

**INSTITUTO AGRONÔMICO**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRICULTURA**  
**TROPICAL E SUBTROPICAL**

**LIXIVIAÇÃO E ABSORÇÃO DE CHUMBO PELO**  
**FEIJÃO-DE-PORCO ASSISTIDO PELA APLICAÇÃO DE**  
**EDTA NO SOLO**

**MARIANA BASSETTO GABOS**

**Orientadora: Cleide Aparecida Abreu**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre** em Agricultura Tropical e Subtropical Área de Concentração em Gestão de Recursos Agroambientais.

Campinas, SP  
Abril 2008

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Aos meus pais, **Carlos e Bernadete**,  
pelo apoio e incentivo durante o  
desenvolvimento desta dissertação.  
E por todo amor e carinho de uma  
vida inteira.

**DEDICO**

## AGRADECIMENTOS

- A orientadora e amiga Cleide Abreu por toda a confiança, paciência e dedicação na realização desta dissertação. Seu exemplo e seus ensinamentos foram as maiores contribuições para minha formação no período do mestrado;
- A FAPESP pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa e pela bolsa de mestrado;
- A pesquisadora Dra. Aline Coscione pela ajuda, principalmente na parte analítica do experimento;
- Ao pesquisador Dr. Cristiano de Andrade pelas sugestões e soluções referente à parte estatística da experimentação;
- Aos pesquisadores Arnaldo Rodella e Ronaldo Berton pelas sugestões em relação à especiação iônica;
- Aos pesquisadores e técnicos do Laboratório de Fertilidade do Solo do IAC;
- A equipe do Laboratório da Qualidade do Solo (IAC) pela ajuda e compreensão, em especial, as estagiárias Giseli Casagrande e Maria Vidal;
- Ao Dr. Alex do Laboratório de Ecologia Isotópica do CENA pelas análises de carbono.
- Ao meu namorado Carlos Goulart, que além do carinho, apoio e incentivo, ajudou ativamente na experimentação;
- A minha família, meus pais Carlos e Bernadete, irmãos Henrique e César e tia Lúcia, que acompanharam cada passo dessa caminhada, apoiando, incentivando e, muitas vezes, ajudando no que foi preciso;
- Aos amigos da pós-graduação Flávia, Luisa, Vanessa, Ana Lúcia, Juliano, Rafael e Rômulo pela ajuda, descontração e companhia de todos os dias;
- As amigas Fernanda, Gabriela e Aline pelos momentos de descontração e compreensão por algumas ausências;

- Aos professores da pós-graduação pelas experiências trocadas e pela grande contribuição para minha formação;
- As secretarias da pós-graduação, Adilza, Beth e Célia, pela prontidão em sempre nos ajudar;
- Enfim, agradeço a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização dessa dissertação;
- E, principalmente, agradeço a Deus, por essa oportunidade maravilhosa que colocou em minha vida.

## SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
1 INTRODUÇÃO	01
2 REVISÃO DE LITERATURA	03
3 MATERIAL E MÉTODOS	11
3.1 <u>Experimento I</u> : Efeito do Parcelamento do EDTA na Absorção de Chumbo pelas Plantas	13
3.2 <u>Experimento II</u> : Efeito do Parcelamento do EDTA na Movimentação Vertical de Chumbo em Solo	17
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1 Uso do Feijão-de-porco ( <i>canavalia ensiformis</i> ) Juntamente com EDTA para Fitorremediar Solo Contaminado por Chumbo	20
4.2 Efeito da Aplicação de EDTA na Movimentação Vertical de Chumbo no Solo	35
4.3 Considerações Gerais	40
5 CONCLUSÕES	42
6 REFERÊNCIAS	43
ANEXOS	50

GABOS, Mariana Bassetto. **Lixiviação e absorção de chumbo pelo feijão-de-porco assistido pela aplicação de EDTA no solo.** 2008. 52f. Dissertação (Mestrado em Gestão de Recursos Agroambientais) – Pós-Graduação –IAC.

## RESUMO

O chumbo (Pb) é um dos principais contaminantes de solo e por ser retido fortemente às partículas do solo, os processos de remediação são dificultados. A fitoextração tem sido apresentada como boa alternativa de remediação de solo e para aumentar a concentração do Pb na solução do solo e, conseqüentemente, a sua absorção pelas plantas utiliza-se EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético). Contudo, os quelantes podem causar efeitos indesejáveis como a fitotoxicidez e a lixiviação do metal. Nesse sentido, este trabalho teve por objetivos avaliar a absorção de Pb pelas plantas de feijão-de-porco e o efeito da aplicação única ( $0,5 \text{ g.kg}^{-1}$ ) e parcelada de EDTA ( $0,25 + 0,25 \text{ g.kg}^{-1}$ ) na movimentação vertical de Pb em solo que recebeu  $1200 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Pb, sob condições de casa de vegetação. Em um experimento, as plantas foram cultivadas em vasos contendo solo contaminado com  $1200 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Pb. No outro experimento, utilizaram-se colunas de PVC com 42 cm de altura, preenchendo-se os primeiros 20 cm com solo contaminado com  $1200 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Pb, seguido de outros 20 cm, com amostra de solo não contaminado. Nesse experimento, foram feitas dez lixiviações com água em volume equivalente a uma chuva de 60 mm cada. As plantas não apresentaram sintomas visuais de toxicidade de Pb, nem diferença na produção de massa seca do feijão-de-porco. No entanto, a absorção de Pb foi estatisticamente superior para as plantas que receberam EDTA. Houve movimentação vertical de Pb no solo pela adição de EDTA, principalmente em aplicação única. Conclui-se que o parcelamento do EDTA diminui a lixiviação do Pb, mostrando-se menos agressivo ao ambiente e para as plantas de feijão-de-porco não houve diferença decorrente do seu modo de aplicação.

**Palavras-Chave:** Pb, fitorremediação, *Canavalia ensiformis*, áreas contaminadas, metal pesado.

GABOS, Mariana Bassetto. **Jack Bean's uptake and Pb leaching in the EDTA assisted phytoremediation of contaminated soil.** 2008. 52f. Dissertação (Mestrado em Gestão de Recursos Agroambientais) – Pós-Graduação –IAC.

### ABSTRACT

Lead (Pb) is one of the main soil contaminants of difficult phytoremediation due to its high retention in soil particles. EDTA application to the soil might be a strategy to increase heavy metal phytoextraction, but such chelants usually cause undesirable effects like phytotoxicity and metal lixiviation. Therefore, this research work objectives were to evaluate the effects of single ( $0.5 \text{ g kg}^{-1}$ ) or splitting ( $0.25 + 0.25 \text{ g kg}^{-1}$ ) EDTA application on Pb uptake by jack beans and on Pb vertical movement in contaminated soil ( $1200 \text{ mg kg}^{-1}$  of Pb). Two experiments were carried out under greenhouse conditions: (1) plants were grown in 3L-pots filled with Pb-contaminated soil to evaluate Pb uptake by plants; (2) PVC-columns (42 cm height) were used to evaluate soil Pb lixiviation: the upper half-column (20 cm) was filled in with Pb-contaminated soil ( $1200 \text{ mg kg}^{-1}$ ) and the lower half-column (20 cm), with clean (Pb-free) soil. Ten 60 mm-rainfalls were simulated in five hours each, by dropping distilled water on top of columns, and lixiviates were collected for chemical analysis. Plants neither showed visual Pb toxicity symptoms nor differences in dry matter yields among treatments. Nevertheless, Pb uptake by jack beans expressed by total plant Pb accumulation was significantly higher in EDTA-treated plants. Vertical Pb movement was observed mostly in treatments with a single soil EDTA application. It was concluded that EDTA addition to the soil favored Pb-phytoextraction by jack beans and the splitting EDTA application decreased the metal lixiviation meaning less risk of environmental contamination.

**Key words:** Pb, phytoremediation, *Canavalia ensiformis*, contaminated areas, heavy metal.



## 1 INTRODUÇÃO

A contaminação do ambiente é motivo de grande preocupação no mundo atual. As conseqüências dessa contaminação têm sido objeto de inúmeros estudos nos últimos anos e esforços têm sido feitos no sentido de desenvolver tecnologias com uma visão mais ecológica. O solo é cada vez mais considerado um recurso limitado e fundamental no ecossistema mundial. Deste modo, a forma de protegê-lo tem sido objeto de intensas discussões.

A ocorrência de solos contaminados é concentrada em regiões de maior industrialização, podendo estar presente em outros locais, como por exemplo, regiões próximas a mineradoras. No estado de São Paulo, levantamento realizado pela CETESB em 2007 (CETESB, 2007) mostrou que 2272 locais estão contaminados por produtos que podem ser orgânicos, inorgânicos ou ambos. Dentre os tipos de contaminantes, os metais pesados destacam-se pela alta toxicidade e persistência no ambiente. Frente a essas características, a contaminação do solo por Pb tem sua importância aumentada, pois é facilmente encontrado na rotina da população, principalmente em baterias de automóveis e componentes eletrônicos. Além disso, no solo, o Pb se fixa fortemente às partículas, permanecendo na superfície, região na qual há maior exposição ao contato humano.

Para descontaminar solos com altos teores em Pb existem várias técnicas, sendo a maioria delas baseada em métodos físico-químicos que, além do alto custo, são trabalhosas e agressivas ao meio ambiente. Como alternativa, de menor intervenção no ambiente e menor custo tem-se, a fitoextração que vem apresentando bons resultados para alguns elementos, inclusive para o Pb. Essa tecnologia consiste no uso de plantas que absorvem o metal do solo e o translocam para a parte aérea, a qual é colhida e destinada a um local adequado. Para ser considerada fitoextratora de Pb a planta deve, primeiramente ser tolerante a altas concentrações do metal, ter boa produção de biomassa e ser hiperacumuladora do metal.

Para aumentar a eficiência da fitoextração, principalmente no caso de elementos pouco solúveis, como o Pb, podem ser usados quelantes que adicionados ao solo solubilizam o metal, aumentando sua absorção pelas plantas. Dentre os vários tipos de quelantes, o EDTA é o que apresenta os melhores resultados para o Pb, conforme a

seguinte ordem de eficiência na dessorção de Pb no solo: EDTA > HEDTA > DTPA > EGTA > EDDHA (HUANG et al., 1997).

Embora não existem dúvidas quanto ao aumento da absorção de Pb pela aplicação de quelantes, existe uma preocupação no que se refere a sua mobilidade no perfil. Essa preocupação advém da lenta degradação do EDTA, permanecendo maior tempo ativo no solo na forma de complexo-metal, havendo o risco de contaminação das águas subterrâneas e de toxicidade às plantas.

Algumas estratégias têm sido propostas para melhorar a eficiência do EDTA e evitar a lixiviação do metal, destacando-se o parcelamento das suas aplicações. Estudos conduzidos em países de clima temperado demonstram que o parcelamento em duas ou até três vezes, tem sido bastante eficiente no que diz respeito à diminuição da lixiviação do complexo quelante-metal. Ressalta-se que esses experimentos foram conduzidos em solos que apresentavam características físicas, químicas e mineralógicas bastante diferentes daquelas dos solos do Estado de São Paulo, as quais afetam diretamente a mobilidade do complexo metal- EDTA no solo.

No Brasil já existem alguns trabalhos visando à seleção de plantas fitoextratoras de metais destacando-se o Zn, Cu, Cd e Pb. Contudo, são escassos aqueles que utilizaram o quelante para auxiliar a fitoextração destes, o que justifica a realização da presente pesquisa que teve por objetivos avaliar a absorção de Pb pelas plantas de feijão-de-porco e a sua movimentação vertical no solo, decorrentes da aplicação única e parcelada de EDTA em solo contaminado por Pb.

Hipóteses de trabalho:

- a) a aplicação de EDTA no solo aumenta a absorção de Pb pelas plantas de feijão de porco;
- b) o parcelamento de EDTA no solo diminui a fitotoxidez de Pb; e
- c) o parcelamento de EDTA no solo diminui a lixiviação de Pb no solo.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

No início, quando surgiu o homem, a natureza era fonte de suprimento para todas as suas necessidades e ele era adaptado ao ambiente em que estava inserido. Com o passar dos anos, o homem organizou-se em comunidades e foi preciso adaptar o ambiente as suas novas necessidades. O tempo foi passando, a população e suas necessidades foram aumentando, e mais o ambiente foi sendo modificado. O custo para a natureza do que hoje chamamos de desenvolvimento foi alto, e para que este possa continuar é preciso preservar, tanto em relação ao que se retira do ambiente para o sustento, quanto ao que se libera nele.

Segundo a CETESB (2007), uma área contaminada pode ser definida como local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural. Nessa área, os poluentes ou contaminantes podem concentrar-se em sub-superfície nos diferentes compartimentos do ambiente, como por exemplo, nas rochas, no solo, nos sedimentos e nas águas subterrâneas.

Em várias partes do mundo ocorrem problemas de contaminação do solo. Citando os Estados Unidos, até o ano 2000, foram registradas 63000 áreas contaminadas, sendo necessárias ações para remediar 23000 (ATSDR, 2005). No Brasil, poucos são os dados quanto a áreas contaminadas, mas segundo o MINISTÉRIO DA SAÚDE (2005) existem, pelo menos, 689 áreas potenciais e efetivas de contaminação de solo, com 1,94 milhões de habitantes sob risco de exposição. No estado de São Paulo, o número de áreas contaminadas totalizou 2272 (CETESB, 2007). A primeira lista publicada pela Cetesb, em 2002, apresentava apenas 255 áreas contaminadas, sendo que a cada nova publicação esse número aumenta.

As fontes de contaminação são variadas, por exemplo, das 2272 áreas contaminadas do estado de São Paulo, 74 % correspondem a postos de combustíveis, 15 % às atividades industriais, 6 % às atividades comerciais, 4 % pelo despejo de resíduos, 1 % aos casos de acidentes e fontes de origem desconhecidas (CETESB, 2007). Dentre os compostos, destacam-se os solventes orgânicos e, em quarto lugar da lista, estão os metais pesados, presentes em 276 dos locais contaminados, sendo 38

deles exclusivamente por Pb (CETESB, 2007). Dos metais pesados, os mais relevantes devido à toxicidade, danos à agricultura e à saúde humana são: o arsênio (As), o cádmio (Cd), o mercúrio (Hg), o chumbo (Pb), o tálio (Tl) e o urânio (U) (ALLOWAY, 1990). O Pb aparece em segundo lugar em uma lista com 270 substâncias orgânicas e inorgânicas classificadas pela Agência para Substâncias Tóxicas e Controle de Doenças dos Estados Unidos (ATSDR, 2007), que considerou na avaliação da importância ocorrência, toxicidade e potencial de exposição ao metal. De acordo com este mesmo órgão, nos Estados Unidos o Pb foi encontrado em 1289 dos 1662 locais com prioridade de remediação. Os valores orientadores para o Pb no solo são  $72 \text{ mg.kg}^{-1}$  para alerta e de 180, 300 e  $900 \text{ mg.kg}^{-1}$  para intervenção de área agrícola, residencial e industrial, respectivamente (CETESB, 2007).

O Pb é um elemento metálico sólido, cinza azulado, conhecido há séculos como potencialmente tóxico. Ele é encontrado geralmente em baterias de armazenamento de energia, algumas tubulações, munições, folhas usadas na proteção contra radiação, solda de componentes eletrônicos, gasolina de avião, entre outros. Compostos de Pb também são usados como pigmentos em tintas e em esmaltes cerâmicos. As fontes de contaminação de Pb em solos brasileiros são: os acumuladores e baterias (80 %); os óxidos (12 %); e os eletroeletrônicos como ligas (8 %) (SILVA, 2001).

