

UFRRJ
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO

TESE

**Avaliação de Estratégias para Remediação de Solo
Contaminado por Chumbo e Bário Provenientes de
Resíduos de Perfuração de Poço de
Prospecção de Petróleo**

André Fernão Martins de Andrade

2010



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO**

**AVALIAÇÃO DE ESTRATÉGIAS PARA REMEDIAÇÃO DE SOLO
CONTAMINADO POR CHUMBO E BÁRIO PROVENIENTES DE
RESÍDUOS DE PERFURAÇÃO DE POÇO DE
PROSPECÇÃO DE PETRÓLEO**

ANDRÉ FERNÃO MARTINS DE ANDRADE

Sob a Orientação do Professor

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

e Co-orientação do Professor

Everaldo Zonta

Tese submetida como requisito parcial
para obtenção do grau de **Doutor em
Ciências** no Curso de Pós-Graduação
em Agronomia, Área de Concentração
em Ciência do Solo.

Seropédica, RJ
Agosto de 2010

628.5
A553a
T

Andrade, André Fernão Martins de, 1961-
Avaliação de estratégias para remediação
de solo contaminado por chumbo e bário
provenientes de resíduos de perfuração de
poço de prospecção de petróleo / André Fernão
Martins de Andrade - 2010.
119 f.: il.

Orientador: Nelson Moura Brasil do
Amaral Sobrinho.

Tese (doutorado) - Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-
Graduação em Agronomia.

Bibliografia: f. 89-101.

1. Solos - Descontaminação - Teses. 2.
Solos - Poluição - Teses. 3.
Fitorremediação - Teses. 4. Metais pesados
- Teses. I. Amaral Sobrinho, Nelson Moura
Brasil, 1956-. II. Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-
Graduação em Agronomia. III. Título.

É permitida a cópia parcial ou total desta tese, desde que seja citada a fonte.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA - CIÊNCIA DO SOLO

ANDRÉ FERNÃO MARTINS DE ANDRADE

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, área de Concentração em Ciência do Solo.

TESE APROVADA EM 31/08/2010

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho – Dr. UFRRJ
(Orientador)

Nelson Mazur – Dr. UFRRJ

Antônia Garcia Torres Volpon – Dr^a. CENPES - PETROBRAS

Daniella Regina Mulinari - Dr^a. UNESP

Fabiana Soares dos Santos - Dr^a. UFF

DEDICATÓRIA

Wenn die Sonne der Kultur niedrig steht, werfen selbst Zwerge lange Schatten

Quando o sol da cultura está baixo, mesmo os anões lançam longas sombras

Karl Kraus

Ao Reinaldo Azevedo por sua incansável luta contra o obscurantismo

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas contribuíram para que esta tese fosse concluída, seja pelas cansativas análises químicas, seja por uma simples palavra de incentivo. Agradeço a cada uma delas.

Agradeço especialmente à Companhia Siderúrgica Nacional, na pessoa de seu diretor executivo de produção, Eng. Enéas Garcia Diniz, pela liberalidade necessária à conciliação entre trabalho e estudo.

Ao meu orientador, professor Nelson Moura, pela paciência em atender a um aluno nem sempre presente.

À professora Lúcia dos Anjos, educadora nata, pelo exemplo de dedicação e pela mistura correta de austeridade e amizade.

Ao professor Marcos Gervasio, pelo estímulo nos momentos necessários.

Aos professores Sérgio Miana, Rui Casqueira e Fabiana Santos pela participação no meu exame de qualificação que foi um estímulo mais que necessário ao meu adentramento nas diversas disciplinas que a tese exigiu.

À toda equipe de professores do CPGA-CS pela dedicação e atenção para comigo.

Aos doutores que participaram da minha banca de defesa, cujas sugestões e críticas fizeram com que a tese fosse substancialmente melhorada.

Ao colega Carlos Eduardo, do Instituto Federal do Rio de Janeiro, em Pinheiral, pelo companheirismo nesses anos de idas e vindas ao campus.

Ao André Luiz e ao Fábio pela coleta e primeiras avaliações do material estudado.

Ao Márcio, pelo auxílio nas análises estatísticas e pela permanente disposição em ajudar.

Aos colegas José Antônio, Jésus, Leilane e Michel, que deram uma fundamental ajuda nos trabalhos – os mais variados - que se fizeram necessários.

Ao Jair, pelo laborioso trabalho de análises químicas.

À Carla Andreia, pela ajuda no projeto.

Ao Hugo, pela boa vontade nas avaliações estatísticas.

À Adriana, pela ajuda nos estudos sobre o bário.

Ao Nelson Granato, pelas mudas de Córdia.

Aos colegas do curso, pelas sugestões.

Ao pessoal da secretaria do curso do CPGA-CS, Roberto, Luciene e Marcos.

Ao sr. Valdeir, por manter vivas as plantas na casa de vegetação.

Ao grupo do laboratório de química da CSN, em especial ao Valdeir, Alessandro e Raquel, por realizarem as muitas análises com a paciência que elas demandavam.

Ao Unifoa, pela ajuda financeira ao longo deste trabalho.

À minha família e amigos, pelo incentivo permanente, em especial à minha mulher, Cláudia, e aos meus filhos, André e Ana Júlia, que se privaram da companhia do marido e pai em muitos momentos e por muitos anos.

Na conclusão do meu mestrado agradeço aos Grandes Mestres pelo deleite do que teriam sido cansativos 30 mil quilômetros de idas e vindas; faço-o novamente, nestes adicionais 40 mil quilômetros (uma volta no globo!), pelas 500 horas da melhor música.

BIOGRAFIA

André Fernão Martins de Andrade nasceu em Volta Redonda, em 1961. Filho de André Martins de Andrade Júnior e Leila Felipe Martins de Andrade, formou-se em Engenharia Agrônômica na Universidade Federal de Viçosa em 1983, especializando-se posteriormente em meio ambiente, área em que atua desde 1985. Foi engenheiro da Companhia Siderúrgica Nacional, onde trabalhou por 22 anos (1989-2010) e professor universitário em faculdades de Biologia e Engenharia Ambiental em Volta Redonda. Atualmente é professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ) - campus Pinheiral.

RESUMO GERAL

ANDRADE, André Fernão Martins de. **Avaliação de estratégias para remediação de solo contaminado por chumbo e bário provenientes de resíduos de perfuração de poço de prospecção de petróleo.** 2010. 119f. Tese (Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

Este trabalho iniciou-se com levantamento de campo na área de despejo do resíduo de perfuração de poço de prospecção de petróleo (cascalhos e fluidos da broca) em Santa Maria do Oeste, Estado do Paraná, que possui área aproximada de um hectare. Constatou-se que a área apresentava diferentes níveis de contaminação de metais, estando, de acordo com sua posição no plano e em profundidade, com níveis de bário e o chumbo na faixa de investigação, conforme norma legal. O material com maior nível de contaminação foi coletado e utilizado em experimento de laboratório e casa de vegetação no campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, a partir do mês de dezembro de 2007 e finalizado em junho de 2010. Objetivou-se avaliar a eficiência da remediação através da lavagem do solo contaminado (*in situ* e *ex-situ*) bem como da sua fitorremediação. A lavagem do resíduo *ex-situ* foi simulada como aquela em que o contaminante seria removido do solo em um reator rotativo, onde o solo seria misturado em batelada a solução de EDTA na proporção 1:10. A remoção de chumbo e cálcio aumentou com o aumento da concentração do extrator (de 100 a 1500 mmol L⁻¹). A remoção do bário aumentou consideravelmente acima de 600 mmol L⁻¹; ferro e manganês foram pouco influenciados pelas diferentes concentrações. A lavagem do solo *in situ* foi feita com adição de duas soluções de ácido etilenodiamino tetra-acético dissódico (Na₂EDTA), de concentrações 150 e 300 mol L⁻¹, além da testemunha (água), em colunas estáticas que, após um período de três semanas de incubação, receberam 100 mL de água deionizada a cada semana por três semanas e, depois, uma coleta por dia até perfazer 10 coletas. Os lixiviados foram coletados e analisados os teores dos contaminantes bário e chumbo, além de outros metais interferentes com a extração. Determinou-se, ainda, as diversas frações (troçável, ligada a óxidos, ligada à matéria orgânica e residual) em que esses metais se encontravam no resíduo antes e após a lavagem. Foi verificada, na maior concentração de EDTA, extração insignificante de bário, enquanto o chumbo teve extraído cerca de 20% do seu total no solo. A fitorremediação deu-se por meio do uso de duas espécies, uma herbácea (*Brachiaria decumbens* cv. Basilisk) e outra lenhosa (*Cordia africana*). As plantas se desenvolveram em vasos com 4 kg de substrato, recebendo fertirrigação (solução de Hoagland a 25% de força iônica). Foram usados dois tratamentos na fitoextração induzida com EDTA, na concentração de 6 mmol L⁻¹ em duas formas de aplicação (3 aplicações de 2 mmol.L⁻¹ e uma de 6 mmol L⁻¹) e a testemunha. Após período de desenvolvimento de 150 dias para a braquiária e de 270 dias para a córdia, as plantas foram coletadas tendo suas raízes e a parte aérea analisada quanto ao conteúdo de metais. Na braquiária, o EDTA foi efetivo na indução da absorção dos metais com exceção do bário e do cálcio, tendo o chumbo se concentrado nas raízes e o bário nas folhas (com maior concentração no tratamento de aplicação única de EDTA). Na córdia, o bário distribuiu-se igualmente entre as partes analisadas e o chumbo se concentrou nas raízes.

Palavras-chave: Metais pesados. Lavagem de solo. Fitorremediação.

GENERAL ABSTRACT

ANDRADE, André Fernão Martins de. **Evaluation of strategies for remediation of soil contaminated by lead and barium, from well drilling oil prospecting waste.** 2010. 119p. Thesis (Doctor Science in Agronomy, Soil Science). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, Brazil, 2010.

This study begun with a field survey in a one hectare area of petroleum drill waste (rocks and mud came from perforation) in Santa Maria do Oeste, in Paraná state, Brazil. It was verified different levels of metal contamination in the area, according to the surface position and with depth, with barium and lead over the investigation standard according to legislation. The highest level contaminated material was collected and used in a laboratory and greenhouse experiment at the campus of the Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, initiated on December, 2007, and completed on June, 2010. The objective was to evaluate the efficiency of remediation by washing contaminated soil (*in situ* and *ex-situ*) as well as phytoremediation. The waste washing *ex-situ* was simulated such as the contaminant would be removed from soil using a rotating device, with soil mixed with an ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) solution in the proportion of 1:10. Removal of lead and calcium increased proportionally to concentration of extractor (from 100 to 1500 mmol L⁻¹). Removal of barium increased considerably above 600 mmol L⁻¹. Iron and manganese showed little influence by different concentration of extractor. The soil washing *in-situ* was simulated by addition of two solutions of EDTA, with concentration of 150 and 300 mmol L⁻¹, and the control (water). The material was incubated in plastic columns, for three weeks, after that volumes of 100 mL of deionized water were added weekly for three weeks, and after that samples were taken daily up to a total of ten. The leached was collected and the barium and lead content were analyzed, also other metals that could interfere with the extraction. The fractions (exchangeable, iron bound, organic matter bound, and residual) that metals were associates in the waste, before and after washing, were also determined. It was found, in the higher EDTA concentration, a small extraction of barium, while lead had about 20% of the total in soil extracted. The phytoremediation was carry on with two species, *Brachiaria decumbens* cv. Basilisk, an herbaceous plant, and *Cordia africana*, an arboreal. The plants growing up in vases with 4 kg of substratum were irrigated with deionized water and Hoagland nutrient solution (25% of ionic power). Two treatments were used in the phytoextraction induced with EDTA, in the concentration of 6 mmol L⁻¹ (with one single application, and 3 dosages of 2 mmol L⁻¹), plus the control. After 150 days for *Brachiaria* and 270 days for *Cordia*, the plants were collected, and analyzed (root and shoots) for heavy metal content. EDTA was effective to induce metal absorption, except for barium and calcium, where lead concentrated in the roots and barium in leaves (with highest concentration for EDTA applied in one dose). For *Cordia*, barium distributed equally in the plant sections, and lead concentrated in the roots.

Keywords: Heavy metals. Soil washing. Phytoremediation.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de recirculação do fluido de perfuração de um poço de prospecção de petróleo. Fonte: Kansas Geological Survey, citado por Cardoso (2008).....	4
Figura 2: Fluxo para determinação das classes de solos contaminados e ações a serem tomadas. Fonte: Brasil (2009), modificado.....	9
Figura 3: Fórmula estrutural do EDTA mostrando um metal complexado.....	12
Figura 4: Esquema simplificado do processo de Lavagem de Solo <i>ex situ</i> (Modificado de EPA, 2001).....	15
Figura 5: Esquema simplificado do processo de Lavagem de Solo <i>in situ</i> (Modificado de EPA, 1996).....	16
Figura 6: Área estudada com antigo dique, posição do talude e das duas classes de solo.....	28
Figura 7: Desenho esquemático da área do antigo dique (local de deposição dos resíduos)..	30
Figura 8: Pontos de amostragem e sistema de coordenadas.....	31
Figura 9: Dispersão dos valores da concentração de bário na área estudada comparados com os valores de prevenção (VP); investigação (VI) e média encontrada no solo nativo (msn).	33
Figura 10: Dispersão dos valores da concentração de chumbo na área estudada comparados com os valores de prevenção (VP); investigação (VI) e média encontrada no solo nativo (msn).	34
Figura 11: Dispersão dos valores da concentração de cobre na área estudada comparados com os valores de prevenção (VP); investigação (VI) e média encontrada no solo nativo (msn).	34
Figura 12: Dispersão dos valores da concentração de cromo na área estudada comparados com os valores de prevenção (VP); investigação (VI) e média encontrada no solo nativo (msn).	34
Figura 13: Dispersão dos valores da concentração de zinco na área estudada comparados com os valores de prevenção (VP); investigação (VI) e média encontrada no solo nativo (msn).	35
Figura 14: Variabilidade espacial do teor de bário (mg.kg^{-1}) em 0-30 (A); 30 – 60 (B)	388
Figura 15: Variabilidade espacial do teor de bário (mg.kg^{-1}) em 60 – 90 (C); e 90 – 120 cm (D).	39
Figura 16: Variabilidade espacial do teor de chumbo (mg.kg^{-1}) em 0-30 cm(A); 30 – 60 cm (B).	40
Figura 17: Variabilidade espacial do teor de chumbo (mg.kg^{-1}) em 60 – 90 cm(C); 90 – 120 cm (D).	41
Figura 18: Distribuição percentual para as classes de teores totais de bário em diferentes profundidades.	42
Figura 19: Distribuição percentual para as classes de teores totais de chumbo em diferentes profundidades.	42

Figura 20: Análise de regressão para teores de bário (lixiviado e solubilizado) (A) em função dos teores totais no solo, e de chumbo (lixiviado) (B).....	44
Figura 21: Extração de bário (A) e chumbo (B) por diferentes soluções extratoras.....	52
Figura 22: Coleta do lixiviado das colunas de lavagem.....	54
Figura 23: Extração de bário em diferentes concentrações de EDTA.	56
Figura 24: Extração de chumbo em diferentes concentrações de EDTA.....	57
Figura 25: Extração de cálcio em diferentes concentrações de EDTA.	58
Figura 26: Extração de ferro em diferentes concentrações de EDTA.....	59
Figura 27: Extração de manganês em diferentes concentrações de EDTA.....	59
Figura 28: Fracionamento geoquímico do bário no solo contaminado em água e em 4 diferentes concentrações de EDTA.....	60
Figura 29: Fracionamento geoquímico do chumbo no solo contaminado em água e em 4 diferentes concentrações de EDTA.....	61
Figura 30: Remoção de chumbo em meio com 150 e 300 mmol L ⁻¹ EDTA em 10 coletas....	65
Figura 31: Remoção de cálcio em meio com 150 e 300 mmol L ⁻¹ EDTA em 10 coletas.....	65
Figura 31: Remoção de ferro em meio com 150 e 300 mmol L ⁻¹ EDTA em 10 coletas.....	66
Figura 32: Remoção de manganês em meio com 150 e 300 mmol L ⁻¹ EDTA em 10 coletas.	66
Figura 34: Remoção percentual de chumbo em meio com 150 e 300 mmol L ⁻¹ EDTA em 10 coletas.....	67
Figura 35: Variações nas extrações (acumulado) dos metais com solução de 150 mmol L ⁻¹ de EDTA em 10 coletas de 100 mL.....	68
Figura 36: Variações nas extrações (acumulado) dos metais com solução de 300 mmol L ⁻¹ de EDTA em 10 coletas	68
Figura 37: Braquiária aos 90 dias após semeadura.	74
Figura 38: <i>Cordia africana</i> no campo.....	75
Figura 39: <i>Cordia africana</i> aos 60 dias após plantio.	76
Figura 40: Fracionamento geoquímico para bário com e sem adição de EDTA.	78
Figura 41: Fracionamento geoquímico para chumbo com e sem adição de EDTA.....	78
Figura 42: Fracionamento geoquímico para cálcio com e sem adição de EDTA.....	79
Figura 43: Fracionamento geoquímico ferro com e sem adição de EDTA.....	80
Figura 44: Fracionamento geoquímico manganês com e sem adição de EDTA.	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Valores orientadores para 5 metais em solos e águas subterrâneas.....	8
Tabela 2: Soluções referenciadas para extração de metais pesados com EDTA em diferentes concentrações e pH.	13
Tabela 3: Granulometria do Latossolo Vermelho da área estudada.....	29
Tabela 4: Caracterização do Latossolo Vermelho da área estudada.	29
Tabela 5: Granulometria do Cambissolo Háplico da área estudada.....	29
Tabela 6: Caracterização do Cambissolo Háplico da área estudada.	29
Tabela 7: Caracterização do solo contaminado.	30
Tabela 8: Valores médios, mínimos e máximos de bário e chumbo nas amostras de solo.	36
Tabela 9: Parâmetros dos modelos ajustados aos semivariogramas experimentais.....	37
Tabela 10: Teores lixiviados e solubilizados de bário e chumbo em amostras do solo estudado.....	43
Tabela 11: Cubagem por camada.	445
Tabela 12: Caracterização do solo contaminado.	51
Tabela 13: Limites de detecção e quantificação para os metais avaliados.....	51
Tabela 14: Fracionamento químico dos metais Ba, Pb, Ca, Fe e Mn no solo contaminado.	556
Tabela 15: Constantes de formação dos complexos de EDTA.	62
Tabela 16: Fracionamento geoquímico do bário, chumbo, cálcio, ferro e manganês nas amostras de solo contaminado antes da lavagem; após lavagem com água deionizada e com soluções de 150 e 300 mmol L ⁻¹ de EDTA.....	64
Tabela 17: Formulação da solução nutritiva de Hoagland's & Arnon N° 2.....	75
Tabela 18: Produção de matéria seca nas diferentes partes vegetativas de braquiária.....	81
Tabela 19: Média da concentração de metais nas folhas e raízes de braquiária (mg kg ⁻¹) nos três tratamentos.	82
Tabela 20: Acumulado de metais nas folhas e raízes de braquiária (mg kg ⁻¹ matéria seca) nos três tratamentos.	82
Tabela 21: Índice de Translocação (IT) nas plantas de braquiária (média).	83
Tabela 22: Produção de matéria seca nas diferentes partes vegetativas de córdia.....	83
Tabela 23: Média da concentração de metais nas folhas, ramos e raízes de córdia (mg kg ⁻¹) nos três tratamentos.....	84
Tabela 24: Acumulado de metais nas folhas, ramos e raízes de córdia (mg kg ⁻¹ matéria seca) nos três tratamentos.....	84
Tabela 25: Índice de Translocação (IT) nas plantas de córdia (média).....	85
Tabela 26: Comparação entre valores de metais nas amostras de solos nativos e de solo contaminado, com padrões de referência (BRASIL, 2009).	103

Tabela 27: Desvio padrão da média no fracionamento geoquímico do bário em água e em quatro concentrações de EDTA.	104
Tabela 28: Desvio padrão da média no fracionamento geoquímico do chumbo em água e em quatro concentrações de EDTA.	104
Tabela 29: Desvio padrão da média no fracionamento geoquímico do bário, chumbo, cálcio, ferro e manganês em água e em duas concentrações de EDTA.....	104

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	1
REVISÃO DE LITERATURA	3
1.1. Processo de Geração e Destino do Resíduo de Perfuração de Poço de Prospeção de Petróleo	3
1.2. Definição e Classificação Geral de Resíduos Sólidos	4
1.3. Os Metais Pesados (MPs) e o Solo	5
1.3.1. O chumbo no solo	6
1.3.2. O bário no solo	6
1.4. Definição e Classificação de Níveis de Contaminação	7
1.5. Os Agentes Quelantes	10
1.5.1. O EDTA	11
1.6. Extração Sequencial de Metais em Solo	12
1.7. Interação entre Metais Pesados, EDTA e Microorganismos do Solo	14
1.8. Remediação de Áreas Contaminadas por Metais Pesados	14
1.8.1. Lavagem do solo	15
1.8.2. Extração e tratamento (<i>Pump-and-Treat</i>)	16
1.8.3. Tratamento de efluentes	16
1.8.4. Barreiras físicas	19
1.8.5. Imobilização química	19
1.8.6. Biorremediação / fitorremediação	19
1.8.7. Fitorremediação com espécies arbóreas	22
1.9. A Geoestatística no Mapeamento da Variabilidade Espacial de Metais Pesados	23
2. CAPÍTULO I DIAGNÓSTICO DA ÁREA DE DISPOSIÇÃO DE RESÍDUO DE PERFURAÇÃO DE POÇO DE PROSPECÇÃO DE PETRÓLEO	24
2.1. RESUMO	25
2.2. ABSTRACT	26
2.3. INTRODUÇÃO	27
2.4. MATERIAL E MÉTODOS	28
2.4.1. Caracterização da Área Experimental	28
2.4.1.1. Caracterização dos solos da área e do material de solo do estudo	28
2.4.1.2. Estratégia da amostragem exploratória	30
2.4.1.3. Estratégia da amostragem de avaliação e estudo da variabilidade espacial de bário e chumbo	31
2.4.2. Cubagem do Solo Contaminado	32
2.4.3. Classificação do Solo como Resíduo	32
2.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
2.5.1. Concentrações de Metais Pesados nos Solos da Área Avaliada	33
2.5.2. Concentrações de Bário e Chumbo nos Solos da Área Avaliada	35
2.5.3. Estudo da Variabilidade Espacial do Bário e do Chumbo em Profundidade	36
2.5.4. Diagnóstico da Contaminação do Solo	42
2.5.5. Classificação do Solo Contaminado como Resíduo Sólido	43
2.5.6. Cubagem da Área	45
2.6. CONCLUSÕES	46
3. CAPÍTULO II OTIMIZAÇÃO DO USO DE EDTA NA REMEDIAÇÃO POR LAVAGEM DE SOLO CONTAMINADO POR METAIS	47
3.1. RESUMO	48
3.2. ABSTRACT	49
3.3. INTRODUÇÃO	50

3.4. MATERIAL E MÉTODOS.....	51
3.4.1. Caracterização do Solo Contaminado.....	51
3.4.2. Lavagem <i>ex-situ</i> – Experimento de Simulação de Lavagem do Solo em Reatores Rotativos (Lavagem Dinâmica).....	51
3.4.3. Otimização da Concentração Mais Eficaz do Extrator.....	51
3.4.4. Lavagem <i>In Situ</i> - (Lavagem Estática)	53
3.4.4.1. Fracionamento do solo incubado com EDTA.....	53
3.4.4.2. Experimento de simulação de lixiviação no solo.....	53
3.4.5. Fracionamento dos Metais no Solo Contaminado Após Lavagem com EDTA.....	54
3.4.6. Tratamento Estatístico dos Dados	55
3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	556
3.5.1. Fracionamento Geoquímico do Solo Contaminado.....	556
3.5.2. Experimento Simulando Lavagem <i>Ex-Situ</i> (Potes)	556
3.5.3. Mudança na Distribuição das Formas Químicas de Bário e Chumbo Promovida pelo EDTA.....	59
3.5.4. Experimento Simulando Lavagem <i>In Situ</i> (Lavagem Estática)	61
3.6. CONCLUSÕES	69
4. CAPÍTULO III EFEITO DO EDTA NA INDUÇÃO DA FITOEXTRAÇÃO DE CHUMBO E BÁRIO POR BRAQUIÁRIA (<i>B. decumbens</i> CV. BASILISK) E POR CÓRDIA-AFRICANA (<i>Cordia africana</i>) EM SOLO CONTAMINADO	70
4.1. RESUMO	71
4.2. ABSTRACT	72
4.3. INTRODUÇÃO.....	73
4.4. MATERIAL E MÉTODOS.....	74
4.4.1 Caracterização do solo contaminado	74
4.4.2. Delineamento, Instalação e Condução do Experimento de Fitorremediação	74
4.4.2.1. <i>Brachiaria decumbens</i>	74
4.4.2.2. <i>Cordia africana</i>	75
4.4.3. Análises de Plantas	76
4.4.4. Determinação dos Metais nas Diferentes Fases do Solo	76
4.4.5. Fracionamento dos Metais no Solo Lavado.....	77
4.4.6. Tratamento Estatístico dos Dados	77
4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	778
4.5.1. Fracionamento Geoquímico do Substrato.....	778
4.5.2. <i>Brachiaria decumbens</i>	81
4.5.3. <i>Cordia africana</i>	83
4.6. CONCLUSÕES	86
5. CONCLUSÕES GERAIS	87
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	88
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
8. GLOSSÁRIO.....	102
9. ANEXOS	103

INTRODUÇÃO GERAL

A procura por fontes energéticas alternativas aos combustíveis fósseis não reduziu a permanente busca por petróleo e gás e, desde o final dos anos 90, há uma intensificação na busca por novas jazidas no Brasil e no mundo, o que gerará uma grande quantidade de resíduos que necessitarão de locais adequados para sua disposição e/ou tratamento adequado.

Na atividade de exploração de petróleo é gerado um resíduo com potencial poluidor, oriundo da perfuração de poços de prospecção e que é constituído basicamente de rochas fragmentadas misturadas ao fluido de perfuração. Possui em sua composição, hidrocarbonetos, metais pesados, como o bário e o chumbo, além de elevado teor de sódio, que interferem na absorção de nutrientes pelas plantas, além de causar perda na estrutura dos solos.

Fluido de perfuração é um fluido circulante usado para tornar viável uma operação de perfuração e apresenta as seguintes funções: suportar a parede do maciço; limpeza do poço; evitar a invasão do filtrado; e, para o controle da pressão e do teor de cascalhos¹ em suspensão. Dentre os produtos utilizados neste fluido, destaca-se, dada sua elevada densidade, a baritina, ou sulfato de bário natural (BaSO_4), sendo que outros metais pesados estão comumente presentes.

A disposição deste material, bem como seu uso no solo, ainda é pouco estudada. A remediação das áreas em que estes resíduos foram depositadas no passado é um desafio aos estudiosos do assunto, haja vista a baixa solubilidade do bário e sua conseqüente dificuldade em removê-lo.

A contaminação por metais pesados e outros elementos considerados tóxicos para o homem e o meio ambiente vem, desde fins do século XVIII, despertando preocupações e demandando estudos em busca de tecnologias eficazes e de baixo custo de modo a reduzir este impacto. Nas duas últimas décadas, intensificaram-se as pesquisas na área de remediação de áreas contaminadas por metais pesados, como áreas de disposição de resíduos de mineração, indústrias e mesmo a utilização de resíduos orgânicos na agricultura. Para tal, desenvolveram-se tecnologias voltadas para uma solução mais rápida, porém com maior custo, como a lavagem de solo, e uma mais lenta, entretanto mais integrada ao meio, como a fitorremediação. Ambas as tecnologias podem, ainda, ser utilizadas de forma associada.

Para a lavagem do solo, muitos agentes extratores são utilizados, sendo o mais estudado o ácido etileno-diaminotetracético (EDTA), que mantém-se ativo por mais tempo no solo tendo uma ação mais prolongada o que, por outro lado, pode trazer problemas ambientais pela maior chance de contaminação do lençol freático por metais pesados lixiviados.

Uma outra técnica, a biorremediação, consiste em utilizar microorganismos que ocorrem naturalmente num solo para degradar substâncias perigosas até um nível menos tóxico. A biorremediação, em geral, e a fitorremediação, em particular, são tecnologias que estão em franco crescimento. Na fitorremediação, busca-se uma remoção de parte dos contaminantes presentes no solo e/ou a estabilização de uma outra parte que permanece no solo, porém em formas pouco lábeis, o que reduz a possibilidade de lixiviação e conseqüente contaminação do lençol freático.

Por vezes, grandes áreas poluídas com metais não podem receber as plantas escolhidas para fitorremediação até que os solos tenham reduzido os teores de seus contaminantes ao limite da fitotoxicidade. Um estudo combinado, visando à imobilização ou remoção desses contaminantes, seguido de uma cobertura do solo com plantas, seria promissor para a recuperação da atividade biológica deste solo.

No município de Santa Maria do Oeste, no estado do Paraná, um local usado para prospecção de petróleo há mais de 20 anos, foi investigado para verificar possível

contaminação pelas substâncias que normalmente compõem o resíduo de perfuração de poço de prospecção de petróleo. O solo utilizado no estudo tem sua origem em área de disposição de resíduos de perfuração de poços de prospecção de petróleo e apresentam elevados teores de bário.

Este estudo buscou verificar se as lamas geradas durante o processo de perfuração de poços de petróleo, dispostas a céu aberto sobre o solo não protegido, contaminam-no e à água subterrânea com chumbo e bário e se esta contaminação pode ter sua significância reduzida com o uso de tecnologias de remoção/estabilização dos metais nos solos. A tese, dividida em três capítulos: diagnóstico da área; proposição de descontaminação do solo por lavagem de solo; e fitorremediação, teve como objetivos avaliar qual o extrator mais eficiente na remoção dos contaminantes presentes; a eficiência dos métodos de lavagem desse solo pelo extrator EDTA nas formas *in situ* e *ex-situ*; em que níveis os elementos críticos (contaminantes) são removidos do solo avaliado; e o comportamento de duas espécies de plantas na fitorremediação desse solo na presença do agente quelante EDTA, de forma a verificar qual ou quais tecnologias podem são as mais indicadas na limpeza do solo e na sua estabilização.

1. Cascalho – fragmento de rocha cortado pela broca de perfuração.

REVISÃO DE LITERATURA

As mudanças de conscientização, atitude da população e compreensão do problema dos resíduos levaram à introdução de legislação em quase todo o mundo, visando diminuir a geração de resíduos e ao encorajamento pela busca de maiores índices de reciclagem ficando a disposição de resíduos nos solos (aterros) como última opção (IISI, 1994). Isto se dá não somente por gerar despesas e criar passivos ambientais de remediação custosa, como também por transmitir imagem indesejada junto à comunidade.

Em se tratando de gerenciamento de resíduos, as empresas geradoras têm como objetivo a redução de custos que envolvem os processos desde a sua geração até seu destino final que pode ser resumido, em ordem crescente de custo, do que seria o mais adequado em um sistema que se denomina usualmente de 3 Rs – Redução da geração; Reutilização; e Reciclagem (FORMOSINHO et al., 2000).

1.1. Processo de Geração e Destino do Resíduo de Perfuração de Poço de Prospeção de Petróleo

O fluido de perfuração é um dos itens mais dispendiosos do processo de perfuração e apresenta várias funções como: resfriar e lubrificar tanto a broca quanto a tubulação; remover os resíduos que vão sendo gerados pela broca durante a perfuração; manter a pressão do poço e controlar várias outras propriedades do poço perfurado (CORREA, 2003). Esse fluido é injetado por dentro da coluna de perfuração retornando pelo espaço anular entre as paredes da broca e do poço e, visando sua reutilização, ele é submetido a peneiramento e tratamento químico adequado (CARDOSO, 2008), realizados de maneira contínua (Figura 1).

Kisic et al. (2009) mostraram os efeitos de fluidos de perfuração no solo, tendo encontrado mudanças nas suas propriedades químicas, tais como aumento do pH e da matéria orgânica. Carls et al. (1995), mencionam a barita (sulfato de bário), adicionada para aumentar a densidade, como um dos produtos mais utilizados nos fluidos aditivos e que, sob condições normais de perfuração, usando as normas e padrões existentes, o impacto do fluido residual é negligível, estando as substâncias tóxicas contidas nesses resíduos em baixas concentrações e em forma pouco biodisponível. No entanto, contém substâncias tóxicas com efeitos crônicos e mesmo letais aos recursos bióticos. Deuel, Jr. & Holliday (1997) mencionam, além de hidrocarbonetos e metais pesados, como o bário e o chumbo, o elevado teor de sódio, que interfere na absorção de nutrientes pelas plantas e promove perda na estrutura dos solos.

Souza e Lima (2002) citam que durante a perfuração do poço, os resíduos podem ser armazenados em diques, que devem ser impermeabilizados de modo a reduzir a possibilidade de ocorrer lixiviação dos contaminantes. Este é o método mais utilizado no Brasil para poços terrestres, devido à sua facilidade de implantação, seu baixo custo e a disposição imediata. Estes autores mencionam ainda a técnica de Injeção de Cascalhos em Poços – normalmente em formações rochosas permeáveis, a centenas de metros de profundidade, abaixo dos aquíferos, em bacias geológicas confinadas em camadas impermeáveis e não fraturáveis.

O solo contaminado por disposições com esses resíduos necessita de tratamentos cujas técnicas a serem usadas dependerão do teor de hidrocarbonetos, da região onde ocorreu a perfuração; a legislação local; a disponibilidade de recursos e a viabilidade técnico-econômica. Normalmente o tratamento dos solos contaminados por estes hidrocarbonetos se dá por técnicas reconhecidas e amplamente utilizadas, desde vazamentos em postos de gasolinas até grandes derramamentos em refinarias. São eles: lavagem do solo; extração de vapor do solo; *landfarming* e outros.

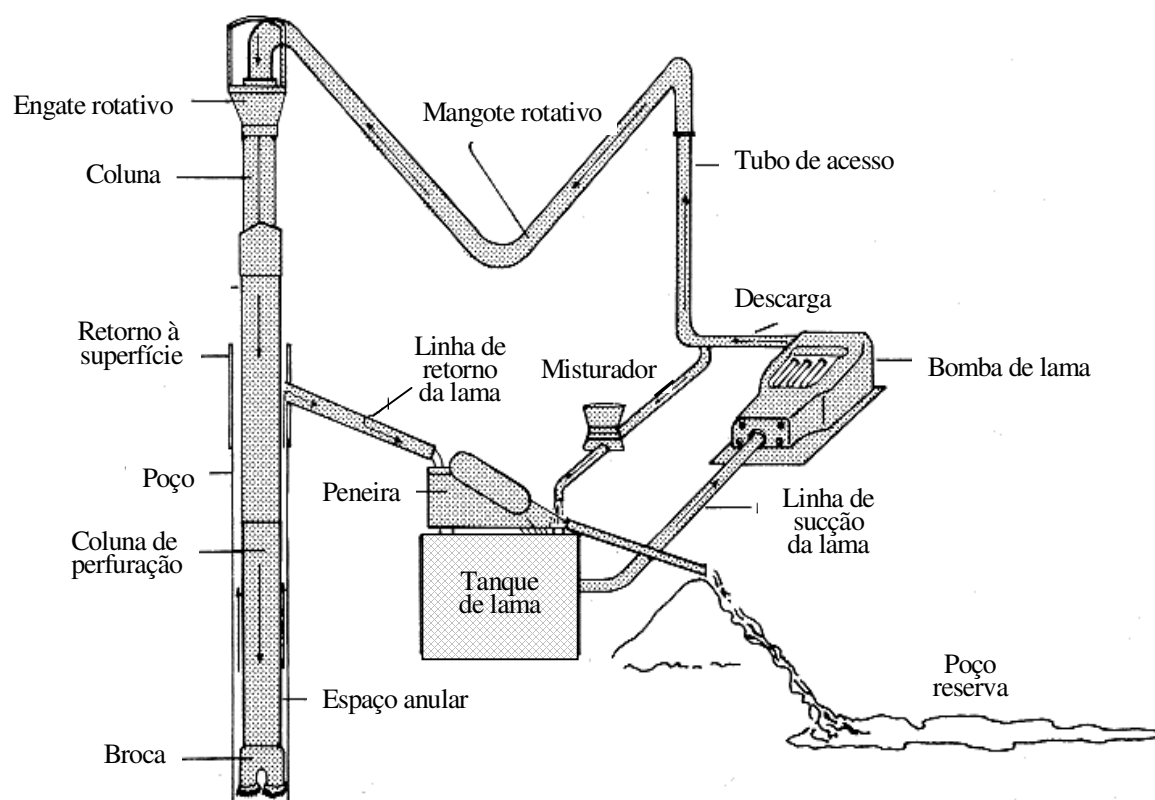


Figura 1: Esquema de recirculação do fluido de perfuração de um poço de prospecção de petróleo. Fonte: Kansas Geological Survey, citado por Cardoso (2008).

1.2. Definição e Classificação Geral de Resíduos Sólidos

Muitas são as definições sobre o que é resíduo. Assim temos Houaiss (2001) que define como sendo aquilo que resta; produto parcial; cinzas (de um objeto calcinado); qualquer substância que sobra de uma operação industrial e que pode ainda ser aproveitada industrialmente.

Na norma brasileira NBR 10004 (ABNT, 2004a), os resíduos sólidos são definidos:

“resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível”.

Na citada norma, os resíduos sólidos são classificados em:

- a) resíduos classe I - Perigosos;
- b) resíduos classe II – Não perigosos;
 - resíduos classe II A – Não inertes.
 - resíduos classe II B – Inertes.

Caracteriza-se como Perigoso aquele resíduo que apresentar, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas:

- a) risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices;
- b) riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada.

Afora o constante acima e o contido nos anexos A e B da NBR 10004 (ABNT, 2004a) - que contem listagens de substâncias que dão a característica perigosa a um resíduo -, cinco características tornam um resíduo perigoso: inflamabilidade; corrosividade; reatividade; toxicidade e patogenicidade.

1.3. Os Metais Pesados (MPs) e o Solo

O termo “metal pesado” é normalmente designado ao referir-se a elementos químicos de elevada densidade – acima de $6 \text{ g (cm}^3\text{)}^{-1}$, e que nem sempre é metal, como o selênio. Apesar da conotação negativa do termo, muitos são elementos essenciais aos seres vivos (ALLOWAY, 1995).

Madrid (2010) discute o termo “metais pesados” e menciona as diversas terminologias empregadas por diferentes autores e conclui que todas são imprecisas, mas que, na maioria das vezes, esse termo é a pior opção. Diz ainda que, “elementos-traço” – que estaria presente no meio natural abaixo de 0,1% e nos seres vivos abaixo de 0,01% – seria mais apropriado mesmo nos casos em que estes elementos se encontrarem em concentrações dezenas de vezes acima daqueles percentuais em áreas contaminadas.

No entanto, mesmo em baixas concentrações, alguns destes elementos se tornam fitotóxicos e, caso estejam em concentrações tais que a planta consiga desenvolver-se, a bioacumulação acentua-se com a elevação de nível na cadeia trófica. Assim, animais predadores (incluindo o homem) tendem a concentrar mais metais pesados do que os consumidores (NICKELSON & WEST, 1996).

A atividade antropogênica contribuiu para o aumento da concentração desses elementos nos solos. A presença de metais pesados no solo é causada tanto pelo material de origem (rocha matriz) como por atividades antropogênicas (MERMUT et al., 1996) e não só pela proximidade de fontes geradoras como indústrias (LATIMER et al., 1996) e por outras não ligadas à agricultura (MARCHIOL et al., 1996), mas também, conforme Amaral Sobrinho et al. (1992), por adição de fertilizantes, o que acarreta um aumento da absorção destes pelas plantas (SILVA, 1993).

No entanto, os corretivos aplicados ao solo têm a capacidade de reduzir a disponibilidade destes metais às plantas pela elevação do pH do meio e a conseqüente precipitação na forma de carbonatos (SOARES, E.R., 1994; MATOS, 1994; IBEKWE et al., 1995; DAVIS et al., 1996; YIN et al., 1996; GOMES, P.C., 1996; CHLOPECKA et al., 1996; SIMÃO, 1999). Verificou-se que uma maior adição de produtos ou resíduos contendo metais pesados, aumentavam sua absorção pelas plantas (AMARAL SOBRINHO et al., 1994; ONKEN & HOSSNER, 1995; BERTON et al., 1997).

Quanto às características do solo, Soares (1994) demonstrou que em solos com minerais do tipo 1:1 não havia redução do movimento de metais pesados em função do baixo pH natural destes solos. Sharma & Dubey (2005) mencionam o pH, o tamanho das partículas e a CTC do solo como características a regular a absorção de chumbo pelas plantas. Chlopecka et al. (1996) não encontraram correspondência entre tipo de solo, textura, teor de matéria orgânica e CTC e as formas de metais pesados presentes no solo. O sistema de preparo do solo também afeta o acúmulo e as formas dos metais pesados presentes (SANTOS, 2001; COSTA, 2002).

Darmawan & Wada (2002) demonstraram que a reatividade do componente argila nos solos em relação ao íon H^+ e cátions de metais pesados têm efeito significativo na eficiência do uso da tecnologia de remediação por eletrocinese e que solos com elevado teor de alofanos

não se prestam a esse tratamento, o que indica que estes solos podem ser úteis como barreiras em aterros.

Amostras de solo de um antigo aterro contendo resíduos foram estudadas por Remon et al. (2005) que mostraram os metais pesados em fases pouco lábeis, indicando baixa lixiviação, ainda que a extração com DTPA (ácido dietileno triamino pentacético) gerou significativas quantidades de chumbo e cobre, sugerindo potencial movimentação.

O método de extração química fracionada indica as formas químicas em que os elementos se encontram no solo, como as formas solúveis e oxidadas. Van Herck & Vandecasteele (2001) usando resíduos contendo metais mostraram que a extração sequencial de metais ajuda na caracterização dos materiais e na determinação das condições químicas necessárias para se obter uma extração mais eficiente dos metais contidos no resíduo.

Diversos parâmetros influenciam a retenção e a solubilidade de metais pesados no solo, como o pH, a concentração do íon, a CTC, o teor de matéria orgânica e a mineralogia do solo, sendo que sua estabilização envolve processos de precipitação, complexação, humificação e as transformações redox (SANTOS, 2005).

1.3.1. O chumbo no solo

Apesar de não essencial, o chumbo é comumente encontrado nos vegetais. Malavolta (1976), citando Stewart & Hamm (1972), informa que níveis entre 30 e 100 mg kg⁻¹ na solução nutritiva podem ser tóxicos às culturas.

Sharma & Dubey (2005) mencionam que o chumbo em concentrações tóxicas causa desbalanceamento de minerais como potássio, cálcio, magnésio, manganês, zinco, cobre e ferro dentro dos tecidos por bloquear fisicamente o acesso desses íons para os sítios de absorção das raízes. Faquin (2001) cita valores próximos a 20 mg Pb kg⁻¹ na matéria seca como sendo tóxico, o que pode causar diminuição do crescimento. No entanto, esse efeito não tem sido observado no campo e sim em estudos com solução nutritiva. Alloway (1995) menciona que o chumbo, apesar de sua baixa solubilidade e mobilidade, e, portanto, biodisponibilidade, pode tornar-se um risco potencial à saúde em alguns ambientes, pois já foi observado em folhas valores superiores a 90% cuja origem foi por absorção foliar.

Aditivos como os biosólidos aplicados a solos agricultáveis, acrescentam contaminantes como chumbo, cádmio, zinco e cobre que, mesmo dentro de valores legais permissíveis, podem vir a afetar negativamente o solo a longo prazo (PURCHASE et al. 1997)

1.3.2 O bário no solo

No caso específico do bário, poucos trabalhos foram publicados sobre a sua presença em sítios contaminados. Este metal alcalino-terroso está presente naturalmente nos solos em concentrações que variam de dos 100-3000 mg Ba kg⁻¹ solo, mas as áreas contaminadas por resíduos contendo barita (BaSO₄) – utilizada como aditivo para fluido de perfuração na extração de petróleo -, faz com que seus valores sejam superiores a 30000 mg Ba kg⁻¹ solo (DEUEL Jr. & HOLLIDAY, 1997). A barita, no entanto, é um mineral de solubilidade extremamente baixa (2,5 mg L⁻¹) com lenta liberação de bário para o meio ambiente (DUNN & YEN, 1999) o que reduz sua disponibilidade para as plantas. A toxicidade deste elemento foi verificada quando sua concentração no solo excedia os 200 mg Ba kg⁻¹ solo (PAIS & JONES Jr., 1998) e 2000 mg Ba kg⁻¹ (CHAUDRHY et al., 1977). Este autor menciona o teor normal do bário nos vegetais varia de 4 a 50 mg Ba kg⁻¹ de matéria seca.

A presença de bário em biosólidos aplicados ao solo foi estudada por Ippolito & Barbarick (2006) que destacaram a entrada deste elemento como poluente perigoso na lista do órgão ambiental dos EUA somente após 2002, o que, segundo Pichtel et al. (2000), poderia

explicar o baixo número de publicações disponíveis relacionando o bário à contaminação de solos.

Dentro deste cenário foram avaliados não só os trabalhos que utilizaram técnicas já reconhecidas, no que concerne à melhoria da eficiência na extração/estabilização dos metais pesados mais estudados na contaminação dos solos, mas também as ainda em estudo, de modo a dar uma visão abrangente do estado da arte para que se tenha uma argumentação teórica consistente no vislumbre do uso destas técnicas e metodologias na remediação da contaminação de solos pelo elemento bário.

Pichtel et al. (2000) citaram a conhecida imobilidade bário no solo e sua associação geoquímica a feldspatos e biotitas. O Ba^{2+} substitui prontamente o K^+ nas estruturas desses minerais por ter similar raio iônico. Com sua liberação pelo intemperismo, o Ba^{2+} pode ser imobilizado por precipitação, adsorção em óxidos e hidróxidos ou, por fixação em argilas (os sítios de superfícies de troca das argilas têm preferência pelo Ba^{2+} em relação ao Ca^{2+} e Mg^{2+}). Sua complexação pela matéria orgânica é pequena, ficando pouco acima dos 3%. Davidson et al. (2005) afirmaram que a tendência do bário é permanecer associado com o íon sulfato, o que limitaria sua solubilidade, fazendo com que este elemento seja mais associado à contaminação de sedimentos do que do meio ambiente aquático.

Ippolito & Barbarick (2006) estudaram as relações do bário em solos que receberam biosólidos e verificaram sua baixa solubilidade (a menor entre as formas inorgânicas). Em sua forma livre foi observada tanto a adsorção específica (em óxidos metálicos) como a não específica, em que as forças eletrostáticas são responsáveis por grande parte desta adsorção (grandemente controlada pela CTC do solo). Esses autores encontraram nos primeiros 20 cm de solo a seguinte ordem de concentração nas suas frações: solúvel e trocável > óxido cristalino de Fe e Mn > inorgânica residual > especificamente adsorvida > orgânica > óxido não cristalino de Fe e Mn. Resultados mostraram que apesar do acúmulo de bário com as adições de biosólidos, esse elemento tornou-se menos lábil, provavelmente pela formação de minerais como o $BaSO_4$ (entre 0 e 20 cm) e o $BaCO_3$ (entre 20 e 60 cm). Nagaraju & Rajesh (2003) lembraram que o bário, na forma de $BaSO_4$, é insolúvel o bastante para que as plantas não consigam extraí-lo mesmo em solos ricos neste elemento.

Diversas espécies de plantas foram estudadas por Pichtel et al. (2000), que verificaram que todas elas contêm em pequena quantidade de bário, normalmente entre 4 e 50 mg $Ba\ kg^{-1}$, já que, por ser ubíquo, o bário está presente em todos os solos. Não há, entretanto, relatos na literatura de toxicidade de bário em plantas, com exceção de um trabalho que cita redução de produção de feijão e centeio após a aplicação de 2000 mg $Ba\ kg^{-1}$ solo. En et al. (2003) mostraram que maiores extrações de bário – até mesmo em níveis tóxicos – aconteciam em áreas mais contaminadas. A maior absorção ocorre na fase de crescimento, havendo uma redução acentuada do teor de bário em todas as partes da planta durante a fase de amadurecimento.

1.4. Definição e Classificação de Níveis de Contaminação

Os limites críticos dos teores de metais pesados foram comparados com os valores referenciais orientadores para solo e para águas subterrâneas, conforme indicado no Anexo II da norma nº420 do CONAMA (BRASIL, 2009).

As referências de qualidade são prerrogativas de cada estado da federação e as definições para cada um dos valores de contaminação são os seguintes:

Valor de Referência de Qualidade - VRQ é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físicas e químicas de amostras de diversos tipos de solos;

Valor de Prevenção - VP é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar a sua funcionalidade ou, de maneira corretiva, visando restaurar sua qualidade ou recuperá-la de forma compatível com os usos previstos.

Valor de Investigação - VI é a concentração de determinada substância no solo ou na água Subterrânea, acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

A partir destes valores, foram estabelecidos critérios que classificam os solos de acordo com a concentração de substâncias químicas presentes e os procedimentos de prevenção e controle desta qualidade. São eles:

Classe 1 – Solos que apresentam concentrações de substâncias químicas menores ou iguais ao VRQ; não requer ações;

Classe 2 – Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior do que o VRQ e menor ou igual ao VP; poderá requerer uma avaliação do órgão ambiental, incluindo a verificação da possibilidade de ocorrência natural da substância ou da existência de fontes de poluição, com indicativos de ações preventivas de controle, quando couber, não envolvendo necessariamente investigação;

Classe 3 – Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VRQ e menor ou igual ao VI; requer identificação da fonte potencial de contaminação, avaliação da ocorrência natural da substância, controle das fontes de contaminação e monitoramento da qualidade do solo e da água subterrânea;

Classe 4 – Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VI; requer eliminar o perigo ou reduzir o risco à saúde humana, eliminar ou minimizar os riscos ao meio ambiente, evitar danos aos demais bens a proteger, evitar danos, bem estar público durante a execução de ações de reabilitação, e possibilitar o uso declarado ou futuro da área observando o planejamento de uso e ocupação do solo.

Na Tabela 1, além de alguns valores máximos de metais pesados definidos para solos com diferentes usos (o ferro e o manganês não possuem valores orientativos), estão ainda os valores máximos nas águas subterrâneas, que equivalem àqueles da água potável. Os valores para chumbo e bário na água são semelhantes aos preconizados pela Organização Mundial de Saúde e mais restritivos que os da Environmental Protection Agency (EPA), o organismo deliberativo e executivo do meio ambiente americano, que determina valores de 2 mg.L^{-1} para o bário e, para o chumbo, o mínimo obtido pela melhor tecnologia disponível (SAWYER et al., 2003)

Tabela 1: Valores orientadores para 5 metais em solos e águas subterrâneas.

Metal	Prevenção	Investigação			Investigação Água subterrânea (µg L ⁻¹)
		Agrícola	Residencial	Industrial	
		mg kg-1 solo			
Bário	150	300	500	750	700
Chumbo	72	180	300	900	10
Zinco	300	450	1000	2000	1050
Cobre	60	200	400	600	2000
Cádmio	1,3	3	8	20	5

Fonte: Brasil (2009), modificado.

Para o enquadramento dos solos em uma das 4 classes determinadas pela Resolução Conama 420 (BRASIL, 2009), deve-se seguir um fluxograma como apresentado da Figura 2, que também orienta, de forma sucinta, sobre as ações requeridas.

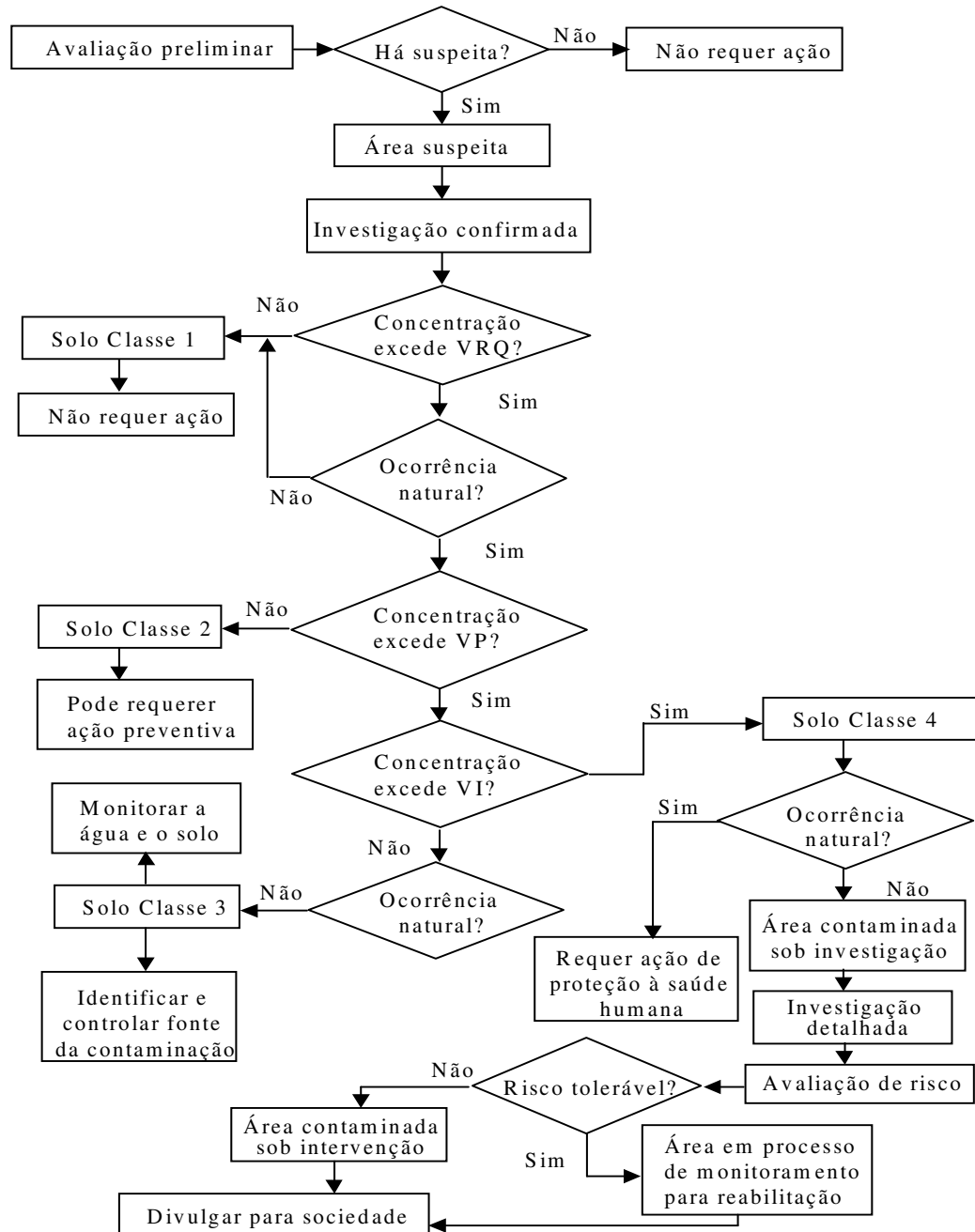


Figura 2: Fluxo para determinação das classes de solos contaminados e ações a serem tomadas. Fonte: Brasil (2009), modificado.

1.5. Os Agentes Quelantes

O uso de agentes quelantes - naturais ou sintéticos - como forma de solubilizar os MPs deixando-os disponíveis à absorção pelas plantas foi sugerido no final dos anos 80 (EVANGELOU et al., 2007a). Esses autores destacam que a fitodisponibilidade dos MPs é um fator chave na fitoextração, sendo dependente de características do solo como: CTC, pH e MO, entre outras, e que a especiação do metal correlaciona-se com as características do solo mencionadas. As mais importantes características dos quelantes, reveladas pelos principais representantes dos grupos sintético e natural, que são o EDTA e o EDDS, respectivamente, são que ambos aumentam a solubilidade e, portanto, a biodisponibilidade de MPs, aumentando a translocação da raiz para a parte aérea. O EDTA mostrou-se mais eficaz na indução de absorção de chumbo e cádmio enquanto o EDDS na de cobre, níquel e zinco. O EDTA, no entanto, é tóxico para microorganismos do solo e reduz drasticamente a produção de biomassa das plantas. Seu baixo índice de degradação (que varia com o íon metálico quelado) faz com que aumente a lixiviação dos MPs e a chance de contaminação de águas subterrâneas. O EDDS não afeta os microorganismos do solo e sua fitotoxicidade depende da planta em estudo – o que foi observado em milho e feijão – sendo sua degradação mais rápida que a do EDTA. Vários estudos mostram que, no entanto, o índice de biodegradação não é tão elevado, havendo, portanto, alta probabilidade de lixiviação dos MPs. Marques et al. (2008) citam a completa mineralização do EDDS aos 28 dias.

Santos et al. (2006) encontraram resultados semelhantes na eficácia seletiva para a solubilização dos MPs e confirmam que as desvantagens já mencionadas no uso de EDTA provavelmente limitarão o seu uso a tratamentos *ex situ*. Citam, ainda, a limitada chance de sucesso com quelantes em solos muito contaminados com MPs prontamente biodisponíveis, como o cádmio e o zinco, pela possível fitotoxicidade antes mesmo da sua aplicação, pois as plantas somente absorverão os MPs se estiverem crescendo, e somente crescerão se puderem suportar a concentração do poluente no solo.

A baixa solubilidade - e conseqüente biodisponibilidade - de alguns MPs é o principal fator limitante na indução da fitoextração (NEUGSCHWANDTNER et al., 2008) e, apesar de várias condições serem necessárias para a fitoextração ocorrer, a biodisponibilidade do metal para a planta é requisito crítico (MARQUES et al., 2008). Para tanto, a indução por quelantes foi desenvolvida com o objetivo de desorver os MPs do solo, facilitando assim sua absorção pelas plantas e sua translocação (SANTOS et al., 2006). Lestan et al. (2007) lembraram a importância dos agentes quelantes também para outras tecnologias como a lavagem de solo.

Os agentes complexantes como o EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) e o NTA (ácido nitriloacético) têm sido usados para aumentar a absorção de metais pelas plantas pela capacidade de aumentar sua mobilização destes metais e a conseqüente acumulação em diferentes espécies de plantas (COUTINHO & BARBOSA, 2007).

Em relação à fitoextração, Nascimento e Xing (2006) dizem que o atual estado de desenvolvimento ainda não permite tratá-la como tecnologia comercial, principalmente pela falta de agente quelante que possa substituir o EDTA na solubilização de metais e que seja facilmente biodegradável. Esses autores mencionam o EDDS (etilenodiaminodisuccinato) como esperança neste aspecto, necessitando ainda de mais estudos, o que é corroborado por Melo et al. (2008). Já Romeiro et al. (2006) citam a fitoextração como uma técnica importante usada na descontaminação de áreas poluídas com chumbo.

Evangelou et al. (2007a) descreveram ambos os quelantes, EDTA e EDDS, como fitotóxicos e não apropriados para uso em fitoextração por: não aumentarem substancialmente a fator de translocação; pela propensão de aumentar significativamente a lixiviação dos MPs e, pela degradação lenta, o que causou toxicidade nas plantas no experimento conduzido.

A chance de ocorrência de lixiviação de MPs é a maior preocupação no uso de agentes quelantes em tratamentos *in situ*, conforme concluíram Lestan et al. (2007) e que a otimização

desta tecnologia é essencial antes que se possa levá-la com segurança para o campo. Reportaram, ainda, que diferentes níveis de eficácia na fitoextração são produzidos por diferentes métodos de aplicação do agente quelante. A aplicação de pequenas doses, ou próxima às raízes ou em conjunto com diferentes agentes quelantes, são exemplos de método que podem resultar em melhores resultados. Finzgar e Lestan (2007) provaram que a adição em doses do EDTA se mostra mais eficiente na fitorremediação que a soma destas doses aplicada em uma única vez, o que faz a remediação ficar mais viável economicamente. Zou et al. (2009) mostraram o mesmo para a aplicação de EDTA na lavagem de solo.

Neugschwandtner et al. (2008) também mencionaram a fitotoxicidade e o efeito do EDTA no aumento da lixiviação de MPs, e que a forma como se adiciona esse quelante é um dos principais fatores de controle do comportamento da lixiviação dos MPs, sendo que a aplicação em várias pequenas doses poderia ser desejável por promover um melhor crescimento, o que limitaria a lixiviação graças à maior transpiração. Esses autores lembram ainda que a alta competição do ferro e outros metais, pelos quelantes na solução do solo, exigiria altas concentrações daquela substância. Os resultados de seu trabalho confirmaram que a eficiência da fitorremediação é, provavelmente, menor no campo do que em laboratório.

De acordo com Van Nevel et al. (2007), seja pelo tempo necessário para a redução dos teores de MPs, seja pela potencial lixiviação destes contaminantes, a fitoextração é ainda uma tecnologia pouco viável no atual estágio de conhecimento, necessitando ainda de significantes melhorias e indicaram a fitoestabilização como uma técnica mais apropriada à remediação dos solos contaminados.

Santos et al. (2007a) verificaram melhor eficácia do EDDS em relação ao cobre e ao níquel e, do EDTA, em relação ao zinco e cádmio. O primeiro, por sua biodegradabilidade, deveria ser preferido em programas de fitorremediação. Doumett et al. (2008) evidenciaram uma significativa influência do EDTA na absorção de cobre, chumbo e zinco pelas raízes enquanto não houve significativo aumento no acúmulo de cádmio.

Juwarkar et al. (2007) lembraram a importância do fator pH quando agentes quelantes como o EDTA e EDDS são utilizados, pois seu aumento favorece a ionização da porção carboxílica dessas substâncias, aumentando a solubilidade dos metais. Além do mais, foi demonstrado que a tensão interfacial pode ser reduzida com o aumento de pH. Outro fator que favorece a fitoextração é a temperatura já que a adição de EDTA a 95°C aumentou em várias vezes a translocação de metais pesados da raiz para a parte aérea, como demonstraram Chen et al. (2007).

1.5.1 O EDTA

O ácido diamino-tetracético é um composto orgânico ($C_{10}H_{16}N_2O_8$) com massa molecular de 292,25 g mol⁻¹ que age como agente quelante, formando complexos muito estáveis com diversos cátions metálicos. Esses complexos se dão por meio de 6 posições de coordenação (4 ânions carboxilas e dois nitrogênios), conforme Figura 3.

As soluções com esse sal formam combinações com íons metálicos na proporção 1:1 não importando a carga do cátion, sendo um reagente que forma quelatos com todos os íons metálicos, exceto os de metais alcalinos (SKOOG et al., 2007).

O EDTA pode promover a mobilização de metais por dois mecanismos: complexação com cátions metálicos, quebrando as ligações fracas destes com as partículas do solo, e promovendo a dissolução lenta da estrutura de óxidos e matéria orgânica (ZHANG et al., 2010a), via superfície de complexação que pode desestabilizar a ligação metal-oxigênio na estrutura do mineral.

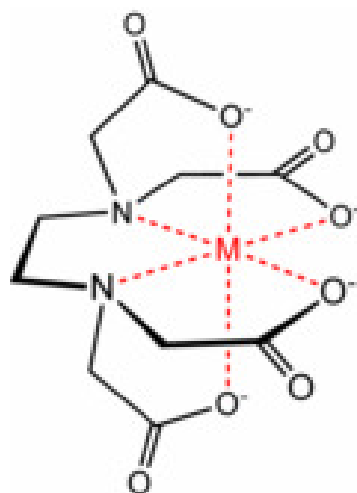


Figura 3: Fórmula estrutural do EDTA mostrando um metal complexado.

Saifullah et al. (2009) estudando a relação EDTA x fitoextração, reconheceram a importância deste agente quelante para o estudo da remediação de áreas contaminadas, mas também mencionaram que a lixiviação dos metais pesados e o risco de causar poluição tornam inaceitável seu uso na fitoextração.

Liphadzi & Kirkham (2006) verificaram que 7 mmol L⁻¹ de EDTA aumentaram a solubilização dos metais presentes no solo e que é recomendada a sua aplicação no período de maturação das plantas porque sua toxicidade poderia reduzir o crescimento das plantas e sua conseqüente extração do solo. Uma das explicações para essa redução de crescimento seria o dano causado pelos MPs nas raízes – que tendem a acumulá-los – já que elas são as principais produtoras de citocinina. O trabalho desenvolvido por eles mostrou que na aplicação de doses menores do quelante, os MPs tenderam a se acumular nas folhas. Lembraram, no entanto, que maiores cuidados devem ser tomados em relação ao cádmio quando da aplicação do EDTA, pois este metal já é fracamente adsorvido pelo solo estando mais sujeito à lixiviação. Trabalhando com biosólidos, esses autores verificaram que plantas desenvolvidas diretamente sobre biosólido, acumularam mais MPs (cádmio, níquel e chumbo) na parte aérea sem a presença de EDTA.

Schwab et al. (2008) mostraram que os ácidos orgânicos naturalmente exsudados pelas raízes influenciam diretamente na fitoextração. Citam que o zinco mostrou-se mais móvel que o cádmio, normalmente considerado o metal mais móvel no solo e ainda a forte adsorção e limitada mobilidade de chumbo em solos. Em trabalho com extração de chumbo com diferentes quelantes, Huang et al. (1997), observou que este metal foi dessorvido da matriz do solo com maior intensidade pelo EDTA, no que corroboraram outros autores, como Kim et al. (2003), que afirmaram ser o EDTA um agente quelante apropriado para remediação de solos contaminados por chumbo. Mostraram ainda que fatores como o tipo de solo, o pH e os principais cátions metálicos presentes influenciam fortemente a ação do EDTA, havendo grande variação na relação estequiométrica EDTA:Pb. Melo et al. (2008) também citaram o EDTA como um dos quelantes sintéticos eficazes para a fitoextração de chumbo e, Lestan et al. (2007) disseram ser este o agente quelante mais eficiente para uso em fitoextração, principalmente do chumbo. Darban et al. (2000) mostraram o significativo decréscimo de metais pesados adsorvidos em argilas quando em presença do EDTA.

1.6. Extração Sequencial de Metais em Solo

Para determinar as concentrações em que os metais se encontram nas diferentes fases do solo ou sedimento, vários métodos foram propostos, com distintos extratores adicionados ao substrato em sequência tal que o reagente anterior tem maior poder de extração e é mais

específico que os demais (AMARAL SOBRINHO et al., 2009). Essa adição sucessiva extrai os metais nas diversas frações, supondo-se que eles sejam hábeis em extrair sucessivamente as frações de metais nessas formas. Destarte seria fornecida estimativa da biodisponibilidade e mobilidade potencial (lixiviação) dos elementos em ambiente natural (ACKAY et al., 2003).

A força de ligação dos metais pesados aos compostos do solo depende, entre outros, do tipo e concentração do metal pesado; do teor e do tipo de minerais da fração argila (aluminossilicatos e óxidos de ferro, alumínio e manganês); do grau de cristalinidade dos minerais; da quantidade e qualidade da matéria orgânica; do pH do solo; e do tempo de contato do metal com os sítios de ligação. (AMARAL SOBRINHO, 2009). Assim, as formas em que os elementos estão no solo apresentam distintas solubilidades sendo, portanto, extraídas apenas por substâncias capazes de romper a ligação desses elementos com os compostos do solo. Entretanto, determinar as formas de ligação do metal pesado no solo é difícil e freqüentemente impossível (RAURET, 1998).

Diferentes métodos de extrações sequencial têm sido utilizados, como os propostos por Tessier et al. (1979) e Ure et al (1993) que, embora bem estabelecidos, têm, como todos os demais, limitações, pois tendem a ser específicos para um determinado elemento (ou grupo de elementos) ou tipo de solo. Ainda, como o uso de diferentes reagentes e em concentrações varia de um método para outro, e de país para país, os trabalhos com extração sequencial dificilmente podem ser comparados, já que extraem diferentes quantidades do metal em estudo (ABREU et al., 2002; AMARAL SOBRINHO et al., 2009). Essa falta de padronização nos protocolos por vezes impede a comparação de resultados (SILVEIRA et al., 2006).

Um grande número de extratores tem sido usado para extrair metais pesados do solo, sendo o mais usado o EDTA. As diferentes concentrações em que esta substância é utilizada e os diferentes valores de pH em que se encontram são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Soluções referenciadas para extração de metais pesados com EDTA em diferentes concentrações e pH.

EDTA	Metais pesados	Referência
0,05 mol L ⁻¹ (após NaOH para remoção de matéria orgânica)	carbonatos, mas não de sulfetos	EMMERICH et al., 1982; SPOSITO et al., 1982b
0,1 mol L ⁻¹ + NaOH 1 mol L ⁻¹	matéria orgânica; Cd ²⁺ , Co ²⁺ e Zn ²⁺ adsorvido em óxidos de ferro	LUOMA & JENNE, 1976
0,1 mol L ⁻¹ pH 4,4-6,0 (acetato de amônio/ácido acético)	óxidos de ferro amorfos	JEANROY & GUILLET, 1981
0,1 mol L ⁻¹ e pH 6,5 (após extração com KNO ₃ 1 mol L ⁻¹ , pirofosfato e fluoreto)	precipitados inorgânicos	RENDELL et al., 1980
0,1 mol L ⁻¹ e pH 6,5	carbonatos, mas não de sulfetos	STOVER <i>et al.</i> , 1976
0,1 mol L ⁻¹ a pH 7,0	cobre ocluso em carbonatos e ligado à matéria orgânica	MILLER et al., 1986b
0,1 mol L ⁻¹ em pH 10 e temperatura de 80°C	ferro complexado por matéria orgânica e óxido de ferro amorfo	JEANROY & GUILLET, 1981
0,1 mol L ⁻¹	oclusos em óxidos de ferro não ou pouco cristalinos	MILLER & MCFEE, 1983; MCLAREN & CRAWFORD, 1973
pH 10,0	óxidos de ferros amorfos	JEANROY et al., 1986
0,4 mol L ⁻¹	matéria orgânica	MCLAREN <i>et al.</i> , 1986
0,5 mol L ⁻¹	carbonatos e parcialmente de sulfetos de níquel e chumbo	LUND et al., 1985
0,1 mol L ⁻¹ pH 6,0	zinco em solos hidromórficos e aluviais	PAULA et al., 1991; BATAGLIA & RAIJ, 1989

Fonte: Amaral Sobrinho et al. (2009), modificado.

1.7. Interação entre Metais Pesados, EDTA e Microorganismos do Solo

Investigando a toxicidade de metais pesados em *Rhizobium* e *Bradyrhizobium*, Athari & Ahmad (2002) verificaram que os efeitos destes MPs na inibição do processo de fixação de N₂ seguiu a seguinte ordem Cd > Cu > Ni > Zn > Pb > Cr, concluindo que eles trouxeram uma marcante redução na fixação simbiótica de nitrogênio, o que afetou, conseqüentemente, a produção de biomassa. Na rizosfera, os compostos orgânicos (ácidos e/ou agentes complexantes) produzidos por plantas e microrganismos alteram a forma com que os metais se ligam ao solo, tornando-os mais ou menos biodisponíveis (ALLOWAY, 1995).

Marques et al. (2008) verificaram tempo de redução teórico para a descontaminação de área com elevado teor de zinco no solo, de 12 a 21 anos para 7 anos quando se associava micorriza com EDTA. Simão (1999) verificou que os efeitos do pH foram determinantes para a maior ou menor infecção por *Rhizobium* e micorrizas e Moreira e Siqueira (2002) citam a importância dos microrganismos sobre a dinâmica dos metais pesados no solo, que se dá de forma indireta pelos seus efeitos no pH do solo, pela produção de ácidos orgânicos e pela mineralização da matéria orgânica. O mesmo demonstraram Santos et al. (2007b) sobre a importância do pH e da matéria orgânica, neste caso sobre a precipitação e complexação de zinco e cádmio em substratos, o que faz com que haja redução dos metais em solução, reduzindo a fitotoxicidade e, conseqüentemente, aumentando a biomassa produzida.

Smith (1997) citou a ação negativa dos MPs sobre as bactérias diazotróficas e Marques et al. (2008) mostrou efeitos semelhantes sobre a colonização de micorrizas - organismos de reconhecida importância para o desenvolvimento de muitas das plantas conhecidas -, e que é intensificada pelo uso de quelantes.

1.8. Remediação de Áreas Contaminadas por Metais Pesados

O objetivo básico da remediação de uma área é eliminar qualquer perigo causado pela disposição do resíduo e reduzir as chances de ameaça de longo prazo à saúde humana e qualidade ambiental, especialmente quanto ao lençol freático (NATHANSON, 2003). Rivett et al. (2002) citam que a remediação do solo e lençol freático contaminados é preocupação global e a monitoramento da qualidade dessas águas faz-se imprescindível para provar a efetividade da remediação e para a obtenção de dados para futuros estudos.

Yaron et al. (1996), propõem a divisão das tecnologias de remediação de solos em dois grupos: Operação cirúrgica (com escavação) e Quimioterapia (sem escavação) e elas podem ser divididas quanto ao local de aplicação, se *ex situ* ou *in situ*. A *ex situ* trata da remoção do resíduo de uma área e seu envio para tratamento e/ou deposição em outro local com proteção do solo. Apesar de normalmente ter elevado custo, é freqüentemente aplicada onde o custo das terras é baixo. O método é simples e por vezes o mais rápido na remediação de uma área.

As técnicas *ex-situ* podem ainda ser *on site*, quando o solo contaminado é removido, porém tratado *in loco* na própria área contaminada, ou *off site*, quando o material é removido para tratamento fora da área contaminada. A *in situ* é aquela em que o resíduo é tratado no próprio local. Pode envolver a remoção temporária do resíduo e a construção de uma proteção do solo no mesmo local; a extração do solo ou das águas subterrâneas para tratamento ou destruição dos poluentes e a relocação ou re-injeção do solo ou das águas tratados. Finalmente, as ações *in situ* podem ser aquelas que isolam e contém o resíduo sem movê-lo, por meio de construção de barreiras físicas, impermeáveis, de modo a bloquear o fluxo da água ou outros líquidos.

Diferentes técnicas de remediação de áreas contaminadas como bombeamento e tratamento; barreiras ativas e passivas; fitorremediação, entre outros, apresentam suas vantagens e desvantagens que devem ser avaliadas e definidas a depender de fatores como

tipo de contaminante, local e custo, sendo os seguintes os mais indicados para contaminação inorgânica (REIBLE, 1999; LA GREGA et al., 2001; RIVETT et al., 2002; NATHANSON, 2003; MOERI et al. 2004).

1.8.1. Lavagem do solo

Trata-se da extração de contaminantes dos solos ou sedimentos utilizando-se água ou solventes, agentes quelantes e dispersantes, com o intuito de separar os contaminantes das partículas do solo, podendo ser feita *in situ* ou *ex-situ*. Os contaminantes inorgânicos estão tipicamente associados às frações silte e, principalmente, argila (por apresentar uma maior superfície ativa), sendo esta a razão pela qual se faz necessária, muitas vezes, mais de uma lavagem do solo para redução aceitável da contaminação, ou a utilização de outros métodos como a biorremediação e a dessorção térmica, ou a disposição em aterros (EPA, 2001).

A Figura 4 apresenta um sistema simples de lavagem do solo *ex situ* (*soil washing*) e, a Figura 5, a lavagem é feita *in situ* (*soil flushing*).

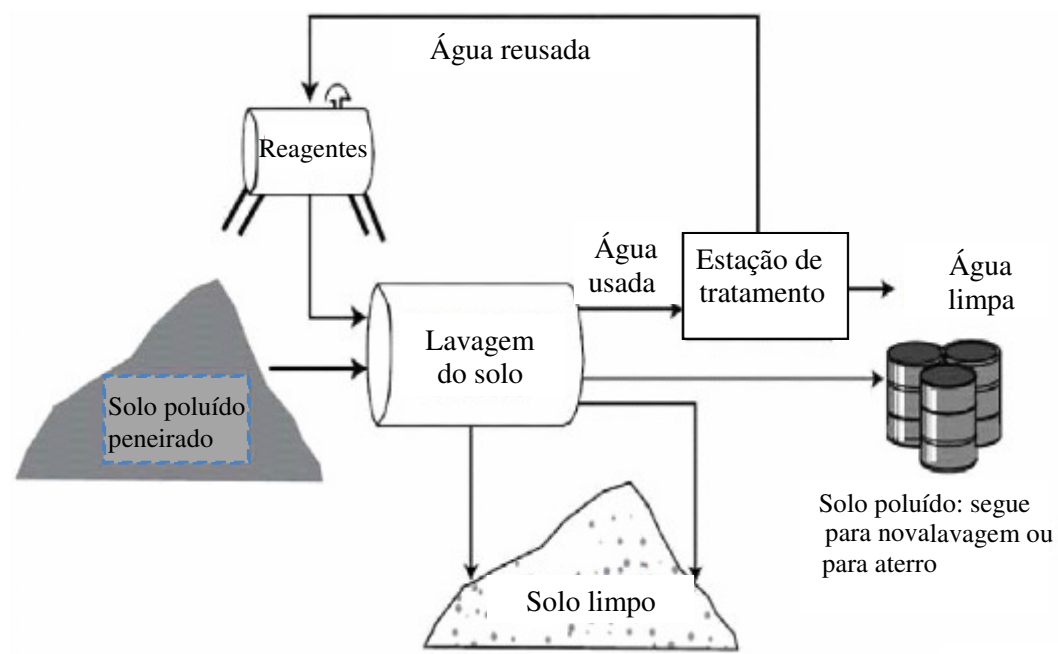


Figura 4: Esquema simplificado do processo de Lavagem de Solo *ex situ* (Modificado de EPA, 2001).

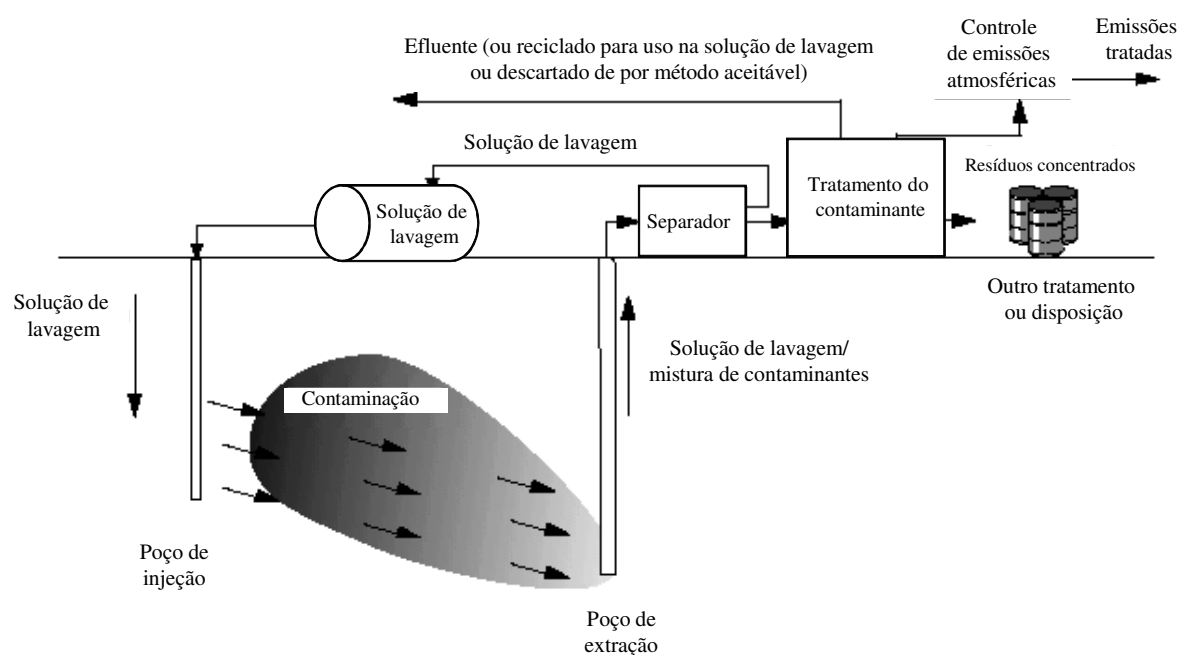


Figura 5: Esquema simplificado do processo de Lavagem de Solo *in situ* (Modificado de EPA, 1996).

1.8.2. Extração e tratamento (*Pump-and-Treat*)

Consiste em extrair as águas do lençol freático contaminado seja por poços ou por drenos abertos, de modo a conter hidraulicamente as águas subsuperficiais, removendo e tratando os contaminantes. A porção do aquífero que é influenciada pela profundidade dos poços e é conhecida como “zona de captura”. Os objetivos dessa técnica incluem a contenção hidráulica do freático contaminado e remoção do contaminante (La GREGA et al., 2001), que pode ter origem na lavagem do solo *in-situ*. O líquido extraído deve, então, ser levado para tratamento. Esse processo é usado como complemento do processo de *soil flushing*.

1.8.3. Tratamento de efluentes

Após a lavagem do solo *ex-situ* ou *in-situ*, o efluente gerado contém contaminantes diversos que devem ser tratados de forma que possa ser descartado dentro dos limites legais que, no caso, é a Resolução Conama 357 (BRASIL, 2005) que determina o limite máximo de descarte de chumbo e de bário em corpos hídricos em 0,5 e 5,0 mg L⁻¹, respectivamente.

Dos tratamentos utilizados para remoção de metais pesados de um meio líquido, o mais comumente empregado é o da Precipitação Química, por ser um processo simples e por empregar equipamentos de baixo custo (ECKENFELDER Jr., 2000; KURNIAWAN et al. 2006; TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

Os precipitantes mais usados incluem o OH⁻, o CO₃⁻² e o S⁻², mas é um método ineficiente na remoção de metais pesados em baixas concentrações (SILVA, 2005) atingindo concentrações de 1 a 2 mg L⁻¹ para o chumbo (ECKENFELDER, Jr., 2000), o que é considerada alta, e não atende, por vezes, as exigências legais.

Uma das razões para a remoção inferior à expectativa teórica seria a formação de complexos ou quelatos. Os agentes quelantes inibem fortemente a remoção de metais neste tipo de processo (TOREM & CASQUEIRA, 2003).

Sais férricos são capazes de reduzir os efeitos desses agentes, talvez por substituição dos metais pesados pelo cátion ferro (PATOCZKA et al. 2008). Estes autores também

encontraram remoção de cromo e níquel a $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ utilizando cloreto férrico, único método por eles determinado, capaz de remover metais pesados estabilizados por altas concentrações de surfactantes. Esta técnica é o que se chama de Pré-Tratamento, que por vezes se faz necessário para a remoção de substâncias que interferirão na precipitação. A Co-Precipitação, ou Coagulação Química, é destes pré-tratamentos, em que a utilização de íons ferro e alumínio é altamente efetiva para a redução da concentração de metais pesados no meio aquoso, como visto em trabalho de El Samrani et al. (2008), para cobre, zinco e chumbo.

Um fator adicional que limita a eficiência da precipitação é a presença de emulsões e colóides estabilizados por surfactantes – comuns em efluentes industriais – que poderiam encapsular os metais em partículas coloidais ou glóbulos emulsionados, resistentes às mudanças de pH (PATOCZKA et al., 2008).

A alta solubilidade do EDTA e sua extrema estabilidade numa larga faixa de pH dificultam o emprego destes processos convencionais como a precipitação com hidróxidos ou sulfetos (CHO et al., 2007), porém, técnicas como a troca iônica, osmose reversa e nanofiltração são eficazes na remoção dos quelatos metálicos, apesar de envolver altos custos (AMER & KANLUEM, 2006).

Kurniawan et al. (2006) mencionam que a lama gerada nos processos de precipitação – mais volumosa que em outros métodos – necessita de um destino apropriado, geralmente um aterro industrial.

Outro processo empregado é o de Adsorção, que é considerado um dos mais adequados na remoção de contaminantes aquosos e o emprego de diversos materiais de baixo custo têm sido relatados (AWAN et al., 2003). Estes autores usaram como material adsorvente, areia comum que, apesar de adsorver pequena quantidade de metais pesados, pode ser usada em efluentes com baixas concentrações de metais, com a vantagem de poder ser usada como componente de concreto, imobilizando, assim, os metais extraídos.

Silva (2005) trabalhou com vermiculita, e verificou que a troca iônica é o mecanismo da sorção de cádmio e chumbo neste material que, no entanto, mostrou-se insatisfatório na remoção destes metais. Kurniawan et al. (2006), porém, mencionaram a troca iônica como uma técnica pouco empregada para a remoção de metais em lixiviados exatamente pelo fato de estarem em baixas concentrações no efluente.

Carvalho et al. (2005) usaram materiais naturais brasileiros, como bentonita e zeólita, e verificaram efetiva adsorção de metais pesados, porém em tempo demasiado longo para uso comercial no caso da escolecita. Nas argilas, a alta capacidade e a rápida cinética de adsorção de metais indicam bom potencial para tratamento de efluentes industriais com baixas concentrações de metais pesados. Com menor capacidade de adsorção, os carvões ativados também apresentam as mesmas potencialidades das argilas (mais eficientes, porém, na remoção de orgânicos). Segundo os autores, o uso de materiais naturais como adsorventes torna-se evidente quando se verifica o baixo custo e eficácia na purificação de águas poluídas.

Meena et al. (2005) usaram material comercial chamado carbono aerogel cuja eficácia é dependente, como para quase todos os adsorventes, de alguns fatores como a concentração inicial dos contaminantes, o tempo de contato e o pH. Esse produto mostrou quase 100% de remoção dos íons de metal pesado em condições ótimas levando, no entanto, 48 h para atingir este valor. Mishra & Singh (1998) utilizaram óxido de bismuto hidratado como adsorvente de íons bário e verificaram uma rápida adsorção que aumentava de 53 para 97% com o aumento da diluição do adsorbato.

Desde a década de 90, outra estratégia de tratamento surgiu como uma das alternativas mais promissoras ao manejo convencional de redução da concentração de metais pesados em efluentes industriais: o Método Biológico ou Biorremediação, cujo conceito inclui, entre outros, a Biosorção, a Bioacumulação e a Bioprecipitação, e que utiliza organismos vivos ou

mortos (ZOUBOULIS et al., 2001; GARCÍA et al., 2003; HUSSEIN et al., 2004; CHAALAL et al., 2005).

Dois mecanismos principais ocorrem na remoção de metais pesados por organismos: um, ativo, é chamado de bioacumulação e outro, passivo, chamado de biosorção (ZOUBOULIS et al., 2001). Kulbat et al. (2003) completam a afirmativa anterior informando que os metais pesados podem se ligar a microorganismos vivos por meio de acúmulo intracelular; precipitação extracelular e transformação química, como oxidação, redução e metilação, além de mecanismos passivos como a complexação dos metais por substâncias excretadas pelas células e a biosorção, fenômeno que ocorre com organismos vivos ou não, e que se resume na ligação de metais pesados a grupos ativos de compostos químicos das paredes celulares e membranas.

O uso de cerâmica-vidro, um material criado a partir de resíduos urbanos como vidros, ossos de animais e diatomita de indústria de cerveja foi utilizado por Garcia et al. (2003) em um leito onde se desenvolveu uma película (biofilme) de ação eficaz na adsorção de cádmio e chumbo por meio de substâncias poliméricas extracelulares produzidas pelo microorganismo utilizado, *Escherichia coli*.

Trabalho que também utilizou biofilme para remoção dos metais cádmio e cromo foi o realizado por Tavares & Silva (2008), desta vez usando carvão ativado como suporte para desenvolvimento da película contendo bactérias *Arthrobacter viscosus* - metabolicamente ativas ou não -, que por meio da biosorção mostrou-se uma técnica promissora para uso industrial em efluentes líquidos com metais pesados diluídos. Interessante notar que o biofilme metabolicamente ativo (vivo) foi cerca de 3 vezes mais eficiente que o inativo. Esse último, no entanto, apresenta a vantagem de ser de manutenção mais fácil, menos dispendiosa e permitir um maior número de ciclos de formação de biofilme/remoção do metal/ tratamento para fixação da matriz.

Chaalal et al. (2005) mencionam a biosorção de metais pesados por microorganismos, como grande potencial de aplicação industrial e trabalharam com bactérias termofílicas com o objetivo de remover o chumbo por meio de bioestabilização, o que conseguiram com 92% de redução na concentração deste metal em condições ótimas de processo. Outros autores que utilizaram bactérias foram Hussein et al. (2004) que objetivaram a redução de metais pesados por meio de biosorção pela massa morta de *Pseudomonas* sp. Estes autores vêem os métodos biológicos como uma alternativa atrativa aos métodos físico-químicos.

Zouboulis et al. (2001) combinaram os métodos de biosorção e flotação utilizando uma massa de *Saccharomyces* (levedura) que se mostrou um adsorvente alternativo interessante além de, sendo um resíduo de cervejarias, apresentar custo inferior ao de materiais sintéticos. Os resultados foram satisfatórios para os metais estudados (zinco, cobre e níquel) com a remoção chegando próximo a 100% em pH acima de 9.

Em uma área contaminada com metais pesados, incluindo bário, Van Roy et al. (2006) testaram diversos adsorventes na remoção destes metais em águas subterrâneas em paralelo à bioprecipitação (precipitação de metais pesados por redução de sulfatos a sulfetos). Este processo, cuja ação da adsorção mostrou-se mais importante que a bioprecipitação, conseguiu a redução de mais de 99% de bário e cádmio.

A Flotação, isoladamente, é um método de separação, usada para separar sólidos ou partículas líquidas (emulsionadas), de uma fase líquida, usando, basicamente, o ar como agente flotante e que pode ser dividida em flotação por ar-dissolvido e flotação por ar-disperso (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003). Uma das técnicas empregadas, a flotação iônica, pode ser empregada em soluções diluídas com íons metálicos variando de 10^{-4} a 10^{-7} mol L⁻¹. Torem & Casqueira (2003), mencionam que uma deficiência deste processo é a redução na remoção de íons metálicos quando diversos íons estão presentes (o que ocorre pelo aumento da força iônica), e que é bastante comum em efluentes industriais e Martins (2009)

trabalhando com efluente contendo chumbo obteve 97% de remoção deste metal tratado pela técnica de Flotação de Colóides.

A Biosorção, que utiliza organismos sem atuação de seu metabolismo (mortos), é uma vantagem, já que eles não sofrem com a toxicidade do meio (CALFA & TOREM, 2007). Estes autores mencionam o crescimento do interesse de vários pesquisadores no campo da técnica de biosorção em conjunto com flotação. A combinação destas duas técnicas recebeu o nome de bioflotação, que resulta num processo bastante eficiente.

Yuan et al. (2008) utilizaram um biosurfactante – saponina - derivado de planta de chá, na remoção de cádmio, chumbo e cobre, usando a técnica conjunta mencionada anteriormente: a biosorção e a flotação (íon-flotação), tendo sido a remoção superior a 80%.

Uma técnica que também tem apresentado muito bons resultados é o da Oxidação. Lestan & Finzgar (2007) citam o fato de que um dos principais problemas do uso de EDTA na lavagem de solo é a separação deste do metal pesado complexado (chumbo, no caso), e propuseram como solução o uso de ozônio e raios ultra-violeta. Os resultados em bancada indicaram que a técnica é viável. Os extratores puderam ser reutilizados e o efluente final apresentou-se quase livre de metais pesados, podendo ser descartado nos corpos hídricos.

Cho et al. (2007) também trabalharam com a descomplexação de EDTA com metais pesados (cobre, neste caso), utilizando óxido de titânio e luz solar. Descobriram que para o método tornar-se eficaz há necessidade de utilização de um forte oxidante (H_2O_2), o que aumentou a remoção do metal de menos de 30 para 90% em 4 h. Observaram, ainda, que a remoção era maior após a filtração do efluente, o que sugere que sólidos suspensos interferem na reação fotocatalítica.

1.8.4. Barreiras físicas

Empregada para conter os contaminantes e redirecionar o fluxo do lençol freático, consiste em paredes construídas de solo-bentonita, cimento, plástico ou aço em torno da área contaminada. Atualmente muito bem aceita nos EUA, é um método que está sendo utilizado em associação com o de Extração e Tratamento (*Pump and treat*) (LA GREGA et al., 2001).

1.8.5. Imobilização química

É uma técnica de remediação que reduz a concentração de um contaminante em solução por adsorção ou precipitação (CASTALDI et al., 2005). Esses autores citam as muitas possíveis estratégias para a imobilização química de metais pesados em solos degradados como a adição de material orgânico que podem reduzir a biodisponibilidade de metais pesados mesmo que temporariamente, o que poderia permitir o restabelecimento da vegetação. O uso de zeólitos, uma classe de alumino-silicatos porosos, pode bloquear os metais pesados e outros materiais mais comuns, são usados como imobilizadores químicos e incluem os carbonatos de cálcio e magnésio e óxido de cálcio. As adições de outros materiais alcalinos para elevar o pH do solo, favorecem a formação de precipitados que reduzem a solubilidade do metal.

1.8.6. Biorremediação / fitorremediação

A biorremediação é o tratamento que usa microorganismos que ocorrem naturalmente num solo para degradar substâncias perigosas até um nível menos tóxico (EPA, 2002). A biorremediação, em geral, e a fitorremediação, em particular, são tecnologias que estão em franco crescimento (BAIRD, 2002). Estas técnicas também podem ser *in situ* ou *ex situ*.

In situ - é um método adequado a áreas extensas e com concentração de contaminantes pouco elevada, de modo a não causar fitotoxicidade. Quando a concentração destes contaminantes é elevada, este método pode ser usado para complementar a ação de outras

técnicas. A complexidade dos processos envolvidos depende de diversos fatores como a(s) espécie(s) utilizada(s), a solubilidade do(s) contaminante(s) e as características físicas e químicas do solo. Em relação aos metais pesados, estes podem ser absorvidos, acumulando-se, nas espécies metalófitas, nas raízes, paredes celulares e vacúolos, devendo, por isso, ter um destino adequado após sua remoção. Pode ainda ocorrer imobilização de metais pesados por adsorção ao sistema radicular ou precipitados nas rizosfera por ação de exsudados. Bilitewski et al. (1994) citam que este método pode ser melhorado com a adição de nutrientes, microorganismos e água, que são injetados no solo e retornam à superfície por meio natural ou por um sistema de circulação forçada. Reible (1999) diz ser este o método mais desejável de todos os tratamentos, por ser o menos interferente nas propriedades do solo e naturalmente reciclar os contaminantes, mas menciona que muitas vezes é ilusório, pois, para alguns contaminantes, o longo tempo de remediação pode tornar impeditivo esse processo.

Ex situ - é o processo que ocorre fora do local em que o solo se encontrava originalmente e que, em princípio, não difere do sistema de tratamento de efluente em que o processo é geralmente operado com água suficiente para se gerar uma lama onde a atividade biológica se desenvolve, com cuidadoso controle de nutrientes e oxigênio (REIBLE, 1999). Bilitewski et al. (1994) chamam de *on-site* aquele em que o solo contaminado é removido, tratado e, então, redepositado no local original. O método conhecido como Biopilha é um exemplo.

Accioly & Siqueira (2000) destacam a biorremediação e a fitorremediação como opções para a destoxificação ou remoção de contaminantes do solo. Romeiro et al. (2007) afirmam ser a fitoextração uma técnica importante para a descontaminação de áreas contaminadas por metais pesados.

Santos (2005) cita 4 técnicas utilizadas na biorremediação que são o estímulo da atividade dos microrganismos nativos do solo, por adição de nutrientes e regulação das condições de pH; a inoculação no solo de microrganismos de habilidade específica para biotransformação; a aplicação de enzimas; e o uso de plantas para remoção ou contenção dos poluentes.

Um método, conhecido como *Landfarming*, é muito utilizado para tratamento de resíduos contendo hidrocarbonetos, sendo estes resíduos aplicados diretamente no solo, misturando-o nos primeiros 10-30 cm e estimulando o crescimento dos microrganismos com o ajuste do pH, a adição de nutrientes e o controle da umidade. Os metais pesados, contaminante objeto deste estudo, são removidos por este método por adsorção nas partículas do solo, precipitação e troca iônica. Essa técnica também pode ser aplicada em forma *ex-situ*, espalhando-se o solo escavado em locais previamente preparados (impermeabilizados) de modo a evitar a lixiviação.

A Fitorremediação é o uso de plantas, incluindo árvores, gramíneas e plantas aquáticas, para remover, destruir ou seqüestrar substâncias perigosas do ambiente (JUHASZ et al. 2004). Estes autores ainda cita a habilidade de fungos e bactérias de atenuar naturalmente os contaminantes do solo.

Normalmente, a fitorremediação é feita por meio das tecnologias de Fitoextração (remoção e concentração de metais pesados - MPs - nas partes coletáveis das plantas) e de Fitoestabilização (redução da mobilidade e da biodisponibilidade dos MPs no meio ambiente) (PULFORD & WATSON, 2003; DOUMETT et al. 2008), podendo ser natural (normalmente utilizando espécies hiperacumuladoras), ou induzida, em que espécies com grande produção de biomassa são quimicamente induzidas a aumentar a eficiência de fitoextração de metais por meio de aplicação de agentes quelantes ao solo (MELO et al., 2006).

A importância crescente da fitorremediação vem de atrativos como a baixa tecnologia envolvida na execução; restauração do local; descontaminação parcial da área; manutenção da atividade biológica e da estrutura do solo, sendo, ainda, potencialmente barata (PULFORD &

WATSON, 2003). Raskin & Ensley (2000), confrontando fitoextração com técnicas *ex situ*, como escavação/aterro do solo, mostraram uma relação custo:benefício claramente favorável à primeira (US\$ 20-80 contra US\$ 150-350). Evangelou et al. (2007b) compararam o processo de fitorremediação (US\$ 60mil-100 mil) com o de lavagem de solo e vitrificação (US\$ 100 mil a um milhão). Gratão et al. (2005) disseram ser a fitorremediação uma abordagem inovadora no tratamento do solo contaminado, oferecendo benefícios ambientais e uma alternativa real na redução do custo deste tratamento. Lestan et al. (2007) revelaram que o custo de fitorremediação com o uso de agentes quelantes é muito inferior ao da lavagem de solo e, com a possível recuperação dos metais extraídos, essa tecnologia revela-se promissora.

À essas vantagens, acrescenta-se o fato de satisfazer a sociedade no que diz respeito a valores estéticos da terra, com possibilidade de dispor a área para uso na criação de animais ou habitat para a vida selvagem enquanto reduz a erosão (NAGARAJU & RAJESH, 2003). O fato de ser bem aceita pela população tem despertado crescente interesse pelos métodos de fitorremediação, sendo esta a tecnologia de recuperação de solos que apresenta o maior potencial de desenvolvimento (ANSELMO & JONES, 2005). Esses autores, no entanto, citam como desvantagens o fato de não haver número suficiente de pesquisas com resultados concretos e por não ser aceita por algumas entidades reguladoras de meio ambiente.

A fitorremediação tem um grande potencial como uma via para tratamento de um solo contaminado e dentre suas vantagens, o baixo custo é o principal (MEMON et al., 2001), mas as desvantagens e limitações devem ser cuidadosamente avaliadas, como quando a contaminação for muito profunda, ou o contaminante estiver em concentração muito alta; nesses casos, as plantas sozinhas não poderão remediar eficientemente esse solo, necessitando-se métodos adicionais como escavação/aterro (GRATÃO et al., 2005; VAN NEVEL et al., 2007; WEI et al., 2008).

A alta retenção dos metais pesados nas raízes demonstra que estas são o primeiro alvo da toxicidade dos metais e, portanto, exercem um papel determinante na adaptação das espécies não tolerantes à contaminação do solo por esses elementos (ARDUINI et al., 1996).

Doumett et al. (2008) utilizaram uma espécie arbórea (*Paulownia tomentosa*) e verificaram que é uma espécie promissora no uso de fitoextração de MPs em solos contaminados, mas não pelo acúmulo potencial de MP e sim pela alta produção de biomassa. A grande produção de biomassa radicular, onde grandes quantidades de MPs são acumuladas, envolve uma habilidade adicional da fitorremediação que é o mecanismo da fitoestabilização, a qual aumenta consideravelmente a capacidade desta planta de remover MPs do solo.

Audet & Charest (2007) verificaram que o potencial de fitoextração é mais afetado pelo índice de absorção de MPs do que pela tolerância a estes metais, significando que espécies de grande produção de biomassa podem absorver maiores quantidades de MPs em igual capacidade de tolerância aos contaminantes. Observaram, ainda, que as plantas reduzem a fitoextração de MPs quando a concentração destes metais aumenta, ficando limitada a espécies adaptadas ou hiperacumuladoras. Afirmaram que a fitoextração pode desempenhar um importante papel na biorremediação, mas concluíram o trabalho dizendo que rejeitam a afirmação de que a fitoextração de MPs seja um meio eficaz de remediação do solo sob níveis crescentes de MPs.

A grande produção de biomassa por espécies não hiperacumuladoras, levaram Murakami & Ae (2009) a trabalharem com arroz, milho e soja, na fitoextração de cobre, zinco e chumbo, tendo encontrado resultados promissores. É citado que a presença de mais de um MP no solo causa redução na fitoextração por antagonismo e efeitos sinérgicos que um metal exerce sobre o outro.

O desenvolvimento de práticas agrícolas (ajuste de pH; adição de quelantes) e métodos biotecnológicos que possam aumentar a capacidade da planta para extração do MP, são citados por Memon et al. (2001) como métodos capazes de otimizar a fitorremediação. Neste

sentido, Lestan et al. (2007) disseram haver várias novas áreas de desenvolvimento em que o investimento em novas pesquisas pode ser promissor na redução de lixiviação de metais em fitorremediação induzida por agentes quelantes, como: quelantes de lenta liberação; adaptação de práticas agrônomicas para aumentar a eficiência na fitoextração de MPs (usar plantas transplantadas; aplicação de fósforo via foliar; uso de plantas de raízes profundas ou árvores) e combinação de diferentes tecnologias de fitorremediação.

Wei et al. (2008) concluíram que a fitoextração está intimamente ligada aos avanços da tecnologia agrícola, como o melhoramento genético e métodos culturais, e que a adoção destas tecnologias poderia ser um atalho para acelerar o crescimento, aumentar a biomassa e reduzir o tempo de remediação; enfim, fazer a fitoextração factível de aplicação de forma comercial e em larga escala.

A otimização de plantas para fitorremediação dependerá de novas tecnologias para melhorar a aceitabilidade de organismos transgênicos (LeDUC & TERRY, 2005)

Van Nevel et al. (2007) mostraram uma visão bem mais crítica em relação à fitoextração, citando que plantas que se desenvolveram no campo tiveram sua eficiência de remediação 20% menor do que as plantas de potes, afirmando que muito poucas tentativas no campo ou de operações comerciais demonstraram sucesso na fitoextração.

Uma outra limitação da fitorremediação é o tempo que, por vezes, pode levar anos até a redução dos contaminantes aos níveis exigidos pela legislação – ainda que alguns destes contaminantes presentes no lençol freático possam ser tratados de modo significativamente mais rápido. Jones et al. (2006) mostraram que técnicas de remediação do lixiviado de aterros têm utilizado o sistema solo-planta com bons resultados, desde que a área tenha um bom manejo. Se o contaminante estiver em concentrações perigosas para a saúde humana ou fauna, uma alternativa de remediação mais rápida pode se fazer necessária.

1.8.7. Fitorremediação com espécies arbóreas

Trabalhando com árvores em fitorremediação, Eltrop et al. (1991), mencionam que as espécies arbóreas apresentam, em relação às espécies herbáceas, uma baixa tolerância a elevadas concentrações de metais pesados e geralmente não são aptas a se desenvolverem em áreas contaminadas com chumbo.

Dickinson (2000) por outro lado, sustenta que o uso de espécies arbóreas apresenta baixo custo e é uma solução sustentável e ecológica na remediação de solos contaminados.

Em sua revisão sobre o uso de árvores em fitorremediação, Pulford & Watson (2003) mencionam que as plantas hiperacumuladoras apresentam pequena produção de biomassa e que o uso de árvores recebeu crescente interesse como solução sustentável, ecológica e de baixo custo, especialmente quando é economicamente inviável a aplicação de outras tecnologias ou quando não há urgência no reuso da terra. Verificaram, ainda, evidências de que a tolerância a MPs pelas árvores pode aumentar com a aclimação das árvores às baixas concentrações de MPs. Esses contaminantes apresentaram diferentes padrões de comportamento nas árvores: chumbo, cobre e cromo foram imobilizados nas raízes, enquanto cádmio, zinco e níquel eram mais facilmente translocados para os tecidos aéreos.

A estabilização dos solos e a fitoestabilização dos metais são benefícios adicionais importantes no uso de árvores. Da mesma forma, Andrade (2005) diz que, apesar de ser bem menos comum, o uso de espécies arbóreas vem crescendo gradativamente, posto que permite uma boa integração com outras práticas de recuperação de um solo degradado. Sua grande produção de biomassa faz, ainda, com que acumulem uma maior quantidade de metais, que permanecerão imobilizados por maior tempo (GRAZZIOTTI et al., 2003).

1.9. A Geoestatística no Mapeamento da Variabilidade Espacial de Metais Pesados

Com a hipótese de que os dados vizinhos ao ponto observado seriam mais parecidos com os mais afastados, Krige (1951) percebeu que a distância entre as observações seria necessária para explicar os dados observados, nascendo aí o conceito de geoestatística.

A precisão da localização das isolinhas entre dois pontos é extremamente dependente da densidade de pontos por área e, conseqüentemente, da distância entre os pontos e a maneira mais comum de localizar uma isolinha entre dois pontos é pela interpolação linear. Entretanto, a forma na qual os dados variam de um local para outro no campo não tem, necessariamente, que seguir equações lineares ou polinômios, não sendo incomum a impossibilidade de determinar com exatidão que tipo de equação matemática a descrever a variação dos dados no campo. Na prática, mesmo ajustando algum polinômio aos dados, sua forma e grau podem não ter nenhuma interpretação física para o fenômeno, fato que é revelado no semivariograma, embora não se conheça a equação que descreveria os dados (VIEIRA, 2000).

Carvalho et al. (2002) dizem que o uso da Estatística clássica geralmente requer um maior número de amostras do que a Geoestatística para, com uma maior precisão, se estimar um parâmetro em estudo. Assim, a amostragem casual simples poderia ser evitada, já que há a probabilidade de se coletar amostras em locais similares, aumentando, dessa forma, a informação. Porém, quando as amostras forem coletadas nas duas dimensões do campo e a interpolação entre locais medidos for necessária para a construção de mapas de isolinhas, será preciso usar uma ferramenta mais adequada para medir a dependência espacial. Essa ferramenta, o semivariograma, expressa a dependência espacial entre as observações.

Para McBratney & Webster (1986), na geoestatística o variograma tem papel crucial, por permitir descrever a variabilidade espacial de forma quantitativa, bem como para fazer previsões a respeito do fenômeno estudado.

Srivastava (1996) comenta que a estatística clássica (não espacial) serve somente para analisar a distribuição estatística dos dados obtidos, enquanto a Geoestatística inclui, além da análise da distribuição estatística dos dados coletados, as relações espaciais entre eles, na forma de correlação entre os pontos amostrados.

Vieira (2000) diz ser necessário que a variável em estudo apresente dependência espacial para a confecção de mapas por krigagem (um interpolador geoestatístico), sendo o estudo da dependência espacial feito por análise do semivariograma, a ferramenta mais adequada para medir a dependência espacial.

2. CAPÍTULO I

DIAGNÓSTICO DA ÁREA DE DISPOSIÇÃO DE RESÍDUO DE PERFURAÇÃO DE POÇO DE PROSPECÇÃO DE PETRÓLEO

2.1. RESUMO

O objetivo deste capítulo foi mostrar a situação da área estudada quanto às características dos solos contaminados de modo a se subsidiar a elaboração de uma estratégia de ação para a minimização da contaminação da área. O levantamento de campo ocorreu no município de Santa Maria do Oeste, no estado do Paraná, em uma área de disposição do resíduo da perfuração de um poço de prospecção de petróleo, que se constitui de cascalho (rocha fragmentada) misturados ao fluido de perfuração. Para a determinação da variabilidade espacial da contaminação por metais pesados, criou-se uma grade de amostragem e, durante a coleta de amostras do material, efetuou-se o georrefenciamento de cada ponto amostral, sendo que essa grade constou de 76 pontos. Para a geração de mapas com isolinhas de concentração de bário e chumbo, trabalhou-se com interpoladores geoestatísticos com determinação da dependência espacial (variografia), modelagem e validação de semivariogramas experimentais e sua interpolação. Nesse estudo, através da análise do semivariograma, verificou-se dependência espacial que permitiu a confecção de mapas por krigagem (interpolador geoestatístico) para os metais contaminantes. Diferentes níveis de contaminação foram verificados nas 4 profundidades em que se coletaram as amostras (0-30; 30-60; 60-90 e 90-120 cm). Dentre os metais analisados, estavam presentes em concentrações acima dos padrões vigentes em norma legal o bário, o chumbo, o cobre e o cromo; estes últimos por processos pedogenéticos, enquanto o chumbo e o bário tiveram sua origem antropogênica bem estabelecida. Os elevados teores de bário e chumbo encontrados dentro na área de disposição do resíduo, provavelmente, foram decorrentes das atividades associadas à perfuração de poços, haja vista que os mesmos não encontram correspondência direta com a geologia das rochas locais e a gênese e fazem parte da composição dos fluidos de perfuração. As concentrações desses dois elementos foram suficientes para caracterizar a área sujeita a investigação, conforme legislação.

2.2. ABSTRACT

The purpose of this chapter was to show the status of the studied area regarding the characteristics of contaminated soils in order to subsidize the development of a strategy to minimize the contamination of the area. This field survey was done in Santa Maria do Oeste, Paraná state (south of Brazil), in an oil perforation waste disposal site made up of crushed rocks and mud from drill. In order to determine the spatial variability of contamination by heavy metals, a sampling grid was created and, during sample collection, each one of the 76 sample points was georeferenced. Geostatistical interpolators with spatial dependence determination (variography), modelling and validation of the experimental semivariograms and its interpolation was used to generate barium and lead concentration isoline maps. Examining the semivariograms, the spatial dependence could be verified, which enabled the elaboration of kriging maps (geostatistical interpolator) for the contaminant metals. Different levels of contamination were found in the 4 depths (0-30; 30-60; 60-90 e 90-120 cm). Among the analyzed metals, some were in concentration above the defined limits by legislation; some occur in natural conditions, like copper and chromium, others, like barium and lead, have its anthropogenic source well established. The high levels of barium and lead found in the disposal area were, probably, originated from oil drill operations done in the past since they are not related with the geology of local rocks and they are part of the components of drill fluids. The concentration of both elements was enough to characterize the area under investigation, according to legal document.

2.3. INTRODUÇÃO

Durante a prospecção de petróleo em terra, gera-se resíduo da perfuração dos poços que se constitui basicamente de rochas fragmentadas e fluido de perfuração. Esse resíduo apresenta em sua composição hidrocarbonetos e metais pesados. Além destes contaminantes, outro insumo utilizado na composição do fluido, a baritina, acrescenta outro elemento (bário) que, devido às elevadas concentrações, demanda preocupação adicional. A disposição deste resíduo, bem como sua ação no solo, ainda são pouco estudadas. A remediação das áreas em que estes resíduos foram depositadas no passado é um desafio aos estudiosos do assunto, haja vista a baixa solubilidade do bário e sua conseqüente dificuldade em removê-lo.

Atualmente, para o estudo da variabilidade espacial da contaminação do solo por metais pesados tem se utilizado da ferramenta da Geoestatística (CARVALHO et al., 2002). Segundo Vieira (2000) o uso da Estatística clássica geralmente requer um maior número de amostras do que a Geoestatística para se estimar um parâmetro em estudo com uma maior precisão. Assim, a amostragem casual simples poderia ser evitada já que há a probabilidade de coletarem-se amostras em locais similares. Entretanto, quando as amostras forem coletadas nas duas dimensões do campo e a interpolação entre locais medidos for necessária para a construção de mapas de isolinhas, será preciso usar uma ferramenta mais adequada para medir a dependência espacial. Essa ferramenta, o semivariograma, expressa a dependência espacial entre as observações. Para McBratney & Webster (1986), na geoestatística o variograma tem papel crucial, por permitir descrever a variabilidade espacial de forma quantitativa, bem como para fazer previsões a respeito do fenômeno estudado.

No município de Santa Maria do Oeste no estado do Paraná, uma área usada para prospecção de petróleo há mais de 20 anos, foi investigada sobre possível contaminação do solo pelas substâncias que normalmente compõem os resíduos provenientes de poços de prospecção de petróleo.

Os objetivos deste capítulo foram: diagnosticar a situação da área estudada quanto à contaminação dos solos através da elaboração de levantamento de informações específicas da situação da área de Santa Maria do Oeste, mapear a variabilidade espacial dos contaminantes através da geoestatística, e subsidiar a elaboração de estratégia de ação para a minimização da contaminação da área.

2.4. MATERIAL E MÉTODOS

2.4.1. Caracterização da Área Experimental

Para o desenvolvimento do trabalho foi feito o diagnóstico das áreas de disposição de resíduos de perfuração de poços de prospecção de petróleo, no município de Santa Maria do Oeste (24°56'20" S, 51°51'46" O), estado do Paraná, a cerca de 400 km a oeste da capital Curitiba.

Esse trabalho fez parte do diagnóstico realizado por Zonta et al. (2007) e incluiu o levantamento do histórico e a caracterização da área fornecendo o cenário da situação pretérita para orientar o desenvolvimento do trabalho visando à redução da contaminação. Esse diagnóstico foi feito para avaliar a área de disposição dos resíduos e para o estudo da variabilidade espacial. A Figura 6 fornece uma visão parcial da área avaliada.

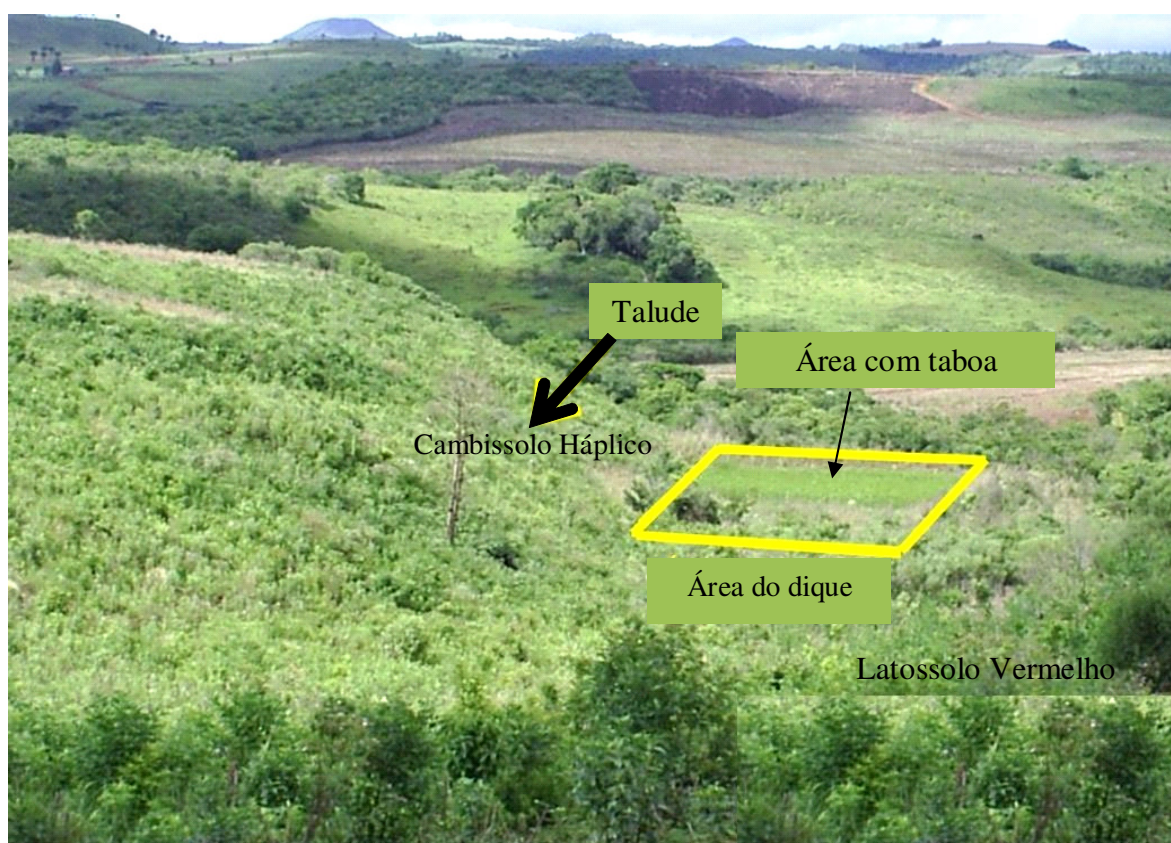


Figura 6: Área estudada com antigo dique, posição do talude e das duas classes de solo.

2.4.1.1. Caracterização dos solos na área e do material de solo do estudo

Em locais previamente selecionados foram abertas trincheiras para caracterização e classificação dos solos (EMBRAPA, 2006), sendo o solo classificado como Latossolo Vermelho Distrófico típico, A moderado fase relevo ondulado e, Cambissolo Háplico Ta Eutrófico típico A moderado, fase pedregosa I e relevo ondulado/forte ondulado – CXve1.

As duas classes de solos e os resultados das análises físicas e químicas, relativas ao perfil do Latossolo Vermelho e do Cambissolo Háplico são apresentadas, respectivamente, nas Tabelas 3 e 4 (Latossolo) e Tabelas 5 e 6 (Cambissolo).

Tabela 3: Granulometria do Latossolo Vermelho da área estudada.

Horizonte		Granulometria		
Símbolo	Profundidade cm	Areia	Silte g kg ⁻¹	Argila
Ap	0 – 10	141	302	557
BA	10 – 20	107	280	613
Bw ₁	20 – 35	136	198	666
Bw ₂	35 – 56	79	151	770
Bw ₃	56 – 98	70	141	789
Bw ₄	98 – 150	106	174	720
Bw ₅	150 – 160+	83	195	722

Tabela 4: Caracterização do Latossolo Vermelho da área estudada.

Horizonte Símb.	Prof. cm	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	(H + Al)	Al ³⁺	S	T	V	P	K	C
			cmol(dm ³) ⁻¹							– mg kg ⁻¹ –		g kg ⁻¹
Ap	0 – 10	5,2	4,9	0,6	7,6	0,0	5,8	13,4	43	1	10,56	25,4
BA	10 – 20	5,2	3,6	0,6	8,9	0,9	4,4	13,3	33	1	5,47	19,2
Bw ₁	20 – 35	5,0	1,6	1,3	8,9	1,6	3,0	11,9	25	1	2,74	11,4
Bw ₂	35 – 56	5,0	2,1	0,2	8,9	1,9	2,4	11,3	21	1	1,17	8,9
Bw ₃	56 – 98	5,1	1,5	0,8	7,9	1,7	2,4	10,3	23	0	1,17	10,0
Bw ₄	98 – 150	5,2	2,0	0,4	5,0	0,4	2,5	7,5	33	0	0,78	5,4
Bw ₅	-160+	5,6	1,6	2,0	4,6	0,0	3,6	8,2	44	1	0,78	6,0

pH em água (1:2,5); Ca e Mg, H+Al - extraídos em KCl 1 mol L⁻¹; Al - extraído em acetato de cálcio 1 mol L⁻¹ a pH 7,0, P - extraído com solução Carolina do Norte, K - extraído com dicromato de potássio 0,5 mol L⁻¹; C - Walkley - Black

Tabela 5: Granulometria do Cambissolo Háplico da área estudada.

Horizonte		Granulometria		
Símbolo	Profundidade cm	Areia	Silte g.kg ⁻¹	Argila
Ap	0 – 10	502	134	364
BA	10 – 34	273	390	337
Bi ₁	34 – 77	330	287	383
Bi ₂	77 – 136	211	237	552
BC	136 – 186+	237	315	448

Tabela 6: Caracterização do Cambissolo Háplico da área estudada.

Horizonte Símb	Prof. (cm)	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	(H + Al)	Al ³⁺	S	T	V	P	K	C
			cmol (dm ³) ⁻¹							– mg kg ⁻¹ –		g kg ⁻¹
A	0 – 10	6,0	6,2	1,9	3,5	0,0	8,5	12,0	71	0	14,9	5,8
BA	10 – 34	5,9	6,2	3,1	2,5	0,0	9,5	12,0	79	1	5,9	6,7
Bi ₁	34 – 77	6,1	4,2	3,2	3,1	0,0	7,5	10,6	71	18	1,6	4,9
Bi ₂	77 – 136	5,6	2,2	1,9	3,0	2,2	4,2	7,2	58	0	1,6	1,6
BC	136 – 186+	6,5	12,8	3,2	3,8	0,0	16,7	20,5	81	1	26,2	21,8

pH em água (1:2,5); Ca e Mg, H+Al - extraídos em KCl 1 mol L⁻¹; Al - extraído em acetato de cálcio 1 mol L⁻¹ a pH 7,0, P - extraído com solução Carolina do Norte, K - extraído com dicromato de potássio 0,5 mol L⁻¹; C - Walkley - Black

O material de solo estudado foi depositado há mais de 20 anos e é composto por rocha fragmentada (removida na perfuração do poço), fluido de perfuração de poço de prospecção (composto principalmente por baritina – sulfato de bário), e material proveniente da erosão de solos à montante (solos naturais - Latossolo Vermelho e Cambissolo Háplico) ali depositado por deflúvio superficial. Apesar de se assemelhar a solo natural, sua classificação como tal não tem sentido e, ainda que usado como substrato para crescimento de plantas no experimento, foi considerado como material de solo contaminado. A análise granulométrica do material mostrou teor de silte de 62% e 38% de areia, tendo sido desprezível o teor de argila. O método para essa caracterização foi o da pipeta, conforme descrito por EMBRAPA (1997). A caracterização química foi feita por vários métodos, conforme Tabela 7.

Tabela 7: Caracterização do solo contaminado.

pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	(H + Al)	Al ³⁺	S	T	V	P	K	C
	cmol (dm ³) ⁻¹						%	- mg kg ⁻¹ -		g kg ⁻¹
8,3	9,5	2,0	1,3	0,0	11,53	12,83	90	3	5	14

pH em água (1:2,5); Ca e Mg, H+Al - extraídos em KCl 1mol L⁻¹; Al - extraído em acetato de cálcio 1mol L⁻¹ a pH 7,0, P - extraído com solução Carolina do Norte, K - extraído com dicromato de potássio 0,5mol L⁻¹; C - Walkley - Black

2.4.1.2. Estratégia da amostragem exploratória

A estratégia de amostragem para avaliação da fertilidade do solo foi baseada em coleta sistemática referenciada. Em cada ponto amostral foi obtida, em 3 ou 4 profundidades de acordo com o perfil do solo, uma amostra composta de 5 amostras simples coletadas num raio de 5 metros a partir de cada um dos 11 pontos de amostragem (Figura 7), perfazendo o total de 33 amostras.

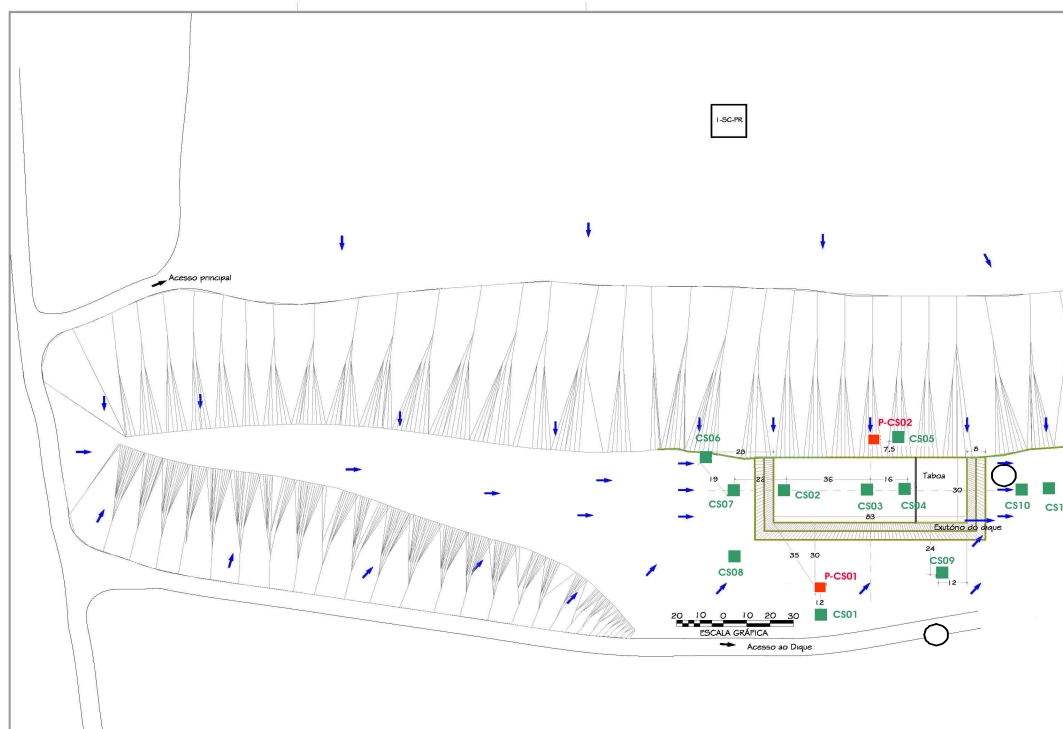


Figura 7: Desenho esquemático da área do antigo dique (local de deposição dos resíduos).

Nota: círculo - ponto da abertura do perfil para determinação das classes de solo; quadrado - pontos para amostragem composta. As setas indicam o sentido do deflúvio superficial.

O procedimento amostral está de acordo com o preconizado pela CESTESB (2001) para amostragem de solo. Foram definidos os pontos amostrais pela sua proximidade aos pontos de deposição dos resíduos gerados durante a perfuração dos poços de prospecção.

2.4.1.3. Estratégia da amostragem de avaliação e estudo da variabilidade espacial de bário e chumbo

Para a determinação da variabilidade espacial da contaminação de bário e chumbo na área de estudo, aplicou-se modelo geostatístico criando-se, ainda, sistema de amostragem em grade regular de amostragem do solo (grid de 15 m). Efetuou-se, então, o georrefenciamento de cada ponto amostral em cada nó da grade utilizando-se GPS topográfico com correção diferencial pós-processada (DGPS – modelo Pro XT da Trimble). Com isso, pôde-se determinar a coordenada métrica de forma a permitir os cálculos de semivariâncias em função da distância. Em cada ponto, as amostras de solo foram coletadas nas profundidades 0-30, 30-60, 60-90 e 90-120 cm, sendo cada ponto amostral aberto com auxílio de retroescavadeira e a amostra coletada manualmente.

As amostras foram analisadas no laboratório (USEPA, 1995) quanto ao teor de metais gerando-se, para cada área, 4 planilhas de dados (para cada uma das 4 profundidades) com as concentrações de bário e chumbo de cada ponto (sistema de projeção UTM).

Em função da precisão demandada pelo estudo, a correção diferencial foi feita com precisão sub métrica (erro médio de localização equivalente a 0,6 metros). Na área, a grade amostral constou de 76 pontos que pode ser vista na Figura 8.

Com os dados tabulados, efetuou-se os cálculos de semivariância, validação dos modelos de semivariogramas e krigagem ordinária através do programa Geostat (Vieira, 1983).

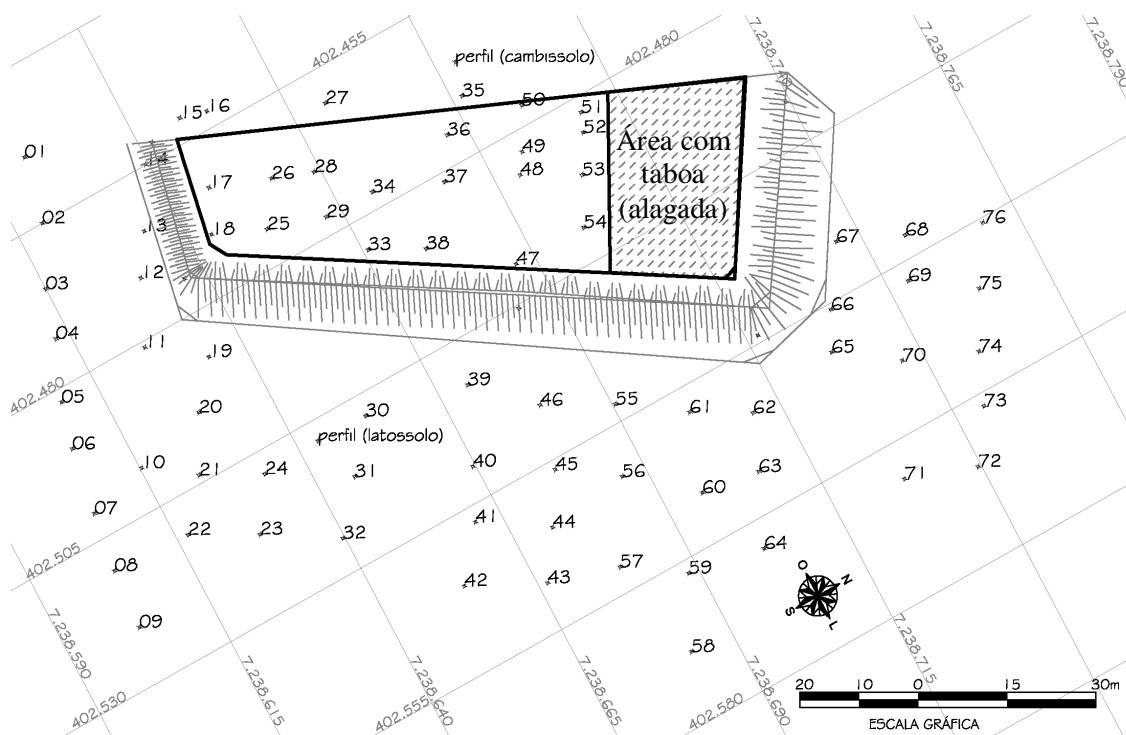


Figura 8: Pontos de amostragem e sistema de coordenadas.

2.4.2. Cubagem do Solo Contaminado

A cubagem do solo contaminado foi feita com base em mapas de contaminação interpolados e nos valores de metais pesados encontrados em cada profundidade utilizando-se o método de cubagem por camada.

Para tal, foi considerada a realocação do solo não contaminado das camadas intermediárias na própria área para posterior retorno ao local.

2.4.3 Classificação do Solo como Resíduo

Segundo a norma NBR 10004 (ABNT, 2004a), um solo escavado ou que tenha sido modificado pelo homem, é considerado um resíduo sólido. Para avaliar a classificação que teria o solo da área em estudo, se o mesmo fosse tratado como resíduo, o solo foi submetido à NBR 10004 sendo realizados os ensaios de Lixiviação conforme NBR 10005 (ABNT, 2004b) e Solubilização - NBR 10006 – (ABNT, 2004c). Um resumo destes testes é descrito abaixo:

Teste de lixiviação - a uma amostra de 100 g, peneirada em malha de 9,5 mm, adicionou-se solução extratora composta de 11,4 mL de ácido acético glacial p.a. em 2 L de água deionizada cujo pH deve ser de 4,93. Após agitação por 18 h a 30 rpm em frasco de material inerte, p.e. vidro borossilicato, a 25 °C, filtrou-se a solução em filtro de fibra de vidro com porosidade de 0,6 a 0,8 µm, obtendo-se, assim, o lixiviado que foi analisado.

Teste de solubilização - a uma amostra de 250 g, peneirada em malha de 9,5 mm, adicionou-se água deionizada e, em frasco de 1500 mL, agitou-se a baixa velocidade por 5 min. O frasco, coberto com filme PVC, foi deixado em repouso por 7 dias em temperatura de 25 °C. Após este período, filtrou-se em membrana com porosidade de 0,45 µm. A solução (extrato solubilizado) foi, então, analisada.

2.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.5.1. Concentrações de Metais Pesados nos Solos da Área Avaliada

No primeiro procedimento de amostragem (exploratória), foi constatado que o local apresentava teores de metais pesados como cromo, níquel e cobre acima dos valores de prevenção (VP) e de investigação (VI), conforme BRASIL (2009). Sua origem, possivelmente, seria dos processos pedogenéticos (o ferro e o manganês não têm VP nem VI).

Segundo o Atlas Geoquímico do Estado do Paraná (2001), elaborado pelo Estado do Paraná pela companhia Minerais do Paraná - MINEROPAR e do sistema de Informações Geoquímicas do Estado do Paraná-SIGEP, esta região do Estado é reconhecida na literatura e vêm sendo alvo de prospecção por importantes companhias mineiras, sobretudo para minérios de cobre. A formação Serra Geral apresenta basaltos com teores relativamente elevados de ferro e manganês, estando associados a esses elementos os metais cobre, zinco, cromo e níquel. Fadigas et al. (2002; 2006), corroborando a afirmação anterior, constataram que os solos derivados de basalto, geralmente, apresentam valores naturais de metais pesados mais elevados.

A comparação entre os valores naturais de metais em área próxima à do estudo, os valores das amostras de solo dos 11 pontos contaminados e os padrões de referência legal, está nas Figuras 9; 10; 11; 12 e 13 (valores na Tabela I no Anexo).

Todas as amostras do solo não contaminado apresentaram valores de bário superiores ao VP e abaixo do VI. O chumbo e o zinco apresentaram-se abaixo dos 2 valores, enquanto o cobre esteve acima no VP em 100% das amostras e acima do VI em 75% delas. O cromo esteve acima do VP e abaixo do VI em 100% das amostras analisadas.

Nas amostras de solo contaminado, 75% do bário estava acima do VP e 40% acima do VI, enquanto 20% do chumbo estavam acima do VP e VI. O cobre seguiu o mesmo percentual das amostras de solo não contaminado e o cromo só diferiu destas por ter apresentado 10% das amostras acima do VI. O zinco apresentou 20% das amostras acima do VP e 0,5% acima do VI.

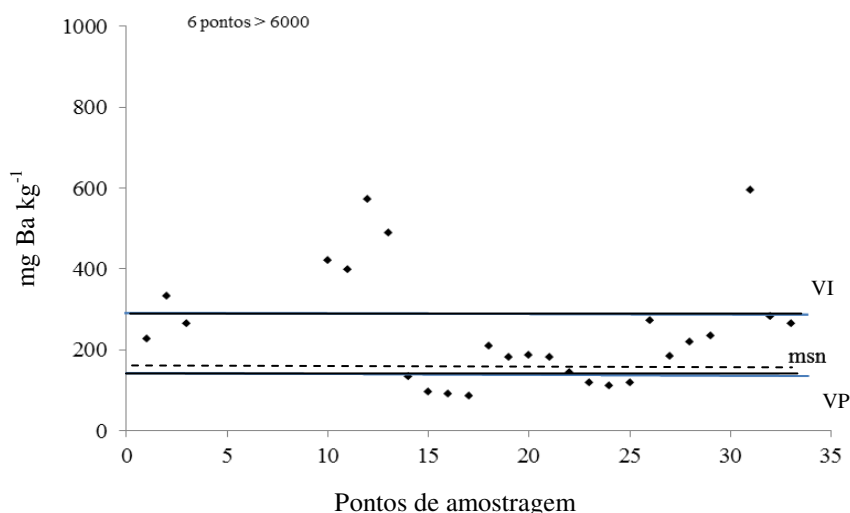


Figura 9: Dispersão dos valores da concentração de bário na área estudada comparados com os valores de prevenção (VP); investigação (VI) e média encontrada no solo nativo (msn).

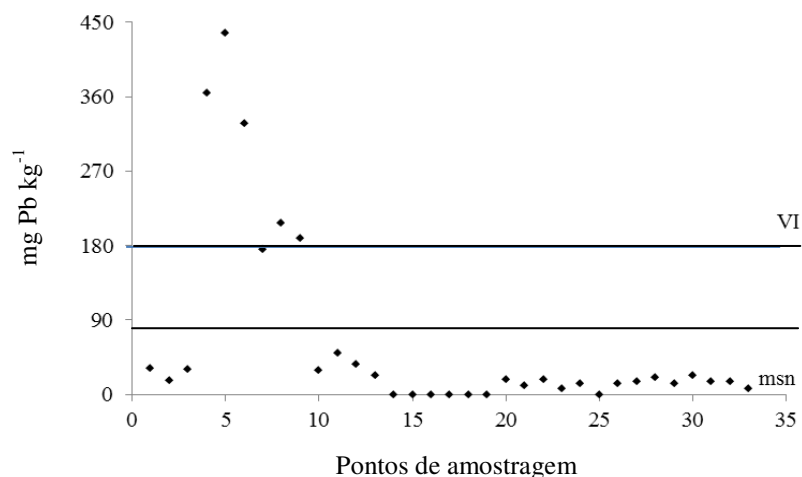


Figura 10: Dispersão dos valores da concentração de chumbo na área estudada comparados com os valores de prevenção (VP); investigação (VI) e média encontrada no solo nativo (msn).

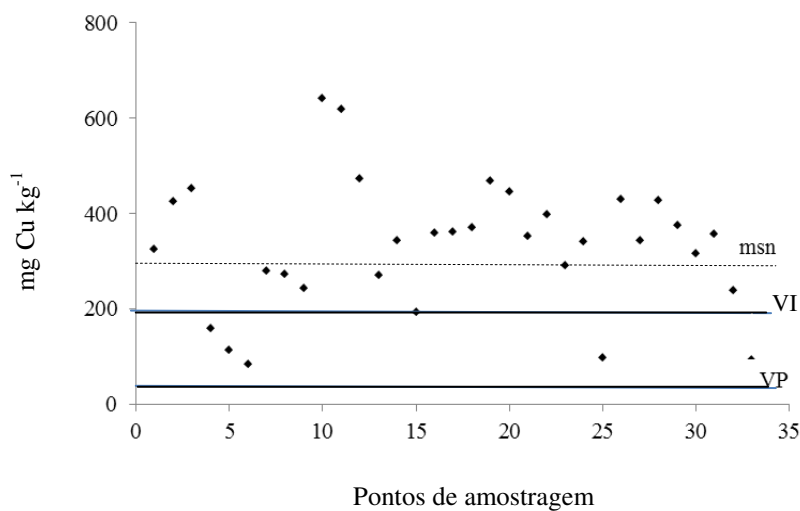


Figura 11: Dispersão dos valores da concentração de cobre na área estudada comparados com os valores de prevenção (VP); investigação (VI) e média encontrada no solo nativo (msn).

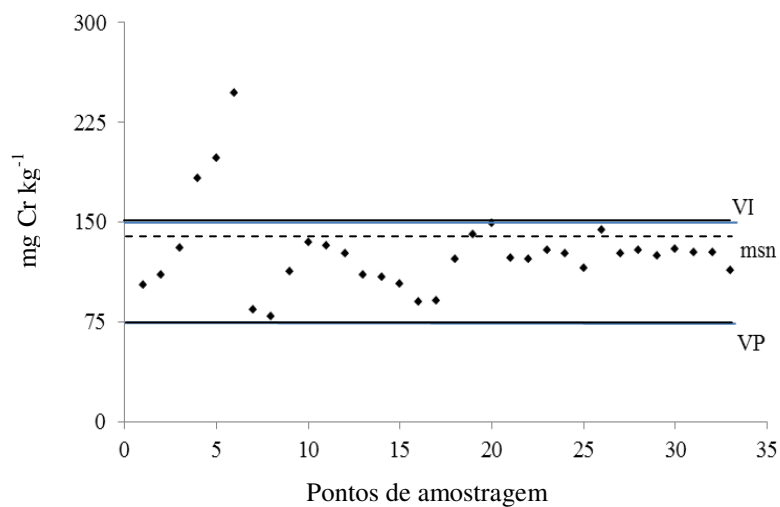


Figura 12: Dispersão dos valores da concentração de cromo na área estudada comparados com os valores de prevenção (VP); investigação (VI) e média encontrada no solo nativo (msn).

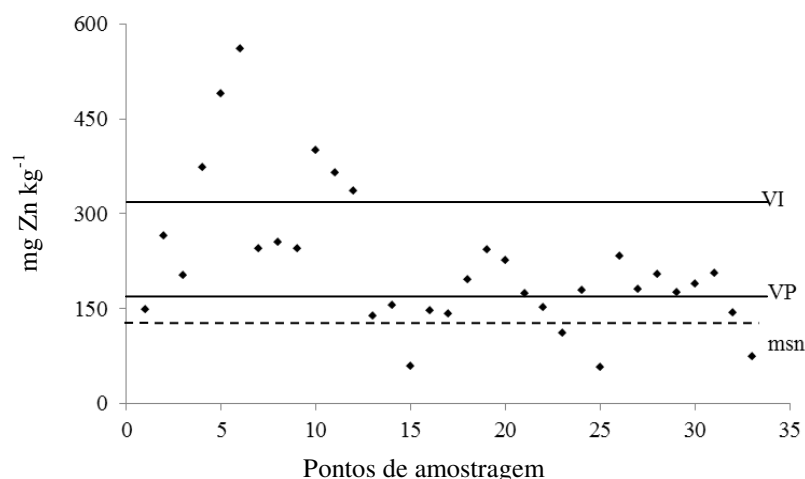


Figura 13: Dispersão dos valores da concentração de zinco na área estudada comparados com os valores de prevenção (VP); investigação (VI) e média encontrada no solo nativo (msn).

Dessa forma, podem-se associar as concentrações de cobre na faixa de investigação mais aos processos pedogenéticos do substrato do que à contaminação pela atividade de perfuração. Portanto, os elevados teores de bário e chumbo encontrados dentro da área de disposição do resíduo de prospecção de poço de petróleo são, provavelmente, decorrentes das atividades associadas à perfuração de poços. Esses elementos não encontram correspondência direta com a gênese das rochas locais ou de mineralização associada, como pode ser constatado nos levantamentos geoquímicos locais no Atlas citado e de acordo com a comparação com solos nativos, como consta na Tabela 8, em que valores de algumas amostras são apresentados. Os valores de bário, em quase todos os pontos amostrados, foram superiores aos limites máximos considerados para Investigação, na situação mais restritiva (Agrícola/Apmax.), apontando para a necessidade de remediação da área de estudo.

Assim, esses valores elevados devem decorrer da incorporação do resíduo de perfuração de poço de prospecção de petróleo nos solos da área.

As elevadas concentrações de bário e chumbo observadas determinaram à necessidade de estudo em profundidade na área e da variabilidade espacial da contaminação desses elementos, conforme os resultados discutidos a seguir.

2.5.2. Concentrações de Bário e Chumbo nos Solos da Área Avaliada

No segundo procedimento de amostragem (avaliação), os resultados (Tabela 8) demonstraram que a média geral de bário total das amostras coletadas foi de 732,15 mg kg⁻¹, sendo que o valor máximo foi de 10.557,00 mg kg⁻¹ e o mínimo de 0,00 mg kg⁻¹. Nas camadas de 0-30; 30-60; 60-90, e 90-120 cm, as médias foram de: 983,31; 814,06; 550,03, e 581,18 mg kg⁻¹, respectivamente. Os valores máximos nas camadas de 0-30; 30-60; 60-90, e 90-120 cm foram de: 8.928,16; 10.557,00; 6.256,60, e 6.716,21 mg kg⁻¹, e o mínimo de 16,54; 15,86; e 0,00 mg kg⁻¹ (ou não detectável - nd) para as duas últimas.

Os valores encontrados para chumbo também chegaram a ser, em um dos pontos, superiores ao limite de Investigação para o cenário residencial de 300 mg kg⁻¹. Para o chumbo total a média geral foi de 22,58 mg kg⁻¹ sendo que o valor máximo foi de 602,49 mg kg⁻¹ e o mínimo de 0,00 mg kg⁻¹ (nd). Os valores máximos nas camadas de 0-30; 30-60; 60-90, e 90-120 cm foram de: 602,49; 314,41; 218,59, e 165,65 mg kg⁻¹, respectivamente, e o mínimo foi de 0,00 mg kg⁻¹ (nd) nas quatro profundidades.

Nas três camadas superiores, os valores máximos atingidos foram superiores ao limite máximo de Investigação de 180 mg kg⁻¹, conforme Resolução Conama 420 (BRASIL, 2009).

Na camada de 0-30 cm o valor máximo foi cerca de 3 vezes superior a esse limite. Destarte, pode-se considerar que há contaminação na área não só pela presença do bário, mas também pelo chumbo na profundidade de até 90 cm.

Tabela 8: Valores médios, mínimos e máximos de bário e chumbo nas amostras de solo.

Valores	Prof (cm)			
	0-30	30-60	60-90	90-120
	Metais			
	Bário (mg kg ⁻¹)			
Média	983,31	814,06	550,03	581,18
Máximo	8928,16	10557,00	6256,60	6716,21
Mínimo	16,54	15,86	0,00	0,00
	Chumbo (mg kg ⁻¹)			
	0-30	30-60	60-90	90-120
	Metais			
	Chumbo (mg kg ⁻¹)			
Média	38,61	24,60	12,36	14,75
Máximo	602,49	314,41	218,59	165,65
Mínimo	0,00	0,00	0,00	0,00

Para o bário e o chumbo, os valores estiveram superiores aos valores de Investigação no cenário mais restritivo (Agrícola/AP-Máx) de 300 mg kg⁻¹ para o Bário e de 180 mg kg⁻¹ para o chumbo. Para o bário os valores obtidos em um dos poços, nas três profundidades, estiveram cerca de 30 vezes mais elevados do que o limite de para áreas agrícolas, e em outro, cerca de 23 vezes, estando os valores de bário, muito superiores até mesmo aos limite para área industrial que é de 750 mg kg⁻¹.

Deuel Jr. & Holliday (1997) citam que a presença de bário em áreas contaminadas por resíduos da perfuração de poços de prospecção de petróleo ocorrem pela disposição dos mesmos nos arredores do próprio poço, o que aumenta muito a concentração natural do solo.

2.5.3. Estudo da Variabilidade Espacial do Bário e do Chumbo em Profundidade

Para gerar os mapas de isovalores de chumbo e bário nas 4 profundidades, foram utilizadas as análises de estatística descritiva; determinação da dependência espacial (variografia), modelagem e validação de semivariogramas experimentais e interpolação, utilizando-se o software GEOSTAT (VIEIRA, 1983). Os resultados estão na Tabela 9.

Verificou-se que o modelo Gaussiano para o bário apresentou coeficiente de determinação com valores de R² igual ou superiores a 0,80 nas quatro profundidades.

O chumbo nas profundidades 0-30 e 60-90 cm, apresentou comportamento mais errático quando usado o modelo Gaussiano, com valores de R² bem inferiores aos observados para bário nessas profundidades. Nas profundidades 30-60 cm e 90-120 cm o modelo esférico teve melhor ajuste, apresentando valores mais elevados de R².

A validação desses modelos pode ser observada pelos valores do efeito pepita (C₀), alcance (a), patamar (C₀+C₁), índice de dependência espacial $\frac{C_0}{C_0+C_1}$, e R², comumente utilizados para avaliar a performance da interpolação.

Assim, os melhores modelos devem apresentar os seguintes valores:

- 1 - $C_0 = 0$ (semivariância totalmente estruturada segundo o modelo de ajuste);
- 2 - Alcance máximo, (maior distância de autocorrelação);
- 3- Patamar = variância total dos dados, (estacionariedade do semivariograma);
- 4 - $\frac{C_0}{C_0 + C_1} = 0$ e, (pequena ou nenhuma aleatoriedade da semivariância);
- 5 - $R^2 = 1$ (Toda a semivariância experimental é explicada pelo modelo ajustado).

Tabela 9: Parâmetros dos modelos ajustados aos semivariogramas experimentais.

Atributo	Modelo	C_0	C_1	Patamar	$Co/Co+C1$	Alcance (m)	R^2
Bário 0-30 cm	Gaussiano	0.19	0.34	0.53	0.36	63.8	0.80
Bário 30-60 cm	Gaussiano	0.10	0.43	0.53	0.19	53.2	0.85
Bário60- 90 cm	Gaussiano	0.10	0.39	0.49	0.20	59.5	0.84
Bário 90-120 cm	Gaussiano	0.10	0.40	0.50	0.20	50	0.85
Chumbo 0-30 cm	Gaussiano	0.35	0.24	0.59	0.59	59.7	0.54
Chumbo 30-60 cm	Esférico	0.23	0.22	0.45	0.51	57.3	0.56
Chumbo 60-90 cm	Gaussiano	0.19	0.11	0.30	0.63	75.2	0.60
Chumbo 90-120 cm	Esférico	0.09	0.23	0.32	0.28	59.4	0.84

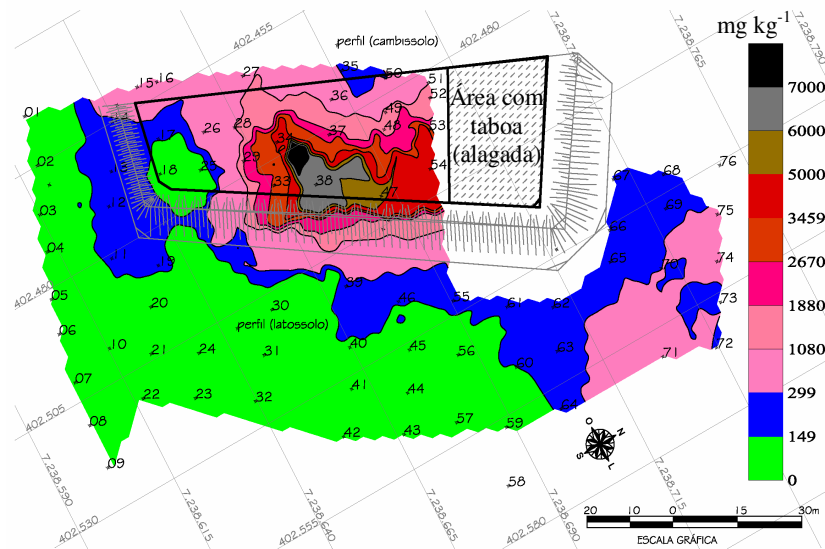
Comparando os valores ideais de cada parâmetro para bário nas distintas profundidades, encontra-se concordância total, ou seja, de acordo com a profundidade e o tipo de metal, os parâmetros apresentam bom ajuste, pois C_0 apresenta valores baixos e próximos a zero, valores de R^2 superiores a 0,8 e alcance superior a 50 m. O grid estabelecido de 15 x 15 m foi, portanto adequado para os valores de alcance encontrados. No entanto, analisando-se o chumbo, os valores de efeito pepita (C_0) e o R^2 com melhores ajustes são encontrados apenas na profundidade 90 – 120 cm. O alcance foi bem adequado, mostrando uma boa autocorrelação em todas as profundidades. Segundo Deutsch & Journel (1998), esses valores de alcance mostram que o chumbo apresentou padrão de variabilidade espacial mais distante do aleatório. Como para a interpolação geoestatística o ajuste do modelo aos pontos de semivariância dentro do limite do alcance é o mais importante, os valores medianos de R^2 nas camadas 0-30; 30-60; e 60-90 cm, não implicam, necessariamente, que a interpolação seja menos precisa nessas camadas, posto que esses valores referem-se tão somente ao ajuste do modelo a todos os pontos de semivariância.

A partir do tratamento geoestatístico verificou-se que as concentrações de bário e chumbo apresentaram dependência espacial, o que permitiu a utilização de interpoladores geoestatísticos para geração de mapas de variabilidade espacial na área, o que foi feito para as quatro camadas de solo (0-30; 30-60; 60-90, e 90-120 cm) (Figuras de 14 a 17).

As áreas em verde nos mapas pertencem as Classes 1 e 2 (Brasil, 2009), por ter concentração dos metais até o Valor de Prevenção, apresentando, portanto, concentrações de bário entre 0 e 150 mg kg⁻¹ e de chumbo até 72 mg kg⁻¹. A área em azul, denominada Classe 3, apresentou concentrações acima dos limites de Prevenção e abaixo dos de Investigação (entre 150 -299 mg kg⁻¹ para o bário e entre 73 - 180 mg kg⁻¹ para o chumbo).

As tonalidades de rosa a preto, foram classificadas como Classe 4 e, no caso do bário, devido à grande variação de valores, outras cores foram acrescentadas, totalizando oito cores: rosa claro entre 300 e 1080 mg kg⁻¹; rosa entre 1081 e 1880 mg kg⁻¹; rosa escuro entre 1881 e 2670 mg kg⁻¹; rosa amarronzado claro entre 2671 e 3459 mg kg⁻¹; rosa amarronzado escuro entre 3460 e 5000 mg kg⁻¹; cinza claro entre 5001 e 6000 mg kg⁻¹; cinza escuro entre 6001 e 7000 mg kg⁻¹ e a de coloração preta, quando superior a 7000 mg kg⁻¹.

A



B

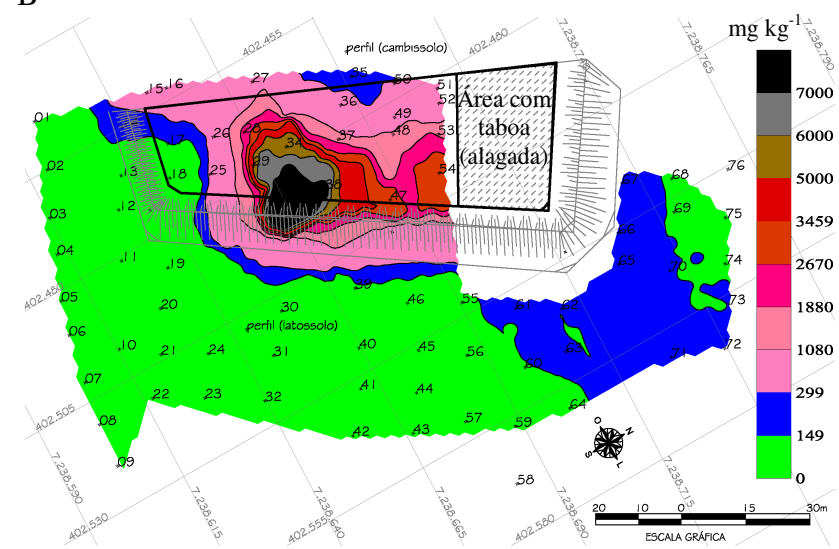


Figura 14: Variabilidade espacial do teor de bário (mg kg^{-1}) em 0-30 (A); 30 – 60 (B)

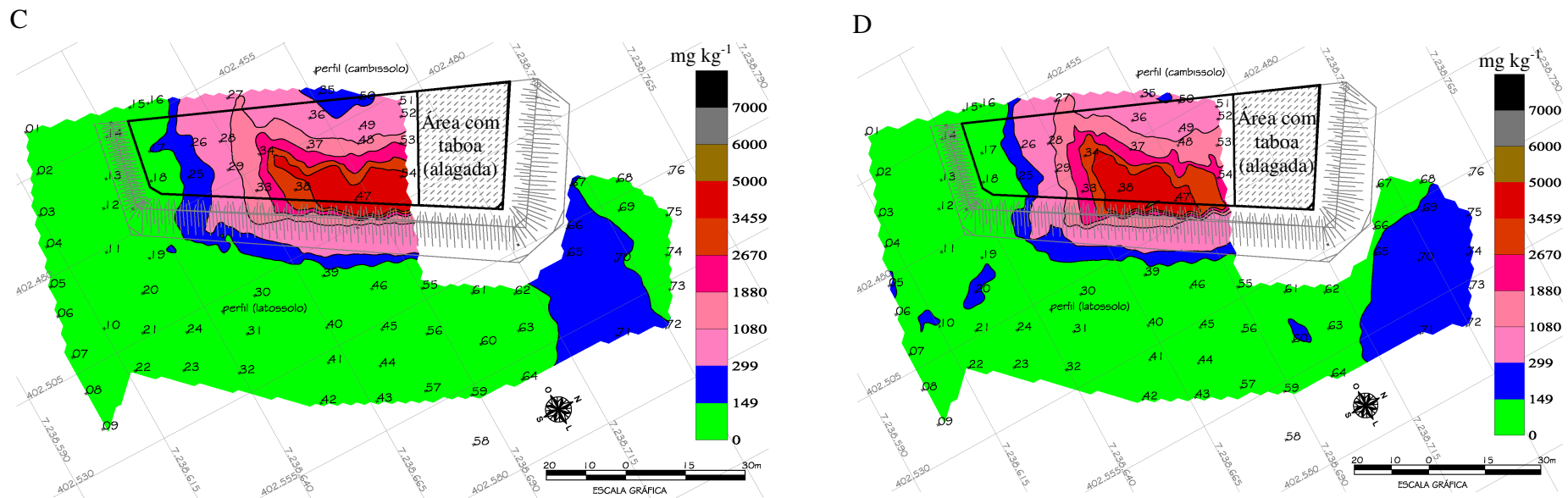


Figura 15: Variabilidade espacial do teor de bário (mg kg^{-1}) em 60 – 90 (C); e 90 – 120 cm (D).

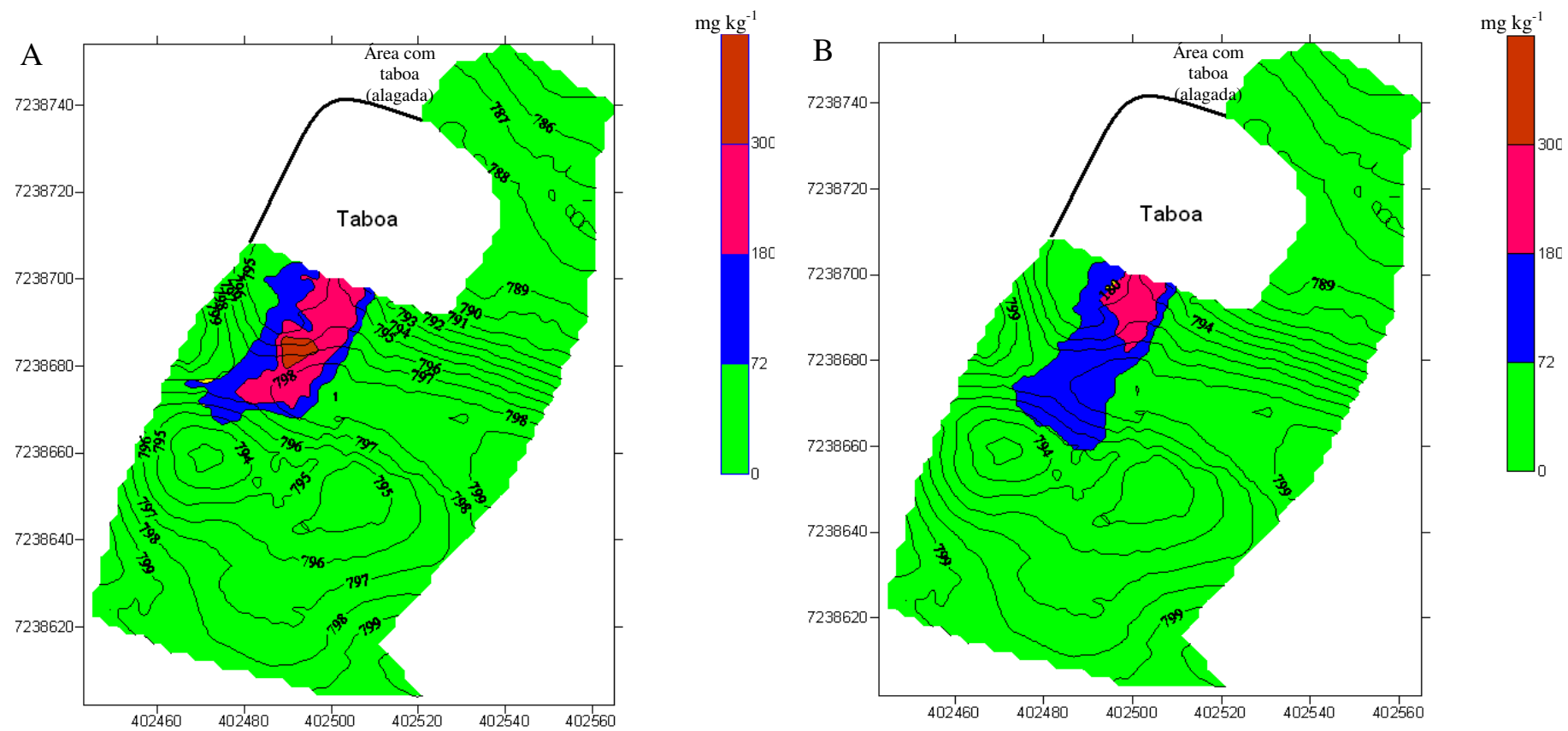


Figura 16: Variabilidade espacial do teor de chumbo (mg kg^{-1}) em 0-30 cm(A); 30 – 60 cm (B).

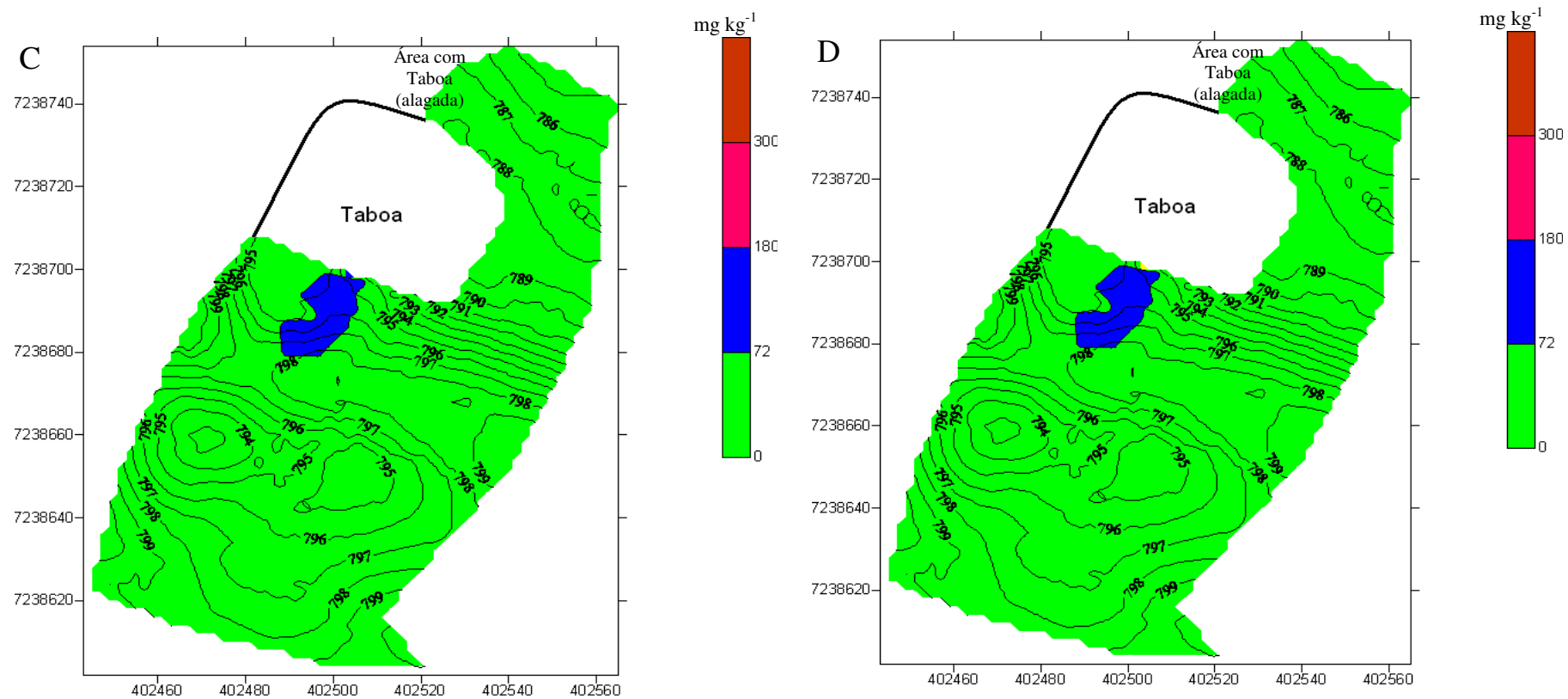


Figura 17: Variabilidade espacial do teor de chumbo (mg kg^{-1}) em 60 – 90 cm(C); 90 – 120 cm (D).

2.5.4. Diagnóstico da Contaminação do Solo

Com a definição dos valores orientadores para áreas contaminadas pela Resolução Conama 420 (BRASIL, 2009), dividiu-se a área nas classes 1 e 2 (com concentrações dos metais inferiores ao valor de prevenção – VP); classe 3 (com ao menos um metal com concentração superior ao VP e inferior ao valor de investigação – VI); e classe 4 (com ao menos um metal com concentração superior ao VI).

A soma do percentual das áreas sob as classes 3 e 4 atinge 50% do total em razão do bário, estando o chumbo com valores acima de 90% nas classes 1 e 2 em todas as profundidades (Figuras 18 e 19).

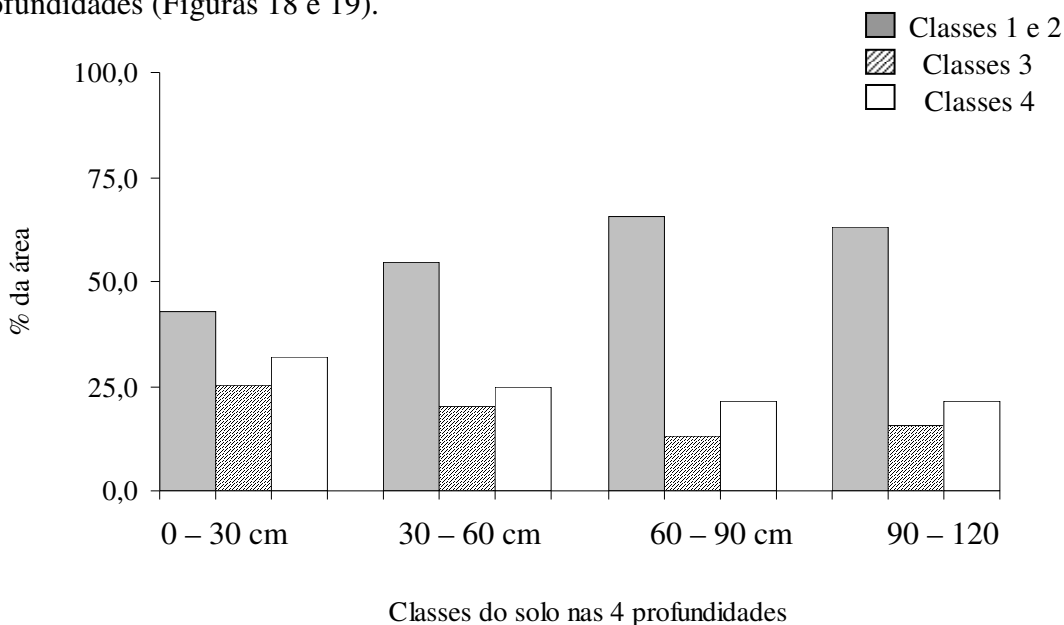


Figura 18: Distribuição percentual para as classes de teores totais de bário em diferentes profundidades.

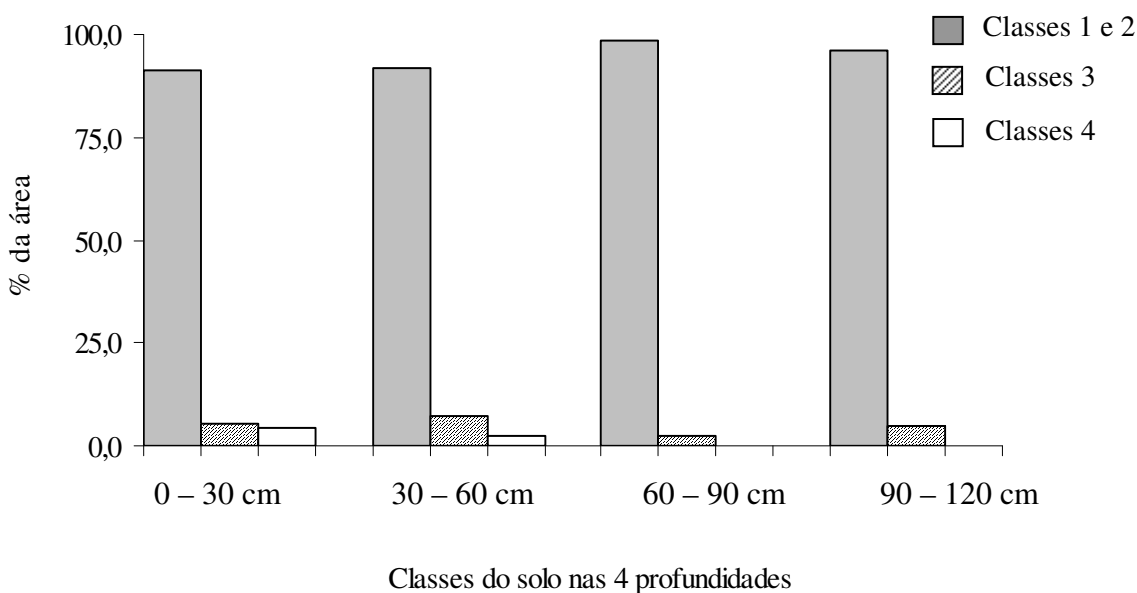


Figura 19: Distribuição percentual para as classes de teores totais de chumbo em diferentes profundidades.

2.5.5. Classificação do Solo Contaminado como Resíduo Sólido

Os resultados dos ensaios de Lixiviação conforme NBR 10005 (ABNT, 2004b) e Solubilização - NBR 10006 – (ABNT, 2004c), restringindo-se as análises aos elementos contaminantes, é apresentado na Tabela 10.

Com os resultados dos ensaios para bário e chumbo total, selecionou-se 30 amostras (10% do total) com valores mais elevados desses elementos, verificando-se que em todas elas as concentrações dos elementos estiveram abaixo do limite, conforme anexo F – Padrões para ensaio de lixiviação - da Norma NBR-10004 (ABNT, 2004a), onde para o bário o valor é de 70 mg L⁻¹ e para o chumbo de 1,00 mg L⁻¹. Assim, foi demonstrado que 100% das amostras enquadram-se na classe de resíduo sólido Não perigoso (Classe II) e, ainda, como todas as amostras também estavam abaixo dos limites impostos pelo anexo G - Padrões para o ensaio de solubilização –, que determina valores de 0,7 e 0,01 mg L⁻¹, respectivamente para bário e chumbo, o solo seria classificado como resíduo Não perigoso e Não inerte (Classe II B) (Tabela 10).

Tabela 10: Teores lixiviados e solubilizados de bário e chumbo em amostras do solo estudado.

Ponto	Prof. (cm)	Georeferência			Bário			Chumbo		
		L	N	Z	Total mg kg ⁻¹	Lixiviado mg L ⁻¹	Solubilizado mg L ⁻¹	Total mg kg ⁻¹	Lixiviado mg L ⁻¹	Solubilizado mg L ⁻¹
15	30-60	402451	7238648	799	859,28	7,598	0,162	0	0,011	0
16	30-60	402452,2	7238653	798	938,9	5,535	0,118	1,59	0	0
27	90-120	402460,6	7238671	796	872,56	3,914	0,313	1,935	0	0
28	0-30	402469,6	7238664	793	5484,6	15,819	0,012	199,144	0,133	0
28	90-120	402469,6	7238664	793	1477	1,95	0,102	4,109	0	0
29	30-60	402477	7238662	793	8585	10,789	0,666	210,116	0,096	0
33	0-30	402485,1	7238666	797	8928,2	9,733	0,65	75,622	0,03	0
33	90-120	402485,1	7238666	797	3396,6	2,151	0,144	20,63	0,004	0
34	0-30	402477,1	7238671	797	7108,9	5,765	0,399	456,915	0,26	0
34	90-120	402477,1	7238671	797	6716,2	3,104	0,216	72,295	0,055	0
37	0-30	402485,5	7238682	797	7711,9	6,643	1,137	602,492	0,66	0
37	90-120	402485,5	7238682	797	3713,5	4,538	0,178	83,931	0,137	0
38	0-30	402489,6	7238675	799	5122,9	5,228	0,348	142,475	0,061	0
38	30-60	402489,6	7238675	799	10557	5,184	0,687	159,544	0,103	0
38	90-120	402489,6	7238675	799	4091,5	2,626	0,166	77,993	0,013	0
47	0-30	402499	7238687	797	5459,6	3,808	0,58	314,94	0,226	0
47	90-120	402499	7238687	797	6469,1	4,101	0,223	165,646	0,059	0
48	0-30	402486,6	7238694	794	6894,3	3,965	0,586	437,236	0,168	0
48	30-60	402486,6	7238694	794	1806,8	2,259	0,234	233,501	0,34	0
48	60-90	402486,6	7238694	794	3107,7	0,881	0,155	218,595	0,19	0
48	90-120	402486,6	7238694	794	2484,8	3,149	0,112	149,265	0,137	0
52	0-30	402485,7	7238707	794	5100,4	10,517	0,164	98,364	0,027	0
52	0-30	402491,6	7238703	795	3961,1	4,478	0,244	128,943	0,036	0
53	90-120	402491,6	7238703	795	4296,8	1,453	0,283	88,654	0,03	0
54	0-30	402499,3	7238700	795	3726,7	1,695	0,101	184,989	0,019	0
54	60-90	402499,3	7238700	795	5591,1	2,817	0,2	62,303	0,064	0
54	90-120	402499,3	7238700	795	1348	1,281	0,032	156,87	0,054	0
70	0-30	402544	7238736	786	2076,1	3,12	0,1	8,167	0,021	0
74	0-30	402548,9	7238749	785	1507,4	4,714	0,214	6,657	0	0
75	0-30	402539,9	7238754	785	875,83	2,743	0,145	16,563	0	0

A conhecida imobilidade bário no solo foi citada por Pichtel et al. (2000) que, com sua lenta liberação pelo intemperismo, o Ba²⁺ pode ser imobilizado por precipitação, adsorção em óxidos e hidróxidos. Trabalho de Ippolito & Barbarick (2006) também mostram a lenta liberação deste metal para o meio ambiente. A tendência do bário é de permanecer associado em formas pouco solúveis, como com o íon sulfato, o que faz com que seja mais associado à contaminação de sedimentos do que do meio ambiente aquático (DAVIDSON et al., 2005).

Para estimar hipoteticamente as concentrações de bário total no solo necessárias para que o limite máximo no ensaio de lixiviação fosse atingido, foram utilizados dados da Tabela 10 para traçar curva de regressão para o bário e para o chumbo (Figura 20), encontrando-se valores de R^2 altamente significativos.

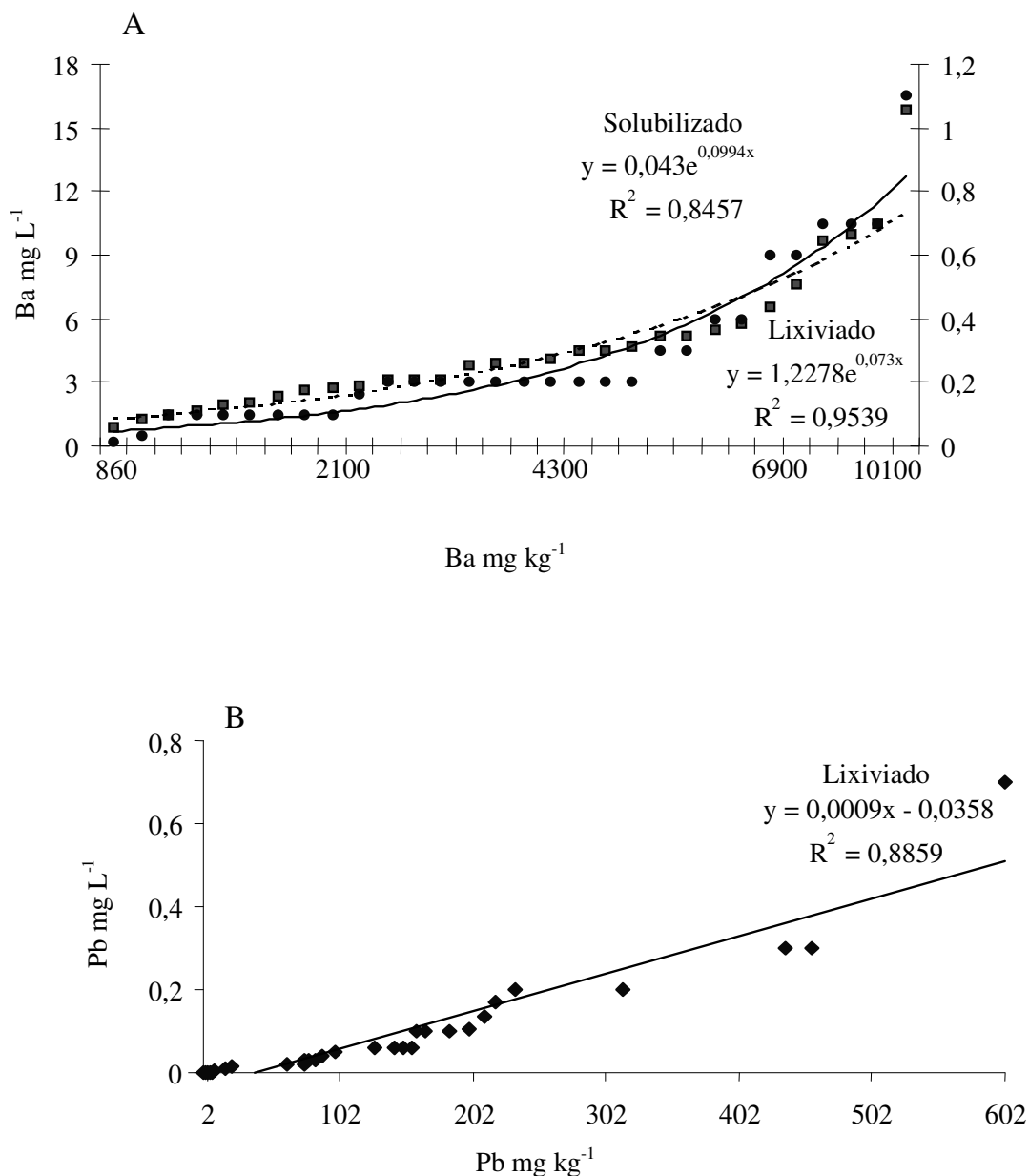


Figura 20: Análise de regressão para teores de bário (lixiviado e solubilizado) (A) em função dos teores totais no solo, e de chumbo (lixiviado) (B).

No caso do bário, a equação mostra que a concentração deste metal deveria ser de mais de 61000 mg kg⁻¹ para que o limite no lixiviado (70 mg L⁻¹) fosse atingido. As concentrações de bário total equivaleriam, portanto, a cerca de 6 vezes, para os dados de lixiviado e solubilizado, respectivamente, a amostra mais concentrada (10.557,00 mg kg⁻¹).

Para o chumbo, a equação mostra que a concentração no solo teria de ser maior que 1071,33 mg kg⁻¹ para que o limite no lixiviado (1 mg L⁻¹) fosse atingido, ou seja cerca de 1,8 vezes maior que a amostra mais concentrada (602,50 mg kg⁻¹) para que o solo atingisse os limites de resíduo Classe I. O Pb não foi extraído pelo método de solubilização.

2.5.6. Cubagem da Área

O cálculo do volume de solo contaminado (cubagem da área) foi realizado com base nos mapas de contaminação interpolados, visando ao bário (Figuras 14 e 15), elemento mais disperso pela área. Além desta dispersão, onde este estava presente o chumbo também estava. O cálculo de cubagem foi feito para cada faixa de profundidade.

A cubagem permitirá o planejamento adequado para tratamento da área contaminada. A metodologia usada foi a de “cubagem por camada” que nada mais é do que a multiplicação das faixas de profundidade avaliadas pela área pré-determinada (Tabela 11). Nesse modelo o volume a ser removido e tratado é, portanto de aproximadamente 6.000 m³.

Tabela 11: Cubagem por camada.

Área	Camada (cm)	Espessura (cm)	Área (m ²)	Volume (m ³)
A	0 – 30	30	3055	917
B	30 – 60	30	2352	706
C	60 – 90	30	2057	617
D	90 - 270	180	2073	3731
Total	-	-	-	5971

O tratamento *ex-situ* não exclui a possibilidade de realocar o material removido na própria área, o que é desejável não só pela redução de custos como pela redução da chance de dispersão dos contaminantes quando do transporte do solo contaminado.

2.6. CONCLUSÕES

- A área em estudo apresenta seu solo contaminado por bário e chumbo, segundo legislação vigente.
- A maior parte da contaminação está concentrada em cerca de 2500 m² e nos primeiros 90 cm de profundidade próximos ao dique de disposição de resíduo.
- Um volume total de 6000 m³ deverá ser tratado para remoção dos contaminantes.

3. CAPÍTULO II

OTIMIZAÇÃO DO USO DE EDTA NA REMEDIAÇÃO POR LAVAGEM DE SOLO CONTAMINADO POR METAIS

3.1. RESUMO

Em uma amostra de solo contaminado com chumbo e bário foram feitos dois experimentos visando à redução destes metais na matriz do solo, de modo a reduzir sua contaminação em níveis abaixo dos de investigação, conforme norma legal. Foram utilizadas duas técnicas para verificar a eficácia na remoção dos metais mencionados do solo: a Lavagem *ex-situ* e a Lavagem *in situ*. Em ambos os experimentos foram analisadas as diversas frações químicas (troçável; ligada a óxidos; ligada à matéria orgânica e, residual) em que o chumbo e o bário, além do cálcio, ferro e manganês, se encontravam no solo contaminado. A Lavagem *ex-situ* foi simulada em potes de polietileno em que um grama do solo foi agitado em 8 diferentes concentrações de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA): 100; 200; 300; 400; 500; 600; 1000; e 1500 mmol L⁻¹. Observou-se que maiores concentrações do extrator aumentava a eficiência da remoção dos metais, sendo que a partir de 600 mmol L⁻¹ a extração de bário foi significativamente maior do que as anteriores e aproximava-se de 100% de remoção do total. A Lavagem *in situ* foi realizada em 9 colunas estáticas (tubos de PVC), com 4 kg de amostra do solo, submetidos a duas concentrações de EDTA: 150 e 300 mmol.L⁻¹, além da testemunha (água), que, após um período de 3 semanas de incubação na umidade de saturação, receberam 100 mL de água deionizada. O lixiviado foi coletado e analisado em seu teor de bário, chumbo e outros metais não contaminantes. Esse processo repetiu-se 9 vezes por um período de 4 semanas. O tratamento com maior dose do extrator removeu a maior quantidade de chumbo, aproximando-se de 20% do total no solo. A extração dos contaminantes utilizando-se apenas água foi insignificante e, em relação aos outros metais analisados, apenas o cálcio foi removido, ainda que em baixas concentrações. A extração de bário foi desprezível em todos os tratamentos, obtendo-se, no entanto, elevadas concentrações de cálcio e de ferro nos tratamentos com EDTA.

3.2. ABSTRACT

A soil sample contaminated with barium and lead was used in two different experiments in order to reduce these metals in the soil matrix until the legal levels. Two techniques were used to verify the effectiveness in removing these metals: soil washing (*ex-situ*) and soil flushing (*in situ*). The soil washing was simulated in 100 mL polyethylene pots in 8 different EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) doses: 100; 200; 300; 400; 500; 600; 1000; and 1500 mmol L⁻¹. It was observed that higher concentrations of the extractant increased the removal efficiency of metals, especially barium. Beginning at 600 mmol L⁻¹ mass per volume its extraction was significantly more efficient than previous doses (500 mmol L⁻¹), removing approximately 95% of total barium. In the soil flushing experiment, 4 kg of soil sample was put in 9 plastic columns with two different EDTA concentrations: 150 and 300 mmol L⁻¹ plus water as control. They were incubated in saturation moisture for three weeks. After that, a 100 mL of deionized water was added and the leachate was collected and the barium and lead content analyzed as other non-contaminant metals. During a period of 4 weeks, this process was repeated 9 times. The treatment with a higher dose of the extractor removed the largest amount of lead (approximately 20% of the total in soil). The extraction using only water was insignificant to contaminants and, in relation to the other metals analyzed only calcium was removed, even at low concentration. The barium extraction was negligible in all treatments, obtaining, however, high concentrations of calcium and iron in the treatments with EDTA.

3.3. INTRODUÇÃO

A finalidade principal da remediação de uma área contaminada é reduzir o nível de contaminação desta área e/ou a possibilidade de que o lençol freático seja atingido, uma questão crítica em relação à saúde humana e ao meio ambiente (NATHANSON, 2003). Tanto a remediação do solo quanto a do lençol freático contaminados são preocupações ubíquas e o monitoramento da qualidade dessas águas faz-se imprescindível para provar a efetividade dessa remediação (RIVET et al., 2002).

Na atividade de exploração de petróleo gera-se um resíduo constituído basicamente de rochas fragmentadas (cascalho) misturadas a um fluido utilizado durante o processo de perfuração de um poço de prospecção. Esse resíduo contém, normalmente, metais pesados, principalmente bário em sua composição (DEUEL Jr. & HOLLIDAY, 1997), sendo, portanto, fonte potencial de contaminação do solo.

Uma área localizada em Santa Maria do oeste, no estado do Paraná, que foi utilizada para prospecção de petróleo, foi verificado níveis elevados de chumbo e, principalmente, bário, oriundo da disposição do resíduo dessa atividade (Capítulo I).

Entre as técnicas utilizadas para a remediação de um solo, a lavagem é uma tecnologia eficaz e capaz de tratar grandes volumes (La GREGA et al., 2001). Essa lavagem pode ser feita *ex-situ* e *in situ*, e com diferentes agentes quelantes, sendo o ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA) o mais estudado entre eles, devido à sua alta eficiência na remoção de metais e sua menor degradabilidade, ainda que tenha um elevado custo (Di PALMA et al., 2003; Di PALMA et al., 2005; ZENG et al., 2005).

As técnicas de lavagem *in-situ* são ambientalmente mais arriscadas, pois os agentes da solução extratora ficam sob um controle relativo (LESTAN et al., 2008). No caso do EDTA, apesar de não ser tóxico a organismos aquáticos e não ser biocumulativo há grande preocupação com o uso desta substância por sua persistência no solo que, se por um lado faz com que aumente seu tempo de ação no solo, fazendo dele o mais eficaz dos agentes quelantes, por outro lado ocorre uma maior possibilidade de contaminação do lençol freático pelos metais pesados que são lixiviados por esse quelato (Di PALMA et al., 2005; LIPHADZI & KIRKHAM, 2006).

Nas técnicas de lavagem *ex-situ*, o custo operacional é maior e, em ambos os casos, há a necessidade de se tratar os efluentes gerados.

A disposição desse material, bem como seu uso no solo, ainda é pouco estudada. A remediação das áreas em que estes resíduos foram depositados no passado é um desafio aos estudiosos do assunto, dada a baixa solubilidade do sulfato de bário e sua conseqüente dificuldade em removê-lo.

O objetivo deste capítulo foi o de avaliar a eficiência de cada uma dessas técnicas aplicadas ao material de estudo e identificar qual seria a mais apropriada para remediação.

3.4. MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1. Caracterização do Solo Contaminado

O solo contaminado - uma mistura dos resíduos depositados com os solos naturais do local (Latossolo Vermelho e Cambissolo Háplico) - apresentou na análise granulométrica teor de silte de 62% e 38% de areia, sendo desprezível o teor de argila encontrado. O método usado foi o método da pipeta, conforme descrito por EMBRAPA (1997). A caracterização química foi realizada de acordo com vários métodos, conforme Tabela 12.

Tabela 12: Caracterização do solo contaminado.

pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	(H + Al)	Al ³⁺	S	T	V	P	K	C
	cmol _c (dm ³) ⁻¹						%	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	g kg ⁻¹
8,3	9,5	2,0	1,3	0,0	11,53	12,83	90	3	5	1,4

pH em água (1:2,5); Ca e Mg, H+Al - extraídos em KCl 1 mol L⁻¹; Al - extraído em acetato de cálcio 1 mol L⁻¹ a pH 7,0, P - extraído com solução Carolina do Norte, K - extraído com dicromato de potássio 0,5 mol L⁻¹; C - Walkley - Black.

3.4.2. Lavagem *ex-situ* – Experimento de Simulação de Lavagem do Solo em Reatores Rotativos (Lavagem Dinâmica)

Caso se opte por remoção do solo para sua lavagem, buscou-se desenvolver solução extratora que levasse a remoção dos elementos tóxicos no solo contaminado aos níveis aceitáveis pela legislação vigente - que seria a de teores inferiores ao chamado nível de prevenção - e o tratamento dos efluentes que seriam gerados. Esse experimento de lavagem simularia o que ocorreria em reator rotativo (de forma a obter melhor contato entre o extrator e o solo, otimizando as reações), que pode funcionar no próprio local (*on site*) ou ser transportado para tratamento *off site*.

Foram utilizados potes de polietileno de 200 mL, previamente descontaminados em solução de 5% (volume:volume) de ácido clorídrico por 24 h, posteriormente enxaguados com água deionizada e deixados para secar na bancada do laboratório.

Foram adicionadas amostras de 10 g do solo e 100 mL de cada extrator, ficando as mesmas em agitação por 24 h. Após decantarem por uma hora, as soluções resultantes foram filtradas em filtro milipore de 0,45 µm e analisadas em espectrofotômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para determinação de bário, chumbo, cálcio, ferro e o manganês. O LD (limite de detecção) foi calculado como sendo de 3 vezes o valor do desvio padrão do branco, e o LQ (limite de quantificação) como a menor concentração do analito da curva padrão. Os valores de LD e LQ para cada metal encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13: Limites de detecção e quantificação para os metais avaliados.

Limites	Ba	Pb	Ca	Fe	Mn
	mg kg ⁻¹				
Detecção	0,001	0,033	0,01	0,01	0,001
Quantificação	0,01	0,01	0,09	0,09	0,01

3.4.3. Otimização da Concentração Mais Eficaz do Extrator

Para a seleção dos extratores químicos mais eficientes na remoção do chumbo e do bário, foram testadas diferentes substâncias: água destilada e deionizada; cloreto de magnésio - MgCl₂ (2000 mmol L⁻¹); cloreto de potássio - KCl (1000 mmol L⁻¹); ácido dietileno triamino

pentacético - DTPA (500 mmol L^{-1}); ácido etileno diamino tetracético - EDTA (500 mmol L^{-1}) e ácido nítrico - HNO_3 (1000 mmol L^{-1}), em 5 repetições e 2 brancos. As concentrações utilizadas foram determinadas baseadas em pesquisa bibliográfica.

Os resultados são apresentados na Figura 21. O EDTA foi o extrator mais eficiente para os contaminantes chumbo e bário, sendo de especial eficácia no caso deste último, em que foram extraídos mais de 30% do total encontrado no solo amostrado e um poder de extração cerca de 14 vezes maior que o segundo extrator mais eficiente dentre os avaliados (DTPA). Para o chumbo, mais de 45% de todo metal presente no solo (570 mg kg^{-1}) foi extraído com 500 mmol L^{-1} de EDTA.

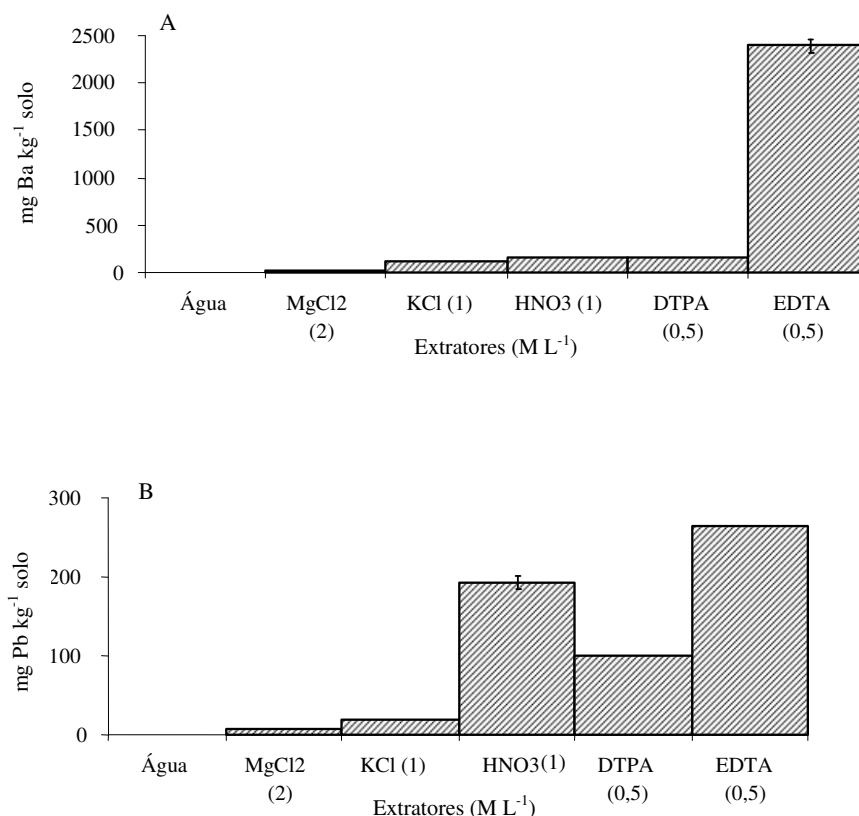


Figura 21: Extração de bário (A) e chumbo (B) por diferentes soluções extratoras.

A eficácia na extração do chumbo por EDTA tem sido demonstrada em diversos trabalhos como Huang et al. (1997) e Kim et al. (2003), não tendo sido encontrada, no entanto, referência para o bário em solo, apenas o trabalho de Dunn & Yen (1999), que citam o EDTA como agente de solubilização de baritina em depósitos formados em poços de petróleo.

Determinado o EDTA como o extrator mais eficiente, foram testadas as menores concentrações (100 ; 200 ; 300 e 400 mmol L^{-1}), com a meta de reduzir o custo do tratamento que inclui não só esse insumo, mas também a sua remoção do efluente. A necessidade de tratamento do efluente, no caso da lavagem de solo *ex-situ*, é uma das maiores desvantagens da técnica de lavagem de solo (LESTAN et al., 2007).

Em um outro momento, visando a maior extração do bário, foram testadas novas concentrações: 600 ; 1000 e 1500 mmol L^{-1} . Obteve-se, assim, um total de 8 diferentes concentrações de EDTA testadas.

3.4.4. Lavagem *In Situ* - (Lavagem Estática)

3.4.4.1. Fracionamento do solo incubado com EDTA

Para a determinação da concentração do agente extrator a ser utilizado no experimento em colunas, foi feita uma série de incubações em potes de polietileno para que, por meio da análise de extrações sequenciais, se determinasse a concentração que aumentasse as concentrações do bário e/ou do chumbo na fração solúvel do solo. Para tanto, foram utilizadas as seguintes concentrações: 12,5; 25; 50; e 75 mmol L⁻¹ de EDTA.

3.4.4.2. Experimento de simulação de lixiviação no solo

Foi montado experimento em colunas de polietileno em casa de vegetação no campus da UFRRJ com o objetivo de avaliar a ação do EDTA na lixiviação do chumbo e do bário, bem como de outros metais interferentes, de forma a simular uma lavagem no campo com a coleta do lixiviado (que ocorreria por meio de poço de coleta, que funcionaria como barreira hidráulica), para verificar se a técnica seria eficaz na remoção dos contaminantes, em que níveis isso ocorreria e como seria o comportamento dos metais nas diferentes formas químicas do solo. Além da testemunha (lavagem com água deionizada), dois tratamentos foram preparados: 150 mmol L⁻¹, e 300 mmol L⁻¹, com três repetições, com o total de 9 colunas.

a) determinação do volume-poro do solo

Para determinação do volume-poro do solo, foi adicionada água destilada a 150 g de solo (massa seca em estufa) até sua saturação. O volume de água utilizado foi determinado como sendo de 42% em volume do solo, bem próximo ao valor teórico cuja determinação se faz, considerando a densidade da partícula (Dp) de 2,8 kg dm⁻³, por meio da fórmula:

$$V_{tp} \% = 1 - (1,59/Dp)$$

O que resultaria em 43% em volume, ou ainda, no caso, 26% em peso.

b) preparação e descontaminação das colunas

Foram utilizados 12 tubos de polietileno com 15 cm de diâmetro e 50 cm de altura, com um volume, portanto, de 4 L. As colunas foram lavadas com a utilização de uma esponja, detergente comum e água corrente e com ácido clorídrico a 5% (volume:volume); novamente com água corrente e por fim com água deionizada.

Bases cônicas de PVC de 10 cm foram acopladas aos tubos para direcionamento do lixiviado. Nesta base foram colocadas pedras de brita zero, separadas do solo por uma tela plástica, para reduzir a perda de substrato. A outra extremidade destas bases possuía uma abertura de 5 cm. As bases foram lavadas da mesma maneira com que foram os tubos e a brita, após lavagem por água corrente, permaneceu 48 h em repouso em uma solução de ácido clorídrico a 5% (volume:volume), após o que foi enxaguada com água deionizada por duas vezes e colocada para secar em uma bancada do laboratório.

Em cada coluna foi colocada uma massa de 4 kg de amostra do solo e coberta com papel alumínio para evitar possível contaminação.

c) preparação das soluções de EDTA

Para a preparação das diferentes soluções de EDTA utilizadas, o sal dissódico de EDTA (Na₂EDTA) foi dissolvido primeiramente em água deionizada e à solução resultante foi adicionado hidróxido de amônio concentrado (NH₄OH).

Após a completa dissolução do sal, o pH foi ajustado para 7,0 com solução de ácido clorídrico (HCl) concentrado. A solução resultante foi filtrada em filtro miliopore de 0,45 μm e diluída com um volume de água deionizada o suficiente para se obter a concentração desejada.

d) lavagem estática

Cada coluna foi incubada com volume equivalente a um volume-poro (1040 mL) das diferentes soluções de EDTA (0; 150 e 300 mmol L^{-1}) e, após incubação de três semanas, recebeu volume de água deionizada de cerca de 10% do volume-poro (100 mL), operação que se repetiu por três semanas, após as quais as extrações foram feitas diariamente (Figura 22) até completarem as 10 coletas.



Figura 22: Coleta do lixiviado das colunas de lavagem.

Para a coleta do lixiviado de cada coluna foram utilizados frascos com capacidade de 200 mL, até que o equivalente a todo o volume adicionado fosse coletado. O lixiviado foi filtrado em filtro milipore de 0,45 μm e analisado quanto ao teor de bário; chumbo; cálcio; ferro e manganês por espectrofotômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Os valores de LD e LQ foram os mesmos apresentados na Tabela 14.

3.4.5. Fracionamento dos Metais no Solo Contaminado Após Lavagem com EDTA

Após a última das 10 coletas a que foram submetidas as 9 colunas de solo, uma fração de 500 g do solo foi removida, seca ao ar e analisada quanto aos teores dos metais nas diversas frações químicas em que se encontram no solo para avaliar a dinâmica dos metais. Para tal, utilizou-se o método de extração sequencial proposto por Ure et al. (1993) e modificado por Rauret et al. (1999) e que consta de 4 frações.

- **Fração ácido solúvel e/ou especificamente trocável (F1) = CH_3COOH 0,11 mol L^{-1} .**

Foi adicionado 40 mL da solução de 0,11 mol L^{-1} de ácido acético sobre 1 grama do substrato em tubo de centrífuga, tipo Falcon e agitados em agitador de mesa horizontal por

20 horas. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 rpm. A fase líquida (sobrenadante) foi retirada e a sólida retida no tubo foi lavada com água destilada e deionizada para se adicionar a próxima solução extratora. O procedimento de limpeza da matriz consistiu em adicionar um volume de 10 mL de água deionizada aos tubos, agitados por 15 minutos e novamente centrifugados para separação das fases. Esta solução resultante foi adicionada junto com a obtida anteriormente e completado o volume a 50 mL.

- **Fração ligada a óxidos (F2) = $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 2**

Foi adicionado 40 mL da solução de hidroxilamina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ao sólido lavado na 1ª etapa e agitado por 20 horas. Após a agitação as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 rpm separando as fases sólida e líquida. A limpeza da matriz retida no tubo Falcon foi realizada conforme o procedimento da primeira etapa e completados o volume até 50 mL

- **Fração associada à matéria orgânica (F3) = H_2O_2 $8,8 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1 mol L^{-1} pH = 2,**

Adicionou-se 10 mL da solução água oxigenada $8,8 \text{ mol L}^{-1}$ ao sólido lavado na 2ª etapa permanecendo por 1 hora em temperatura ambiente com agitação manual ocasional, após o que as amostras foram levadas em banho-maria a 85°C para redução para volume a 2-3 mL. Em seguida, foram adicionados aos tubos mais 10 mL da solução “C”, permanecendo as mesmas em banho-maria a 85°C até a redução do volume a 2-3 mL. Dando sequência à marcha analítica adicionou-se 50 mL da solução de acetato de amônio $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ seguindo os procedimentos conforme descrito nas etapas anteriores.

- **Fração residual (F4) = Pseudototal – (F1 + F2 + F3)**

- **Determinação do pseudototal (água-régia):**

Em um tubo de vidro com 1 mL de água deionizada foi colocado 1 g de solo, acrescentando-se 7 mL de HCl 12 mol L^{-1} , seguido de 2,3 mL de HNO_3 $15,8 \text{ mol L}^{-1}$, gota a gota para reduzir a espuma que se formou, tendo-se deixado por 18 h a temperatura ambiente para a lenta oxidação da matéria orgânica do solo. Após resfriamento, filtrou-se em filtro milipore $0,45 \mu\text{m}$ e adicionou-se água deionizada à solução o suficiente para completar 50 mL. Essa metodologia de determinação da fração residual mostrou-se bem precisa em trabalho de Zemberyová et al. (2006).

3.4.6. Tratamento Estatístico dos Dados

As análises estatísticas foram realizadas com os programas Excel e SAS 9 (SAS 2002) e, para comparação das médias, foi utilizado o teste de Tukey.

3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1. Fracionamento Geoquímico do Solo Contaminado

No fracionamento geoquímico dos tratamentos, as frações estudadas: trocável e ligada a carbonatos (F1); ligadas a óxidos (F2); ligadas à matéria orgânica (F3); e residual (F4) foram comparadas entre o solo original e as amostras obtidas após a lavagem em colunas.

O solo contaminado apresentou uma variada distribuição dos metais estudados entre as quatro frações definidas, ficando o bário e o ferro concentrados na fração F4; o chumbo nas frações F4 e F2; o cálcio na F1 e o manganês com distribuição equilibrada com baixa concentração apenas uma na F3 (Tabela 14).

Tabela 14: Fracionamento químico dos metais Ba, Pb, Ca, Fe e Mn no solo contaminado.

Metal	F1	F2	F3	F4
	mg kg ⁻¹			
Ba	118 (± 2,9)	252 (± 3,3)	358 (± 21,8)	5972 (± 12,5)
Pb	53 (± 8,0)	156 (± 4,4)	26 (± 3,0)	335 (± 6,7)
Ca	2336 (± 155,3)	611 (± 46,6)	91 (± 5,8)	414 (± 205,9)
Fe	16 (± 4,3)	1654 (± 114,8)	198 (± 17,5)	28451 (± 128,5)
Mn	186 (± 8,0)	259 (± 8,0)	26 (± 1,3)	143 (± 12,4)

3.5.2. Experimento Simulando Lavagem *Ex-Situ* (Potes)

Nas Figuras 23; 24; 25; 26 e 27 observam-se variações da quantidade de metal extraído nas diferentes concentrações testadas, mostrando um efetivo aumento da ação do EDTA sobre a remoção desses metais nas amostras de solo.

O bário foi o elemento que mostrou maior resposta ao aumento da concentração do extrator (Figura 23) tendo promovido acentuada e significativa extração a partir da concentração de 600 mmol L⁻¹ de EDTA, aumentando em cerca de 6 vezes entre os extremos das concentrações, removendo cerca de 95% da totalidade deste metal no solo.

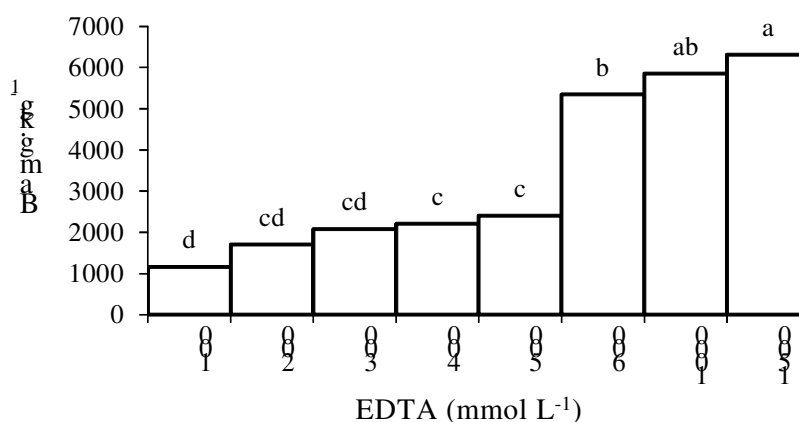


Figura 23: Extração de bário em diferentes concentrações de EDTA. Letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste Tukey a 5%.

Observou-se que a máxima concentração não foi suficiente para solubilizar o bário associado a F4 (e que representa 95% do bário total). Nessa fração química, o bário, possivelmente, está na forma de sulfato de bário proveniente do resíduo. Essa recalcitrância na remoção do bário em baixas concentrações do extrator indica sua alta insolubilidade sendo que, somente a partir da concentração 600 mmol L⁻¹ suas formas mais insolúveis (provavelmente BaSO₄) começam a ser solubilizadas.

O aumento estatisticamente significativo na extração do chumbo iniciou-se na concentração de 500 mmol L⁻¹ (Figura 24), a partir da qual não apresentou diferença entre os tratamentos. A remoção nestas concentrações chegou a cerca de 50% do total do solo contaminado.

Kim et al. (2003) encontraram comportamentos semelhantes entre chumbo e ferro em solo tratado com 200 mmol L⁻¹ de EDTA que pode, nestas concentrações, iniciar a dissolução de óxidos amorfos, liberando não só o ferro como outros metais, como o chumbo, que possam estar adsorvidos ou oclusos. Sposito (1989) relata que os metais pesados estão naturalmente na fração residual, enquanto os de origem antropogênica estão adsorvidos nas superfícies das partículas do solo em complexos de esfera externa e interna. Ma & Uren (1998), explicam que, com o tempo, esses metais migram lentamente para formas mais estáveis. Esses mesmos autores verificaram uma afinidade particularmente alta do chumbo por óxidos de manganês.

Conforme pode ser verificado na Figura 28 na concentração 75 mmol L⁻¹ de EDTA, ocorreu uma redução significativa dos teores de chumbo associados às frações F2 e F4 e com conseqüente aumento na fração F1, aumentando drasticamente a solubilidade do chumbo.

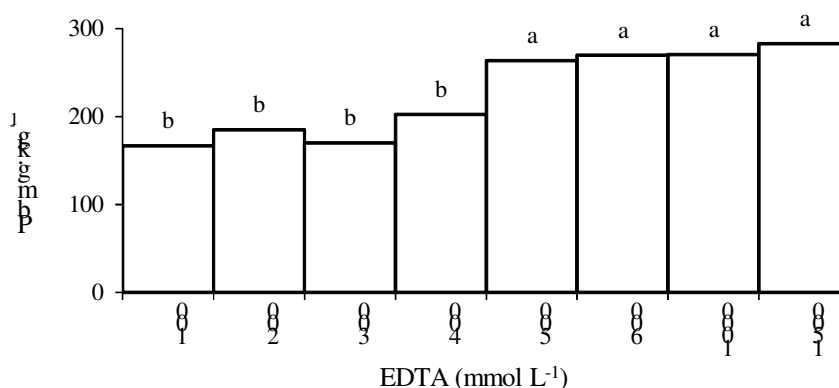


Figura 24: Extração de chumbo em diferentes concentrações de EDTA.

Letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5%.

Cerca de 70% do cálcio extraído do solo estudado estava associado à fração F1 (Tabela 15), a mais lábil. Sendo assim, parte do cálcio deve ter sofrido extração natural, o que explicaria porquê o aumento da concentração do extrator implicou em um pequeno aumento na extração desse metal (Figura 25).

Essas alterações de fases químicas foram decorrentes, possivelmente, da remoção do chumbo associados aos óxidos de ferro e manganês amorfos e, a partir da concentração de 500 mmol L⁻¹, também dos óxidos mais cristalinos. Resultados semelhantes foram verificados por Xia et al. (2009) que estudaram a distribuição dos metais pesados nas suas diferentes frações químicas, concluindo que há uma mudança da fase menos solúvel para uma mais solúvel, promovida pelo EDTA, e acrescentam que essa extração depende de muitos fatores, como a solubilidade do metal, o pH do solo e a concentração do extrator. Resultados

semelhantes foram encontrados por Vaxevanidou et al. (2008), Zhang et al. (2010a) e Doelsch et al. (2008).

Na concentração de EDTA de 100 mmol L⁻¹ a concentração de cálcio foi de mais da metade da de EDTA. Logo, mesmo com uma constante de estabilidade mais baixa que a do manganês, do chumbo e do ferro, os íons cálcio formaram complexos com o extrator com muita facilidade o que pode reduzir a eficiência na extração de outros metais nas menores concentrações de EDTA. Vaxevanidou et al. (2008), havia verificado, além disso, que maiores doses do quelante aumentam a dissolução de cátions competidores, como o Ca²⁺, por aumentar a dissolução dos precipitados (os carbonatos, presentes na fração F1).

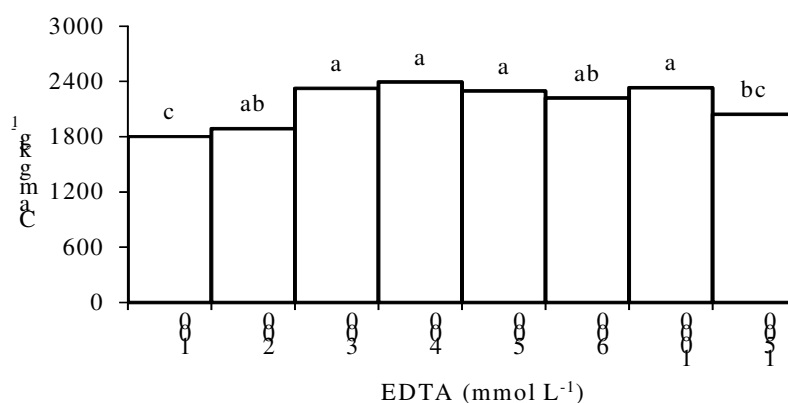


Figura 25: Extração de cálcio em diferentes concentrações de EDTA.

Letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5%.

A pequena extração de ferro com EDTA (Tabela 16), comparativamente aos teores totais de ferro no solo, demonstra, possivelmente, que o ferro removido pelas diferentes soluções de EDTA provinha de óxidos de ferro amorfos. No entanto, esperava-se aumento da concentração deste metal proporcional à concentração do extrator, e tal não ocorreu, tendo havido mesmo uma redução, conforme Figura 26.

A massa de manganês extraída ficou em torno de 400 mg, correspondendo a 65% do total (Tabela 16), com ligeiro aumento, embora significativo, a partir de 200 mmol L⁻¹ (Figura 27). Essa massa corresponde à soma aproximada de F1+F2 e é provável que o EDTA na menor concentração usada tenha sido suficiente para, não só complexar o manganês trocável, mas também liberar e complexar a quase totalidade do metal da sua fração óxido.

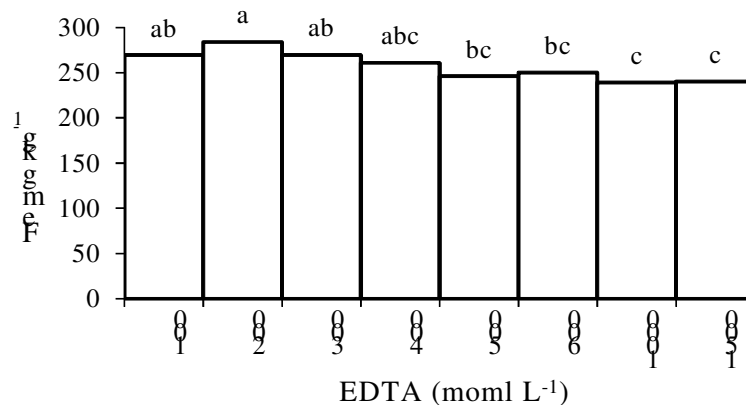


Figura 26: Extração de ferro em diferentes concentrações de EDTA. Letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5%.

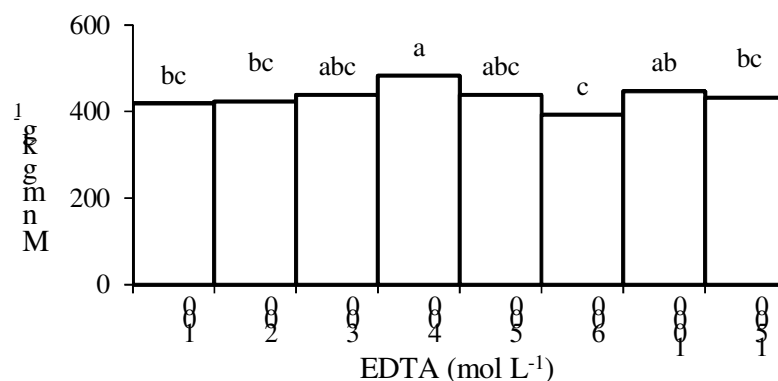


Figura 27: Extração de manganês em diferentes concentrações de EDTA. Letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5%.

3.5.3. Mudança na Distribuição das Formas Químicas de Bário e Chumbo Promovida pelo EDTA

Para se determinar as concentrações que seriam usadas no experimento de lavagem *in situ* (lavagem estática em colunas), foi realizada uma bateria de testes para verificar a concentração do quelante em que iniciaria uma mudança significativa entre as frações químicas do solo dos metais contaminantes, obtendo-se os resultados apresentados nas Figuras 28 e 29.

Apesar de proporcionalmente pequena, houve variação da fração residual (F4) do bário que estava próxima de 90%, tendo sido reduzida para pouco mais de 80% de sua totalidade, havendo mudanças significativas nas frações entre os diferentes tratamentos. A maior concentração na fração F4 e as menores nas frações F2 e F3, indica que houve ação do quelante sobre as frações menos lábeis, já que estas últimas frações diferiram estatisticamente da testemunha, mostrando um ligeiro redução da fração da F4 (Figura 28).

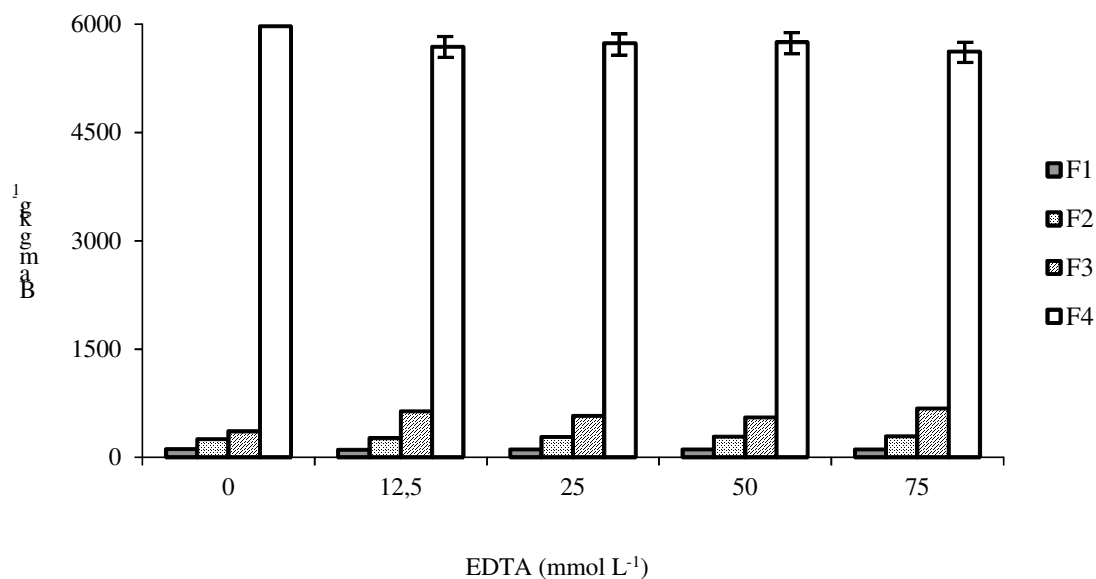


Figura 28: Fracionamento geoquímico do bário no solo contaminado em água e em 4 diferentes concentrações de EDTA

Letras diferentes entre as mesmas frações diferem estatisticamente por Tukey 5%. Desvio padrão menor que 10% do valor da média da amostra não está representado (valores no Anexo II).

O chumbo também apresentou mudança significativa, evidenciando um acentuado aumento da fração F1 (cerca de 3 a 4 vezes quando comparado aos outros tratamentos) (Figura 29) e redução da fração F2 no tratamento com 75 mmol L⁻¹. Não houve diferença significativa nas outras frações com o aumento da concentração do quelante, o que faz supor uma forte ligação entre este metal e a matéria orgânica (GRČMAN, 2001) e com os óxidos cristalinos. Essa mudança na distribuição dos metais nas frações do solo, das menos solúveis para mais solúveis, é influenciada pelo EDTA (XIA et al., 2009).

O aumento da fração solúvel do chumbo nas maiores concentrações de EDTA, provém da redistribuição das frações do solo, e tem sua origem, provavelmente, na redução da fração F4, já que esse quelante desestabiliza esta fração (ZHANG et al., 2010a). Doelsch et al. (2008), comparando métodos de extração sequencial, mostrou que parte da chamada fração residual (F4) utilizada neste trabalho, talvez seja composta de óxi-hidróxidos de Fe e Mn, que é particularmente importante em solos tropicais por terem altos níveis destes minerais.

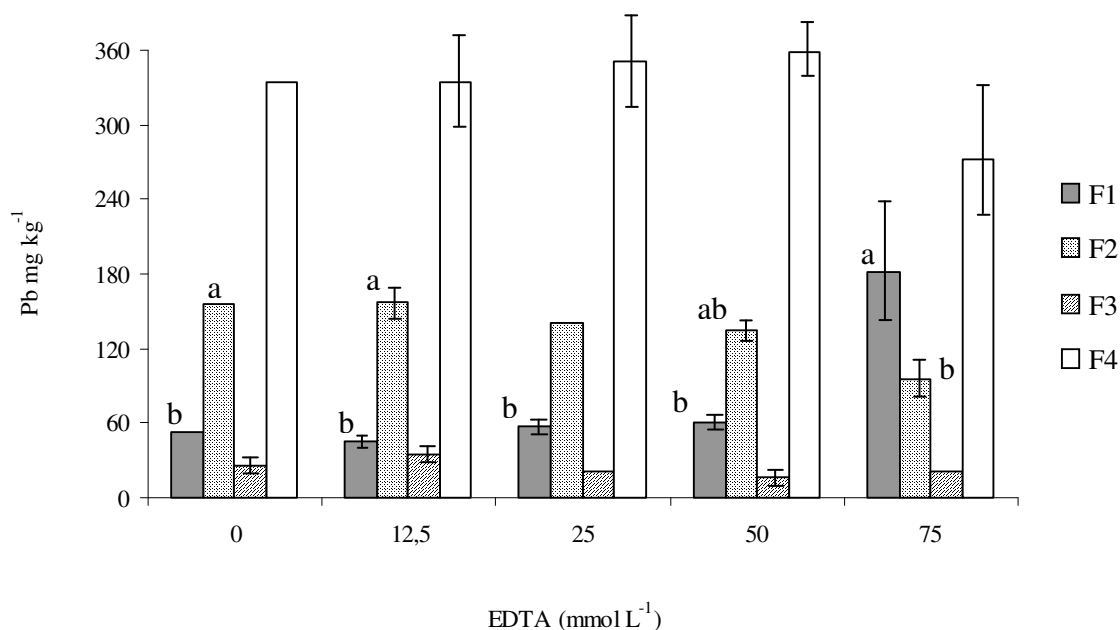


Figura 29: Fracionamento geoquímico do chumbo no solo contaminado em água e em 4 diferentes concentrações de EDTA

Letras diferentes entre as mesmas frações diferem estatisticamente por Tukey 5%. Desvio padrão menor que 10% do valor da média da amostra não está representado (valores no Anexo II).

3.5.4. Experimento Simulando Lavagem *In Situ* (Lavagem Estática)

O lixiviado recolhido após a passagem de cada um dos 10 décimos de volume-poro de solução extratora em cada uma das colunas, foi analisado para a verificação da massa dos metais bário, chumbo, cálcio, ferro e manganês, que foi extraída, estando os resultados apresentados nas Figuras 30; 31; 32 e 33.

As relações mol EDTA:mol dos metais analisados (bário, chumbo; cálcio; ferro e manganês), na soma de todas suas frações geoquímicas são, respectivamente para os tratamentos 150 mmol L⁻¹ e, de 3:1; 54:1; 1,7:1; 1:3,6; 13,4:1 e, para 300 mmol L⁻¹ de 6:1; 108:1; 3,4:1; 1:1,8; 26,8:1 (Os resultados do fracionamento geoquímico realizado após a coleta do décimo volume do lixiviado estão na Tabela 16). O bário teve menos de 1,0 mg kg⁻¹ extraído nas colunas de todos os tratamentos, mostrando que a insolubilidade de seu sal principal (BaSO₄) o manteve na fração F4 (residual).

O solo lavado apenas com água apresentou valores de bário significativamente menores nas frações F1 e F2. Esse resultado mostra que parte do bário removido pela água não foi repostado nessas frações, mas o foi nos tratamentos com EDTA, que exibiram a fração F2 estatisticamente igual à do solo original, mas a fração F1 diferia, sendo maior nestes tratamentos, mostrando que houve solubilização do bário para esta fase mais lábil do solo.

No entanto, a extração deste metal foi extremamente baixa quando comparada ao experimento *ex-situ* e com os outros metais, o que pode ter sido devido à competição pelo quelante, já que o meio estava com menos EDTA quando comparado aos testes do experimento supracitado. Além deste fato, a menor constante de formação dos complexos de EDTA com esse elemento (Tabela 15) certamente contribuiu para a remoção insignificante desse elemento. Jones et al. (2007) encontraram resultados que sugerem que os baixos níveis de EDTA disponível para interagir com precipitados de bário foi resultado da formação de complexos cálcio-EDTA.

Tabela 15: Constantes de formação dos complexos de EDTA.

Cátion	K_{MY}	$\log K_{MY}$
Ba	$5,8 \times 10^7$	7,76
Pb	$1,1 \times 10^{18}$	18,04
Ca	$5,0 \times 10^{10}$	10,70
Fe ²⁺	$2,1 \times 10^{14}$	14,33
Fe ³⁺	$1,38 \times 10^{25}$	25,10
Mn	$6,2 \times 10^{13}$	13,79

Fonte: Skoog et al. (2005) adaptado.

Nota: constantes válidas a 20°C e força iônica de 0,1.

Em relação ao chumbo, a fração F2 apresentou diferença significativa entre os tratamentos com e sem EDTA (Figura 30), o que mostra a efetividade do extrator na transferência desse metal para frações mais lábeis. Os valores de chumbo na fração F1 do solo original foram os mais altos e, como praticamente não houve remoção de chumbo na lavagem com água, esse metal devia estar ligado a carbonatos, que, dentre as frações químicas presentes na F1, é a menos lábil. A redução na fração F4 pode ter ocorrido porque o EDTA pode solubilizar certa quantidade de chumbo ligado a óxidos de manganês e de ferro de maior cristalinidade.

Os valores médios de pH do solo antes da lavagem (8,6) baixaram para 8,4 sem adição de EDTA; 8,0 para o tratamento com 150 mmol L⁻¹; e 7,5 para o tratamento com 300 mmol L⁻¹. Cajuste & Laird (2001), trabalhando com chumbo, observaram pequena variação na extração deste metal (2,9; 2,4; e 2,5 mg kg⁻¹) entre os níveis de pH avaliados (6,0; 7,0; e 8,4, respectivamente). Tsadilas (2001) demonstrou que para o chumbo, o aumento do pH reduz a fração trocável e a orgânica, sendo que a ligada a óxidos mantém-se quase constante. Foi verificada correlação positiva entre o chumbo residual e o pH.

No tratamento que continha apenas água deionizada como líquido extrator, apenas cálcio foi removido em quantidade considerável, ainda que o valor encontrado tenha sido muito menor (40,5 mg kg⁻¹ de cálcio) do que o dos tratamentos com EDTA (Figura 31).

Dois terços do cálcio estavam na fração F1, o que equivale a dizer que todo o metal removido do tratamento com 300 mmol L⁻¹ (686 mg kg⁻¹) deve ter provindo desta fração.

A grande quantidade de cálcio trocável faz com que este metal seja rapidamente complexado pelo EDTA, diminuindo significativamente a efetividade da extração do metal pesado contaminante, como verificou Zhang et al. (2010a). Esses autores verificaram, porém, que o complexo Ca-EDTA pode promover a solubilização de ferro, fazendo com que o cálcio seja lentamente readsorvido nas partículas do solo, enquanto o ferro aumenta na mesma proporção, sua concentração na parte mais lábil do solo.

A quantidade de cálcio extremamente elevada nos lixiviados dos tratamentos com EDTA deve-se, muito provavelmente à sua elevada concentração no solo [9,5 cmol.(dm³)⁻¹], o que aumenta sua competição pelo agente quelante. Zhang et al. (2010a) citam o cálcio como o elemento componente do solo mais significativo a ser liberado durante uma lavagem de solo com EDTA. Os mesmos autores mencionam ainda que a troca catiônica entre o cálcio e o sódio (proveniente do sal extrator Na₂EDTA) também contribui para o aumento deste metal no lixiviado.

A relação solo:solução extratora utilizado no experimento foi 40 vezes menor quando comparado ao utilizado no experimento com potes, aparentemente incapaz de solubilizar o metal contido na fração F4.

O aumento acentuado que se dá na remoção do ferro a partir do volume de 500 mL (Figura 32) pode ter sido devido ao acentuado aumento em sua solubilidade na presença de

EDTA, mesmo que esta solubilidade represente um pequeno percentual do total de óxidos de ferro, conforme verificaram Vaxevanidou et al. (2008).

O ferro apresentou-se na sua maior parte na fração F4, mas a presença do EDTA parece ter proporcionado solubilização de uma parte desta fração para a F1, o que foi mais patente no tratamento com 300 mmol L⁻¹.

A quantidade removida de manganês foi de 170 mg kg⁻¹ no tratamento 300 mmol L⁻¹ e de 110 mg kg⁻¹ no tratamento 150 mmol L⁻¹ ao fim da lavagem com um volume-poro, como evidenciado na Figura 33.

O manganês apresentou elevada concentração na fração F1, mostrando uma forte redução na fração F2 dos tratamentos com EDTA, o que pode indicar que o mesmo atacou os óxidos, liberando o manganês para a fração solúvel.

Em relação à extração dos contaminantes do solo por meio de lavagem *in situ*, se o EDTA mostrou-se pouco eficiente para o bário, mostrou razoável eficiência para o chumbo (Tabela 16), onde com 10 lavagens em ambos os tratamentos com EDTA foi extraído quase 20% do chumbo total presente no solo (Figura 34). Hipoteticamente seriam necessários mais 4 volumes-poro com 300 mmol L⁻¹ e 6,5 volumes-poro com 150 mmol L⁻¹ de EDTA para que se extraísse todo o chumbo contido no solo. Para se atingir o valor de Prevenção para o chumbo (72 mg kg⁻¹), ter-se-ia que lavar o solo com mais 3 volumes-poro com a solução de 300 mmol L⁻¹.

Resultados semelhantes foram encontrados por Lestan et al. (2007); Kim et al. (2003); Zhang et al. (2010b) e Sun et al. (2001).

Tabela 16: Fracionamento geoquímico do bário, chumbo, cálcio, ferro e manganês nas amostras de solo contaminado antes da lavagem; após lavagem com água deionizada e com soluções de 150 e 300 mmol L⁻¹ de EDTA.

Metal	Solo pré-lavado				Lavado com água				Lavado com EDTA 150 mmol L ⁻¹				Lavado com EDTA 300 mmol L ⁻¹			
	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4
	mg kg ⁻¹				mg kg ⁻¹				mg kg ⁻¹				mg kg ⁻¹			
Ba	118 A (± 2,9)	252 A (± 3,5)	358 ^{NS} (± 21,8)	5972 ^{NS} (± 12,5)	14 B (± 8,3)	143 B (±40,7)	472 ^{NS} (±58,0)	6072 ^{NS} (± 86,7)	54 B (± 37,4)	220 A (± 37,8)	423 ^{NS} (±55,5)	6003 ^{NS} (± 102,8)	62 B (± 11,3)	252 A (± 5,3)	422 ^{NS} (± 61,3)	5964 ^{NS} (± 77,7)
Pb	53 ^{NS} (± 8,0)	156 A (± 4,4)	26 A (± 3,0)	335 B (± 6,7)	21 ^{NS} (± 3,5)	113 B (± 9,0)	16 B (± 2,2)	420 A (± 5,4)	32 ^{NS} (± 25,8)	73 C (± 19,8)	11 B (± 3,2)	352 AB (± 47,8)	16 ^{NS} (± 9,2)	49 C (± 9,4)	9 B (± 3,0)	389 AB (± 21,1)
Ca	2336 ^{NS} (±155,3)	611 A (±46,6)	91 ^{NS} (± 5,8)	414 ^{NS} (± 205,9)	2408 ^{NS} (± 55,1)	495 AB (±35,5)	86 ^{NS} (±14,0)	423 ^{NS} (± 90,2)	2433 ^{NS} (± 457,7)	441 BC (± 42,1)	82 ^{NS} (± 2,1)	134 ^{NS} (± 232,6)	2035 ^{NS} (± 223,4)	368 C (±58,2)	95 ^{NS} (± 45,4)	268 ^{NS} (± 238,0)
Fe	16 B (± 4,3)	1654 ^{NS} (±114,8)	198 A (± 17,5)	28451 A (± 128,5)	35 B (± 10,5)	1707 ^{NS} (±43,7)	122 B (±30,3)	28455 A (± 16,9)	537 AB (± 341,3)	1502 ^{NS} (± 204,0)	134 AB (±26,4)	28049 A (± 427,7)	1073 A (± 420,5)	1312 ^{NS} (±202,6)	125 AB (± 31,0)	27162 B (± 253,4)
Mn	186 ^{NS} (± 8,0)	259 A (± 8,0)	26 A (± 1,3)	143 B (± 12,4)	190 ^{NS} (± 11,3)	231 B (±23,3)	14 B (± 2,9)	179 AB (± 15,0)	178 ^{NS} (± 85,9)	46 B (± 24,9)	14 B (± 2,9)	203 AB (± 103,0)	92 ^{NS} (± 7,9)	18 B (± 2,8)	10 B (± 5,5)	308 A (± 11,0)

Nota: Letras diferentes entre mesma fração do mesmo metal, diferem estatisticamente a 5% pelo teste de Tukey.

NS = Não significativo.

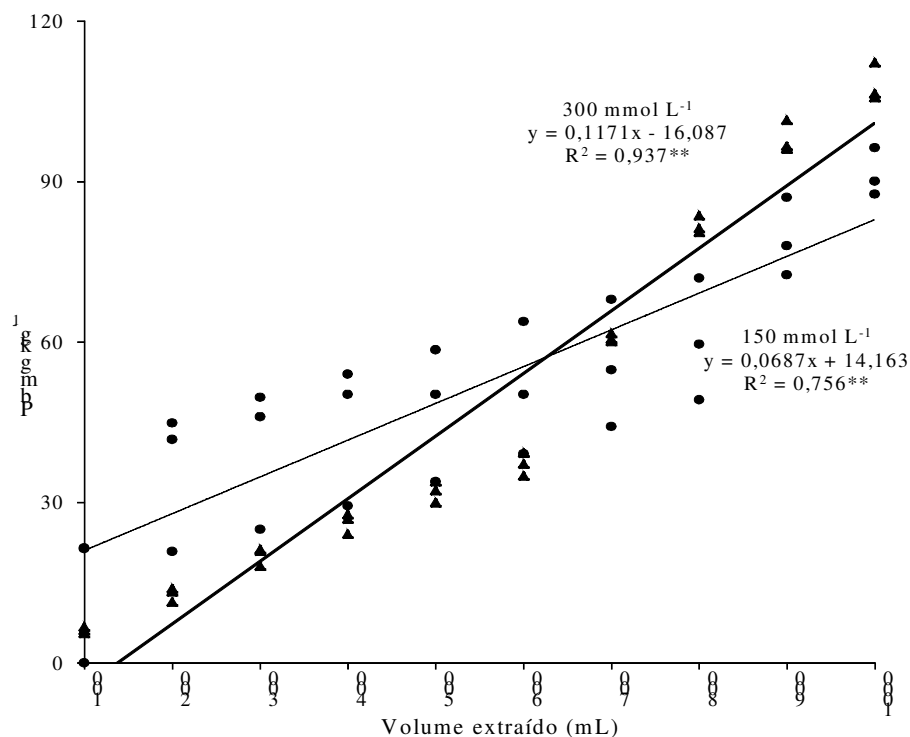


Figura 30: Remoção de chumbo em meio com 150 e 300 mmol L⁻¹ EDTA em 10 coletas.
Nota: O tratamento sem EDTA não removeu chumbo; ** Significativo a 1% pelo teste de Tukey.

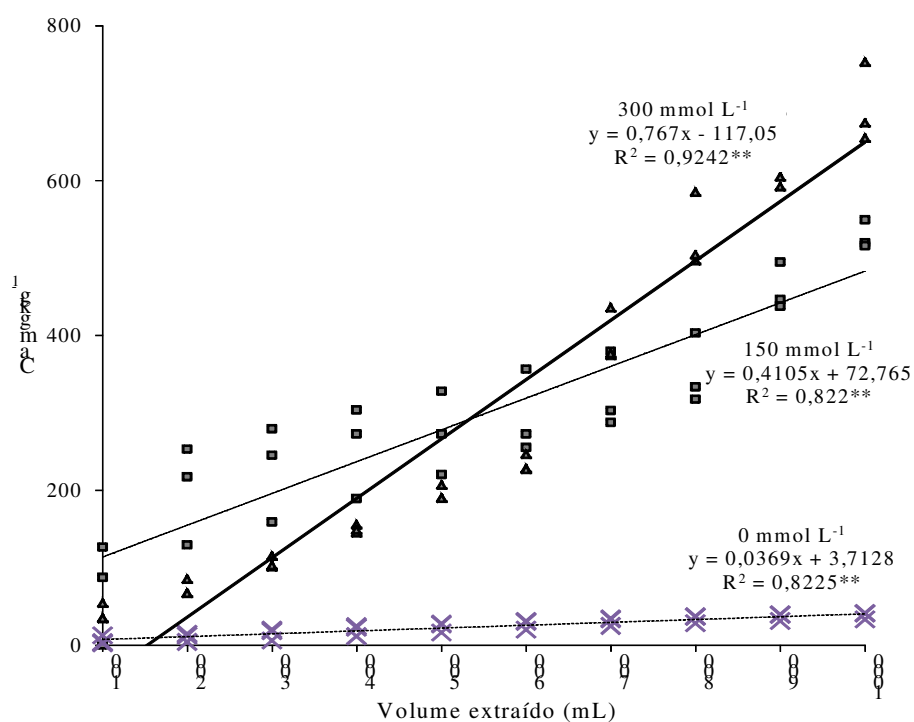


Figura 31: Remoção de cálcio em meio com 150 e 300 mmol L⁻¹ EDTA em 10 coletas.
** Significativo a 1% pelo teste de Tukey.

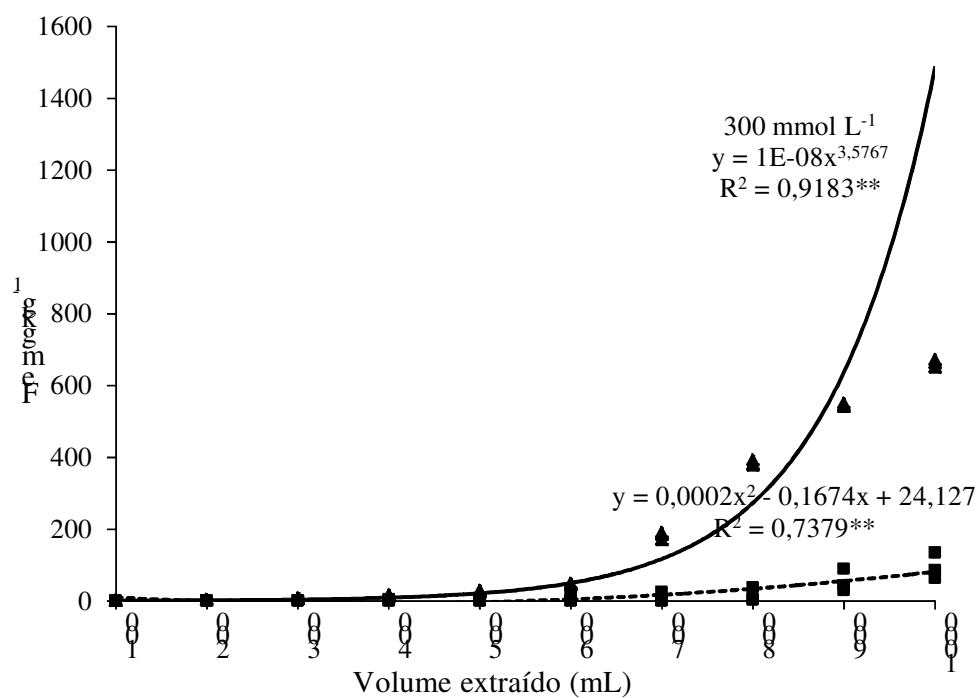


Figura 31: Remoção de ferro em meio com 150 e 300 mmol L⁻¹ EDTA em 10 coletas.
 ** Significativo a 1% pelo teste de Tukey.

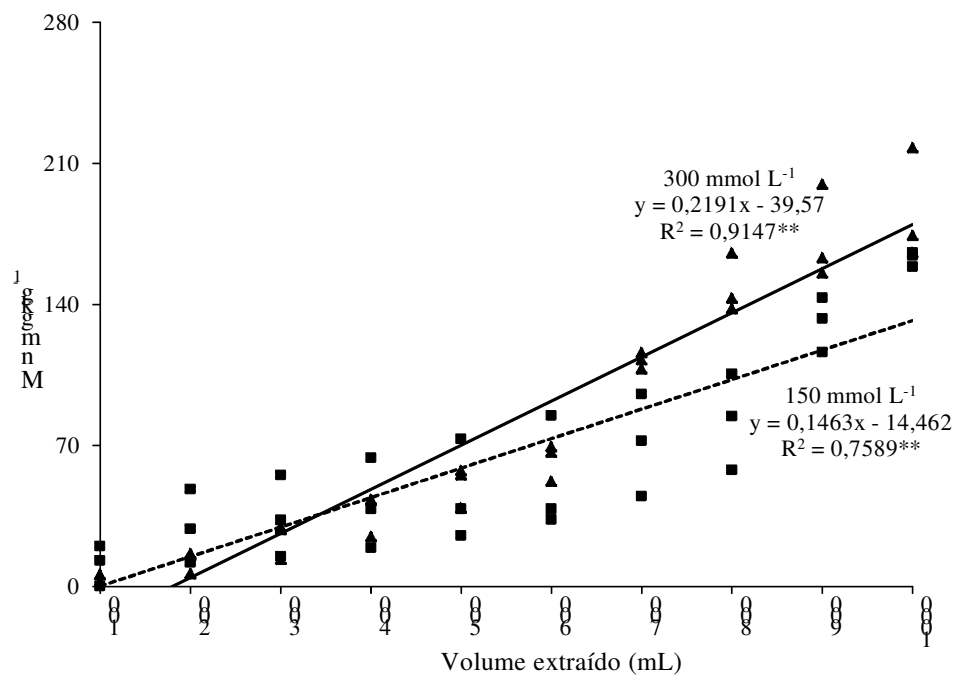


Figura 32: Remoção de manganês em meio com 150 e 300 mmol L⁻¹ EDTA em 10 coletas.
 ** Significativo a 1% pelo teste de Tukey.

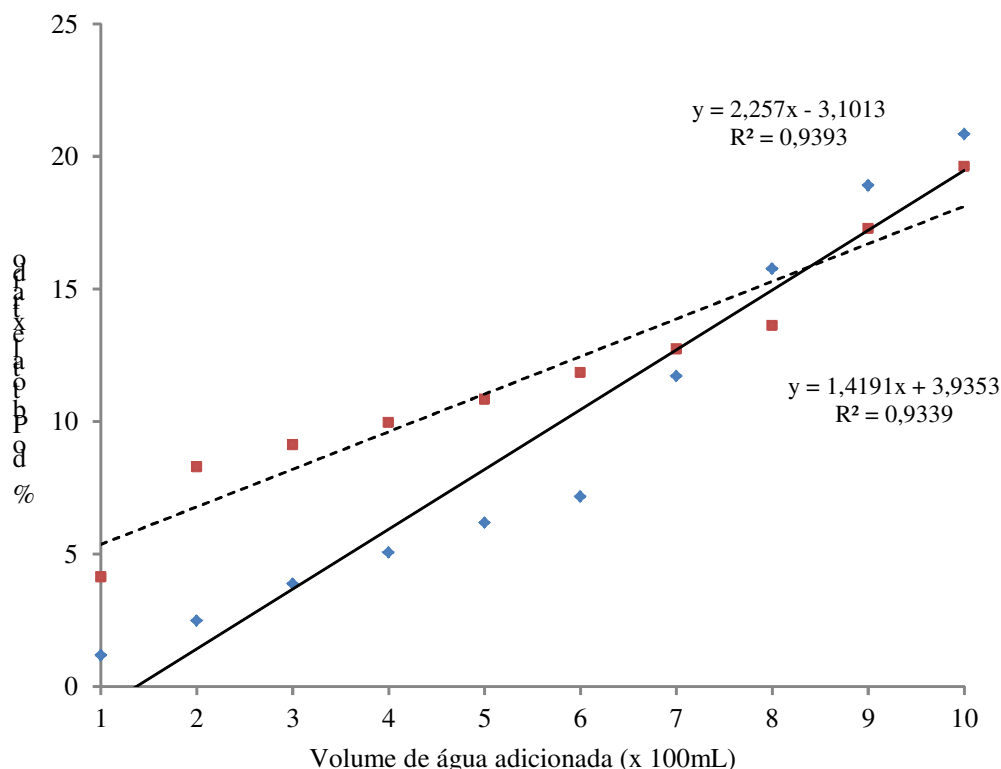


Figura 34: Remoção percentual de chumbo em meio com 150 e 300 mmol L⁻¹ EDTA em 10 coletas.

Ambas as curvas com significância de 1% pelo teste de Tukey.

Apesar da maioria dos metais apresentarem maior solubilidade em meio ácido, o EDTA é mais eficaz em meio básico, já que há maior desprotonação de seus seis sítios de quelação. Assim, a extração dos metais poderia ter sido maior se as condições do meio estivessem em pH mais elevado.

Nas Figuras 35 e 36, são mostradas as curvas geradas pela quantidade acumulada de metal extraído nos dois tratamentos com EDTA. Pode-se ver claramente que os metais seguiram padrões semelhantes em cada um dos tratamentos durante o tempo do experimento, aumentando de forma exponencial na segunda e na oitava coleta no tratamento com 150 mmol L⁻¹ de EDTA e, na sexta coleta, no tratamento com 300 mmol L⁻¹. O mecanismo pelo qual isto ocorreu não está bem claro e demandaria análises de extrações sequenciais a cada período de coleta do lixiviado, pois além da concentração do agente extrator, o tempo de contato entre este e os metais do solo mostrou-se muito importante. A esta mesma conclusão chegou Zhang et al. (2010a)

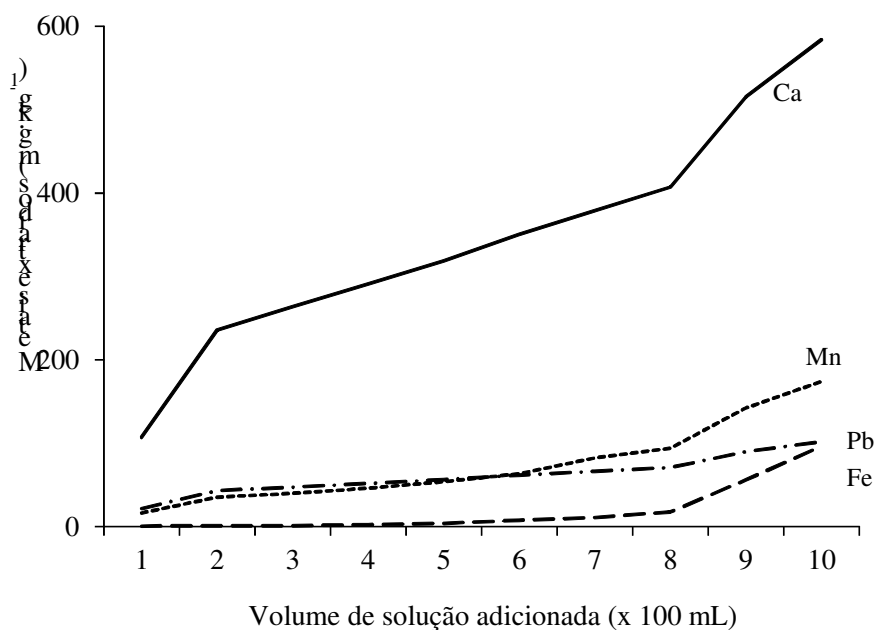


Figura 35: Variações nas extrações (acumulado) dos metais com solução de 150 mmol L⁻¹ de EDTA em 10 coletas de 100 mL

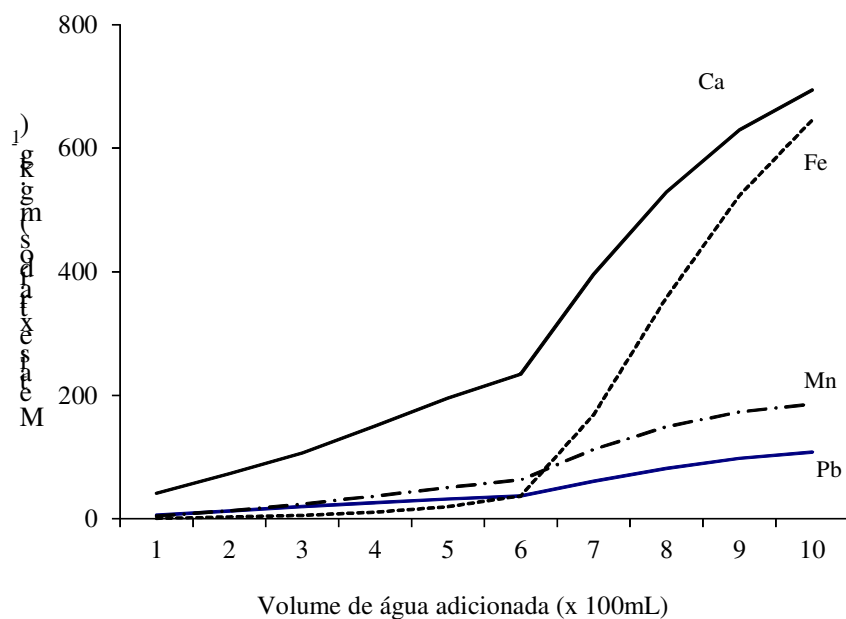


Figura 36: Variações nas extrações (acumulado) dos metais com solução de 300 mmol L⁻¹ de EDTA em 10 coletas

O comportamento dos metais obtidos com o experimento em coluna mostrou-se diferente daqueles realizado em pote, haja vista a menor relação entre os volumes extrator:solo que foi de um fator de 40 vezes. Além desta redução, há que se considerar a agitação a que se submeteram as amostras nos potes, o que incrementa o contato entre as partículas do solo e o EDTA, modificando os resultados (ZHANG et al., 2010a).

3.6. CONCLUSÕES

- Dentre os extratores avaliados, o mais eficiente na extração dos elementos bário e chumbo é o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA).
- A remoção do bário na técnica de lavagem *in situ* foi insignificante e a do chumbo ficou próxima a 20% de seu total.
- Nas condições deste experimento a lavagem *ex-situ* mostrou-se mais eficiente para a remoção do bário e chumbo do que a lavagem *in situ*.

4. CAPÍTULO III

**EFEITO DO EDTA NA INDUÇÃO DA FITOEXTRAÇÃO DE CHUMBO E
BÁRIO POR BRAQUIÁRIA (*B. decumbens* CV. BASILISK) E POR CÓRDIA-
AFRICANA (*Cordia africana*) EM SOLO CONTAMINADO**

4.1. RESUMO

Com o propósito de verificar a redução dos níveis de chumbo e bário no material estudado, utilizou-se a técnica de fitorremediação. Para tal, foi implantado um experimento em casa de vegetação no campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. O experimento foi iniciado em março de 2009 findando em dezembro do mesmo ano. Foram utilizadas duas espécies, uma herbácea, braquiária (*Brachiaria decumbens* cv. Basilisk) e outra arbórea, córdia (*Cordia africana*). As plantas se desenvolveram em vasos com 4 kg de substrato, com 3 tratamentos e em quatro repetições: um dos tratamentos serviu como testemunha e recebeu apenas água deionizada e nutrientes (solução de Hoagland a 25% de força iônica) durante seu desenvolvimento, enquanto os outros receberam, além dos nutrientes, 6 mmol L⁻¹ de ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), adicionados em um dos tratamentos em 3 aplicações de 2 mmol L⁻¹ e, no último tratamento, em uma única aplicação. Após um período que variou de 150 dias para a braquiária e 270 dias para a córdia, as plantas foram coletadas tendo suas raízes e sua parte aérea avaliadas separadamente para comparação de produção de matéria seca. Estes materiais foram analisados quanto à concentração dos elementos contaminantes, bário e chumbo, bem como de outros metais. Avaliou-se o índice de translocação das plantas que foi maior na braquiária, tanto para o bário quanto para o chumbo. Uma pequena parte do total de bário e de chumbo presentes no solo foi removida por fitoextração. O EDTA não somente aumentou a fitoextração de chumbo na braquiária e de chumbo e bário na córdia, como também aumentou seu índice de translocação. O chumbo concentrou-se na raiz da braquiária e nas folhas da córdia. O bário concentrou-se na parte aérea da braquiária. A produção de matéria seca total na braquiária foi estatisticamente igual entre os tratamentos, enquanto na córdia, a testemunha apresentou maior produção, seguida do tratamento com adição parcelada de EDTA.

4.2. ABSTRACT

In order to verify the reduction of the levels of lead and barium in the studied waste, the phytoremediation method was used in a greenhouse on campus at Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, initiated on March 2009 and completed on December 2009. Two species were used: *Brachiaria decumbens* cv. Basilisk, an herbaceous plant, and *Cordia africana*, an arboreal. The plants grew up in vases with 4 kg of substratum (waste) with 3 treatments and repeated 4 times: one of them, used as control, received only deionized water and nutrients (Hoagland in 25% of ionic strength), while others, received 6 mmol L⁻¹ of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), besides nutrients, added in 3 portions of 2 mmol L⁻¹ and the last, one single application. After a period ranging 150 days for *Brachiaria* and 270 days for *Cordia*, the plants, were harvested with its roots and shoots separately dried and weighed till constant weight to compare dry matter production. These materials were analyzed considering the concentration of contaminant elements (lead and barium), as well as others metals. The translocation rate was determined and was higher in *Brachiaria* for both the lead and barium. A small quantity of the total barium and lead in the soil was removed by phytoextraction. EDTA increased not only the lead phytoextraction in *Brachiaria* and lead and barium in *Cordia*, but also increased their translocation. Lead was concentrated in the roots of *Brachiaria* and in the leaves in *Cordia*. Barium was concentrated in the shoots of *Brachiaria*. The total dry matter production was statistically similar between treatments in *Brachiaria*, while in *Cordia* the control showed greater production, followed by the treatment with split addition of EDTA.

4.3. INTRODUÇÃO

A fitorremediação, e em especial a fitoextração, tem recebido crescente atenção como uma alternativa promissora às técnicas de remediação que utilizam métodos físicos e químicos (LESTAN et al., 2007; SAIFULLAH et al., 2009) sendo esta a tecnologia de recuperação de solos que apresenta o maior potencial de desenvolvimento (ANSELMO & JONES, 2005).

A baixa tecnologia envolvida na execução das atividades de implantação desta técnica faz com que a fitorremediação apresente não somente um baixo custo (PULFORD & WATSON, 2003; EVANGELOU et al., 2007b), mas também melhor custo/benefício quando comparada a outros métodos (RASKIN & ENSLEY, 2000; EVANGELOU et al., 2007b); LESTAN et al., 2007)

O sucesso deste tratamento, fortemente determinado pela concentração de metais na planta e na sua produção de biomassa (GRČMAN, 2001), pode apresentar um bom desempenho mesmo que tal não ocorra já que, por sua característica intrínseca, mantém a atividade biológica e a estrutura do solo, atendendo a necessidade de conservação do solo, protegendo-o fisicamente da erosão, reduzindo a lixiviação dos metais e adicionando matéria orgânica, o que aumenta sua capacidade de reter mais fortemente os metais no solo (PULFORD & WATSON, 2003; NAGARAJU & RAJESH, 2003).

A escolha da *Brachiaria decumbens* e da *Cordia africana* ocorreu devido à primeira ter-se mostrado uma planta apropriada a trabalhos com fitorremediação (SANTOS, 2006), enquanto a outra se mostrou muito resistente à presença de metais na solução do solo (PEREIRA, 2009).

O objetivo deste capítulo foi o de verificar se as duas espécies de plantas extraem os metais bário e chumbo em quantidades suficientes para que sejam consideradas fitoextratoras e se poderiam ser usadas na fitoestabilização, cujo propósito é, mais que reduzir significativamente o teor total dos elementos tóxicos no solo.

4.4. MATERIAL E MÉTODOS

4.4.1 Caracterização do solo contaminado

O solo contaminado tem elevado teor de silte (62%) e de areia (38%), estando a argila quase ausente. Ele apresenta elevado teor de bases com cerca de 9,5 e 2,0 $\text{cmol}(\text{dm}^3)^{-1}$ de cálcio e magnésio, respectivamente, com pH em torno de 8,3 e com conseqüente baixo teor de alumínio em solução. O teor de carbono orgânico é baixo ($1,4 \text{ g kg}^{-1}$).

4.4.2. Delineamento, Instalação e Condução do Experimento de Fitorremediação

O experimento foi instalado e conduzido em casa de vegetação na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e as amostras do solo contaminado coletadas em Santa Maria do Oeste, no Paraná, sendo usadas como substrato de crescimento da *Brachiaria decumbens* cv. Basilisk e da *Cordia africana*. Maiores detalhes estão nos capítulos I e II deste estudo.

4.4.2.1. *Brachiaria decumbens*

Determinou-se 3 grupos experimentais com testemunha e 2 tratamentos – 3 doses de 2 mmol L^{-1} de EDTA e adição de 6 mmol L^{-1} de EDTA em uma única aplicação – em 4 repetições, formando uma matriz de 12 unidades experimentais (Figura 37).

Os vasos foram preenchidos com uma massa de 4 kg do solo contaminado, recebendo, então, as sementes, que foram colocadas em um número de 24 e, após a pega das mudas, fez-se o desbaste para 4 plantas por vaso. Os vasos foram mantidos com umidade equivalente a 80% da capacidade de campo, completando-se sempre com água deionizada. Após o primeiro mês, a cada 3 dias era adicionada cerca de 100 mL de solução de Hoagland a 25% de força iônica (Tabela 17).

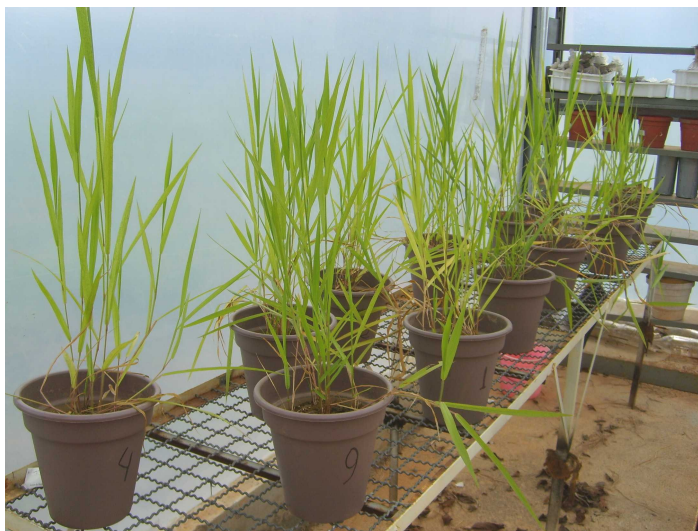


Figura 37: Braquiária aos 90 dias após semeadura.

Transcorridos 120 dias da semeadura, as plantas de braquiária do tratamento com adição parcelada de EDTA receberam a primeira dose de 2 mmol L^{-1} EDTA, sendo a segunda na semana seguinte e a terceira, na subsequente, momento em que o tratamento que receberia uma dose apenas, recebeu os 6 mmol L^{-1} de EDTA. Um mês após essa última aplicação foi realizada a colheita. As plantas haviam completado, então, um ciclo de 180 dias.

Tabela 17: Formulação da solução nutritiva de Hoagland's & Arnon N° 2.

Nutrientes	ml L ⁻¹
1 M NH ₄ H ₂ PO ₄	1,0
1 M KNO ₃	6,0
1 M Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	4,0
1 M MgSO ₄ .7H ₂ O	2,0

4.4.2.2. *Cordia africana*

A *Córdia-Africana* (Figura 38) é uma árvore semidecídua nativa da África e com cerca de 10 metros de altura. Da família Boraginaceae, possui folhas simples, ramagem longa e inflorescências axilares e terminais com flores brancas que desabrocham na primavera. (Lorenzi et al., 2003). Pereira (2009), trabalhando com *Cordia africana*, encontrou alta tolerância a elevadas concentrações de metais pesados como o zinco, o cádmio e o chumbo.



Figura 38: *Cordia africana* no campo.

Foto: Pereira (2009).

Foram estabelecidos 3 grupos experimentais com testemunha e 2 tratamentos – 3 doses de 2 mmol L⁻¹ de EDTA (tratamento 2) e adição de 6 mmol L⁻¹ de EDTA de uma só vez (tratamento 3) – em 4 repetições, formando matriz de 12 unidades experimentais (Figura 39).

Os vasos foram preenchidos com 4 kg de amostra do solo contaminado, recebendo mudas com idade de 8 meses, que foram escolhidas de forma a obter a maior homogeneidade entre as plantas, que tinham em torno de 70 cm de altura, diâmetro a 5 cm do nível do substrato variando de 0,93 a 1,14 cm e com 17-19 folhas. Plantou-se, então, uma por vaso, em um total de 12 plantas. Os vasos foram mantidos com o equivalente a 80% do volume-poro, completando-se sempre com água deionizada. Após o primeiro mês, a cada 3 dias eram adicionados cerca de 100 mL de solução de Hoagland a 25% de força iônica (Tabela 17).

Três mudas de córdia foram reservadas, antes do plantio, para análise do teor de bário e chumbo nas folhas, ramos, raízes e solo. A análise das mesmas não revelou teores de bário ou chumbo significativos. Transcorridos 225 dias da semeadura, as plantas de córdia do tratamento 2 receberam a primeira dose de 2 mmol L⁻¹ EDTA, sendo a segunda na semana

seguinte e a terceira, na outra, quando, então, o tratamento 3 recebeu os 6 mmol L⁻¹ de EDTA em adição única. Um mês após essa última aplicação foi realizada a colheita, tendo as plantas vivido um ciclo de 270 dias após o transplântio.



Figura 39: *Cordia africana* aos 60 dias após plantio.

4.4.3. Análises de Plantas

Um mês após a aplicação da dose única de EDTA fez-se a colheita de toda a planta (parte aérea e raízes), para verificação de absorção de metais pela planta, separando em raiz, caule e folhas (folhas e raízes, no caso da braquiaria). Separou o substrato das plantas, guardando o primeiro em sacos plásticos para posterior secagem ao ar e, análises químicas. As plantas foram lavadas em água corrente para remoção de material macroscópico, separadas as raízes da parte aérea e, então, enxaguadas com água deionizada. Após secagem ao ar, foram secas em estufas com 70 °C até peso constante, após o que foram pesadas.

O material seco foi moído em moinho tipo Willey com malha de 20 Mesh para que se processasse a digestão nitro-perclórica (ácido nítrico e perclórico na proporção 6:1) pelo método de Tedesco et al., (1995), com 5 mL para cada 0,5 g de amostra analisada, colocada em tubo de ensaio. A digestão foi realizada com a temperatura com cerca de 170°C por 3 h, adicionando-se, sempre que necessário, 2 mL repetindo o processo até completar-se a digestão. Após resfriamento, foi adicionada água deionizada até completar 20 mL, deixando-se repousar por 1 h. Feita a digestão, os teores de metais nos extratos, foram determinados por espectrofotômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

A partir dos valores de matéria seca em cada parte do vegetal, foi calculado seu acumulado e o índice de translocação (IT) que, segundo Abichequer & Bohnen (1998), é a relação entre a quantidade de um elemento na parte aérea e sua quantidade total na planta, o que equivale a dizer que é o percentual translocado da raiz às folhas e ramos.

4.4.4. Determinação dos Metais nas Diferentes Fases do Solo

Para a determinação das diferentes fases em que se encontram os contaminantes no resíduo, 12 potes plásticos foram preenchidos com 100 g de solo contaminado, com 3 concentrações de EDTA (0; 2; 6 mmol L⁻¹) e incubados por 20 dias. Posteriormente foi feita a extração sequencial para verificação das frações do solo em que se encontram o chumbo e o bário, bem como os outros metais analisados (cálcio; ferro e manganês), elementos importantes na avaliação da dinâmica dos contaminantes e do quelante, no solo e nas plantas.

4.4.5. Fracionamento dos Metais no Solo Lavado

Em potes de polietileno, foram colocados 100 g do solo contaminado aos quais foi adicionada água deionizada em 5 deles e EDTA, em duas concentrações - 2 mmol L^{-1} e 6 mmol L^{-1} -, em outros 10 potes - uma testemunha e dois tratamentos em 5 repetições -, perfazendo um total de 15 potes.

Após 28 dias de incubação, uma fração do solo foi removida, seca ao ar e analisada quanto aos teores dos metais estudados nas frações geoquímicas em que se encontram no solo. Para tal, foi utilizado o método de extração sequencial proposto por Ure et al. (1993) e modificado por Rauret et al. (1999) e que consta de 4 frações.

- **Fração Ácido solúvel e/ou especificamente trocável (F1) = $\text{CH}_3\text{COOH } 0,11 \text{ mol L}^{-1}$.**

Foi adicionado 40 mL da solução de $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético sobre 1 grama do substrato em tubo de centrífuga, tipo Falcon e agitados em agitador de mesa horizontal por 20 horas. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 rpm. A fase líquida (sobrenadante) foi retirada e a sólida retida no tubo foi lavada com água destilada e deionizada para se adicionar a próxima solução extratora. O procedimento de limpeza da matriz consistiu em adicionar um volume de 10 mL de água deionizada aos tubos, agitados por 15 minutos e novamente centrifugados para separação das fases. Esta solução resultante foi adicionada junto com a obtida anteriormente e completado o volume a 50 mL.

- **Fração ligada a óxidos (F2) = $\text{NH}_2\text{OH.HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ pH} = 2$**

Foi adicionado 40 mL da solução de hidroxilamina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ao sólido lavado na 1ª etapa e agitado por 20 horas. Após a agitação as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 rpm separando as fases sólida e líquida. A limpeza da matriz retida no tubo Falcon foi feita conforme o procedimento da primeira etapa e completado o volume até 50 mL.

- **Fração associada à matéria orgânica (F3) = $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ } 8,8 \text{ mol L}^{-1} + \text{CH}_3\text{COONH}_4 \text{ } 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ pH} = 2,0$**

Foi adicionado 10 mL da solução água oxigenada $8,8 \text{ mol L}^{-1}$ ao sólido lavado na 2ª etapa permanecendo por 1 hora em temperatura ambiente com agitação manual ocasional. As amostras foram então colocadas em banho-maria a 85°C até redução do volume a 2-3 mL. Em seguida, foram adicionados aos tubos mais 10 mL da solução “C”, repetindo o procedimento de banho-maria até alcançar 2-3 mL. Depois, foram adicionados 50 mL da solução de acetato de amônio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ seguindo os procedimentos conforme as etapas anteriores.

- **Fração residual (F4) = Pseudototal – (F1 + F2 + F3)**

- **Determinação do pseudototal (água-régia):**

Em tubo de vidro com 1 mL de água deionizada foi colocado 1 g de solo, acrescentando-se 7 mL de $\text{HCl } 12 \text{ mol L}^{-1}$, seguido de 2,3 mL de $\text{HNO}_3 \text{ } 15,8 \text{ mol L}^{-1}$, gota a gota para reduzir a espuma que se formou, tendo-se deixado por 18 h a temperatura ambiente para a lenta oxidação da matéria orgânica do solo. Após resfriamento, filtrou-se em filtro milipore $0,45 \mu\text{m}$ e adicionou-se água deionizada à solução até completar 50 mL.

4.4.6. Tratamento Estatístico dos Dados

Foi utilizado o teste de Tukey a 5% como procedimento para comparação das médias obtidas e todas as análises estatística foram realizadas com SAS 9 software (SAS 2002).

4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.5.1. Fracionamento Geoquímico do Substrato

O fracionamento geoquímico de 5 amostras de solo com 0; 2 e 6 mmol L⁻¹ de EDTA foi feito após a incubação das mesmas por 20 dias. Os resultados mostraram que foram estatisticamente significativas as mudanças nas frações F2 do bário e F1 do ferro (Figuras 40 e 43), indicando que as concentrações de EDTA utilizadas no experimento não foram suficientes para promover uma dissolução marcante das frações menos lábeis.

O bário estava em sua quase totalidade na fração mais recalcitrante (F4), apresentando pequenas concentrações nas outras frações do solo (Figura 40). A variação entre as frações F2, apesar de estatisticamente significativas, numericamente é pouco representativa.

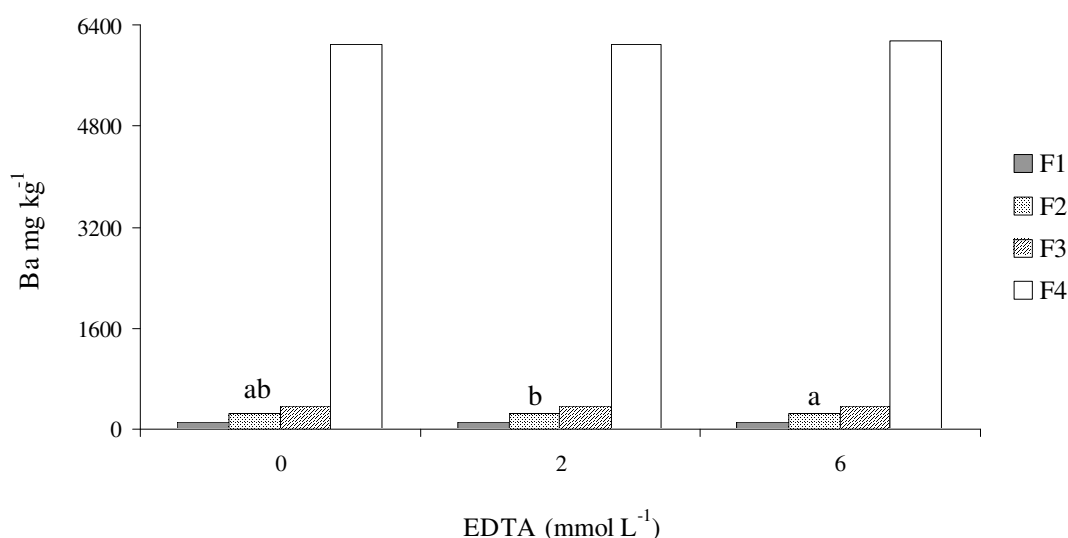


Figura 40: Fracionamento geoquímico para bário com e sem adição de EDTA.

*desvio padrão menor que 20% do valor da média da amostra não está representado (valores no Anexo III).

O chumbo apresentou cerca de 10% de seu total na F1 (troçável e ligado a carbonatos) e cerca de 30% na F2 (Figura 41). Esta ligação com carbonatos e óxidos foi mencionada por Pichtel et al. (2000), tendo Xia et al. (2009) afirmado que o chumbo encontra grande afinidade por óxidos de Fe e, principalmente, de manganês.

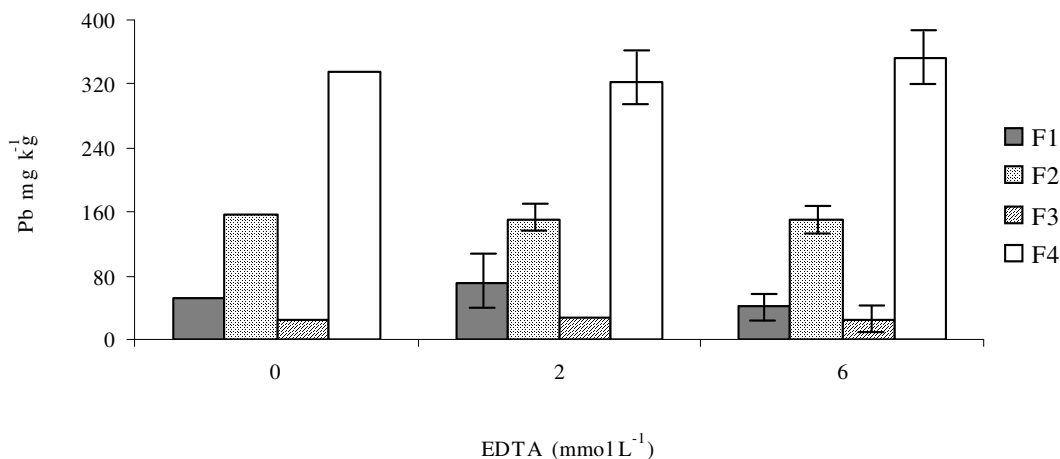


Figura 41: Fracionamento geoquímico para chumbo com e sem adição de EDTA.

* desvio padrão menor que 20% do valor da média da amostra não está representado (valores no Anexo III).

Na Figura 41, observa-se que a fração F1 não variou significativamente para o Pb (5% pelo teste de Tukey) com a adição do EDTA, contrariando estudo de Grčman et al. (2003) que mostrou acentuado aumento do chumbo na solução do solo com a adição de 3 mmol L⁻¹ do mencionado quelante. O aumento na concentração de EDTA não alterou significativamente as frações geoquímicas para o chumbo.

Em seu fracionamento, o cálcio também não variou significativamente com a presença do EDTA, permanecendo com quase 70% na F1 em todos os tratamentos (Figura 42), o que indica uma alta disponibilidade para as plantas (biodisponibilidade). Essa maior labilidade do cálcio faz com que sua extração natural seja muito maior que a promovida pelo EDTA (KIM et al., 2003; FINZGAR & LESTAN, 2007).

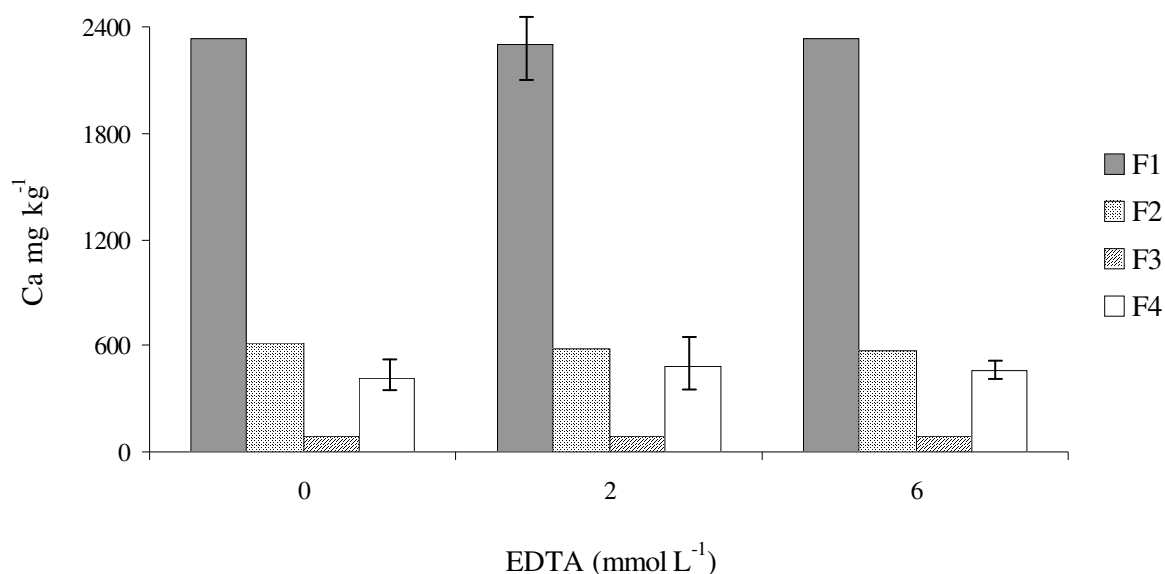


Figura 42: Fracionamento geoquímico para cálcio com e sem adição de EDTA.

*desvio padrão menor que 20% do valor da média da amostra não está representado (valores no Anexo III).

O ferro (Figura 43) foi o metal analisado com maior percentual na fração F4, estando praticamente ausente na F1, mas com uma diferença significativa nesta fração no tratamento com 6 mmol L⁻¹ de EDTA (o único dentre os metais analisados), o que pode ter sido devido ao início da dissolução do ferro, haja vista sua alta constante de estabilidade com esse quelante (Tabela 15). Verificou-se uma redução da fração F4 apenas quando incubado com uma solução de 300 mmol L⁻¹ (Tabela 17), concentração que deve ter permitido a dissolução de parte do óxido de ferro cristalino, conforme verificou Vaxevanidou et al. (2008).

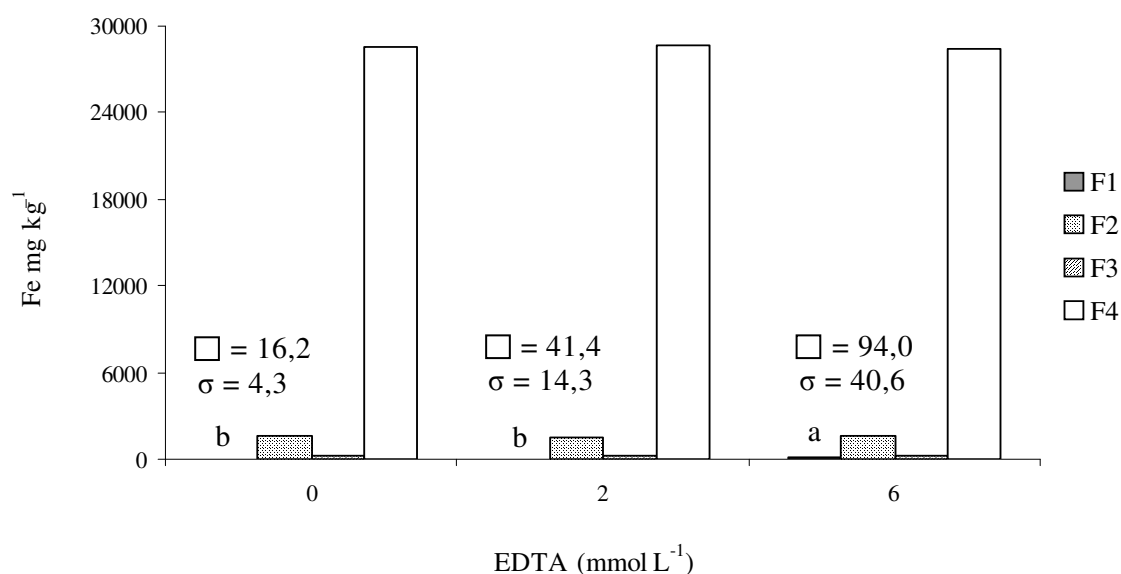


Figura 43: Fracionamento geoquímico ferro com e sem adição de EDTA.

* valores da média e do desvio padrão da fração F1 estão no corpo do gráfico; valores de desvio padrão menores que 20% do valor da média da amostra não estão representados (valores no Anexo III).

O manganês (Figura 44) apresentou elevada concentração na F1, sendo maior ainda na fração F2, mostrando maior labilidade deste metal exatamente na fração que contém os óxidos de ferro e os de Mn, que estão presentes tanto nas formas mais redutíveis quanto nas amorfas.

Silveira et al. (2006) demonstrou que a metodologia de fracionamento utilizada neste trabalho permite que parte destes óxidos apareça como se estivessem na F4, estando, destarte, menos insolúvel do que o método propõe.

Essa grande quantidade de manganês na F2 provavelmente se correlaciona com a expressiva quantidade de chumbo (quase 30%) na mesma fração, haja vista a alta afinidade deste último por óxidos de manganês (MA & UREN, 1998).

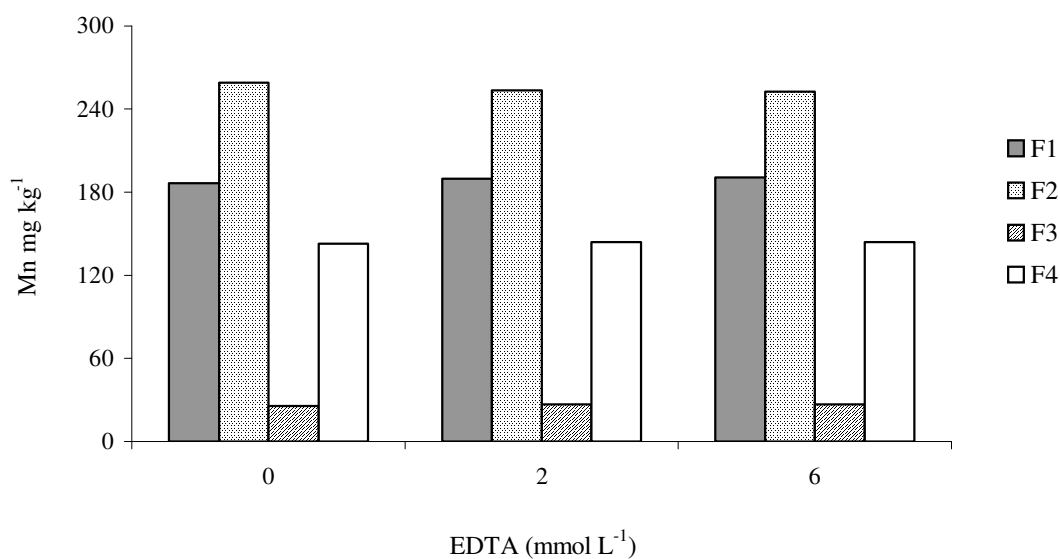


Figura 44: Fracionamento geoquímico manganês com e sem adição de EDTA.

*desvio padrão menor que 20% do valor da média da amostra não está representado (valores no Anexo III).

4.5.2. *Brachiaria decumbens*

As plantas desenvolveram-se sem nenhum sintoma de estresse até o momento da adição do EDTA. O tratamento que recebeu a primeira das 3 doses de 2 mmol L⁻¹ de EDTA, passou a apresentar folhas com verde de coloração mais intensa aos 125 dias após a semeadura, o que pode ter sido proporcionado pela maior solubilização de elementos nutrientes pelo quelante adicionado.

No tratamento que recebeu uma dose única de EDTA (6 mmol L⁻¹), 140 dias após a semeadura, as plantas apresentaram bronzeamento das folhas e início de necrose na mesma semana da aplicação do extrator, seguindo assim até o momento da colheita - 4 semanas após a última aplicação - quando duas já se encontravam mortas. Liphadzi & Kirkham (2006) verificaram que 7 mmol de EDTA aumentaram a solubilização dos metais presentes no solo causando fitotoxicidade. Menção semelhante sobre a fitotoxicidade foi feita por Neugschwandtner et al. (2008). Estes sintomas, portanto, podem ter sido causados pela toxicidade por chumbo e/ou pelo próprio EDTA.

A produção de matéria seca de braquiária entre os tratamentos foi estatisticamente igual (Tabela 18), o que mostra a boa tolerância desta planta ao EDTA, pelo menos durante o período do experimento, haja vista que duas das plantas do tratamento que recebeu uma única aplicação do extrator, morreram na semana da colheita, levando ao maior desvio padrão.

Santos et al. (2006), trabalhando com braquiária, encontraram diferença significativa na produção de matéria seca entre a testemunha (maior produção) e a com EDTA, indicando a fitotoxicidade deste e Neugschwandtner et al. (2008), trabalhando com milho em aplicações únicas e parceladas, encontraram visíveis sinais de fitotoxicidade nos tratamentos com aplicação única de 6 e 9 mmol EDTA L⁻¹, causando morte de plantas antes da colheita.

Tabela 18: Produção de matéria seca nas diferentes partes vegetativas de braquiária.

Tratamentos	—— Matéria Seca (gramas por vaso) ——		
	—— Parte Aérea ——	—— Raiz ——	—— MS Total ——
Testemunha	16,04 ^{NS} (±2,42)	6,43 ^{NS} (±0,67)	22,47 ^{NS} (±2,5)
3 x 2mmol L ⁻¹	19,70 ^{NS} (±8,04)	4,78 ^{NS} (±2,55)	24,48 ^{NS} (±9,9)
1 x 6mmol L ⁻¹	13,75 ^{NS} (±6,55)	3,87 ^{NS} (±0,74)	17,62 ^{NS} (±7,2)

NS – Diferenças não significativa a 5% no teste de Tukey, na coluna.

Não foi observada diferença significativa entre os tratamentos para concentração de bário na planta (Tabela 19), com aumento acentuado na concentração de chumbo nas folhas - principalmente no tratamento que recebeu a aplicação única de 6 mmol L⁻¹ -, e nas raízes. Essa indução de absorção de Pb pelas raízes foi observada por Doumet et al. (2008).

Nota-se que o tratamento de adição parcelada reteve a maior quantidade de chumbo na raiz, reduzindo, a translocação deste elemento para a parte aérea. Essa capacidade de reter íons de metais pesados pode ser devido à oportunidade da planta adquirir mecanismos de adaptação e superar os danos causados pelo EDTA adicionado em pequena quantidade, conforme observaram Vassil et al. (1998).

Tabela 19: Média da concentração de metais nas folhas e raízes de braquiária (mg kg⁻¹) nos três tratamentos.

Metal	Folha			Raiz		
	0	3 x 2	6	0	3 x 2	6
Ba	26,9 ^{NS} (±11,6)	27,3 ^{NS} (±5,55)	24,5 ^{NS} (±9,39)	17,6 ^{NS} (±2,07)	18,5 ^{NS} (±5,11)	20,9 ^{NS} (±9,39)
Pb	0,1 B (±0,0)	1,7 B (±0,13)	6,5 A (±6,36)	1,14 B (±0,35)	5,3 A (±2,21)	4,2 AB (±1,80)
Ca	7431 AB (±112)	7227 B (±1043)	8788 A (±753)	6847 ^{NS} (±537)	4475 ^{NS} (±606)	4443 ^{NS} (±646)
Fe	321 C (±47,7)	589 B (±91)	1102 A (±124)	2855 C (±671)	7132 A (±622)	5412 B (±381)
Mn	64 C (±7,45)	142 B (±27,1)	604 A (±45,5)	136 C (±8,0)	455 A (±3,2)	344 B (±32,4)

Letras diferentes nas linhas diferem estatisticamente pelo teste de Tukey 5% ou menos, por parte da planta;
NS = Não significativo.

O acúmulo dos metais nas partes das plantas (Tabela 20), resultado da multiplicação da concentração nestas partes pela sua produção de matéria seca, não foi significativo para o bário sendo que, para o chumbo, esse acumulado nas folhas foi maior no tratamento com adição única e, na raiz, maior naquele com adição parcelada. Estes dados, somados às informações do índice de translocação, sugerem que a dose única é mais eficaz na fitoextração de chumbo, resultado também encontrado por Neugschwandtner et al. (2008).

Tabela 20: Acumulado de metais nas folhas e raízes de braquiária (mg vaso⁻¹) nos três tratamentos.

Metal	Folha			Raiz		
	0	3 x 2	6	0	3 x 2	6
Ba	0,42 ^{NS} (±0,16)	0,56 ^{NS} (±0,29)	0,34 ^{NS} (±0,18)	0,11 ^{NS} (±0,02)	0,09 ^{NS} (±0,04)	0,08 ^{NS} (±0,03)
Pb	0,01 B (±0,00)	0,03 B (±0,01)	0,10 A (±0,02)	0,01 B (±0,00)	0,02 A (±0,01)	0,02 AB (±0,00)
Ca	119,3 ^{NS} (±18,9)	148,3 ^{NS} (±69,7)	122,1 ^{NS} (±62,7)	44,1 A (±6,3)	22,0 B (±13,1)	16,9 B (±2,3)
Fe	5,2 B (±1,49)	11,3 AB (±4,42)	14,7 A (±6,19)	18,3 ^{NS} (±4,49)	35,2 ^{NS} (±22,1)	20,9 ^{NS} (±4,1)
Mn	1,0 B (±0,09)	2,7 B (±0,90)	8,3 A (±4,0)	0,9 ^{NS} (±0,08)	2,2 ^{NS} (±1,14)	1,3 ^{NS} (±0,30)

Letras diferentes nas linhas diferem estatisticamente pelo teste de Tukey 5% ou menos, em cada parte da planta.

O valor de pH do solo (8,3) antes da semeadura, baixou para, na média, 8,0 na testemunha; 7,4 no tratamento de adição parcelada e 7,2 no de adição única.

As médias do índice de translocação (IT) para as plantas de braquiária podem ser vistas na Tabela 21.

$$IT = \frac{\text{Me na parte aérea}}{\text{Me na planta}},$$

onde M é a massa do metal contaminante

O chumbo apresentou índice superior a 50%, mesmo no tratamento sem quelante, ultrapassando os 85% com a dose única de EDTA, o que contradiz Pulford & Watson (2003), que afirmam serem duas as maiores limitações para a fitoextração de chumbo: a baixa biodisponibilidade e a pequena translocação da raiz para as folhas. Também Pichtel et al. (2000) trabalhando com outra espécie que não a braquiária, encontraram limitada mobilidade

do chumbo uma vez dentro da planta. Santos et al. (2006) citam diversos trabalhos em que a presença de EDTA aumenta a concentração de chumbo nas folhas.

Tabela 21: Índice de Translocação (IT) nas plantas de braquiária (média).

EDTA (mmol L ⁻¹)	Metais				
	Ba	Pb	Ca	Fe	Mn
	%				
0	78,5 (±7,4)	52,3 (±7,7)	73,0 (±2,9)	22,2 (±6,6)	53,9 (±3,9)
3 x 2	86,7 (±8,3)	67,9 (±13,4)	87,1 (±5,2)	24,3 (±11,2)	55,1 (±7,7)
6	81,4 (±12,5)	86,2 (±2,8)	87,8 (±5,7)	41,3 (±7,6)	86,1 (±4,9)

Para a verificação da eficiência de fitoextração pode ser utilizado o fator de remediação (FR), conforme proposta de Vyslouzilova et al. (2003), que seria:

$$FR = [M(\text{planta}) \times \text{Peso da planta} / M(\text{solo}) \times \text{peso do vaso}] \times 100,$$

onde M é a concentração do metal contaminante.

Assim, o FR da braquiária seria, para o bário, da ordem de 0,0020%; 0,0024 e 0,0016% para a testemunha e para os tratamentos com aplicação parcelada e única de EDTA, respectivamente. Para o chumbo os valores foram de 0,0009; 0,0022; e 0,0053% para a testemunha e tratamentos com adição parcelada e única, respectivamente.

Estes valores são bem inferiores aos mencionados por Huang et al. (1997) que afirmam que uma fitoextração ser economicamente viável, mais que 1% do total de metal no solo deve ser absorvido pela parte aérea da planta.

4.5.3. *Cordia africana*

Durante seu desenvolvimento, as plantas de córdia foram mantidas com umidade do vaso em 80% da capacidade de campo e receberam solução nutritiva (Hoagland 25%) desde 30 dias a contar do transplante. As plantas apresentaram amarelecimento em mosaico - cuja causa não foi determinada -, perda de folhas e dos ponteiros, porém sempre rebrotaram com folhas saudáveis. Após o transplante, as plantas aumentaram sua altura e diâmetro rapidamente, tendo reduzido o crescimento vertical nos meses mais frios, mantendo, porém, com engrossamento contínuo do caule até o momento da coleta.

Quando analisadas separadamente as folhas; o conjunto de ramos e caule; e as raízes da córdia, não houve diferença significativa entre os tratamentos em relação à produção de matéria seca, apenas no peso total produzido é que se verificou uma maior produção da testemunha seguida pelo tratamento de adição parcelada (Tabela 22).

Tabela 22: Produção de matéria seca nas diferentes partes vegetativas de córdia.

Tratamentos	Matéria Seca (gramas por vaso)				
	Folha	Ramos	Raiz	Parte Aérea	Total
Testemunha	15,73 ^{NS}	25,40 ^{NS}	31,53 ^{NS}	41,13 ^{NS}	72,66 A
	(±0,6)	(±3,0)	(±35,0)	(±2,8)	(±4,7)
3 x 2 mmol L ⁻¹	15,79 ^{NS}	25,22 ^{NS}	26,95 ^{NS}	41,01 ^{NS}	67,96 AB
	(±1,5)	(±2,1)	(±2,9)	(±2,0)	(±2,9)
1 x 6mmol L ⁻¹	13,22 ^{NS}	22,55 ^{NS}	26,05 ^{NS}	35,77 ^{NS}	61,81 B
	(±2,3)	(±2,7)	(±3,1)	(±4,1)	(±6,8)

Letras diferentes nas colunas diferem estatisticamente pelo teste de Tukey 5%. NS - Não significativo.

Apesar da ação do EDTA ter se mostrado efetiva para a absorção do chumbo pela córdia, o mesmo não ocorreu em relação ao bário, que apresentou concentrações semelhantes entre os tratamentos (Tabela 23). A grande extração de bário (acima de 500 mg kg⁻¹), independentemente da presença do extrator, mostra uma boa capacidade dessa planta para a extração deste metal, pois Pichtel et al. (2000) trabalharam com 14 plantas e todas apresentaram uma absorção insignificante deste metal. À exceção do bário, todos os metais apresentam maiores valores nos tratamentos que receberam EDTA.

Tabela 23: Média da concentração de metais nas folhas, ramos e raízes de córdia (mg kg⁻¹) nos três tratamentos.

Metal	Folha			Ramo			Raiz		
	0	3 x 2	6	0	3 x 2	6	0	3 x 2	6
Ba	583 ^{NS} (±77,8)	602 ^{NS} (±26,6)	515 ^{NS} (±74,3)	178 ^{NS} (±114,6)	205 ^{NS} (±109,7)	234 ^{NS} (±50,1)	319 B (±201,2)	517 AB (±96,5)	597 A (±16,8)
Pb	0,0 B (±0,0)	207 A (±34,7)	183 A (±55,4)	0,0 ^{NS} (±0,0)	2,1 ^{NS} (±0,2)	32 ^{NS} (±37,8)	37 ^{NS} (±20,6)	48 ^{NS} (±14,7)	100 ^{NS} (±60,5)
Ca	9456 B (±592,2)	12398 B (±1784)	21390 A (±4800)	5737 A (±2942)	2259 B (±354,5)	3792AB (±203,4)	8676 ^{NS} (±3589)	7808 ^{NS} (±1478)	7329 ^{NS} (±2078)
Fe	403 B (±113,4)	627 B (±186,3)	2029 A (±943,3)	80 A (±9,3)	54 B (±10,0)	94 A (±14,4)	4297 ^{NS} (±962,6)	4063 ^{NS} (±769,0)	3057 ^{NS} (±592,8)
Mn	126 B (±18,3)	178 B (±60,4)	472 A (±200,9)	9 B (±0,7)	7 B (±0,8)	43 A (±23,8)	153 B (±35,0)	98 B (±2,0)	221 A (±40,0)

Letras diferentes nas linhas, diferem estatisticamente pelo teste de Tukey 5% ou menos, em cada parte da planta NS = Não significativo.

O acumulado dos metais nas partes da planta de córdia (Tabela 24) mostra diferenças significativas nas folhas para todos os metais, inclusive a do bário e chumbo, sendo sempre maior no tratamento que recebeu doses parceladas de EDTA. Isto se torna preocupante, já que a córdia é uma planta caducifólia (LORENZI, 2003) e suas folhas retornariam os metais ao solo via biodegradação destas folhas, além de que poderia haver uma dispersão da contaminação. Pichtel et al. (2000) mencionam esta preocupação com a queda e dispersão das folhas de plantas em área de biorremediação.

Tabela 24: Acumulado de metais nas folhas, ramos e raízes de córdia (mg vaso⁻¹) nos três tratamentos.

Metal	Folha			Ramo			Raiz		
	0	3 x 2	6	0	3 x 2	6	0	3 x 2	6
	mg kg ⁻¹								
Ba	9,2 A (±1,3)	9,5 A (±0,5)	6,8 B (±1,4)	4,3 ^{NS} (±2,4)	5,1 ^{NS} (±2,5)	5,3 ^{NS} (±1,2)	9,7 ^{NS} (±5,9)	13,9 ^{NS} (±3,0)	15,5 ^{NS} (±1,6)
Pb	0,0 C (±0,0)	3,3 A (±0,6)	2,3 B (±0,4)	0,0 ^{NS} (±0,0)	0,05 ^{NS} (±0,0)	0,73 ^{NS} (±0,9)	1,12 ^{NS} (±0,5)	1,27 ^{NS} (±0,2)	2,5 ^{NS} (±1,3)
Ca	149 B (±13,1)	197 B (±38,8)	274 A (±17,6)	144 A (±69,8)	57 B (±9,2)	86 AB (±13,5)	276 ^{NS} (±127,8)	208 ^{NS} (±27,2)	192 ^{NS} (±67,9)
Fe	6,4 B (±2,0)	10 B (±3,4)	25 A (±7,4)	2,0 A (±0,2)	1,4 B (±0,2)	2,1 A (±0,2)	134 A (±24,5)	108 AB (±15,1)	79 B (±13,7)
Mn	2,0 B (±0,4)	2,8 B (±0,9)	6,0 A (±1,6)	0,2 B (±0,0)	0,2 B (±0,0)	1,0 A (±0,6)	4,9 A (±1,3)	2,7 B (±0,3)	5,7 A (±0,9)

Letras diferentes nas linhas diferem estatisticamente pelo teste de Tukey 5% ou menos, por parte da planta NS - Não significativo.

O valor de pH do solo (8,6) antes da semeadura, manteve-se o mesmo na testemunha, abaixando para, na média, 8,2 no tratamento de adição parcelada e 7,6 no de adição única.

Os ITs da cordia (Tabela 25), foram, para o chumbo, de 0,0%; 71,2%; e 41,9% para os tratamentos sem EDTA; com aplicação de 6 mmol L⁻¹ parcelada; e em dose única, respectivamente. Os do bário foram de 39,5; 33,3 e 24,6% e, considerando-se apenas as folhas, órgãos que caem e se dispersam - portanto ambientalmente mais importantes -, os índices foram de 0,0; 72,3; e 55,0% para o chumbo, e de 58,1; 51,1; e 43,7% para o bário, para a mesma sequência de tratamentos.

O IT do bário na córdia foi bem mais baixo se comparado ao da braquiária (Tabela 21), ocorrendo o mesmo com relação ao chumbo. O acumulado de bário, no entanto, foi mais de dez vezes maior na córdia e, em relação ao chumbo, o acúmulo foi mais de 30 vezes maior na córdia.

Tabela 25: Índice de Translocação (IT) nas plantas de córdia (média).

EDTA (mmol L ⁻¹)	Metais				
	Ba	Pb	Ca	Fe	Mn
	%				
0	39,5(±11,2)	0,0 (±0,0)	26,2 (±9,0)	4,5 (±1,4)	28,1 (±9,0)
3 x 2	33,3(±4,2)	71,2 (±5,6)	42,6 (±6,5)	8,3 (±3,0)	49,7 (±9,7)
6	24,6(±4,6)	41,9 (±7,7)	49,7 (±7,6)	23,8 (±8,0)	47,0 (±7,5)

O fator de remediação (FR) da córdia apresentou valores bem maiores que os da braquiária sendo, para o bário, de: 0,05; 0,05; e 0,045 % para a testemunha e para os tratamentos com aplicação parcelada e única de EDTA, respectivamente.

Para o chumbo os valores foram de 0,0; 0,15; e 0,13%, respectivamente para a testemunha e para os tratamentos com aplicação parcelada e única de EDTA, valores ainda inferiores aos mencionados por Huang et al. (1997), de 1%, para que a fitoextração seja viável economicamente.

A massa de metais contaminantes acumulados nas partes vegetativas mostra que ambas as plantas não podem ser consideradas como fitoextratoras destes metais, podendo, no entanto, ser utilizadas como plantas fitoestabilizadoras com o estabelecimento na área contaminada até mesmo de forma concomitante.

4.6. CONCLUSÕES

- O EDTA aumentou a fitoextração e a translocação de chumbo em ambas as espécies estudadas.
- A adição parcelada de EDTA aumentou a absorção de chumbo pelas raízes da braquiária e reduziu seu acúmulo nas folhas. Na córdia as folhas acumularam mais chumbo nesse método de adição do agente quelante.
- Na córdia, o EDTA aumentou a absorção de bário pela raiz, mas não sua translocação.
- Os baixos valores do Fator de Remediação contra-indicam as duas espécies para trabalhos de fitoextração.
- A tolerância das duas espécies à toxicidade dos metais pesados e do EDTA, nas condições do experimento, indicam as mesmas para trabalhos de fitoestabilização em áreas contaminadas com bário e chumbo.

5. CONCLUSÕES GERAIS

- Segundo os valores orientadores da Resolução Conama 420 (2009), o solo foi caracterizado como contaminado pelos metais bário e chumbo.
- O extrator mais adequado para a lavagem do solo estudado foi o EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético).
- O método de lavagem *ex-situ* mostrou-se eficiente na remoção do bário e do chumbo, obtendo-se, no solo estudado, uma remoção de cerca de 95% do bário e 50% chumbo na concentração de 600 mmol L⁻¹ de EDTA.
- A lavagem do solo *in situ* não é indicada para a remoção do bário.
- Na fitorremediação, o EDTA incrementou a absorção de chumbo pela braquiária e pela córdia, e de bário pela córdia.
- A adição de EDTA nas duas diferentes formas de aplicação modificou o metabolismo das plantas em relação à absorção e translocação de metais.
- A adição de EDTA reduziu a produção de matéria seca total na córdia.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A aplicação da remediação ambiental em solos vem evoluindo de maneira crescente nos últimos 30 anos. O aumento de pesquisas na área, especialmente nos últimos 10 anos, permitiu conhecer as vantagens e as limitações das várias técnicas que vem sendo aplicadas.

À significativa melhoria das tecnologias envolvidas, como o desenvolvimento de novos extratores químicos, de plantas mais eficientes na fitoextração e mesmo a redução de custos deve-se somar o aumento da conscientização da população, que culmina no estabelecimento de novos padrões legais, fator que impulsiona a busca incessante por meios de limpeza dos solos mais eficazes.

Avaliando-se as técnicas hoje disponíveis para a descontaminação de bário e chumbo do solo estudado, a lavagem *ex-situ* do solo mostrou-se eficaz, apesar de demandar grande volume de extrator e, conseqüentemente, gerar grande volume de efluentes a ser tratado.

O volume de solução, necessário à remoção dos contaminantes, deveu-se principalmente à elevada concentração de cálcio que, estando presente nas frações mais lábeis do solo, absorveu significativa parte do EDTA antes que este pudesse complexar os metais contaminantes.

A concentração mais adequada à lavagem *ex-situ* foi determinada como sendo a de 600 mmol L⁻¹, o que representa 100 vezes o valor utilizado no experimento com fitorremediação, cuja concentração no solo mostrou alguns efeitos deletérios aos vegetais utilizados. Assim, haveria necessidade de realizar não apenas uma lavagem do solo com EDTA para remoção dos contaminantes, mas também a remoção deste extrator do solo – haja vista sua toxicidade - para que o mesmo, ao retornar ao terreno, possa, então, ter sua superfície recoberta por vegetação tolerante para que possa proceder-se, então, a fitoestabilização da área.

Outras pesquisas com extratores com menor fitotoxicidade são sugeridas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABICHEQUER, A.D.; BOHNEN, H. Eficiência de absorção, translocação e utilização de fósforo por variedades de trigo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.22, p.21-26, 1998.
- ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; BERTON, R.S. Análise química dos metais pesados. Tópicos em ciência do solo. 1ª ed. In: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG. v.2, p. 645-692. 2002
- ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O. Contaminação química e biorremediação do solo. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v.1, p.299-351, 2000.
- ACKAY, H; OGUZ, A.; KARAPIRE, C. Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments, **Water Resources**, v. 37, p. 813 – 822, 2003.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils**. London, Blackie A. & P., 2nd ed., 1995. 386p.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A. C. X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.16, n.2, p.271-276, 1992.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C. Formas químicas de zinco e sua absorção por plantas de milho cultivadas em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.18, n.2, p.313-320, 1994.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B ; BARRA, C.M.; LÃ, R.O. Química dos Metais Pesados no Solo. In: **Química e Mineralogia do Solo**/Editores Vander de Freitas Melo, Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni. – Viçosa, MG: SBCS, 2009. p. 249-312.
- AMER, S.; KANLUEN, R. Removal of chelated metals. **Pollution Engineering**, 36-38, may 2006.
- ANDRADE, J.C.M. **Fitotransporte de metais em espécies arbóreas e arbustivas em aterro de resíduos sólidos urbanos**. Tese de doutorado em Engenharia Civil– Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005. 246 p.
- ANSELMO, A.L.F.; JONES, C.M. Fitorremediação de Solos Contaminados – o estado da arte. **XXV Encontro nacional de engenharia de produção**, Porto Alegre, RS. Anais. p. 5273-5280. 2005.
- ARDUINI, I.; GODBOLD, D.L. & ONNIS, A. Cadmiun and cooper uptake and distribution in Mediterranean tree seedlings. **Physiology Plant**, v.97, p.111-117, 1996.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-10004**: Resíduos sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2004a. 71p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005**: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004b. 16p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10006**: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004c. 3p.

ATHARI, R.; AHMAD, M. Heavy metal toxicity in legume-microsymbiont system. **Journal of Plant Nutrition**, v. 25, p. 369-386, 2002

AUDET, P. & CHAREST, C. Heavy metal phytoremediation from a meta-analytical perspective. **Environmental Pollution**, v. 147, p. 231-237. 2007.

AWAN, A.A.; QAZI, I.A.; KHALID, I.; Removal of heavy metals through adsorption using sand. **Journal of Environmental Sciences**. v.5, n.3, p.413-416. 2003.

BAIRD, C., **Química Ambiental**. Segunda edição. Bookman. Porto Alegre, 2002. 622p.

BERTON, R. S.; VALADARES, J. M. A. S.; CAMARGO, O. A.; BATAGLIA, O. C. Peletização do lodo de esgoto e adição de CaCO_3 na produção de matéria seca e absorção de Zn, Cu e Ni pelo milho em três latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.21, n.4, p.685-691, 1997.

BILITEWSKI, B.; HÄ RDTLE, G.; MAEK, K. **Waste Management**. Springer. Berlin. 1994. 699 p.

BRASIL. CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 357** de 17 de marco de 2005. 2005. 24p.

BRASIL. CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 420** de 28 de dezembro de 2009. 2009. 16p.

CAJUSTE, L.J.; LAIRD, R.J. The relationships between the phytoavailability and the extractability of heavy metals in contaminated soils. In: Ed. Iskandar, I. K.. Lewis publishers. **Environmental restoration of metals-contaminated soils**.. 2001. 304 p.

CALFA, B.A.; TOREM, M.L. Biorreagentes – aplicações na remoção de metais pesados contidos em efluentes líquidos por biossorção/bioflotação. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v.60, n.3, p. 537-542. Set. 2007

CARDOSO, L.C. **Petróleo – do poço ao posto**. Qualitymark. Rio de Janeiro. 2008. 176 p.

CARLS, E.G.; FENN, D.B.; CHAFFEY, S.A. Soil contamination by oil and gas drilling and production operations in Padre Island National Seashore, Texas, U.S.A. **Journal of Environmental Management**, v. 45, p. 273-386. 1995.

CARVALHO, J.R.P.; SILVEIRA, P.M.; VIEIRA, S.R. Geoestatística na determinação da variabilidade espacial de características químicas do solo sob diferentes preparos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 48, n.8, p. 1151-1159. 2002

CARVALHO, W.A.; ALVES, G.S.; SOUZA, A.O.; FONTANA, J.; VIGNADO, C. Removal of heavy metals from wastewater by brazilian natural materials. **Revista CENIC Ciências Químicas**, v.36, n. especial. 2005

CASTALDI, P.; SANTONA, L.; MELIS, P. Heavy metal immobilization y chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth. **Chemosphere**, v.60. p. 365-371. 2005.

CETESB. Amostragem do solo 6300. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. CETESB, GTZ. 2.ed. São Paulo:CETESB, 2001. 389 p.

CHAALAL, O.; ZEKRI, A.Y.; ISLAM, R. Uptake of heavy metals by microorganism: An experimental approach. **Energy Sources**, v. 27, p. 87-100. 2005

CHAUDHRY, F.M.; WALLACE, A.; MUELLER, R.T. Ba toxicity in plants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.8, p.795–797. 1977.

CHEN, Y-H.; MAO, Y.; HE, S-B.; GUO, P.; XU, K. Heat stress increases the efficiency of EDTA in phytoextraction of heavy metals. **Chemosphere**, v.67, p.1511-1517. 2007

CHLOPECKA, A.; BACON, J. R.; WILSON, M. J.; KAY, J. Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from southwest Poland. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, n.1, p. 69-79, 1996.

CHO, I-H.; LEE, N-H.; YANG, J-K, LEE, S-M. Treatment of wastewater containing Cu(II)-EDTA using immobilized TiO₂/solar light. **Journal of Environmental Sciences and Health**, v.42, p.165-170. 2007.

CORREA, O.L.S. Petróleo – **Noções sobre exploração, perfuração, produção e microbiologia**. Ed. Interciência. Rio de Janeiro. 2003. 90 p.

COSCIONE, A.R.; BERTON, R.S. Barium extraction potential by mustard, sunflower and castor bean. **Scientia Agricola**, v.66, n.1, p.59-63, 2009.

COSTA, M. C. R., **Avaliação da contaminação ambiental por metais pesados em áreas rurais próximas a uma indústria de reciclagem de chumbo no Vale do Paraíba do Sul – SP**. Tese de doutorado em Agronomia–Ciência do Solo - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2002. 210p.

COUTINHO, H. D.; BARBOSA, A. R. Fitorremediação: Considerações Gerais e Características de Utilização. **Silva Lusitana**, 15(1): 103 - 117, 2007.

DARBAN, A.K.; FORIERO, A.; YONG, R.N. Concentration effects of EDTA and chloride on the retention of trace metals in clays. **Engineering Geology**, v.57, p.81-94. 2000.

DARMAWAN; WADA, S.-I. Effect of clay mineralogy on the feasibility of eletrokinetic soil decontamination technology. **Applied Clay Science**, v. 20. p 283-293. 2002.

DAVIDSON, C.M.; GIBSON, M.D.; HAMILTON, E.; MacGILLIVRAY, B.H.; REGLINSKI, J.; REZABAL, E. The long-term environmental behavior of strontium and barium released from former mine workings in the granites of the Sunart region of Scotland, UK. **Chemosphere**, v. 58, p. 793-798. 2005.

DAVIS, A.; LINK, T. E.; BAUGH, K.; WITHMAN, R. Stabilization of lead in acid mine filtercake by addition of alkaline tailings. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, n.5, p. 1077-1082, 1996.

DEUEL JR., L.E. & HOLLIDAY, G.H. **Soil remediation for the petroleum extraction industry**. Penwell, Tulsa, Oklahoma, USA, second edition. 1997. 242 p.

DEUTSCH, C.V.; JOURNEL, A.G. **GSLIB: Geostatistical software library and user's guide**. New York, Oxford University Press. 1998. 369p.

DICKINSON, N. Strategies for sustainable woodland on contaminated soils. **Chemosphere**, v.41, p. 259-263. 2000.

Di PALMA, L.; FERRANTELLI, P.; MERLI, C.; BIANCIFIORI, F. Recovery of EDTA and metal precipitation from soil flushing solutions. **Journal of Harzadous Materials**, v. B103 , p. 153-158, 2003.

Di PALMA, L.; FERRANTELLI, P.; MEDICI, F. Heavy metals extraction from contaminated soil: Recovery of the flushing solution. **Journal of Environmental Management**, v. 77, p. 205-211. 2005.

DOELSCH, E.; MOUSSARD, G.; MACARY, H.S. Fractionation of tropical soil borne heavy metals – Comparison of two sequential extraction procedures. **Geoderma**, v. 143, p. 168-179. 2008.

DOUMETT, S.; LAMPERI, L.; CHECCHINI, L.; AZZARELLO, E.; MUGNAI, S.; MANCUSO, S.; PETRUZZELLI, G.; DEL BUBBA, M. Heavy metal distribution between contaminated soil and *Paulownia tomentosa*, in a pilot-scale assisted phytoremediation study: Influence of different complexing agents. **Chemosphere**, v. 72, p. 1481-1490. 2008.

DUNN, K.; YEN, T.F. Dissolution of barium sulfate scale depositis by chelating agents. Research communications. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 16, p. 2821-2824. 1999.

ECKENFELDER, JR., W.W. **Industrial Water pollution control**. McGraw Hill, New york, NY, third edition 2000. 578p.

EL SAMRANI, A.G. LARTIGES, B.S.; VILLIÉRAS, F. Chemical coagulation of combined sewer overflow: Heavy metal removal and treatment optimization. **Water Reasearch**, v. 42, p. 951-960. 2008.

ELTROP, L.; BROWN, G.; JOACHIM, O.; BRINKMANN, K. Lead tolerance of betula and salix in the mining area of Mechernich/Germany. **Plant and Soil**. Dordrecht, v. 131, n. 2, p. 279-285, 1991.

EN, Z.; VASIDOV, A.; TSIPIN, V.V.; TILLAIEV, T.; JUMANIYAZOVA, G. I. Study of elements uptake in plants from the soil to assess environmental contamination by toxic elements. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 505, p. 462-465. 2003.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Manual de métodos de análises de solos**. 2ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 1997, 214p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa do solo. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília: EMBRAPA. Rio de Janeiro. 2006. 306p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Test for evaluating solid waste vol. IA. Laboratory manual physical/chemical methods SW 846.** 3rd Ed. U.S. Government print. Office, Washington, D.C. 1995.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. A Citizen's guide to in situ soil flushing <http://www.clu-in.org/download/remed/soilflsh.pdf>. 1996. Acesso em abril de 2010

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. A Citizen's guide to soil washing <http://www.epa.gov/tio/download/citizens/soilwashing.pdf>. 2001. Acesso em abril de 2010

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. A Citizen's guide to bioremediation <http://www.epa.gov/swertio1/download/citizens/bioremediation.pdf>. 2002. Acesso em maio de 2007

EVANGELOU, W.H.M.; EBEL, M.; SCHAEFFER, A. Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil. Effect, mechanism toxicity and fate of chelating agents. **Chemosphere**, v. 68, p. 989-1003. 2007a

EVANGELOU, W.H.M.; BAUER, U.; EBEL, M.; SCHAEFFER, A. The influence of EDDS and EDTA on the uptake of heavy metals of Cd and Cu from soil with tobacco *Nicotiana tabacum*. **Chemosphere**, v. 68, p. 345-353. 2007b

FADIGAS, F.S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H. C. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, v. 62(2):151-159, 2002.

FADIGAS, F. ; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. ; MAZUR, N. ; ANJOS, L. H. ; FREIXO, A. A.. Estimation of reference values for cadmium, cobalt, chromium, copper, lead and zinc in Brazilian soils. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, v. 37(7): 945-959, 2006.

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas**. Textos acadêmicos. UFLA/Faepe. Lavras, MG 2001. 182p.

FINZGAR, N.; LESTAN, D. Multi-step leaching of Pb and Zn contaminated soils with EDTA. **Chemosphere**, v. 66, p.824-832. 2007

FORMOSINHO, S. J.; PIO, C. A.; BARROS J. H.; CAVALHEIRO, J. R. Parecer relativo ao tratamento de resíduos industriais perigosos. **Comissão científica independente de controle e fiscalização ambiental da co-incineração**. Aveiro, Maio de 2000. 319 p.

GARCÍA, A.M.; VILLORA, J.M.; MORENO, D.A.; RANNINGER, C.; CALLEJAS, P.; BARBA, M.F. Heavy metals bioremediation from polluted water by glass-ceramic materials. **Journal of the American Ceramic Society**, v.86, n.12, p.2200-2202. 2003

GOMES, P. C. **Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados influenciados por calagem e concentrações de metais em latossolo vermelho-amarelo**. Tese de doutorado em Solos e Nutrição de Plantas - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 1996. 161p.

GRATÃO, L. P.; PRASAD, V.V.M.; CARDOSO, F.P.; LEA, J.P.; AZEVEDO, A.R. Phytoremediation: green technology for the clean up of toxic metals in the environment. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 17, p. 53-64. 2005

GRAZZIOTTI, P.H.; SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S. Espécies arbóreas e ectomicorizas em relação ao excesso de metais pesados. In: CURI, N. et al. **Tópicos em Ciência do Solo**, v.5, p.55-105. 2003.

GRČMAN, H.; VELINKONJA-BOLTA, S.; VODNIK, D.; LESTAN, D. EDTA enhanced heavy metal phytoextraction: metal accumulation, leaching and toxicity. **Plant Soil**, v. 235, p.105-114. 2001

HOUAISS, A. **Dicionário da língua portuguesa**, