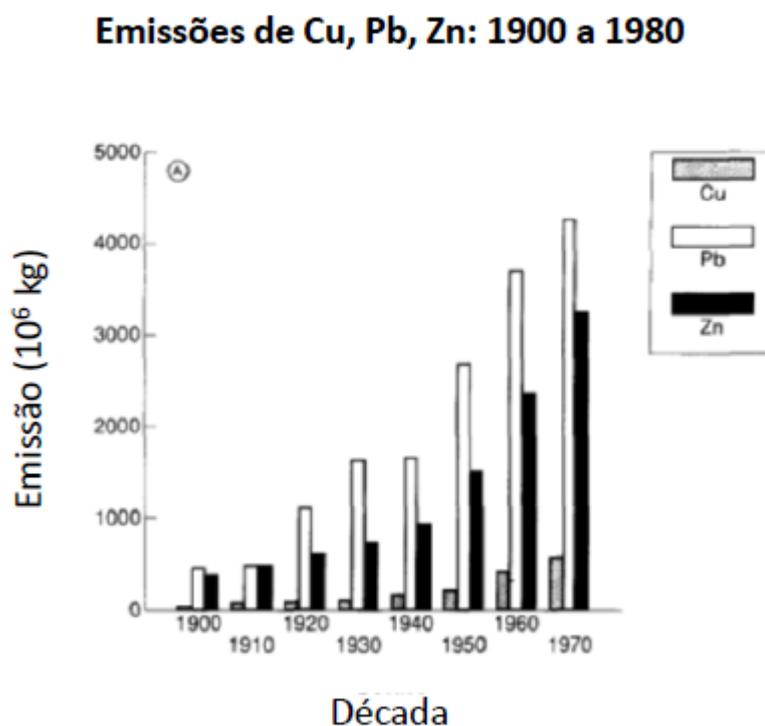


Figura 1. Emissões de cobre, chumbo e zinco entre 1900 e 1980 (NRIAGU, 1990).

Consumo de Cu, Pb, Zn: 1900 a 1980

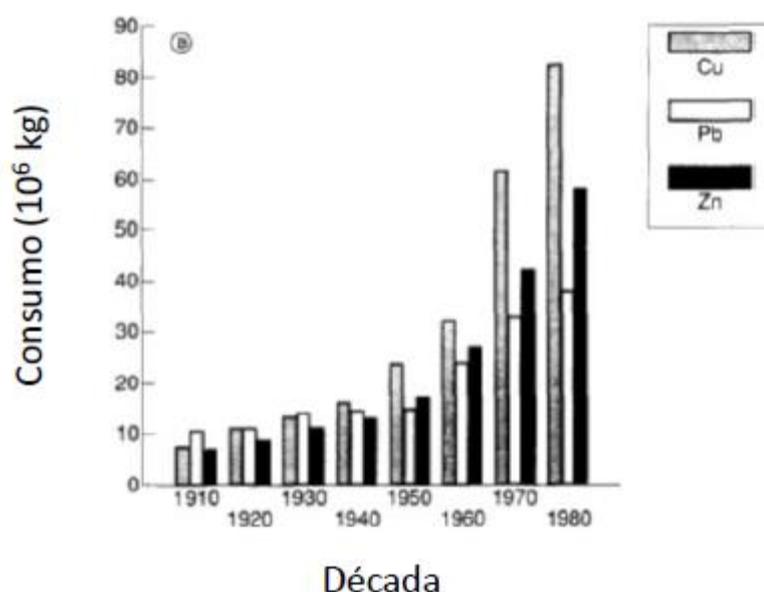


Figura 2. Consumo de cobre, chumbo e zinco entre 1900 e 1980 (NRIAGU, 1990).

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

As atividades humanas aumentaram significativamente as emissões atmosféricas de cádmio, chumbo, cobre, manganês e zinco. Estes metais posteriormente se depositam na superfície da Terra, desregulando os ciclos biogeoquímicos naturais destes elementos (TAYLOR *et al.*, 2010). Durante a revolução industrial, as emissões atmosféricas de metais pesados, principalmente de chumbo, aumentaram consideravelmente devido ao crescimento da demanda por metais e energia (EDGINGTON e ROBBINS, 1976). No início da revolução industrial, atividades como mineração, fundição de minérios e queima de carvão se tornaram as principais fontes de emissão de chumbo (REUER e WEISS, 2002).

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

Atividades industriais têm contribuído para a descarga direta ou indireta de efluentes contendo metais pesados, que acabam contaminando as águas superficiais, o lençol freático e o solo. Há uma preocupação especial no tratamento de efluentes industriais para remoção de metais pesados tóxicos, incluindo cobre, zinco, mercúrio, níquel, cádmio, cromo e chumbo (FU e WANG, 2011). Os efluentes têm como destino final o ambiente marinho, onde metais pesados podem ser bioacumulados por organismos marinhos e até bioampliados através dos níveis tróficos da cadeia alimentar, resultando em elevadas concentrações de metais pesados em organismos predatórios (RAINBOW e LUOMA, 2011). Os níveis de metais pesados em ecossistemas aquáticos merecem atenção especial por causa de seus potenciais efeitos ecológicos e da contaminação de alimentos, sejam peixes e animais marinhos, ou vegetais através da irrigação.

A poluição do solo por metais pesados se tornou um problema sério em diversas partes do mundo. Diversas atividades industriais têm contribuído com o aporte metais pesados no solo direta ou indiretamente, através do lançamento de resíduos sólidos, ar residual e efluentes no ambiente (SOLGI *et al.*, 2012). Solos contaminados podem ser uma fonte de poluição para as águas superficiais e subterrâneas, organismos vivos, sedimentos e oceanos. Os metais pesados frequentemente se encontram na forma de cátions que interagem intensamente com a matriz do solo, podendo estar presentes em formas inertes e não nocivas, mesmo em altas concentrações, porém podem se tornar ativos devido a mudanças nas condições ambientais (uso do solo, mudanças climáticas, etc) ou pela saturação da capacidade de tamponamento do solo (FACCHINELLI *et al.*, 2001). Os efeitos dos metais pesados no solo são difíceis de relacionar precisamente com os limites de concentração de diferentes metais, pois a disponibilidade dos metais no solo depende de fatores como acidez, concentração dos ácidos fúlvico e húmico e concentração de cátions básicos. A poluição por metais pesados impacta a atividade microbiológica no solo, e os efeitos podem ser notados nos processos de degradação húmica, respiração do solo e mineralização de nitrogênio (LINDQVIST, 1995).

A contaminação de solos agrícolas por metais pesados têm levado a uma crescente preocupação pública sobre a segurança alimentar devido ao potencial acúmulo de metais pesados nos alimentos (KABATA-PENDIAS, 1995). É considerado que o consumo de alimentos é a principal fonte de exposição dos seres humanos aos metais pesados (ALAM *et al.*, 2003). O acúmulo de metais pesados ocorre principalmente nos vegetais plantados em solos agrícolas. Alguns metais pesados podem ser necessários e até mesmo benéficos para o crescimento das plantas, porém são nocivos quando atingem concentrações excessivas. O acúmulo de metais pesados nos vegetais comestíveis pode ocorrer devido ao contato com metais em diferentes situações: irrigação, emissões industriais, colheita, armazenamento e comercialização (HUANG *et al.*, 2014). Nos países em desenvolvimento, as emissões industriais são o principal meio de contaminação dos vegetais (JIANG *et al.*, 2006).

Os mangues são ambientes de interface entre ecossistemas aquáticos e terrestres, e são bastante sensíveis à contaminação por metais pesados, que

normalmente se associam aos sedimentos que são transportados e depositados em grandes quantidades nestes ambientes. Os metais apresentam um grande risco à biodiversidade dos mangues devido à sua persistência, não degradabilidade e toxicidade. Acredita-se que o acúmulo de metais pesados nos mangues está fortemente relacionado aos altos teores de matéria orgânica e de sulfetos encontrados nestes ambientes. A contaminação dos mangues pode ser causada pela poluição do lençol freático, erosão e deposição de solos contaminados e despejo de efluentes não tratados (LIU *et al.*, 2014).

1.2. Justificativa

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

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

O aguapé (*Eichhornia crassipes*) foi escolhido para a fitorremediação da água por ser uma espécie vegetal conhecida por possuir crescimento rápido, tolerância elevada à toxicidade e capacidade de acumular metais pesados em sua biomassa, além de ser uma espécie nativa da América do Sul, e portanto adaptada às condições climáticas do local onde foram realizados os experimentos. O girassol (*Helianthus annuus*) foi escolhido para a fitorremediação do solo por ser uma espécie nativa do continente americano, e possuir capacidade de remover metais pesados. A serragem foi escolhida como material adsorvente para os ensaios de biossorção por ser um material de baixo custo financeiro, fácil obtenção, possuir

capacidade de adsorver metais pesados, e também por ser uma maneira de reutilizar um resíduo sólido abundante.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo estudar dois métodos diferentes de remoção de concentrações conhecidas de chumbo, cobre e zinco em amostras de água e solo: a fitorremediação, utilizando o aguapé (*Eichhornia crassipes*) para o tratamento das amostras de água e o girassol (*Helianthus annuus*) para o tratamento das amostras de solo; e a biossorção, utilizando a serragem como material adsorvente.

1.3.2. Objetivos específicos

- Avaliar a eficiência do aguapé e do girassol na remoção de chumbo, cobre e zinco, sem a adição de nutrientes ao meio de cultivo, para avaliar o desempenho da fitorremediação das espécies em condições desfavoráveis ao crescimento das plantas.
- Avaliar a eficiência da serragem na remoção de chumbo, cobre e zinco, sem adicionar substâncias para modificar o pH das amostras de água e solo.
- Quantificar os percentuais de remoção de cada metal pesado para cada um dos métodos estudados.
- Estimar a concentração de metais pesados incorporada ao tecido vegetal das duas espécies utilizadas nos ensaios de fitorremediação.
- Estimar a concentração de metais pesados incorporada à massa de serragem utilizada nos ensaios de biossorção.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Liao e Cheng (2004) investigaram a capacidade do aguapé em remover cinco metais pesados, e seus resultados indicaram que o aguapé apresentou maior taxa de remoção para o cobre, seguido de zinco, níquel, chumbo, e menor taxa de remoção para o cádmio, entre os cinco metais estudados. A biomassa seca do aguapé também pode ser usada na biossorção de metais pesados. Shabana e Mohamed (2005) utilizaram 30 g de biomassa seca de raízes de aguapé para tratar, de forma efetiva, um litro de água contendo uma concentração de 1500 mg.L^{-1} de arsênio.

Chigbo *et al.* (1982) testaram a capacidade dos aguapés em acumular arsênio, cádmio, chumbo e mercúrio. As plantas foram alocadas em tanques contendo uma solução aquosa com concentração de 10 mg.L^{-1} de cada um dos metais, e retiradas dos tanques após 2 dias. Foi observado um acúmulo significativo de todos os metais presentes na solução, apresentando maior acúmulo de cádmio e menor acúmulo de arsênio no tecido das folhas. Os autores concluem que a amostragem de folhas é mais aconselhável para medição das concentrações acumuladas, já que durante o processo de fitoextração, os íons metálicos são transportados das raízes para as folhas, resultando em uma maior concentração acumulada.

Mishra e Tripathi (2009) utilizaram aguapés para remover cromo e zinco de soluções aquosas contendo apenas um dos metais separadamente, em quatro concentrações iniciais diferentes: 1, 5, 10 e 20 mg.L^{-1} . Foi obtida uma remoção máxima de 94% para o zinco e 84% para o cromo, num período de 11 dias. A remoção de cromo não apresentou sinais de toxicidade nas concentrações menores, mas alguns sintomas de toxicidade foram vistos nas maiores concentrações (10 e 20 mg.L^{-1}). As plantas usadas na remoção de zinco não apresentaram nenhum sintoma de toxicidade. A análise de parâmetros bioquímicos mostrou uma redução no teor de proteína, açúcar e clorofila durante o acúmulo de cromo e zinco. Xiaomei *et al.* (2004) usaram aguapé para remover zinco e cádmio de efluentes, e os resultados indicaram um acúmulo de 9650 mg.kg^{-1} de zinco no tecido vegetal, e um acúmulo de 2040 mg.kg^{-1} de cádmio.

Chen e Cutright (2001) estudaram o uso de quelantes sintéticos para aumentar a capacidade do girassol em remover cádmio, cromo e níquel do solo contaminado. Os quelantes usados foram o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) e o ácido hidroxietil-etilenodiamino tri-acético (HEDTA), visando promover um aumento da mobilidade dos metais no solo. Os resultados da pesquisa mostraram que o aumento de eficiência promovido pelo quelante é específico para cada espécie vegetal e cada metal, e indicaram que apesar do aumento do acúmulo de metais por massa (mg.kg^{-1}), a toxicidade do quelante reduziu a biomassa dos girassóis, reduzindo a massa total de metal removida do solo.

Cutright *et al.* (2010) utilizaram o girassol para fitorremediar um solo franco-arenoso contendo 30 mg.kg^{-1} de cinco metais pesados (As, Cd, Cr, Fe e Ni), com o objetivo de avaliar o acúmulo de metais pesados e a seletividade do girassol na remoção. Foi adicionado EDTA para aumentar a biodisponibilidade dos metais. Os resultados indicaram que o girassol é capaz de acumular grandes concentrações de arsênio, cádmio e níquel em sua biomassa, e que possui uma seletividade maior para a remoção de arsênio, seguido de níquel e cádmio.

Hattab-Hambli *et al.* (2016) utilizaram girassol e tabaco, em rotação de cultivo, para tratar um solo arenoso contaminado em uma área de 6 hectares contaminada por metais pesados, visando a fitoextração de cobre, chumbo, cromo, arsênio e zinco. O experimento teve duração de 2 anos, e após a finalização do experimento, houve redução na concentração de cobre, zinco, cromo e arsênio.

Laporte *et al.* (2015) usaram 14 cultivares diferentes de girassol para acumular cádmio e zinco adicionados ao solo através de soluções nutritivas. Foi observado um fator de acumulação de 2,3 vezes a concentração do metal no solo para o cádmio, e um fator de 2,2 para o zinco. Os resultados também indicaram que o acúmulo dos metais estava mais fortemente relacionado à biomassa da parte aérea da planta. Foram encontrados poucos artigos detalhando a remoção de chumbo através da fitorremediação por girassóis.

O presente trabalho conduziu os experimentos de fitorremediação sem adicionar quelantes ao solo, pois estas substâncias representam um tipo de poluição

secundária indesejada, apesar de aumentarem a taxa de remoção dos metais pesados. Optou-se também por não adicionar nutrientes às soluções aquosas utilizadas nos experimentos de fitorremediação da água, para avaliar a capacidade do aguapé remover metais pesados em condições desfavoráveis para o crescimento da planta, simulando efluentes industriais que apresentam ausência ou baixa presença de matéria orgânica, como efluentes de galvanização e fabricação de baterias.

Ahmad *et al.* (2009) utilizaram serragem de árvore Meranti (espécie nativa da Ásia) para remover íons de chumbo e cobre de solução aquosa, usando um processo de batelada. Os experimentos foram realizados com 0,25 g de serragem adicionados a 25 mL de solução aquosa com concentrações entre 25 e 250 mg.L⁻¹ de cada metal, e agitação de 150 rpm. O pH variou entre 2 e 7, para determinar o ponto onde ocorre a máxima adsorção de cada metal. A maior porcentagem de adsorção para o chumbo foi atingida em um pH igual a 7, atingindo 94,61% de remoção, e para o cobre o pico de adsorção ocorreu em pH 6,6, com 99,39% de remoção. Para ambos os metais, o tempo de 60 minutos foi suficiente para atingir uma condição de equilíbrio entre solução e adsorvente.

Argun *et al.* (2007) realizaram experimentos para testar a adsorção de cobre, cromo e níquel em solução aquosa através da serragem de carvalho (*Quercus coccifera*) modificada por um tratamento à base de ácido clorídrico. Os resultados determinaram que a velocidade de agitação ótima foi de 250 rpm; que a massa ideal de adsorvente foi de 40 g.L⁻¹ para o cobre, 60 g.L⁻¹ para o cromo, e 30 g.L⁻¹ para o níquel; que o tempo de agitação que resultou na maior eficiência era de 2 horas; e que o pH ótimo para o processo de adsorção foi 4 para o cobre, 3 para o cromo, e 8 para o níquel. O percentual de remoção máxima, atingido nas condições ideais, foi de 93% para o cobre, 84% para o cromo, e 82% para o níquel.

Bozic *et al.* (2009) usou a serragem de três espécies de árvores decíduas (faia, tília e álamo) para remover seis metais pesados (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn) de uma solução aquosa. Os resultados indicaram maior adsorção para o cobre, atingindo valores de remoção na casa de 80%, seguida de uma adsorção moderada para o zinco e o níquel, com valores de remoção entre 50 e 60%, e uma adsorção

baixa para os outros. As soluções atingiram uma condição de equilíbrio após 20 minutos de agitação e o pH ideal para a adsorção estava na faixa entre 3,5 e 5.

Semerjian (2010) utilizou a serragem da espécie *Pinus halepensis* para remover cádmio de solução aquosa, atingindo um percentual de 87% de remoção em 20 minutos de contato. A serragem da espécie *Pinus sylvestris* foi usada por Taty-Costodes *et al.* (2005) como adsorvente em uma coluna de leito fixo, para remover chumbo de efluentes industriais, apresentando um percentual de remoção de 99%, e em outro trabalho, foi usada por Taty-Costodes *et al.* (2003) para remover chumbo e cádmio em ensaios de batelada, apresentando 96% de remoção para o cádmio e 98% para o chumbo. Não foram encontrados artigos que utilizaram a serragem de espécies da família *Pinus* para remoção de cobre e zinco.

O uso de serragem na remoção da fração solúvel de metais pesados presentes no solo não foi encontrado em artigos anteriores a este trabalho, portanto é válido avaliar se este método possui eficiência e aplicabilidade na remoção de metais pesados solúveis em água, que possibilitem uma futura aplicação no tratamento de águas subterrâneas.

As principais diferenças deste trabalho em relação a outras publicações que abordam a remoção de metais pesados são: O uso de serragem no tratamento do solo contaminado; a medição do percentual de remoção dos metais pesados em cada um dos métodos utilizados, permitindo uma comparação mais simples e direta entre eles; e não utilizar quelantes na fitorremediação do solo, nem substâncias para o controle de pH nos ensaios de biossorção.

2.1. Efeitos nocivos sobre a saúde humana

A exposição a concentrações elevadas de metais pesados tem efeitos negativos sobre a saúde humana. Tal exposição pode ocorrer por ingestão de água e alimentos contaminados, contato dérmico com substâncias e inalação de ar com elevadas concentrações de metais pesados. A toxicidade dos metais pesados aos seres humanos é causada principalmente por sua persistência nos tecidos e células e depende da forma química em que são ingeridos.

Altas concentrações de chumbo podem danificar o sistema nervoso central, o sistema endócrino, o sistema circulatório, o sistema enzimático e o sistema imunológico. Os sintomas da intoxicação por chumbo incluem insônia, anemia, dores de cabeça, tontura, irritabilidade, fraqueza muscular e alucinações (ZHANG *et al.*, 2012). Em adultos, apenas cerca de 10% do chumbo ingerido é absorvido na corrente sanguínea. O chumbo é inicialmente distribuído para o rim e para o fígado, e posteriormente redistribuído, majoritariamente para os ossos. O chumbo não alcança o sistema nervoso central de adultos devido à barreira hematoencefálica. Contudo, nas crianças, a barreira hematoencefálica não está completamente desenvolvida, e portanto a exposição de crianças ao chumbo pode afetar seu desenvolvimento mental. A intoxicação aguda por chumbo é rara, mas a intoxicação crônica não é incomum. A intoxicação crônica pode causar cólicas estomacais, reduzir o tônus muscular nos pulsos e nos pés, interferir na síntese de hemoglobina e causar anemia, e causar diminuição das funções renais e câncer nos rins. O efeito mais sério da exposição ao chumbo é a condição de degeneração cerebral, chamada de encefalopatia tóxica crônica. Os efeitos da encefalopatia causada por chumbo incluem letargia, vômitos, apatia, sonolência, irritabilidade, convulsões, perda de memória, coma e morte. Aproximadamente 25% das crianças com encefalopatia por chumbo morrem, e cerca de 40% dos sobreviventes carregam sequelas neurológicas (SULLIVAN e KRIEGER, 1992).

O zinco é um elemento essencial para a saúde humana em pequenas concentrações, sendo importante para as funções fisiológicas de tecidos vivos e na regulação de processos enzimáticos. A deficiência de zinco está entre os cinco fatores de risco mais importantes associados à doença e morte nos países em desenvolvimento, e estima-se que afeta 17,3% da população mundial (World Health Organization, 2009). Entretanto, o acúmulo de concentrações excessivas de zinco no corpo podem causar problemas de saúde, como cólica estomacal, irritações na pele, vômito, náusea e anemia (OYARO *et al.*, 2007). Exposição excessiva ao zinco leva a redução de cobre no organismo, e pode causar inibição de atividades enzimáticas, aumento nos níveis de colesterol, disfunções cardíacas e dano à cadeia de DNA (PLUM *et al.*, 2010).

O cobre, assim como o zinco, é um elemento essencial para importantes funções bioquímicas e fisiológicas, porém quando o cobre se encontra dissociado no

corpo humano produz espécies reativas de oxigênio, como superóxido, peróxido e o radical hidroxila, que danificam lipídios, proteínas e a cadeia de DNA (CHERFI *et al.*, 2014). A exposição de curto prazo ao cobre pode causar problemas gastrointestinais, enquanto a exposição de longo prazo pode causar falhas renais e danos ao fígado. A doença de Wilson, ou degeneração hepatolenticular, consiste em uma intoxicação crônica por cobre, causada por mutações no gene ATP7B, que afetam o transporte de cobre no corpo e resultam em acúmulo do metal no fígado (LANGNER e DENK, 2004). O cobre liberado pelo fígado se deposita inapropriadamente em diversos órgãos, principalmente no cérebro, causando anomalias neurológicas. Quando o cobre atinge altas concentrações sanguíneas, pode ocorrer uma crise hemolítica, que consiste em uma taxa acelerada de destruição de glóbulos vermelhos, causando anemia (CAO *et al.*, 2015).

Altas concentrações de mercúrio afetam principalmente o sistema nervoso central, mas também podem danificar o sistema cardiovascular, o sistema imunológico e o sistema reprodutivo (LI *et al.*, 2010). A exposição ao mercúrio causa dano cerebral, principalmente em fetos e crianças. O mercúrio pode reduzir a fertilidade de mamíferos, interferido na formação de espermatozoides. Efeitos reprodutivos e neurológicos também foram observados nas aves. Nos peixes, o mercúrio provoca redução do olfato, cegueira e alteração da capacidade de absorção de nutrientes no intestino (CLECKNER *et al.*, 1998).

O arsênio é um dos metais pesados mais tóxicos, principalmente em sua forma iônica trivalente (As^{3+}), e pode causar uma série de efeitos adversos à saúde, como câncer de pele, doença arterial periférica e neuropatia periférica (ZUKOWSKA e BIZIUK, 2008). A maioria dos efeitos tóxicos do arsênio são consequências do aumento da permeabilidade de capilares em diversos locais do corpo, que causa o vazamento de plasma através dos tecidos, frequentemente resultando em diarreia e danos renais. O arsênio também pode danificar o sistema nervoso central, inflamando nervos periféricos e causando dano cerebral, e também pode afetar o fígado, causando necrose do tecido adiposo. A Environmental Protection Agency (EPA) classificou o arsênio como um agente carcinogênico, sendo que o câncer de pele e o de pulmão são os principais tipos de câncer associados à exposição ao arsênio (YU, 2001).

O acúmulo de níquel acima do nível crítico pode causar desordens agudas e crônicas à saúde humana, como edema renal, fibrose pulmonar, náusea, vômito, diarreia e inflamações na pele (BORBA *et al.*, 2006). A exposição crônica ao níquel aumenta o risco de câncer de pulmão, e pode causar doenças cardiovasculares, déficits neurológicos, déficits de desenvolvimento em crianças e aumento da pressão sanguínea (CHERVONA *et al.*, 2012). A exposição ao níquel produz radicais livres, que podem causar dano oxidativo às células, e também podem afetar o fígado e os rins (DAS *et al.*, 2008).

A toxicidade do cromo depende fundamentalmente de seu estado de oxidação. O Cr(III) é importante para o metabolismo de açúcar e lipídio no corpo humano, e apresenta toxicidade para plantas apenas em altas concentrações e baixa toxicidade para animais, porém ele pode se acumular no ambiente e ser oxidado para Cr(VI). Em comparação, o Cr(VI) é mais tóxico do que o Cr(III), e é carcinogênico e mutagênico para organismos vivos (DURANT *et al.*, 2011).

A exposição crônica ao cádmio pode causar efeitos adversos à saúde humana, como câncer de pulmão, fraturas ósseas, disfunções renais e hipertensão. A toxicidade do cádmio é mais elevada quando o metal pesado é inalado do que quando é ingerido (ZUKOWSKA e BIZIUK, 2008). Uma razão de apenas 1 a 5% do cádmio ingerido nos alimentos é absorvido, enquanto de 10 a 40% pode ser absorvido nos pulmões durante a respiração, e após absorvido, o cádmio é distribuído para os rins e para o fígado. A intoxicação aguda por cádmio pode causar problemas ao sistema gastrointestinal. A intoxicação crônica por cádmio pode afetar severamente os rins e aumentar o risco de câncer (YU, 2001).

A distribuição social dos riscos à saúde humana associados à exposição aos metais pesados está de acordo com o conceito de Beck (2010) sobre a sociedade de risco, pois a população que reside próxima às fontes emissoras de metais pesados, como minas, aterros e indústrias poluidoras, é justamente a população mais pobre, e que sofre maior exposição aos riscos, pois tende a inalar material particulado contendo metais pesados, ingerir água e alimentos contaminados e até mesmo entrar em contato direto com efluentes e resíduos tóxicos com maior frequência. Apesar das diferenças sociais ampliarem a exposição aos metais pesados, os riscos à saúde causados por essas substâncias alcançam toda a

sociedade através de sua acumulação na cadeia alimentar e de fontes de poluição difusas, como ocorria com o tetraetil chumbo, encontrado na gasolina, apontado como a principal fonte antrópica de emissão de chumbo na atmosfera entre as décadas de 1940 e 1980 (NRIAGU e PACYNA, 1988).

2.2. Tecnologias de remediação

A remediação de metais pesados é necessária para proteger o ambiente dos seus efeitos tóxicos e conservar as funções ecológicas do ambiente para as gerações futuras. A remoção de metais pesados de ambientes contaminados envolve o uso de tecnologias ambientais. Segundo a classificação de Jabbour (2010), as tecnologias usadas na remediação de locais contaminados podem ser classificadas como tecnologias de controle de poluição, cujo objetivo é neutralizar os impactos ambientais gerados por um ciclo produtivo sem alterá-lo. Frequentemente são utilizadas tecnologias de mensuração ambiental para diagnosticar e delimitar áreas contaminadas antes de iniciar um processo de remediação. Enquanto as tecnologias de controle de poluição apresentam uma solução aceitável para a remediação de áreas já contaminadas, é necessário considerar também o uso de tecnologias de prevenção da poluição para minimizar a emissão de metais pesados pelos processos produtivos e prevenir os impactos negativos provenientes da contaminação do ambiente. As tecnologias de prevenção da poluição incluem as tecnologias de fim de tubo, que retém parte dos poluentes emitidos pelo processo produtivo, e as tecnologias de produção mais limpa, que reduzem a emissão na fonte, através do uso de matérias-primas e processos que diminuam a quantidade de metais pesados liberados como resíduos do ciclo produtivo.

2.2.1. Fitorremediação

A fitorremediação é uma tecnologia de remediação que consiste no uso de espécies vegetais para remover contaminantes do ambiente (SALT *et al.*, 1998; MADRID *et al.*, 2003). A fitorremediação é um método eficiente, de baixo custo, ambientalmente amigável e que aplicável *in situ* (CLEMENS, 2001). Entretanto, a

fitorremediação apresenta algumas limitações: Não é aplicável em áreas que contenham concentrações muito elevadas de poluentes tóxicos; as plantas utilizadas podem apresentar taxa de crescimento lenta e pouca biomassa; o tempo necessário para a remoção tende a ser longo; e o risco de contaminação da cadeia alimentar (NAEES *et al.*, 2011). Compostos orgânicos podem ser decompostos por enzimas produzidas pelas plantas, enquanto poluentes inorgânicos não são facilmente degradados, e por isso devem ser estabilizados, para reduzir sua biodisponibilidade, ou extraídos e acumulados no tecido vegetal (GLICK, 2010). Gerhardt *et al.* (2009) estimam que o custo da fitorremediação esteja entre 10 e 50 dólares por tonelada de solo tratado, enquanto os tratamentos convencionais custam entre 200 e 1500 dólares por tonelada.

As técnicas de fitorremediação normalmente usadas na remoção de metais pesados do solo são a fitoestabilização, a fitovolatilização, a fitofiltração e a fitoextração. A fitoestabilização, ou fitoimobilização, consiste em estabilizar os contaminantes presentes no solo, para reduzir a mobilidade e biodisponibilidade dos poluentes no ambiente, e prevenir sua migração para as águas subterrâneas ou sua entrada na cadeia alimentar. Plantas podem imobilizar metais pesados através de sorção por raízes, precipitação, complexação ou redução de valência (SINGH, 2012). A fitovolatilização é a retirada de poluentes por plantas, e transferência para uma forma volátil. Este método pode ser utilizado na remoção de mercúrio e selênio, porém não remove o contaminante, apenas o transfere do solo para a atmosfera (PADMAVATHIAMMA e LI, 2007). A fitofiltração é a remoção de poluentes da água contaminada através da absorção e adsorção pelo tecido vegetal (MUKHOPADHYAY e MAITI, 2010).

A fitoextração é tida como a técnica de fitorremediação mais útil na remoção de metais pesados presentes no solo, água ou sedimentos (MILIC *et al.*, 2012). O método consiste na remoção de poluentes do solo ou da água pelas raízes e sua transferência e acúmulo na parte aérea das plantas. Durante o processo de tratamento, as plantas capazes de acumular os metais pesados são cultivadas em locais contaminados e a biomassa rica em metais é retirada após o crescimento (BHARGAVA *et al.*, 2012). Plantas adequadas para a fitoextração idealmente possuem as seguintes características: Alta taxa de crescimento; produção de biomassa aérea; sistema de raízes abrangente e bem ramificado; capacidade de

acumular metais pesados; capacidade de translocar os metais pesados das raízes para a parte aérea da planta; tolerância aos efeitos tóxicos dos metais pesados; boa adaptação às condições ambientais e climáticas predominantes; resistência a patógenos e pragas; cultivo e colheita fácil; capacidade de repelir herbívoros, para evitar a contaminação da cadeia alimentar (TONG *et al.*, 2004; SHABANI e SAYADI, 2012). De acordo com Chaney *et al.* (1997), a capacidade de acumulação e a tolerância são mais importantes do que uma alta produção de biomassa, pois o uso de plantas que acumulem grandes concentrações de metais em pouca biomassa facilita tanto o descarte seguro quanto a recuperação dos metais pesados.

A fitoextração de metais pesados no solo pode ser realizada de duas maneiras: natural e induzida. Na fitoextração natural, as plantas são utilizadas para remover metais pesados em condições naturais, sem adição de substâncias ao solo. Na fitoextração induzida, agentes quelantes, como EDTA, ácido cítrico, enxofre e sulfato de amônio, são adicionados ao solo para aumentar a biodisponibilidade dos metais pesados (LONE *et al.*, 2008). Geralmente, apenas uma fração dos metais presentes no solo se encontra biodisponível, pois uma fração significativa dos metais pesados se encontra insolúvel devido à forte ligação dos metais pesados com as partículas de solo (SHEORAN *et al.*, 2011). Entretanto, as plantas desenvolveram alguns mecanismos para solubilizar os metais pesados no solo. As raízes das plantas liberam na rizosfera substâncias capazes de mobilizar os metais, chamadas de fito sideróforos (LONE *et al.*, 2008). Por exemplo, as raízes podem secretar substâncias contendo alto teor de íons H^+ para aumentar a acidez da rizosfera e promover a dissolução dos metais pesados presentes no solo, através do deslocamento dos cátions metálicos adsorvidos nas partículas de solo (ALFORD *et al.*, 2010). Além disso, bactérias e fungos micorrízicos podem secretar sideróforos e aumentar significativamente a biodisponibilidade dos metais pesados no solo (VAMERALI *et al.*, 2010).

Uma questão importante é o destino das plantas após serem usadas na fitoextração de metais pesados. As plantas são retiradas do solo ou água e incineradas, para reduzir o volume e a massa do material contaminado. As cinzas produzidas pela queima podem ser descartadas de maneira adequada como resíduos perigosos, ou podem ser processadas para a recuperação de metais preciosos e semipreciosos (JADIA e FULEKAR, 2009).

A fitorremediação é uma opção viável para a descontaminação de solos poluídos por metais pesados, particularmente quando a biomassa produzida durante o processo de fitorremediação pode ser economicamente valorizada na forma de bio-energia, como na produção de biodiesel. Para tal propósito pode-se utilizar o cultivo de espécies capazes de acumular metais pesados e que possuam potencial para produção de bio-energia, como as espécies do gênero *Brassica* (ULLAH *et al.*, 2015), que inclui o repolho, a couve-flor, o brócoli e alguns tipos de mostarda, como a mostarda oriental (*B. juncea*) e a mostarda negra (*B. nigra*). De um ponto de vista econômico, existem três propósitos para a fitorremediação de áreas contaminadas: contenção de risco (fitoestabilização); fitoextração de metais que possuam valor comercial (como Au e Ni); gerenciamento do solo a longo prazo, promovendo uma melhoria gradual da qualidade do solo através da remoção dos poluentes (VANGRONSVELD *et al.*, 2009).

Existem aproximadamente 45 famílias de plantas com a capacidade de acumular metais pesados. Algumas famílias importantes são: *Asteraceae*, *Brassicaceae*, *Euphorbiaceae*, *Fabaceae*, *Lamiaceae* e *Scrophulariaceae* (GHOSH e SINGH, 2005). Aproximadamente 500 espécies vegetais possuem capacidade reconhecida de acumular grandes quantidades de metais pesados (JAFFRÉ *et al.*, 2013). *Thlaspi caerulescens*, uma espécie de agrião nomeado de “alpine pennycress” em inglês, é altamente eficiente no acúmulo de cádmio, níquel e zinco (ASSUNÇÃO *et al.*, 2003). Exemplos de outras espécies eficientes no acúmulo de metais pesados estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1. Exemplos de espécies eficientes no acúmulo de metais pesados, em diferentes meios

Espécie	Descrição	Metal	Meio	Referência
<i>Azolla pinata</i>	Espécie de samambaia aquática	Cd	Água	(RAI, 2008)
<i>Pteris cretica</i>	Espécie de samambaia perene	As	Composto	(ZHAO <i>et al.</i> , 2002)
<i>Alyssum murale</i>	Planta herbácea perene de flores amarelas	Ni	Solo	(BANI <i>et al.</i> , 2010)
<i>Eleocharis acicularis</i>	Planta herbácea perene comum em pântanos	Cu	Água	(SAKAKIBARA <i>et al.</i> , 2011)
<i>Euphorbia cheiradenia</i>	Planta herbácea medicinal, nativa do Irã	Pb	Solo	(CHEHREGANI e MALAYERI, 2007)

O aguapé (*Eichhornia crassipes*) é uma espécie de macrófita original da Bacia Amazônica, na América do Sul (TELLEZ *et al.*, 2008), mas se tornou comum nas regiões de clima quente da maioria dos continentes, incluindo América Central, África e Ásia, como pode ser visto no mapa de distribuição geográfica da espécie (Figura 3). A espécie apresenta crescimento rápido e alta produtividade, sendo capaz de formar uma densa cobertura vegetal sobre a água, interferindo em atividades como navegação, irrigação, recreação e geração de energia (AGUNBIADE *et al.*, 2009). O aguapé é capaz de remover metais pesados como ferro, cobalto, zinco e cádmio do meio aquoso através do acúmulo de íons metálicos em sua biomassa (MAHAMADI e NHARINGO, 2010).



Figura 3. Distribuição geográfica atual do aguapé no mundo (REZANIA *et al.*, 2015).

Existem outras espécies de plantas aquáticas que possuem a capacidade de remover e acumular metais pesados. Kamal *et al.* (2004) atestaram a eficiência de três espécies de plantas aquáticas na remoção de cobre, ferro, mercúrio e zinco: *Myriophyllum aquaticum*, *Ludwigia palustris* e *Mentha aquatic*. Mishra e Tripathi (2008) utilizaram de forma bem-sucedida o aguapé e mais duas espécies de macrófitas aquáticas (*Pistia stratiotes* e *Spirodela polyrhiza*) na remoção de cinco metais pesados: cádmio, cobre, cromo, ferro e zinco. A espécie *Myriophyllum spicatum* é capaz de remover chumbo, cobalto, cobre, cromo, níquel e zinco (LESAGE *et al.*, 2007). A espécie *Lemna minor* é uma macrófita flutuante capaz de remover arsênio, cobre, mercúrio e zinco do meio aquoso (ALVARADO *et al.*, 2008). A espécie *Salvinia minima* é eficiente na remoção de arsênio, cádmio, chumbo e cromo (SANCHEZ-GALVAN *et al.*, 2008). A lentilha-d'água (*Spirodela intermedia*) é capaz de remover chumbo, cobre, cromo, manganês e zinco (MIRETZKY *et al.*, 2004). A lótus indiana (*Nelymbium speciosum*) possui a capacidade de acumular bário, chumbo, cobalto, cobre, cromo e titânio (VARDANYAN e INGOLE, 2006).

