



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química



TESE DE DOUTORADO

Avaliação do potencial fitorremediador da mamona (*Ricinus communis L.*) e girassol (*Helianthus annuus L.*) quanto à remoção de chumbo e tolueno em efluentes sintéticos.

Anita Maria de Lima

ORIENTADOR: Prof^a Dra. Josette Lourdes de Souza Melo
CO- ORIENTADOR: Prof. Dr. Henio Normando de Souza Melo
CO-ORIENTADOR: Prof^a. Dra. Fabíola Gomes de Carvalho

Natal / RN
Maio / 2010.

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Anita Maria de Lima

Avaliação do potencial fitorremediador da mamona (*Ricinus communis L.*) e girassol (*Helianthus annuus L.*) quanto à remoção de chumbo e tolueno em efluentes sintéticos.

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação da Profa. Dra. Josette Lourdes de Sousa Melo e co-orientação do Prof. Dr. Henio Normando de Souza Melo e Profa. Dra. Fabíola Gomes de Carvalho.

Natal / RN
Maio / 2010.

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / PPGEQ
Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nicolas Solimo".

Lima, Anita Maria de.

Avaliação do potencial fitorremediador da mamona (*Ricinus communis* L.) e girassol (*Helianthus annuus* L.) quanto à remoção de chumbo e tolueno em efluentes sintéticos /Anita Maria de Lima. - Natal, 2010.

110 f. : il.

Orientadora: Josette Lourdes de Sousa Melo.

Co-orientador: Henio Normando de Souza Melo.

Co-orientadora: Fábíola Gomes de Carvalho.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Fitorremediação - Tese. 2. Vegetais – Mamona - Tese. 3. Vegetais – Girassol - Tese. 4. Chumbo - Redução - Tese. 5. Tolueno – Redução – Tese. I. Melo, Josette Lourdes de Sousa. II. Melo, Henio Normando de Souza. III. Carvalho, Fábíola Gomes de. IV. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 628.5(043.2)

LIMA, Anita Maria de – Avaliação do potencial fitorremediador da mamona (*Ricinus communis L.*) e girassol (*Helianthus annuus L.*) quanto a remoção de chumbo e tolueno em efluentes sintéticos. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Area de Concentração: Engenharia Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Josette Lourdes de Sousa Melo
Co-orientador: Prof. Dr. Henio Normando de Souza Melo
Co-orientadora: Profa. Dra. Fabíola Gomes de Carvalho

RESUMO: O desenvolvimento de pesquisas que visam atenuar ou até mesmo eliminar os impactos ambientais proporcionados pelas ações antropogênicas, sobretudo pelo reflexo direto dos resíduos industriais nos compartimentos bióticos como solo, água e ar, ganharam maior espaço nos ambientes acadêmicos e na iniciativa privada. Uma técnica de remediação natural é a fitorremediação que consiste na utilização de vegetais (árvores, arbustos, plantas rasteiras e aquáticas) e de sua microbiota associada com o fim de remover, degradar ou isolar substâncias tóxicas ao ambiente. O presente trabalho teve como objetivo avaliar o potencial fitorremediador da mamona (*Ricinus communis L.*) e girassol (*Helianthus annuus L.*), culturas adaptadas da região agreste do Rio Grande do Norte, quanto à redução das concentrações de chumbo e tolueno presentes em efluentes sintéticos que simulam as características da água de produção tratada originada no pólo petroquímico de Guamaré. O experimento foi conduzido em blocos casualizados em 4 réplicas. Foram utilizadas sementes da variedade BRS Energia para o desenvolvimento das mudas de mamona e Catissol 01 para o girassol, ambas cedidas pela EMPARN (Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte). As concentrações de chumbo testadas foram 250, 500 e 1000 µg/L denominados de T2, T3 e T4, respectivamente, para o tolueno as concentrações utilizadas foram 125, 256 e 501 µg/L, denominadas de T5, T6 e T7, respectivamente. Os dados obtidos para remoção de chumbo em relação ao efluente aplicado nos sistemas mamona e girassol foram de 43,89 e 51,85 % (T2), 73,60 e 73,74% (T3) e 85,66 e 87,80% (T4), respectivamente, e para o tolueno foram aproximadamente 52,12e 25,54% (T5), 55,10 e 58,05% (T6) e 79,77 e 74,76% (T7), para mamona e girassol, respectivamente. A partir dos dados obtidos pode-se inferir que mecanismos envolvidos na redução dos contaminantes foram o da fitoextração, com relação ao chumbo e fitodegradação para o tolueno. Contudo pode-se concluir que as culturas mamona e girassol podem ser utilizadas em sistemas de pós-tratamento de efluentes industriais que apresentem este tipo de contaminante.

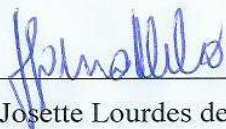
Palavras chave: fitorremediação, mamona, girassol, tolueno e chumbo.

Anita Maria de Lima

Avaliação do potencial fitorremediador da mamona (*Ricinus communis L.*) e girassol (*Helianthus annuus L.*) quanto à remoção de chumbo e tolueno em efluentes sintéticos.

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

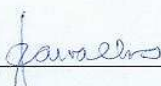
Aprovada em 28 de maio de 2010.



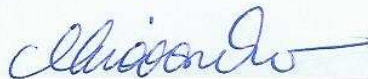
Profª Drª Josette Lourdes de Sousa Melo
Orientadora – UFRN



Prof Dr. Henio Normando de Souza Melo
Co-orientador - UFRN



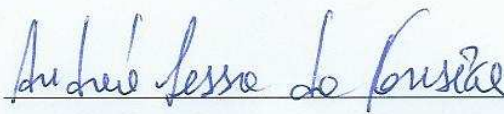
Profª Drª. Fabíola Gomes de Carvalho
Co-orientadora – IFRN



Prof. Dr. Osvaldo Chivone Filho
Membro Interno – UFRN



Prof. Dr. Apolino José Nogueira da Silva
Membro Interno – UFRN



Profª. Drª. Andréa Lessa Fonsêca
Membro Externo – IFRN



Prof. Dr. Douglas do Nascimento e Silva
Membro Externo – UNIFESP

LIMA, Anita Maria de – Assessment of potential for phytoremediation of castor bean (*Ricinus communis* L.) and sunflower (*Helianthus annuus* L.) as the removal of lead and toluene in synthetic wastewater. Doctoral thesis, UFRN, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Concentration area : Environmental Engineering.

ABSTRACT

The development of research that aim to reduce or even eliminate the environmental impacts provided by anthropogenic actions. One of these main action is the discard of industrial waste in the biotic compartments such as soil, water and air, gained more space in academic settings and in private. A technique of phytoremediation involving the use of plants (trees, shrubs, creepers and aquatic) and their associated microorganisms in order to remove, degrade or isolate toxic substances to the environment. This study aimed to evaluate the potential for phytoremediation of castor bean (*Ricinus communis* L.) and sunflower (*Helianthus annuus* L.), wild crops suitable region of Rio Grande do Norte, to reduce concentrations of lead and toluene present in synthetic wastewater that simulate the characteristics of treated water production originated in the petrochemical Guamaré. The experiment was accomplished in randomized blocks in four replicates. Seeds of BRS Energy for the development of seedlings of castor beans and sunflower for Catissol 01, both provided by EMPARN (Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte) were used. Lead concentrations tested were 250, 500 and 1000 µg/L called T2, T3 and T4, respectively, for toluene the concentrations used were 125, 256 and 501 µg/L, called T5, T6 and T7, respectively. The data for removal of lead in relation to sewage systems applied in castor bean and sunflower were 43.89 and 51.85% (T2), 73.60 and 73.74% (T3) and 85.66 and 87.80 % (T4), respectively, and toluene were approximately 52.12 and 25.54% (T5), 55.10 and 58.05% (T6) and 79.77 and 74.76% (T7) for castor and sunflower seeds, respectively. From the data obtained, it can be deduce that mechanisms involved in reducing the contaminants were of phytoextraction, in relation to lead and phytodegradation for toluene. However, it can be concluded that the castor bean and sunflower crops can be used in exhaust after-treatment of industrial effluents that have this type of contaminant.

Key words: phytoremediation, castor bean, sunflower, toluene and lead.

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar a Deus por ter concedido saúde e discernimento para que pudesse desenvolver este trabalho.

A minha mãe Helena pela compreensão e apoio incondicional.

Aos meus orientadores Josette Lourdes de S. Melo Henio Normando de S. Melo, e Fabiola Gomes de Carvalho por acreditarem que poderia desenvolver este trabalho.

Aos amigos bolsistas Érica, Everaldo, Hanniel, Ramon pela ajuda na montagem do experimento, preparação de amostras e realização das análises.

Aos amigos de longa data Elisângela, Magna Angélica, no compartilhamento de alegrias e frustrações desde o mestrado.

A Ana Karla, pelo apoio e força nesses últimos anos, a todos os amigos da pós-graduação e graduação.

Ao professor Afonso Avelino Dantas por ter possibilitado a realização de análises de absorção atômica no seu laboratório e a João Batista por tê-las viabilizado.

Ao professor Mário Kato por viabilizar as análises de cromatografia no Laboratório de Saneamento Ambiental da Universidade Federal de Pernambuco (LSA/UFPE) e ao técnico Luiz Galdino pela realização das análises.

Ao PPGEQ pela oportunidade de aprimoramento acadêmico; a Eusamar e Medeiros pela paciência comigo.

Ao CNPq, CAPES, FINEP e CTPETRO/RELINTE pelos recursos financeiros.

Dedicatória

Dedico este trabalho a Helena Maria da Silva e a
Maria Tereza Coutinho (*in memoriam*).
Mãe e avó, duas mulheres de fibra.

Transformai uma árvore em lenha que ela arderá;
mas, a partir de então não dará mais flores nem frutos
(Rabindranath Tagore).

ÍNDICE

RESUMO	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE TABELAS	xiv
1. Introdução	17
1.1 - Objetivos	19
1.1.1 – Gerais	19
1.1.2 – Específicos	19
1.2 – Hipótese	20
1.3 – Estrutura da tese	20
2. Aspectos teóricos	23
2.1. Poluentes da indústria de petróleo	23
2.1.1 – Tolueno	24
2.1.1.1 – Tolueno no solo	25
2.1.2 – Chumbo	26
2.1.2.1. Chumbo no solo	27
2.2.- Fitorremediação	29
2.2.1– Mecanismos da fitorremediação	31
a)Fitoextração	31
b)Fitotransformação ou fitodegradação	34
c)Fitovolatilização	34
c)Fitoestimulação	35
d)Rizofiltração	37
e)Fitoestabilização	37
2.3-Girassol	40
2.4 - Mamona	41
2.4 – Experimento estatístico	42
2.4.1 – O teste ou prova de Tukey	43
3 - Estado da arte	46
4. Materiais e métodos	49

4.1 – Preparação do sistema	51
4.1.1 – Localização	51
4.1.2 – Solo utilizado	52
4.1.3 – Preparação dos vasos	53
4.2 – Sementes utilizadas	54
4.2.1 – Mamona	54
4.2.2 – Girassol	55
4.3 – Preparação dos efluentes sintéticos	57
4.3.1 – Caracterização da água de produção tratada	57
4.4 – Determinações químicas no solo	59
4.4.1 – Preparação da amostra de solo	59
4.4.2 – Determinação de pH em água	59
4.4.3 – Determinação de pH em KCl	60
4.4.4 – Determinação de cálcio, magnésio e alumínio	60
4.4.5 – Determinação de sódio e potássio	61
4.4.6 – Determinação de carbono no solo	62
4.4.7 – Determinação de chumbo	63
4.5 – Caracterização química do solo utilizado no experimento	64
4.6 - Determinação físico-química do lixiviado	64
4.7 – Determinação dos elementos no tecido vegetal	65
4.8 – Delineamento experimental e tratamento estatístico	65
4.9 – Cálculo da remoção global	66
4.10 – Índice de Translocação	67
4.11 – Cálculo da soma das bases no solo - S	67
5. Resultados	69
5.1 – Lixiviado	69
5.1.1 – Avaliação do pH	69
5.1.2 – Avaliação da condutividade	70
5.1.3 – Avaliação do cloreto	71
5.1.4 – Avaliação da turbidez	71
5.1.5 – Avaliação da cor	72
5.1.6 – Avaliação de sulfato	73

5.1.7 - Avaliação da concentração de chumbo no lixiviado.....	74
5.1.8 – Avaliação da influência do tolueno através da concentração de carbono orgânico total – COT no lixiviado.....	76
5.1.8.1 – Validação da simplificação adotada na remoção de tolueno.....	78
5.2 – Avaliação do desenvolvimento das plantas em relação aos contaminantes	80
5.2.1 – Influência do contaminante chumbo	80
5.2.2 – Influência do contaminante tolueno	83
5.3 – Avaliação da concentração de chumbo na raiz.....	87
5.4 – Avaliação da concentração de chumbo na parte aérea (caule + folhas).	89
5.5 – Índice de Translocação	91
5.6 – Análise química do solo	91
5.6.1 – Avaliação das concentrações de chumbo no solo.....	94
5.7 – Avaliação global do sistema.....	96
6. Conclusões.....	99
7. Referências bibliográficas	102
ANEXOS	108
Anexo 1 - Cromatogramas.....	109
Anexo 2 – Preparo de soluções	110

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Representação da estrutura do tolueno.	24
Figura 2.2. Esquema simplificado da fitorremediação.	30
Figura 2.3. Rota simplificada da translocação do contaminante na planta.	32
Figura 2.4. Descarte sustentável da biomassa obtida pela fitoextração.	33
Figura 2.5. Visão geral das vias de síntese do metabolismo secundário das plantas.	36
Figura 2.6. Mobilização dos nutrientes minerais no solo e absorção dos elementos minerais pelas raízes.	38
Figura 4.1. Esquema proposto para remover contaminantes em efluentes utilizando plantas suportadas em solo inerte.	50
Figura 4.2. Fluxograma de montagem do experimento de fitorremediação.	51
Figura 4.3. Localização do experimento.	52
Figura 4.4. Curva granulométrica do solo utilizado na montagem do experimento.	53
Figura 4.5. Montagem dos vasos a) vaso com a localização do dreno; b) colocação do cascalho na base do vaso; c) sistema de pesagem para o cascalho e areia.	54
Figura 4.6. Sementes de mamona variedade BRS Energia.	54
Figura 4.7. Germinação das mamonas.	55
Figura 4.8. Sementes de girassol variedade Catissol 01.	56
Figura 4.9. Germinação dos girassóis a) sacos para germinação e produção de mudas; b) girassol após a emergência e c) girassois transplatados.	56
Figura 4.9. Distribuição dos tratamentos em blocos.	66
Figura 5.1. Comportamento do pH no lixiviado nos sistemas mamona e girassol.	70
Figura 5.2. Avaliação da condutividade no lixiviado nos sistema mamona e girassol.	70
Figura 5.3. Avaliação de cloreto no lixiviado nos sistemas mamona e girassol.	71
Figura 5.4. Avaliação da turbidez no lixiviado nos sistemas mamona e girassol.	72
Figura 5.5. Avaliação da cor no lixiviado nos sistemas mamona e girassol.	73
Figura 5.6. Avaliação das concentrações de sulfato no lixiviado nos sistemas mamonas e girassol.	74
Figura 5.7. Comportamento da remoção de chumbo no lixiviado obtido nas mamonas.	75
Figura 5.8. Comportamento da remoção de chumbo no lixiviado nos girassois.	76

Figura 5.9. Remoção em % de COT no sistema mamona.	78
Figura 5.10. Remoção em % de COT no sistema girassol.	78
Figura 5.11. Comparação entre as remoções de tolueno, COT e concentração de tolueno no efluente final do experimento adicional no sistema mamona.	79
Figura 5.12. Comparação entre as remoções de tolueno, COT e concentração de tolueno no efluente final do experimento adicional no sistema girassol.	80
Figura 5.13. Acompanhamento do percentual da remoção de chumbo em relação ao desenvolvimento das mamoneiras expresso em altura para os tratamentos a) T2; b) T3 e c) T4.	82
Figura 5.14. Acompanhamento do percentual da remoção de chumbo em relação ao desenvolvimento das plantas de girassol expresso em altura para os tratamentos a) T2; b) T3 e c) T4.	83
Figura 5.15. Desenvolvimento das mamonas em relação a remoção de COT: a) para T5; b) para T6 e c) para T7.	85
Figura 5.16. Desenvolvimento dos girassois em relação a remoção de cot: a) para T5; b) para T6 e c) para T7.	86
Figura 5.17. Conteúdo de chumbo nas raízes das mamonas após a aplicação dos efluentes.	88
Figura 5.18. Conteúdo de chumbo nas raízes de girassol após a aplicação dos efluentes.	89
Figura 5.19. Conteúdo de chumbo na parte aérea após a aplicação dos efluentes no sistema mamona.	90
Figura 5.20. Conteúdo de chumbo na parte aérea após após a aplicação dos efluentes no sistema girassol.	90
Figura 5.21. Índice de Translocação nos sistemas estudados.	91
Figura 5.22. Conteúdo de chumbo no solo após a aplicação dos efluentes – mamonas.	95
Figura 5.23. Conteúdo de chumbo no solo após a aplicação dos efluentes – girassol.	95
Figura 5.24. Acompanhamento das concentrações de chumbo no solo, raízes e parte área e percentual de remoção global nos tratamentos propostos para o sistema mamona.	96
Figura 5.25. Acompanhamento das concentrações de chumbo no solo, raízes e parte área e percentual de remoção global nos tratamentos propostos para o sistema girassol.	97

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Valores de controle para contaminação BTEX em solo e em água subterrânea.	26
Tabela 2.2. Valores de controle para contaminação metais pesados em solo e em água subterrânea.....	28
Tabela 2.3. Substâncias alvo da fitorremediação.	31
Tabela 2.4. Principais vantagens e desvantagens da fitorremediação.	39
Tabela 2.5. Organizações interessadas em fitorremediação.	40
Tabela 4.1. Concentrações de contaminantes presentes em amostra de água de produção tratada.	57
Tabela 4.2. Concentrações dos contaminantes chumbo e tolueno utilizados no experimento.	58
Tabela 4.3. Composição base do afluente sintético utilizado no experimento.....	58
Tabela 4.4. Caracterização do solo utilizado.....	64
Tabela 4.5. Parâmetros que serão analisados nos efluentes do sistema em estudo.	65
Tabela 5.1. Médias das concentrações de chumbo obtidas no lixiviado nas plantas mamona e girassol.....	74
Tabela 5.2. Médias das remoções de chumbo em % nos blocos e nos tratamentos obtidas no lixiviado nas plantas mamona e girassol.	75
Tabela 5.3. Médias das remoções em % de COT obtida no lixiviado nos sistemas girassol e mamona.	77
Tabela 5.4. Correlação entre os valores de COT e Tolueno.....	77
Tabela 5.5. Concentração de chumbo nas raízes dos cultivares mamona e girassol.....	87
Tabela 5.6. Médias dos valores das concentrações de chumbo na parte aérea.....	89
Tabela 5.7 – Análises físico-químicas do solo utilizado no desenvolvimento das mamonas.	92
Tabela 5.8 - Análises físico-químicas do solo utilizado no desenvolvimento dos girassois.	93
Tabela 5.9 – Soma das bases trocáveis no solo antes e depois da aplicação dos contaminantes nas duas culturas analisadas.....	94
Tabela 5.10. Valores médios de concentração de chumbo nos solos cultivados com mamona e girassol.....	94

NOMENCLATURA

Simbolo	Significado
kg –	Kilograma
g	Gramma
Eg	Equivalente grama
M	Concentração molar
cmol	Centimol
L	Litro
dm ³ –	Decímetro cúbico
mL –	Mililitro
COT –	Carbono Orgânico Total
NTU –	nidade Nefelométrica de Turbidez
μS –	micro Siemens
cm –	centímetro
mg –	miligrama
pH -	potencial hidrogênio iônico
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
TCE	Tricloroetileno
PCE	Percloroetileno
TNT	Trinitrotolueno
DNT	Dinitrotolueno
RDX	Ciclotrimetilenotrinitramina –
PCP	1-(1-fenilciclohexil) piperidina
PAHs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
DNA	Ácido desoxirribonucléico
RNA	Ácido ribonucléico
TFSE	Terra Fina Seca em Estufa
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
EDTA	Ácido etilenodiamino tetracético
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EMPARN	Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

A problemática ambiental vem ganhando, ao longo dos anos, maior destaque em todos os setores da sociedade. O desenvolvimento de pesquisas que visam atenuar ou até mesmo eliminar os impactos ambientais proporcionados pelas ações antropogênicas, sobretudo pelo reflexo direto da presença dos resíduos industriais nos compartimentos bióticos como solo, água e ar, ganharam maior espaço nos ambientes acadêmicos nas últimas décadas.

A ideia de que todos têm o direito a um ambiente sadio e equilibrado vêm sendo amplamente difundidas em todo o mundo, impulsionando a sociedade a exigência de legislação ambiental, principalmente no que concerne ao estabelecimento de padrões de poluição mais rigorosos quanto às emissões de poluentes. Neste sentido, o estabelecimento de concentrações mínimas dos elementos considerados tóxicos pelos órgãos ambientais, associado a multas severas para os infratores, impulsionaram os setores produtivos a investir em tecnologias visando o tratamento e padronização dos seus efluentes e resíduos.

Segundo Baird (2002) a estratégia inicial usada no tratamento dos subprodutos tóxicos consistiu em reduzir a quantidade dessas substâncias emitidas para o ambiente, geralmente mediante a captura e disposição de uma grande fração de sua massa antes da ocorrência da dispersão. A captura de poluentes gasosos nas chaminés das usinas termelétricas é um exemplo dessa abordagem; uma vez capturados, os poluentes gasosos são convertidos em sólidos e depois dispostos em aterros. Este tipo de abordagem é caracterizado, de acordo com o autor, como controle final do processo que apresentou algumas desvantagens ao longo do tempo como, por exemplo, a permanência dos elementos tóxicos sem a redução das suas concentrações.

A busca de novas tecnologias ambientais, originadas a partir da necessidade do setor produtivo em cumprir as legislações e atender as exigências dos mercados e consumidores conscientes em relação às questões ambientais, propiciou a mudança de comportamento quanto a forma de produção. De acordo com Baird (2002), a estratégia chamada química verde, consiste na reformulação de rotas sintéticas, de maneira que, em primeiro lugar, não sejam produzidos subprodutos tóxicos. Exemplos da nova estratégia incluem a substituição de solventes orgânicos por água, como meio em que os produtos desejados são formados, ou talvez a eliminação total do solvente; a utilização de substâncias benignas do ponto de vista ambiental para substituir catalisadores à base de metais pesados; e o projeto da fabricação de produtos que sejam recicláveis ou descartáveis sem risco de impacto ao meio ambiente.

No entanto, nem todos os processos produtivos sofreram modificações, ou porque não foram encontrados ainda elementos naturais que possam atuar da mesma forma que os sintéticos, ou pelo fato de que a própria matéria prima utilizada constitui, por si só, o próprio contaminante. Podemos citar o petróleo, a mineração de elementos radioativos e de metais como exemplos deste tipo de insumo.

Dentre os exemplos citados, o petróleo e seus derivados, destacam-se como ícones quando o tema recai sobre impactos ambientais, talvez porque a sociedade moderna ainda não possa prescindir deste recurso natural para o seu desenvolvimento.

Os estudos de novas formas para o tratamento de efluentes domésticos e industriais vêm aumentando gradativamente no Brasil, neste contexto existem correntes que defendem a atenuação natural e a biorremediação. Entretanto, quando mencionamos a utilização dos mecanismos naturais para reduzir elementos tóxicos ou até mesmo as cargas poluidoras, nos deparamos com a falta de dados sobre os mecanismos que regem estes processos, sobretudo com relação aos parâmetros como vazão, tempo de saturação, temperatura entre outros fatores.

Uma técnica de remediação natural é a fitorremediação que, segundo Pletsh *et al* (1999), aplica-se à utilização de vegetais (árvores, arbustos, plantas rasteiras e aquáticas) e de sua microbiota com o fim de remover, degradar ou isolar substâncias tóxicas ao ambiente.

As substâncias xenobióticas geradas pelas diversas atividades humanas incluem compostos inorgânicos, elementos químicos radiativos, hidrocarbonetos derivados do petróleo, pesticidas, herbicidas, explosivos, solventes clorados e resíduos orgânicos industriais. Os métodos químicos e físicos tradicionais de tratamento do solo e da água, como extração com solvente, oxirredução e incineração são bastante dispendiosos e oferecem riscos de contaminação secundária, pois o material contaminado tem que ser transportado ao local de tratamento. Por essas razões, em anos recentes, passou-se a dar preferência a métodos *in situ*, os quais são mais econômicos e tem menor impacto sobre o ambiente.

De acordo com Dinardi *et al* (2003) a estimativa mundial para os gastos anuais com a despoluição ambiental giram em torno de 25 – 30 bilhões de dólares. Este mercado, que já é estável nos Estados Unidos (7 – 8 bilhões), tende a crescer no Brasil uma vez que os investimentos para tratamento dos rejeitos humanos, agrícola e industrial crescem à medida que aumentam as exigências da sociedade e leis mais rígidas são aplicadas. Apesar das pressões, são as tecnologias mais baratas com capacidade de atender uma maior demanda e que apresentam mais capacidade de desenvolvimento que tendem a obter maior sucesso no futuro.

A proposta de tese de doutorado sob o título, **Avaliação do potencial fitorremediador da mamona (*Ricinus communis L.*) e girassol (*Helianthus annuus L.*) na remoção de chumbo e tolueno em efluentes sintéticos**, tem como objetivo aplicar a técnica da fitorremediação, alternativa de polimento no tratamento dos efluentes que apresentem concentrações de metais pesados e hidrocarbonetos.

1.1 - Objetivos

1.1.1 – Gerais

A presente proposta tem como objetivo estudar a utilização de plantas adaptadas ao clima da região nordeste tais como a mamona (*Ricinus Communis L.*) e o girassol (*Helianthus annuus L.*) aplicando a técnica da fitorremediação, visando à redução das concentrações de chumbo e tolueno presentes nos efluentes sintéticos que simulam as características dos efluentes tratados da indústria do petróleo resultando em técnica alternativa para polimento de efluentes que foram submetidos a tratamento prévio.

1.1.2 – Específicos

Para realização desta pesquisa destacam-se as seguintes metas a serem atingidas:

- a) Caracterização da água de produção tratada originada no pólo de Guamaré/RN com vistas a identificar as concentrações de chumbo e tolueno presentes naquele efluente;
- b) Seleção das concentrações de chumbo e tolueno que será aplicada ao sistema solo-planta, levando em consideração o que determina a legislação;
- c) Estudar as remoções, pelas plantas, das substâncias tóxicas em estudo – chumbo e tolueno
- d) Avaliar o desenvolvimento das plantas em relação às concentrações de chumbo e tolueno aplicadas no estudo;
- e) Calcular o Índice de Translocação (IT) para o chumbo nas duas culturas;

1.2 – Hipótese

Os contaminantes presentes em efluentes de petróleo causam sérios danos ao meio ambiente e as técnicas naturais vêm se consolidando como ferramenta promissora na remoção e/ou imobilização desses elementos. Sob este aspecto, propõe-se a utilização da técnica da fitorremediação usando a mamona (*Ricinus communis L.*) e girassol (*Helianthus annuus L.*) como um sistema de polimento para remover concentrações de chumbo e tolueno, em efluentes sintéticos, que simulam as características da água de produção tratada originada na indústria de petróleo.

1.3 – Estrutura da tese

O presente documento está organizado em capítulos (listados a seguir), que facilitará o entendimento sobre o trabalho ora apresentado.

Capítulo I – Introdução - onde este item está inserido, traz uma introdução sobre o tema que norteou o desenvolvimento do trabalho, os objetivos a formulação da hipótese e a descrição da estrutura da tese.

Capítulo II – Aspecto teóricos - são apresentados os aspectos inerentes aos principais efluentes da indústria de petróleo, a descrição sobre os contaminantes estudados, os mecanismos envolvidos na fitorremediação, a descrição das plantas escolhidas para o desenvolvimento do experimento.

Capítulo III – Estado da arte - estão apresentados os trabalhos mais relevantes que utilizaram a técnica da fitorremediação na remoção de contaminantes envolvendo metais pesados e hidrocarbonetos apresentados em ordem cronológica.

Capítulo IV – Metodologia - traz a metodologia utilizada na montagem do experimento, análises realizadas nos efluentes, solo e massa vegetal (raízes e parte aérea), o delineamento experimental utilizado e as fórmulas empregadas em algumas determinações.

Capítulo V – Resultados - nesse capítulo estão apresentados os resultados obtidos que foram dispostos em forma de tabela e gráficos para melhor entendimento e avaliação dos comportamentos ocorridos nos sistemas.

Capítulo VI – Conclusões – destaca-se nesse capítulo as conclusões obtidas a partir da avaliação dos resultados com relação a confirmação da hipótese proposta para o desenvolvimento do trabalho.

Capítulo VII – Referências bibliográficas – neste capítulo são relacionadas à bibliografia mencionada no corpo do trabalho, listada em ordem alfabética seguindo as normas indicadas pelo PPGEQ – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da UFRN.

Capítulo VIII – Apêndice – estão inseridos neste capítulo alguns cromatogramas que foram obtidos na determinação de tolueno, cujos dados foram utilizados para avaliar a remoção desse contaminante nos sistemas estudados e a preparação das soluções utilizadas na determinação de parâmetros químicos do solo.

Capítulo 2

Aspectos teóricos

2. Aspectos teóricos

2.1. Poluentes da indústria de petróleo

O petróleo cru é uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, junto com outros compostos orgânicos, contendo enxofre e nitrogênio (Atkins e Jones, 1999 *apud* Lourenço, 2006). Segundo Lourenço (2006), o petróleo pode apresentar diferentes hidrocarbonetos em porcentagens diversas na sua composição. A predominância do petróleo brasileiro é dos alcanos ou parafinas, hidrocarbonetos de cadeia acíclica, denominado de petróleo parafínico.

De acordo com Braile (1979), a produção de petróleo envolve sua recuperação das fontes subterrâneas, na forma de óleo cru. O gás natural é obtido junto com o óleo em poços separados, mas sua recuperação e purificação são relativamente livres de problemas com despejos industriais.

Os despejos provenientes da produção consistem de:

- Lodos, que aparecem no processo de perfuração;
- Óleos, que aparecem devido a perdas ocasionais durante a perfuração e manuseio;
- Salmoura, que, inevitavelmente, acompanha o óleo cru. A quantidade de salmoura em certos campos petrolíferos é aproximadamente 3,3 vezes a quantidade de petróleo bombeado e em sua composição existem 32,5% de sólidos totais e 20% de cloretos. A sua carga de sólidos pode, na verdade, ser 10 vezes superior a da água do mar normal. A menos que exista nas redondezas um curso d'água de grande porte, para que a salmoura seja eliminada após a remoção de óleo, poderá causar problemas sérios de poluição.

O destino final e econômico da salmoura permanece um problema. Contudo é comum adotarem-se as seguintes providências:

- Armazenagem em lagoas para evaporação e infiltração; deve-se tomar especial cuidado, pois poderá causar contaminação do lençol freático;
- Recarga das camadas profundas por bombeamento, muitas vezes como artifício para aumentar a produção de óleo no bruto no poço;
- Lançamento no subsolo.

A água produzida contém geralmente alta salinidade, partículas de óleo em suspensão, produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção, metais pesados e

hidrocarbonetos. Isto a torna um poluente de difícil descarte agravando-se pelo expressivo volume envolvido. O descarte inadequado de efluente implica em efeitos nocivos ao meio ambiente, na repercussão negativa indesejada, penalidades diversas e um custo elevado com ações corretivas e mitigadoras (Silva, 2000)

Os BTEX's (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) sofrem modificações dentro do organismo, ou seja, o organismo apresenta um conjunto de reações catalisadas por enzimas, conhecido como biotransformação, responsável pela conversão das substâncias lipossolúveis em hidrossolúveis, facilitando, assim, sua eliminação. A biotransformação destes compostos pode resultar tanto em produtos menos tóxicos que o precursor, como em produtos responsáveis pela ação tóxica como os intermediários da biotransformação do benzeno (Pedrozo *et al.*, 2002 *apud* Mello, 2007).

2.1.1 – Tolueno

O tolueno ou metilbenzeno (Figura 2.1), é um hidrocarboneto aromático, incolor e de odor característico. Sua fórmula é $C_6H_5CH_3$ e possui peso molecular de 92,15. Esta substância sofre ebulição a $110,6\text{ }^\circ\text{C}$; sua pressão de vapor é de 22 mmHg a $20\text{ }^\circ\text{C}$; se auto-inflama a $480\text{ }^\circ\text{C}$; e o limiar de odor dos vapores de tolueno ocorre entre 0,04 e 1 mg/L na água e 8 mg/m^3 no ar.

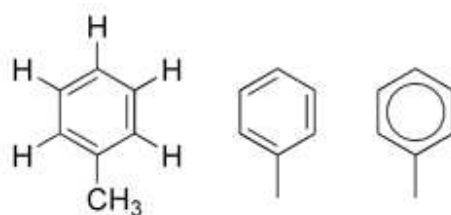


Figura 2.1. Representação da estrutura do tolueno.

É utilizado na composição das colas, gasolina, solventes, agentes de limpeza, entre outros. É também utilizado como produto químico "iniciador" na síntese de outros produtos químicos orgânicos, tais como o uretano, poliuretano e benzeno. O tolueno está naturalmente presente no óleo cru e é produzido através do refinamento de petróleo como subproduto da produção de estireno. A exposição humana ao tolueno ocorre a partir do uso ocupacional, no ambiente doméstico, através da inalação com fins de abuso e da exposição ambiental. A maior fonte de

exposição ambiental ao tolueno é a produção e uso da gasolina. Grandes quantidades de tolueno são introduzidas no ambiente anualmente através do uso da gasolina e da produção e processos de refinamento de petróleo (Foster, Tannhauser & Tannhauser, 1994).

O tolueno é um contaminante ambiental comum, encontrado em muitos locais de despejo de resíduos. Este é um depressor do sistema nervoso central e, mesmo em baixas concentrações, produz fadiga, fraqueza e confusão mental. A exposição pode irritar os olhos, nariz e garganta. A ingestão pode causar irritação da boca e faringe, vômitos, dores abdominais e diarreia. Secundariamente aos vômitos podem ocorrer manifestações de tosse, sufocação, broncoespasmo e cianose. Na inalação de seus vapores observa-se: estado de euforia, instabilidade emocional, incoordenação muscular, cefaléia, vertigens, náuseas e vômitos. Após esta fase inicial o intoxicado apresenta uma irritabilidade acentuada, cefaléia, náuseas e astenia. A exposição prolongada pode causar ressecamento e rachadura da pele, perda de apetite, náusea e danos aos rins e fígado, podendo causar danos ao cérebro (Pedrozo *et al.*, 2002 *apud* Tiburtius; Peralta-Zamora; Leal, 2004).

2.1.1.1 – Tolueno no solo

Segundo Wetler (2006) a degradação do tolueno nos solos está sujeita a um período de prévia adaptação, durante o qual se verifica o crescimento dos microrganismos intervenientes. De acordo com Richardson, 1988 e Atlas & Bartha 1992 *apud* Wetler, 2006, este processo é condicionado pela presença de nutrientes, como o nitrogênio, a amônia, os nitratos e o oxigênio, sendo ainda inversamente influenciado pela compactação dos solos e pelo seu teor em umidade.

A resolução 420/2009 do CONAMA que dispõe sobre os critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas estabelece os limites de concentração contaminantes de hidrocarbonetos aromáticos, entre eles o tolueno, presentes no solo e água subterrânea. Na Tabela 2.1 estão apresentados os valores constantes no anexo II da referida resolução.

Tabela 2.1. Valores de controle para contaminação BTEX em solo e em água subterrânea.

Substância	Valor de Referência de Qualidade VRQ	Solo (mg/Kg) de peso seco				Água subterrânea (µg/L)
		Valor de Prevenção VP	Valor de Investigação - VI			Valor de Investigação VI
			Agrícola	Residencial	Industrial	
Benzeno	na	0,03	0,06	0,08	0,15	5,00*
Tolueno	na	0,14	30,00	30,00	75,00	700,00
Etilbenzeno	na	6,20	35,00	40,00	95,00	300,00
Xileno	na	0,13	25,00	30,00	70,00	500,00

na - não se aplica a substâncias orgânicas;

VRQ – valor que define a qualidade natural do solo;

VP – concentração limite no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais;

VI – concentração limite no solo e na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos e indiretos, à saúde humana;

*Padrões estabelecidos pela portaria 518/2004 do Ministério da Saúde;

**Valores baseados a partir da portaria 518/2004 do Ministério da Saúde e resolução 396/2008 do CONAMA.

2.1.2 – Chumbo

O chumbo pertence ao grupo IV A da tabela periódica, apresenta número atômico 82 e dois estados de oxidação (Pb+2 e Pb+4), sendo o Pb+2 a forma mais abundante no ambiente. O chumbo elementar é uma mistura de quatro isótopos estáveis: 208Pb (51-53%), 206Pb (23,5-27%), 207Pb (20,5-23%) e 204Pb (1,35-1,5%) (ATSDR, 2005 *apud* Fernandes, 2006). É um metal denso (11,3 g cm⁻³), cinza azulado, que se funde a 327 °C e entra em ebulição a 1744 °C (Lee, 1997; Atkins e Jones, 2001; Paoliello e Chasin, 2001 *apud* Fernandes, 2006).

O elemento chumbo é abundante em toda a crosta terrestre e sua utilização já ocorria em épocas bem antigas. Problemas ocasionados pela contaminação por Pb foram e continuam sendo historicamente relatados. Globalmente, calcula-se que cerca de 300 milhões de toneladas de chumbo já foram expostas no meio ambiente durante os últimos cinco milênios, especialmente nos últimos 500 anos. Após o advento do automobilismo, no início do século XX, aumentou

bastante a exposição de chumbo devido ao seu uso junto com o petróleo (EXPOSIÇÃO, 2000 *apud* Romeiro, 2005).

As adições de rejeitos provenientes de processos industriais são as principais fontes de poluição antropogênica, os quais podem atingir concentrações elevadas comprometendo a qualidade do ecossistema. As principais fontes são: emissões atmosféricas, provenientes da indústria metalúrgica, fábricas de fertilizantes, combustão de carvão e combustíveis fósseis, mineração e incineradores, além da aplicação direta no solo de biossólidos, esterco animais, 22 compostos de resíduos sólidos urbanos, fertilizantes e corretivos agrícolas, entre outros (Azevedo *et al.*, 2004 *apud* Fernandes, 2006).

A contaminação dos solos por metais pesados constitui forma de poluição grave, sendo considerados os poluentes ambientais que mais abalam a saúde pública. Os metais ocorrem naturalmente nos solos, mas quando somados aos efeitos das atividades humanas causam diversos danos. Como exemplo tem-se o cádmio, utilizado na manufatura de baterias e alguns biocidas, que ao entrar na cadeia alimentar pode resultar em lesões no fígado e problemas renais em seres humanos (BIOTECH, 2006 *apud* Lamego & Vidal, 2007).

De acordo com Zimbres (2008) o chumbo é um metal que tem efeito cumulativo no organismo, provocando uma doença crônica chamada saturnismo, hoje mais comum em trabalhadores que estão muito expostos à contaminação. No passado a taxa de intoxicação era muito elevada devido ao uso de canecas e vasilhames de chumbo. Os efeitos da intoxicação por chumbo são: tontura, irritabilidade, dor de cabeça, perda de memória. A intoxicação aguda caracteriza-se pela sede intensa, sabor metálico na boca, inflamação gastro-intestinal, vômitos e diarreias. Em crianças, o chumbo provoca retardamento físico e mental, perda da concentração e diminuição da capacidade cognitiva. Em adultos são comuns problemas nos rins e aumento da pressão arterial.

2.1.2.1. Chumbo no solo

A contaminação do solo pelo chumbo pode advir de forma natural ou geológica, como também através de atividades exercidas pelo homem (mineração, indústria e transporte). Sendo assim, o teor de chumbo nos solos varia de região a região: em regiões próximas às vias de tráfego intenso e de indústrias, os teores de chumbo são bem mais elevados que aqueles encontrados em áreas isoladas (Larini, 1993 *apud* Mavropoulos, 1999).

O solo é considerado um dos depósitos principais de chumbo, pois ao alcançá-lo, este contaminante pode ali permanecer indefinidamente. O chumbo no solo pode estar sob diversas formas: relativamente insolúvel (sulfato, carbonato ou óxido), solúvel, adsorvido, adsorvido e coprecipitado como sesquióxido, adsorvido em matérias orgânicas coloidais ou complexado no solo (IPCS, 1995 apud Mavropoulos, 1999). O pH do solo influencia a mobilidade do metal no solo, que pode sofrer modificações, formar compostos menos solúveis e tornar-se menos disponível. Em solos cultivados os níveis de Pb podem variar de 20 a 80 µg/g (AAS, 1985 apud Mavropoulos, 1999).

Os valores limite para a concentração de metais pesados no solo e água subterrânea também estão indicados na resolução 420/2009 do CONAMA. Na Tabela 2.2 estão apresentados os valores constantes no anexo II da referida resolução.

Tabela 2.2. Valores de controle para contaminação metais pesados em solo e em água subterrânea.

Substância	Valor de Referência de Qualidade VRQ	Solo (mg/Kg) de peso seco				Água subterrânea (µg/L)
		Valor de Prevenção VP	Valor de Investigação - VI			Valor de Investigação VI
			Agrícola	Residencial	Industrial	
Cádmio	E	1,30	3,0	8,0	20,0	5,00*
Chumbo	E	72,0	180,0	300,0	900,0	10,0*
Cromo	E	75,0	150,0	300,0	400,0	50,0*
Cobre	E	60,0	200,0	400,0	600,0	2000,0*
Mercúrio	E	0,50	12,0	36,0	70,0	1,0*
Níquel	E	30,0	70,0	100,0	130,0	20
Vanádio	E	-	-	-	1000,0	-

E – Valor a ser definido pelo estado;

VRQ – valor que define a qualidade natural do solo;

VP – concentração limite no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais;

VI – concentração limite no solo e na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos e indiretos, à saúde humana;

*Padrões estabelecidos pela portaria 518/2004 do Ministério da Saúde.

2.2.- Fitorremediação

A fitorremediação utiliza sistemas vegetais para recuperar águas e solos contaminados por poluentes orgânicos ou inorgânicos (Figura 2.2). Esta área de estudo, embora não seja nova, tomou impulso nos últimos dez anos, quando se verificou que a zona radicular das plantas apresenta a capacidade de biotransformar moléculas orgânicas exógenas. A rizosfera, como é denominada esta zona, tem sido desde então estudada por sua importante função como fonte de nutrientes para os diversos microrganismos que co-habitam nesta região, assim como a sua capacidade de estimular a degradação de pesticidas, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares e outras substâncias químicas. O termo genérico fitorremediação, consiste no prefixo grego *phyto* que significa planta e do sufixo latino *remedium* que significa cura ou restauração. Portanto, fitorremediação significa o uso das plantas superiores e sua microbiota com o fim de eliminar os poluentes de ambientes degradados ou minimizar seus efeitos (Cunnigham *et al.* 1996, *apud* Araújo, 2000). De acordo com Andrade; Tavares; Mahler (2007) é uma tecnologia emergente com potencial para tratamento eficaz de uma larga escala de poluentes orgânicos e inorgânicos.

A utilização de espécies de vegetais no saneamento ambiental esteve geralmente associada ao tratamento de esgotos domésticos. Porém, uma vez que a biomassa vegetal representa 99% da biomassa viva do planeta terra e um valor 100 vezes superior a biomassa de microorganismos, sendo natural que as plantas estejam envolvidas em numerosos processos que têm a relação muito íntima com o destino dos resíduos químicos despejados no meio ambiente (Nelessen & Fletsher, 1993 *apud* Moreno e Conseuil, 2001).

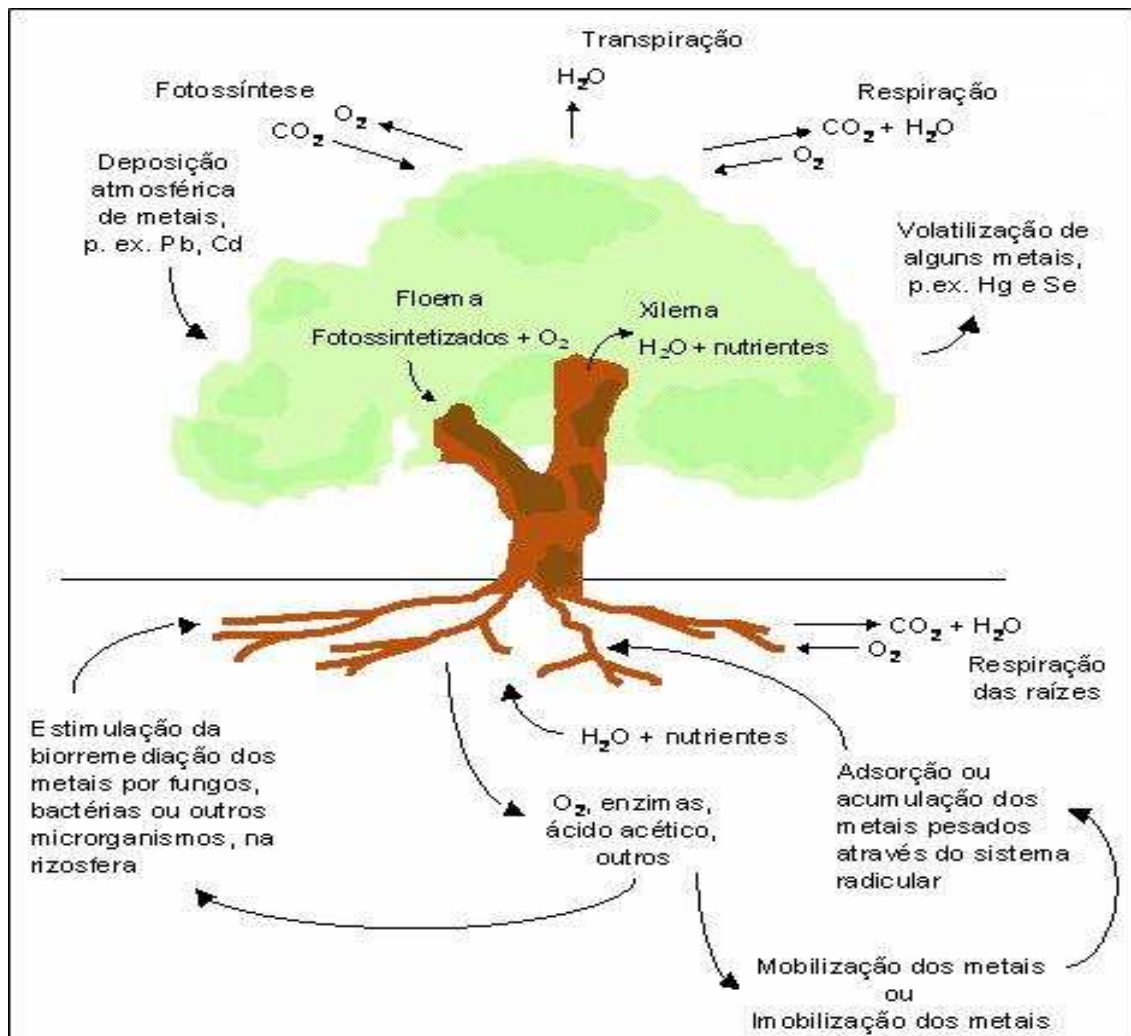


Figura 2.2. Esquema simplificado da fitorremediação. Fonte: Modificado de Oliveira *et al*, (2007).

De acordo com Jucá *et al* (2002) a barreira bioquímica é um sistema terciário que combina os efeitos da fitorremediação (wetland) com os das barreiras reativas de contenção de contaminantes com o solo. Os contaminantes são absorvidos pelas raízes, sendo armazenados, transportados e acumulados nas partes aéreas das plantas. Por outro lado, a barreira de solo reativa ao entrar em contato com o elemento tóxico retendo contaminantes: cádmio, níquel, chumbo, cobre e zinco. Na Tabela 2.3 estão apresentados os elementos que podem ser degradados pela fitorremediação.

Tabela 2.3. Substâncias alvo da fitorremediação.

Compostos Inorgânicos	Compostos Orgânicos
-Metais – Pb, Zn, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Hg, Se	-Solventes clorados – TCE, PCE
-Elementos radioativos – U, Cs, Sr	-Explosivos – TNT, DNT, RDX
-Outros – As, Na, NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , PO ₄ ⁻²	-Hidrocarbonetos de petróleo – BTEX
	-Preservativos de madeira – PCP, PAHs
	-Pesticidas – atrazina, bentazona, compostos clorados e nitroaromáticos.

Fonte: Araújo, 2000.

A remediação natural é uma das estratégias de gerenciamento que tem sido utilizada na recuperação de locais contaminados por derivados de petróleo. Esta tecnologia esta baseada em mecanismos naturais de atenuação como diluição dispersão, absorção e biodegradação, que podem, dependendo das condições hidrogeológicas do local, limitar e reduzir consideravelmente a extensão da contaminação subsuperficial.(Conseuil e Marins, 1997 *apud* Moreno e Conseuil, 2001).

2.2.1– Mecanismos da fitorremediação

a)Fitoextração

Caracteriza-se pela absorção do solo e armazenamento nas raízes ou em outros tecidos, sem modificação. Envolve a absorção dos contaminantes pelas raízes, os quais são nelas armazenados ou são transportados e acumulados nas partes aéreas. É aplicada principalmente para metais (Cd, Ni, Cu, Zn, Pb) podendo ser usada também para outros compostos inorgânicos como o selênio (Se) e compostos orgânicos. Esta técnica utiliza plantas chamadas hiperacumuladoras, que tem a capacidade de armazenar altas concentrações de metais específicos variando entre 0,1% a 1% do peso seco, dependendo do metal (Dinardi *et al* 2003).

A principal rota de translocação do contaminante para a planta ocorre como apresentado na Figura 2.3.

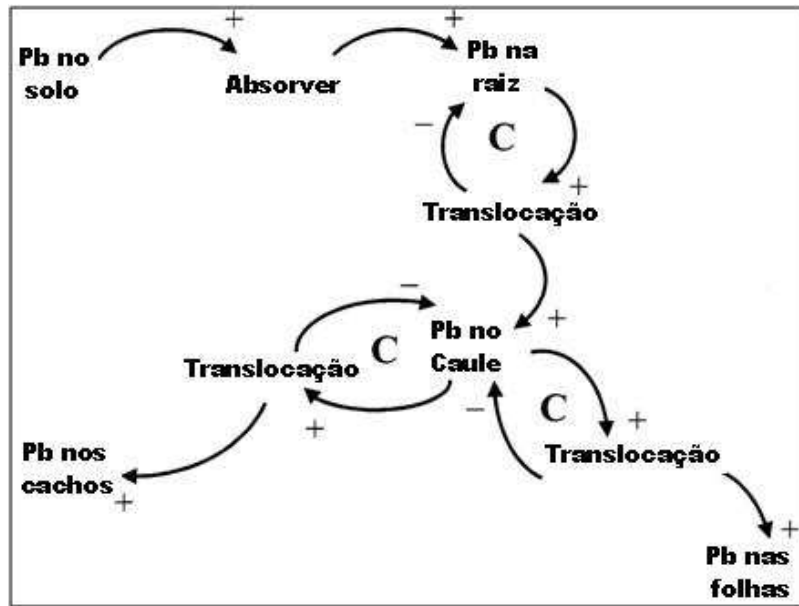


Figura 2.3. Rota simplificada da translocação do contaminante na planta (modificado de Brennan e Shelley, 1999).

De acordo com Lasat (2000) para a fitoextração ocorrer, os contaminantes devem estar biodisponíveis (prontos para serem absorvidos pelas raízes das plantas). A biodisponibilidade depende da solubilidade do metal na solução do solo. Somente os metais associados à solução do solo como íons metálicos livres e complexos metálicos solúveis e adsorvidos aos constituintes inorgânicos do solo em locais de troca iônica, estão prontamente disponíveis para absorção pelas plantas.

Para a técnica de fitoextração fica clara a necessidade de colheita posterior da planta, contendo o poluente acumulado em seus tecidos, podendo o material colhido ser utilizado para propósitos não alimentares. No caso de metais pesados quando a maior parte do metal estiver localizado na parte aérea das plantas, a colheita poderá ser realizada pelos métodos tradicionais de agricultura.

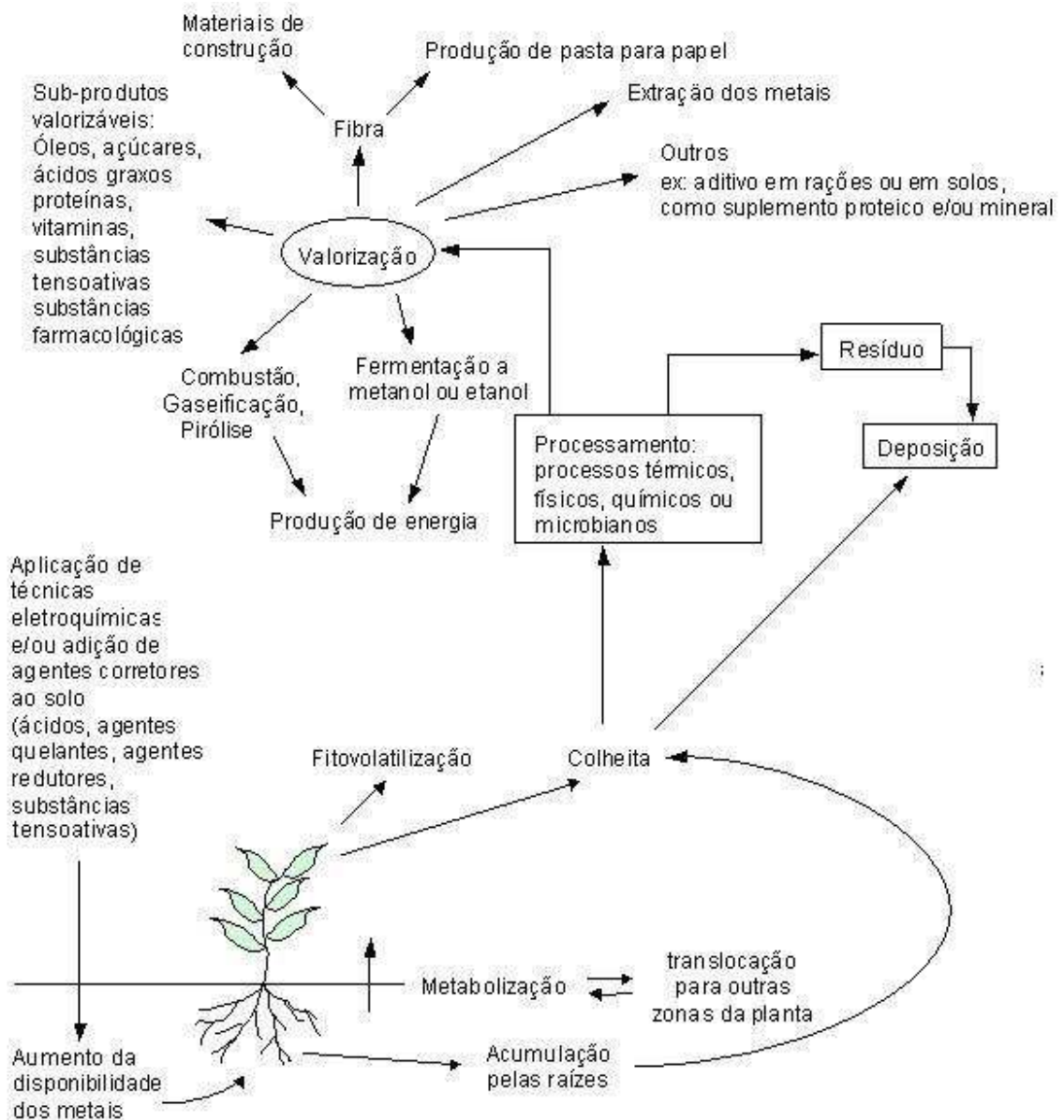


Figura 2.4. Descarte sustentável da biomassa obtida pela fitoextração. Fonte: Oliveira (2007).