Diferentemente de outros metais, como ferro (Fe), zinco (Zn), cobalto (Co), cromo (Cr), manganês (Mn) e cobre (Cu), o Pb é um elemento absolutamente estranho ao metabolismo humano em qualquer quantidade. Ele é considerado uma neurotoxina, cuja presença nos diferentes tecidos interfere em diversas passagens metabólicas, causando a doença conhecida como saturnismo ou intoxicação pelo Pb (CORDEIRO, 1995). Os sintomas dessa doença são cólica, aumento da pressão arterial, anemia, danos aos órgãos reprodutores e ao desenvolvimento mental, afetando o desempenho escolar e as habilidades motoras. O fator agravante é que esses sintomas persistem após os níveis de Pb no sangue retornarem a normalidade (ATSDR, 2005).

O Pb foi um dos primeiros metais que o homem aprendeu a usar, existindo evidências que já era utilizado na Ásia Menor em 4000 a.C. Por ser empregado de forma intensiva e por longo tempo, a intoxicação por Pb à população humana é extensa e continua sendo relatada. Alguns historiadores associam a queda do império romano às intoxicações por Pb, que poderiam ter ocasionado diminuição da fertilidade e da capacidade mental dos romanos. A origem da intoxicação foi decorrente da utilização

de recipientes feitos ou revestidos pelo metal para ferver vinho e armazenar alimentos (NRIAGU, 1983). Não se sabe o número de pessoas que podem ter sido intoxicadas, mas acredita-se ter sido uma doença bastante comum. Pesquisas recentes mostraram que a causa da morte músico Beethoven pode ter sido decorrente de intoxicação por Pb (McGREGOR, 2005). Durante o século XIX e início do século XX, casos de contaminação ocupacional por Pb foram comuns entre os trabalhadores de indústrias (ATSDR, 2005). No Brasil, em 1990, a Vigilância Sanitária do Estado de São Paulo determinou a interdição da distribuição do leite tipo C, pois, esse apresentava teores de Pb acima dos limites permitidos pelo MINISTÉRIO DA SAÚDE (1990), que é de 0,05 mg.L<sup>-1</sup>. Em um estudo realizado no Vale do Ribeira, nas proximidades de uma área de mineração desativada, verificou-se que 24 % das amostras de sangue coletadas em crianças estavam com teores acima de 10 µg.dL<sup>-1</sup>, número considerado limiar de risco à saúde (FIGUEIREDO et al., 2004). O aumento de Pb no sangue da população é altamente correlacionado às quantidades do metal no solo (ATSDR, 2005) e, por esse motivo, muitos países já adotam programas para descontaminação de áreas.

Na planta o Pb não promove sintomas acentuados, sendo na parte aérea apenas redução do tamanho e no sistema radicular pode ocorrer escurecimento, engrossamento e encurtamento (PAIVA et al., 2000). Os valores de toxicidade são bastante variáveis entre as espécies de plantas. Concentrações entre 30 e 300 mg.kg<sup>-1</sup> de Pb na massa seca são consideradas tóxicas para as plantas (KABATA-PENDIAS, 2000). Em girassol, PEREIRA (2005) encontrou 71 mg.kg<sup>-1</sup> de Pb nas plantas que apresentaram sintomas de toxidez, cujo tratamento foi de 1200 mg.kg<sup>-1</sup> de Pb no solo.

Geralmente, a concentração natural de Pb no solo é baixa e inerente ao material de origem, sendo que, em geral, solos derivados de rochas ígneas são mais ricos em Pb, seguindo-se daqueles derivados de algumas rochas sedimentares (ALLOWAY, 1990). CANCELA (2002) determinou a quantidade total de Pb, extraído por ácido HNO<sub>3</sub> em 16 perfis de solos do Estado de São Paulo e em 10 perfis de solo da região de Galícia, Espanha. No Brasil, os valores estiveram entre 0,01 a 1,44 mg.kg<sup>-1</sup>, tendo como média 0,56 mg.kg<sup>-1</sup>. Os teores mais elevados estavam associados aos solos derivados das rochas metamórficas. Em solos da Espanha, os valores foram maiores, atingindo até 156 mg.kg<sup>-1</sup> em amostras derivadas de rochas sedimentares. Porém, o enriquecimento dos solos com este elemento por meio de fontes antrópicas, tais como deposições

atmosféricas, mineração e resíduos industriais têm causado sérias preocupações (ABREU et al., 1998).

O Pb no solo quando associado a adições antrópicas, geralmente, acumula-se nas camadas superficiais (MILLER et al., 1983). Essa distribuição se deve a sua baixa solubilidade e forte adsorção ao solo (WU et al., 2000). Em estudo na região de Caçapava Velha (SP), próximo a uma fonte geradora, ABREU et al. (1998) verificaram que o Pb antropogênico tendeu a acumular-se na camada superficial, diminuindo com a profundidade. Em 32 amostras de solos, o teor de Pb extraído por DTPA variou de 4 a 29 mg.dm<sup>-3</sup>, quando analisado na camada de 0-20 cm de profundidade. CANCELA (2002) verificou diferentes padrões de distribuição do Pb natural em 16 solos brasileiros com relação à profundidade dos perfis: aumento em 5 perfis de solo, diminuição em 6 perfis e distribuição irregular nos 5 perfis restantes.

No solo, o Pb pode ser naturalmente encontrado nas formas bivalente (Pb<sup>2+</sup>) e tetravalente (Pb<sup>4+</sup>), sendo o primeiro mais frequentemente encontrado. Na forma bivalente é que o Pb pode ser absorvido pelas plantas, e também, nessa forma, se encontra pouco móvel no solo, podendo formar complexos estáveis com ligantes inorgânicos (Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) e orgânicos (ácidos húmicos e fúlvicos) (KABATA-PENDIAS, 2000). Sua disponibilidade para as plantas é governada pela sua especiação na solução do solo e por suas interações com a fase sólida do sistema (ALLOWAY, 1990).

Especiação química compreende a distribuição dos componentes químicos nas diferentes formas os quais estão presentes nas fases do sistema solo-água. A distribuição desses componentes do solo sob diferentes formas (espécies) pode ser calculada pela resolução de equações originadas a partir de seu balanço de massa e balanço de carga, obtendo, por exemplo, a quantidade total ou a concentração de várias espécies presentes no sistema. O conhecimento dessa distribuição, que inclui íons livres, complexos, pares iônicos e quelatos em solução, é importante pois influenciam a reatividade, a mobilidade e a disponibilidade dos elementos, (KEIZER, 1996). A solubilidade é um importante fator determinado pelas espécies iônicas presentes no solo e para o Pb a ordem de solubilidade é: PbO > PbCO<sub>3</sub> > Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> > PbSO<sub>4</sub> > PbHPO<sub>4</sub> > Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH > Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl (CAO et al. 2003). A absorção do metal pela planta e a disponibilidade estão diretamente relacionados à solubilidade do complexo iônico na solução do solo. Deste modo entende-se que é importante conhecer as espécies iônicas presentes no solo para a remediação de áreas contaminada por metais pesados.

De acordo com PEREIRA (2005), em Latossolo contaminado com  $1200 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Pb e na ausência do quelante EDTA, ao redor de 71 % Pb da solução do solo encontrava-se na forma de íon livre ( $\text{Pb}^{+2}$ ), no entanto, quando o quelante foi aplicado 97 % do Pb encontravam-se complexados ao quelante ( $\text{PbEDTA}^{2-}$ ). Neste tratamento houve uma maior absorção de Pb pelas plantas de girassol, cerca de sete vezes mais do que aquele que não recebeu o quelante.

Quando o Pb é adicionado aos solos ele interage com os seus componentes podendo ser: adsorvido ou fixado nos colóides, precipitado, lixiviado ou absorvido pelas plantas. Todos estes processos são bastante complexos e governados por vários atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos, além da concentração e características inerentes ao elemento. O pH é um dos fatores que mais influencia a disponibilidade de Pb para as plantas. PIERANGELI (1999) estudou a influência do pH na adsorção e dessorção do Pb em latossolos brasileiros e constatou que o aumento do pH promoveu maior retenção de Pb. A retenção de Pb chegou a 90 % quando o valor de pH estava em 6,5, havendo menor dessorção, praticamente nula. Uma quantidade significativa de Pb (em média  $4,5 \text{ mmol.kg}^{-1}$ ) permaneceu retida no solo até o valor de pH 4,5. WU et al. (2000) verificaram que as solubilidades de Pb e Zn são negativamente e diretamente proporcionais ao pH. RIBEIRO-FILHO et al. (2001) constataram que a não adição de condicionadores – materiais orgânicos, gesso e carbonato – influenciou na disponibilidade de Pb para *sansão-do-campo* (*Mimosa Caesalpineafolia*).

Dentre as opções para remediação de solos a fitorremediação surgiu em função da necessidade de se ter uma técnica eficiente, de menor custo e menos danosa ao ambiente para remediar solos contaminados por metais pesados e outras substâncias orgânicas. Enquanto técnicas convencionais de escavação e tratamento de solo custam entre 150 e 350 dólares por tonelada, a fitorremediação, incluindo gastos com a disposição do material vegetal, varia em torno de 20 a 80 dólares por tonelada (ENSLEY, 2000). Em alguns países, como por exemplo Canadá, Suécia e Polônia, essa técnica vem sendo utilizada, com sucesso, em grandes áreas para remediar metais como Cd e Ni (LASAT, 2002). No Brasil, é pouco utilizada por falta de estudos com resultados mais conclusivos e segundo a CETESB (2007), das 622 áreas com medidas de remediação implantadas no Estado de São Paulo, apenas em um local foi usada a fitorremediação.

As técnicas de fitorremediação incluem: (i) fitoextração – o uso de plantas para remover metais do solo, transportar e concentrar o metal na biomassa da planta; (ii) fitoestabilização – o uso de plantas para minimizar a mobilização de metais nos solos contaminados através do acúmulo nas raízes ou precipitação na rizosfera; (iii) fitovolatilização – uso de plantas para tornar volátil espécies químicas de metais do solo (NASCIMENTO & XING, 2006).

Para que uma planta seja considerada fitoextratora é preciso ter alta tolerância ao metal, alta taxa de absorção e translocação do metal da raiz para a parte aérea, alta produção de biomassa (LASAT, 2002). As plantas consideradas especializadas em acumular metais pesados apresentam mais de 10.000 mg.kg<sup>-1</sup> de Zn e de Mn; 1.000 mg.kg<sup>-1</sup> de Pb, de Ni e de Cu; 100 mg.kg<sup>-1</sup> de Cd em seus tecidos (RASKIN et al., 1994). TANHAN et al. (2007) obtiveram plantas de *Chromolaena odorata*, espécie espontânea de solo contaminado, que acumularam até 1377 mg.kg<sup>-1</sup> em experimento de campo. De acordo com LASAT (2002) existem aproximadamente 400 espécies hiperacumuladoras de diversos metais pesados. A mostarda indiana (*Brassica juncea*) é uma das espécies citadas com grande sucesso na fitoextração de áreas contaminadas com mais de um metal (NASCIMENTO et al. 2006). Embora algumas plantas como *Thlaspi caerulescense* e *T. arvense* não apresentem grande produção de biomassa, elas têm grande potencial para fitorremediação de áreas contaminadas com metais, por apresentarem alta absorção e translocação desses elementos. De maneira geral, as monocotiledôneas são menos eficientes na fitoextração de metais pesados quando comparadas às dicotiledôneas (HUANG & CUNNINGHAM, 1996). Esses autores relataram que dentre as onze espécies testadas para extrair Pb, incluindo mono e dicotiledôneas, o milho (*Zea mays*) foi a mais eficiente.

A maioria desses estudos foi realizada com espécies e condições adaptadas ao clima temperado. Poucos estudos foram realizados envolvendo espécies fitoextradoras de metais em condições tropicais (ZEITTOUNI, 2003; PEREIRA, 2005; ROMEIRO, 2005; SANTOS, 2005). ZEITTOUNI (2003), testando mamona, girassol, pimenta e tabaco como fitoextradoras de metais em solos do Estado de São Paulo, concluiu que nenhuma dessas espécies foi eficaz. ROMEIRO (2005) e PEREIRA (2005) concluíram que o feijão-de-porco foi eficiente em extrair o Pb, respectivamente da solução nutritiva e do solo contendo altos teores desse elemento.



Uma das maneiras para otimizar o processo de fitoextração é a aplicação de quelantes nos solos, pois estes aumentam a disponibilidade do metal e, conseqüentemente, a sua absorção (WU et al., 1999; SUN et al., 2001; LIPHADZI et al., 2003; PEREIRA, 2005; KOMÁREK et. al, 2007).

Existem vários tipos de quelatos, como o EDTA, EDDS, ácidos orgânicos, entre outros, que funcionam diferentemente para cada tipo de metal, porém todos proporcionam aumento na fitodisponibilidade do metal. NASCIMENTO et al. (2006), comparando a eficiência de quelantes orgânicos e inorgânicos para remediar metais do solo, constataram que o EDTA foi o único que apresentou resultados satisfatórios para o Pb. Para os outros metais (Zn, Cu, Cd e Ni), a eficiência do EDTA foi comparável aos outros quelantes (DTPA e ácidos orgânicos) menos persistentes. LOU et al. (2005), trabalhando com plantas de milho e feijão branco para fitorremediar solos com metais pesados, constataram que apenas o EDTA foi eficiente na absorção e translocação do Pb para a parte aérea, quando comparado com EDDS e ácido cítrico. Em estudo com milho e ervilha, HUANG et al. (1997) obtiveram a seguinte ordem de eficiência na dessorção de Pb no solo: EDTA > HEDTA > DTPA > EGTA > EDDHA.

A estabilidade dos complexos é dada através do uso da constante de estabilidade (K), determinada pela energia de ligação metal-ligante, que considera a relação entre a concentração do íon quelante-metal e as concentrações dos íons metálicos e dos quelantes, separadamente. Quanto maior o valor de K, maior a estabilidade do complexo do metal e maior é a preferência de ligação (LAVORENTI, 2002). A constante de estabilidade ou constante de formação é, geralmente, apresentada na forma logarítmica (log K). O log K do EDTA com alguns dos íons mais comuns do solo são: Fe 26,5; Cu 19,7; Pb 19,0; Zn 17,5; Al 16,3; Ca 11,6; Na 1,7; e K 0,8 (SUN, 2001). Desse modo, um EDTA dissódico quando adicionado ao solo vai liberar suas ligações com o Na e, preferencialmente, ligar-se a íons de maior constante de ligação. Além da concentração do íon no solo, o pH do solo é outro fator que influencia a ligação do íon com o EDTA. A valores de pH mais baixos os  $H^+$  da solução do solo concorrem com o íon de interesse pelos sítios de ligação do EDTA; nos valores de pH entre 3 e 6 a espécie predominante é  $H_2EDTA^{2-}$ ; e nos valores de pH entre 7 e 10 encontra-se mais  $HEDTA^{3-}$  (LAVORENTI, 2002).

Com o uso de EDTA, PEREIRA (2005) verificou que a aplicação de  $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$  do quelante em solo que recebeu  $1200 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Pb promoveu um aumento de 8 e 30

vezes na concentração de Pb na parte aérea do feijão-de-porco e girassol, respectivamente, crescidos em solos contaminados. No caso específico do girassol, a aplicação única de  $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$  de EDTA causou possíveis problemas de salinidade, e excesso de absorção de outros metais, levando a morte das plantas aos 15 dias após a sua aplicação.

Outra importância da aplicação de EDTA em solos contaminados por metais pesados está relacionada ao aumento da translocação de Pb da raiz para a parte aérea (BLAYLOCK & HUANG, 2005). VASSIL et al. (1998) detectaram o complexo Pb-EDTA em exudados do xilema de plantas de mostarda indiana cultivada em solução nutritiva. Por meio da técnica de absorção de raio-X (EXAFS), SARRET et al. (2001), relataram a presença de Pb, EDTA e Pb-EDTA em folhas de feijão.

Não há dúvidas de que o EDTA aumenta a eficiência de absorção de metais pelas plantas, podendo chegar em 45 a 100 % (TANDY et al., 2004). Contudo, o EDTA apresenta problemas com relação a toxidez às plantas e lenta degradação, até um ano após a colheita (WENZEL et al., 2003), permanecendo maior tempo ativo no solo na forma de quelante-metal, havendo risco de contaminação das águas subterrâneas, devido a sua alta mobilidade no perfil dos solos (LOMBI et al., 2001 e NASCIMENTO et al., 2006). De acordo com GREMAN et al. (2001), embora a aplicação de  $10 \text{ mmol.kg}^{-1}$  de EDTA tenha aumentado a absorção de metais pela *Brassica rapa*, houve perdas por lixiviação de 38, 10 e 56 % do teor total de Pb, Zn e Cd, respectivamente. CHEN et al. (2004) verificaram que houve uma lixiviação ao redor de 3,5; 15,8; 13,7; e 20,6 % de Pb, Cu, Zn e Cd, respectivamente, após a aplicação de  $5,0 \text{ mmol.kg}^{-1}$  de EDTA. Em relação à planta, o complexo metal-EDTA pode causar fitotoxidez, quando em altas concentrações do metal, o que diminui a produção de matéria seca, prejudicando a fitorremediação (PEREIRA, 2005 e GEEBELEN et al, 2002).

Frente a esses problemas tem sido proposto o parcelamento da aplicação de EDTA no solo, para evitar a lixiviação do complexo quelante-metal (GREMAN et al., 2001; WENZEL et al., 2003). Contudo, os resultados obtidos até o momento ainda não são conclusivos, ficando claro que o potencial de mobilidade do complexo EDTA-metal precisa ser investigado antes de aceitar largamente essa tecnologia.

### **3 MATERIAL E MÉTODOS**

Os experimentos foram conduzidos em casa de vegetação, nas dependências da sede do Instituto Agronômico em Campinas-SP, usando amostras de Latossolo Vermelho distrófico (EMBRAPA, 1999), da mesma cidade. O solo teve como classificação textural argiloarenosa, sendo  $355 \text{ g.kg}^{-1}$  de argila,  $28 \text{ g.kg}^{-1}$  de silte e  $617 \text{ g.kg}^{-1}$  entre areia fina e grossa. As amostras foram coletadas, separadamente, das camadas 0-20 e 20-40 cm de profundidade, cuja análise química é apresentada na Tabela 1. As amostras foram previamente secas ao sol e peneiradas em malha 2,0 mm.

**Tabela 1** – Análise química do solo ao natural (0-20 e 20-40 cm) e após a aplicação de calcário e Pb (0-20 cm).

Atributos	SOLO NATURAL		SOLO TRATADO (Calcário e Pb)
	0-20	20-40	0-20
<b>M.O.</b> (g.dm <sup>-3</sup> )	26	19	24
<b>pH CaCl<sub>2</sub></b>	4,1	4,1	6,1
<sup>(1)</sup> <b>P</b> (mg.dm <sup>-3</sup> )	4	2	7
<sup>(1)</sup> <b>K</b> (mmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	1,1	0,6	1,3
<sup>(1)</sup> <b>Ca</b> (mmol <sub>c</sub> .dm <sub>3</sub> )	5	2	48
<sup>(1)</sup> <b>Mg</b> (mmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	2	<1	12
<b>H+AL</b> (mmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	52	38	16
<b>S.B.</b> (mmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	8,1	2,6	61,3
<b>CTC</b> (mmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> )	60,3	40,7	77,7
<b>V</b> (%)	13	6	79
<sup>(2)</sup> <b>B</b> (mg.dm <sup>-3</sup> )	0,24	0,19	0,17
<sup>(3)</sup> <b>Cu</b> (mg.dm <sup>-3</sup> )	1,6	1,5	1,2
<sup>(3)</sup> <b>Fe</b> (mg.dm <sup>-3</sup> )	34	14	15
<sup>(3)</sup> <b>Mn</b> (mg.dm <sup>-3</sup> )	1,7	1,0	1,8
<sup>(3)</sup> <b>Zn</b> (mg.dm <sup>-3</sup> )	0,5	0,5	0,7
<sup>(3)</sup> <b>Cd</b> (mg.dm <sup>-3</sup> )	0,02	<0,01	<0,01
<sup>(3)</sup> <b>Ni</b> (mg.dm <sup>-3</sup> )	<0,01	0,04	<0,01
<sup>(3)</sup> <b>Cr</b> (mg.dm <sup>-3</sup> )	<0,01	<0,01	0,03
<sup>(3)</sup> <b>Pb</b> (mg.dm <sup>-3</sup> )	1,65	1,49	871,50

<sup>(1)</sup> Método da resina trocadora de íons (RAIJ et al., 1987)

<sup>(2)</sup> Método da água quente conforme ABREU et al. (1994)

<sup>(3)</sup> DTPA pH7,3 (LINDSAY & NORVELL, 1978)

Para elevar o pH do solo foi aplicado o corretivo de acidez,  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (P.A.), na proporção de 4:1 mol de Ca:Mg, com a finalidade de elevar a saturação de bases a 70 %. Esse processo foi realizado apenas na amostra da camada de 0-20 cm, permanecendo incubada por 30 dias, mantendo-se a umidade a 70 % da capacidade de campo, para completa reação do corretivo.

Em seguida, na mesma amostra da camada de 0-20 cm foi aplicada a dose de  $1200 \text{ mg.kg}^{-1}$  ( $5,8 \text{ mmol.kg}^{-1}$ ) de Pb. O Pb foi adicionado na forma acetato de chumbo e permaneceu incubado por um período de 5 meses com umidade próxima a 70 % da capacidade de campo, sendo homogeneizado a cada 20 dias.

Decorridos cinco meses de incubação, fêz-se uma adubação básica com macro e micronutrientes. Os nutrientes N, K, B, Cu, Mn e Zn foram aplicados na forma de solução, usando as seguintes doses e fontes:  $30 \text{ mg.kg}^{-1}$  de N ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ );  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$  de K (KCl);  $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$  de B ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ );  $1,0 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Cu ( $\text{CuSO}_4$ );  $4,0 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Mn ( $\text{MnSO}_4$ ) e  $3,0 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Zn ( $\text{ZnSO}_4$ ). Para o P, aplicou-se a dose de  $350 \text{ mg.kg}^{-1}$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , usando como fontes o superfosfato triplo ( $250 \text{ mg.kg}^{-1}$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) e o superfosfato simples ( $100 \text{ mg.kg}^{-1}$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $55 \text{ mg.kg}^{-1}$  de S).

### **3.1 Experimento I: Efeito do Parcelamento do EDTA na Absorção de Chumbo pelas Plantas**

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com três tratamentos e cinco repetições. A planta teste utilizada foi o feijão-de-porco (*Canavalia ensiformis*). Os tratamentos foram:

- testemunha: sem adição de EDTA dissódico;
- $0,5 \text{ g.kg}^{-1}$  ( $1,34 \text{ mmol.kg}^{-1}$ ) de EDTA dissódico, aplicado de uma única vez aos vinte dias após a emergência das plantas; e
- $0,5 \text{ g.kg}^{-1}$  de EDTA parcelado em duas vezes, sendo  $0,25 \text{ g.kg}^{-1}$  aplicado aos vinte e quarenta dias após a emergência das plantas.

Cada parcela experimental constituiu-se de vasos com capacidade de 3 L, contendo 3 kg de terra da camada 0-20 cm de profundidade previamente corrigida quanto à acidez, adubada e contaminada com Pb, conforme descrito anteriormente. Em

cada parcela foram distribuídas 10 sementes de feijão-de-porco, deixando-se, após o desbaste que ocorreu uma semana após a emergência, 4 plantas por vaso. A adubação nitrogenada de cobertura foi efetuada aos 15 e 22 dias após a emergência, usando nitrato de amônio na dose de  $35 \text{ mg.kg}^{-1}$  de N em cada aplicação. Durante todo o experimento a umidade do solo foi mantida a 70 % de sua capacidade máxima de retenção, por meio de adições diárias de água destilada, controladas em função do peso.

O EDTA foi aplicado por meio de uma solução, cuidadosamente na superfície do solo, para fornecer as doses citadas anteriormente.

O corte da parte aérea foi realizado em duas etapas, sendo o primeiro 40 dias após a germinação, antes da segunda aplicação de  $0,25 \text{ mg.kg}^{-1}$  de EDTA, e o segundo aos 60 dias após a germinação, no início do florescimento. Para tanto, o experimento foi conduzido em duplicata, totalizando 30 parcelas. Nestes períodos coletaram-se também as raízes. O material vegetal da parte aérea foi lavado em água corrente, seguido de uma solução a 1 % de HCl, por fim, água destilada e secos em estufa a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  com circulação de ar, até atingir peso constante. Em seguida, o material vegetal foi pesado e triturado em moinho tipo *Wiley*. As raízes foram separadas da terra por peneiramento, lavadas em água corrente e imersas por 90 minutos em solução  $0,02 \text{ mmol.L}^{-1}$  de EDTA dissódico, em seguida lavadas abundantemente em água destilada, secas e moídas tal qual feito com a parte aérea.

Todo o material vegetal foi submetido à digestão com  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  em forno de microondas (ABREU, 1997), para posterior determinação de metais pesados, macro e micronutrientes.

No procedimento para digestão com  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  foram colocados em frascos de Teflon 0,5 g de material vegetal. Em seguida foram adicionados 1,0 mL de ácido nítrico e 2,0 mL de peróxido de hidrogênio (30 %) em cada frasco, deixando-se em pré-digestão por 30 minutos. Após, foram fechadas as válvulas de segurança e os frascos devidamente acomodados no forno de microondas. A programação do forno foi feita para duas etapas, sendo a primeira em potência de 296 W, pressão 415 kPa, por tempo de 10 minutos e mais 4 minutos apenas com pressão (TAP). Na segunda etapa a potência foi de 565 W, pressão 553 kPa, e o tempo de 15 minutos, mais 8 minutos de TAP. Na seqüência o extrato foi filtrado em papel de filtro e aferido volume para 25 ml em balão volumétrico (ABREU, 1997).

Nos extratos de material vegetal foram feitas determinações de P, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, S, Zn, Al, Cd, Cr, Ni e Pb usando a espectrometria de emissão por plasma ICP-OES. Na determinação do Pb foi feita a correção interelementos buscando eliminar a interferência do Al. O K foi determinado por fotometria de chama.

Amostras de solo foram coletadas em cada parcela no mesmo período de coleta do material vegetal. Essas amostras de solo foram secas e moídas, em moinho de facas e submetidas à extração de elementos por diferentes procedimentos (DTPA a pH 7,3, de teor total e pasta de saturação) conforme descrição que se segue.

A extração por DTPA pH 7,3 consistiu da adição de 20 mL de solução extratora (dietilenotriaminopentaacético - DTPA 0,005 mol.L<sup>-1</sup> + trietanolamina - TEA 0,1 mol.L<sup>-1</sup> + CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol.L<sup>-1</sup> a pH 7,3) a 10 cm<sup>3</sup> de solo e agitação por 2 horas, conforme LINDSAY & NORVELL (1978).

A extração dos teores totais dos elementos das amostras de solo foi realizada de acordo com método USEPA 3051 (USEPA, 2004). Em 0,5 g de solo colocados em frascos de Teflon, foram adicionados 10 mL de HNO<sub>3</sub> (65%), permanecendo em repouso por 15 minutos. Na seqüência, os frascos foram fechados e acomodados no forno de microondas os quais permaneceram em potência de 260 W e pressão de 415 kPa, por 15 minutos e 10 minutos TPA.

Nos extratos de DTPA e de HNO<sub>3</sub> foram realizadas leituras de P, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, S, Zn, Al, Cd, Cr, Ni e Pb conforme anteriormente descrito para o material vegetal.

Para obtenção do extrato da pasta de saturação foi adicionada água deionizada, lentamente, em 500 g de solo até atingir ponto de saturação, feito conforme descrito por WOLT (1994). Após, a pasta foi colocada em funil de *Büchner* com papel de filtragem lenta e o extrato sucçãoado em erlenmeyer por bomba de vácuo durante 2 horas.

No extrato da pasta de saturação, foram quantificados os teores de C, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, a CE e o pH. Os ânions (Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) foram determinados por cromatografia de íons. Os cátions Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> foram determinados por espectrometria de emissão por plasma ICP-OES. Condutivímetro e pHmetro foram usados para determinar a CE e o pH, respectivamente. O K<sup>+</sup> e o Na<sup>+</sup> foram determinados por fotometria de chama. A quantificação de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> foi feita pelo

método Kjeldahl conforme descrito por (CANTARELLA & TRIVELIN, 2001). O teor de C solúvel no extrato foi obtido por analisador Shimadzu 5000. No caso específico do EDTA, foi considerada a quantidade obtida a partir de cálculo estequiométrico pela concentração de  $\text{Na}^+$ , já que a concentração natural no solo é baixa e o EDTA é dissódico. Todos os dados foram submetidos ao modelador geoquímico *visual-MINTEQ 2.30* (GUSTAFSSON, 2004) para obtenção da distribuição percentual das espécies iônicas na solução do solo.

A transferência do Pb do solo para a parte aérea foi avaliada pelo fator de transferência (F), adaptado de LUBBEN & SAUERBECK (1991) que indicam o método da água régia para determinação do teor total do metal no solo.

$$(1) \quad F = \frac{CPA(\text{mg.kg}^{-1}) + CSR(\text{mg.kg}^{-1})}{CT(\text{mg.kg}^{-1})}$$

Em que:

CPA= concentração de Pb na parte aérea, em  $\text{mg.kg}^{-1}$ ;

CSR= concentração de Pb na raiz, em  $\text{mg.kg}^{-1}$ ; e

CT= concentração de Pb total no solo (USEPA 3051), em  $\text{mg.kg}^{-1}$ .

Pelo índice de translocação (IT) é possível avaliar a capacidade das espécies em translocar o Pb da raiz para a parte aérea, conforme sugerido por BICHEQUER & BOHRLLEN citado por PAIVA et al. (2002).

$$(2) \quad IT(\%) = \frac{QPA(\text{mg.vaso}^{-1})}{QAR(\text{mg.vaso}^{-1})} \times 100$$

Em que:

QPA= quantidade acumulada dos elementos na parte aérea, em  $\text{mg.vaso}^{-1}$ ; e

QAR= quantidade acumulada dos elementos na parte aérea + raiz, em  $\text{mg.vaso}^{-1}$ .



A partir desses índices foi determinada a eficiência de remoção do Pb, bem como o tempo necessário para a remoção de 90 % deste do solo. A concentração de Pb no solo após a remoção de 90 % fica entre os valores de alerta e intervenção, definidos pela CETESB (2007). Nestes cálculos foram considerados dois ciclos de cultivos por ano, já que o ciclo do de feijão-de-porco, do plantio até o início de florescimento, varia, conforme BRAGA et al. (2008), de 90 a 100 dias.

$$(3) \quad \text{Eficiência}(\%) = \frac{QPA(\text{mg.kg}^{-1})}{QR(\text{mg.vaso}^{-1})} \times 100$$

Em que:

QPA= quantidade acumulada dos elementos na parte aérea, em mg.vaso<sup>-1</sup>;

QR= quantidade total de Pb a ser extraído, em mg.vaso<sup>-1</sup>.

$$(4) \quad \text{Tempo}(\text{anos}) = \frac{R}{\text{Eficiência}(\%)} / NC$$

Em que:

R= porcentagem do Pb a ser removido do solo, em %;

*Eficiência* = eficiência de remoção de Pb, em %;

NC = número de ciclos da cultura por ano.

### **3.2 Experimento II: Efeito do Parcelamento do EDTA na Movimentação Vertical de Chumbo em Solo**

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, fatorial 3 x 10, com quatro repetições. Os tratamentos constituíram de:

- testemunha: sem adição de EDTA dissódico;
- 0,5 g.kg<sup>-1</sup> de EDTA dissódico, aplicado de uma única vez, no início (tempo zero); e

- 0,5 g.kg<sup>-1</sup> de solo parcelado em duas vezes: 0,25 g.kg<sup>-1</sup> aplicado aos 0 e 20 dias após a aplicação única de EDTA.

As parcelas experimentais constituíram-se de colunas de PVC rígido, com 10 cm de diâmetro e 42 cm de altura. As colunas de PVC receberam nas paredes internas, uma camada de parafina com a finalidade de criar rugosidade e evitar o escoamento preferencial de água. Na parte inferior da coluna foi acoplada uma capa de PVC com um furo no centro e nesse furo afixado uma mangueira plástica para a coleta do lixiviado. Essas colunas foram mantidas em suportes metálicos, em posição vertical. Antes do preenchimento, na base interna de cada coluna foram colocados papel de filtro, tela de malha fina, e manta acrílica de modo a evitar perdas de solo.

As colunas foram preenchidas com a amostra de solo até a altura de 40 cm, sendo na parte inferior, com amostra de solo referente à camada de 20-40 cm (não contaminado), seguido da amostra de solo da camada de 0-20 cm (que recebeu calcário, adubação e 1200 mg.kg<sup>-1</sup> de Pb, como descrito no início do material e métodos). As amostras de solo foram levemente umedecidas até atingir 15 % de seu ponto máximo de saturação, homogeneizadas e adicionadas à coluna em camadas de 10 em 10 cm, fazendo-se leve compactação, usando um bastão. Esse procedimento visou reduzir as diferenças entre as parcelas experimentais, garantindo uma densidade mais regular do solo nas colunas e evitando o escoamento lateral de água (SOBRINHO et al., 1999).

As colunas foram saturadas com água destilada e, logo a seguir, fêz-se a aplicação do EDTA, por meio de solução, na superfície da coluna, nos tempos zero e 20 dias conforme os tratamentos.

Em dez épocas, isso é, aos 4, 11, 18, 32, 46, 60, 74, 86, 100 e 114 dias após a adição única de EDTA, aplicou-se uma lâmina de água, por gotejamento, na superfície da coluna. O volume foi de 471 mL de água deionizada por coluna, correspondente a uma chuva de 60 mm, gotejados durante um período de 5 horas. A solução lixiviada foi coletada, pesada e analisada para Pb<sup>2+</sup>, usando ICP-OES.

Após a última lixiviação, foi coletado o material de solo das colunas, correspondente às camadas de 0-20 e de 20-40 cm de profundidade, separadamente. Essas amostras foram submetidas às análises químicas para determinação de teores

totais e disponíveis (DTPA pH7,3) de Pb e outros elementos conforme descritos para o experimento 1.

Os dados foram submetidos à análise de variância e à comparação de médias pelo teste Tukey, com 95 % de probabilidade de ocorrência. As análises estatísticas foram realizadas usando o software SISVAR 4.6 (FERREIRA, 1999).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Uso do Feijão-de-porco (*Canavalia ensiformis*) Juntamente com EDTA para Fitorremediar Solo Contaminado por Chumbo

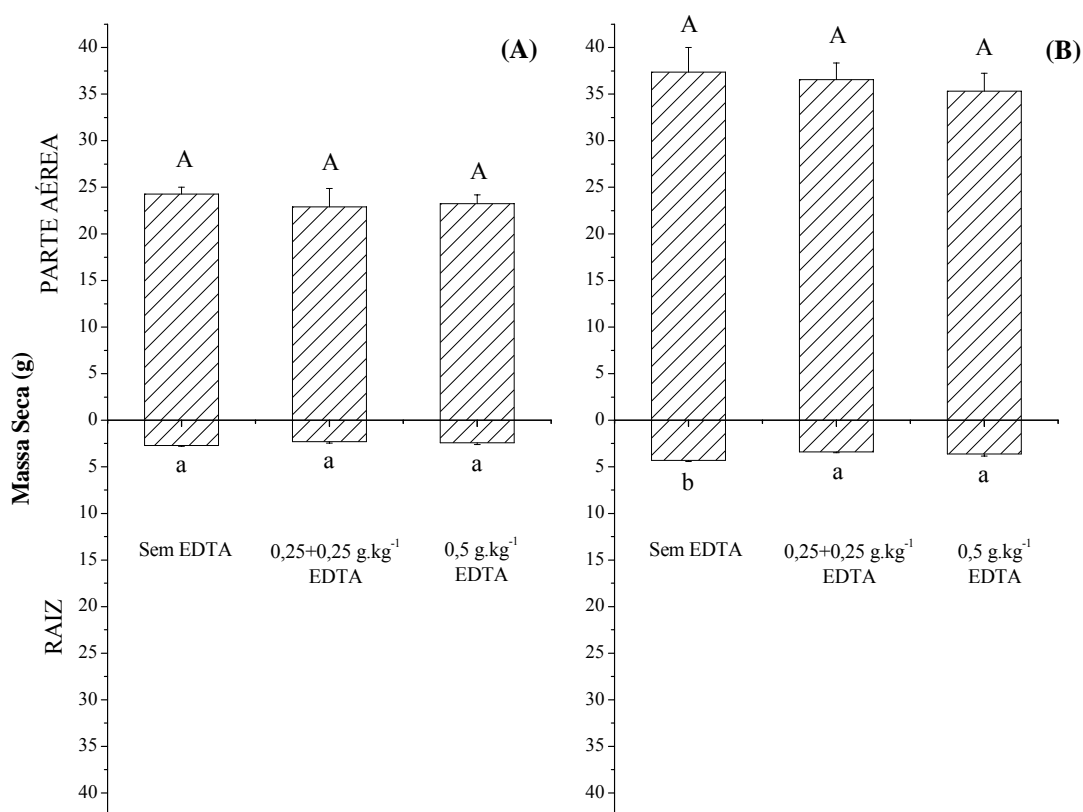
Sintomas visuais de toxidez por Pb na parte aérea das plantas, caracterizados por coloração verde escura nas folhas, murchamento das folhas mais velhas, folhagem atrofiada (KABATA-PENDIAS, 2000) e diminuição da massa seca da parte aérea não foram observados nas plantas de feijão-de-porco ao longo da experimentação (Figura 1). Resultados semelhantes aos encontrados neste trabalho foram observados por ALMEIDA (2007), avaliando o desenvolvimento do feijão-de-porco em cultivo hidropônico com concentrações de 0, 250, 500 e 1000  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  de Pb. Esse autor verificou que as plantas não apresentaram sintomas de toxidez e que o desenvolvimento delas não foi inibido por essas concentrações de Pb, com exceção da mais elevada, onde as plantas não apresentaram produção de nódulos radiculares. No presente experimento os teores de Pb variaram de 320 a 463  $\text{mg.kg}^{-1}$  na parte aérea e de 102 a 802  $\text{mg.kg}^{-1}$  na raiz. De acordo com KABATA-PENDIAS (2000) a faixa de concentração tóxica de Pb na parte aérea, para a maioria das plantas, está entre 30 e 300  $\text{mg.kg}^{-1}$  de Pb. As plantas de feijão-de-porco, embora tenham apresentado teores de Pb considerados tóxicos, não mostraram sintomas visuais de toxicidade, podendo ser considerada uma espécie tolerante ao metal.



**Figura 1** – Efeito da aplicação única e parcelada de EDTA na parte aérea de plantas de feijão-de-porco em solo contaminado por Pb, aos 60 dias após a emergência.

O uso de EDTA, seja pela aplicação única ou parcelada, não afetou a massa da parte aérea das plantas de feijão-de-porco (Figura 2). Na aplicação única de EDTA, o teor de Pb foi de  $444,45 \text{ mg.kg}^{-1}$  e na parcelada de  $463,04 \text{ mg.kg}^{-1}$ . KOMAREK et al. (2007) também observaram que as plantas de milho e de álamo (*Populus sp.*), cultivadas em solo com  $1360 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Pb, não apresentaram diferença significativa na biomassa da parte aérea quando foram adicionados 3, 6 e  $9 \text{ mmol.kg}^{-1}$  de EDTA, mesmo sendo a menor dose cerca de duas vezes maior que a do presente experimento. Por outro lado, CHEN et al. (2004), estudando o comportamento de dez espécies de plantas cultivadas em solo contaminado por metais, que receberam de 2,5 a  $5 \text{ mmol.kg}^{-1}$  de EDTA, constataram que a sensibilidade à toxidez variou com a espécie. Todas as espécies testadas apresentaram sintomas visuais como clorose e necrose e, no caso das plantas de feijão-da-china (*Vigna radiata*) e de trigo mourisco (*Fagopyrum esculentum*), dois dias após a aplicação de  $5 \text{ mmol.kg}^{-1}$  de EDTA, essas morreram. Maior tolerância aos metais pesados foi observada pela cevada. PEREIRA (2005), avaliando a influência da aplicação única de EDTA ( $0,5 \text{ g.kg}^{-1}$ ) em amostra de Latossolo na absorção de Pb pelas plantas de milho, feijão-de-porco e girassol, verificou que na presença deste o girassol

foi a espécie que apresentou os sintomas mais intensos de toxicidade de Pb. GREMAN et al. (2003) observaram que *Brassica rapa* L. cultivadas em solo contaminado por Pb, Zn e Cd e que receberam adição de EDTA manifestaram sintomas de toxidez, mesmo quando o EDTA foi aplicado de forma parcelada.



**Figura 2** – Efeito da aplicação única e parcelada de EDTA na produção de massa seca da parte aérea (maiúscula) e das raízes (minúscula) de plantas de feijão-de-porco cultivadas em solo contaminado por Pb, aos 40 dias (A) e aos 60 dias (B) após emergência. Médias seguidas da mesma letra, em cada parte da planta, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey, com 95% de probabilidade.

Os sintomas visuais observados nas raízes das plantas de feijão-de-porco foram caracterizados por coloração marrom escura, quebradiças e com menor número de radicelas, sendo estes mais intensos com a aplicação única de EDTA (Figura 3). Tais

sintomas são descritos na literatura como toxidez de Pb (KABATA-PENDIAS, 2000; PAIVA et al., 2000). Embora o teor de Pb das raízes ao final do experimento não justifique os sintomas visuais, chama atenção que na amostragem aos 40 dias após a germinação, a concentração de Pb foi de  $962 \text{ mg.kg}^{-1}$ , justificando tais sintomas. Sintomas visuais semelhantes foram observados por GEEBELEN et al. (2002), trabalhando com feijão, em cultivo hidropônico, na presença de 50 a  $200 \mu\text{mol.L}^{-1}$  do complexo Pb-EDTA. Na maior dose houve redução de até 72 % da massa da raiz, sendo este efeito mais pronunciado nas radículas. Esses autores atribuíram os sintomas às desordens fisiológicas causadas pelo complexo Pb-EDTA. HORNG et al. (2001), trabalhando com *Ipomoea aquatica* crescida em hidroponia na presença de Pb, verificaram que o metal concentrado nas raízes prejudicou o transporte de águas e nutrientes, diminuindo a disponibilidade dele para a parte aérea. Conforme KABATA-PENDIAS (2000), o efeito tóxico do Pb prejudica os processos de mitose e de absorção de água pela planta, cuja intensidade varia com a espécie.



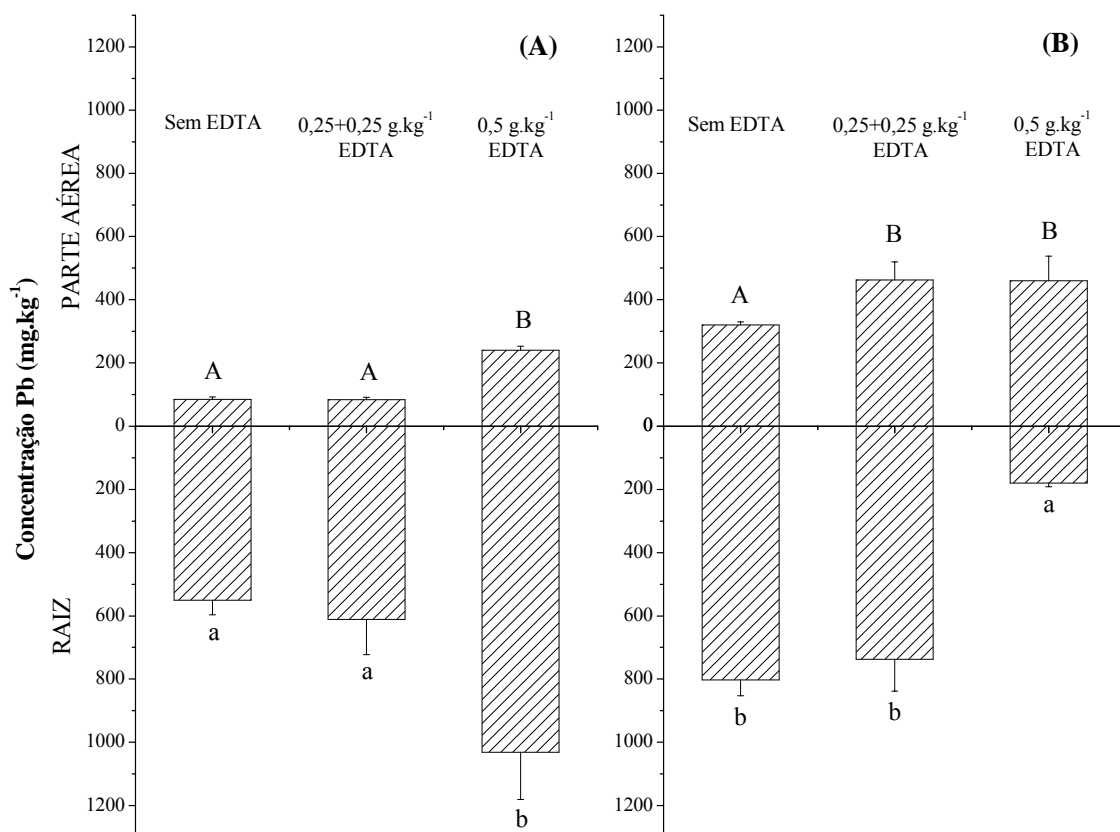
**Figura 3** – Efeito da aplicação única e parcelada de EDTA na raiz de plantas de feijão-de-porco em solo contaminado por Pb, aos 60 dias após a emergência.