O girassol (*Helianthus annuus*) é uma espécie original da América do Norte, que possui grande importância mundial, devido ao seu valor alimentício e energético, e também por apresentar potencial de fitorremediação (ROJAS-TAPIAS *et al.*, 2012). O girassol é considerado um acumulador de metais pesados, capaz de

remover chumbo, cádmio (NIU *et al.*, 2007), arsênio, níquel (JANUARY *et al.*, 2008) e zinco (HAO *et al.*, 2012).

Outras espécies de plantas terrestres são utilizadas na remoção de metais pesados em ambientes contaminados. A espécie *Trifolium alexandrinum* é capaz de acumular cádmio, chumbo, cobre e zinco de maneira eficiente (ALI *et al.*, 2012). Os estudos de Li *et al.* (2003) apontaram três espécies de herbáceas, do gênero *Alyssum* (*A. bertolonii*, *A. caricum*, e *A. carsicum*), eficientes no tratamento de solo contaminado por níquel. *Eleocharis acicularis* é uma espécie original da Europa, comum em regiões alagadas, e possui capacidade de remover arsênio, cádmio, cobre e zinco de sedimentos e água contaminada (SAKAKIRABA *et al.*, 2011). Os estudos de Srivastava *et al.* (2006) listam quatro espécies de samambaias, do gênero *Pteris* (*P. biaurita*, *P. cretica*, *P. quadriaurita*, *P. ryukyuensis*), capazes de acumular arsênio. Outra espécie do gênero *Pteris*, a *P. vittata*, é capaz de remover arsênio e cromo do solo e da água (KALVE *et al.*, 2011). *Schima superba* é uma espécie de árvore perene original da Ásia capaz de acumular grandes concentrações de manganês (YANG *et al.*, 2008).

2.2.2. Adsorção

A adsorção é um método para remover poluentes de soluções aquosas através da adesão das moléculas da substância contaminante à superfície do material adsorvente por forças de atração física, troca iônica e ligação química. Em comparação com outros métodos, as principais vantagens do método de adsorção são o baixo custo econômico; alta eficiência na remoção de concentrações pequenas de metal pesado; minimização da geração de lodo; regeneração do material adsorvente; não necessita adição de nutrientes; possibilidade de recuperação dos metais por dessorção (DEMIRBAS, 2008). Os materiais utilizados no processo de adsorção incluem: carvão ativado, nanotubos de carbono, biossorventes e adsorventes de baixo custo. Os adsorventes de baixo custo relatados incluem cascas de árvore, serragem, lignina, quitina, musgo, lã e algodão modificados. A adsorção de metais pesados por estes materiais biológicos é atribuída às suas proteínas, carboidratos e compostos fenólicos que contêm grupos

carboxila, hidroxila, sulfato, fosfato e amina responsáveis pela ligação com os íons dos metais pesados (BULUT e TEZ, 2007).

A biossorção pode ser definida como a remoção de metais pesados de soluções aquosas pela adsorção por materiais biológicos (GADD, 1993). Grandes quantidades de metais pesados podem ser acumuladas por uma variedade de processos através de biomassa viva ou morta, assim como produtos celulares, como polissacarídeos (WANG e CHEN, 2009). Os mecanismos responsáveis pela biossorção são entendidos de forma limitada, mas acredita-se que sejam uma combinação de troca iônica, complexação, adsorção, quelação e micro precipitação (VIJAYARAGHAVAN e YUN, 2008).

A serragem, assim como outros materiais de origem celulósica, é apontada como um potencial adsorvente de metais pesados (VOLESKY e HOLAN, 1995). As vantagens da utilização da serragem como material adsorvente, em comparação com outros materiais, são o seu baixo custo e os benefícios ambientais pela reutilização de resíduos sólidos. A serragem é capaz de remover chumbo, cobre (AHMAD *et al.*, 2009), zinco e cádmio (SCIBAN *et al.*, 2007) de soluções aquosas. É possível que o principal mecanismo para a remoção de metais pesados pela serragem seja a troca iônica, pois os principais componentes poliméricos da serragem são a lignina, o tanino e outros compostos fenólicos, responsáveis pelos sítios de troca iônica no material (BULUT e TEZ, 2007). Baseado na estrutura dos compostos fenólicos, um possível mecanismo de troca iônica seja a ligação de íon metálico bivalente a dois grupos hidroxila e dois grupos oxil, que poderiam doar dois pares de elétrons para, formando um complexo e liberando dois íons H^+ na solução (DORRIS *et al.*, 2000).

2.2.3. Outros métodos de remediação

Os métodos físicos e químicos são os processos mais convencionais para remoção de íons metálicos de soluções aquosas, incluindo precipitação química, filtração, troca iônica, tratamento eletroquímico, tecnologias de membrana e evaporação. Entretanto, os métodos físicos e químicos geralmente provocam impactos ambientais, são financeiramente caros e causam poluição secundária (WU

et al., 2010). A precipitação química e o tratamento eletroquímico produzem grande quantidade de lodo e são inefetivos na remoção de baixas concentrações de metal pesado no meio aquoso, sobretudo concentrações abaixo de 100 mg.L^{-1} . Troca iônica, adsorção por carbono ativado e tecnologias de membrana são métodos extremamente caros para tratar grandes volumes de água ou efluentes contendo metais pesados em baixas concentrações, portanto não são processos indicados para utilização em larga escala (VOLESKY, 2001).

A precipitação química é o processo de remediação de efluentes mais utilizado na indústria por ser um método de remoção relativamente simples e barato. Nos processos de precipitação, substâncias reagem com os íons dos metais pesados para formar precipitados insolúveis, que podem ser separados da água por filtração ou sedimentação. Os processos convencionais de precipitação incluem a precipitação por hidróxido e a precipitação por sulfeto (KU e JUNG, 2001).

A troca iônica é um método que utiliza resinas naturais e sintéticas com a capacidade específica de trocar seus cátions com os íons de metais pesados presentes em um efluente. O método apresenta como vantagens, uma alta eficiência de remoção e rápida cinética química (ALYUZ e VELI, 2009). As substâncias usadas para realizar a troca iônica com metais normalmente são resinas ácidas que contêm grupos de ácido sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$) ou ácido carboxílico ($-\text{COOH}$).

A filtração por membrana possui grande potencial para a remoção de metais pesados, por sua alta eficiência, operação simples e economia energética. O método consiste em passar o efluente contaminado através de uma membrana semipermeável, onde sólidos em suspensão e solutos de alta massa molecular são retidos, enquanto a água e solutos de baixa massa molecular passam através da membrana. Os processos de filtração por membrana utilizados para remoção de metais pesados são a nanofiltração, a ultrafiltração e a osmose reversa (ZHU *et al.*, 2014).

Wetlands construídas realizam o tratamento de efluentes através de uma série de diferentes processos físicos e biológicos. Os processos físicos de tratamento são a sedimentação, a evaporação, a filtração e a adsorção, que ocorrem através da redução na velocidade do fluxo. Os processos biológicos de tratamento incluem decomposição, transformação, degradação, remoção de nutrientes e

remoção por plantas. A retirada de metais pesados dos efluentes em wetlands, ocorre principalmente através dos processos de sedimentação e de remoção por plantas (GILL *et al.*, 2014).

A lixiviação química é um método que consiste na lavagem do solo contaminado usando água, reagentes e outros fluidos, com o objetivo de remover contaminantes do solo. Através de precipitação, adsorção, quelação e troca de íons, os metais pesados são transferidos do solo para a fase líquida, podendo ser posteriormente recuperados do material lixiviado (TAMPOURIS *et al.*, 2001). Ácido fluorídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorídrico e ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) são substâncias frequentemente utilizadas no processo de lixiviação de metais pesados (TOKUNAGA e HAKUTA, 2002).

A fixação química consiste na adição de reagentes ou materiais ao solo contaminado que interajam com os metais pesados para formar compostos insolúveis, de baixa mobilidade e baixa toxicidade. Esse método visa reduzir a migração dos metais pesados para a água subterrânea, vegetais e outras matrizes ambientais em contato com o solo contaminado. Os materiais utilizados neste processo incluem argilas, óxidos metálicos e biomateriais (YAO *et al.*, 2012).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Preparação e caracterização de amostras

As amostras de solo e água foram preparadas a partir de soluções padrão de 1000 mg.L⁻¹ (SpecSol – Quimlab) dos metais a ser estudados: chumbo, cobre e zinco. Os metais pesados presentes nas soluções padrão estão na forma química de nitrato.

As amostras de solo e água receberam nomenclaturas de acordo com a concentração de metal pesado adicionada à amostra. A nomenclatura de cada amostra é indicada na Tabela 2. Além da nomenclatura individual das amostras, também foi adotada uma nomenclatura coletiva para um grupo de amostras, de acordo com a concentração de metais pesados adicionada ao solo e à água. As amostras de água que receberam adição de 5 mg.L⁻¹ de um metal pesado, e as amostras de solo que receberam adição de 5 mg.kg⁻¹, receberam a nomenclatura de A5. As amostras de água que receberam adição de 10 mg.L⁻¹ de um metal pesado, e as amostras de solo que receberam adição de 10 mg.kg⁻¹, receberam a nomenclatura de A10. A preparação das amostras de água e solo foi realizada no laboratório de processos biológicos da UFABC.

Tabela 2. Nomeclatura das amostras de solo e água, de acordo com a concentração de metal pesado adicionada ao substrato

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

3.1.1. Amostras de água

A resolução CONAMA 357 (BRASIL, 2005) estabelece os valores máximos para a concentração de diversos metais pesados em água doce. Os valores máximos de chumbo, cobre e zinco estabelecidos pela resolução CONAMA para águas de classe 1 e classe 3 são mostrados na Tabela 3. A água de classe 1 pode ser destinada ao abastecimento humano, após tratamento simples; à proteção de comunidades aquáticas; à irrigação de hortaliças e de frutas que se desenvolvem próximas ao solo; e à recreação de contato primário, como natação e mergulho. Já a água de classe 3 pode ser destinado ao abastecimento humano, após tratamento convencional ou avançado; irrigação de culturas arbóreas, cerealistas e forrageiras; à pesca amadora; à recreação de contato secundário; e à dessedentação de animais. Foram adotados valores de 5 mg.L^{-1} e 10 mg.L^{-1} para as concentrações iniciais de chumbo, cobre e zinco nos experimentos de remediação da água, pois essas concentrações estão acima dos valores estabelecidos pela resolução CONAMA 357, e representam riscos ao ecossistema e à saúde humana.

Tabela 3. Valores máximos de chumbo, cobre e zinco em água doce de classe 1 e classe 3, de acordo com a resolução CONAMA 357 (BRASIL, 2005)

Metal pesado	Valor máximo (mg.L^{-1})	
	Classe 1	Classe 3
Chumbo total	0,01	0,033
Cobre dissolvido	0,009	0,013
Zinco total	0,18	5

As amostras de água foram preparadas a partir da diluição das soluções padrão para obter concentrações iniciais de 5 e 10 mg.L^{-1} de cada metal pesado. O volume desejado da solução padrão foi pipetado para uma proveta de vidro de 1000 mL utilizando uma pipeta graduada de 20 mL, utilizando água destilada para completar o volume da proveta. O processo foi repetido para preparar soluções com duas concentrações de cada metal pesado, totalizando seis soluções diferentes.

Antes da realização do experimento, foi medido o pH de cada amostra de água, utilizando um medidor de pH de bancada (modelo NI PHM, NOVA instruments), calibrado através de soluções tampão de pH 4 e 7. O pH foi medido em béqueres de vidro contendo 100 mL de cada uma das amostras de água, incluindo o controle. A temperatura média da água durante as medições foi de 24,6°C.

3.1.2. Amostras de solo

A resolução CONAMA 420 (BRASIL, 2009) estabelece os valores máximos para a concentração de diversos metais pesados no solo e na água subterrânea. A Tabela 4 mostra os valores estabelecidos para chumbo, cobre e zinco na prevenção de contaminação do solo e de águas subterrâneas. Foram adicionados 5 e 10 mg.kg^{-1} à concentração natural do solo no início dos experimentos de remediação do solo. Para o experimento de adsorção, os valores adotados podem ser comparados com os valores limites para águas subterrâneas, já que o objetivo do experimento é remover os metais pesados solúveis em água por fixação na fase sólida. Para o experimento de fitorremediação, a concentração adicionada ao solo está abaixo dos valores limites estabelecidos na resolução CONAMA, porém adicionada à concentração natural do solo pode ultrapassar tais valores, e além disso, deve-se ressaltar que mesmo baixas concentrações de metais pesados no solo podem contaminar as águas subterrâneas ou apresentar riscos ambientais de longo prazo devido à bioacumulação dos metais.

Tabela 4. Valores máximos de chumbo, cobre e zinco no solo e nas águas subterrâneas, de acordo com a resolução CONAMA 420 (2009)

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

A caracterização granulométrica do solo foi realizada através dos ensaios de peneiramento e sedimentação, de acordo com a norma NBR 7181 (ABNT, 1984), no laboratório de geotecnia da UFABC. Antes do ensaio, o solo foi seco a ar, até atingir a umidade higroscópica, e em seguida os torrões de solo foram desmanchados, utilizando uma peneira de 19,1 mm. A massa de solo utilizada no ensaio foi de 1 kg, que representa a quantidade mínima estabelecida pela norma NBR 6457 (ABNT, 1986). Inicialmente a amostra de solo foi passada por uma peneira com abertura de 2 mm. Como não houve retenção de solo nesta peneira, apenas de alguns restos de matéria orgânica não degradados, como lascas de madeira e fibras vegetais, foi realizado o peneiramento fino da amostra, tomando 70 g da amostra de solo. Antes do peneiramento, a amostra de solo foi seca em estufa em estufa a 110°C até obtenção de massa constante. Após secagem, foi medida a massa de solo seco, para determinar o teor de umidade. Em seguida a amostra foi passada sequencialmente por peneiras com aberturas 1,2, 0,6, 0,42, 0,25, 0,15 e 0,075 mm utilizando um agitador mecânico. As massas retidas em cada uma das peneiras foram medidas em uma balança com resolução de 0,01 g.

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

do densímetro foram efetuadas nos tempos de sedimentação de: 30 segundos, 1, 2, 4, 8, 15 e 30 minutos, 1, 2, 4, 8 e 24 horas. A Lei de Stokes supõe que uma esfera caindo através de uma massa líquida atinge uma velocidade constante de queda, em função do quadrado do diâmetro da esfera, podendo ser expressa através de uma equação (1). As leituras de densidade do densímetro, realizadas ao longo do ensaio, foram utilizadas para determinar o percentual de grãos com diâmetro menor do que um diâmetro D, através de uma equação (2).

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

Onde:

v = velocidade da queda;

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

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

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

D = diâmetro equivalente das partículas (mm).

$$\% < D = \frac{\gamma_s}{\gamma_s - \gamma_w} \times \frac{V}{m_s} \times (\gamma_L - \gamma_w) \cdot N \quad (2)$$

Onde:

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

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

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

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

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

As amostras de solo foram preparadas a partir de solo orgânico (Cianex), obtido em uma loja de jardinagem. Foi preparada uma solução aquosa, a partir de água destilada e soluções padrão de metais pesados. As soluções aquosas foram adicionadas para promover um acréscimo de concentração igual a 5 e 10 mg.kg⁻¹ nas amostras de solo, além da concentração natural de cada metal presente no solo. A solução foi incorporada ao solo, que foi deixado em repouso por 24 horas antes de iniciar qualquer experimento, para permitir que o solo atinja uma condição de equilíbrio.

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

3.2. Determinação dos teores de metais pesados

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

3.2.1. Teores de metais pesados na água

Os teores de cada metal pesado nas amostras de água foram analisados por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) para determinar o percentual de metais pesados removidos das amostras. A espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente é uma técnica analítica para a detecção de pequenas concentrações de metais pesados. A

técnica de detecção utiliza plasma acoplado para produzir íons e átomos em estado excitado, que emitem radiação eletromagnética em comprimentos de onda específicos para cada elemento (STEFANSSON *et al.*, 2007). Os comprimentos de onda adotados para cada elemento foram: 324,754 nm para o cobre, 206,200 nm para o zinco e 220,353 para o chumbo (MALIZIA *et al.*, 2012). As calibrações do equipamento de espectrometria foram realizadas utilizando diluições de soluções padrão de concentração igual a 1000 mg.L⁻¹. As medições dos teores de metais pesados, utilizando a espectrometria de emissão atômica, foram realizadas no Instituto de Botânica da USP.

3.2.2. Teores de metais pesados no solo

Para determinar a concentração de metais no solo foi utilizada a digestão com água régia auxiliada por micro-ondas (ISO 11466, 1995). Um grama de solo seco foi acondicionado em um recipiente de Teflon, com 2,35 mL de HNO₃ (65%) e 7 mL de HCl (37%). O recipiente foi então colocado em micro-ondas a 190°C por 25 minutos. Após o resfriamento, a substância foi filtrada e diluída para 50 mL com água deionizada. Após a digestão, os teores de metais pesados de cada solução foram analisados por espectrometria de emissão atômica (ICP-AES).

3.2.3. Teores de metais pesados nos tecidos vegetais

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

Durante a digestão nitroperclórica, uma amostra de 500 mg de tecido vegetal seco e moído foi transferida para um tubo de digestão. No tubo de digestão serão adicionados 5 mL de ácido nítrico concentrado (concentração de 65%), a mistura foi homogeneizada e deixada em repouso por um dia. O tubo foi então aquecido em bloco digestivo a 160°C. Quando a solução estava clara, o tubo foi resfriado e 2 mL de ácido perclórico (concentração de 70%) foram adicionados à mistura. A amostra

foi novamente colocada no bloco digestivo e a temperatura foi gradualmente aumentada até 210°C. O aquecimento foi interrompido quando a solução estava completamente transparente e começou a liberar uma fumaça branca. Após o resfriamento, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e o volume foi completado com água deionizada (ABREU *et al.*, 2005). O procedimento foi repetido para cada amostra analisada. Após a digestão das amostras de tecido vegetal, estas foram analisadas por espectrometria de emissão atômica (ICP-AES) para determinar a concentração de metais pesados.

3.3. Ensaios de fitorremediação

3.3.1. Fitorremediação da água

O ensaio de fitorremediação da água foi realizado no laboratório de processos biológicos da UFABC, em área com exposição à luz solar, utilizando béqueres de vidro de 1000 mL contendo um litro de água com concentração conhecida de um dos metais pesados. Em cada recipiente foi introduzido um aguapé (*Eichhornia crassipes*) de tamanho e massa semelhantes (massa média de 70,2 g). Os aguapés foram coletados na Represa Billings, no bairro do Riacho Grande, em São Bernardo do Campo – SP, e encaminhados ao laboratório, onde foram lavados com água deionizada, secados, selecionados e pesados. O experimento teve duração total de cinco semanas, com amostras de água e tecido vegetal da parte aérea sendo retirada a cada uma semana (AJAYI e OGUNBAYO, 2012).

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

3.3.2. Fitorremediação do solo

O ensaio de fitorremediação do solo foi conduzido no laboratório de processos biológicos da UFABC, em área com exposição à luz solar. Inicialmente, foram plantadas sementes de girassol (*Helianthus annuus*) em jardineiras contendo solo sem contaminantes. Após quatro semanas, foram selecionados indivíduos de tamanho e massa semelhantes (massa média de 21,6 g), que foram cuidadosamente retirados do solo não contaminado, pesados e replantados em vasos plásticos contendo um quilograma de solo com concentração conhecida de um dos metais pesados (TURGUT *et al.*, 2010). A reposição de água no solo, durante o experimento, foi realizada com água deionizada a cada dois dias. O experimento teve duração de cinco semanas, com amostras de solo e tecido vegetal da parte aérea sendo retiradas a cada semana até o término do experimento.

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

3.4. Ensaio de bioissorção

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

No experimento de bioissorção na água, foram adicionados 2 g de serragem em um volume de 100 mL de solução com concentração conhecida de um dos metais pesados. O experimento foi realizado em batelada, utilizando um béquer e um agitador magnético para misturar a solução a 300 rpm por um período de tempo

conhecido (BOZIC *et al.*, 2009). Os períodos de agitação do experimento foram de 5, 10, 30, 60 e 90 minutos. Após a agitação, a mistura foi filtrada através de um filtro para seringa de 0,45 μm e foi medida a concentração de metais pesados remanescente na água, utilizando a espectrometria de emissão atômica (ICP-AES), do mesmo modo como foi descrito anteriormente, na determinação do teor de metais pesados em amostras de água. A quantidade de metais pesados adsorvidos na serragem foi calculada utilizando a seguinte equação (3):

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

Onde:

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

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

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

V = volume total de solução (L);

m = massa de material adsorvente (g).

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

comparar com a quantidade solúvel em água após o experimento de biossorção, e assim quantificar a massa de metais pesados adsorvida pela serragem.

3.5. Análise estatística

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

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

Onde:

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

y_i e y_j = médias analisadas;

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

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

n = número de repetições do tratamento.

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

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Remediação da água

Inicialmente, foi realizada a caracterização das amostras de água utilizadas no experimento de remediação da água para analisar o pH das amostras e a presença de metais pesados na água deionizada. Na água deionizada não foram detectadas concentrações dos metais pesados cádmio, chumbo, cromo, cobre, níquel e zinco, indicando que a concentração destes metais na água está abaixo do limite de detecção do método de espectrometria utilizado na medição. Os valores de pH encontrados para cada uma das amostras de água, dispostos na Tabela 5, indicam uma leve acidez em comparação com o controle, provavelmente devido aos íons nitrato presentes nas soluções padrão de cada metal pesado.

Tabela 5. Valores de pH para as amostras de água utilizadas nos experimentos

Amostra	pH
Controle	6,85
Pb5	6,71
Pb10	6,67
Cu5	6,69
Cu10	6,63
Zn5	6,73
Zn10	6,7

4.1.1. Fitorremediação da água

Os teores iniciais de cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco na biomassa do aguapé foram medidos para detectar a presença destes metais nos tecidos vegetais antes do início do experimento. Os resultados da medição dos teores destes metais estão dispostos na Tabela 6. Observou-se que a biomassa do aguapé continha concentrações iniciais de cobre, zinco, cromo e níquel. A presença destes elementos na biomassa do aguapé é comum em pequenas concentrações, pois são micronutrientes necessários para o crescimento da planta. O fato de não

ocorrer a detecção de cádmio e chumbo na biomassa não significa que estes elementos não estejam presentes no tecido vegetal da planta, podendo estar em concentrações abaixo do limite de detecção do método de espectrometria de emissão atômica, que foi de $1 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (equivalente a 1 ng.g^{-1}) nos ensaios de fitorremediação da água.

Tabela 6. Concentração dos metais pesados na biomassa do aguapé antes do início do experimento de fitorremediação

Metais pesados	Concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
Cádmio	ND
Chumbo	ND
Cobre	30
Cromo	11
Níquel	1
Zinco	51

ND – Não detectado pelo método de espectrometria

É possível observar a variação da concentração de chumbo na água, durante o experimento de fitorremediação, na Figura 4. O gráfico permite observar, que em ambas as amostras, a taxa de remoção é mais intensa durante as primeiras três semanas do experimento e menos intensa nas duas semanas finais do experimento. A queda na concentração de chumbo foi mais acentuada para a amostra Pb10, que possui maior concentração inicial de chumbo.

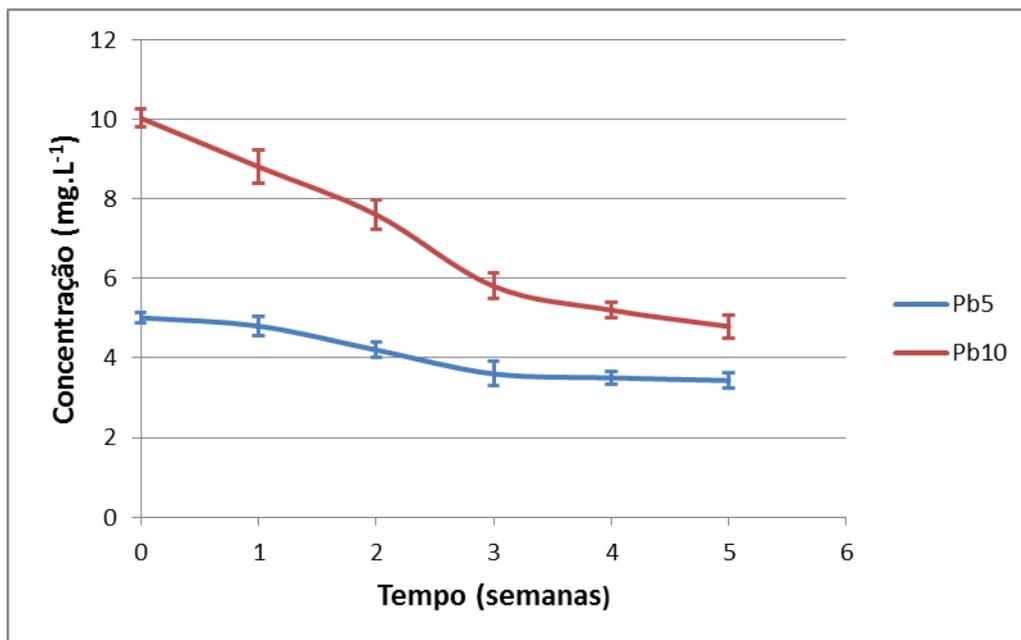


Figura 4. Gráfico da variação da concentração de chumbo na água durante o experimento de fitorremediação, utilizando aguapé.

Durante a realização do experimento de fitorremediação da água para remoção de chumbo, foi possível observar amarelamento das folhas após 20 dias de duração, indicando sinais de clorose. Cerca de 7 dias após o amarelamento das folhas, foi observada a perda de toda a coloração das folhas, que adquiriram uma tonalidade marrom, e perda de biomassa dos aguapés, indicando sinais de necrose da planta. Lenzi *et al.* (1994) observaram os mesmos efeitos sobre aguapés durante a fitorremediação de água contaminada por metais pesados. Algum amarelamento também foi observado nas plantas colocadas em água não contaminada (controle), mas somente durante a última semana do experimento, possivelmente devido à ausência de nutrientes na água. A clorose e necrose dos aguapés utilizados na remoção podem ser vistos na Figura 5 (Pb5) e na Figura 6 (Pb10). O amarelamento dos aguapés utilizados como controle do experimento pode ser observado na Figura 7. Como esperado, a necrose das folhas foi mais intensa nas plantas expostas a uma concentração mais elevada de chumbo. Chindhade *et al.* (1981) avaliaram o efeito de altas concentrações de chumbo sobre aguapés durante um período de 72 horas, e obtiveram resultados que demonstraram que as plantas absorveram altas concentrações de chumbo e não apresentaram nenhum efeito adverso. Foi possível observar algo semelhante no experimento de fitorremediação realizado, pois os

aguapés não apresentaram efeitos adversos à exposição ao chumbo durante a primeira semana, indicando que possivelmente a exposição contínua por períodos de tempo mais prolongados é responsável pelos efeitos adversos observados após 20 dias de experimento.



Figura 5. Aguapés utilizados no tratamento de água cotaminada por chumbo (Pb5), durante a primeira e a quinta semana do experimento de fitorremediação.



Figura 6. Aguapés utilizados no tratamento de água cotaminada por chumbo (Pb10), durante a primeira e a quinta semana do experimento de fitorremediação.



Figura 7. Aguapés inseridos em béqueres com água não contaminada (controle), durante a primeira e a quinta semana do experimento de fitorremediação.

A variação da concentração de cobre na água, durante o experimento de fitorremediação, pode ser observada na Figura 8. O gráfico permite observar, que para ambas as amostras, foi observada uma redução de concentração mais acentuada durante as duas primeiras semanas, e após a semana 2 houve uma queda na taxa de remoção de cobre.

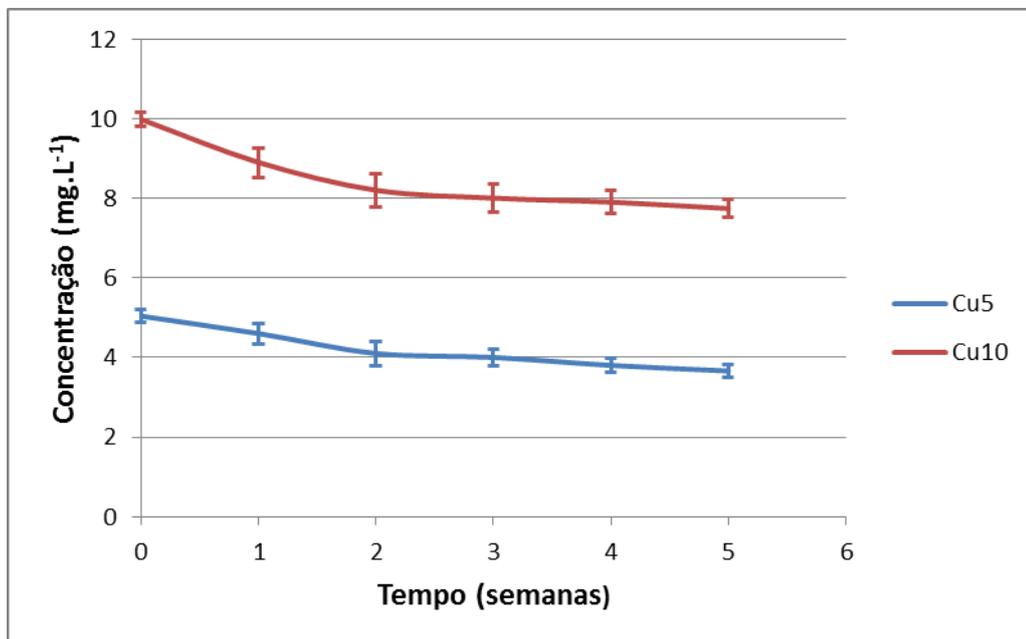


Figura 8. Gráfico da variação da concentração de cobre na água durante o experimento de fitorremediação, utilizando aguapé.

Assim como ocorreu na remoção de chumbo, foi possível observar sinais de clorose e necrose nos aguapés durante a remoção de cobre por fitorremediação. O amarelamento das folhas começou a ser notado após 20 dias de duração do experimento, enquanto os sinais de necrose foram observados somente na quinta semana do experimento. A clorose e necrose dos aguapés utilizados na remoção de cobre podem ser vistas na Figura 9 (Cu5) e na Figura 10 (Cu10). Os efeitos adversos observados nos aguapés expostos ao cobre foram aparentemente menores do que os efeitos observados nas plantas expostas ao chumbo.



Figura 9. Aguapés utilizados no tratamento de água cotaminada por cobre (Cu5), durante a primeira e a quinta semana do experimento de fitorremediação.



Figura 10. Aguapés utilizados no tratamento de água cotaminada por cobre (Cu10), durante a primeira e a quinta semana do experimento de fitorremediação.

A variação da concentração de zinco na água, durante o experimento de fitorremediação, pode ser observada na Figura 11. É possível notar no gráfico, que a redução da concentração ocorre de forma mais acentuada durante as três primeiras semanas, e após a semana 3 há uma queda na taxa de remoção de zinco. Nas três primeiras semanas, a taxa de remoção é mais intensa na amostra Zn10, possivelmente devido à maior concentração inicial de zinco na amostra, já que concentrações pequenas de metais pesados são usualmente mais difíceis de remover.

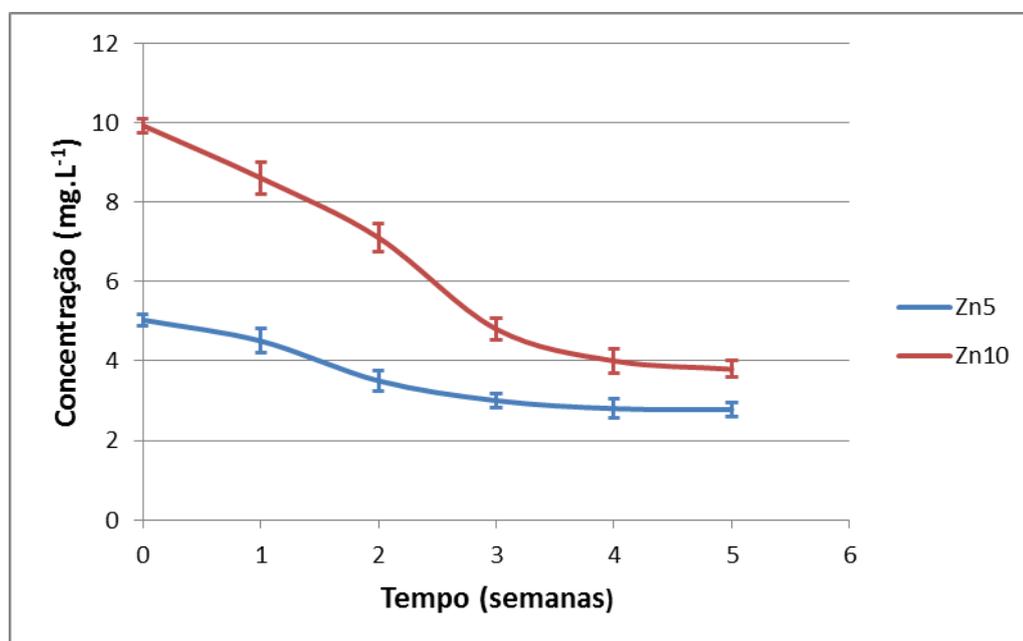


Figura 11. Gráfico da variação da concentração de zinco na água durante o experimento de fitorremediação, utilizando aguapé.

Na remoção de zinco por fitorremediação, foi possível observar sinais de clorose e necrose nos aguapés durante a realização do experimento. O amarelamento das folhas começou a ser notado após 20 dias de duração do experimento, enquanto os sinais de necrose foram observados somente na última semana do experimento. Os efeitos adversos sofridos pelos aguapés devido à exposição ao zinco podem ser vistos na Figura 12 (Zn5) e na Figura 13 (Zn10). Em algumas plantas o amarelamento e a descoloração das folhas observado foi bastante sutil, ao contrário do que ocorreu com os aguapés expostos ao chumbo.



Figura 12. Aguapés utilizados no tratamento de água cotaminada por zinco (Zn5), durante a primeira e a quinta semana do experimento de fitorremediação.



Figura 13. Aguapés utilizados no tratamento de água cotaminada por zinco (Zn10), durante a primeira e a quinta semana do experimento de fitorremediação.

Através dos ensaios, foram obtidos os valores de concentração inicial, concentração final e percentual de remoção de cada metal pesado em cada uma das amostras de água utilizadas. Os resultados, dispostos na Tabela 7, permitem observar que, para o chumbo e o zinco, os percentuais de remoção foram mais elevados nas amostras com maior concentração inicial dos metais (Pb10 e Zn10), indicando que o método pode não ser tão eficiente na remoção de pequenas concentrações destes metais pesados. Também pode-se observar que os aguapés foram menos eficientes na remoção de cobre, em comparação com a remoção dos outros dois metais pesados, principalmente quando compara-se o percentual de

remoção obtido na amostra Cu10 com o percentual de remoção atingido nas amostras Pb10 e Zn10.

O experimento de fitorremediação da água apresentou percentuais de remoção de 27,38% para o cobre em soluções com concentração inicial de 5 mg.L^{-1} , e remoção de 22,44% em soluções com concentração de 10 mg.L^{-1} . Os percentuais de remoção foram baixos quando comparados com os resultados obtidos por Mokhtar *et al.* (2011), que obteve remoção de 61,6% para soluções com $5,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de concentração inicial, 95,6% de remoção para soluções com $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$, e 97,3% para soluções com $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Estes resultados indicam uma maior eficiência do aguapé na remoção de cobre em pequenas concentrações. Os autores utilizaram aguapés para cobrir a superfície de um recipiente contendo 8 litros das soluções contendo concentrações conhecidas de cobre, durante um período de 21 dias. É provável que o pequeno volume de água utilizado no presente trabalho (apenas 1 litro) tenha sido um dos fatores que influenciou negativamente a eficiência do tratamento, pois um volume pequeno de água tende a limitar o crescimento da planta, e conseqüentemente limitar a massa de metal pesado que esta é capaz de acumular.

Smolyakov (2012) obteve resultados para a remoção de chumbo, cobre e zinco da água através da fitoextração pelo aguapé em dois valores diferentes de pH: 6 e 8. Os percentuais de remoção para pH 6 foram: 26% para o chumbo, 24% para o cobre, e 57% para o zinco. Os percentuais de remoção para pH 8 foram significativamente menores: 11% para o chumbo, 8% para o cobre, e 18% para o zinco. Estes resultados indicam que a remoção do aguapé é mais eficiente em um pH levemente ácido, do que em um pH levemente alcalino, e assim como ocorre no solo, é possível que a alcalinidade do meio reduza a mobilidade dos metais pesados e sua disponibilidade de transferência para o tecido vegetal. É possível que a redução do pH das soluções para um valor próximo de 6, aumentasse os percentuais de redução obtidos no presente trabalho. As concentrações iniciais usadas pelo trabalho citado, foram de $250 \mu\text{g.L}^{-1}$ para chumbo e cobre e de $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o zinco. Aparentemente, o aguapé é menos eficiente na remoção de metais pesados em concentrações tão pequenas, abaixo de 1 mg.L^{-1} , e mesmo a maior remoção de zinco no trabalho pode estar relacionada com a maior concentração inicial deste metal no experimento. Assim como no presente trabalho,

os resultados do autor apresentaram maior remoção de zinco, seguido do chumbo e uma menor remoção do cobre.

Tabela 7. Concentração inicial e final dos metais pesados nas amostras usadas no ensaio de fitorremediação da água

Amostra	Concentração inicial (mg.L ⁻¹)		Concentração final (mg.L ⁻¹)		Percentual de remoção (%)
Pb5	5,01	±0,14 ^a	3,43	±0,18 ^b	31,54
Pb10	10,02	±0,22 ^a	4,79	±0,29 ^b	52,20
Cu5	5,04	±0,17 ^a	3,66	±0,15 ^b	27,38
Cu10	9,98	±0,19 ^a	7,74	±0,23 ^b	22,44
Zn5	5,03	±0,15 ^a	2,78	±0,17 ^b	44,73
Zn10	9,92	±0,18 ^a	3,79	±0,21 ^b	61,79

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

De acordo com o Teste de Tukey, aplicado com um nível de significância de 5% ($\alpha=0,05$), os valores médios de concentração final dos metais pesados são significativamente diferentes dos valores de concentração inicial em todos os casos, indicando que o tratamento atingiu remoção significativa dos metais pesados, inclusive para o cobre, que apresentou os menores percentuais de remoção neste experimento.

Após o tratamento por fitorremediação, a água das amostras Zn5 e Zn10 poderia se classificada pela resolução CONAMA 357 (BRASIL, 2005) como água de classe III. Todas as outras amostras, apesar da remoção significativa dos metais pesados, possuem concentrações finais acima do valor máximo estabelecido pela resolução para as classes de água I e III.

A Tabela 8 mostra a concentração de cada metal pesado no tecido vegetal dos aguapés, após a finalização dos ensaios de fitorremediação. É possível observar que para todos os metais, a concentração retida no tecido vegetal é maior nas amostras com maior concentração inicial de metais pesados (A10), indicando que a saturação do tecido vegetal possivelmente não foi o fator limitante para a

menor remoção observada nas amostras de menor concentração inicial (A5). O acúmulo de metais pesados na parte aérea dos aguapés indica que houve fitoextração dos metais presentes na solução aquosa, e que este possivelmente foi o mecanismo de remoção predominante.

Tabela 8. Concentração dos metais pesados no tecido vegetal dos aguapés após a realização dos ensaios de fitorremediação da água

Metal pesado	Concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$)		
	Controle	A5	A10
Chumbo	0	22	74
Cobre	22	58	62
Zinco	48	82	137

4.1.2. Bioissorção na água

A variação da concentração de chumbo na água, durante o ensaio de bioissorção por serragem, pode ser vista através do gráfico da Figura 14. Para a amostra Pb10, foi observada uma elevada taxa de remoção durante os primeiros 10 minutos de ensaio, uma estabilização até os 60 minutos, seguida de uma nova acentuação na remoção do chumbo. Para a amostra Pb5, houve uma queda suave e gradual na concentração de chumbo, mas também pode-se observar uma taxa de remoção ligeiramente maior nos primeiros 10 minutos do ensaio.

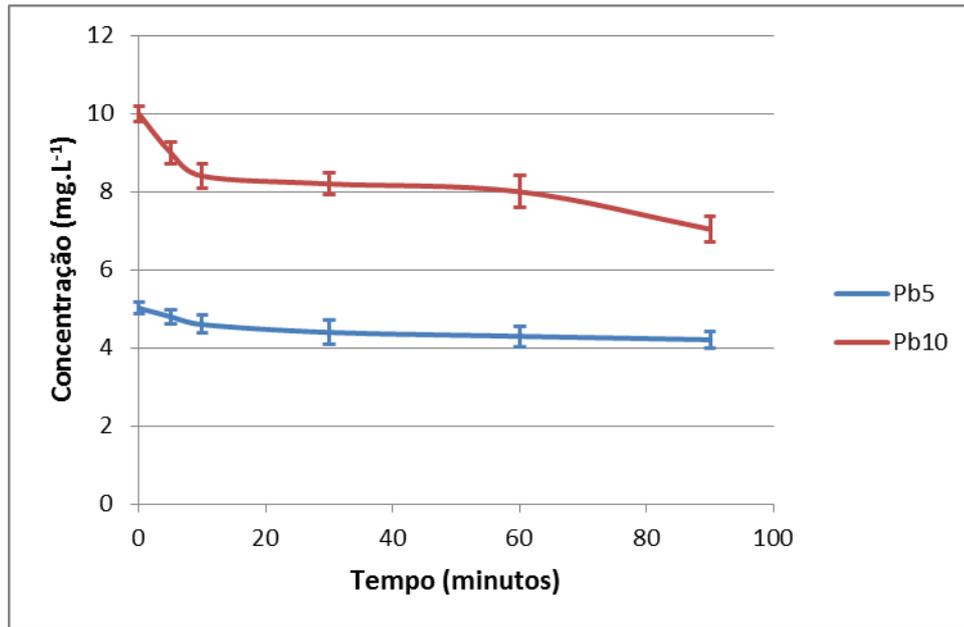


Figura 14. Gráfico da variação da concentração de chumbo durante o ensaio de bio-sorção na água, utilizando serragem.

A variação da concentração de cobre na água, durante o ensaio de bio-sorção, pode ser vista na Figura 15. Na amostra Cu10, é possível observar uma taxa de remoção mais elevada nos primeiros 10 minutos de ensaio, e uma taxa menos acentuada é vista no restante da duração do experimento. Na amostra Cu5, a taxa de remoção mais acentuada ocorre nos primeiros 5 minutos, uma taxa mais branda ocorre dos 5 aos 60 minutos de ensaio, e uma taxa de remoção bastante lenta ocorre nos 30 minutos finais do experimento.

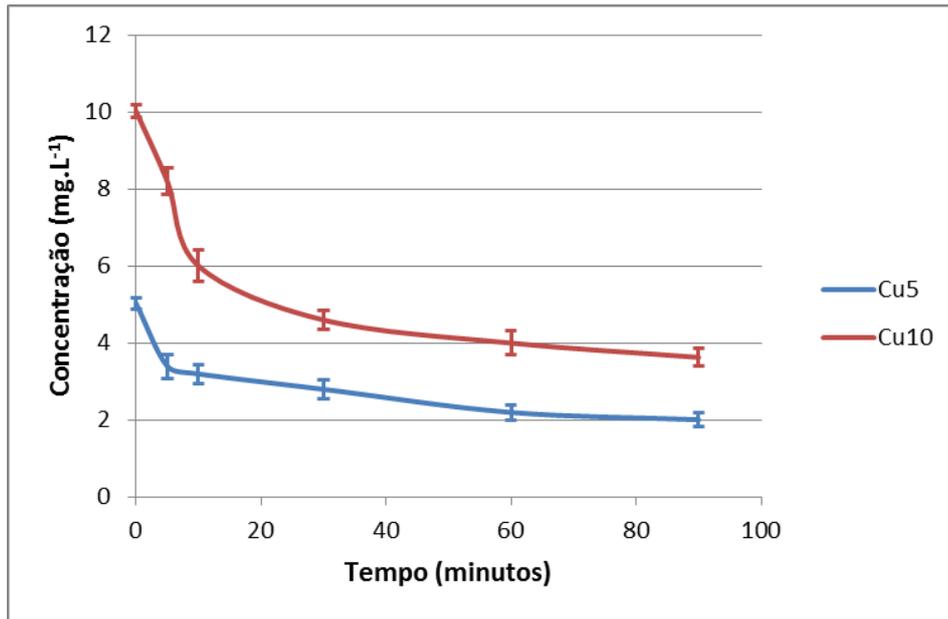


Figura 15. Gráfico da variação da concentração de cobre durante o ensaio de biossorção na água, utilizando serragem.

A variação da concentração de zinco na água, durante o ensaio de biossorção, pode ser vista na Figura 16. Nas duas amostras, é possível observar uma taxa de remoção mais acentuada durante os primeiros 5 minutos de ensaio, e uma remoção mais lenta durante o restante do experimento.

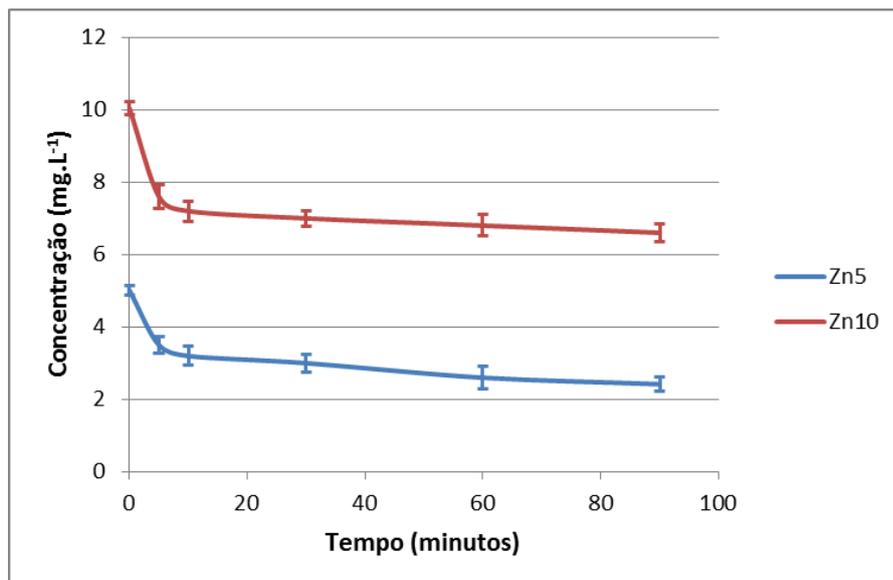


Figura 16. Gráfico da variação da concentração de zinco durante o ensaio de biossorção na água, utilizando serragem.

A maior taxa de remoção observada no início do experimento para praticamente todos os casos, ocorre provavelmente devido a uma maior disponibilidade da área superficial da serragem para adsorção dos íons metálicos. Com o passar do tempo de ensaio, os sítios de adsorção ficam ocupados, e a taxa de adsorção passa a ser determinada pela taxa de transporte dos íons da superfície para o interior das partículas do material adsorvente (AHMAD *et al.*, 2009).

Os valores de concentração inicial, concentração final e percentual de remoção de cada metal pesado em cada uma das amostras de água tratada pelo ensaio de biossorção estão dispostos na Tabela 9. Pode-se observar que o chumbo foi o metal que apresentou menor percentual de remoção através da biossorção por serragem. Os maiores percentuais de remoção ocorreram nas amostras que continham cobre, e a remoção foi ligeiramente mais elevada na amostra Cu10, que possui maior concentração inicial do metal pesado. Nas amostras que continham zinco, o percentual de remoção foi mais elevado na amostra com menor concentração inicial (Zn5), indicando que a menor remoção na amostra Zn10 poderia ser explicada pela saturação do metal pesado na serragem.

Tabela 9. Concentração inicial e final dos metais pesados nas amostras no ensaio de biossorção na água

Amostra	Concentração inicial (mg.L ⁻¹)		Concentração final (mg.L ⁻¹)		Percentual de remoção (%)
Pb5	5,02	±0,15 ^a	4,21	±0,21 ^b	16,14
Pb10	9,99	±0,21 ^a	7,04	±0,32 ^b	29,53
Cu5	5,03	±0,14 ^a	2,01	±0,17 ^b	60,04
Cu10	10,02	±0,17 ^a	3,63	±0,22 ^b	63,77
Zn5	5,01	±0,12 ^a	2,42	±0,2 ^b	51,70
Zn10	10,04	±0,19 ^a	6,6	±0,25 ^b	34,26

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

Através da aplicação Teste de Tukey, a um nível de significância de 5% ($\alpha=0,05$), foi estimado que os valores médios de concentração final dos metais

pesados são significativamente diferentes dos valores de concentração inicial em todos os casos, indicando que o tratamento atingiu remoção significativa dos metais pesados, inclusive para as amostras contendo que chumbo, que apresentaram os menores percentuais de remoção no experimento de biossorção na água.

Os resultados de Ahmad *et al.* (2009) indicam que o pH ótimo para a remoção de cobre foi de 6,6. O cobre apresentou maior percentual de remoção neste trabalho, e as soluções aquosas contendo cobre apresentam um pH médio bastante próximo do valor citado. Taty-Costodes *et al.* (2003) utilizaram serragem de *Pinus sylvestris* e obtiveram um valor máximo de 98% de remoção dos íons de chumbo em solução aquosa, em um pH próximo de 5. Este trabalho obteve um percentual máximo de apenas 29,53% de remoção para o chumbo, e um dos fatores que pode ter contribuído para a baixa eficiência da serragem na adsorção do chumbo é o pH, que não foi modificado pela adição de substâncias, e se manteve próximo do neutro durante o experimento.

Sciban *et al.* (2007) utilizaram serragem de álamo, a um valor de pH fixado em 4, e obtiveram uma remoção máxima de 76,2% para o cobre e 37,5% para o zinco. Os autores obtiveram os melhores resultados usando 10 g.L⁻¹ de serragem para o cobre, e 20 g.L⁻¹ para o zinco, notando que a razão entre adsorvente e volume de solução usada para o zinco foi igual à utilizada no presente trabalho (2 g para 100 mL), e a remoção obtida nos experimentos foi superior (51,7%), possivelmente devido a uma diferença nas propriedades dos adsorventes utilizados.

A quantidade de metais pesados adsorvida pela massa de serragem durante o ensaio de biossorção na água pode ser vista na Tabela 9. Pode-se observar que em geral as concentrações de metal pesado adsorvidas na massa de serragem no experimento de biossorção são mais elevadas do que as concentrações acumuladas pelos aguapés no experimento de fitorremediação. Acredita-se que a maior concentração de metais pesados na massa de serragem ocorra devido a uma maior área superficial de contato com a solução aquosa, além disso, o fato de uma massa pequena de serragem ter sido adicionada à solução (apenas 2 g em 100 mL) pode ter contribuído para uma elevada concentração adsorvida. Outro fator que contribuiu para a maior concentração de metais pesados adsorvida na massa de serragem foi a agitação da solução aquosa, responsável por promover uma maior área de contato

entre adsorvente e solução, proporcionando assim uma maior adsorção dos metais presentes na solução.

Tabela 9. Concentração de metais pesados adsorvida pela massa de serragem durante o experimento de bioadsorção da água

Amostra	Concentração adsorvida ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Pb5	40,5
Pb10	147,5
Cu5	151
Cu10	319,5
Zn5	129,5
Zn10	172

4.2. Remediação do solo

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

Os valores das concentrações de metais pesados no solo antes do início do experimento estão dispostos na Tabela 10. Foram encontrados valores de

concentração bastante baixos para o chumbo e o cobre, e valores maiores para a concentração de zinco. As concentrações dos três metais estudados estão bem abaixo dos limites estabelecidos para solos não contaminados na resolução CONAMA 420 (BRASIL, 2009).

Tabela 10. Concentrações de metais pesados no solo antes do início dos experimentos

Metal pesado	Concentração (mg.kg ⁻¹)
Chumbo	7,32
Cobre	9,28
Zinco	32,41

Os valores de pH encontrados para cada uma das amostras de solo estão dispostos dispostos na Tabela 11. O controle apresentou um pH médio igual a 6,123, indicando uma leve acidez que pode ser justificada pela presença de matéria orgânica. Nas amostras que receberam adição de metais pesados, foi observada uma acidez maior do que no controle, que pode ser justificada pela presença de íons nitrato nas soluções de metais pesados utilizadas.

Tabela 11. Valores médios de pH para as amostras de solo utilizadas nos experimentos

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

4.2.1. Fitorremediação do solo

Os teores iniciais de cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco na biomassa do girassol foram medidos para detectar a presença destes metais nos tecidos vegetais antes do início do experimento. Os resultados da medição dos teores destes metais estão dispostos na Tabela 12. Foi possível observar que a biomassa do girassol continha concentrações iniciais de chumbo, cobre, zinco, cromo e níquel. A presença destes elementos na biomassa do girassol é comum em pequenas concentrações, pois são micronutrientes necessários para o crescimento da planta, com exceção do chumbo, que é um metal não essencial, e cuja presença pode ser explicada pela presença de chumbo no solo não contaminado em que os girassóis foram plantados. O fato de não ocorrer a detecção de cádmio na biomassa não significa que este elemento não esteja presente no tecido vegetal do girassol, podendo estar em concentrações abaixo do limite de detecção do método de espectrometria de emissão atômica, que foi de $1 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (equivalente a 1 ng.g^{-1}) nos ensaios de fitorremediação do solo.

Tabela 12. Concentração dos metais pesados na biomassa do girassol antes do início do experimento de fitorremediação

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

ND – Não detectado pelo método de espectrometria

A variação da concentração de chumbo no solo, durante o experimento de fitorremediação, pode ser observada na Figura 17. O gráfico permite observar que na amostra Pb5 a taxa de remoção reduz progressivamente ao longo das semanas de ensaio, enquanto na amostra Pb10 a taxa de remoção é mais acentuada nas duas primeiras semanas do experimento. A queda na concentração de chumbo foi

mais acentuada para a amostra Pb10, que possui maior concentração inicial do metal.

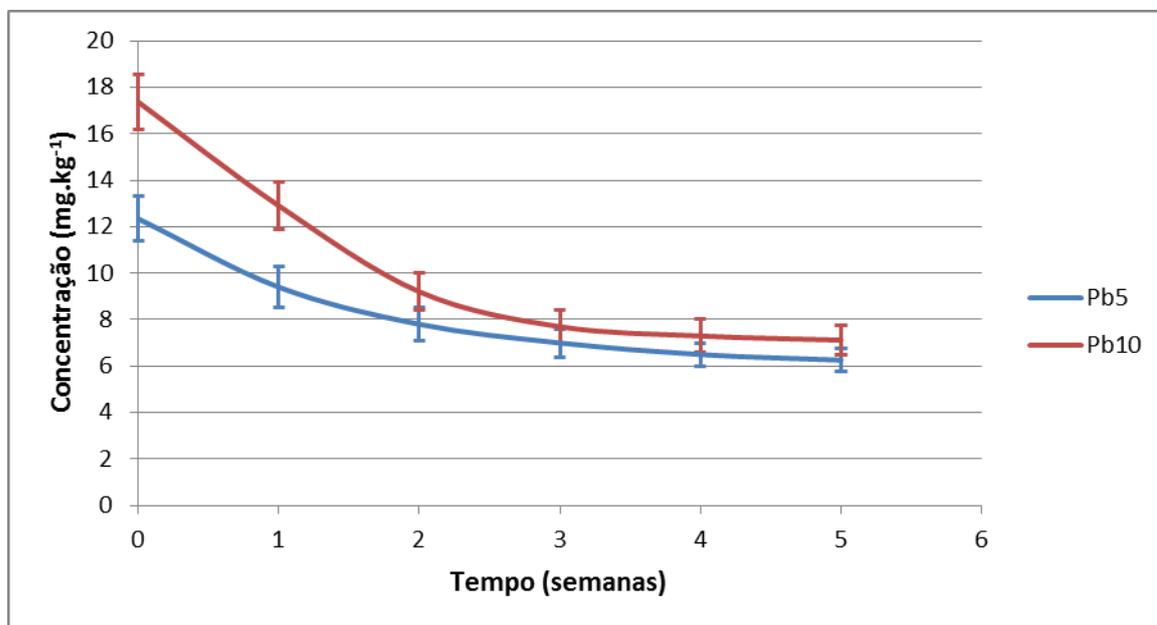


Figura 17. Gráfico da variação da concentração de chumbo no solo durante o experimento de fitorremediação, utilizando o girassol.

Durante a realização do experimento de fitorremediação do solo para remoção de chumbo, foi possível observar amarelamento das folhas após 15 dias de duração, indicando sinais de clorose. Na última semana do experimento, as folhas adquiriram uma coloração marrom e houve perda de grande parte da biomassa original. Pode-se observar uma comparação entre as condições dos girassóis utilizados na remoção de chumbo no início do experimento e na sua última semana na Figura 18 (Pb5) e Figura 19 (Pb10). Os girassóis plantados em vasos contendo solo não contaminado (controle) não apresentaram amarelamento e perda de biomassa. As condições das plantas colocadas em situação de controle podem ser observadas na Figura 20. O amarelamento e perda de biomassa dos girassóis expostos ao chumbo não ocorreu durante as primeiras semanas do experimento, indicando que os efeitos nocivos sofridos pelas plantas possivelmente foram causados pela exposição de longo prazo ao chumbo.

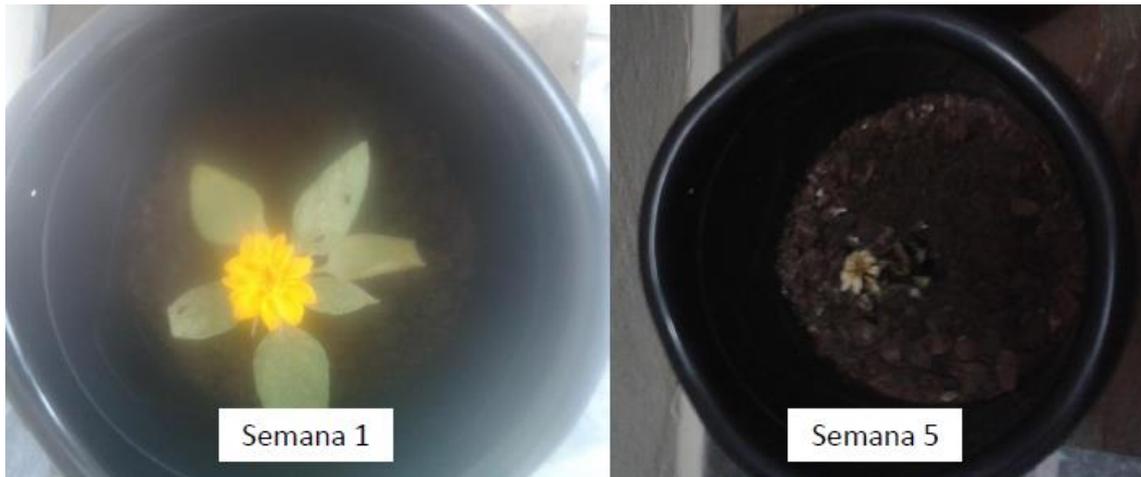


Figura 18. Girassol utilizado no tratamento do solo contaminado por chumbo (Pb5), durante a primeira e a quinta semana do experimento de fitorremediação.



Figura 19. Girassol utilizado no tratamento do solo contaminado por chumbo (Pb10), durante a primeira e a quinta semana do experimento de fitorremediação.



Figura 20. Girassol plantado em vaso contendo solo não contaminado (controle), durante a primeira e a quinta semana do experimento de fitorremediação.

A variação da concentração de cobre durante o ensaio de fitorremediação do solo pode ser vista na Figura 21. Observando o gráfico, pode-se notar que a taxa de remoção se mantém praticamente constante ao longo do experimento. Os efeitos tóxicos observados nos girassóis expostos ao cobre foram bastante suaves. Notou-se apenas um leve amarelamento e alguma perda de coloração nas pontas de uma pequena parte das folhas. Os girassóis expostos ao cobre apresentaram um crescimento visível durante a realização do experimento. A comparação entre as condições dos girassóis usados na remoção de cobre pode ser vista na Figura 22 (Cu5) e na Figura 23 (Cu10). É possível que a taxa de remoção de cobre constante observada no ensaio tenha ocorrido devido à tolerância apresentada pelos girassóis à exposição de longo prazo ao cobre.

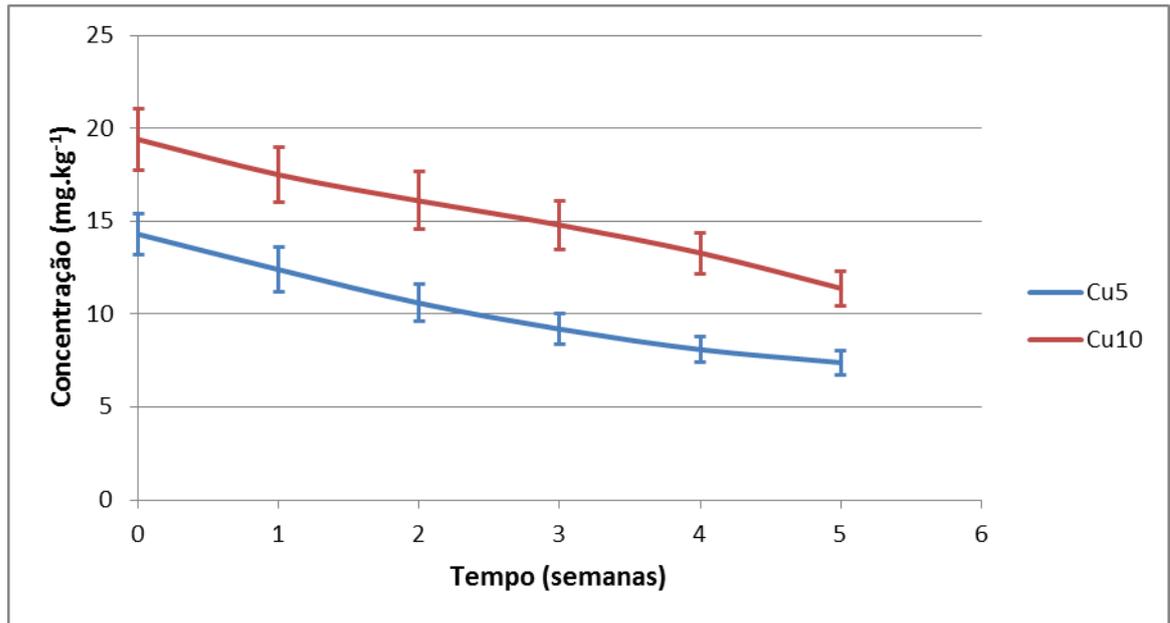


Figura 21. Gráfico da variação da concentração de cobre no solo durante o experimento de fitorremediação, utilizando o girassol.



Figura 22. Girassol utilizado no tratamento do solo contaminado por cobre (Cu5), durante a primeira e a quinta semana do experimento de fitorremediação.



Figura 23. Girassol utilizado no tratamento do solo contaminado por cobre (Cu10), durante a primeira e a quinta semana do experimento de fitorremediação.

A variação da concentração de zinco no solo durante as cinco semanas de duração do experimento de fitorremediação, pode ser vista através de um gráfico na Figura 24. Na amostra Zn5, a taxa de remoção é claramente mais acentuada nas duas primeiras semanas. Já na amostra Zn10, percebe-se uma remoção mais intensa na primeira semana, e uma remoção mais lenta e contínua a partir da segunda semana do experimento.

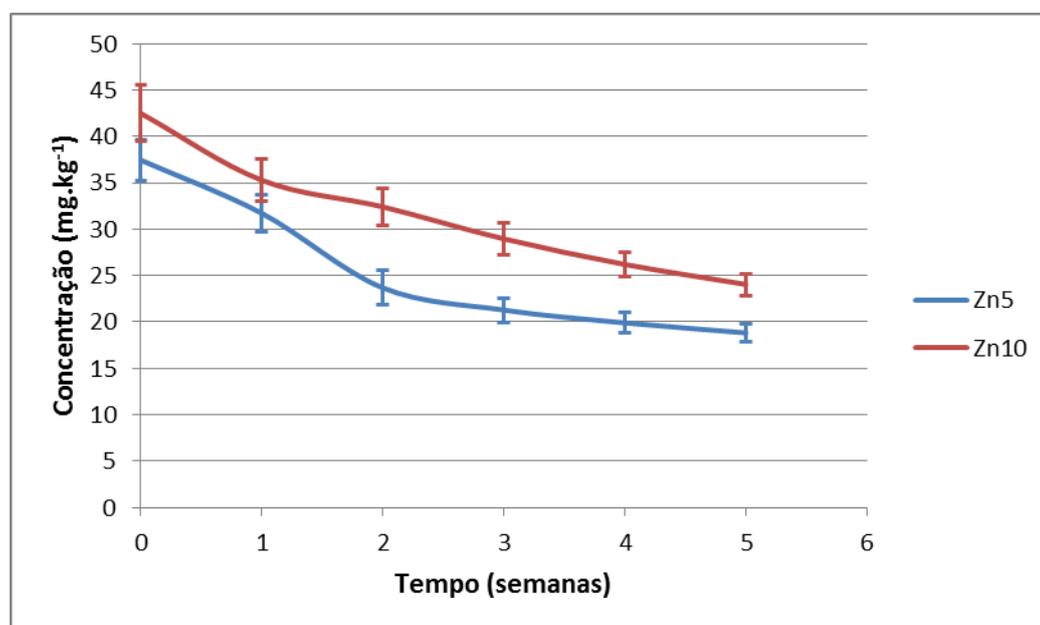


Figura 24. Gráfico da variação da concentração de zinco no solo durante o experimento de fitorremediação, utilizando o girassol.

A comparação da condição dos girassóis usados na remoção de zinco, no início e no final do experimento, pode ser visto na Figura 25 (Zn5) e na Figura 26 (Zn10). As folhas das plantas apresentaram amarelamento após 20 dias, e apresentaram perda total de coloração após 28 dias do início do experimento. Ao final do experimento, as plantas estavam secas, sem coloração e apresentando tamanho reduzido, indicando sinais de necrose. Os efeitos adversos observados possivelmente são decorrentes da elevada concentração natural de zinco encontrada no solo ($32,41 \text{ mg.kg}^{-1}$), que juntamente com o zinco adicionado às amostras, resultou em uma concentração elevada o suficiente para causar os efeitos tóxicos observados nos girassóis.



Figura 25. Girassol utilizado no tratamento do solo contaminado por zinco (Zn5), durante a primeira e a quinta semana do experimento de fitorremediação.



Figura 26. Girassol utilizado no tratamento do solo contaminado por zinco (Zn10), durante a primeira e a quinta semana do experimento de fitorremediação.

A remoção mais gradual dos metais pesados na fitorremediação através dos girassóis, vista nos gráficos das figuras 17, 21 e 24, pode ser motivada pela mobilidade reduzida dos metais pesados no solo, em comparação com a água, onde foi observada uma remoção mais intensa nas primeiras semanas do ensaio de fitorremediação utilizando os aguapés. Na fitorremediação do chumbo no solo, a taxa de remoção não foi tão gradual, e assim como na fitorremediação da água, apresentou maior intensidade nas primeiras semanas, podendo associada à biodisponibilidade tipicamente baixa do chumbo no solo (PRASAD, 2003), resultando em uma remoção da fração disponível do metal pesado no início do ensaio e uma impossibilidade em extrair a fração indisponível, que tende a permanecer no solo em estado insolúvel.

Através dos ensaios de fitorremediação, foram obtidos os valores de concentração inicial, concentração final e percentual de remoção de cada metal pesado em cada uma das amostras de solo. É importante ressaltar que a Tabela 12 mostra os valores totais da concentração inicial e final, incluindo a concentração natural dos metais no solo utilizado e a concentração adicionada através de soluções padrão durante a preparação das amostras. Observando os resultados, pode-se notar que o percentual de remoção foi superior a 40% em todos os ensaios conduzidos. Com exceção da amostra Cu10, em todas as outras foi observada uma concentração final dos metais pesados inferior à concentração natural solo, indicando que houve uma remoção completa da concentração adicionada às amostras de solo.

Tabela 12. Concentração inicial e final dos metais pesados nas amostras de solo usadas no ensaio de fitorremediação

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

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

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

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

A Tabela 13 mostra a concentração de cada metal pesado no tecido vegetal dos girassóis, após a finalização dos ensaios de fitorremediação. O zinco apresentou as maiores concentrações no tecido vegetal. Para o cobre e o zinco, as concentrações de metais retidas no tecido da planta não apresentaram grande diferença entre as amostras A5 e A10, indicando que houve uma saturação da capacidade dos girassóis em acumular estes dois metais durante o experimento. No caso do chumbo, houve maior acumulação nas amostras A10, indicando que a saturação da planta não deve ter sido um fator limitante na remoção do metal, e que provavelmente a biodisponibilidade do chumbo no solo deve ter limitado a remoção. Vale destacar que os resultados apresentados foram obtidos sem a utilização de

nenhum quelante, indicando que é viável realizar a fitorremediação do solo sem o uso dos mesmos.

Tabela 13. Concentração dos metais pesados no tecido vegetal dos girassóis após a realização dos ensaios de fitorremediação do solo

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

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

4.2.2. Bioissorção no solo

O ensaio de bioissorção no solo foi realizado para remover a fração solúvel dos metais pesados presentes no solo, portanto as concentrações foram medidas em fase aquosa, expressas em massa por volume (mg.L^{-1}). As amostras foram dissolvidas em água, para separar a fração solúvel dos metais, daquela que está associada à fase sólida sólida das amostras de solo, utilizando o procedimento descrito nos métodos.

A variação da concentração de chumbo solúvel em água, durante o ensaio de bioissorção do solo por serragem, pode ser vista através do gráfico da Figura 27. A

taxa de remoção foi lenta e constante para as duas concentrações de chumbo utilizadas no ensaio (Pb5 e Pb10), possivelmente devido à baixa mobilidade do chumbo no solo.

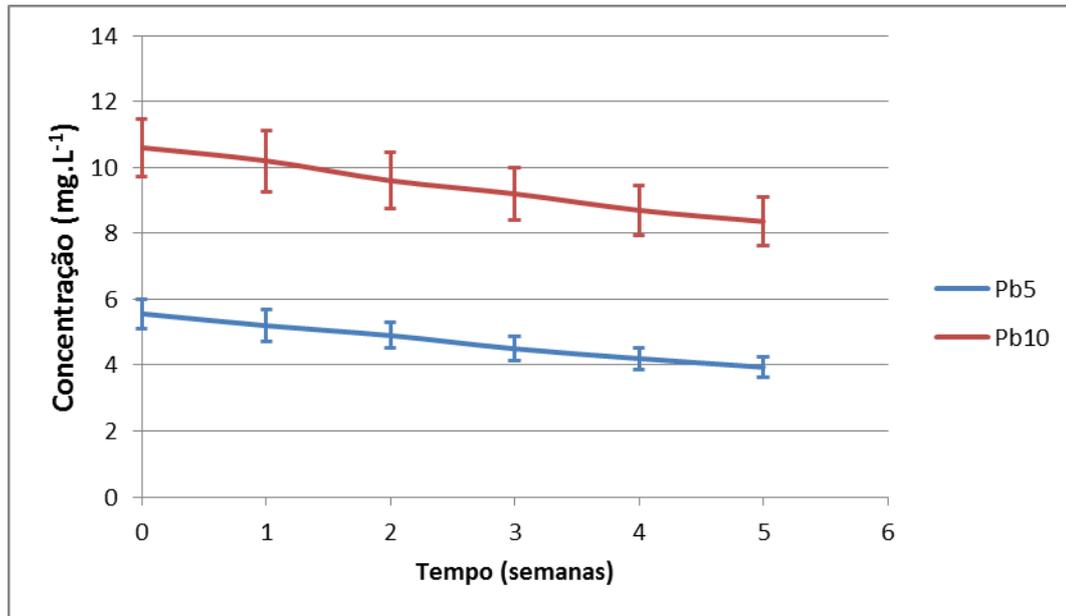


Figura 27. Gráfico da variação da concentração de chumbo solúvel em água durante o ensaio de bioissorção no solo, utilizando serragem.

A variação da concentração de cobre solúvel em água, ao longo das cinco semanas do ensaio de bioissorção do solo, pode ser vista através do gráfico da Figura 28. A taxa de remoção foi mais intensa durante as primeiras semanas do experimento, e foi caindo gradualmente. Na amostra Cu10, a remoção é mais intensa nas duas primeiras semanas, e na amostra Cu5, nas três primeiras semanas. A queda gradual na taxa de remoção pode ter ocorrido devido à redução da concentração de cobre solúvel na fase aquosa, ou devido à saturação da serragem usada como material adsorvente no experimento.

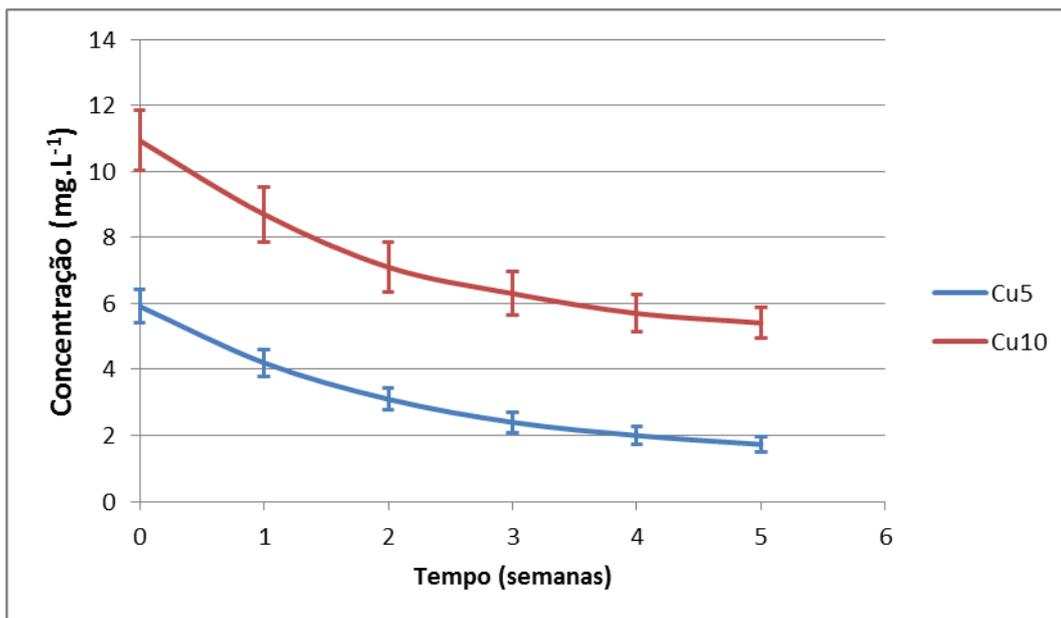


Figura 28. Gráfico da variação da concentração de cobre solúvel em água durante o ensaio de biossorção no solo, utilizando serragem.

A variação da concentração de zinco solúvel em água, durante o ensaio de biossorção do solo, pode ser vista através do gráfico da Figura 29. Na amostra Zn5, a taxa de remoção foi praticamente constante durante as quatro primeiras semanas, e tornou-se mais lenta na última semana do experimento. Para a amostra Zn10, observou-se uma remoção mais aguda na primeira semana, e uma remoção mais lenta no restante do ensaio, caindo gradualmente ao longo do tempo. A remoção mais acentuada na primeira semana, observada na amostra Zn10, pode ser explicada pela maior disponibilidade de zinco em fase aquosa, devido à maior concentração inicial.

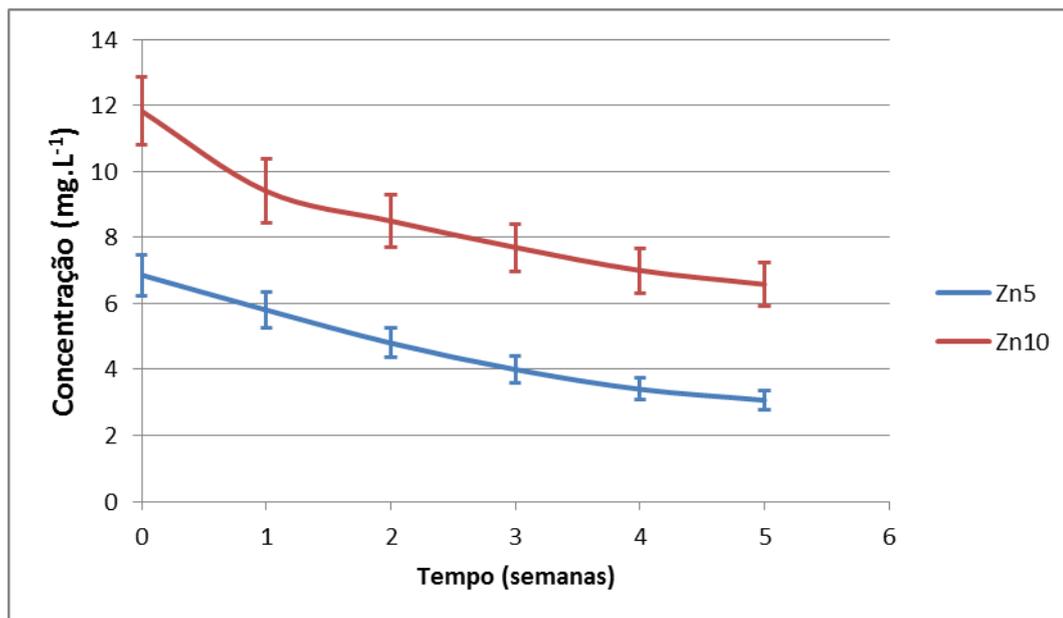


Figura 29. Gráfico da variação da concentração de zinco solúvel em água durante o ensaio de bioissorção no solo, utilizando serragem.

Através dos experimentos, foram obtidos valores de concentração inicial, concentração final e percentual de remoção dos metais pesados em cada uma das amostras de solo tratado pelo ensaio de bioissorção por serragem, dispostos na Tabela 14. O cobre apresentou os maiores valores de remoção, apesar do zinco apresentar os maiores valores de concentração inicial, ou seja, o zinco foi o metal mais abundante na fase aquosa durante o experimento, porém o cobre foi mais facilmente adsorvido pela serragem. Curiosamente, as amostras com menor concentração inicial (A5) apresentaram maior percentual de remoção, e isso pode ter ocorrido devido à saturação do material adsorvente, ou devido a uma taxa de remoção limitada no processo de bioissorção.

Os menores percentuais de remoção foram observados para o chumbo. Isso pode ter ocorrido devido à baixa mobilidade do chumbo no solo, que dificultaria sua migração para a fase aquosa e sua adsorção pela serragem (PRASAD, 2003). Porém a mobilidade pode não ser a única explicação, pois o percentual de remoção do chumbo também foi baixo nos ensaios de bioissorção na água, indicando que a serragem de *pinus* utilizada nos experimentos possui uma baixa eficiência na remoção de chumbo.

Tabela 14. Concentração inicial e final dos metais pesados nas amostras do ensaio de bioissorção no solo

Amostra	Concentração inicial (mg.L ⁻¹)	Concentração final (mg.L ⁻¹)	Percentual de remoção (%)
Pb5	5,56 ±0,44 ^a	3,94 ±0,31 ^b	29,14
Pb10	10,6 ±0,88 ^a	8,36 ±0,74 ^a	21,13
Cu5	5,91 ±0,51 ^a	1,73 ±0,23 ^b	70,73
Cu10	10,93 ±0,91 ^a	5,41 ±0,48 ^b	50,50
Zn5	6,86 ±0,62 ^a	3,07 ±0,29 ^b	55,25
Zn10	11,82 ±1,03 ^a	6,58 ±0,66 ^b	44,33

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

Através da aplicação do Teste de Tukey, a um nível de significância de 5% ($\alpha=0,05$), foi estimado que os valores médios de concentração final dos metais pesados são significativamente diferentes dos valores de concentração inicial em todos os casos, exceto para Pb10, que apresentou o menor percentual de remoção.

A quantidade de metais pesados adsorvida pela massa de serragem durante o ensaio de bioissorção no solo pode ser vista na Tabela 15. Pode-se notar que as concentrações adsorvidas de cobre e zinco são bastante parecidas, indicando que a eficiência da serragem na remoção destes dois metais foi semelhante. A quantidade de chumbo adsorvido foi menor em relação aos outros metais. De modo geral, as concentrações adsorvidas dos metais pesados na serragem durante os ensaios de bioissorção no solo, foram menores do que as concentrações acumuladas na biomassa dos girassóis durante a fitorremediação do solo. O maior acúmulo nos girassóis pode estar relacionado com a capacidade das plantas liberarem substâncias ricas em íons H⁺ para mobilizar os metais pesados presentes no solo (LONE *et al.*, 2008; ALFORD *et al.*, 2010). Aplicar o método de bioissorção em uma solução aquosa de solo, possivelmente aumentaria a eficiência da adsorção, devido a um aumento na mobilidade dos metais pesados que se encontrariam dissolvidos em meio aquoso. Tal medida também facilitaria a separação entre serragem e solo,

após o término do experimento, que poderia ser feita através de uma simples filtragem da solução aquosa.

Tabela 15. Concentração de metais pesados adsorvida pela massa de serragem durante o experimento de bioissorção do solo

	Concentração
Amostra adsorvida ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	
Pb5	81
Pb10	112
Cu5	209
Cu10	276
Zn5	189,5
Zn10	262

5. CONCLUSÕES

A fitorremediação da água, utilizando o aguapé (*Eichhornia crassipes*), demonstrou boa eficiência na remoção dos três metais pesados estudados, principalmente na remoção de chumbo e zinco, onde o tratamento obteve percentuais de remoção acima de 50%. Foi possível observar que a maior parte da remoção ocorre na primeira semana, enquanto os primeiros sinais de intoxicação ocorrem após 20 dias.

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

A biossorção na água apresentou bons resultados para o cobre e o zinco, e uma remoção menos eficiente de chumbo, que possivelmente poderia ser melhorada através da alteração do pH do meio aquoso. Foi possível notar que, de modo geral, a maior parte da remoção ocorria nos primeiros 10 minutos de agitação dos ensaios, indicando que se pode utilizar tempos de agitação curtos para a remoção de metais pesados para minimizar o consumo de energia. Testes em escala maior devem ser realizados para concluir se o tempo de agitação também seria curto no tratamento de grandes volumes de efluentes contaminados.

Os experimentos de biossorção no solo, utilizando serragem como material adsorvente, apresentaram resultados promissores, principalmente para a remoção de cobre e zinco, mas devido à dificuldade em encontrar outras publicações que utilizam este método, é necessário que hajam investigações futuras sobre a eficiência e a aplicabilidade do método em diferentes tipos de solo e condições ambientais, além de averiguar se o método é economicamente vantajoso em aplicações de larga escala. A separação física da serragem e do solo, no fim do experimento, se mostrou difícil. Portanto, a biossorção no solo poderia ser mais aplicável em uma solução aquosa de solo, onde a serragem poderia ser separada mais facilmente do meio contaminado.

A biossorção é aplicável na zona saturada do solo, abaixo do lençol freático, enquanto a fitorremediação é aplicável somente na zona não saturada, acima do lençol freático. Portanto, os métodos de remediação do solo podem ser aplicados em condições ambientais diferentes. É importante ressaltar, que devido às suas características, a fitorremediação é um método mais indicado para a remediação *in situ*, e a biossorção mais indicada para a remediação *ex situ*.

Tanto a fitorremediação quanto a biossorção apresentaram um bom desempenho na remoção de metais pesados dos meios contaminados. Os métodos estudados podem ser inicialmente considerados como soluções de baixo custo financeiro e baixo impacto ambiental para o tratamento de áreas contaminadas. Entretanto, a eficiência dos métodos deve ser testada em escalas maiores e diferentes condições antes de ser aplicados de forma segura na remediação de locais contaminados.

REFERÊNCIAS

- ABREU, M.F.; FURLANI, A.M.C.; ABREU, C.A.; SANTOS, P.H.; PAZ-GONZALES, A. Total Element Concentration Quantification in Substrates. **Acta Horticulturae**, v.697, p.315-319, 2005.
- AGUNBIADE, F.O.; OLU-OWOLABI, B.I.; ADEBOWALE, K.O. Phytoremediation potential of *Eichornia crassipes* in metal-contaminated coastal water. **Bioresource Technology**, v.100, p.4521-4526, 2009.
- AHMAD, A.; RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; IBRAHIM, M.H.; CHII, Y.Y.; SIDDIQUE, B.M. Removal of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption on sawdust of Meranti wood. **Desalination**, v.247, p.636-646, 2009.
- AJAYI, T.O.; OGUNBAYO, A.O. Achieving Environmental Sustainability in Wastewater Treatment by Phytoremediation with Water Hyacinth (*Eichhornia Crassipes*). **Journal of Sustainable Development**, v.5, n.7, p.80-90, 2012.
- ALAM, M.G.M.; SNOW, E.T.; TANAKA, A. Arsenic and heavy metal contamination of vegetables grown in Samta village, Bangladesh, **Science of Total Environment**, v.308, p.83-96, 2003.
- ALFORD, E.R.; PILON-SMITHS, E.A.H.; PASCHKE, M.W. Metallophytes - a view from the rizosphere. **Plant and Soil**, v.337, p.33-50, 2010.
- ALI, H.; NASEER, M.; SAJAD, M.A. Phytoremediation of heavy metals by *Trifolium alexandrinum*. **International Journal of Environmental Sciences**, v.2 (3), p.1459-1469, 2012.
- ALI, H.; KHAN, E.; SAJAD, M.A. Phytoremediation of heavy metals – Concepts and applications. **Chemosphere**, v.91, p.869-881, 2013.
- ALVARADO, S.; GUÉDEZ, M.; LUÉ-MERÚ, M.P.; NELSON, G.; ALVARO, A.; JESÚS, A.C.; GYULA, Z. Arsenic removal form waters by bioremediation with aquatic plants water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and lesser duckweed (*Lemna minor*). **Bioresource Technology**, v.99, p.8436-8440, 2008.
- ALYUZ, B.; VELI, S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, v.167, p.482-488, 2009.
- ARGUN, M.E.; DURSUN, S.; OZDEMIR, C.; KARATAS, M. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinects. **Journal of Hazardous Materials**, v.141, p.77-85, 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7250**: Identificação e descrição de amostras de solos obtidas em sondagens de simples reconhecimento dos solos. Rio de Janeiro, 1982.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181**: Análise Granulométrica. Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1984.

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

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

ASSUNÇÃO, A.G.L.; SCHAT, H.; AARTS, M.G.M. *Thlaspi caerulescens*, an attractive model species to study heavy metal hyperaccumulation in plants. **New Phytologist**, v.159 (2), p.351-360, 2003.

BANI, A.; PAVLOVA, D.; ECHEVARRIA, G.; MULLAI, A.; REEVES, R.D.; MOREL, J.L.; SULÇE, S. Nickel hyperaccumulation by the species of *Alyssum* and *Thlaspi* (*Brassicaceae*) from the ultramafic soils of the Balkans. **Botanica Serbica**, v.34, p.3–14, 2010.

BECK, U. **Sobre a lógica da distribuição da riqueza e da distribuição de riscos**. In: Sociedade de Risco. São Paulo: Editora 34, 2010.

BHARGAVA, A.; CARMONA, F.F.; BHARGAVA, M.; SRIVASTAVA, S. Approaches for enhanced phytoextraction of heavy metals. **Journal of Environmental Management**, v.105, p.103-120, 2012.

BORBA, C.E.; GUIRARDELLO, R.; SILVA, E.A.; VEIT, M.T.; TAVARES, C.R.G. Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed 16 column: experimental and theoretical breakthrough curves. **Biochemical Engineering Journal**, v.30, p.184-191, 2006.

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

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

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

BULUT, Y.; TEZ, Z. Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. **Journal of Environmental Sciences**, v.19, p.160-166, 2007.

CAO, Y.; SKAUG, M.A.; ANDERSEN, O.; AASETH, J. Chelation therapy in intoxications with mercury, lead and copper. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v.31, p.188-192, 2015.

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

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

CHANEY, R.L.; MALIK, M.; LI, Y.M.; BROWN, S.L. BREWER, E.P.; ANGLE, J.S.; BAKER, A.J.M. Phytoremediation of soil metals. **Current Opinion in Biotechnology**, v.8, p.279-284, 1997.

CHAPMAN, E.E.V.; DAVE, G.; MURIMBOH, J.D. A review of metal (Pb and Zn) sensitive and pH tolerant bioassay organisms for risk screening of metal-contaminated acidic soils. **Environmental Pollution**, v.179, p.326-342, 2013.

CHEHREGANI, A.; MALAYERI, B.E. Removal of heavy metals by native accumulator plants. **International Journal of Agriculture ad Biology**, v.9 (3), p.462-465, 2007.

CHEN, H.; CUTRIGHT, T. EDTA and HEDTA effects on Cd, Cr, and Ni uptake by *Helianthus annuus*. **Chemosphere**, v.45, p.21-28, 2001.

CHERFI, A.; ABDOUN, S.; GACI, O. Food survey: Levels and potential health risks of chromium, lead, zinc and copper content in fruits and vegetables consumed in Algeria. **Food and Chemical Toxicology**, v.70, p.48-53, 2014.

CHERVONA, Y.; ARITA, A.; COSTA, M. Carcinogenic metals and the epigenome: understanding the effect of nickel, arsenic, and chromium. **Melallomics**, v.4 (7), p.619-627, 2012.

CHIGBO, F.E.; SMITH; R.W.; SHORE; F.L. Uptake of arsenic, cadmium, lead and mercury from polluted waters by water hyacinth *Eichornia crassipes*. **Environmental Pollution**, v.27, p.31-36, 1982.

CHINDHADE, V.K.; JOGLEKAR; BRORASKAR, V.N.; GUNALE, V.R. Estimation of bioaccumulation of lead in the aquatic plants using 14 mev neutron activation analysis. **Radiochemical and Radioanalytical Letters**, v.3, p.192-194, 1981.

CLECKNER, L.B.; GARRISON, P.J.; HURLEY, J.P.; OLSON, M.L.; KRABBENHOFT, D.P. Trophic transfer of methylmercury in the northern Everglades. **Biogeochemistry**, v.40, p.347-361, 1998.

CLEMENS, S. Developing tools for phytoremediation: towards a molecular understanding of plant metal tolerance and accumulation. **Interational Journal of Occupational Medicine and Environmental Health**, v.14 (3), p.235-239, 2001.

CUTRIGHT, T.; GUNDA, N.; KURT, F. Simultaneous hyperaccumulation of multiple heavy metals by *Helianthus annuus* grown in a contaminated sandy-loam soil. **International Journal of Phytoremediation**, v.12, p.562-573, 2010.

DAS, K.K.; DAS, S.N.; DHUNDASI, S.A. Nickel, its adverse health effects & oxidative stress. **Indian Journal of Medical Research**, v.128 (4), p.412-425, 2008.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v.157, p.220-229, 2008.

DORRIS, K.L.; ZHANG, Y.; SHUKLA, A.; SHUKLA, S.S. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption - removal of copper. **Journal of Hazardous Materials**, v.80, p.33-42, 2000.

DURANT, A.; TUZEN, M.; SOYLAK, M. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in geological and water samples by ytterbium(III) hydroxide coprecipitation system and atomic absorption spectrometry. **Food and Chemical Toxicology**, v.49, p.1633-1637, 2011.

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

FACCHINELLI, A.; SACCHI, E.; MALLEEN, L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soil. **Environmental Pollution**, v.114, p.313-324, 2001.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v.92, p.407-418, 2011.

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

GADD, G.M. Interactions of fungi with toxic metals. **Phytologist**, v.124, p.25-60, 1993.

GERHARDT, K. E.; HUANG, X; GLICK, B. R.; GREENBERG, B. M. Phytoremediation and rhizoremediation of organic soil contaminants: Potential and challenges. **Plant Science**, v.176, p.20-30, 2009.

GHOSH, M.; SINGH, S.P. A review of phytoremediation of heavy metals and utilization of its byproducts. **Applied ecology and environmental research**, v.3 (1), p.1-18, 2005.

GILL, L.W.; RING, P.; HIGGINS, N.M.P.; JOHNSON, P.M. Accumulation of heavy metals in a constructed wetland treating road runoff. **Ecological Engineering**, v.70, p.133-139, 2014.

GLICK, B.R. Using soil bacteria to facilitate phytoremediation. **Biotechnology Advances**, v.28 (3), p.367-374, 2010.

HAO, X.Z.; ZHOU, D.M.; LI, D.D.; JIANG, P. 2012. Growth, cadmium and zinc accumulation of ornamental sunflower (*Helianthus annuus L.*) in contaminated soil with different amendments. **Pedosphere**, v.22, n.5, p.631–639, 2012.

HATTAB-HAMBLI, N.; MOTELICA-HEINO, M.; MENCH, M. Aided phytoextraction of Cu, Pb, Zn, and As in copper-contaminated soils with tobacco and sunflower in crop rotation: Mobility and phytoavailability assessment. **Chemosphere**, v.145, p.543-550, 2016.

HUANG, Z.; PAN, X.; WU, P.; HAN, J.; CHEN, Q. Heavy metals in vegetables and the health risk to population in Zhejiang, China. **Food Control**, v.36, p.248-252, 2014

INYANG, M.; GAO, B.; YAO, Y.; XUE, Y.; ZIMMERMAN, A.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; CAO, X. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. **Bioresource Technology**, v.110, n.1, p.50-56, 2012.

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

JABBOUR, C.J.C. Tecnologias ambientais: em busca de um significado. **Revista de administração pública**, v.44, n.3, p.591-611, 2010.

JADIA, C.D.; FULEKAR, M.H. Phytoremediation of heavy metals: recent techniques. **African Journal of Biotechnology**, v.8, p.921-928, 2009.

JAFFRÉ, T.; PILLON, Y.; THOMINE, S.; MERLOT, S. The metal hyperaccumulators from New Caledonia can broaden our understanding of nickel accumulation in plants. **Frontiers in Plant Science**, v.4, p.1-7, 2013.

JANUARY, M.C.; CUTRIGHT, T.J.; KEULEN, H.V.; WEI, R. Hydroponic phytoremediation of Cd, Cr, Ni, As, and Fe: Can *Helianthus annuus* hyperaccumulate multiple heavy metals? **Chemosphere**, v.70, p.531-537, 2008.

JIANG, G.B.; SHI, J.B.; FENG, X.B. Mercury pollution in China. **Environmental Science & Technology**, v.40, p.3672-3678, 2006.

KABATA-PENDIAS, A. Agricultural problems related to excessive trace metal content in soils, in: W. Salomons, U. Forstner, P. Mader (Eds.), **Heavy Metals: Problems and Solutions**, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, p. 3-18, 1995.

KALVE, S.; SARANGI, B.K.; PANDEY, R.A.; CHAKRABARTI, T. Arsenic and chromium hyperaccumulation by an ecotype of *Pteris vittata*-prospective for phytoextraction from contaminated water and soil. **Current Science**, v.100, p.888-894, 2011.

KAMAL, M.; GHALY, A.E.; MAHMOUD, N.; CÔTÉ, R. Phytoaccumulation of heavy metals by aquatic plants. **Environment International**, v.29, p.1029-1039, 2004.

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

KU, Y.; JUNG, I.L. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. **Water Research**, v.35, p.135-142, 2001.

LANGNER, C.; DENK, H. Wilson disease. **Virchows Archiv**, v.445 (2), p.111-118, 2004.

LAPORTE, M.A.; STERCKEMAN, T.; DAUGUET, S.; DENAIX, L.; NGUYEN, C. Variability in cadmium and zinc shoot concentration in 14cultivars of sunflower (*Helianthus annuus* L.) as related to metal uptake and partitioning. **Environmental and Experimental Botany**, v.109, p.45-53, 2015.

LENZI, E.; LUCHESE, E.B.; LIMA, S.B. Otimização da utilização da *Eichhornia crassipes* – aguapé na despoluição de soluções contaminadas com cromo. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, v.37, n.3, p.603-609, 1994.

LESAGE, E.; MUNDIA, C.; ROUSSEAU, D.P.L.; VAN DE MOORTELE, A.M.K.; DU LAING, G.; MEERS, E.; TACK, F.M.G.; DE PAUW, N.; VERLOO, M.G. Sorption of Co, Cu, Ni and Zn from industrial effluents by the submerged aquatic macrophyte *Myriophyllum spicatum* L. **Ecological Engineering**, v.30, p.320-325, 2007.

LI, P.; FENG, X.; QIU, G. Methylmercury exposure and health effects from rice and fish consumption: a review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v.7, p.2666-2691, 2010.

LI, Y.M.; CHANEY, R.; BREWER, E.; ROSEBERG, R.; ANGLE, J.S.; BAKER, A.; REEVES, R.; NELKIN, J. Development of a technology for commercial phytoextraction of nickel: economic and technical considerations. **Plant and Soil**, v.249, p.107-115, 2003.

LIAO, S.; CHANG, W. Heavy metal phytoremediation by water hyacinth at constructed wetlands in Taiwan. **Photogrammetric Engineering and Remote Sensing**, v.54, p.177-185, 2004.

LINDQVIST, O. Environmental impact of mercury and other heavy metals. **Journal of Power Sources**, v.57, p.3-7, 1995.

LIU, J.; WU, H.; FENG, J.; LI, Z.; LIN, G. Heavy metal contamination and ecological risk assessment in the sediments and zoobenthos of selected mangrove ecosystems, South China. **Catena**, v.119, p.136-142, 2014.

LONE, M.I.; HE, Z.; STOFFELLA, P.J.; YANG, X. Phytoremediation of heavy metal polluted soils and water: progresses and perspectives. **Journal of Zhejiang University - Science B**, v.9, p.210-220, 2008.

MADRID, F.; LIPHADZI, M.; KIRKHAM, M.B. Heavy metal displacement in chelate-irrigated soil during phytoremediation. **Journal of Hydrology**, v.272, p.107-119, 2003.

MAHAMADI, C.; NHARINGO, T. Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} ions onto *Eichhornia crassipes* in binary and ternary systems. **Bioresource Technology**, v.101, p.859-864, 2010.

MALIZIA, D.; GIULIANO, A.; ORTAGGI, G.; MASOTTI, A. Common plants as alternative analytical tools to monitor heavy metals in soil. **Chemistry Central Journal**, v.6, 2012.

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

MILIC, D.; LUKOVIC, J.; NINKOV, J.; ZEREMSKI-SKORIC, T.; ZORIC, L.; VASIN, J.; MILIC, S. Heavy metal content in halophytic plants from inland and maritime saline areas. **Central European Journal of Biology**, v.7, p.307-317, 2012.

MIRETZKY, P.; SARALEGUI, A.; CIRELLI, A.F. Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals (Buenos Aires, Argentina). **Chemosphere**, v.57, p.997-1005, 2004.

MISHRA, V.K.; TRIPATHI, B.D. Concurrent removal and accumulation of heavy metals by three aquatic macrophytes. **Bioresource Technology**, v.99, p.7091-7097, 2008.

MISHRA, V.K.; TRIPATHI, B.D. Accumulation of chromium and zinc from aqueous solutions using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). **Journal of Hazardous Materials**, v.164, p.1059-1063, 2009.

MOKHTAR, H.; MORAD, N.; FIZRI, F.F.A. Phytoaccumulation of copper from aqueous solutions using *Eichhornia crassipes* and *Centella asiatica*. **International Journal of Environmental Science and Development**, v.2 (3), p.205-210, 2011.

NAEES, M.; ALI, Q.; SHAHBAZ, M.; ALI, F. Role of rhizobacteria in phytoremediation of heavy metals: an overview. **International Research Journal of Plant Science**, v.2, p.220-232, 2011.

NIU, Z.; SUN, L.; SUN, T.; LI, Y.; WANG, H. Evaluation of phytoextracting cadmium and lead by sunflower, ricinus, alfalfa and mustard in hydroponic culture. **Journal of Environmental Sciences**, v.19, p.961-967, 2007.

NRIAGU, J.O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. **Nature**, v.338, p.47-49, 1989.

NRIAGU, J.O. Human influence on the global cycling of trace metals. **Global and Planetary Changes**, v.2, p.113-120, 1990.

NRIAGU, J.O.; PACYNA, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. **Nature**, v.333, p.134-139, 1988.

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

OYARO, N.; JUDDY, O.; MURAGO, E.N.M.; GITONGA, E. The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya. **International Journal of Food, Agriculture and Environment**, v.5, p.119-121, 2007.

PADMAVATHIAMMA, P.K.; LI, L.Y. Phytoremediation technology: hyperaccumulation metals in plants. **Water, Air and Soil Pollution**, v.184, p.105-126, 2007.

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

PLUM, L.M.; RINK, L.; HAASE, H. The essential toxin: impact of zinc on human health. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v.7, p.1342-1365, 2010.

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

RAI, P.K. Phytoremediation of Hg and Cd from Industrial Effluents using an Aquatic Free Floating Macrophyte *Azolla Pinnata*. **International Journal of Phytoremediation**, v.10 (5), p.430-439, 2008.

RAINBOW, P.S. LUOMA, S.N. Metal toxicity, uptake and bioaccumulation in aquatic invertebrates-modelling zinc in crustaceans. **Aquatic toxicology**, v.105, p.455-465, 2011.

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

REZANIA, S.; PONRAJ, M.; TALAIEKHOZANI, A.; MOHAMAD, S.E.; DIN, M.F.M.; TAIB, S.M.; SABBAGH, F.; SAIRAN, F.M. Perspectives of phytoremediation using water hyacinth for removal of heavy metals, organic and inorganic pollutants in wastewater. **Journal of Environmental Management**, v.163, p.125-133, 2015.

ROJAS-TAPIAS, D.F.; BONILLA, R.B.; DUSSAN, J. Effect of inoculation with plant growth promoting bacteria on growth and copper uptake by sunflowers. **Water, Air & Soil Pollution**, v.223, p.643–654, 2012.

SAKAKIBARA, M.; OHMORI, Y.; HA, N.T.H.; SANO, S.; SERA, K. Phytoremediation of heavy metal-contaminated water and sediment by *Eleocharis acicularis*. **Clean – Soil, Air, Water**, v.39 (8), p.735-741, 2011.

SALT, D.E.; SMITH, R.D.; RASKIN, I. Phytoremediation. **Annual Review of Plant Physiology**, v.49, p.643-648, 1998.

SANCHEZ-GALVAN, G.; MONROY, O.; GOMEZ, J.; OLGUIN, E.J. Assessment of the hyperaccumulating lead capacity of *Salvinia minima* using bioadsorption and intracellular accumulation factors. **Water, Air and Soil Pollution**, v.194, p.77-90, 2008.

SCIBAN, M.; RADEVIC, B.; KEVRESAN, Z.; KLANSJA, M. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust. **Bioresource Technology**, v.98, p.402-409, 2007.

SEMERJIAN, L. Equilibrium and kinetics of cadmium adsorption from aqueous solutions using untreated *Pinus halepensis* sawdust. **Journal of Hazardous Materials**, v.173, p.236-242, 2010.

SHABANA, Y.M.; MOHAMED, Z.A. Integrated control of water hyacinth with a ycoherbicide and a phenylpropanoid pathway inhibitor. **Biocontrol Science and Technology**, v.15, p.659-669, 2005.

SHABANI, N.; SAYADI, M.H. Evaluation of heavy metals accumulation by two emergent macrophytes from the polluted soil: an experimental study. **Environmentalist**, v.32, p.91-98, 2012.

SHEORAN, V.; SHEORAN, A.; POONIA, P. Role of hyperaccumulators in phytoextraction of metals from contaminated mining sites: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.41, p.168-214, 2011.

SINGH, K.K.; SINGH, U.; YADAV, A. Abatement of toxic heavy metals from highway runoff using sawdust as adsorbent. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v.3, n.1, p.338-348, 2011.

SINGH, S. Phytoremediation: a sustainable alternative for environmental challenges. **International Journal of Green and Herbal Chemistry**, v.1, p.133-139, 2012.

SMOLYAKOV, B.S. Uptake of Zn, Cu, Pb, and Cd by water hyacinth in the initial stage of water system remediation. **Applied Geochemistry**, v.27 (6), p.1214-1219, 2012.

SOLGI, E.; ESMAILI-SARI, A.; RIYABI-BAKHTIARI, A.; HADIPOUR, M. Soil Contamination of Metals in the Three Industrial Estates, Arak, Iran. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.88, p.634-638, 2012.

SRIVASTAVA, M.; MA, L.Q.; SANTOS, J.A.G. Three new arsenic hyperaccumulating ferns. **Science of Total Environment**, v.364, p.24-31, 2006.

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

STEFANSSON, A.; GUNNARSSON, I.; GIROUD, N. New methods for the direct determination of dissolved inorganic, organic and total carbon in natural waters by Reagent-Free Ion Chromatography and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.582, p.69-74, 2007.

SULLIVAN, J.B.; KRIEGER, G.R. **Hazardous materials toxicology: Clinical principals of environmental health**. Williams and Wilkins, Baltimore, Maryland, 1992.

TAMPOURIS, S.; PAPASSIOPI, N.; PASPALIARIS, I. Removal of contaminant metals from fine grained soils, using agglomeration, chloride solutions and pile leaching techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v.84, p.297-319, 2001.

TATY-COSTODES, V.C.; FAUDET, H.; PORTE, C.; DELACROIX, A. Removal of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. **Journal of Hazardous Materials**, v.105, p.121-142, 2003.

TATY-COSTODES, V.C.; FAUDUET, H.; PORTE, C.; HO, Y.S. Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v.123, p.135-144, 2005.

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

TELLEZ, T.R.; LOPEZ, E.M.D.R.; GRANADO, G.L.; PEREZ, E.A.; LOPEZ, R.M.; GUZMAN, J.M.S. The water hyacinth, *Eichhornia crassipes*: an invasive plant in Guadiana River Basin (Spain). **Aquatic Invasions**, v.3, p.42-53, 2008.

TOKUNAGA, S.; HAKUTA, T. Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil. **Chemosphere**, v.46, p.31-38, 2002.

TONG, Y.P.; KNEER, R.; ZHU, Y.G. Vacuolar compartmentalization: a second generation approach to engineering plants for phytoremediation. **Trends in Plant Science**, v.9, p.7-9, 2004.

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

ULLAH, A.; HENG, S.; MUNIS, M.F.H.; FAHAD, S.; YANG, X. Phytoremediation of heavy metals assisted by plant growth promoting (PGP) bacteria: A review. **Environmental and Experimental Botany**, v.117, p.28-40, 2015.

VAMERALI, T.; BANDIERA, M. MOSCA, G. Field crops for phytoremediation of metal-contaminated land: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v.8, p.1-17, 2010.

VANGRONSVELD, J.; HERZIG, R.; WEYENS, N.; BOULET, J.; ADRIANSEN, K.; RUTTENS, A.; THEWYS, T.; VASSILEV, A.; MEERS, E.; NEHNEVAJOVA, E.; VAN DER LELIE, D.; MENCH, M. Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field. **Environmental Science and Pollution Research**, v.16, p.765-794, 2009.

VARDANYAN, L.G.; INGOLE, B.S. Studies on heavy metal accumulation in aquatic macrophytes from Sevan (Armenia) and Carambolim (India) lake systems. **Environment International**, v.32, p.208-218, 2006.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y.S. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Advances**, v.26, p.266-291, 2008.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v.59, p.203-216, 2001.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z.R. Biosorption of Heavy Metals. **Biotechnology Progress**, v.11, n.3, p.235-250, 1995.

WANG, J.L.; CHEN, C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. **Biotechnology Advances**, v.24, p.427-451, 2006.

WANG, J.L.; CHEN, C. Biosorbents for metal removal and their future. **Biotechnology advances**, v.27, p.195-226, 2009.

World Health Organization. **Global health risks: mortality and burden of disease attributable to selected major risks**. WHO, Gênova, 2009.

WU, G.; KANG, H.; ZHANG, X.; SHAO, H.; CHU, L.; RUAN, C. A critical review on the bio-removal of hazardous heavy metals from contaminated soils: Issues, progress, eco-environmental concerns and opportunities. **Journal of Hazardous Materials**, v.174, p1-8, 2010.

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

XIAOMEI, L.; KRUATRACHUE, M.; POKETHITIYOOK, P.; HOMOYOK, K. Removal of cadmium and zinc by water hyacinth, *Eichhornia crassipes*. **Science Asia**, v.30, p.93-103, 2004.

YANG, S.X.; DENG, H.; LI, M.S. Manganese uptake and accumulation in a woody hyperaccumulator, *Schima superba*. **Plant, Soil and Environment**, v.54, p.441-446, 2008.

YAO, Z.; LI, J.; XIE, H.; YU, C. Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals. **Procedia Environmental Sciences**, v.16, p.722-729, 2012.

YU, M.H. **Environmental toxicology**. CRC press, Boca Raton, Florida, 2001.

ZHANG, X.W.; YANG, L.S.; LI, Y.H.; LI, H.R.; WANG, W.Y.; YE, B.X. Impacts of lead/zinc mining and smelting on the environment and human health in China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.184, p.2261-2273, 2012.

ZHAO, F.J.; DUNHAM, S.J.; MCGRATH, S.P. Arsenic hyperaccumulation by different fern species. **New Phytologist**, v.156, p.27-31, 2002.

ZHU, W.P.; SUN, S.P.; GAO, J.; FU, F.J.; CHUNG, T.S. Dual-layer polybenzimidazole/ polyethersulfone (PBI/PES) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metals removal from wastewater. **Journal of Membrane Science**, v.456, p.117-127, 2014.

ZUKOWSKA, J.; BIZIUK, M. Methodological Evaluation of Method for Dietary Heavy Metal Intake. **Journal of Food Science**, v.73, p.21-29, 2008.

ANEXO I

$\alpha = 0,05$	Número de tratamientos (a)								
f	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	17,989	26,976	32,819	37,082	40,408	43,119	45,397	47,357	49,071
2	6,085	8,331	9,798	10,881	11,734	12,435	13,027	13,539	13,988
3	4,501	5,910	6,825	7,502	8,087	8,478	8,852	9,177	9,462
4	3,926	5,040	5,757	6,287	6,706	7,053	7,347	7,602	7,826
5	3,635	4,602	5,218	5,678	6,083	6,330	6,582	6,801	6,995
6	3,480	4,339	4,886	5,305	5,628	5,895	6,122	6,319	6,493
7	3,344	4,165	4,681	5,060	5,359	5,606	5,815	5,997	6,158
8	3,261	4,041	4,529	4,886	5,167	5,399	5,596	5,767	6,058
9	3,199	3,948	4,415	4,755	5,024	5,244	5,482	5,595	5,738
10	3,151	3,877	4,327	4,654	4,912	5,124	5,304	5,460	5,596
11	3,113	3,820	4,256	4,574	4,828	5,028	5,202	5,353	5,436
12	3,081	3,773	4,199	4508,000	4,750	4,950	5,119	5,265	5,395