Em geral, é necessário colher as plantas antes da queda das folhas ou antes da sua morte e decomposição para que os contaminantes não se dispersem ou retornem ao solo. Após a colheita, a biomassa das plantas fitoextratoras deverá ser processada para extração e recolhimento da maior parte dos metais (Figura 2.4). Se forem solos contendo níquel, zinco ou cobre, o valor do metal extraído pode incentivar a fitorremediação. O volume ou o peso da biomassa podem ser reduzidos, alternativamente, por meio de processos térmicos, físicos, químicos ou microbianos. No caso da queima das plantas, por exemplo, a energia produzida representa valorização

econômica do processo. As cinzas podem ser tratadas como minério, do qual pode ainda ser extraída a contaminação metálica (especialmente, cinzas enriquecidas com apenas um ou dois metais) (Gratão *et al.*, 2005 *apud* Lamego & Vidal, 2007).

b) Fitotransformação ou fitodegradação

Absorção e a bioconversão do contaminante em formas menos tóxicas nas raízes ou em outros tecidos vegetais através do catabolismo ou anabolismo (Pletsh *et al.*, 1999).

Os contaminantes orgânicos são degradados ou mineralizados dentro das células vegetais por enzimas específicas. Entre essas enzimas destacam-se as nitroredutases que atuam na degradação de nitroaromáticos, desalogenases (degradação de solventes clorados e pesticidas) e lacases (degradação de anilinas) (Dinardi *et al.*, 2003).

Alguns cereais e o milho podem metabolizar benzeno, tolueno e xileno em apenas alguns dias. O fenol é o primeiro subproduto do benzeno nos tecidos das plantas, com subsequente produção de ácidos. O primeiro produto da quebra do tolueno pode ser tanto o glicol como glicocálix, ou os ácidos fumárico, succínico ou málico (Durmishidze, 1977 *apud* Andrade; Tavares; Mahler, 2007).

A absorção dos contaminantes pela planta é função de sua hidrofobicidade, solubilidade e polaridade. Os compostos orgânicos moderadamente hidrofóbicos são mais facilmente absorvidos e transportados pelas plantas; por outro lado, os compostos muito solúveis (com baixa sorção) não são absorvidos pelas raízes. Já os compostos hidrofóbicos (lipofílicos) podem ser encontrados na superfície das raízes ou particionados dentro delas, mas não são transportados pela planta. As moléculas não polares com peso molecular menor que 500 serão absorvidas pela superfície das raízes, ao passo que as moléculas polares entram na raiz e são transportadas (Andrade; Tavares; Mahler, 2007).

Outros contaminantes orgânicos também são reportados na literatura como sendo degradados diretamente pela metabolização das plantas, tais como HPA's (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos), antraceno e benzoapireno (Frick *et al.*, 1999 *apud* Andrade; Tavares; Mahler, 2007).

c) Fitovolatilização

Segundo Andrade; Tavares; Mahler, (2007) é a absorção e conversão do contaminante numa forma volátil, a qual é liberada para a atmosfera. É o processo pelo qual as plantas e/ou

microorganismos a elas associados ajudam a remover os poluentes do meio pela volatilização destes. A volatilização pode ocorrer pela biodegradação na rizosfera ou após a passagem do contaminante na própria planta. No caso da absorção do poluente, este pode passar por diversos processos metabólicos internos, sendo liberado a partir da superfície das folhas. Assim, dependendo da atuação ou não dos processos metabólicos, a liberação do contaminante para a atmosfera pode ocorrer na forma original ou transformada.

O uso da fitovolatilização é vantajoso, pois o contaminante é removido do ecossistema. Entretanto, esse procedimento deve ser trabalhado com cuidado, porque existe o risco das plantas liberarem concentrações muito elevadas de contaminantes potencialmente tóxicos na atmosfera (Watanabe, 1997 *apud* Andrade; Tavares; Mahler, 2007).

c) Fitoestimulação

Estimulação da biodegradação microbiana através dos exsudatos das raízes. Segundo Dinardi et al (2003) as raízes em crescimento (extremidades e ramificações laterais) promovem a proliferação de microrganismos degradativos na rizosfera, que usam os metabólitos exsudatos da planta como fonte de carbono e energia. Além disso, as plantas podem secretar elas próprias enzimas biodegradativas. A aplicação da fitoestimulação limita-se aos contaminantes orgânicos.

A comunidade microbiana na rizosfera é heterogênea devido à distribuição espacial variável dos nutrientes nesta zona, porém as *Pseudomonas* sp são os organismos predominantes associados às raízes.

É um mecanismo no qual os microorganismos associados e/ou beneficiados pela presença vegetal estão envolvidos, direta ou indiretamente, na degradação de contaminantes. Quando ocorre nas raízes, é chamado de rizodegradação e acontece porque as raízes das plantas mudam as condições do solo aumentando sua aeração, ajustando sua umidade e produzindo exsudatos que favorecem o crescimento de microorganismos e, por conseqüência, a biodegradação de contaminantes (Andrade; Tavares; Mahler, 2007).

As substâncias liberadas pelas raízes também servem como substrato para a microbiota, aumentando o número, a diversidade e a atividade da população dos microorganismos, o que, conseqüentemente, aumenta a taxa de degradação (Cunningham *et al.*, 1996; Flathman e Lanza, 1998 *apud* Andrade; Tavares; Mahler, 2007). Além disso, a rizosfera aumenta consideravelmente a área de superfície onde a degradação microbiana ativa pode ser estimulada. A degradação das substâncias exsudadas pode conduzir a um co-metabolismo dos contaminantes na rizosfera.

As substâncias exsudadas pelas raízes da plantas incluem açúcares, aminoácidos, ácidos orgânicos, ácidos graxos, esteróides, fatores de crescimento, nucleotídeos e enzimas (nitrorredutases, desalogenases e lactases), que atuam na degradação de contaminantes no solo (Hinchman *et al.*, 1998 *apud* Andrade; Tavares; Mahler, 2007). Esses mecanismos estão ilustrados na Figura 2.5.

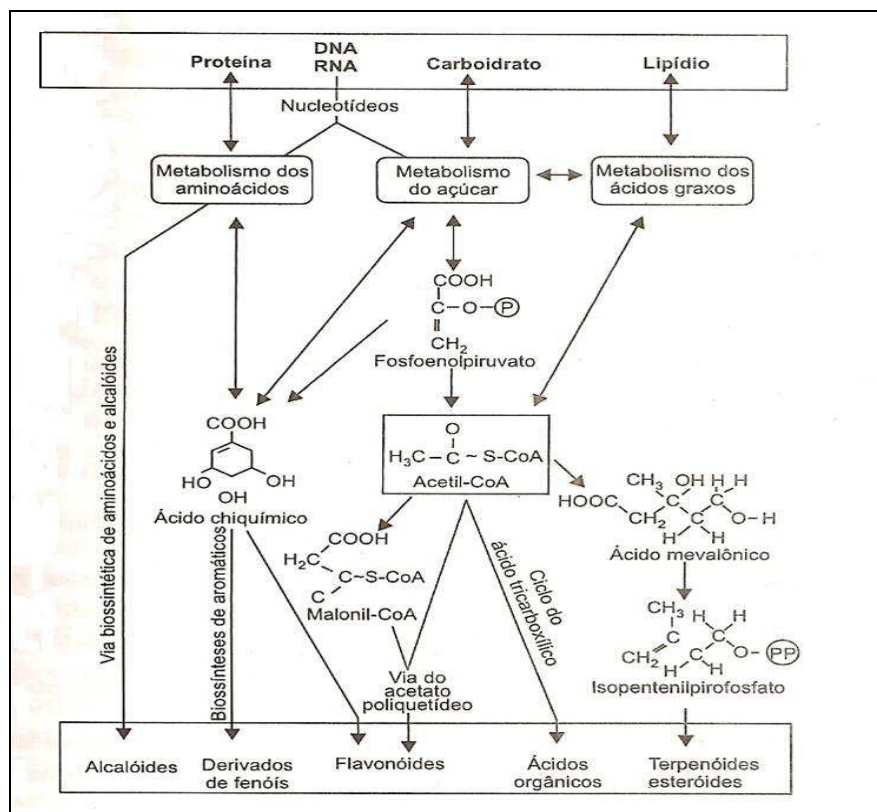


Figura 2.5. Visão geral das vias de síntese do metabolismo secundário das plantas. Fonte: Larcher,(2000).

Embora a fitoestimulação e a rizodegradação sejam mais adequadas para contaminantes orgânicos ou organometálicos, elas também podem promover a transformação de metais, podemos citar como exemplo o selênio (Se) e o mercúrio (Hg). Nesse sentido, pesquisas estão em andamento e observa-se também sua viabilidade de aplicação para os metais.

A degradação de hidrocarbonetos produz subprodutos que, geralmente, são menos tóxicos que o produto original, tais como: alcoóis, ácidos, dióxido de carbono e água. A rizodegradação

também é conhecida como degradação assistida por planta, biorremediação assistida por planta e biodegradação realçada na rizosfera (Andrade; Tavares; Mahler, 2007).

d) Rizofiltração

Absorção e concentração do contaminante nos tecidos vegetais e descarte eventual do material vegetal, apropriado para meios aquosos. De acordo com Dinardi *et al* (2003) é a técnica que emprega plantas terrestres para absorver, concentrar e/ou precipitar os contaminantes de um meio aquoso, particularmente metais pesados ou elementos radiativos, através do seu sistema radicular. As plantas são mantidas num reator utilizando sistema hidropônico, através do qual os efluentes passam e são absorvidos pelas raízes, que concentram os contaminantes. Plantas com grande biomassa radicular (hiperacumuladores aquáticos) são as mais satisfatórias, como *Helianthus annuus* (girassol) e *Brassica juncea* (mostarda indiana) as quais provaram ter potencial para esta tecnologia.

O uso de vegetais para a melhoria das condições físico-químicas do meio aquoso é muito conhecido e aplicado no tratamento de efluentes. Esse é caso do uso de algas que, associada a vários tipos de microorganismos, desenvolvem-se degradando, imobilizando ou acumulando poluentes. Isso ocorre de modo natural em água residuárias, onde, por exemplo, as plantas interagem simbioticamente com as bactérias. Nessa simbiose, as plantas produzem, por meio da fotossíntese, a maior parte do oxigênio utilizado pelas bactérias aeróbias na degradação da matéria orgânica. As bactérias, por sua vez, liberam pela respiração o CO₂, que é empregado pelas algas na fotossíntese, além dos outros produtos que auxiliam no desenvolvimento vegetal. Outra simbiose que pode maximizar a eficiência da fitorremediação do meio aquático é a presença de micorrizas, o que aumenta a absorção de água e elementos inorgânicos pelas plantas (Andrade; Tavares; Mahler, 2007).

e) Fitoestabilização

Trata-se da imobilização, lignificação ou humificação do contaminante (Figura 2.6). Os contaminantes orgânicos ou inorgânicos são incorporados à lignina da parede vegetal ou ao húmus do solo precipitando os metais sob formas insolúveis, sendo posteriormente aprisionados na matriz. Objetiva evitar a mobilização do contaminante e limitar sua difusão no solo, através de uma cobertura vegetal (Dinardi *et al*, 2003).

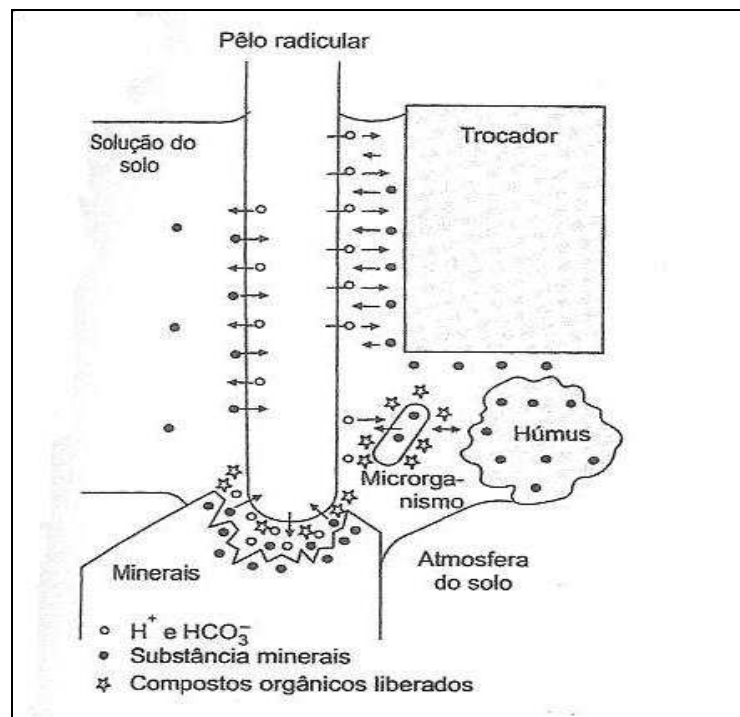


Figura 2.6. Mobilização dos nutrientes minerais no solo e absorção dos elementos minerais pelas raízes. Fonte: Larcher,(2000).

De uma maneira mais ampla a fitoestabilização pode ser entendida como um conjunto de mecanismos físico, químicos ou físico-químicos. A fitoestabilização física ocorre porque a presença de plantas evita a erosão superficial (eólica/hídrica) e a lixiviação do poluente. Os vegetais protegem o solo da incidência direta dos ventos e da chuva, reduzindo o efeito de desagregação do solo e o seu transporte contaminado. Além disso, a presença de plantas pode, direta ou indiretamente, provocar a imobilização, lignificação ou humificação do contaminante no solo. (Andrade; Tavares; Mahler, 2007).

O mecanismo é definido pelo uso de planta para imobilizar contaminantes no sistema solo-planta, visando reduzir a biodisponibilidade desses contaminantes e prevenir sua entrada nas águas subterrâneas ou na cadeia alimentar. Na humificação, as enzimas de plantas e de microorganismos ligam os contaminantes ao húmus do solo, enquanto, na lignificação, ocorre a imobilização do contaminante em ligninas das paredes celulares (Accioly e Siqueira, 2000 *apud* Andrade; Tavares; Mahler, 2007).

A fitoestabilização química ocorre por meio de mudança química e/ou microbiológica da zona das raízes e, ainda, pela alteração química o contaminante. Baseia-se na mudança da

solubilidade e da mobilidade do metal e na dissolução de compostos orgânicos, por intermédio do pH do solo pela exsudação de substâncias pelas raízes ou mediante produção de CO₂ (Andrade; Tavares; Mahler, 2007).

Como toda tecnologia a fitorremediação apresenta algumas vantagens e limitações. Sob este aspecto, Jucá *et al* (2002) destacam as vantagens e desvantagens desta tecnologia (Tabela 2.4).

Tabela 2.4. Principais vantagens e desvantagens da fitorremediação.

Vantagens	Desvantagens
O investimento em capital e o custo de operação são baixos.	Os resultados são mais lentos do que aqueles observados com outras tecnologias.
É aplicável <i>in situ</i> , o solo pode ser reutilizado	O crescimento de algumas plantas é dependente da estação, do clima e do solo.
Aplica-se a uma grande variedade de poluentes, incluindo alguns recalcitrantes.	As concentrações das substâncias contaminantes podem ser tóxicas.
Aplica-se a áreas extensas onde outras tecnologias são proibitivas.	É incapaz de reduzir totalmente a concentração do poluente.
Em alguns casos, representa uma solução permanente, pois os poluentes orgânicos podem ser mineralizados.	Aplica-se apenas à superfície do solo ou a águas de alagados rasos.

Lamego & Vidal (2007) ressaltam a atratividade para o público leigo em função de ser vista como “tecnologia verde”. Porém os mesmos autores alertam que a fitotoxicidade de muitas espécies de plantas precisa ser melhor estudada para verificar quais os níveis podem suportar os poluentes. O tempo constitui outra limitação em razão da dependência do ciclo de crescimento e desenvolvimento da planta, assim como a contaminação da cadeia alimentar que pode ocorrer caso as plantas não sejam cuidadosamente isoladas. Além disso, o conhecimento sobre o potencial de muitas espécies de plantas é limitado e exige integração interdisciplinar para o aproveitamento real dessa nova tecnologia.

Apesar das desvantagens apontadas, é crescente o desenvolvimento em pesquisas nesta área. A Tabela 2.5. apresenta algumas indústrias e universidades que estão investindo em pesquisas que contemplam a fitorremediação.

Tabela 2.5. Organizações interessadas em fitorremediação.

Empresas	Indústria	Universidades
Applied Natural Sciences – EUA	Chevrom	Cornell University
EarthCare – EUA	Dupont	University of California
Phytokinetics – EUA	Union Carbide	University of Missouri
Phytotech – EUA	TEXACO	University of George
Phytoworks – EUA	Amoco	University of Iowa
Slater – Reino Unido	Ciba Geigy	University of Oklahoma
OEEL – Reino Unido	Monsanto	Glasgow University
Piccoplant – Alemanha	Rhone – Poulenc	Sheffield University
BioPlanta - Alemanha	Alcoa	University of British Columbia

Fonte: Araújo, 2000.

2.3-Girassol

O girassol (*Helianthus annuus L*) é uma planta originária das Américas, que foi utilizada como alimento, pelos índios americanos, em mistura com outros vegetais. No século XVI, o girassol foi levado para a Europa e Ásia, onde era utilizado como uma planta ornamental e como uma hortaliça. A grande importância da cultura do girassol no mundo deve-se à excelente qualidade do óleo comestível que se extrai de sua semente. É um cultivo econômico, rústico e que não requer maquinário especializado. Tem um ciclo vegetativo curto e se adapta perfeitamente a condições de solo e clima pouco favoráveis. Para seu cultivo correto são necessários os mesmos conhecimentos e maquinários utilizados na cultura de milho, sorgo ou soja. No começo, durante quase 200 anos, foi cultivado somente como planta ornamental. Só em princípios do século XVI começou sua utilização como planta oleaginosa, para a extração de azeite, e a sua difusão da cultura do girassol na Europa.

O girassol (*Helianthus annuus L*) é uma cultura de ampla capacidade de adaptação às diversas condições de latitude, longitude e fotoperíodo. Nos últimos anos, vem se apresentando como opção de rotação e sucessão de culturas nas regiões produtoras de grãos. A melhor tolerância à seca do que o milho ou o sorgo, a baixa incidência de pragas e doenças, além dos

benefícios que o girassol proporciona às culturas subseqüentes são alguns dos fatores que vêm conquistando os produtores brasileiros (EMBRAPA, 2010).

O girassol por ter suas raízes do tipo pivotante, promove uma considerável reciclagem de nutrientes, além da matéria orgânica deixada no solo pela sua morte; as hastes podem originar material para forração acústica e junto com as folhas podem ser ensiladas e promove uma adubação verde. Das flores podem ser extraídos de 20 a 40 quilos de mel/hectare (Girassol, 2010).

2.4 - Mamona

A mamona é cientificamente denominada *Ricinus communis* L., é planta da família euphorbiáceas. A mamoneira, mais conhecida como “carrapateira”, “rícinó”, ou “planta christi” é uma planta muito exótica de origem afro-asiática, nativa e muito resistente, é encontrada em grande quantidade na Etiópia, na região do Sennaar e Kordofan e na Índia. A diversificação de um grande número de variedades desta planta, encontradas tanto no continente africano, como no asiático, impossibilita qualquer tentativa de estabelecer uma procedência efetiva da mamona.

De qualquer forma, menção dela é feita desde a mais remota antigüidade, pois segundo autores clássicos já era conhecida à época dos antigos egípcios que a apreciavam como planta milagrosa, sendo igualmente utilizada na Índia desde os tempos imemoriais para os mais diversos fins. No Brasil a mamona é conhecida desde a era colonial quando dela se extraía o óleo para lubrificar as engrenagens e os mancais dos inúmeros engenhos de cana.

No Brasil a mamona foi trazida pelos portugueses com a finalidade de utilizar seu óleo para iluminação e lubrificação dos eixos das carroças. O clima tropical e, predominante no Brasil, facilitou o seu alastramento, (Matos, 2007). O óleo é o mais importante constituinte da semente de mamona.

A facilidade de propagação e de adaptação em diferentes condições climáticas propiciou a mamona ser encontrada ou cultivada nas mais variadas regiões do mundo, como no norte dos Estados Unidos da América e Escócia. Assim, hoje podemos encontrar a mamoneira em quase toda extensão territorial, como se fosse uma planta nativa e em cultivos destinados à produção de óleo.

A mamona pode ser considerada a principal oleaginosa para produção de biodiesel, por ser de fácil cultivo, de baixo custo e por ter resistência à seca, adaptando-se muito bem a forte

exposição ao sol, altas temperaturas, requerendo no mínimo 500 mm de chuvas para seu crescimento e desenvolvimento normal, sendo assim indicada para regiões semi-áridas (Pessoa *et al*, 2007).

2.4 – Experimento estatístico

Segundo Pimentel-Gomes & Garcia (2002), em cada experimento (ou ensaio) há unidades experimentais ou parcelas, que serão medidas e que receberão os métodos em estudo, no caso os tratamentos. Chama-se delineamento experimental o modo de dispor as parcelas no ensaio.

No experimento, em geral, para cada tratamento deve ser aplicado à, pelo menos, duas parcelas, ou seja, deve ser contemplada a repetição. Além desse fator a atribuição dos tratamentos às parcelas deve ser feito por sorteio.

Pimentel-Gomes & Garcia (2002) indicam que para sistemas com características uniformes, pode-se instalar o experimento apenas com o uso de repetição e de casualização ou aleatorização.

Esta abordagem de delineamento permite a avaliação dos dados através das seguintes considerações estatísticas:

- Soma do Quadrado Total dos resíduos – SQ_{Total} está apresentado na Equação (1)

$$SQ_{Total} = \sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{N} \quad (1)$$

Onde:

x = é o valor numérico relativo a cada parcela;

N = é o número de parcelas do experimento.

-Soma do Quadrado dos resíduos dos Tratamentos – SQ_{Trat} está apresentado na Equação (2)

$$SQ_{Trat} = \frac{T_1^2 + T_2^2 + T_3^2 + \dots + T_n^2}{r} - \frac{(\sum x)^2}{N} \quad (2)$$

Onde:

- T_i ($i= 1,2,3,\dots,n$) é o total de tratamento i ;

- r = número de repetições.

-A soma dos Quadrados dos Resíduos é dada pela Equação (3).

$$SQ_{Res} = SQ_{Total} - SQ_{Trat} \quad (3)$$

- Quadrado Médio para os Tratamentos = QM_{Trat} está apresentado na Equação (4)

$$QM_{Trat} = \frac{SQ_{Trat}}{GL_{Trat}} \quad (4)$$

Onde GL_{Trat} é o Grau de Liberdade do tratamento.

E o Quadrado Médio do Resíduo é dado pela seguinte relação apresentada na Equação (5)

$$QM_{Res} = \frac{SQ_{Res}}{GL_{Res}} \quad (5)$$

Os valores obtidos através das relações acima poderão ser confrontados com valores tabelados para o teste F de Snedecor considerando os níveis de significância de 1% e 5%, essa análise verifica se as médias obtidas sofrem o efeito da aleatorização ou dos tratamentos propostos.

2.4.1 – O teste ou prova de Tukey

De acordo com Pimentel-Gomes & Garcia (2002) o teste de Tukey pode ser utilizado para comparar todo e qualquer contraste entre duas médias de tratamentos. É realizado a partir da comparação entre a diferença mínima significativa, calculado a partir da equação entre as médias pela Equação (6) a seguir,

$$\Delta = q(n, GL) \frac{\sqrt{QM_{Res}}}{\sqrt{r}} \quad (6)$$

Onde: Δ = variação mínima significativa

$q(n, GL)$ = valor tabelado, sendo “n” a quantidade de tratamento e GL graus de liberdade obtido em função número total de valores ou parcelas do experimento.

QMRes = quadrado médio dos resíduos

r = número de repetições dos tratamentos (réplicas)

A comparação entre o valor do Δ e o valor obtido entre as médias é utilizado para investigar as variações existentes entre as médias em relação ao erro padrão calculado pela equação, ou seja sempre que tivermos um contraste estimado entre duas médias ($Y_1 = m_1 - m_{1j} \geq \Delta$), a diferença será significativa ao nível de probabilidade da tabela da qual se tirou o valor de $q(n, GL)$. Sendo essa diferença atribuída ao tratamento empregado e não ao acaso.

Capítulo 3

Estado da arte

3 - Estado da arte

Nos últimos 15 anos, surgiram nos EUA e Europa inúmeras companhias que exploram a fitorremediação para fins lucrativos. Além disso, as empresas multinacionais interessadas na aplicação da fitorremediação em suas próprias áreas industriais contaminadas começaram a financiar a pesquisa interna e a colaborar com empresas menores ou grupos acadêmicos em projetos de pesquisa.

No Brasil, algumas empresas estatais e privadas, bem como instituições acadêmicas pesquisam e/ou exploram métodos de biorremediação (termo usado para definir o emprego de fungos, bactérias e enzimas livres ou imobilizadas). Entre os grupos acadêmicos podemos citar a Universidade Federal de Santa Catarina, a Universidade Estadual do Rio de Janeiro, a Universidade Federal Rural de Pernambuco e a Universidade Estadual de Londrina entre outras.

Schwab e Banks (1994) observaram, em seus estudos com *landfarming*, que estes sistemas apresentaram-se mais eficientes na redução da concentração de hidrocarbonetos poliaromáticos quando semeados com espécies de plantas.

Chandra *et al.* (1997), analisaram a remoção de cromo em plantas aquáticas. Os autores submeteram as espécies *Scirpus lacustris*, *Phragmites karka* e *Bacopa mon neri* a diferentes concentrações de cromo. O estudo mostrou a boa capacidade das espécies em acumular o metal.

Epuri e Sorensen (1997) compararam a remoção dos elementos benzoopireno e hexaclorobifenil em solos com e sem plantas, os autores observaram que no sistema com plantas ocorreu a mineralização do benzoopireno, entretanto para o hexaclorobifenil os resultados não foram satisfatórios.

Schwab *et al.* (1998) estudaram a adsorção do naftaleno pelas raízes das plantas, onde destacou-se a eficiência da alfafa na redução do naftaleno presente na solução.

Soares *et al.* (2001) avaliaram os efeitos de doses excessivas de Zinco no crescimento e nutrição do eucalipto. As espécies utilizadas foram *Eucalyptus maculata* e *Eucalyptus urophylla* em vasos contendo 2L de solução nutritiva, onde foram adicionadas concentrações de zinco sob a forma de $ZnSO_4$.

Boneto e Silva C. (2001), propuseram a fitorremediação para reduzir a concentração de urânio em áreas de mineração contaminadas por este elemento.

Moreno e Conseuil (2001), estudaram a utilização do chorão (*Salix babylonica*) na fitorremediação de aquíferos contaminados por gasolina, neste estudo os autores avaliaram a remoção do etanol e do benzeno em meio aquático (utilizando solução hidropônica) e no solo.

Juca *et al* (2002) incluíram a fitorremediação no sistema de tratamento proposto para o aterro da Muribeca (PE), cujo objetivo é tratar o chorume originado no mencionado aterro.

Santos (2005) avaliou o potencial das espécies vegetais *Brassica juncea*, *Raphynus sativus L.*, *Hybiscus cannabinus* e *Amaranthus crentes* em absorver, translocar e acumular os elementos zinco, cobre, manganês, chumbo e boro na parte aérea e assim atuarem na recuperação do solo estudado.

Mant *et al.* (2005), estudaram o potencial fitorremediador de *Pennisetum purpureum* (capim elefante), *Brachiaria decumbens* (capim braquiária) e *Phragmite australis* (caniço de água) na remoção de concentrações de cromo. Os autores submeteram as plantas à concentrações de 10 e 20 mg/L de cromo em sistema hidropônico; as concentrações de cromo utilizadas nesse estudo simularam aquelas encontradas nos efluentes de curtume. As remoções de cromo variaram entre 97 a 99,6% nas primeiras 24 horas de contato no tanque hidropônico. Entre as três espécies testadas a mais promissora foi a *P. purpureum*.

Romeiro (2005) avaliou a capacidade fitoextratora das espécies feijão porco, mamona e girassol em relação ao contaminante chumbo presente em solução hidropônica, nesse trabalho a autora estudou os aspectos fisiológicos das plantas utilizados no experimento.

Ribeiro (2009) estudou a capacidade das espécies *Acácia holocericea* e *Mimosa caesalpinifolia* em fitorremediar óleo leve de reciclo, tendo como variável resposta o teor de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) no solo e no tecido vegetal.

Capítulo 4

Metodología

4. Materiais e métodos

A utilização de plantas suportadas em solo arenoso com baixa fertilidade, tendo a função de meio suporte, para remover contaminantes presentes em efluentes não é usual. Essa proposição traz novas perspectivas quanto à escolha das plantas e a utilização da fitorremediação no polimento de efluentes tratados que apresentem concentrações de contaminantes que ainda não se adequaram aos níveis de concentração exigidos pela legislação, cujo tratamento convencional necessitaria de alocação de recursos financeiros que inviabilizariam a construção de uma estação de tratamento só para essa finalidade. Essa estratégia pode ser apresentada como ilustra a Figura 4.1.

No esquema (Figura 4.1) os vegetais seriam plantados em tabuleiros confinados e impermeabilizados, o efluente é aplicado na superfície do material suporte (01), o solo utilizado como material suporte (02) dispersa o efluente em todo o volume do tabuleiro (03), as raízes desenvolvidas entram em contato com o efluente e os mecanismos inerentes a fitorremediação descritos anteriormente entram em ação (04), o cascalho impede que o material suporte seja carregado pelo dreno (05), o efluente que percola pelo sistema solo-planta é drenado com a concentração inicial do contaminante reduzida.

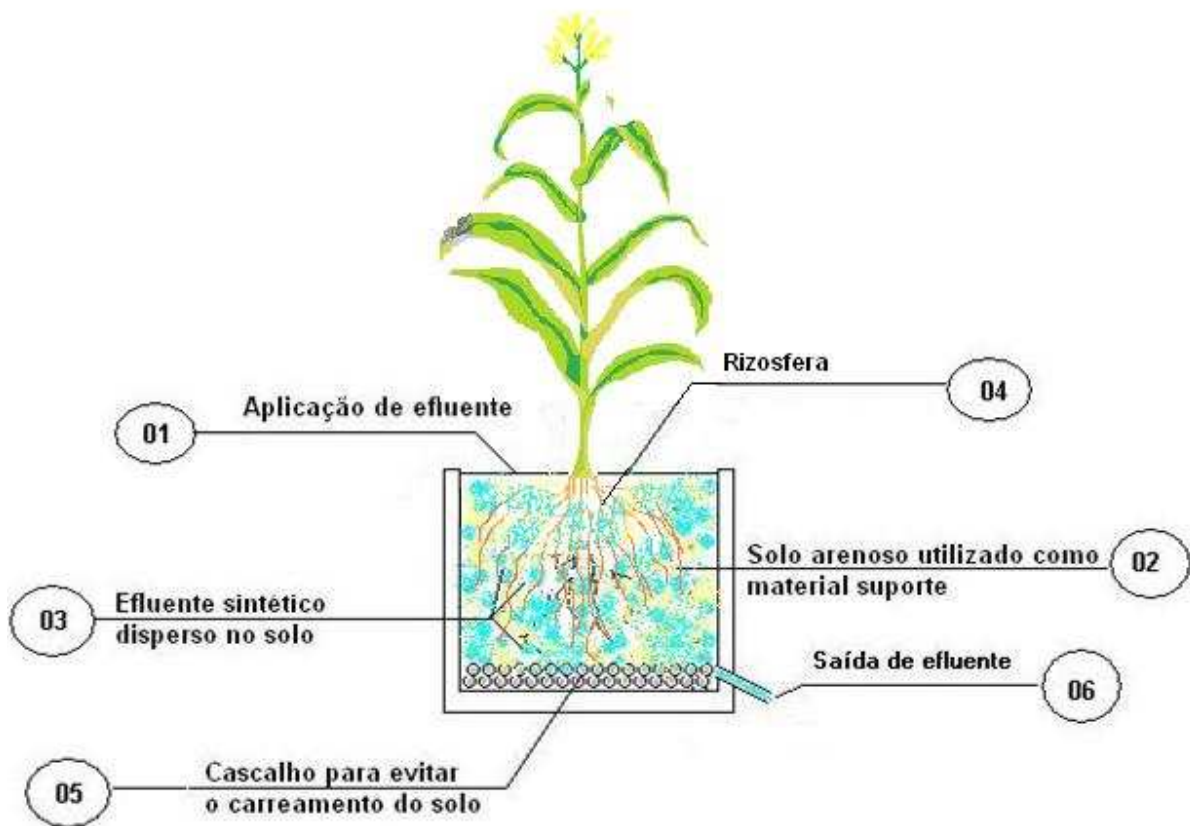


Figura 4.1. Esquema proposto para remover contaminantes em efluentes utilizando plantas suportadas em solo inerte.

Para testar a proposição apresentada acima foram utilizados neste estudo areia, vasos com sistema de drenagem, plantas adaptadas ao clima da região (mamona e girassol), efluentes sintéticos que simularam as concentrações de contaminantes, chumbo e tolueno, presentes em efluente industrial que recebeu tratamento. A sequência de montagem do sistema está descrita na Figura 4.2.

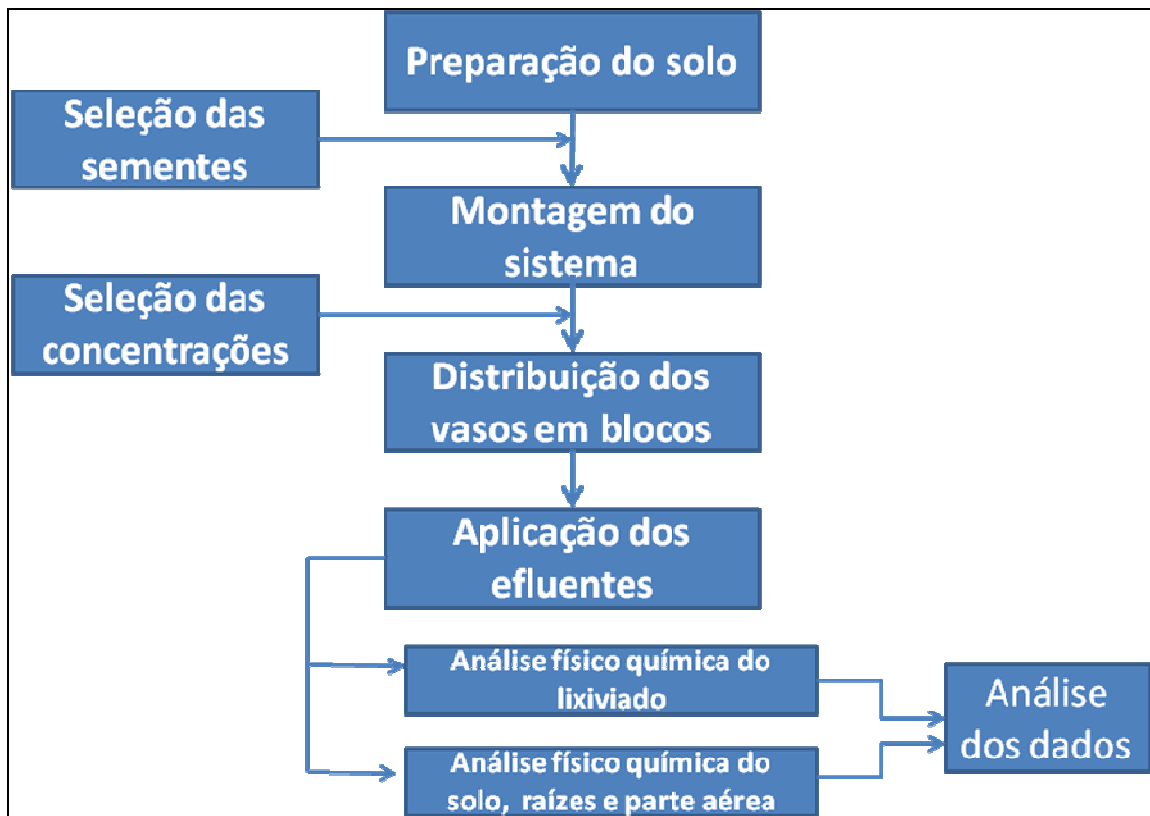


Figura 4.2. Fluxograma de montagem do experimento de fitorremediação.

A descrição das etapas estão apresentadas a seguir.

4.1 – Preparação do sistema

4.1.1 – Localização

Este trabalho foi conduzido no Campus Central da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN, no período de 28 de agosto a 4 de novembro de 2008, como apresentado na Figura 4.3.



Figura 4.3. Localização do experimento.

4.1.2 – Solo utilizado

O solo utilizado no experimento, após peneiramento e identificação das frações de solo, apresentou textura arenosa de acordo com a curva granulométrica plotada no excel, cuja indicação de textura seguiu a preconizada pela ABNT – NBR NM 248 está apresentada na Figura 4.4. O solo foi submetido a sucessivas lavagens com água potável e secagem em estufa com circulação de ar da marca Marconi MA035 a 60 °C, para inativação de microrganismos e tornar o material inerte. Para garantir a uniformidade granulométrica do solo em todas as parcelas do experimento, este foi submetido a peneiramento em peneira com abertura da malha de 2 mm. Essa padronização do solo o torna como material filtrante e suporte para a fixação das raízes.

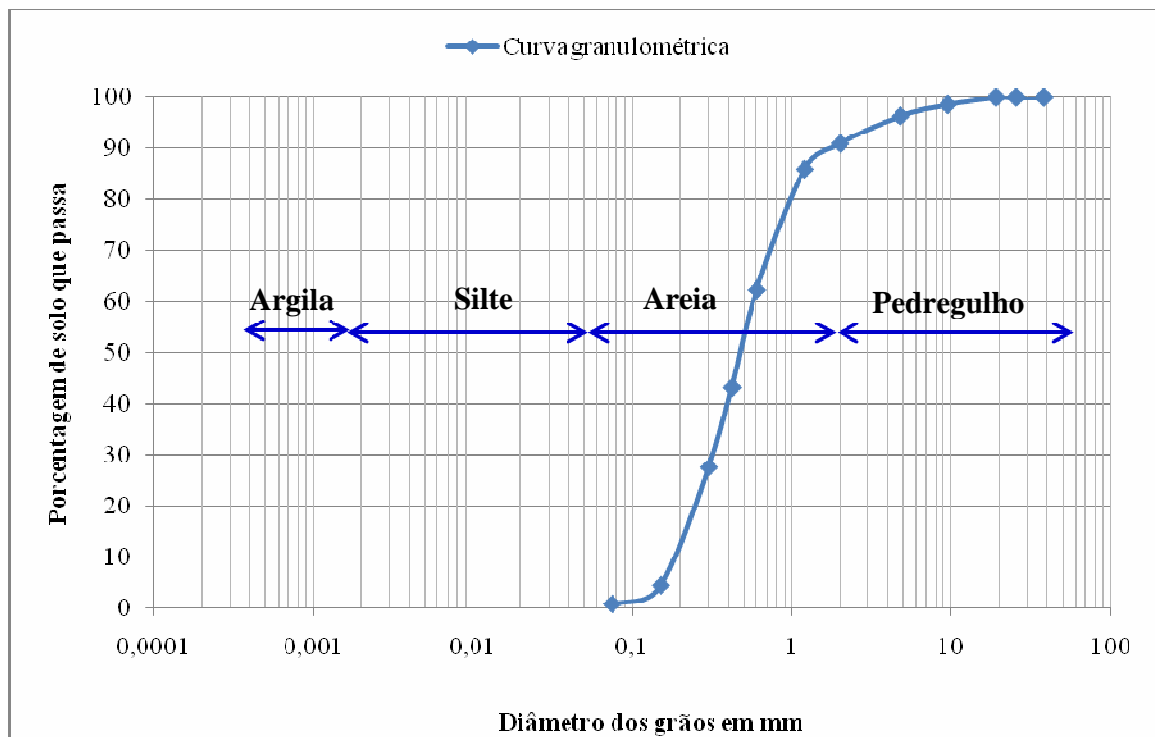


Figura 4.4. Curva granulométrica do solo utilizado na montagem do experimento.

A areia grossa tem fraquíssimo poder de retenção para a água e substâncias dissolvidas, é muito permeável, é praticamente desprovida de plasticidade e, quando seca, é solta e incoerente; do ponto de vista químico é relativamente inerte (Costa, 2004).

4.1.3 – Preparação dos vasos

O solo foi acondicionado em vasos com capacidade de 13 litros. Os vasos foram perfurados na sua base (Figura 4.5a) para encaixe de um dreno com o objetivo de realizar a captação do efluente aplicado ao sistema. Internamente o vaso recebeu uma camada de cascalho para facilitar a drenagem (Figura 4.5b) e impedir o carreamento da areia. A quantidade de areia e cascalho distribuída nos vasos foi uniformizada através de pesagem, sendo aproximadamente 2 kg para o cascalho e 13 kg para a areia, como mostra a Figura 4.5c.

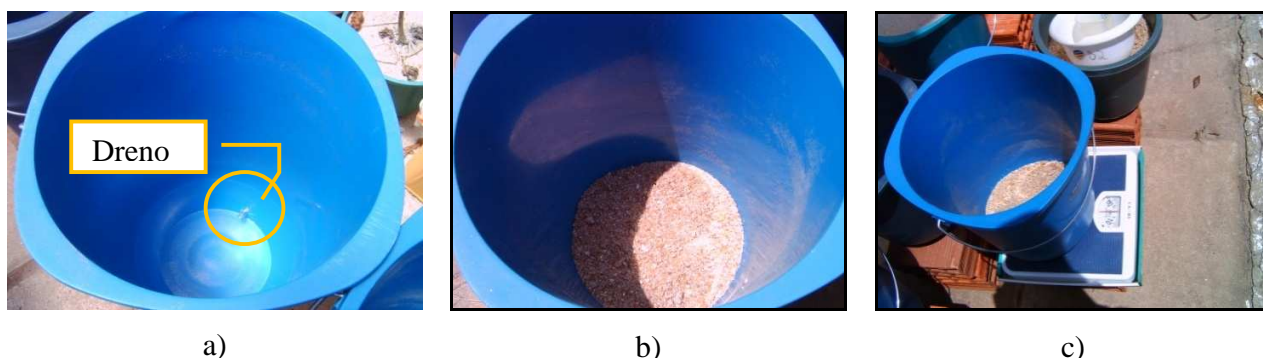


Figura 4.5. Montagem dos vasos a) vaso com a localização do dreno; b) colocação do cascalho na base do vaso; c) sistema de pesagem para o cascalho e areia.

4.2 – Sementes utilizadas

4.2.1 – Mamona

As sementes de mamona utilizadas neste trabalho foram da variedade BRS Energia cedidas pela EMPARN – Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte, que apresenta porte baixo e precoce, ciclo de 120 dias entre germinação e maturação dos racemos e produtividade média de 1800 kg/ha, adaptada ao nordeste brasileiro. As sementes dessa variedade apresentam coloração rajada de bege e marrom como identificado na Figura 4.6.



Figura 4.6. Sementes de mamona variedade BRS Energia.

As mudas de mamona foram desenvolvidas nos vasos (Figura 4.7). Na semeadura foram utilizadas 3 sementes em cada vaso. Decorridos 10 dias após a emergência de todas as plantas foi

realizado o desbaste, mantendo-se uma planta por vaso. Após 27 dias em relação ao desbaste, quando foi observada altura média das plantas de 12,50 cm iniciou-se a aplicação de efluentes. Os efluentes foram aplicados manualmente. A frequência média de aplicação foi a cada 5 dias, totalizando 13 aplicações com 6 coletas realizadas em 68 dias. As plantas de mamona foram colhidas após 100 dias do plantio. As raízes e parte aérea da planta foram colocadas em estufa com circulação de ar a 60 °C para determinação da matéria seca.



Figura 4.7. Germinação das mamonas.

4.2.2 – Girassol

As sementes de girassol utilizadas foram da variedade Catissol 01 cedidas pela EMPARN, que apresenta ciclo de 110 dias, florescimento inicial de 40 dias, produtividade média de 1850 kg/ha e adaptada ao nordeste brasileiro (Figura 4.8).

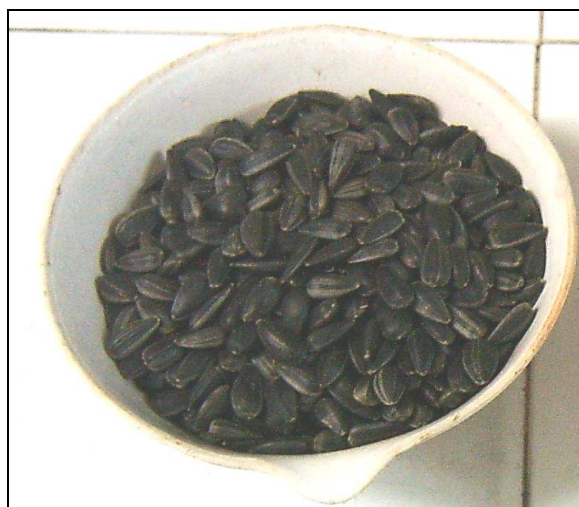


Figura 4.8. Sementes de girassol variedade Catissol 01.

As mudas de girassol foram desenvolvidas em sacos plásticos adequados para essa finalidade. Na semeadura foram utilizadas 3 sementes em cada saco. Decorridos 10 dias após a emergência de todas as plantas foi realizado o transplante para os vasos. O desbaste ocorreu 10 dias após o transplante, permanecendo uma planta por vaso (Figura 4.9). O início da aplicação dos efluentes ocorreu 7 dias após o desbaste, quando as plantas apresentaram altura média de 25,50 cm. A frequência média de aplicação ocorreu a cada 5 dias, totalizando 10 aplicações com 3 coletas realizadas em 50 dias. As plantas foram colhidas 90 dias após o plantio. As raízes e parte aérea foram colocadas em estufa com circulação de ar a 60 °C para determinação da matéria seca.



a)



b)



c)

Figura 4.9. Germinação dos girassóis a) sacos para germinação e produção de mudas; b) girassol após a emergência e c) girassóis transplantados.

4.3 – Preparação dos efluentes sintéticos

4.3.1 – Caracterização da água de produção tratada

Na preparação dos efluentes sintéticos, foram observadas as concentrações dos elementos tóxicos existentes nos efluentes naturais originados na indústria do petróleo. Para tanto, uma amostra de água de produção tratada foi analisada para determinação das concentrações de metais pesados, BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e substâncias voláteis. A análise foi realizada pelo laboratório Analytical Solution com sede no Rio de Janeiro. Os dados estão apresentados na Tabela 4.1. Foi utilizada água do mar diluída para reproduzir a quantidade de sais presentes no efluente característico de água de produção tratada.

Tabela 4.1. Concentrações de contaminantes presentes em amostra de água de produção tratada.

Hidrocarbonetos			Metais pesados		
Contaminante	Unidade	Concentração	Contaminante	Unidade	Concentração
Benzeno	µg/L	368,10	Cádmio	mg/L	0,408
Tolueno	µg/L	464,00	Chumbo	mg/L	0,421
Etilbenzeno	µg/L	39,80	Cromo	mg/L	0,422
m,p-Xilenos	µg/L	391,10	Manganês	mg/L	0,411
Fenol	µg/L	17,27	Mercúrio	mg/L	0,0250
2-metilfenol	µg/L	21,24	Níquel	mg/L	0,0250
3-metilfenol	µg/L	8,77	Vanádio	mg/L	0,428
4-metilfenol	µg/L	7,72	Zinco	mg/L	0,360
Dimetilfenol	µg/L	15,50			

Neste trabalho foram testadas três concentrações de cada contaminante selecionado (chumbo e tolueno) que foram estabelecidas de acordo com o identificado na análise físico-química realizada em amostra de água de produção tratada originada no pólo petroquímico da região e nos limites indicados pela legislação CONAMA 357/2005; a terceira concentração foi escolhida no sentido de integrar as duas concentrações estabelecidas anteriormente.

A concentração mínima de tolueno estabelecida pela resolução 357/2005 do CONAMA, para água salobra classe 1 é de 215 µg/L, para o chumbo a mesma resolução preconiza as

concentração mínima de 210 µg/L para águas salobras classe 2 e para padrões de lançamento de efluente de 500 µg/L de Pb (Tabela 4.2).

Tabela 4.2. Concentrações dos contaminantes chumbo e tolueno utilizados no experimento.

Concentração de Pb - µg/L	Concentração de Tolueno - µg/L
250*	125
500**	256*
1000	501**

*Valor próximo ao limite estabelecido pelo CONAMA 357/2005; **Valores próximos aos encontrados na amostra de efluente analisado.

Neste estudo, as soluções sintéticas propostas foram produzidas no LEACQ utilizando água destilada e como o solo utilizado era pobre em nutrientes foi necessário introduzir nutrientes a este efluente. Para simular as concentrações de sais presentes na água de produção tratada foi utilizada água do mar. A composição de nutrientes foi baseada na solução nutritiva proposta por Hoagland e Arnon (1950) e a proporção da água estão apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Composição base do afluente sintético utilizado no experimento.

Nutriente		Micronutriente		Água do mar
Sais	Concentração	Elemento	Concentração	
KH ₂ PO ₄	0,36 mg/L	Boro	0,50 µg/L	0,5% de água do mar em cada litro de afluente com as seguintes características*: - 15,0 mg SO ₄ ⁻² /L - 858,0 mg Cl/L - 57,0 mg CaCO ₃ /L
MgSO ₄	0,120 mg/L	Cobre	0,02 µg/L	
CaCl ₂	0,110 mg/L	Manganês	0,50µg/L	
NH ₄ NO ₃	0,080 mg/L	Molibdênio	0,001 µg/L	
MgNO ₃	0,086 mg/L	Zinco	0,05 µg/L	
		Ferro	5 µg/L**	

*Valores obtidos após a diluição de 0,50% em volume da água do mar em água destilada;

**O Ferro nessa solução foi associado com EDTA, na forma de Fe-EDTA.

A solução estoque de chumbo utilizada na obtenção das concentrações propostas na Tabela 4.2 foram preparadas a partir do reagente nitrato de chumbo marca Vetec com 99% de pureza; na preparação da solução estoque de tolueno foi utilizado o reagente adquirido da Merck

com 99,9% de pureza. Os efluentes sintéticos contendo chumbo e tolueno nas concentrações propostas foram denominados de tratamentos na seguinte forma:

- Tratamento 1 – T1 – solução nutritiva e água do mar (composição base do efluente sintético)
- Tratamento 2 – T2 – solução base e 250 µg/L de Pb;
- Tratamento 3 – T3 – solução base e 500 µg/L de Pb;
- Tratamento 4 – T4 – solução base e 1000 µg/L de Pb;
- Tratamento 5 – T5 – solução base e 125 µg/L de tolueno;
- Tratamento 6 – T6 – solução base e 256 µg/L de tolueno;
- Tratamento 7 – T7 – solução base e 501 µg/L de tolueno.

4.4 – Determinações químicas no solo

A análise química do solo é um dos métodos quantitativos mais utilizados para diagnosticar a fertilidade do solo. Nesse trabalho a determinação da fertilidade do solo utilizado como material suporte para desenvolvimento das culturas (mamona e girassol) foi realizada antes e depois da aplicação dos efluentes sintéticos. Os procedimentos utilizados para determinação dos parâmetros físico-químicos no solo seguiu a metodologia descrita por Silva (1998), cujos procedimentos estão descritos a seguir.

4.4.1 – Preparação da amostra de solo

As amostras de solo foram secas em estufa com circulação de ar a 40 °C e em seguida passadas em peneira com 2,0 mm de abertura de malha. A fração peneirada denominada TFSE (terra fina seca em estufa), foi utilizada nas determinações de pH em água, pH em KCl, bases trocáveis (cálcio, magnésio, sódio e potássio), matéria orgânica e alumínio.

4.4.2 – Determinação de pH em água

Trata-se da medição da concentração de íons H⁺ na solução de solo, sendo realizada eletronicamente, com a imersão de eletrodo de pH no solo em suspensão em água destilada. Nessa determinação foram utilizados 10 ml de TFSE (medidos em proveta), que foram

acondicionados em becker de 100 ml, ao solo foram adicionados 25 ml de água destilada ou deionizada. A mistura solo + água foi agitada com bastão de vidro por 30 segundos e a leitura de pH foi realizada após 1 hora da agitação. O valor do pH foi realizado diretamente no pHmetro Digimed Mod DM3.

4.4.3 – Determinação de pH em KCl

A mesma sequência empregada para determinação de pH em água foi adotada para determinação de pH em KCl, porém nessa determinação é utilizada solução de KCl 1M para realizar a suspensão do solo e leitura do pH.

4.4.4 – Determinação de cálcio, magnésio e alumínio

O cálcio e o magnésio trocáveis foram extraídos utilizando solução de KCl com concentração de 1M (1 molar), em conjunto com o alumínio trocável. Nessa extração foram colocados 10 ml de TFSE em erlenmeyer de 125 ml e adicionados 100 ml de solução de KCl 1M, que foi agitado durante 5 minutos, em agitador magnético, essa mistura foi deixada em repouso por uma noite (tempo aproximado variando entre 12 a 18 horas). Após a decantação o sobrenadante foi utilizado na determinação de cálcio, magnésio e alumínio por titulometria ou titrimetria.

O cálcio e magnésio trocáveis foram determinados juntos por complexação com EDTA (etileno diaminotetraacético), pipetando-se uma alíquota de 25 ml do extrato, acondicionando-a em erlenmeyer de 125 ml e adicionando 4 ml de coquetel de cianeto de potássio, trietanolamina e solução tampão e três gotas de indicador eriocromo-T, em seguida foi realizada a titulação com EDTA 0,0125M até a mudança de coloração da solução de róseo para azul puro. O volume gasto de EDTA foi anotado e o cálculo da concentração foi realizado de acordo com a Equação (7) abaixo.

$$\text{cmol}_c \text{ de Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{dm}^3 \text{ de TFSE} = \text{ml de EDTA } 0,0125\text{M gastos na titulação} \quad (7)$$

Outra alíquota de 25 ml do extrato foi utilizada para determinação de cálcio trocável, acondicionando-a em erlenmeyer de 125 ml com auxílio de uma pipeta, adicionado a esta

alíquota 3 ml de KOH 10% e ponta de espátula (± 30 mg) de indicador, e proceder a titulação com EDTA 0,0125M até a mudança de coloração da solução de vermelho para azul intenso, o volume de EDTA 0,0125M foi anotado e o cálculo da concentração foi realizado de acordo com a Equação (8).

$$\text{cmol}_c \text{ de Ca}^{2+} / \text{dm}^3 \text{ de TFSE} = \text{ml de EDTA 0,0125M gastos na titulação} \quad (8)$$

A determinação de magnésio trocável foi realizada pela diferença da determinação de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ e de Ca^{2+} seguindo a relação expressa pela Equação (9).

$$\text{cmol}_c \text{ de Mg}^{2+} / \text{dm}^3 \text{ de TFSE} = \text{cmol de Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{dm}^3 - \text{cmol de Ca}^{2+} / \text{dm}^3 \quad (9)$$

Na determinação de alumínio trocável foi utilizado 25 ml do extrato desenvolvido para determinação de cálcio e magnésio, a alíquota de 25 ml foi pipetada e transferida para um erlenmeyer de 125 ml, a esta solução foi adicionada 3 gotas de indicador de azul de bromotimol a 1% e titulado com NaOH 0,025M até a viragem da coloração da solução de amarelo para verde. O volume gasto de NaOH 0,025M foi anotado e o cálculo da concentração de alumínio trocável foi realizado segundo a relação apresentada na Equação (10).

$$\text{cmol}_c \text{ de Al}^{3+} / \text{dm}^3 \text{ de TFSE} = \text{ml de NaOH 0,025M gastos na titulação} \quad (10)$$

4.4.5 – Determinação de sódio e potássio

Na determinação de sódio e potássio trocáveis foi utilizada a solução extratora de Mehlich 1, também chamada de solução duplo-ácida que é constituída por uma mistura de HCl 0,05M + H₂SO₄ 0,0125M. O emprego dessa solução baseia-se na solubilização desses elementos pelo efeito do pH, entre 2 e 3.

Na extração foi utilizada 10 ml de TFSE, medida em proveta, acondicionada em erlenmeyer de 125 ml, ao solo foi adicionado 100 ml de solução extratora Mehlich 1, a mistura foi submetida a agitação por 5 minutos, seguida de decantação por uma noite. Após a decantação uma alíquota de 20 ml da solução extratora foi pipetada e as concentrações de sódio e potássio foram determinadas através de absorção atômica.

Os resultados foram obtidos diretamente no equipamento Varian modelo AA240, e expressos em mg/L, a conversão para cmol/dm³ foi realizada seguindo a Equação (11).

$$\frac{cmol}{dm^3} = \frac{mg}{L} \times \frac{1}{Eg \times 100} \quad (11)$$

Onde:

Eg = Equivalente grama, que para íons é calculado a partir da relação entre o peso molecular do elemento e o valor de sua valência em módulo.

Para o sódio (Na⁺) o equivalente grama é 23 e para o potássio (K⁺) o valor de Eg é de 39.

4.4.6 – Determinação de carbono no solo

Foi utilizado o método volumétrico pelo dicromato de potássio, cujo princípio baseia-se em oxidar o carbono da matéria orgânica da amostra a CO₂ e o cromo (Cr) da solução extratora é reduzido da valência +6 (Cr⁺⁶) à valência +3 (Cr⁺³). Na sequência o dicromato remanescente é titulado com solução de sulfato ferroso amoniacal.

Na determinação de carbono foi tomada uma quantidade de solo TFSE (aproximadamente 20 gramas) que foi triturada em gral de ágata e passada em peneira de 80 mesh. Foram pesadas 0,50 gramas da amostra triturada e acondicionada em erlenmeyer de 125 ml, a esta amostra foram adicionados 10 ml da solução de dicromato de potássio 0,2 M seguida de digestão em placa aquecedora até fervura branda, durante 5 minutos. Após a digestão foram adicionados à amostra fria 80 ml de água destilada e 1 ml de ácido ortofosfórico e 3 gotas difenilamina a 1%. Na sequência a amostra foi titulada com sulfato ferroso amoniacal 0,05M até a mudança de coloração da solução de azul para verde. O cálculo é realizado através da Equação (12).

$$\frac{g \text{ de Carbono}}{kg} \text{ de TFSE} = 0,06 \times V \left[\left(40 - Va \left(\frac{40}{Vb} \right) \right) \right] \times f \quad (12)$$

Onde:

-TFSE = terra fina seca em estufa

-V = volume de dicromato de potássio empregado

-Va = volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra

-Vb = volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da prova em branco

-0,06 = fator de correção, decorrente das alíquotas tomadas

-f = fator de correção para TFSE, que é relação entre a massa da TFSE_{40°C} e a massa TFSE_{105°C}.

A quantidade de matéria orgânica existente na amostra é calculada pela Equação (13).

$$\frac{\text{g de matéria orgânica}}{\text{kg}} = \frac{\text{g de carbono}}{\text{kg}} \times 1,724 \quad (13)$$

O fator de 1,724 é utilizado em virtude de se admitir que, na composição média da matéria orgânica do solo, o carbono participe com 58% (Silva, 1998).

4.4.7 – Determinação de chumbo

Na determinação de chumbo no solo foi utilizada para abertura da amostra e disponibilização do chumbo a digestão com água-régia (proporção de 1:3 de HNO₃ e HCl) apresentada por Berrow & Stein, 1983 *apud* Saldanha *et al* 1997 e adaptada para este trabalho cujo procedimento foi realizado da seguinte forma: pesou-se cerca de 1,00 g de TFSE (terra fina seca em estufa) em erlenmeyer de 125ml de capacidade e adicionaram-se 3ml de água, a fim de formar uma pasta. Adicionaram-se, em seguida, 9ml de ácido clorídrico concentrado e 3ml de ácido nítrico concentrado. Um tubo de ensaio com água destilada foi introduzido no erlenmeyer para promover a condensação do vapores, deixou-se a mistura em ebulição branda por duas horas, em chapa de aquecimento termostatizada. Após resfriamento, lavou-se o condensador de refluxo com não mais que 30ml de água. Filtrou-se a solução para balão volumétrico de 25ml e lavou-se o papel de filtro e o resíduo com alguns mililitros de ácido nítrico 2M pré-aquecido (em torno de 50°C). Deixou-se esfriar e diluiu-se até a marca (menisco) do balão com ácido nítrico 2M.

A determinação de chumbo foi realizada em equipamento de absorção atômica Varian modelo AA240 e os resultados expressos em mg/L

4.5 – Caracterização química do solo utilizado no experimento.

O solo que foi previamente tratado para atuar como material suporte no experimento foi analisado para caracterização química, cujos dados estão apresentados na Tabela 4.4. A análise indicou que o Solo Inicial – SI, apresentou pH próximo a neutralidade, baixas concentrações de sódio (Na^+), potássio (K^+) e alumínio trocável (Al^{3+}). Com relação a soma das bases S, que considera as concentrações de cálcio, magnésio, sódio e potássio, o valor de 2,15 indica uma fertilidade média baseada na classificação apresentada por Freire *et al.*, (2009), que varia entre 1,81 a 3,60; com relação ao conteúdo de carbono e de matéria orgânica o solo se enquadra como bom em relação a classificação de fertilidade apresentada pelos mesmos autores.

Tabela 4.4. Caracterização do solo utilizado.

Parâmetro	Unidade	Solo inicial
pH em H_2O	Adimensional	7,15
pH em KCl	Adimensional	6,06
Ca^{2+} trocável	cmol/dm^3	1,00
Mg^{2+} trocável	cmol/dm^3	1,15
Al^{3+} trocável	cmol/dm^3	0,25
Na^+	cmol/dm^3	0,001
K^+	cmol/dm^3	0,002
Carbono	g/kg	2,96
Matéria orgânica	g/kg	5,11
Chumbo – Pb^{2+}	$\mu\text{g/kg}$	nd*

*nd – não detectável.

4.6 - Determinação físico-química do lixiviado

Foram realizadas análises físico-químicas no afluente e efluente de acordo com os parâmetros listados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Parâmetros que serão analisados nos efluentes do sistema em estudo.

Parâmetro	Unidade	Método	Referência APHA (2005)
pH	Adimensional	Potenciométrico	
Condutividade	$\mu\text{S}/\text{cm}$	Potenciométrico	
Turbidez	NTU*	Nefelométrico	2130 – B
Cor	$\text{mg PtCo}/\text{L}$	Espectrofotométrico	2120 – C
Carbono Orgânico Total – COT	mg/L	Combustão por alta temperatura com detecção por infra-vermelho	5310 – B
Sulfato	$\text{mg SO}_4^{-2}/\text{L}$	Turbidimétrico	4500 – SO_4^{-2} - B
Chumbo	$\text{mg Pb}^{+2}/\text{L}$	Ditizona e detecção por espectrofotometria	3500 – Pb - B
Tolueno	mg/L	Cromatografia gasosa	

*NTU - Unidades Nefelométricas de Turbidez

4.7 – Determinação dos elementos no tecido vegetal.

Na preparação das amostras para determinação de chumbo na matéria seca (tecidos vegetais, raízes e parte aérea), foi aplicada a metodologia apresentada por Silva (2002), sendo a matéria seca calcinada a 600 °C e as cinzas submetidas a digestão ácida com HCl 1:1 sob aquecimento em placa aquecedora, seguida de filtração em papel de filtro qualitativo, o filtrado foi avolumado em balão de 50 ml, a determinação da quantidade de chumbo foi realizada por absorção atômica no equipamento Varian modelo AA240.

4.8 – Delineamento experimental e tratamento estatístico

O delineamento experimental utilizado foi o de blocos casualizados com 04 repetições para cada tratamento, o que resultou na distribuição apresentada na Figura 4.9. Este tipo de delineamento contempla a avaliação estatística que considera a comparação das médias dos tratamentos pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade e avaliação dos resíduos.

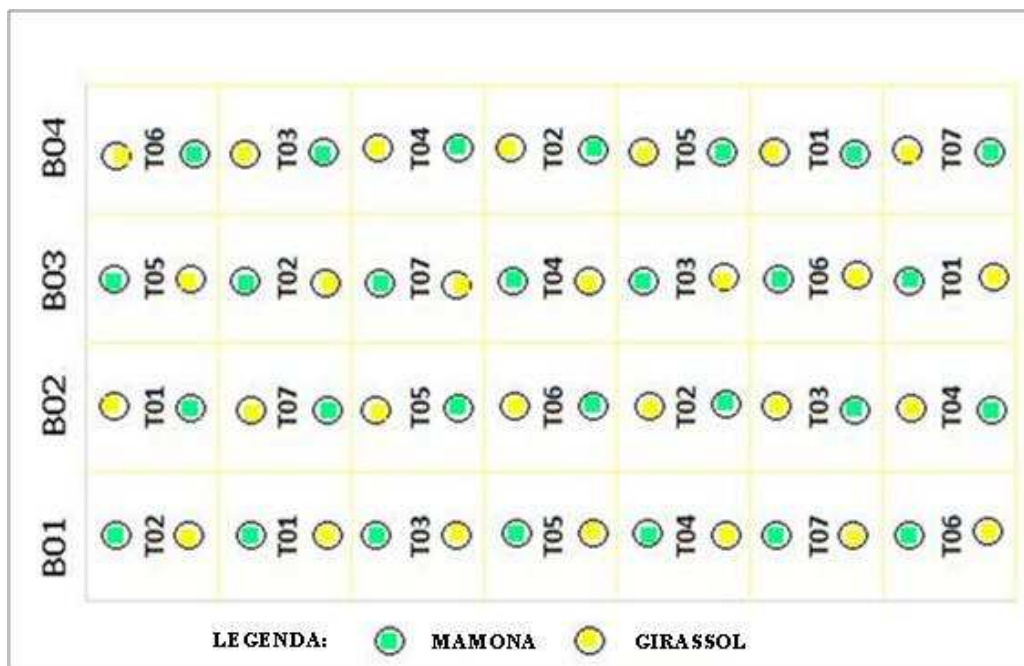


Figura 4.9. Distribuição dos tratamentos em blocos.

4.9 – Cálculo da remoção global

O cálculo da remoção do contaminante presente nos efluentes sintéticos foi realizado de acordo com a Equação (14).

$$\%Remoção = \left(\frac{C_{inicial} - C_{final}}{C_{inicial}} \right) \times 100 \quad (14)$$

Onde:

$C_{inicial}$ = concentração inicial do contaminante.

C_{final} = concentração final do contaminante.

Com relação a todo o contaminante aplicado ao sistema solo + planta, a remoção foi calculada seguindo o mesmo princípio apresentado na Equação (14) e apresentado na Equação (15).

$$\%Remoção = \left(\frac{C_{aplicado} - C_{retido}}{C_{aplicado}} \right) \times 100 \quad (15)$$

Onde:

$C_{aplicado}$ = concentração total do contaminante aplicado.

C_{retido} = concentração do contaminante retido no sistema.

4.10 – Índice de Translocação

O Índice de Translocação – IT, foi calculado de acordo com a relação expressa na Equação (16).

$$IT\% = \frac{\text{Concent. do Contaminante. Parte aérea}}{(\text{Concent. contaminante. Raízes} + \text{Concent. contaminante. Parte aérea})} \times 100 \quad (16)$$

4.11 – Cálculo da soma das bases no solo - S

O valor de S, que é a soma das bases trocáveis, é calculado em cmol/dm^3 de TFSE, de acordo com a Equação (17).

$$S = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+ \quad (17)$$

Capítulo 5

Resultados

5. Resultados

5.1 – Lixiviado

Os efluentes coletado nos vasos (lixiviado) das culturas mamona e girassol foram submetidos à análise físico-química cujos parâmetros foram pH, condutividade, cloreto, turbidez, cor e sulfato.

As características químicas do lixiviado, são influenciadas pela composição dos exsudatos liberados pelas raízes das plantas, e pelas substâncias resultantes do metabolismo dos microrganismos aderidos à superfície das raízes e presentes no solo na decomposição de raízes mortas.

A rizosfera apresenta altas concentrações de compostos orgânicos em comparação com o resto do solo, devido a exsudação das raízes e intensa e intensa atividade microbiana. Entre os compostos podem-se destacar: aminoácidos, açúcares, ácidos orgânicos, lipídeos, proteínas, enzimas, entre outros (Ali *et al.*, 2000 *apud* Pires, 2003).

5.1.1 – Avaliação do pH

Segundo Pires (2003) citando Lorenz *et al.* (1994), entre os ácidos orgânicos liberados pelas raízes estão o acético, butírico, málico, succínico, oxálico, cítrico, fumárico entre outros. As concentrações desses ácidos orgânicos variam entre plantas, aeração do solo, idade da planta entre outros fatores. No experimento os valores obtidos para o pH em todos os tratamentos para o sistema mamona apresentaram caráter ácido, e para o sistema girassol observou-se tendência a neutralidade (Figura 5.1).

A análise estatística realizada com as médias de cada tratamento indicou não haver diferenças significativas para o experimento conduzido com mamonas considerando níveis de significância de 1 e 5% pelo teste de Tukey. No sistema girassol foram identificadas diferenças significativas nos tratamentos T2 e T6. Essa representação significância está assinalada pelas letras na Figura 5.1 onde letras iguais indicam que as médias não diferem entre si.

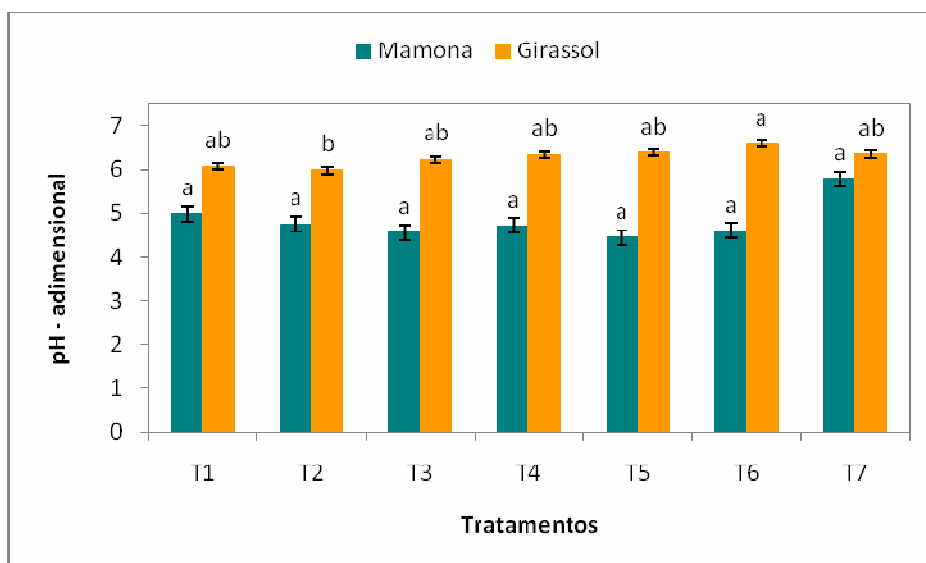


Figura 5.1. Comportamento do pH no lixiviado nos sistemas mamona e girassol.

5.1.2 – Avaliação da condutividade

A condutividade é um parâmetro que está relacionado com a concentração de sais presentes em uma amostra. O teste de Tukey com níveis de significância de 1 e 5% apontou que não ocorreram diferenças significativas nas médias obtidas para os tratamentos nos dois cultivares testados (mamona e girassol), essa indicação está representada na Figura 5.2.

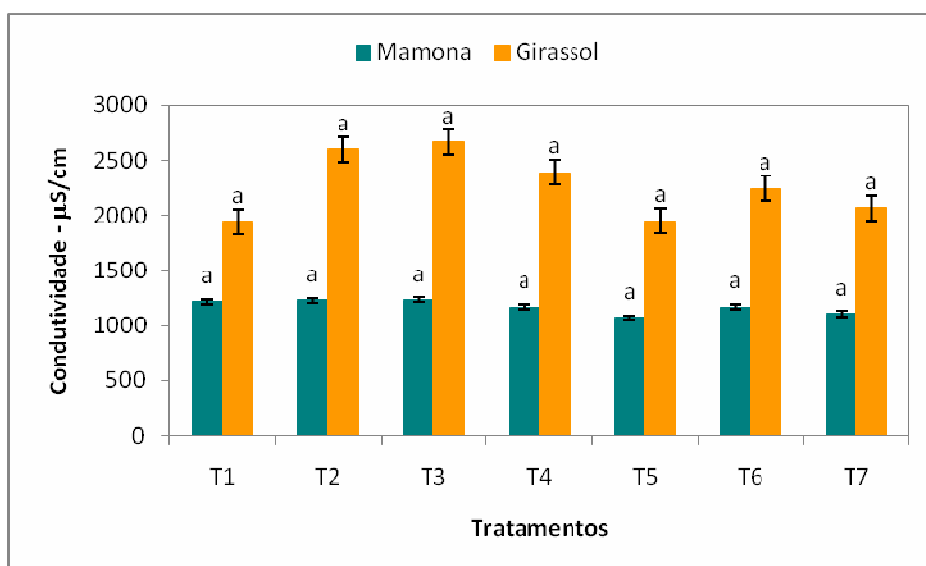


Figura 5.2. Avaliação da condutividade no lixiviado nos sistema mamona e girassol.

A comparação entre as médias obtidas no sistema mamona com as encontradas no sistema girassol indica que o primeiro (mamona) absorveu mais os sais presentes no efluente aplicado, enquanto que o segundo sistema (girassol) esse comportamento foi menos pronunciado refletindo nos valores de condutividade nesse sistema.

5.1.3 – Avaliação do cloreto

O comportamento observado para as concentrações de cloreto nos sistemas mamona e girassol segue os mesmos padrões observados para a condutividade. Com relação a avaliação estatística foram observadas diferenças significativas pelo teste de Tukey entre as médias dos tratamentos T1 e T5 no sistema mamona, para o sistema girassol não foram identificadas diferenças entre as médias essa avaliação pode ser observada na Figura 5.3.

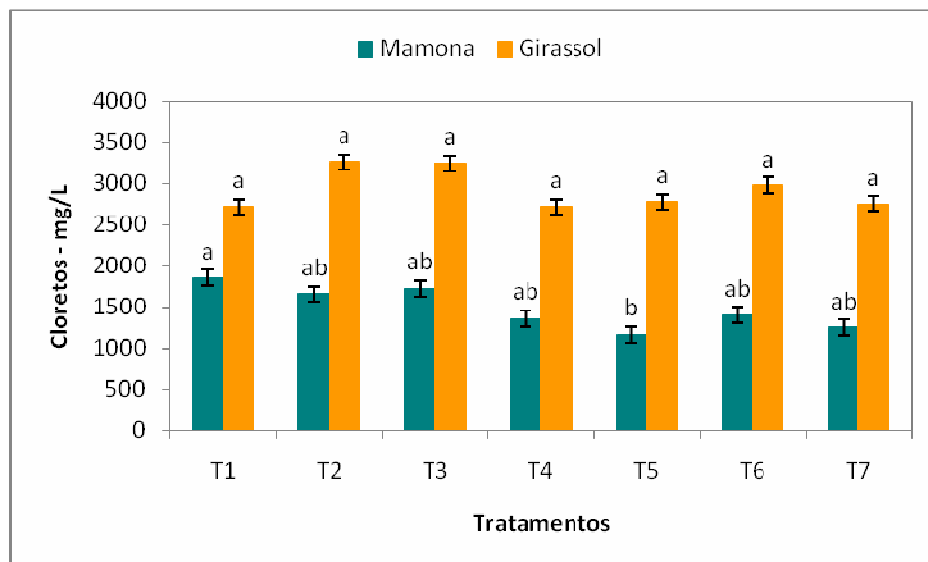


Figura 5.3. Avaliação de cloreto no lixiviado nos sistemas mamona e girassol.

5.1.4 – Avaliação da turbidez

A turbidez é um parâmetro que está relacionado com a presença de sólidos dispersos em uma amostra líquida. No presente experimento, apesar dos cuidados na montagem dos vasos no sentido de impedir o carreamento da coluna de areia pelo dreno instalado (ver Figura 4.5) e na aplicação do efluente de maneira a resultar em um gotejamento lento na captação do lixiviado, foram identificados valores de turbidez nos dois sistemas testados (mamona e girassol) em todos os tratamentos, indicando que ocorreu carreamento de partículas na drenagem do efluente.

O testes de Tukey abrangendo os níveis de significância de 1 e 5% indicou que as médias obtidas nos sistemas mamona e girassol para cada tratamento não apresentaram diferenças significativas sendo a variação atribuída ao erros ocorridos no manejo do experimento e não aos tratamentos testados, esse comportamento está apresentado na Figura 5.4.

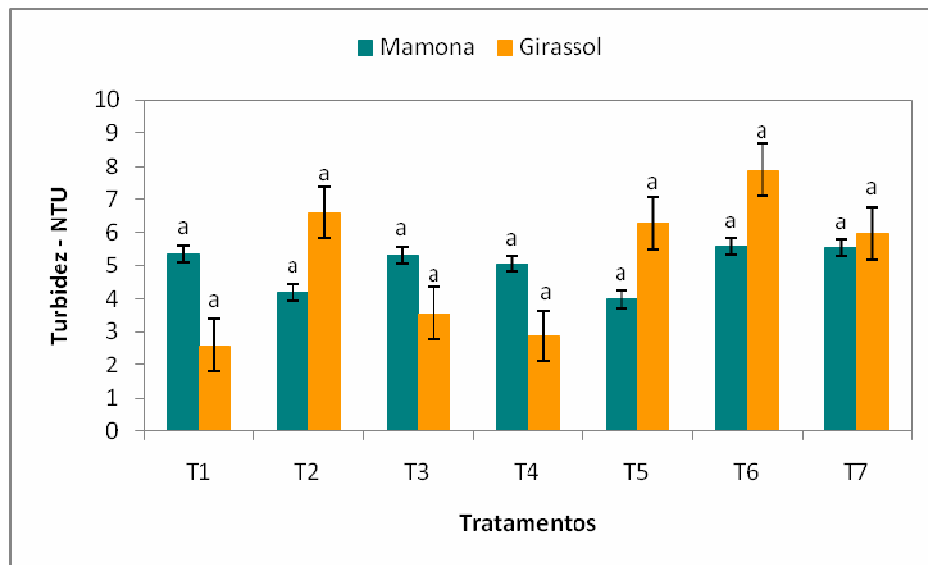


Figura 5.4. Avaliação da turbidez no lixiviado nos sistemas mamona e girassol.

5.1.5 – Avaliação da cor

O parâmetro cor está relacionado com partículas dissolvidas em amostras líquidas que podem estar associadas ao conteúdo de matéria orgânica, ácidos húmicos, compostos fenólicos corantes entre outros. Nos dados obtidos para esse parâmetro observa-se que nas amostras coletadas no sistema mamona os valores foram maiores em relação ao sistema girassol. A avaliação das médias pelo teste de Tukey (1 e 5% de significância) indicou não haver diferenças significativas nos dois sistemas (Figura 5.5).

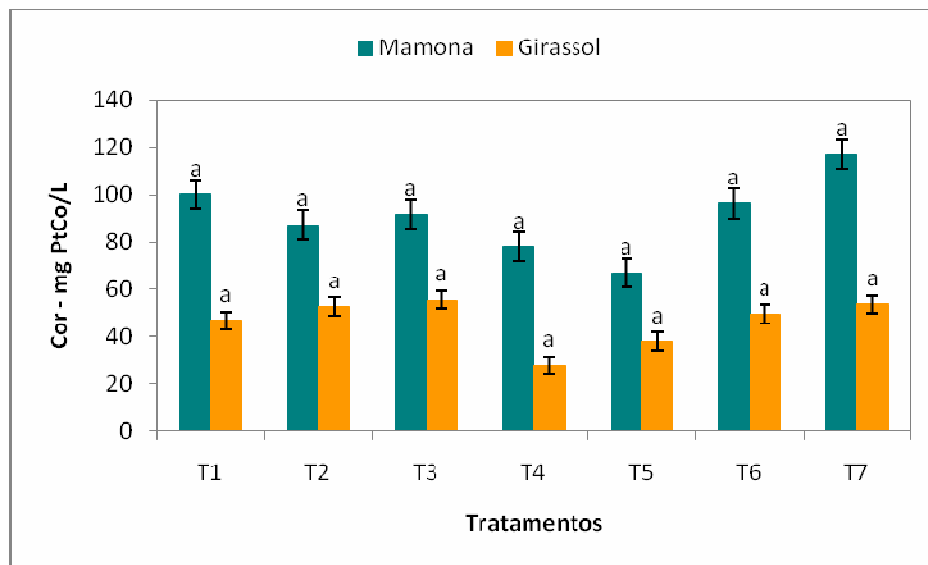


Figura 5.5. Avaliação da cor no lixiviado nos sistemas mamona e girassol.

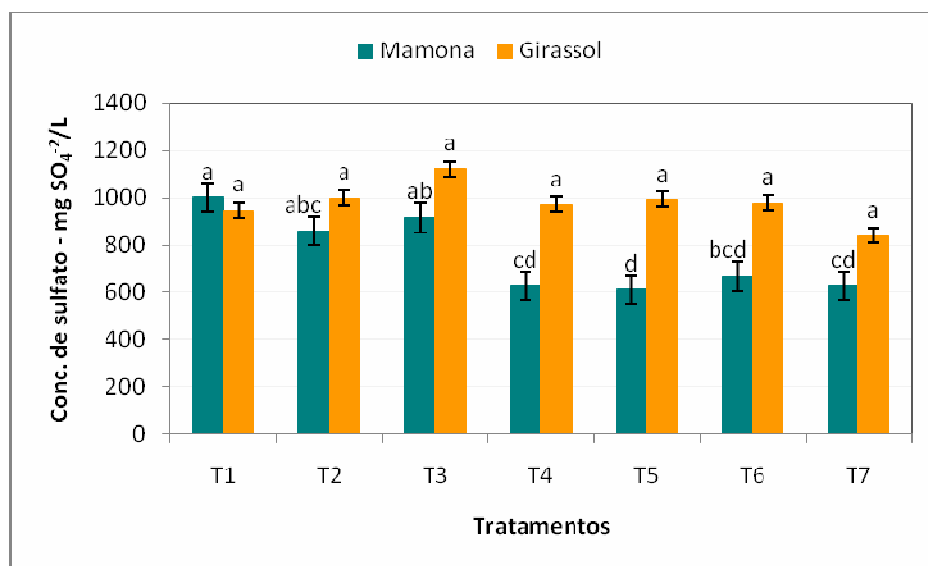
5.1.6 – Avaliação de sulfato

O sulfato presente no efluente sintético como nutriente e presente na da água disponibilizou para as células das plantas o enxofre que segundo Zeiger & Taiz (2004) participa no transporte de elétrons por meio de grupos ferro-enxofre além de exercer funções estruturais e reguladoras através das pontes dissulfídicas presentes nas proteínas.

A avaliação estatística realizada com as médias das concentrações de sulfato dos tratamentos para o sistema mamona indentificou-se que ocorreram diferenças significativas indicando que ocorreu influência dos contaminantes testados no resultado desse parâmetro.

Na Figura 5.6, pode-se verificar que nos tratamentos T1 (experimento controle), T2 e T3 (efluentes com 250 e 500 $\mu\text{g/L}$ de chumbo) ocorreu maior “descarte” de sulfato do que nos demais tratamento T4 (1000 $\mu\text{g/L}$ de chumbo) e nos tratamentos onde o contaminante foi o tolueno.

No sistema girassol não foram identificadas diferenças significativas pelo teste de Tukey com nível de significância de 1 e 5%.



5.6. Avaliação das concentrações de sulfato no lixiviado nos sistemas mamona e girassol.

5.1.7 - Avaliação da concentração de chumbo no lixiviado.

Os efluentes drenados nas parcelas que receberam os tratamentos com as concentrações de chumbo foram coletados e analisados por espectrofotometria utilizando o método da ditizona para determinação de chumbo. A análise de variância aplicada aos dados relativos às concentrações de chumbo obtidas nos lixiviados indicou não haver diferenças significativas entre as médias calculadas nos blocos e tratamento nas duas plantas, considerando níveis de significância de 1% e 5% (Tabela 5.1)

Tabela 5.1. Médias das concentrações de chumbo obtidas no lixiviado nas plantas mamona e girassol.

Bloco	Mamona	Girassol	Tratamento	Mamona	Girassol
	Concentração de chumbo - µg/L			Concentração de chumbo - µg/L	
B1	154,59 a	130,01 a	T1	ND	ND
B2	126,29 a	117,61 a	T2	140,27 a	120,38 a
B3	149,79 a	134,11 a	T3	132,05 a	131,25 a
B4	123,55 a	116,46 a	T4	143,35 a	122,00 a

Obs.: Letras iguais na mesma coluna indicam que as médias não diferem entre si; ND – não detectado.

A avaliação estatística aplicada às remoções de chumbo nos sistemas apontou que ocorreram diferenças significativas para as remoções obtidas nos tratamentos, o teste de Tukey indicou que o tratamento T2 (250 µg/L) influenciou significativamente a níveis de significância de 1 e 5% na avaliação dos dados de remoção. Contudo quando a mesma avaliação foi realizada nos blocos não foi observado esse comportamento (Tabela 5.2).

Tabela 5.2. Médias das remoções de chumbo em % nos blocos e nos tratamentos obtidas no lixiviado nas plantas mamona e girassol.

Bloco	Mamona	Girassol	Tratamento	Mamona	Girassol
	Remoção de chumbo - %			Remoção de chumbo - %	
B1	61,87 a	68,18 a	T1	-	-
B2	69,41 a	72,67 a	T2	43,89 b	51,85 b
B3	69,39 a	71,25 a	T3	73,60 a	73,74 b a
B4	70,20 a	72,43 a	T4	85,66 a	87,80 a

Obs.: Letras iguais na mesma coluna indicam que as médias não diferem entre si.

O acompanhamento das remoções de chumbo em relação ao percentual de remoção das concentrações de chumbo aplicadas nas plantas mamona e girassol apresentado nas Figuras 5.7 e 5.8, indica que ambas as plantas apresentaram remoção na ordem de 80% para o tratamento T4 (1000 µg/L).

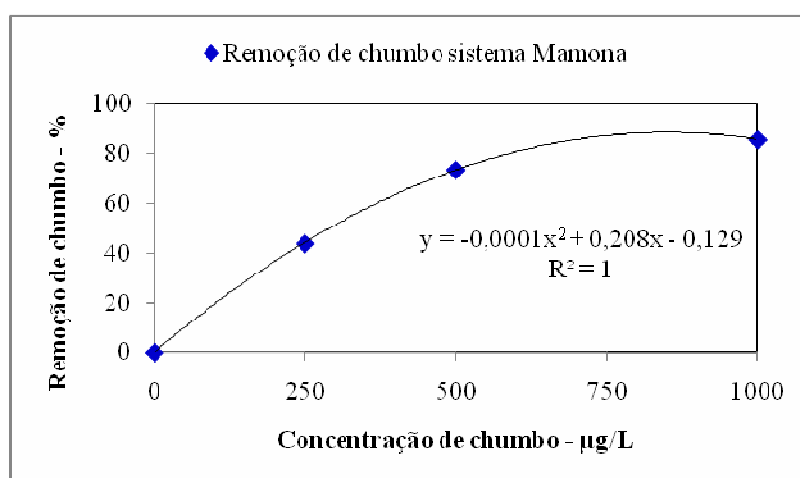


Figura 5.7. Comportamento da remoção de chumbo no lixiviado obtido nas mamonas.

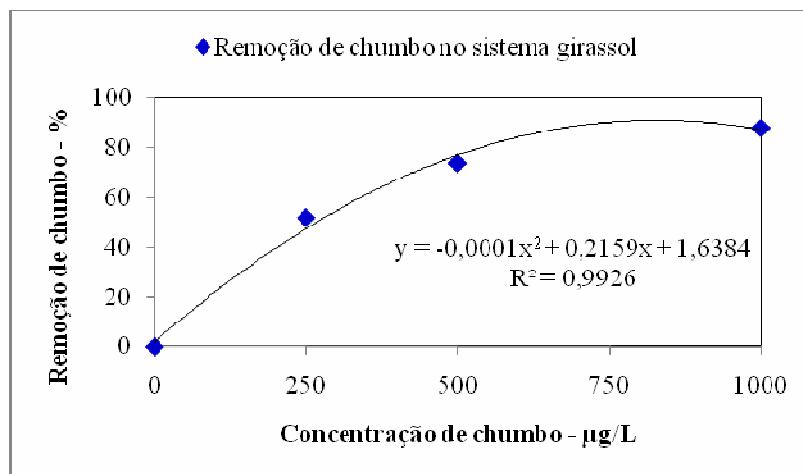


Figura 5.8. Comportamento da remoção de chumbo no lixiviado nos girassóis.

A equação que melhor representou o comportamento das remoções identificados nos dois sistemas (mamona e girassol) foi a quadrática, com correlação significativa a 1% de probabilidade para os dados nos dois experimentos. Nos gráficos se observa que as duas plantas apresentaram comportamentos semelhantes quanto ao percentual de remoção do chumbo.

5.1.8 – Avaliação da influência do tolueno através da concentração de carbono orgânico total – COT no lixiviado

Os tratamentos T5, T6 e T7 tinham como contaminante principal o tolueno cujo comportamento pode ser avaliado nos efluentes captados nas parcelas pela determinação da concentração de carbono orgânico total (COT) afluente e efluente nos mencionados tratamentos. Essa simplificação possibilita realizar uma análise do comportamento do tolueno nos sistemas mamona e girassol. As concentrações COT nos tratamentos T5, T6 e T7 indicam, pela simplificação adotada, há a possibilidade da ocorrência da degradação do tolueno.

Tabela 5.3. Médias das remoções em % de COT obtida no lixiviado nos sistemas girassol e mamona.

Blocos	Girassol	Mamona	Tratamentos	Girassol	Mamona
	Remoção - %			Remoção - %	
B1	67,39 a	56,28 a	T5	25,54 a	52,12 a
B2	46,33 a	60,41 a	T6	58,05 b	55,10 a
B3	46,03 a	67,16 a	T7	74,76 b	79,77 a
B4	51,38 a	65,48 a			

Obs.: Letras iguais na mesma coluna indicam que as médias não diferem entre si.

A avaliação estatística realizada nas médias apresentadas na Tabela 5.3, indicou haver diferenças significativas nos tratamentos, no grupo de girassois. O teste de Tukey identificou que a média do tratamento T5, no cultivar girassol, foi significativamente inferior, em nível de 5%, dos demais tratamentos havendo assim influência dos tratamentos nos valores obtidos.

Foram determinados os valores de COT nos efluentes sintéticos T5, T6 e T7 para estabelecer a correspondência entre as concentrações de tolueno e COT (Tabela 5.4), essa correlação torna possível a avaliação das remoções de COT nos sistemas.

Tabela 5.4. Correlação entre os valores de COT e Tolueno.

COT mg/L	Conc. de tolueno - µg/L
125	125
200	256
400	501

A melhor correlação dos dados para a remoção de carbono orgânico total (COT) nos dois sistemas (mamona e girassol) foi a polinomial de grau dois, indicando que nas condições onde o experimento foi conduzido, os sistemas apresentaram limites na remoção do contaminante tolueno. Essa tendência pode ser visualizada nas Figuras 5.9 e 5.10.

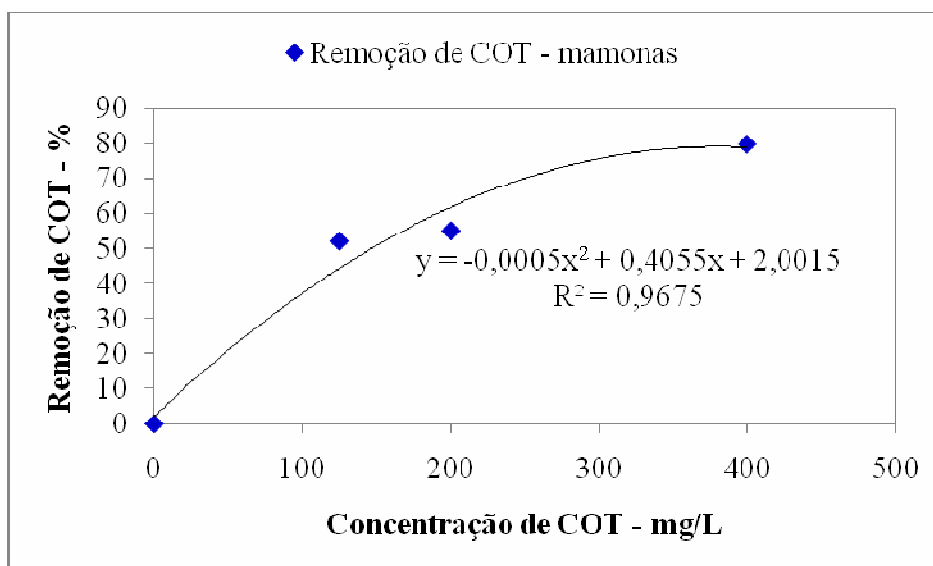


Figura 5.9. Remoção em % de COT no sistema mamona.

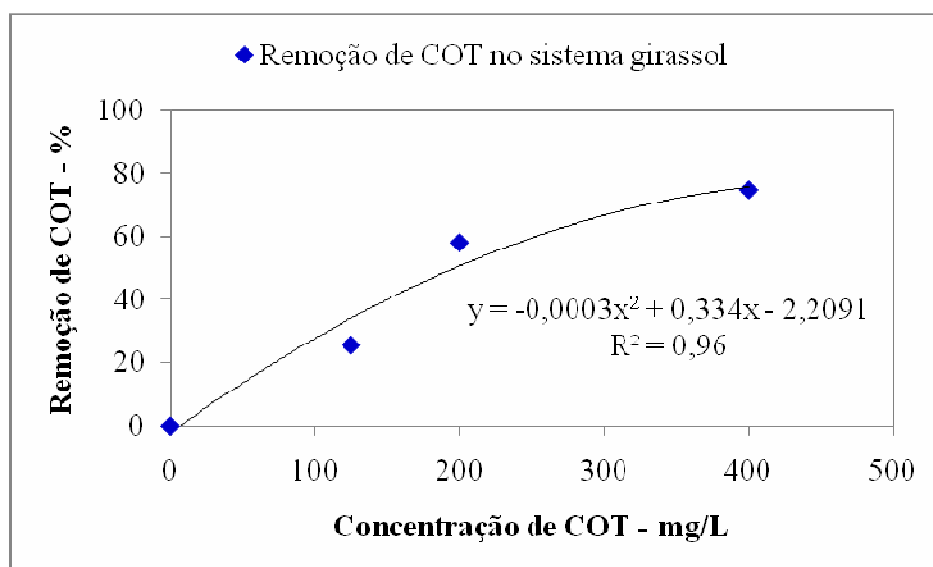


Figura 5.10. Remoção em % de COT no sistema girassol.

5.1.8.1 – Validação da simplificação adotada na remoção de tolueno.

A estratégia de relacionar a remoção de COT para estimar remoção de tolueno é ratificada pela avaliação realizada em um experimento extra, montado especialmente para comprovar esta simplificação. O experimento foi realizado no período de 26 de outubro de 2009 a 26 de janeiro de 2010 seguindo os mesmos critérios de preparação descritos para montagem e germinação do sistema, porém sem réplicas. A determinação de tolueno foi realizada no Laboratório de

Saneamento Ambiental da UFPE, utilizando a técnica de cromatografia gasosa com detecção de ionização de chama (CG-FID). As análises de COT foram realizadas no Laboratório de Engenharia Ambiental e Controle de Qualidade da UFRN, utilizando a técnica de detecção por infra-vermelho.

A comparação entre os valores de remoção de tolueno e COT, apresentada nas Figuras 5.11 e 5.12, indica que a simplificação realizada no item anterior é válida nos dois sistemas estudados. Neste experimento adicional, as concentrações de tolueno reduziram nos dois cultivares. As remoções observadas para o COT foram em média da ordem de 10% maiores em relação às remoções obtidas para o tolueno. Esse comportamento pode ser explicado pela possível presença de grupos orgânicos presentes nas substâncias liberadas pelas raízes. Essas substâncias auxiliam na degradação de compostos mais complexos reduzindo o tamanho de suas moléculas, facilitando a absorção pelas raízes que as utiliza como fonte de energia. Alguns cromatogramas obtidos a partir do lixiviado (Anexo 1) exemplificam esse mecanismo.

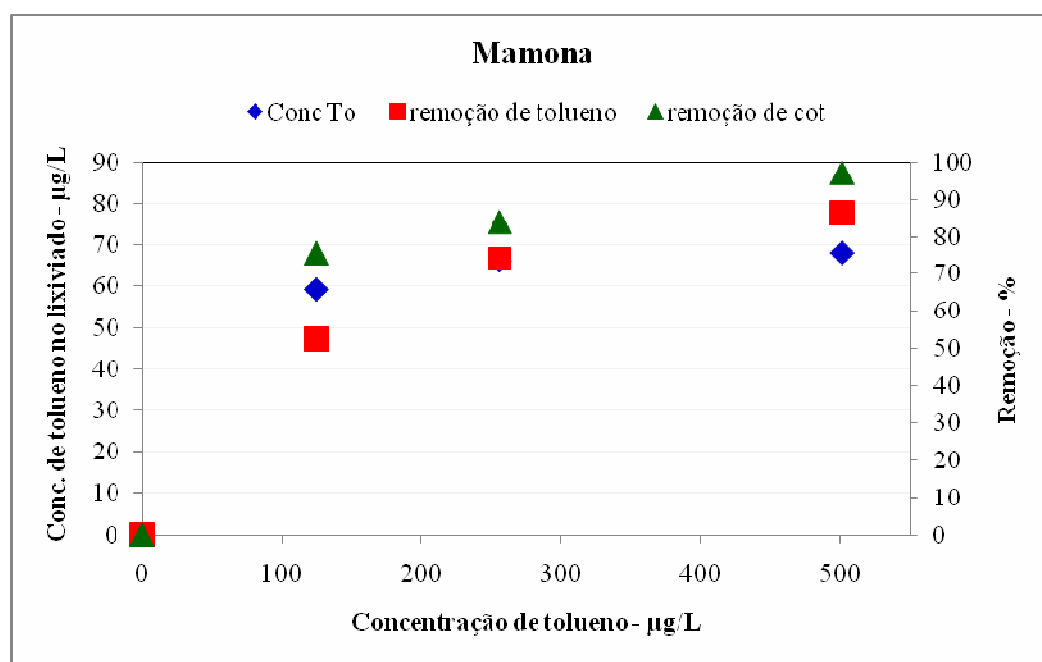


Figura 5.11. Comparação entre as remoções de tolueno, COT e concentração de tolueno no efluente final do experimento adicional no sistema mamona.

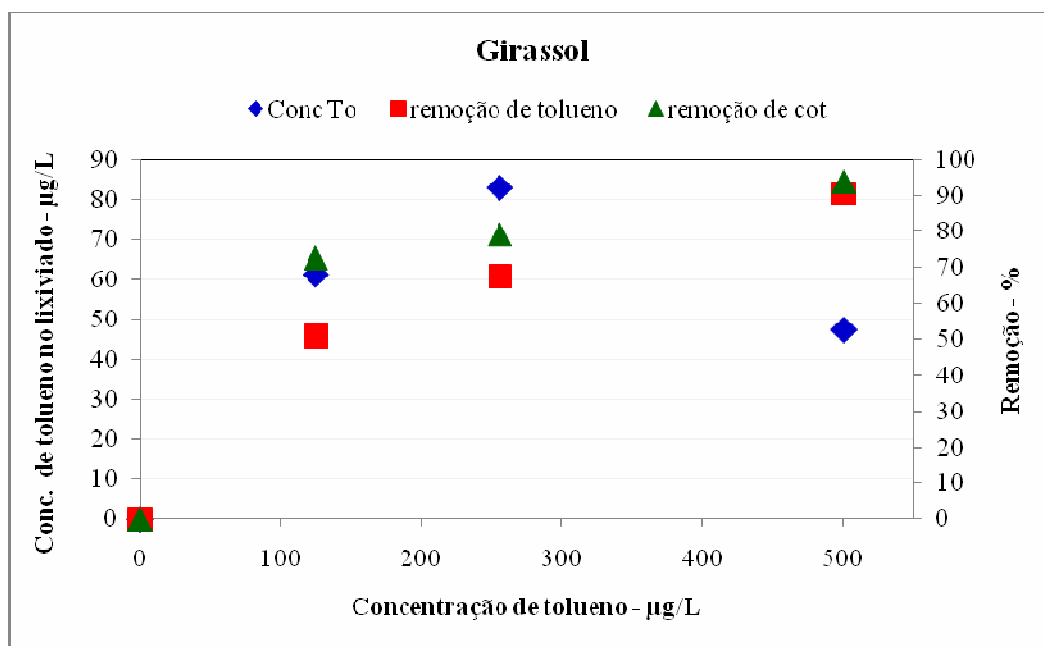
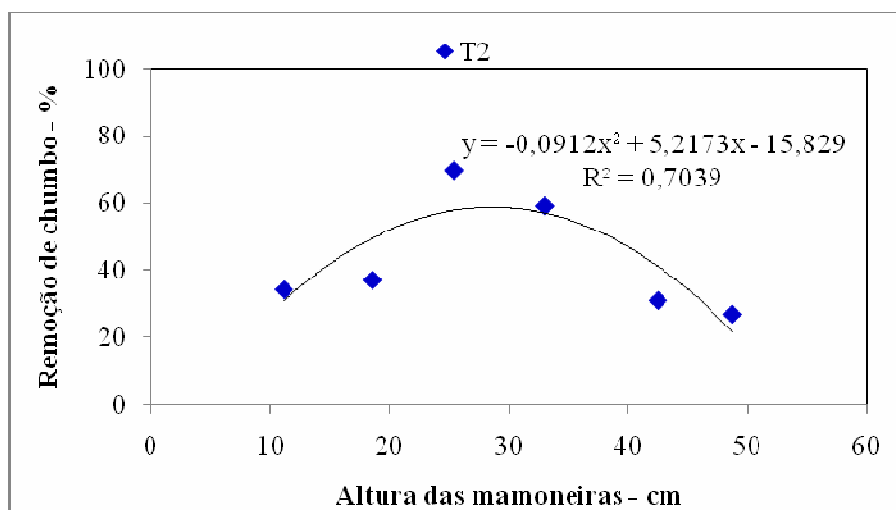


Figura 5.12. Comparação entre as remoções de tolueno, COT e concentração de tolueno no efluente final do experimento adicional no sistema girassol.

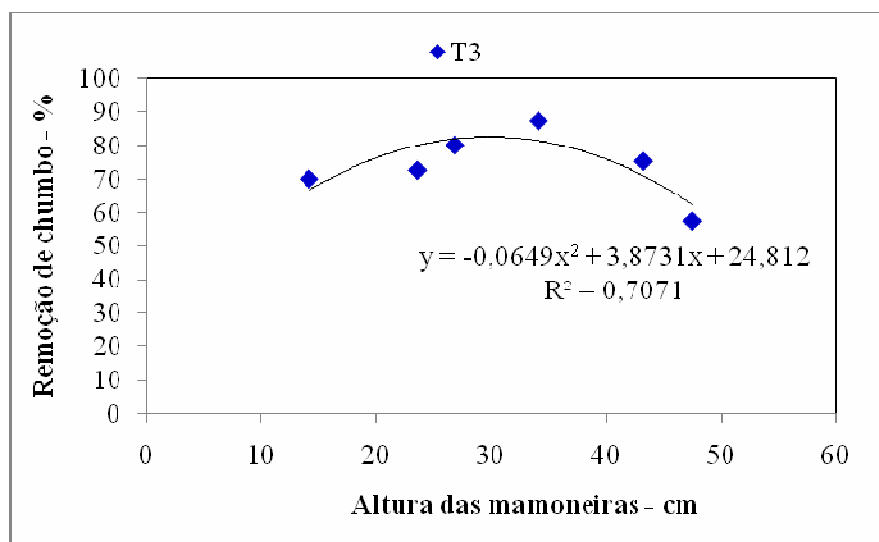
5.2 – Avaliação do desenvolvimento das plantas em relação aos contaminantes

5.2.1 – Influência do contaminante chumbo

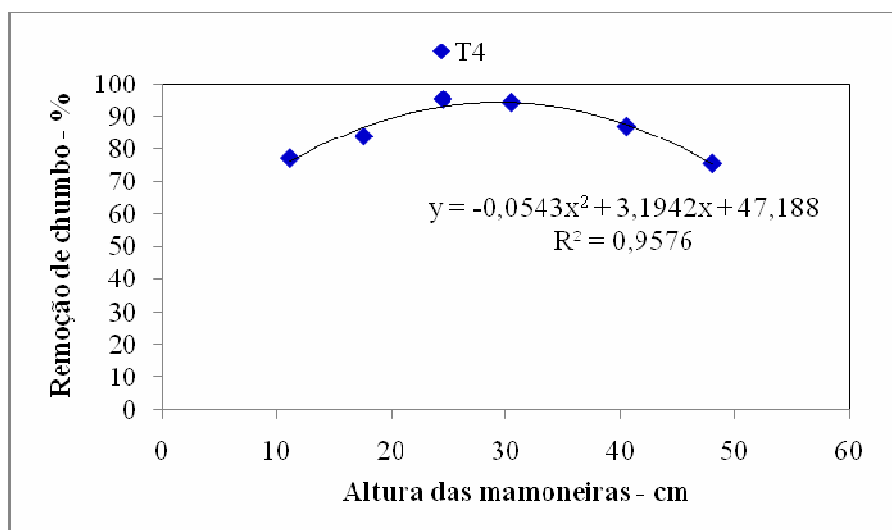
O acompanhamento das remoções de chumbo, em relação ao desenvolvimento das plantas (Figuras 5.13.a, 5.13.b e 5.13.c), indica que, a remoção de chumbo teve um comportamento crescente nos primeiros 30 centímetros de altura da planta. A partir desse estágio do desenvolvimento as remoções foram menores, coincidindo com a estabilização do crescimento das mamoneiras. O ajuste polinomial de ordem 2 foi o mais adequado para representar esse comportamento. Contudo, em todos os tratamentos foram observadas remoções na ordem de 60% e 80% para os tratamentos T2 e T3, respectivamente, e de 90% para o tratamento T4.



a)



b)

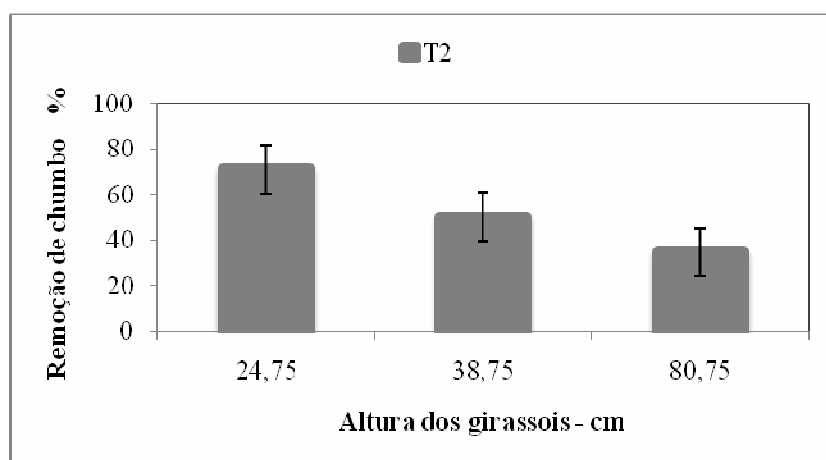


c)

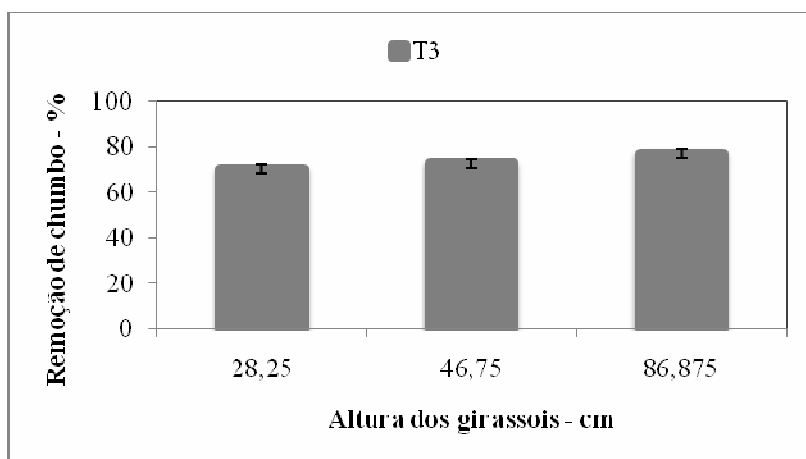
Figura 5.13. Acompanhamento do percentual da remoção de chumbo em relação ao desenvolvimento das mamoneiras expresso em altura para os tratamentos a) T2; b) T3 e c) T4.

O teste de significância do fator de correlação r , indicou que os ajustes das curvas apresentados nos tratamentos T2 e T3 foi significativa a 5% de probabilidade e para o T4 foi significativo a 1% de probabilidade.

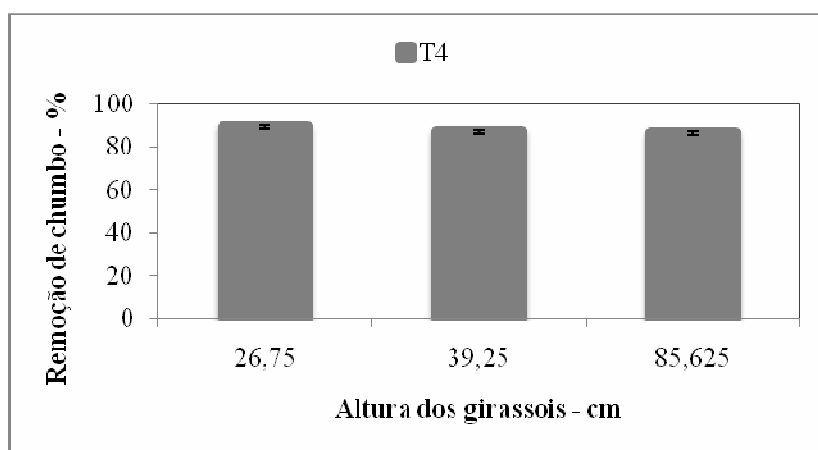
A remoção de chumbo observada em relação ao crescimento dos girassois não repetiu o mesmo comportamento observado nas mamoneiras. No girassol, as remoções de chumbo começam na ordem de 70% para os tratamentos T2 e T3 e na ordem de 90% para o tratamento T4, com as plantas apresentando altura de 25 cm se mantendo elevada ao longo do seu crescimento até o final do seu ciclo (Figura 5.14).



a)



b)



c)

Figura 5.14. Acompanhamento do percentual da remoção de chumbo em relação ao desenvolvimento das plantas de girassol expresso em altura para os tratamentos a) T2; b) T3 e c) T4.

5.2.2 – Influência do contaminante tolueno

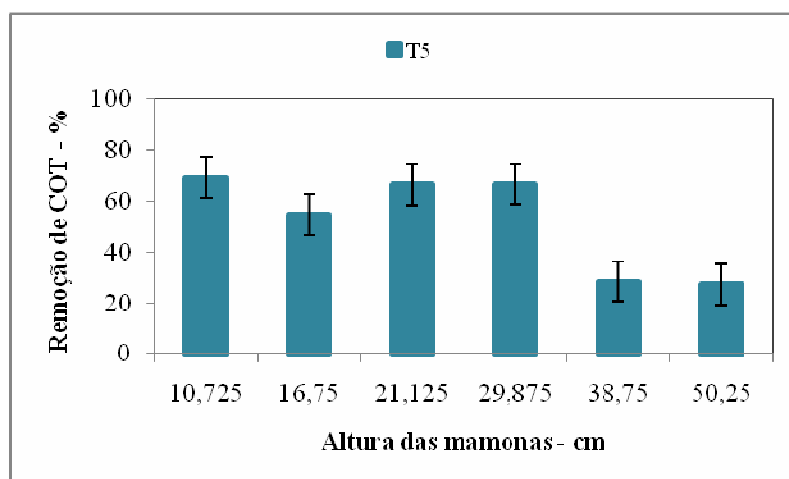
A remoção do tolueno aplicado ao grupos de plantas em estudo, mamona e girassol, foi avaliada indiretamente através das concentrações de COT presente no lixiviado. Nesse sentido podemos avaliar o comportamento do desenvolvimento das plantas em relação às concentrações de tolueno representadas pelos tratamentos T5, T6 e T7.

Para o grupo de plantas de mamonas, que foram submetidas aos tratamentos T5 e T6 observa-se pelas Figuras 5.15.a, 5.15.b que a remoção de COT foi mais pronunciada no período de crescimento das plantas. Sob esse aspecto pode inferir que as plantas utilizaram a fonte de

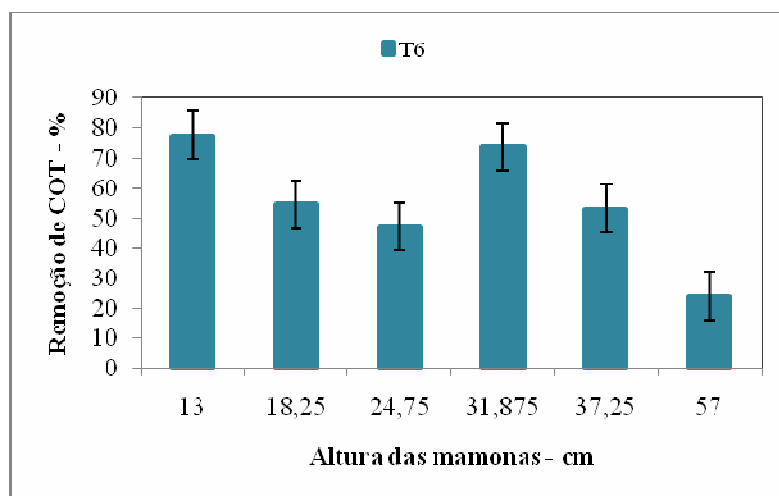
carbono presente no tolueno, e que nesse processo, há a possibilidade da atuação dos mecanismos de fitotransformação que consiste na bioconversão do contaminante em formas menos tóxicas e da fitodegradação. A porcentagem de remoção de COT decresceu com o aumento da altura das plantas.

Os modelos ajustados para os dados de remoção em relação ao crescimento das plantas, são representativos para expressar o decaimento da remoção em relação ao desenvolvimento das plantas. Porém o teste de significância realizado para a correlação apresentada indicou que apenas o ajuste apresentado em T5 é significativo a 5% de probabilidade. Para T6 e T7 a correlação apresentada não foi significativa.

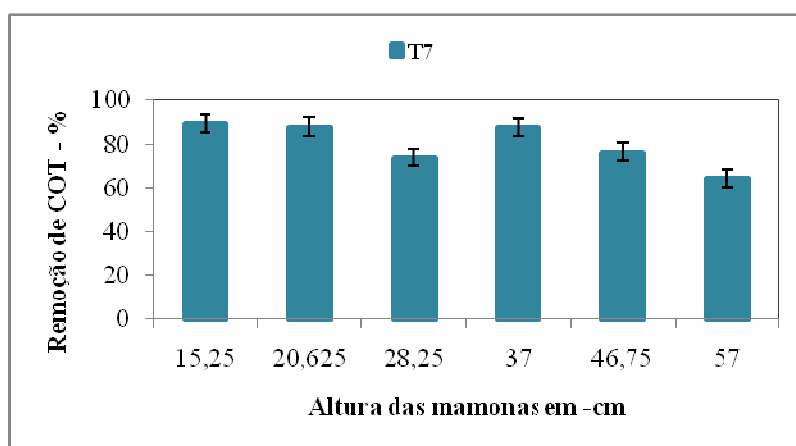
De acordo com Salt, Smith & Raskim (1998), em geral, a maioria dos compostos orgânicos parece sofrer um certo grau de transformação nas células vegetais antes de ser sequestrado para os vacúolos ou vinculados a estruturas celulares insolúveis como a lignina. Os autores ressaltam que alguns compostos orgânicos tais como ácidos orgânicos, alcoóis, proteínas e grupos fenólicos, produzidos e liberados através dos exsudatos das raízes podem servir de fonte de carbono e nitrogênio para o crescimento e sobrevivência, a longo prazo, de microorganismos que são capazes de degradar poluentes orgânicos. Esse processo pode explicar a redução de carbono e conseqüentemente de tolueno ocorrida nas duas plantas em relação a aplicação dos efluentes que continham o tolueno como contaminante em 3 níveis de concentração.



a)



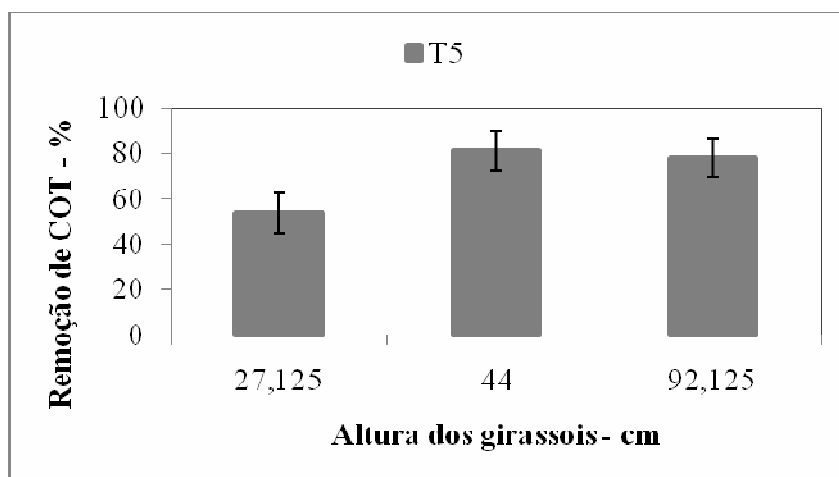
b)



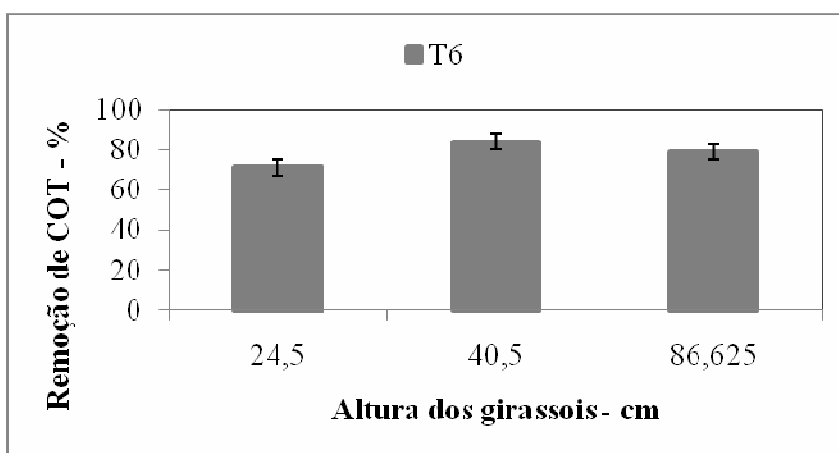
c)

Figura 5.15. Desenvolvimento das mamonas em relação a remoção de COT: a) para T5; b) para T6 e c) para T7.

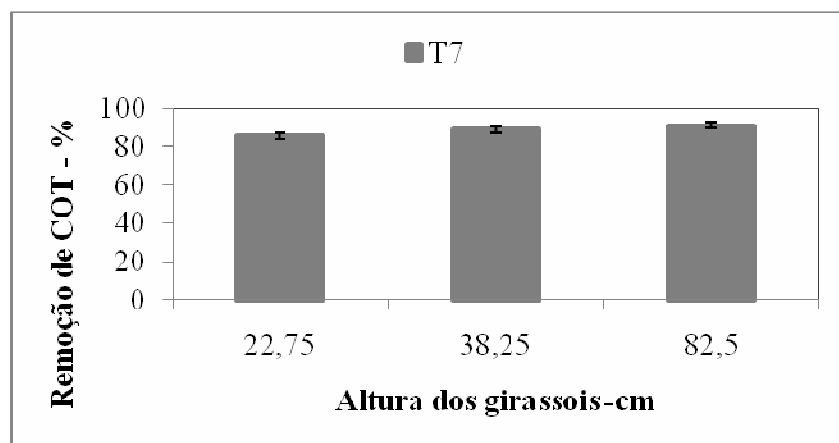
Para o grupo de plantas girassol as remoções foram mais elevadas do que as observadas no grupo de mamonas e não ocorreu decaimento pronunciado com o aumento da altura das plantas (Figura 5.16).



a)



b)



c)

Figura 5.16. Desenvolvimento dos girassois em relação a remoção de cot: a) para T5; b) para T6 e c) para T7.

5.3 – Avaliação da concentração de chumbo na raiz

As concentrações de chumbo no sistema solo-planta foram determinadas por absorção atômica. A análise de variância ANOVA com testes de significância a 5% e 1%, indicou que não foi observada diferenças significativas nos dados obtidos para as raízes nos blocos para os dois sistemas (mamona e girassol).

O teste de Tukey aos níveis de 5% e 1% de significância nos tratamentos permitiu identificar que a concentração de chumbo obtidas no tratamento T4 teve influência significativa no sistema mamona, para o sistema girassol os valores obtidos para o tratamento T3 foram significativos em relação aos demais tratamento no estudo. Essa avaliação está representada pelas letras iguais representadas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Concentração de chumbo nas raízes dos cultivares mamona e girassol.

Bloco	Mamona	Girassol	Tratamento	Mamona	Girassol
	Concentração $\mu\text{g}/\text{kg}$			Concentração $\mu\text{g}/\text{kg}$	
B1	101,61 a	65,58 a	T2	41,65 a	63,66 b
B2	265,98 a	55,75 a	T3	59,59 a	140,32 a
B3	161,26 a	95,83 a	T4	388,21 b	20,37 b
B4	123,73 a	61,98 a			

Obs.: Letras iguais na mesma coluna indicam que as médias não diferem entre si.

O conteúdo de chumbo identificado nas raízes no sistema mamona apresentou comportamento polinomial de grau 2, ou seja, neste estudo, a incorporação do contaminante nas raízes seguiu comportamento quadrático positivo, em relação às concentrações testadas (Figura 5.17), apesar da boa correlação apresentada pelo modelo ajustado, é preciso ter cautela quando da sua extrapolação para concentrações acima de 1000 $\mu\text{g}/\text{L}$.

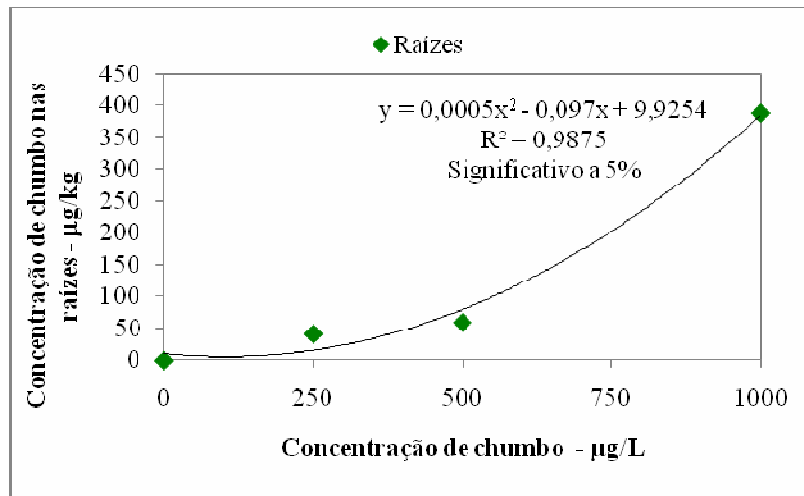


Figura 5.17. Conteúdo de chumbo nas raízes das mamonas após a aplicação dos efluentes.

O comportamento do chumbo identificado nas raízes dos girassois (Figura 5.18), apresentou ajuste quadrático negativo, com boa correlação dos dados indicado pelo valor de R^2 (coeficiente de correlação). Esse ajuste reflete o que aconteceu no sistema porém, indicando ter ocorrido efeito inibidor na disponibilização do chumbo presente no solo para as raízes.

Pires (2003), mencionando diversos autores (Marsher & Römheld, 1996; Laurie & Manthey, 1994; Uren & Reisenauer, 1988; Mench *et al.*, 1988), cita que os exsudatos da raiz e substâncias similares liberadas por microrganismos rizosféricos apresentam em sua composição ligantes orgânicos que são importantes solubilizadores de metais pesados na rizosfera, influenciando diretamente na fitodisponibilidade destes elementos.

De acordo com Larcher (2000), a absorção de elementos metálicos pelas células, particularmente pelas raízes, é facilitada por mecanismos próprios de transporte e acumulação. Em baixas concentrações, o Pb move-se na raiz, predominantemente, via apoplasto e através do córtex e acumula-se perto da endoderme. A endoderme age como uma barreira parcial para a translocação do Pb das raízes para a parte aérea (Romeiro, 2007).

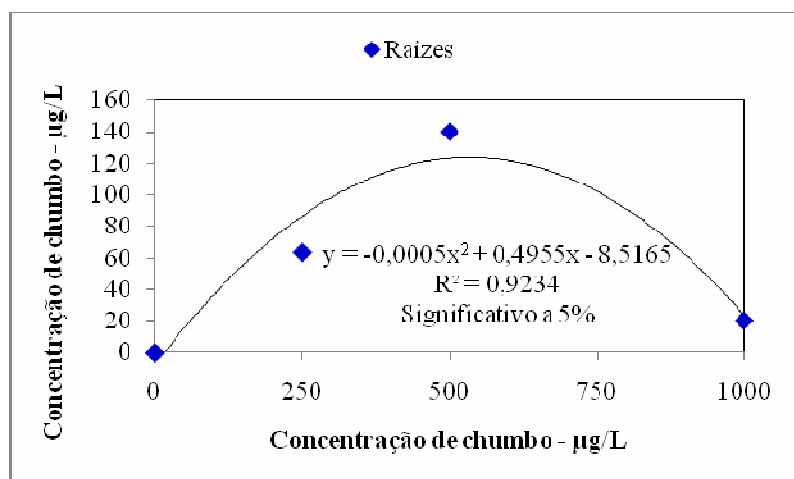


Figura 5.18. Conteúdo de chumbo nas raízes de girassol após a aplicação dos efluentes.

Segundo Salt, Smith & Raskim (1998), uma vez que os íons de metal são absorvidos nas raízes, podem ser transportados ou exportados para a parte aérea. Nesse transporte a estrutura envolvida seria o xilema, de acordo com os autores. Essa observação é importante, pois indica que a mamona apresenta capacidade de retenção do metal chumbo no sistema radicular. Nesse sentido o mecanismo envolvido foi a fitoextração, que segundo Andrade, Tavares e Mahler (2007) é a capacidade do tecido vegetal em reter o contaminante.

5.4 – Avaliação da concentração de chumbo na parte aérea (caule + folhas).

A avaliação estatística dos dados obtidos para as concentrações de chumbo na parte aérea (caule + folhas), não apresentou diferença significativa nos dados distribuídos nos blocos e nos tratamentos dos sistemas mamona e girassol em nível de significância de 5% (Tabela 5.6).

Tabela 5.6. Médias dos valores das concentrações de chumbo na parte aérea.

Bloco	Mamona	Girassol	Tratamento	Mamona	Girassol
	Concentração µg/kg			Concentração µg/kg	
B1	18,36 a	30,78 a	T2	27,67 a	27,83 a
B2	51,56 a	56,47 a	T3	83,19 a	43,64 a
B3	59,50 a	19,39 a	T4	21,38 a	57,73 a
B4	46,91 a	65,62 a			

Obs.: letras iguais na mesma coluna indicam que as médias não diferem entre si.

As concentrações de chumbo encontradas na parte aérea (caule + folhas), apresentaram ajuste polinomial de ordem 2, com evolução negativa, considerando todas as concentrações testadas nos dois cultivares estudados. Com correlação razoável, porém não significativa a 1 e 5% de probabilidade para dos dados obtidos para mamona e correlação significativa a 1% de probabilidade para o girassol.

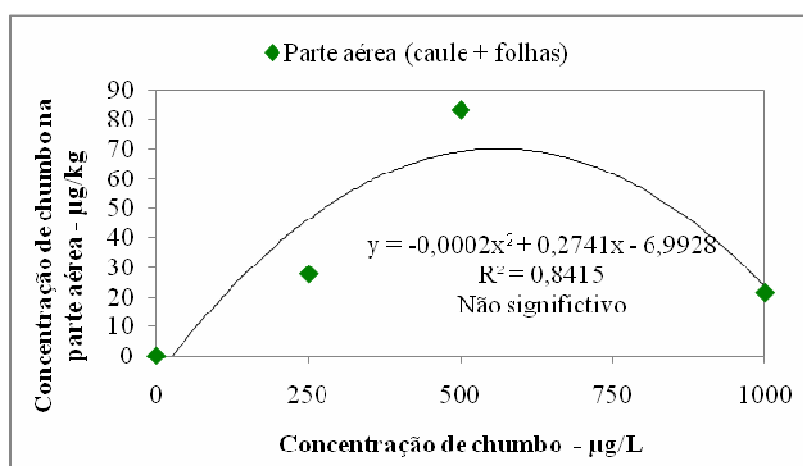


Figura 5.19. Conteúdo de chumbo na parte aérea após a aplicação dos efluentes no sistema mamona.

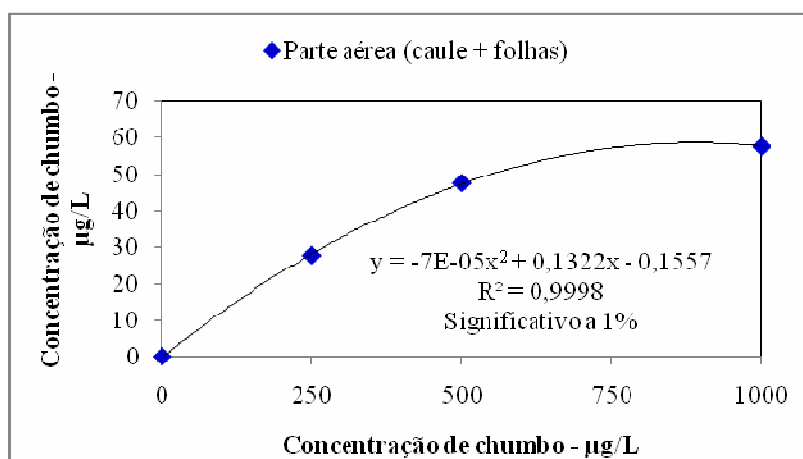


Figura 5.20. Conteúdo de chumbo na parte aérea após a aplicação dos efluentes no sistema girassol.

5.5 – Índice de Translocação

As avaliações realizadas sob o aspecto do conteúdo de chumbo nas raízes e parte aérea, pode ser melhor resumida a partir da avaliação do Índice de Translocação – IT, que é expresso em percentagem. Seus valores indicam a quantidade de contaminante que foi incorporado no caule e nas folhas da planta. A Figura 5.21, apresenta os IT's calculados em todos os tratamentos em relação às duas plantas testadas. Nos dois sistemas testados (mamona e girassol) ocorreu variação nos valores dos IT's, isso indica que as plantas não seguem comportamento linear em relação a aplicação de doses crescentes de contaminante.

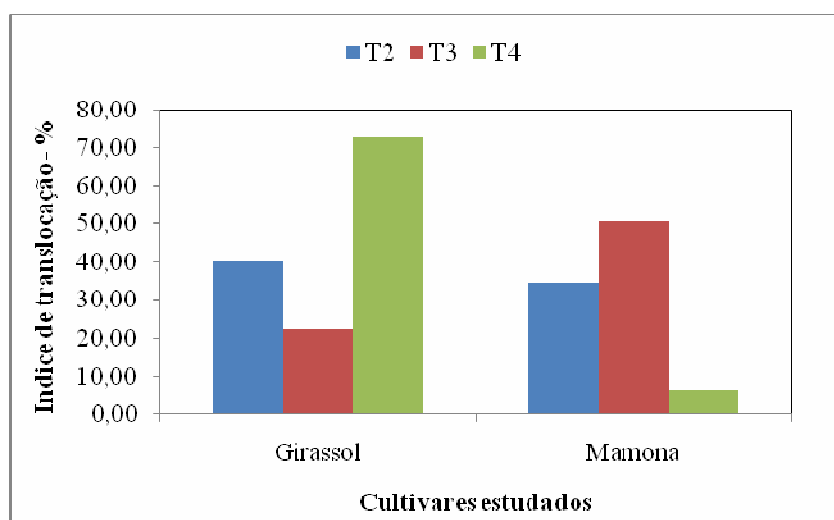


Figura 5.21. Índice de Translocação nos sistemas estudados.

5.6 – Análise química do solo

A análise de solo realizada após o ciclo das mamonas, face a aplicação dos tratamentos com chumbo, tolueno e a prova em branco está apresentada na Tabela 5.6. Pelos dados obtidos para o pH em água e pH em KCl observa-se que ocorreu aumento da acidez do solo, quando comparados com os mesmos parâmetros identificados no solo inicial (Tabela 4.5). Para as bases Ca^{2+} (cálcio) e Mg^{2+} (magnésio) não ocorreram variações nos seus valores em relação ao solo lavado, o mesmo comportamento foi observado para o Al^{3+} trocável.

Para as concentrações de Na^{+} (sódio) ocorreu aumento na ordem de 115 vezes em relação ao conteúdo inicial e para K^{+} (potássio) a elevação foi da ordem de 20 vezes, esses incrementos podem ser atribuídos aos sais de sódio e potássio presentes na água do mar que foi adicionada na

composição do efluente sintético para simular a concentração de cloreto presente no efluente original (água de produção tratada), outro aporte de potássio está relacionado a um dos nutrientes incorporados a solução nutritiva.

As concentrações de carbono observadas em todos os tratamentos indicam que não ocorreram variações nos valores independente do contaminante (chumbo ou tolueno) e das concentrações testadas, porém com relação aos valores de carbono identificados no solo inicial observa-se que ocorreu aumento na concentração desse parâmetro possibilitando o enquadramento quanto a fertilidade como muito boa segundo a classificação apresentada por Freire *et al* (2009).

Tabela 5.7 – Análises físico-químicas do solo utilizado no desenvolvimento das mamonas.

Mamona								
Parâmetro	Unidade	Tratamento						
		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
pH em H ₂ O		5,63 ab	5,36 a	5,61 b	5,35 b	5,34 b	5,76 ab	6,11 a
pH em KCl		7,70 a	7,77 a	4,87 bc	4,54 c	4,48 c	5,02 bc	5,44 b
Ca ²⁺ trocável	cmol/dm ³	1,06 a	1,03 a	1,13 a	1,05 a	1,15 a	1,14 a	1,15 a
Mg ²⁺ trocável	cmol/dm ³	1,38 a	1,28 a	1,30 a	1,61 a	1,34 a	1,38 a	1,23 a
Al ³⁺ trocável	cmol/dm ³	0,46 ab	0,51a	0,39 ab	0,35 b	0,42 ab	0,41ab	0,38 ab
Na ⁺	cmol/dm ³	0,09 a	0,09 a	0,10 a	0,10 a	0,11 a	0,08 a	0,06 a
K ⁺	cmol/dm ³	0,03 c	0,03 c	0,05 ab	0,05 ab	0,05 a	0,05 ab	0,04 bc
Carbono	g/kg	6,19 a	6,27 a	6,12 a	6,95 a	6,02 a	6,33 a	6,77 a
Matéria orgânica	g/Kg	10,67 a	10,81 a	10,56 a	11,98 a	10,38 a	10,91 a	11,66 a

Obs.: Letras iguais na mesma linha indicam que as médias não diferem entre si.

A mesma avaliação foi realizada para o solo utilizado como material suporte no desenvolvimento dos girassóis. A análise dos valores obtidos para os parâmetros apontam para o mesmo comportamento observado no solo utilizado no desenvolvimento da mamona.

Tabela 5.8 - Análises físico-químicas do solo utilizado no desenvolvimento dos girassois.

Girassol								
Parâmetro	Unidade	Tratamento						
		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
pH em H ₂ O		5,75 a	5,73 a	5,88 a	5,84 a	5,85 a	5,81 a	5,81 a
pH em KCl		8,05 a	5,78 b	5,15 b	5,00 b	4,93 b	5,00 b	4,98 b
Ca ²⁺ trocável	cmol/dm ³	1,04 a	1,09 a	1,11 a	1,38 a	1,21 a	1,16 a	1,11 a
Mg ²⁺ trocável	cmol/dm ³	1,71 a	1,46 a	2,04 a	1,83 a	1,73 a	1,50 a	1,74 a
Al ³⁺ trocável	cmol/dm ³	0,41 b	0,54 a	0,30 bc	0,29 c	0,30 bc	0,34 bc	0,38 bc
Na ⁺	mg/L	0,08 bc	0,11 abc	0,13 bc	0,13 abc	0,15 a	0,08 bc	0,07 c
K ⁺	mg/L	0,06 a	0,06 ab	0,05 ab	0,05 ab	0,04 b	0,05 ab	0,05 ab
Carbono	g/kg	6,05 a	6,57 a	6,31 a	6,52 a	6,17 a	6,05 a	6,33 a
Matéria orgânica	g/kg	10,43	11,32	10,88	11,24	10,63	10,43	10,91

Obs.: Letras iguais na mesma linha indicam que as médias não diferem entre si.

A comparação dos tratamentos T2 a T7 com o experimento controle (T1) apresentado nas Tabelas 5.7 e 5.8, indica que para maioria dos parâmetros apresentados, os valores obtidos não diferiram significativamente pelo teste de Tukey aplicado, nos sistemas mamona e girassol. Nos parâmetros onde foram observadas diferenças significativas esse comportamento foi sutil apresentando valores muito próximos, sinalizando que os contaminantes aplicados influenciaram pouco nesses dados.

O cálculo de S, que é a soma das bases trocáveis presentes no solo, indica que essa relação aumentou em todos os tratamentos nas duas culturas avaliadas em relação ao solo inicial. Esse aumento pode ser atribuído a presença dessas bases na solução nutriente, porém observa-se que os valores de S obtidos no solo onde se desenvolveu o girassol são maiores em relação aos da mamona, apesar de ambas as culturas receberem a mesma formulação de nutrientes, dessa forma, pode-se inferir que as substâncias liberadas pelas raízes (exsudatos) pode favorecer a fixação dessas bases trocáveis na matriz solo.

Tabela 5.9 – Soma das bases trocáveis no solo antes e depois da aplicação dos contaminantes nas duas culturas analisadas.

Soma das bases	Solo inicial	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
S - Mamona	2,15	2,88 a	2,67 a	3,30 a	3,34 a	3,10 a	2,79 a	2,95 a
S - Girassol	2,15	2,89 a	2,72 a	3,34 a	3,39 a	3,15 a	2,79 a	2,98 a

Obs.: Letras iguais na mesma linha indicam que as médias não diferem entre si.

5.6.1 – Avaliação das concentrações de chumbo no solo

As concentrações de chumbo determinado no solo foi realizada ao término dos ciclos das culturas estudadas, os dados então apresentados na Tabela 5.10, cuja análise de variância indicou ocorrer diferenças significativas para os tratamentos aplicados a cultura da mamona a nível de significância de 5% e girassol no nível de significância de 1 e 5%. O teste de Tukey no nível de significância 1 e 5% revelou que os tratamentos T4 foi significativamente superior a T2.

Tabela 5.10. Valores médios de concentração de chumbo nos solos cultivados com mamona e girassol.

Bloco	Mamona	Girassol	Tratamento	Mamona	Girassol
	Concentração $\mu\text{g}/\text{kg}$			Concentração $\mu\text{g}/\text{kg}$	
B1	298,97 a	95,98 a	T2	46,08 b	57,64 b
B2	94,02 a	108,85 a	T3	137,01 ab	82,18 ab
B3	62,82 a	79,62 a	T4	309,94 a	159,20 a
B4	201,56 a	144,23 a			

Obs.: Letras iguais na mesma coluna indicam que as médias não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

A retenção do chumbo aplicado nos tratamentos em relação ao sistema mamona, seguiu comportamento linear; essa avaliação está apresentada na Figura 5.22. O ajuste linear foi o mais adequado, apresentando boa correlação e ser significativa em nível de 1% de probabilidade, para a faixa de concentração de chumbo testada (0 a 1000 $\mu\text{g}/\text{L}$).

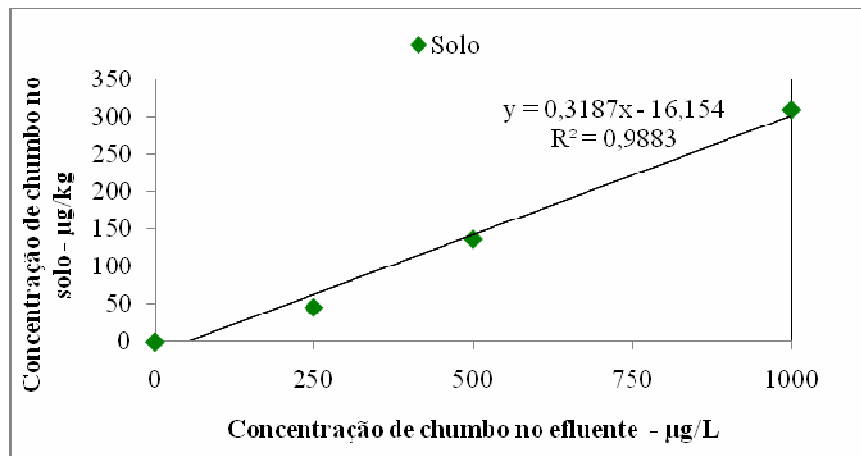


Figura 5.22. Conteúdo de chumbo no solo após a aplicação dos efluentes – mamonas.

A Figura 5.23 apresenta o comportamento da concentração de chumbo que ficou retido no solo no sistema girassol, o ajuste linear foi o que apresentou a melhor correlação, no teste de significância realizado, a correlação é significativa a 1% de probabilidade, na faixa de concentração de chumbo testada.

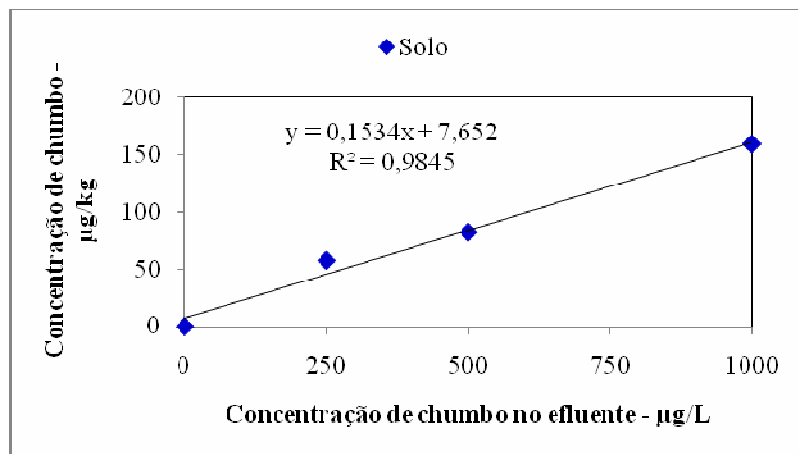


Figura 5.23. Conteúdo de chumbo no solo após a aplicação dos efluentes – girassol.

5.7 – Avaliação global do sistema

A comparação dos dados obtidos para os compartimentos solo, raiz e parte aérea, indicam que 60% do que foi aplicado nos tratamentos T2 e T4 foi imobilizado no sistema radicular e na parte aérea, com relação ao tratamento T3 o percentual foi de 50% para os mesmos compartimentos.

O balanço de massa realizado em todos os tratamentos sob a perspectiva da quantidade de chumbo aplicado durante o tempo de avaliação permitiu calcular a remoção global de cada sistema. A partir dessa avaliação se observa que, para os tratamentos T2 e T3 a remoção global foi na ordem de 50%, e na ordem de 80% para o tratamento T4 (Figura 5.24), para o sistema que utilizou a mamona. Já para o sistema que utilizou o girassol como planta teste, as remoções foram da ordem de 80% para os tratamentos T2 e T3 e de 33% para o tratamento T4.

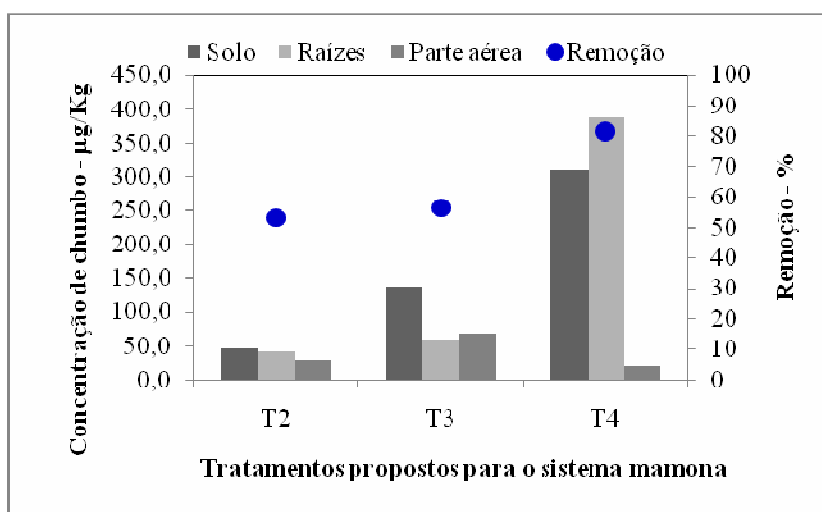


Figura 5.24. Acompanhamento das concentrações de chumbo no solo, raízes e parte aérea e percentual de remoção global nos tratamentos propostos para o sistema mamona.

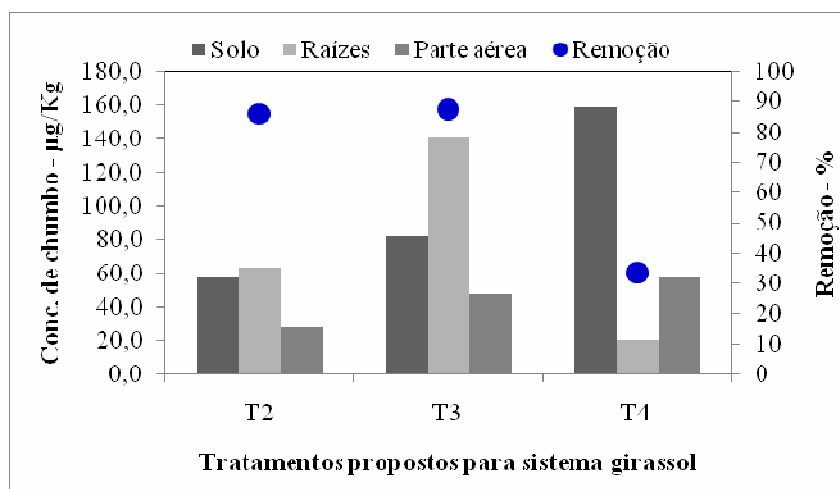


Figura 5.25. Acompanhamento das concentrações de chumbo no solo, raízes e parte aérea e percentual de remoção global nos tratamentos propostos para o sistema girassol.

Capítulo 6

Conclusões

6. Conclusões

As concentrações das bases trocáveis, cálcio, magnésio, sódio e potássio, presentes no solo, representadas pelo cálculo de S, tiveram seus valores médios aumentados em 39,73% para o solo que serviu de suporte para o desenvolvimento das mamonas e de 41,26% para o solo utilizado nos grupo de girassois.

O conteúdo de carbono identificado no solo apresentou elevação média de 2,12 vezes em relação ao solo inicial em todos os tratamentos nos dois cultivares estudados, não ocorrendo dessa forma, influência das parcelas que foram submetidas às concentrações de tolueno.

As remoções médias de chumbo observadas no lixiviado considerando o sistema mamona foram 43,89% (T2), 51,85% (T3) e 85,66 % (T4) e no sistema girassol foram 51,85% (T2), 73,74% (T3) e 87,8% (T4).

As concentrações finais de chumbo no lixiviado nos cultivares estudados apresentaram valores abaixo do exigido pelo CONAMA 357/2005, para esse contaminante. Os valores médios globais foram de 138 e 124,54 $\mu\text{g/L}$ nos sistemas mamona e girassol, respectivamente. Comparando as duas médias, o girassol foi 10% mais eficiente em relação às médias de concentração de chumbo indentificadas no sistema mamona. Sob esse aspecto o sistema apresenta-se como promissor na redução desse contaminante.

As análises do conteúdo de chumbo nos tecidos vegetais (raízes, caule e folhas), indicou, através dos cálculos para o Índice de Translocação – IT, que o grupo composto pelo girassol translocou mais contaminante do que o sistema composto pelas mamonas.

A retenção do chumbo nos tecidos (sistema radicular, caule e folhas) da mamona e do girassol indicou que essas plantas apresentaram boa capacidade de bioacumular o chumbo, validando assim a sua utilização em sistemas de polimento de efluentes que foram submetidos a tratamentos prévios.

Nas parcelas onde foram aplicados os efluentes que continham tolueno, a análise de sua remoção foi realizada em função da concentração de Carbono Orgânico Total – COT. Nesse sentido as duas plantas apresentaram remoções da ordem de 78 e 98%, para os sistemas girassol e mamona, respectivamente. No confronto direto as mamonas foram mais eficientes na remoção de carbono e conseqüentemente na degradação de tolueno.

A comparação entre o desenvolvimento das plantas e as remoções de chumbo e tolueno para o sistema mamona indicou haver relação direta dos valores de remoção, apresentando

decaimento à medida que o crescimento começa a estabilizar. Para o sistema girassol essa comparação indicou que as remoções dos contaminantes apresentaram decaimento discreto com a estabilização do crescimento.

A redução de tolueno representado pela redução de carbono orgânico total presente no sistema nos dois cultivares estudados indicou que essas plantas apresentaram capacidade de fitodegradar e fitotransformar em torno de 80% do carbono presente no efluente, sendo promissora sua utilização como sistema de polimento de efluentes que apresentem concentrações desse contaminante.

A associação da planta com o solo utilizado como material suporte foi promissora por permitir que os mecanismos associados a fitorremediação, considerando as características dos contaminantes, possam ser utilizados como alternativa viável na redução de cargas poluidoras.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

7. Referências bibliográficas

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

APHA, AWWA, WEF. Standard methods for examination of water and wastewater. 20 Ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

ARAÚJO, B. S. *Fitorremediação: tolerância e metabolismo de compostos xenobióticos por raízes de Daucus carota transformadas pela Agrobacterium rhizogenes*. 2000. 84f. Dissertação de mestrado. Departamento de química, Curso de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

BAIRD, C. *Química ambiental*. 2.ed.- Porto Alegre: Bookman, 2002.

BONETTO, J. P.; SILVA C., L. Posibilidades de aplicação de la fitorremediación em la minería de urânio. *Simpósio sobre energia nuclear: desafios y realidades en latinoamerica*. 2001.

BRAILE, P. M. *Manual de tratamento de águas residuárias industriais por Pedro Marcio Braile e José Eduardo W. A. Cavalcanti*. São Paulo, CETESB, 1979.

BRENNAN, M. A., SHELLEY, M. L. A model of the uptake, translocation, and accumulation of lead (Pb) by maize for the purpose of phytoextraction. *Ecological Engineering*. v. 12, p271 -297. 1999.

CHANDRA, P.; SINHA, S.; RAI, U. N. Phytoremediation of soil and water contaminants. *American Chemical Society*. Washington, D. C. p 274-282. 1997.

CONAMA 357, RESOLUÇÃO CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) Nº 357, de 17 de março de 2005, Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>> Acesso em: 22/04/2010.

CONAMA 420, RESOLUÇÃO CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) N° 420, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em maio de 2010.

CORSEUIL, H. X.; MARTINS, M. D. M. Contaminação de águas subterrâneas por derramamento de gasolina: o problema é grave?. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v2, n2, p50-54, 1997.

COSTA, J. V. B. *Caracterização e constituição do solo*. 7ª Ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

CUNNINGHAM, S. D.; ANDERSON, T. A.; SHWAB, P. HSU F. C. Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants. *Adv. Agron.*, v 56, p55-114. 1996.

DINARDI, A. L. et al. FITORREMEDIAÇÃO. In: III FÓRUM DE ESTUDOS CONTÁBEIS, 2003, Rio Claro. Fitorremediação. Rio Claro: Faculdades Integradas Claretianas, 2003. v. 1, p. 1 - 15.

EMBRAPA. Girassol. 2010. Disponível em <http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?op_page=54>. Acesso em: 14, abr, 2010.

EPURI, V.; SORENSEN, D. L. Phytoremediation of soil and water contaminants. *American Chemical Society*. Washington, D. C. p. 220-222. 1997.

FERNANDES, J. D. *Adsorção e mobilidade de chumbo em solos influenciados pela adição de composto orgânico e carbonato de cálcio*. 2006. 75 f. Dissertação (Mestrado em Manejo de Solo e Água) – Departamento de Solos e Engenharia Rural, Universidade Federal da Paraíba, Areia.

FORSTER, L. M., TANNHAUSER, M., TANNHAUSER S. L. Toxicologia do tolueno: aspectos relacionados ao abuso. *Rev. saúde pública*, 28 (2), 167-172, 1994.

FREIRE, F. M. et al. Interpretação de resultados de análise de solo. Fertilidade do solo, set 2009. Disponível em: < <http://www.cnpms.embrapa.br/publicacoes/milho/feranalise.htm> >. Acesso em: 10 de maio de 2010.

GIRASSOL.2010. Disponível em < <http://www.biodieselbr.com/plantas/girassol/girassol.htm>>. Acesso em: 14, abr, 2010.

JUCÁ, J. F. T.; MELO, V. L. A.; BELTRÃO, K. G. B.; PAES, R. F. C. *Sistema de tratamento de chorume proposto para o aterro da Muribeca*, Pernambuco-Brasil. Grupo de Resíduos Sólidos-UFPE. Relatório técnico.2002.

LAMEGO, F. P.; VIDAL, R. B. Fitorremediação: plantas como agentes de despoluição?. *Pesticidas: r. ecotoxicol e meio ambiente*. v. 17, p. 9-18, jan/dez, 2007.

LARCHER, W. *Ecofisiologia vegetal*. São Carlos, RiMa. 2000.

LASAT, M. M. Phytoextraction of metals from contaminated soil: a review of plant/soil/metal interaction and assesment of pertinent agronomic issues. *Journal of Hazardous Substance Research*, Kansas State University, v.2, s. 2-5, 2000.

LOURENÇO, E. S. O. *Avaliação físico-química da remediação de solos contaminados por BTEX*. 2006. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel.

MANT, C; COSTA, S.; WILLIANS, J.; TAMBOURGI, E. Studies of removal of chromium by model constructed wetland. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 22, n. 3, p. 381-387, July – September, 2005.

MATOS, H. S. F. M. Dossiê técnico: cultivo da mamona e extração de óleo. Centro de apoio ao desenvolvimento tecnológico da Universidade de Brasília. 2007.

MAVRAPOULOS, E. *A hidroxiapatita como removedora de chumbo*. 1999. 126 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Escola Nacional de Saúde Pública, Departamento de Toxicologia, Funda Osvaldo Cruz. Rio de Janeiro.

MELLO, J. M.M. *Biodegração de compostos BTEX em um reator com biofilme*. 2007. 152 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MORENO, N. F.; CONSEUIL, H. X. *Fitorremediação de aquíferos contaminados por gasolina*. Engenharia Sanitária e Ambiental. v 6, 1, 2001.

NELLESEN, J. E.; FLETCHER, J. S. Assesmente of published liteture pertaining to the uptake/accumulation, translocation, adhesion and biotransformation of organic chemical by vascular plants. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v12, p2045-52, 1993.

OLIVEIRA, M. D. *et al.* Fitorremediação: o estado da arte. *Série tecnológica* 39, 49p. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007.

PESSOA, V. M. N, SOUZA, F. C. S., REBOUÇAS, I. G. O biodiesel como elemento de desenvolvimento sustentável no semi-árido potiguar. *Holos*, ano 23, vol 3, pp 113-125, 2007.

PIMENTEL-GOMES, F.; GARCIA, H. *Estatística aplicada a experimentos agrônômicos e florestais: exposição com exemplos e orientações para uso de aplicativos*. Piracicaba: FEALQ. 2002, 309p.

PIRES, A. M. M. *Ácidos orgânicos da rizosfera: aspectos qualitativos e quantitativos e fitodisponibilidade de metais pesados originários de biossólidos*. 2003. 106 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz Queiroz. Piracicaba.

PLETSH, M.; CHARLWOOD, V.; ARAÚJO, B. S. Fitorremediação de águas e solos poluídos. *Biotecnologia, ciência e desenvolvimento*, **II**, p26-29. 1999.

RIBEIRO, A. C. *Potencial da Acácia holocericea e da Mimosa caesalpiniiifolia em fitorremediar solo tropical contaminado com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos*. Tese de doutorado, UFRJ/COPPE, Programa de Engenharia Civil, 2009. Rio de Janeiro, XI, 200 p.: il.: 29,7cm.

ROMEIRO, S. *Potencial de Ricinus communis L., Helianthus annuus L. e Canavalia ensiformes L. como extratoras de chumbo em solução nutritiva*. Solan. Campinas: Instituto Agrônômico, 2005. 84 fls.: il.

SALDANHA, M. F. C., *et al.* Avaliação de cinco tipos de abertura para determinação dos teores de ferro, manganês e zinco em alguns solos brasileiros. *Pesq. and CNPS*, n. 1, agosto 1997, 10 p.

SALT, D. E.; SMITH, R. D.; RASKIN, I. Phytoremediation. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol Biol.*, v. 49, p. 643-68, 1998.

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*. Tese de doutorado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2005. Piracicaba, 150p.

SCHWAB, A. P.; ALASSI, A. A.; BANKS, M. K. Adsorption of naphthalene onto plant roots. *Journal environmental quality*. v 27. p 220-224. 1998.

SCHWAB, A. P.; BANKS, M. K. Bioremediation through rhizosphere technology. *American Chemical Society*. Washington, D. C. p 132-141, 1994.

SHREVE, R. N.; BRINK, J. A. *Indústrias de processos químicos*. 4 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.

SILVA, C. R. R. Água produzida na extração do petróleo. Jul, 2000. Disponível em: <<http://intranet/monografias/petroleo/completa.htm>>. Acesso em: 24 de abril de 2010.

SILVA, F. C. et al. *Manual de métodos de análises químicas para avaliação da fertilidade do solo*. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 56p.,1998.

SILVA, D. J. *Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos*. 3ª Ed. Viçosa: UFV, 2002. 235.: Il.

SOARES, C. R. F. S.; GRAZZIOTTI, P. H.; SIQUEIRA, J. O.; CARVALHO, G. J.; MOREIRA, F. M. S. Toxidez de zinco no crescimento e nutrição de Eucalyptus maculata e Eucalyptus urophylla em solução nutritiva. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. Brasília, v.36, n.2, p339-348, 2001.

TAIZ, L; ZEIGER E. *Fisiologia vegetal*. 3 ed. Porto Alegre: Artmand, 2004.

WETLER, R. M. C. *Prospecção de microrganismos responsáveis pela degradação de compostos de petróleo no sedimento de um manguezal localizado no sul da Bahia (Brasil)*. 2006. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia) – Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, Bahia.

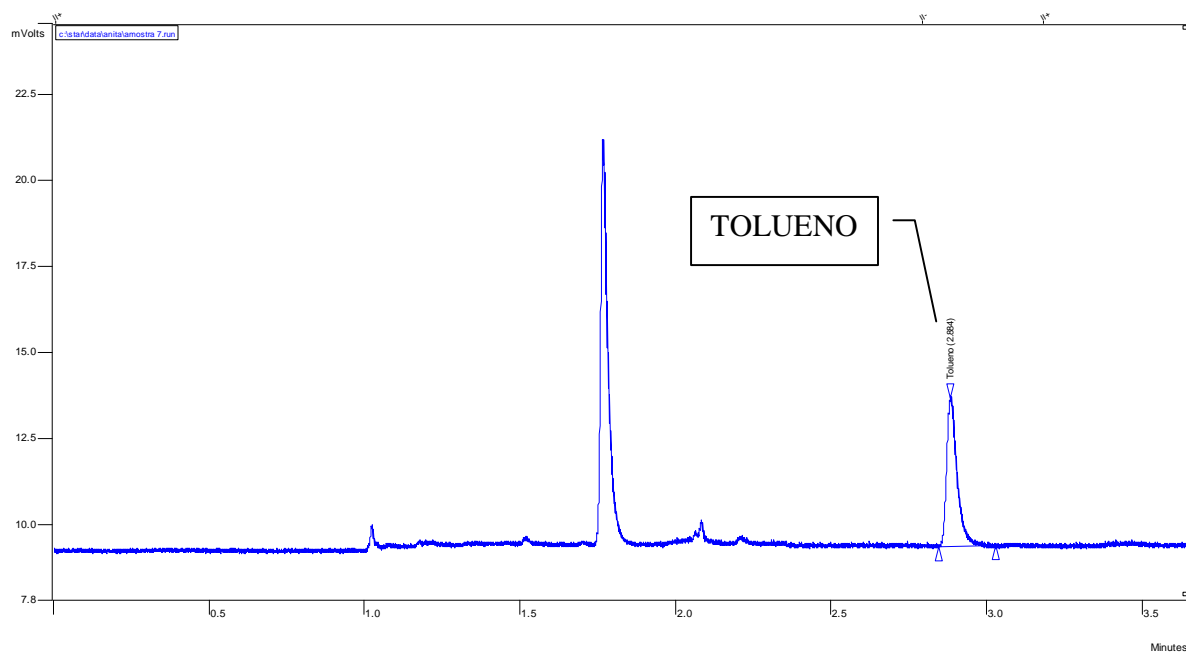
TIBURTIUS E. R. L; PERALTA-ZAMORA P.; LEAL E. S. Contaminação de águas por BTEX's e processos utilizados na remediação dos sítios contaminados. *Química Nova*. v.27, n. 3, p. 441-446, 2004.

ZIMBRE, E. 2008. Guia da água subterrânea. Disponível em <http://www.meioambiente.pro.br/agua/guia/aguasubterranea.htm>. Acesso em 12 de julho de 2008.

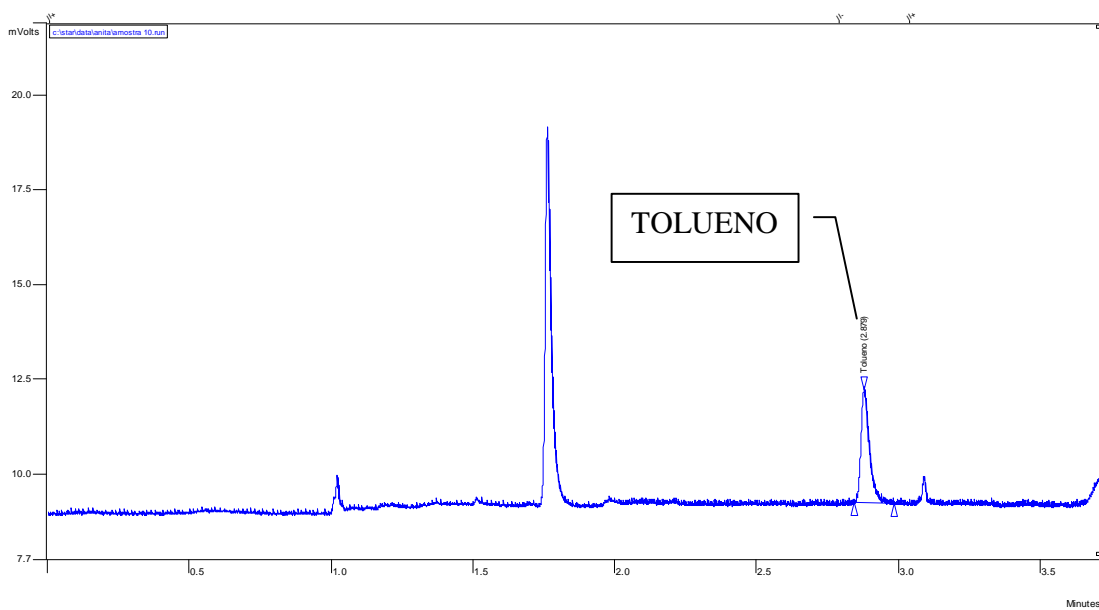
ANEXOS

Anexo 1 - Cromatogramas

1) Planta – mamona; Tratamento – T7



2) Planta – Girassol Tratamento – T6.



Anexo 2 – Preparo de soluções

1) Solução de KCN a 100 g/L

- Pesar 100 g de KCN. Passar para o balão aferido de 1 litro. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Estocar.

2) Solução tampão

- Pesar 67,50g de NH_4Cl . Passar para o balão de 1 l. Juntar cerca de 150 ml de água destilada ou deionizada. Agitar para dissolver. Adicionar 600 ml de NH_4OH concentrado, 0,616g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 0,930g de EDTA (sal dissódico). Agitar para homogeneizar. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Estocar.

3) Coquetel

- Colocar, em proveta graduada de 1 l, 600 ml de solução-tampão, 300 ml de trietanolamina e 100 ml de KCN a 100 g/L. Homogeneizar com bastão de vidro. Guardar em frasco tampado.

4) Indicador negro de eriocromo – T

- Pesar 0,20 g de negro de eriocromo-T. Dissolver em 50 ml de solução de álcool metílico com bórax.

5) Solução de álcool metílico com bórax

- Pesar 4 g de bórax. Dissolver em 250 ml de álcool metílico.

6) Solução extratora duplo-ácida (Mehlich 1) (HCl 0,05M + H_2SO_4 0,0125M)

- Adicionar 4,3 ml de ácido clorídrico P.A. ($d=1,19$) e 0,69 ml de ácido sulfúrico P.A. ($d=1,84$) em aproximadamente 0,50 litro de água destilada ou deionizada, contidos em balão aferido de 1,0 l. Agitar. Completar o volume com água destilada ou deionizada.

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](#)