A massa seca das raízes dos tratamentos que receberam aplicação de EDTA diferiu da testemunha ao final do experimento (60 dias), no entanto, não houve diferença entre o tipo de aplicação de EDTA (Figura 2). Esperava-se uma diferença na produção de massa seca das raízes devido ao tipo de aplicação do EDTA, uma vez que

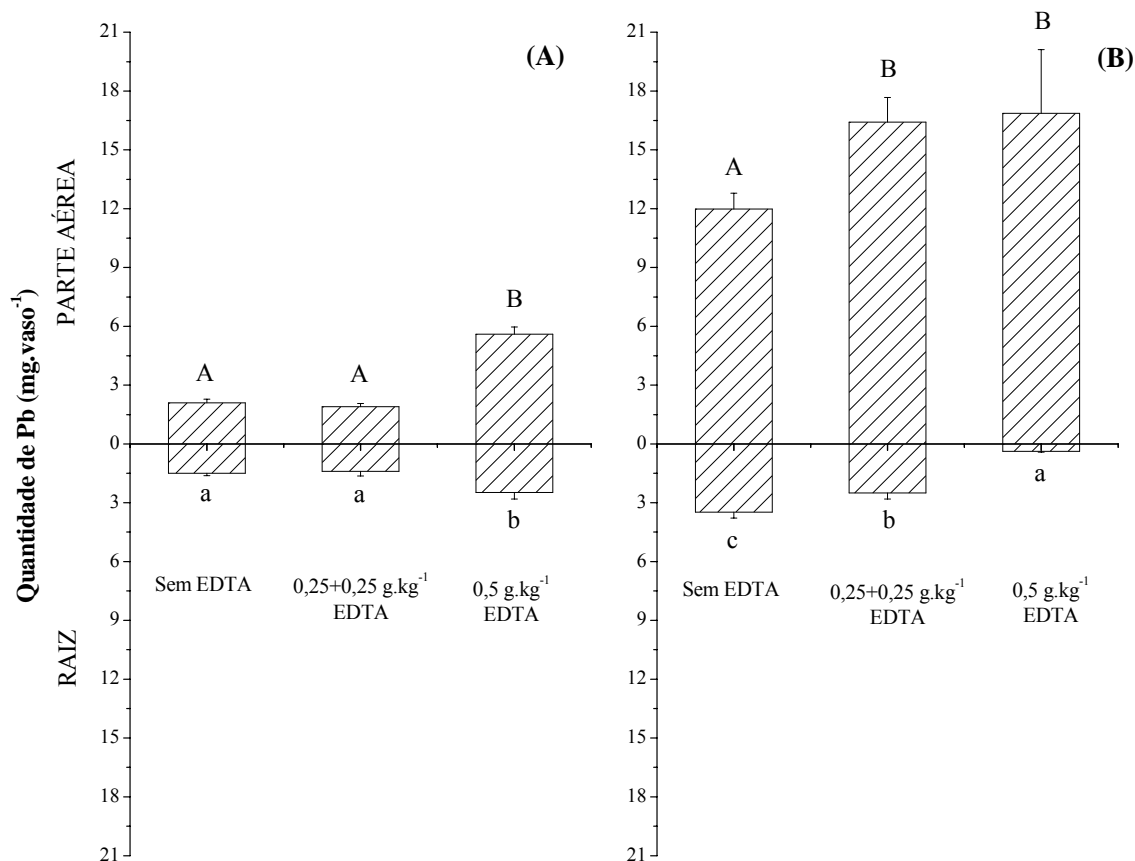


os sintomas como coloração marrom mais intensa, raízes quebradiças e menor número de radículas foram mais intensos quando o EDTA foi aplicado de uma única vez.

Aos vinte dias após a primeira aplicação de EDTA no solo observou-se que a concentração Pb na parte aérea e nas raízes das plantas de feijão-de-porco foi igual para os tratamentos testemunha (sem adição de EDTA) e pela utilização da dose parcelada de EDTA, sendo estes estatisticamente inferiores ao tratamento que recebeu aplicação única do quelante (Figura 4). Tal resultado era esperado, uma vez que no momento da amostragem o tratamento de dose parcelada havia recebido apenas a metade da dose total de EDTA ( $0,25 \text{ g.kg}^{-1}$ ). O mesmo foi verificado para a quantidade de Pb acumulado na parte aérea e nas raízes das plantas de feijão-de-porco (Figura 5). A maior quantidade de Pb no tratamento que recebeu a aplicação única de EDTA, cerca de duas vezes maior que aquele encontrado para o tratamento testemunha, provavelmente deve-se a maior complexação do Pb pelo EDTA, tornando-o mais disponível às plantas.



**Figura 4** – Efeito da aplicação única e parcelada de EDTA na concentração de Pb na parte aérea (maiúscula) e das raízes (minúscula) de plantas de feijão-de-porco cultivadas em solo contaminado por Pb, aos 40 dias (A) e aos 60 dias (B) após emergência. Médias seguidas da mesma letra, em cada parte da planta, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey, com 95% de probabilidade.



**Figura 5** – Efeito da aplicação única e parcelada de EDTA quantidade de Pb por vaso da parte aérea (maiúscula) e das raízes (minúscula) de plantas de feijão-de-porco cultivadas em solo contaminado por Pb, aos 40 dias (A) e aos 60 dias (B) após emergência. Médias seguidas da mesma letra, em cada parte da planta, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey, com 95% de probabilidade.

Por meio da especiação iônica da solução do solo verifica-se que o Pb estava preferencialmente ligado à matéria orgânica no tratamento testemunha (sem aplicação de EDTA) e ligado ao EDTA, quando este foi aplicado, independentemente da época de coleta (Tabela 2). Tal fato pode ser explicado devido à alta concentração de Pb no solo, embora a constante de formação do Pb com o EDTA seja menor ( $\log K=19$ ) que a do EDTA com Fe ( $\log K=26,5$ ) (GEEBELEN et al., 2002). PEREIRA (2005) verificou que com o aumento da concentração de Pb no solo (de 0,78 para 2400  $\text{mg.kg}^{-1}$ ), naqueles tratamentos que receberam 0,5  $\text{g.kg}^{-1}$  de EDTA, a formação do complexo Pb-EDTA aumentou de 3,2 para 52 %, enquanto que a formação de outros complexos diminuiu, como o Fe-EDTA que foi de 45,7 para 8,3 %. LIPHADZI et al. (2006), avaliando a influência de doses de EDTA na complexação de metais em solos que receberam lodo

de esgoto, observaram aumento de 10 vezes na concentração de Fe da solução do solo quando a dose de EDTA passou de 1 para 3 g.kg<sup>-1</sup>, nesse caso o Fe, que é preferencialmente quelado pelo EDTA, também era o metal de maior abundância.

**Tabela 2** – Porcentagem das principais espécies iônicas presentes no solo resultante da aplicação única e parcelada de EDTA, avaliadas pelo programa visual MINTEQ 6.0.

Íon	Espécie iônica	Sem EDTA	EDTA	EDTA
			0,25+0,25 g.kg <sup>-1</sup>	0,5 g.kg <sup>-1</sup>
----- % -----				
<b>20 dias</b>				
Pb <sup>+2</sup>	Pb <sup>+2</sup>	3,0	0,3	0,0
	Pb C org. dissolvido	93,8	7,7	0,0
	PbOH <sup>+</sup>	1,0	0,1	0,0
	PbNO <sup>2+</sup>	1,2	0,1	0,0
	PbEDTA <sup>-2</sup>	0,0	91,5	100,0
Fe <sup>+2</sup>	Fe <sup>+2</sup>	86,7	44,4	2,3
	FeSO <sub>4</sub> (aq)	12,8	6,7	0,3
	FeH <sub>2</sub> PO <sup>4+</sup>	0,0	6,2	0,6
	FeHPO <sup>4</sup> (aq)	0,0	40,1	2,3
	FeEDTA <sup>-2</sup>	0,0	2,5	93,9
EDTA <sup>-4</sup>	PbEDTA <sup>-2</sup>	0,0	98,7	91,4
	FeEDTA <sup>-2</sup>	0,0	0,3	3,1
	ZnEDTA <sup>-2</sup>	0,0	0,9	1,7
	CaEDTA <sup>-2</sup>	0,0	0,0	3,7
<b>40 dias</b>				
Pb <sup>+2</sup>	Pb <sup>+2</sup>	0,6	0,0	0,0
	Pb C org. dissolvido	98,4	0,0	0,0
	PbOH <sup>+</sup>	0,4	0,0	0,0
	PbNO <sup>2+</sup>	0,2	0,0	0,0
	PbEDTA <sup>-2</sup>	0,0	100,0	100,0
Fe <sup>+2</sup>	Fe <sup>+2</sup>	76,4	0,0	0,0
	FeSO <sub>4</sub> (aq)	22,9	0,0	0,0
	FeOHEDTA <sup>-3</sup>	0,0	0,8	0,6
	FeEDTA <sup>-2</sup>	0,0	99,2	99,4
EDTA <sup>-4</sup>	PbEDTA <sup>-2</sup>	0,0	40,5	23,2
	FeEDTA <sup>-2</sup>	0,0	5,3	2,9
	ZnEDTA <sup>-2</sup>	0,0	0,9	0,6
	CaEDTA <sup>-2</sup>	0,0	50,6	44,5
	MgEDTA <sup>-2</sup>	0,0	2,6	25,0

Ao final do experimento, os tratamentos que receberam EDTA, independentemente do tipo de aplicação, apresentaram maiores teores e quantidades acumuladas de Pb na parte aérea das plantas de feijão-de-porco, atingindo valores de  $460 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Figuras 4 e 5). Esses resultados foram semelhantes aos encontrados por LOU et al. (2005), aplicando  $5 \text{ mmol.kg}^{-1}$  de EDTA em solos cultivados com milho e feijão. As plantas de feijão acumularam mais Pb ( $487 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) ao final de 14 dias de crescimento, comparativamente as de milho ( $270 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). MELO et al. (2006) encontraram valores de 415,4 e  $5047,7 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Pb na parte aérea e nas raízes de plantas de milho, respectivamente, pela aplicação de  $10 \text{ mmol.kg}^{-1}$  de EDTA, 10 dias antes da colheita do milho, crescido em um Argissolo que recebeu  $500 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Pb. ZEITTOUNI (2003) obteve aumento de no mínimo 290 % na absorção de Pb por plantas de girassol, mamona e tabaco crescidas em solo contaminado com  $12 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Pb acrescido de  $1 \text{ mmol.kg}^{-1}$  de EDTA. PEREIRA (2005) relatou que com aplicação de  $0,5 \text{ g.kg}^{-1}$  de EDTA as plantas de feijão-de-porco apresentaram aumento de cerca de sete vezes na concentração de Pb da parte aérea. Tais resultados evidenciam a importância da aplicação do quelante EDTA no aumento da absorção de Pb pelas diversas plantas. De acordo com VASSIL et al. (1998), o quelante pode desorver o metal pesado da matriz do solo para forma de complexo solúvel, na solução do solo, elevando sua absorção pelas plantas. Segundo estes autores as bases fisiológicas de absorção e acúmulo de EDTA ainda não são conhecidas, no entanto, eles supõem que quelantes sintéticos afetem as barreiras fisiológicas das raízes, que normalmente funcionam no controle da absorção e translocação de solutos.

O efeito do EDTA na concentração e quantidade de Pb nas raízes das plantas de feijão-de-porco ao final do experimento, foi contrário ao verificado para a parte aérea (Figuras 4 e 5). Tanto a concentração de Pb quanto a sua quantidade acumulada nas raízes foram maiores no tratamento testemunha, seguindo-se da aplicação parcelada e única de EDTA (Figuras 4 e 5). A quantidade de Pb nas raízes das plantas de feijão-de-porco que receberam a dose única do quelante correspondeu a 2,2 % do total absorvido pelas plantas, ao passo que no tratamento testemunha a porcentagem foi de 22,5 %. Esse resultado sugere que o EDTA promoveu maior translocação do Pb da raiz para a parte aérea. BLAYLOCK et al. (1997), cultivando em hidroponia a planta teste *Brassica juncea* na presença de  $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$  de EDTA, observaram aumento na translocação de Pb cerca de três vezes mais que a testemunha (sem EDTA), independentemente do pH

(3,5 e 5,5). Por outro lado, LIPHADZI et al. (2006), estudando plantas de girassol crescidas em solo tratado com composto contaminado, na presença de  $2 \text{ g.kg}^{-1}$  de EDTA, não observaram translocação do Pb da raiz para a parte aérea.

Existem estudos mostrando que a maior mobilidade de metais nas plantas, quando estas são submetidas às aplicações de EDTA no solo, está relacionada à entrada do quelante na planta. O complexo Pb-EDTA foi encontrado em exudados do xilema de plantas de mostarda indiana cultivadas em solução nutritiva com pH 4,0 e expostas a  $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$  de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  e a  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{EDTA}$  (VASSIL et al. 1998). SARRET et al. (2001) utilizando a técnica de espectroscopia da estrutura fina de absorção (EXAFS), determinaram as formas em que Pb e Zn foram acumulados nas folhas de plantas de feijão cultivado em solução nutritiva contendo  $125 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  e  $125 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  ou apenas  $1666 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Por meio de comparações de espectros EXAFS, os autores concluíram que tanto o Pb quanto o EDTA podem ser absorvidos pelas plantas e que nas folhas uma parte não quantificada do Pb estava complexada com EDTA.

Comparando-se o efeito do EDTA na absorção total de Pb (raiz e parte aérea) pelas plantas de feijão-de-porco, aos 40 dias, verificou-se que no tratamento onde foi aplicado a dose única do quelante, a absorção de Pb foi 225 % superior ao tratamento sem EDTA, o qual não diferiu do tratamento onde o EDTA foi parcelado (Tabela 3). Aos 60 dias, verificou-se também que a absorção de Pb pelas plantas que receberam o EDTA parcelado foi estatisticamente superior ao tratamento testemunha. No entanto, a absorção do Pb no tratamento onde o quelante foi aplicado em dose única não diferiu dos outros tratamentos (tabela 3).

**Tabela 3** – Absorção total de Pb pela plantas de feijão-de-porco (parte aérea + raiz) em função da aplicação do EDTA, aos 40 e 60 dias.

TRATAMENTO	Pb	
	20 dias	40 dias
	----- mg.vaso <sup>-1</sup> -----	
Sem EDTA	3,55 a	15,46 a
0,25+0,25g.kg <sup>-1</sup> EDTA	3,31 a	18,80 b
0,5g.kg <sup>-1</sup> EDTA	8,06 b	16,66 ab

Médias seguidas por mesma letra nas colunas não diferem si, pelo teste de Tukey com 95% de probabilidade

O potencial das plantas em fitorremediar o solo pode ser medido usando alguns índices. O índice de translocação (IT) sugerido por BICHEQUER & BOHRLIN e citado por PAIVA et al. (2002) avalia a capacidade das espécies em translocar os metais da raiz para a parte aérea. O tratamento que recebeu aplicação única de EDTA apresentou um IT de 98 % (Tabela 4), considerado ótimo para uma planta fitoextratora. Este fato é importante quando se trata de seleção de plantas fitorremediadoras, uma vez que essa técnica visa a retirada do elemento do solo.

**Tabela 4** – Índice de translocação, fator de transferência, eficiência dos tratamentos em remover o Pb do solo e o tempo necessário para remediar o solo, usando o feijão-de-porco como fitoextratora.

TRATAMENTO	Índice de translocação - IT	Fator de transferência - F	Eficiência	Tempo <sup>(1)</sup>
	----- % -----		----- % -----	-- anos --
Sem EDTA	77,5	0,15	0,33	75,13
0,25+0,25g.kg <sup>-1</sup> EDTA	86,7	0,23	0,46	54,80
0,5g.kg <sup>-1</sup> EDTA	97,8	0,23	0,47	53,34

<sup>(1)</sup> Considerando-se anualmente dois ciclos de cultivo

A transferência dos metais do solo para a planta pode ser avaliada pelo fator de transferência (F) (Tabela 4). Quando se visa a escolha de plantas fitoextratoras torna-se desejável que o valor de F seja o maior possível, indicando alta transferência do metal do solo para a planta e, conseqüentemente, a possibilidade de retirada deste do sistema. Os tratamentos com EDTA apresentaram o mesmo fator de transferência (0,23) e este foi superior ao da testemunha (0,15) (Tabela 4). SANTOS et al. (2007) encontraram valores de transferência próximos ao do presente trabalho, de 0,1 (kenaf) até 0,3 (nabo). Por outro lado, PEREIRA et al. (2007) obtiveram valores de transferência mais elevados, de 0,6, para plantas de milho crescidas em amostras de Latossolo que receberam aplicação de 2400 mg.kg<sup>-1</sup> de Pb, na presença ou não de 0,5 g.kg<sup>-1</sup> de EDTA. Em cultivo hidropônico, ROMEIRO (2007) não observou diferença estatística no fator de transferência (em média 0,04) para as plantas de feijão-de-porco submetidas às doses crescentes de Pb (100 a 400 µmol.L<sup>-1</sup>). O fator de 0,23 aqui encontrado para o feijão-de-porco pode ser considerado baixo se comparado com o valor de 1,7 encontrado para a mostarda indiana (*Brassica juncea*), considerada excelente extratora, no entanto essa tem baixa produção de biomassa (HENRY, 2000). Nesse sentido, o feijão-de-porco, mesmo com fator de transferência relativamente baixo, tem a vantagem de produzir alta quantidade massa seca na parte aérea (aproximadamente 7000 kg.ha<sup>-1</sup>), o que é desejável na fitoextração.

A partir dos índices de translocação e de transferência é possível determinar a eficiência de remoção do Pb e o tempo, em anos, necessário para a remoção desse elemento do solo. Para remover 90 % do Pb do solo seriam necessários 75 anos de cultivo de feijão-de-porco, caso não aplique o EDTA (Tabela 4). Com a adição do quelante, o tempo de remediação reduziria para 54 anos, havendo, portanto, uma redução de 21 anos de cultivo. ZEITOUNI et al. (2007), avaliando o efeito de doses de EDTA na eficiência de absorção de metais (Pb, Cd, Cu, Ni e Zn) por diversas culturas (tabaco, mamona, girassol, pimenta), verificaram que o EDTA reduziu o tempo de cultivo para remediar os solos contaminados. No caso do girassol, para extrair todo o Pb do solo, seriam necessários 1431 cultivos. Caso fosse aplicado 1 mmol.kg<sup>-1</sup> EDTA o número de cultivos abaxaria para 251. Os autores verificaram que a intensidade de tal efeito foi em função da espécie e da dose de EDTA.

Além do Pb, a concentração de outros elementos na massa seca da parte aérea e das raízes das plantas de feijão-de-porco foi afetada pela aplicação de EDTA (Tabela 5).



Na parte aérea do feijão-de-porco houve uma tendência de diminuição nos teores de Ca e de Mg no tratamento que não recebeu EDTA (testemunha), em relação àqueles que o recebeu, principalmente quando a dose do quelante foi parcelada (Tabela 5). A partir dos dados de especiação iônica do solo (Tabela 2) observa-se que a maior quantidade desses elementos na planta está relacionada a uma maior porcentagem do elemento ligado ao EDTA. Resultado semelhante foi observado por PEREIRA (2005), que verificou uma diminuição da concentração de Ca na parte aérea de plantas de feijão-de-porco crescidas em solo contaminado com Pb e com adição de 0,5 g.kg<sup>-1</sup> de EDTA. Segundo HUANG & CUNNINGHAM (1996), na presença de Pb, pode ocorrer a inibição da absorção de Ca<sup>+2</sup> pelo bloqueio dos canais de Ca da membrana plasmática ou transporte competitivo do Pb<sup>+2</sup> com o Ca<sup>+2</sup> pelos canais de Ca.

**Tabela 5** – Efeito da aplicação única e parcelada de EDTA nas quantidades acumuladas dos elementos na parte aérea e raiz de plantas de feijão-de-porco, 60 dias após a emergência.

TRATAMENTO	Ca	Mg	Al	Cu	Fe	Mn	Zn
Parte Aérea							
	-----g.vaso <sup>-1</sup> -----			-----mg.vaso <sup>-1</sup> -----			
Sem EDTA	374,91 a	72,20 ab	0,94 a	0,10 a	1,41 a	1,68 a	0,48 a
0,25+0,25 g kg <sup>-1</sup> EDTA	432,80 b	78,17 b	1,15 a	0,12 a	2,26 b	1,90 a	0,53 a
0,5 g kg <sup>-1</sup> EDTA	398,23 ab	67,57 a	1,12 a	0,10 a	1,95 b	1,77 a	0,51 a
Raiz							
	-----g.vaso <sup>-1</sup> -----			-----mg.vaso <sup>-1</sup> -----			
Sem EDTA	16,00 a	5,21 a	13,19 a	0,03 b	8,30 c	0,08 a	0,08 a
0,25+0,25 g kg <sup>-1</sup> EDTA	12,09 a	6,40 ab	8,28 b	0,02 b	5,06 b	0,07 a	0,09 a
0,5 g kg <sup>-1</sup> EDTA	43,47 b	9,59 b	0,17 c	0,01 a	0,23 a	0,17 b	0,07 a

Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem si, pelo teste de Tukey com 95% de probabilidade.

Chama atenção que a influência do EDTA na concentração dos vários elementos na planta foi mais pronunciada nas raízes, destaque para o Al, Fe, Ca, Mg e Mn (Tabela 5). Nesta tabela verifica-se uma diminuição de Al e de Fe e um aumento nos

teores de Ca, Mg e Mn, principalmente, no tratamento que recebeu dose única do quelante. Segundo VASSIL et al. (1998), o  $Zn^{2+}$  e o  $Ca^{2+}$  estão envolvidos na estabilização da membrana plasmática e a presença de quelantes sintéticos no solo pode alterar este equilíbrio. Influência de quelantes na absorção de Al, Fe, Mn, Ca e Mg foram verificados por vários autores. LÓPES et al. (2007), trabalhando com plantas de alfafa em cultivo hidropônico, verificaram um aumento na concentração de Ca nas raízes dos tratamentos que receberam  $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$  de EDTA. O mesmo autor relatou a alteração na concentração de outros nutrientes nas plantas, pela adição do quelante; no caso do Fe e do Zn, houve diminuição nas raízes e aumento na parte aérea, e para os demais elementos como Mg, Mn, Cu e K, o decréscimo ocorreu em toda a planta.

No solo houve aumento da disponibilidade de Pb, extraído com DTPA pH 7,3, decorrente da aplicação única de EDTA, aos 40 dias após a emergência das plantas de feijão-de-porco (Tabela 6). Tal efeito não foi verificado aos 60 dias, onde todos os tratamentos apresentaram a mesma disponibilidade de Pb, avaliada pelo extrator DTPA. Este fato ocorreu devido a maior disponibilidade de Pb pela quelação com o EDTA. PEREIRA et al. (2007), avaliando a disponibilidade de Pb pelos métodos DTPA e Mehlich-3, verificaram que na presença de EDTA ambos foram eficientes em avaliar a fitodisponibilidade de Pb.

**Tabela 6** – Concentração de Pb no solo, extraído com DTPA e total (USEPA 3051), 40 e 60 dias após a emergência das plantas de feijão-de-porco.

TRATAMENTO	Pb - DTPA		Pb - USEPA 3051	
	40 dias	60 dias	40 dias	60 dias
	----- mg kg <sup>-1</sup> -----			
Sem EDTA	847,4 a	913,8 a	1888,4 a	1889,8 a
0,25+0,25 g kg <sup>-1</sup> EDTA	868,0 a	946,4 a	1959,4 a	1826,6 a
0,5 g kg <sup>-1</sup> EDTA	931,8 b	943,0 a	1947,4 a	1824,8 a

Médias seguidas de letras iguais nas colunas não diferem entre si pelo Teste Tukey  $p < 0,05$

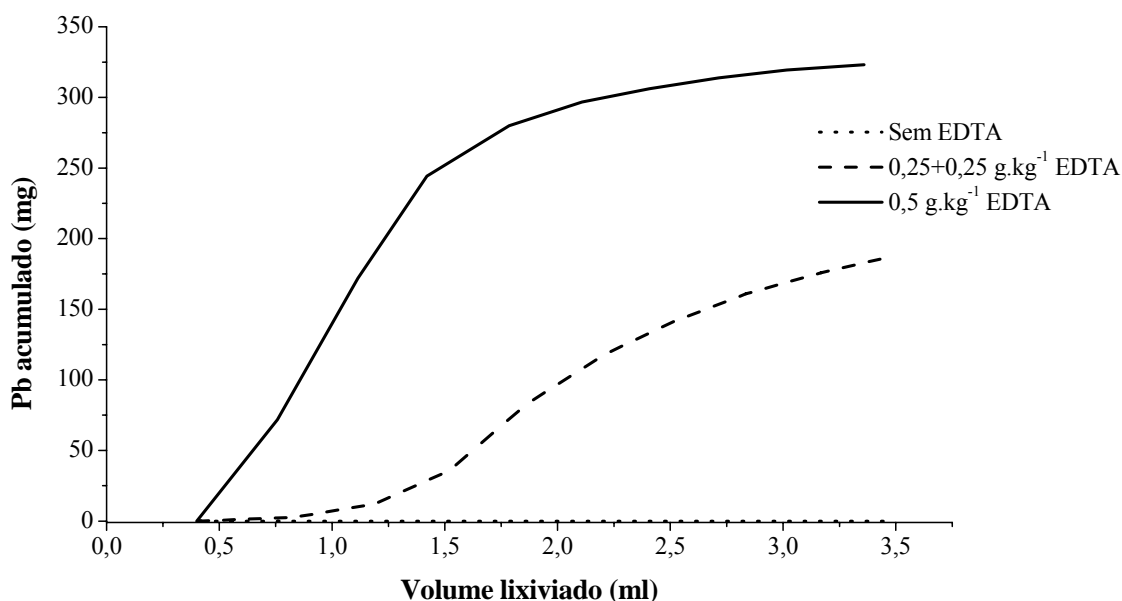
O coeficiente de correlação entre o Pb acumulado na parte aérea do feijão-deporco e Pb extraído do solo pelo DTPA foi de 0,93, o que indica que este extrator é eficiente em avaliar a disponibilidade de Pb no solo, como relatado por ABREU (1995).

#### **4.2 Efeito da Aplicação de EDTA na Movimentação Vertical de Chumbo no Solo**

Embora o Pb seja um dos metais com menor mobilidade no solo (ALLOWAY, 1997), a adição de EDTA aumentou sua movimentação vertical (Tabela 7). Independentemente do parcelamento ou não de EDTA no solo, o acúmulo de Pb no lixiviado em função do volume coletado foi muito mais elevado quando foi adicionado o quelante ao solo (Figura 6). SUN et al. (2001), avaliando a lixiviação de metais pela aplicação de  $0,01 \text{ g.kg}^{-1}$  EDTA em diferentes solos, observaram alta mobilidade do Pb no perfil devido à aplicação de EDTA. Outros pesquisadores também verificaram que o Pb pode tornar-se móvel no solo na presença de EDTA (GREMAN et al., 2003; LIPHADZI et al., 2003; TANDY et al. 2004; WU et al., 2004; HAUSER et al., 2005). MADRID et al. (2003), avaliando a eficiência da fitorremediação associada à aplicação de  $0,5 \text{ g.kg}^{-1}$  EDTA em solo contaminado por metais devido à adição de lodo de esgoto, observaram alta movimentação de Pb no perfil. O Pb concentrou-se principalmente abaixo dos 30 cm e atingiu um pico de  $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$ . Além do Pb, outros metais também foram lixiviados juntamente com a água de drenagem.

**Tabela 7** – Porcentual do Pb lixiviado em relação ao total de Pb presente na amostra de solo da coluna.

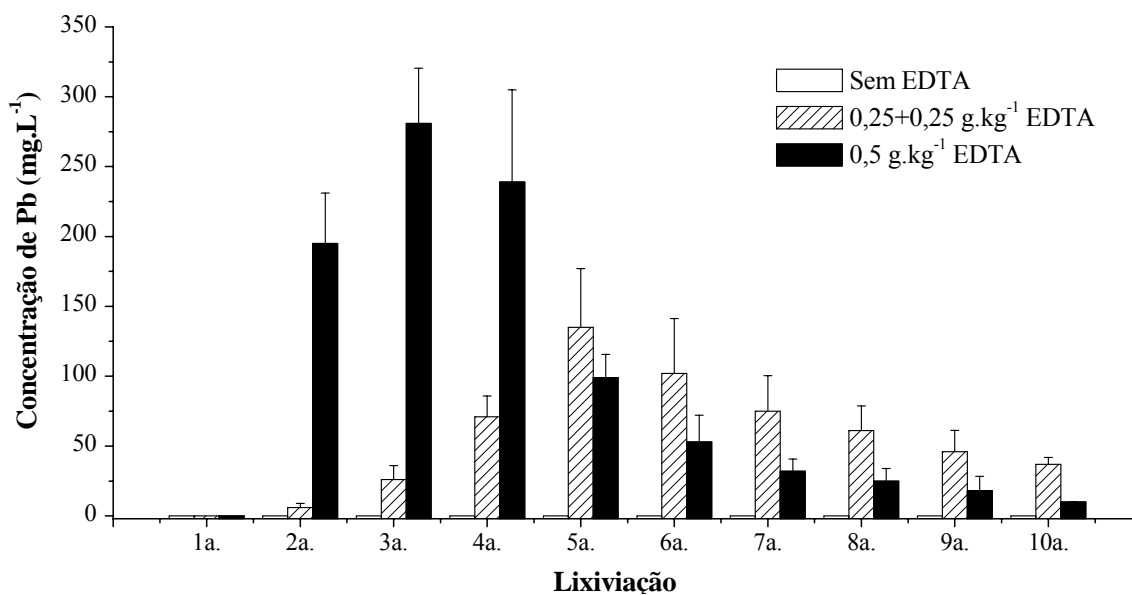
TRATAMENTO	Pb LIXIVIADO										Somatório
	Lixiviações										
	1a.	2a.	3a.	4a.	5a.	6a.	7a.	8a.	9a.	10a.	
	----- % -----										
<b>Sem EDTA</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>
<b>0,25 +0,25 g.kg<sup>-1</sup> EDTA</b>	0,00	0,15	0,53	1,30	2,64	1,95	1,28	1,09	0,83	0,64	<b>10,41</b>
<b>0,50 g.kg<sup>-1</sup> EDTA</b>	0,00	3,99	5,56	4,02	1,98	0,94	0,52	0,43	0,31	0,20	<b>17,95</b>



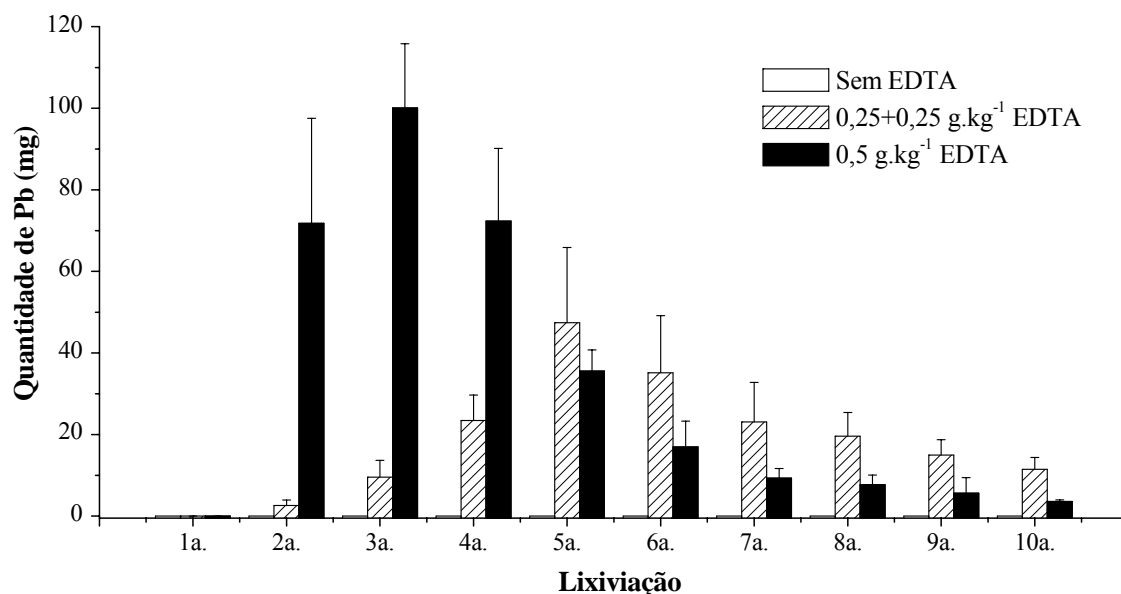
**Figura 6** – Acúmulo de Pb no lixiviado em função de volume coletado e do parcelamento do EDTA no solo.

Quanto ao efeito do modo de aplicação do EDTA na movimentação de Pb no solo, observou-se que o parcelamento, em duas vezes de 0,25 g.kg<sup>-1</sup> de EDTA, afetou menos a lixiviação de Pb, comparativamente à mesma dose (0,5 g.kg<sup>-1</sup>) aplicada em uma única vez (Figura 7). Existem algumas recomendações para o parcelamento da

aplicação do EDTA no solo, em estudos de fitoextração, visando com isso diminuir ou evitar a lixiviação de metais no perfil do solo (WENZEL et al., 2003; GREMAN et al., 2001). Contudo, em função dos resultados observados no presente trabalho, presume-se que a aplicação do quelante no solo deva ser cautelosa. A quantidade de Pb lixiviada a cada coleta nos tratamentos em que foi aplicado EDTA (Figura 8), atingiu valores, que alcançando águas subterrâneas, podem ser prejudiciais ao ambiente e ao homem. Do total de Pb presente nas colunas, aproximadamente 18 e 10,5 % do Pb, dose única e parcelada, respectivamente, foram lixiviados. CHEN et al. (2004), aplicando EDTA para auxiliar a fitoextração de solos com metais pesados, obtiveram lixiviação de 4 % do Pb do solo. Segundo norma da CETESB (2006), valores de Pb superiores a  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  em água subsuperficiais, estão dentro do nível de intervenção, ou seja, valores acima dos quais existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana. Tal resultado corrobora com o obtido por WU et al. (2004), que estudaram o risco potencial de lixiviação de metais pela aplicação de EDTA.



**Figura 7** – Concentração de Pb no lixiviado em cada coleta.



**Figura 8** – Quantidade de Pb lixiviada a cada coleta.

Ressalta-se que a lixiviação de Pb é menor e mais gradual pela aplicação parcelada de EDTA no solo (Figura 7). O pico máximo de Pb no lixiviado foi de 150 mg.L<sup>-1</sup> na dose parcelada e de 275 mg.L<sup>-1</sup> no tratamento que recebeu aplicação única (Figura 6). Tais concentrações foram atingidas após lixiviação de 1,1 e 1,86 L, nos tratamentos de dose parcelada e única, respectivamente. As plantas não têm capacidade de absorver uma grande quantidade de metal em curto período, tornando-se interessante que sua disponibilidade seja dosada e contínua ao longo de seu ciclo. Nesse sentido a aplicação de EDTA em dose parcelada mostra-se mais adequada para fitoextração (Figura 8).

No solo, o Pb tendeu a permanecer na camada superficial (0-20 cm) quando não foi aplicado o quelante EDTA (Tabela 8), o que reforça, mais uma vez, a baixa mobilidade do metal. Nesse tratamento sem EDTA, o teor total de Pb foi de aproximadamente 2110 e 211 mg.kg<sup>-1</sup>, respectivamente para as camadas de 0-20 e 20-40 cm de profundidade. Na presença de EDTA os teores de Pb foram, em média, de 1200 e 520 mg.kg<sup>-1</sup>, respectivamente para as camadas de 0-20 e 20-40 cm de profundidade, comprovando que o EDTA contribui para a movimentação vertical de Pb no solo.

**Tabela 8** – Chumbo no solo das colunas, camadas de 0-20 e 20-40 cm, avaliado pelos métodos DTPA e USEPA 3051.

TRATAMENTO	Pb - DTPA		Pb - USEPA 3051	
	0-20 cm	20-40 cm	0-20 cm	20-40 cm
	----- mg.kg <sup>-1</sup> -----			
Sem EDTA	915,0 c	109,3 a	2031,7 b	211,3 a
0,25+0,25g.kg <sup>-1</sup> EDTA	554,3 b	288,3 b	1212,0 a	537,5 b
0,5g.kg <sup>-1</sup> EDTA	496,1 a	280,9 b	1127,8 a	513,3 b

Médias seguidas por mesma letra nas colunas não diferem si, pelo teste de Tukey com 95% de probabilidade

Considerando todo o Pb do sistema, verifica-se, pelo balanço de massa, que no tratamento testemunha (sem EDTA) 90 % do Pb permaneceu na camada superficial (0-20 cm), não sendo, portanto, lixiviado (Tabela 9). Contudo, pela adição de EDTA, observa-se que ao redor de 50 % do Pb permaneceu nos primeiros 20 cm de solo e 44 % na camada de 20 a 40 cm de profundidade. Este fato mostra que a aplicação de EDTA favorece o transporte de Pb no perfil de solo, podendo este ser lixiviado.

**Tabela 9** – Balanço de massa da quantidade de Pb no sistema.

TRATAMENTO	0-20 cm	20-40 cm	Lixiviado
	-----%-----		
Sem EDTA	90,58	9,42	0,00
0,25+0,25 g kg <sup>-1</sup> EDTA	50,25	44,57	5,18
0,5 g kg <sup>-1</sup> EDTA	47,59	43,32	9,09

### 4.3 Considerações Gerais

A evidência do feijão-de-porco como uma planta fitoextratora de Pb foi confirmada neste trabalho. A utilização do quelante EDTA potencializou a absorção e a translocação do metal na planta. As plantas de feijão-de-porco, mesmo apresentando teores de Pb nas folhas considerados pela literatura como tóxicos, não mostraram sintomas de toxicidade ao metal. O parcelamento do EDTA não influenciou na manifestação dos sintomas visuais de toxidez de Pb e nem na produção de massa seca da parte aérea e raiz.

Ao final do experimento não houve diferença na quantidade de Pb acumulado na parte aérea das plantas que receberam aplicação de EDTA, seja de forma única ou parcelada. Contudo, nos tratamentos em que a aplicação do EDTA foi parcelada, a concentração de Pb nas raízes foi alta, podendo este ser translocado para a parte aérea.

O potencial fitoextrator das plantas de feijão-de-porco, assistido pelo EDTA, foi mantido independentemente da forma de aplicação do EDTA no solo, em dose única ou parcelada. No entanto, no experimento de colunas de lixiviação, ficou claro, que para o ambiente, a aplicação parcelada do quelante fez diferença. Quando o EDTA foi aplicado de forma parcelada houve menor lixiviação de Pb, aproximadamente a metade em relação ao Pb lixiviado pela aplicação da dose única do quelante. Este resultado é de grande importância, uma vez que o Pb lixiviado no perfil do solo pode alcançar águas subsuperficiais, contaminando-as. Além das baixas concentrações de Pb em águas subsuperficiais ( $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) serem consideradas tóxicas, a descontaminação de aquíferos é praticamente impossível usando as técnicas atualmente disponíveis.

Outro aspecto relevante está relacionado com as concentrações de Pb obtidas nos picos máximos de lixiviação. Quando se utilizou a aplicação única de EDTA, a concentração de Pb foi duas vezes maior que a obtida na dose parcela. Neste momento, se o Pb não for absorvido pelas plantas, ele contaminará as camadas mais profundas do solo e poderá atingir os lençóis freáticos, dependendo da profundidade e dos atributos do solo.

Ressalta-se que o ponto de máxima lixiviação, máxima solubilização de Pb, ocorre mais tardiamente quando o EDTA é aplicado de forma parcelada. Portanto, considerando um regime hídrico normal do período de chuvas de uma cidade como



Campinas, na aplicação parcelada de EDTA o ponto de máxima solubilização de Pb coincidiria com estágio de desenvolvimento mais avançado das plantas de feijão-de-porco, estando estas mais aptas para absorver o metal, evitando a sua perda por lixiviação.

## 5 CONCLUSÕES

**a)** A aplicação de EDTA, independente do parcelamento ou não, aumenta a disponibilidade de Pb no solo, favorecendo sua remoção do sistema, bem como facilita a translocação e acúmulo do referido metal para a parte aérea do feijão-de-porco.

**b)** O feijão-de-porco, embora tenha acumulado mais Pb quando recebeu EDTA no solo, não exibiu redução de massa seca da parte aérea, reafirmando seu potencial como espécie fitoextratora de Pb.

**c)** O EDTA aumenta a mobilidade de Pb no solo e conseqüentemente sua lixiviação no perfil, devendo-se preferir pela aplicação parcelada deste quelante, uma vez que tal efeito é menos pronunciado.

**d)** O parcelamento de EDTA é recomendável, porque não altera negativamente a extração de Pb do solo, mas reduz os riscos de lixiviação.

## 6 REFERÊNCIAS

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; RAIJ, B.van; BATAGLIA, O.C.; ANDRADE, J.C. Extraction of boron from soil by microwave heating for ICP-AES determination. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.25, p.3321-3333, 1994.

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; RAIJ, B.van; SANTOS, W.R. Comparação de métodos para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.19, n.3, p.462-468, 1995.

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; ANDRADE, J.C. Distribuição de chumbo no perfil de solo avaliada pelas soluções de DTPA e MEHLICH-3. **Bragantia**, v.57, n.1, 1998.

ABREU, M.F. Extração e determinação simultânea por emissão em plasma de nutrientes e elementos tóxicos em amostras de interesse agrônômico. 1997, 135p. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. New York, John Wiley & Sons, 1990. 390p.

ALMEIDA, E.L. Desenvolvimento de feijão-de-porco (*Canavalia ensiformes*) na presença de chumbo. Campinas. 2007. 57p. Dissertação (mestrado) – Instituto Agrônômico (IAC)

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE CONTROL. Toxicological profile for lead, 2005. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf>, (13 novembro 2006).

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE CONTROL. CERCL priority list of hazardous substances, 2007. <http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/05list.html>, (10 novembro 2007).

BLAYLOCK, M.J., SALT, D.E., DUSHENKOV, ZHAKAROVA, O., GUSSMAN, C., KAPULNIK, Y., ENSLEY, B.D., RASKIN, I., Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents. **Environmental Science and Technology**, v.31, p.860-865, 1997.

BLAYLOCK, M.J.; HUANG, J.W. Phytoextraction of metals. **Brazilian Journal of Plants Physiology**, v.17, n.1, p.53-69, 2005.

BRAGA, N.R.; WUTKE, E.B.; AMBROSANO, E.J.; BULISANI, E.A. Feijão-de-Porco. Instituto Agrônômico (IAC), Campinas. 2008. <<http://www.iac.sp.gov.br/Tecnologias/feijaodeporco>> (30 abril 2008).

CANCELA, R.C. Contenido de macro-, micronutrientes, metales pesados y otros

elementos em solos naturais de São Paulo (Brasil) y Galicia (Espana). A Coruña, 2002, 579p. Tese (Doutorado) - Universidad de A Coruña.

CANTARELLA, H., TREVELIN, P.C.O. Determinação de nitrogênio inorgânico pelo método da destilação a vapor. In: Análises químicas para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Raij B.van et al. (eds.). Instituto Agronômico, Campinas, p.270-276, 2001.

CAO, X.; MA, L.Q.; CHEN, M.; HARDISON, D.W.; HARRIS, W.G. Lead transformation and distribution in the soil of shooting ranges in Florida, USA. **The Science of the Total Environmental**, v.307, p.179-189, 2003.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Relação de áreas contaminadas no estado de São Paulo. [http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas\\_contaminadas/areas.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/areas.asp), (3 dezembro 2007)

CHEN, Y.; LI, X.; SHEN, Z. Leaching and uptake of heavy metals by ten different species of plants during an EDTA-assisted phytoextraction process. **Chemosphere**, v.57, n.3, p.187-196, 2004.

CORDEIRO, R. & LIMA-FILHO, E.C. The inadequacy of threshold values for preventing lead poisoning in Brazil. **Cadernos de Saúde Pública**, v.11 n.2, p. 177-186, 1995.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília, 1999. 412p.

ENSLEY, B.D. Rationale for use of phytoremediation. In. Phytoremediation of toxic metals – Using plants to clean up the environment. Raskin & Ensley (eds.). Ed. Wiley-interscience, New York. 269p. 2000.

FERREIRA, D.F. Programa SISVAR Versão 4.6 (Build 63). Lavras: UFLA, 1999.

FIGUEIREDO, B.R.; CAPITANI, E.M.; GITAHY, L.C. Exposição humana à contaminação por chumbo e arsênio no vale do ribeira (SP-PR). Anais II Encontro da ANPPAS, Indaiatuba-SP, 2004. CD-Rom.

GEEBELEN, W.; VANGRONVELD, J.; ADRIANO, D.C.; POUCKE, L.C.V.; CLIJSTERS, H. Effects of Pb-EDTA and EDTA on oxidative stress reactions and mineral uptake in *Phaseolus vulgaris*. **Physiologia Plantarum**, v.115, p.377-384, 2002.

GREMAN, H.; VELIKONJA-BOLTA; S.; VODNIK, D.; KOS, B.; LESTAN, D. EDTA enhanced heavy metal phytoextraction: metal accumulation, leaching and toxicity. **Plant and Soil**, v.235, n.1, p.105-114, 2001.

GREMAN H.; VODNIK, D.; VELIKONJA-BOLTA, S.; LESTAN D. Ethylenediaminedissuccinate as a New Chelate for Environmentally Safe Enhanced Lead Phytoextraction. **Journal of Environmental Quality**, v.32, p.500–506, 2003.

GUSTAFSSON, J. P. Visual MINTEQ version 2.30. Department of Land and Water Resources Engineering. Exposure Assessment Medels. <http://www.lwr.kth.se/english/ourSoftware/vminteq/>, (12 agosto 2006)

HAUSER, L.; TANDY, S.; SCHULIN, R.; NOWACK, B. Column extraction of heavy metals from soil using the biodegradable chelating agent EDDS. **Environmental Science Technology**, v. 39, p.6819-6824, 2005.

HENRY, J.R. An overview of phytoremediation of lead and mercury. National Network of Environmental Management Studies (NNEMS), prepared for U.S. Environmental Protection Agency. Washington. 51p. 2000.

HORNG, TSEN-JENG.; SU-CHIACHUN.; KING-VAE.; TSEN-JH.; SU-CC. Absorption of various heavy metals by hydroponic water spinach. **Journal of Agriculture and Forestry**, v. 50, n.4, p.1-11, 2001.

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

HUANG, J. W., CHEN, J.; BRTI, W.R., CUNNINGHAM, S.D. Phytoremediation of lead-contaminated soil: role of synthetic chelates in lead phytoextraction. **Environmental Science Technology**, v.31, p.800-805, 1997

KABATA-PENDIAS, A. Trace elements in soil and plants. 3.ed. Boca Raton: CRC press, Florida. 315p. 2000.

KEIZER, M.G. Basic principles of chemicalspeciation calculations. In. Soil pollution and soil protection. Hann & Visser-Reyneveld (eds.). Wageningen Agricultural University. Wageningen. 1996. 306p.

KOMÁREK, M.; TLUSTOS, P.; SZÁKOVÁ, J.; CHRASTNY, V.; ETTLER, V. The use of maize and poplar in chelant-enhanced phytoextraction of lead from contaminated soils. **Chemosphere**, v.67, p.640-651, 2007

LASAT, M.M., BAKER, A.J.M.; KOCHIAN, L.V. Physiological characterization of root  $Zn^{2+}$  absorption and translocation to shoots in Zn hyperaccumulator and nonaccumulator species of *Thlaspi*. **Plant Physiology**, v.112, p.1715–1722, 1996.

LASAT, M.M. Phytoextraction of toxic metals: A review of biological mechanisms. **Journal of Environmental Quality**, v.31, p.109-120, 2002.

LAVORENTI, A. Equilíbrio dos complexos e quelatos. Publicação Destinada ao Ensino de Ciências – Química. Piracicaba, 2002. <<http://www.lce.esalq.usp.br/lavorenti.html>> (27 abril 2008).

LIPHADZI, M.S.; KIRKHAM, M.B.; MANKIN, K.R.; PAULSEN, G.M. EDTA-assisted heavy-metal uptake by poplar and sunflower grown at a long-term sewage-sludge farm. **Plant and Soil**, v. 257, p.171-182, 2003.

LIPHADZI, M.S.; KIRKHAM, M.B. Availability and uptake of heavy metals in EDTA-assisted phytoremediation of soil and composted biosolids. **South African Journal of Botany**, v.72, p.391-397, 2006.

LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society of American Journal**, v.42, n.3, p.421-428, 1970.

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

LÓPEZ, M.L.; PERALTA-VIDEA, J.R.; BENITES, T.; DUARTE-GARDEA, M.; GARDEA-TORRESDEY, J.L. Effects of Lead, EDTA, and IAA on Nutrient Uptake by Alfalfa Plants. **Journal of Plant Nutrition**, v.30, p.1247-1261, 2007.

LUBBEN, S.; SAUERBECK, D. The uptake and distribution of heavy metals by spring wheat. **Water and Air Soil Pollution**, v.57-58, p.239-247, 1991.

LUO, C.; SHEN, Z.; XIANGDONG, L. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS. **Chemosphere**, v.59, p.1-11, 2005.

MADRID, F., LIPHADZI, M.S., KIRKHAM, M.B. Heavy metal displacement in chelate-irrigated soil during phytoremediation. **Journal of Hydrology**, v.271, p.107-119, 2003.

McGREGOR, S. Argonne researchers confirm lead as cause of Beethoven's illness. Argonne, 2005 [http://www.anl.gov/Media\\_Center/News/2005/news051206.html](http://www.anl.gov/Media_Center/News/2005/news051206.html) (25 junho de 2007)

MELO, E.E.C.; NASCIMENTO, C.W.A.; SANTOS, A.C.Q. Solubilidade, fracionamento e fitoextração de metais pesados após aplicação de agentes quelantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.30, n.6, p.1051-1060, 2006.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Secretaria de Vigilância Sanitária. Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos. Portaria 15, de 13 de março de 1990. **Diário Oficial**, Brasília, Seção 1, Quinta-feira, 15 de março de 1990.

MILLER, W.P.; McFEE, W.W.; KELLY, J.M. Mobility and retention of heavy metals in sandy soils. **Journal Environmental Quality**, v.12, p.579-584, 1983.

NASCIMENTO, C.W.A.; AMARASIRIWARDENA, D.; XING, B. Comparison of natural organic acids synthetic chelantes at enhancing phytoextraction of metal from a multi-metal contaminated soil. **Environmental Pollution**, v. 140, p.114-123, 2006.

NASCIMENTO, C.W.A.; XING, B. Phytoextraction: a review on enhanced metal availability and plant accumulation. **Scientia Agricola**, v.63, n.3, p.299-311, 2006.

NRIAGU, J. O. Saturnine gout among Roman aristocrats. Did lead poisoning contribute to the fall of the Empire? **National England Journal of Medicine**, v.308, n.11, p.660-663, 1983.

PAIVA, H.N.; CARVALHO, J.G.; SIQUEIRA, J.O. Efeito de Cd, Ni, Pb e Zn sobre mudas de Cedro (*Cedrela fissilis* Vell.) e de Ipê-roxo (*Tabebuia impetiginosa* (Mart.) Standley) em solução nutritiva. **Revista Árvore**, v.24, n.4, p.369-378, 2000.

PAIVA, H.N.; CARVALHO, J.G.; SIQUEIRA, J.O. Índice de translocação de nutrientes em mudas de cedro (*Cedrela fissilis* Vell.) e de ipê-roxo (*Tabebuia impetiginosa* Mart. Standl.) submetidas a doses crescentes de cádmio, níquel e chumbo. **Revista Árvore**, v.26, p.467-473, 2002.

PEREIRA, B.F.F. Potencial fitorremediador das culturas de feijão-de-porco, girassol e milho cultivadas em latossolo vermelho contaminado com chumbo. Campinas, 2005, 68p. Dissertação (mestrado) - Instituto Agrônômico (IAC).

PEREIRA, B.F.F.; ABREU, C.A.; ROMEIRO, S.; LAGOA, A.M.M.A.; PAZ-GONZÁLES, A. Pb-phytoextraction by maize in a Pb-EDTA treated oxisol. **Scientia Agricola**, v.64, n.1, p.52-60, 2007.

PIERANGELE, M.A.P. Chumbo em latossolos brasileiros: adsorção e dessorção sob efeito de pH e força iônica. Lavras, 1999. 108p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras (UFLA)

RAIJ, B.van; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S.; BATAGLIA, O.C. Análise química de solos para fins de fertilidade. Campinas, Fundação Cargill, 170p. 1987.

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

RIBEIRO-FILHO, M.R.; SIQUEIRA, J.O.; CURI, N.; SIMÃO, J.B.P. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, p.495-50, 2001.

ROMEIRO, S. Potencial de *Ricinus Communis* L. *Helianthus Annus* L. e *Canavalia Ensiformes* L. como extratoras de chumbo em solução nutritiva. Campinas, 84p. 2005. Dissertação (Mestrado) - Instituto Agrônômico (IAC)

ROMEIRO, S.; LAGÔA, A.M.; FURLANI, P.R.; ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; ERISMANN, N.M. Lead uptake and tolerance of *Ricinus communis* L. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v.18, n.4, p.483-489, 2006.

SANTOS, G.C.G. Comportamento de B, Zn, Cu, Mn e Pb em solo contaminado sob cultivo de plantas e adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico. Piracicaba, 149p. 2005. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”

SANTOS, G.C.G.; RODELLA, A.A.; ABREU, C.A. Fitorremediação de solo contaminado por zinco, cobre, manganês, chumbo e boro por plantas de kenaf, mostarda, nabo e amaranto. **Ciência Rural**, 2008. Em prelo.

SARRET, G.; VANGRONSVELD, J.; MANCEAU, A.; MUSSO, M.; D’HAEN, J.; MENTHONNEX, J.; HAZEMANN, J. Accumulation forms of Zn and Pb in *Phaseolus vulgaris* in the presence and absence of EDTA. **Environmental Science & Technology**, v.35, n.13, p.2854-2859, 2001.

SILVA, B.C.E. Chumbo. Balanço Mineral Brasileiro 2001. Ministério de minas e energia, Brasília, 2001. <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/chumbo.pdf>, (29 dezembro 2006).

SOBRINHO, N.M.B.; VELOSO, A.C.X. & COSTA, L.M. Lixiviação de Pb, Zn, Cd e Ni em solo podzólico vermelho amarelo tratado com resíduos siderúrgicos. **Floresta and Ambiente**, v.6, n.1, p.65-75, 1999.

SUN, B.; ZHAO, F.J.; LOMBI, E.; McGRATH, S.P. Leaching of heavy metal from contaminated soils using EDTA. **Environmental Pollution**, v.113, p.111-120, 2001.

TANDY, S.; BOSSART, K.; MUELLER, R.; RITSCHER, J.; HAUSER, L.; SCHULIN, R.; NOWACK, B. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. **Environmental Science Technology**, v.38, p.937-944, 2004.

TANHAN, P.; KRUATRACHUE, M.; POKETHITIYOOK, P.; CHAIYARAT, R.; Uptake and accumulation of cadmium, lead and zinc by Siam weed [*Chromolaena odorata* (L.) King & Robinson]. **Chemosphere**, v.68, p.323-329, 2007.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3051: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soil and oils. 2004. [http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/3\\_series.htm](http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/3_series.htm), (7janeiro 2008).

VASSIL, A.D.; KAPULNIK, Y.; RASKIN, I.; SALT, D.E. The role of EDTA in lead transport and accumulation by Indian mustard. **Plant Physiology**, v.117, n.2, p.447-453, 1998.



WENZEL, W.W.; REINHARD, U.; SOMMER, P.; SACCO, P. Chelate-assisted phytoextraction using canola (*Brassica napus* L.) in outdoors pot and lysimeter experiments. **Plant and Soil**, v.249, p.83-96, 2003.

WOLT, J.D. Obtaining soil solution: laboratory methods. In: WOLT, J.D. Soil solution chemistry: applications to environmental science and agriculture. New York: John Wiley & Sons, p. 95-120, 1994.

WU J.; HSU, F.C.; CUNNINGHAM, S.D. Chelate-assisted Pb phytoremediation: Pb availability, uptake, and translocation constraints. **Environmental Science Technology**, v.33, p.1898-1904, 1999.

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

WU, Q.; HENDERSHOT, W.H.; MARSHALL, W.D.; GE, Y. Speciation of cadmium, copper, lead, and zinc in contaminated soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.31, n.9 e 10, p.1129-1144, 2000.

ZEITTOUNI, C.F. Eficiência de espécies vegetais como fitoextratoras de cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco de um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico. Campinas, 2003, 91p. Dissertação (mestrado) - Instituto Agrônômico (IAC)

ZEITTOUNI, C.F.; BERTON, R.S.; ABREU, C.A. Fitoextração de cádmio e zinco de um latossolo vermelho-amarelo contaminado com metais pesados. **Bragantia**, v.66, n.4, p.649-657, 2007.

## ANEXOS

**Anexo 1** - Efeito da aplicação única e parcelada de EDTA na massa seca, concentração e quantidade de Pb na parte aérea e raiz das plantas de feijão-de-porco, aos 40 e 60 dias após a emergência.

TRATAMENTO	Massa Seca		Concentração Pb		Quantidade Pb		
	Parte Aérea	Raiz	Parte Aérea	Raiz	Parte Aérea	Raiz	Total
	-----mg.kg <sup>-1</sup> -----		-----mg.kg <sup>-1</sup> -----		----- mg.vaso <sup>-1</sup> -----		
	<b>40 dias</b>						
Sem EDTA	24,28	2,70	85,03	550,71	2,06	1,49	3,55
0,25+0,25g.kg <sup>-1</sup> EDTA	22,91	2,30	83,61	610,59	1,91	1,40	3,31
0,5g.kg <sup>-1</sup> EDTA	23,24	2,41	240,25	1031,28	5,58	2,48	8,06
	<b>60 dias</b>						
Sem EDTA	37,36	4,33	320,84	802,53	11,98	3,48	15,46
0,25+0,25g.kg <sup>-1</sup> EDTA	35,34	3,41	463,04	737,35	16,29	2,51	18,80
0,5g.kg <sup>-1</sup> EDTA	36,57	3,62	444,45	102,83	16,29	0,37	16,66

**Anexo 2** – Efeito da aplicação única e parcelada de EDTA na concentração dos principais íons da solução do solo, aos 40 e 60 dias após a emergência.

TRATAMENTO	pH	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Na <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	DOC	EDTA <sup>4-</sup>
----- mg.L <sup>-1</sup> -----																				
<b>40 dias</b>																				
Sem EDTA	7,3	0,08	249,3	0,00	0,0	5,7	44,4	0,47	16,9	0,1	0,5	0,2	95,5	207,0	0,0	255,5	0,8	7,0	221,9	0,0
0,25+0,25g.kg <sup>-1</sup> EDTA	7,2	0,02	309,1	0,05	7,8	5,2	57,8	0,94	58,6	245,7	0,9	0,3	117,0	225,5	222,0	309,5	0,6	2,9	221,9	317,5
0,5g.kg <sup>-1</sup> EDTA	7,0	0,05	327,6	0,03	3,2	5,9	59,6	0,02	82,0	333,1	2,0	1,6	121,8	233,2	287,5	330,5	1,0	0,6	221,9	507,1
<b>60 dias</b>																				
Sem EDTA	7,5	0,00	51,0	0,00	0,0	9,5	15,7	0,00	22,1	3,8	0,3	1,3	69,0	13,0	0,0	290,5	1,5	10,7	221,9	0,0
0,25+0,25g.kg <sup>-1</sup> EDTA	7,1	0,05	59,6	0,05	6,4	5,7	18,1	0,07	140,6	182,6	1,2	0,2	93,5	22,9	466,0	319,0	0,9	9,4	221,9	627,0
0,5g.kg <sup>-1</sup> EDTA	7,0	0,07	33,4	0,02	3,0	5,7	11,0	0,00	93,7	103,5	0,8	0,0	47,0	49,0	261,5	175,5	0,8	8,8	221,9	579,6

**Anexo 3** – Volume coletado nas colunas a cada lixiviação e a concentração e quantidade de Pb no mesmo devido ao efeito da aplicação única e parcelada de EDTA.

LIXIVIAÇÃO	Volume lixiviado			Concentração de Pb no lixiviado			Quantidade de Pb lixiviada		
	Sem EDTA	0,25 +0,25 g.kg <sup>-1</sup> EDTA	0,50 g.kg <sup>-1</sup> EDTA	Sem EDTA	0,25 +0,25 g.kg <sup>-1</sup> EDTA	0,50 g.kg <sup>-1</sup> EDTA	Sem EDTA	0,25 +0,25 g.kg <sup>-1</sup> EDTA	0,50 g.kg <sup>-1</sup> EDTA
	----- L -----			-----mg.L <sup>-1</sup> -----			-----mg.lixiviado <sup>-1</sup> -----		
<b>1</b>	0,413	0,404	0,399	0,01	0,01	0,01	0,003	0,010	0,005
<b>2</b>	0,417	0,430	0,358	0,01	6,06	195,40	0,003	1,320	25,742
<b>3</b>	0,397	0,356	0,357	0,00	26,45	280,68	0,001	4,082	15,725
<b>4</b>	0,303	0,329	0,307	0,00	70,87	238,63	0,001	6,258	17,801
<b>5</b>	0,314	0,346	0,365	0,01	134,78	98,67	0,002	18,445	5,151
<b>6</b>	0,334	0,347	0,323	0,01	101,58	52,83	0,004	14,002	6,303
<b>7</b>	0,283	0,302	0,299	0,00	75,46	31,52	0,000	9,705	2,298
<b>8</b>	0,347	0,322	0,308	0,00	60,89	25,16	0,000	5,823	2,400
<b>9</b>	0,289	0,333	0,300	0,00	45,77	18,19	0,000	3,751	3,776
<b>10</b>	0,372	0,313	0,343	0,00	36,61	10,50	0,000	2,882	0,360
<b>TOTAL</b>	<b>3,469</b>	<b>3,482</b>	<b>3,359</b>	-	-	-	<b>0,014</b>	<b>66,279</b>	<b>79,562</b>



# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)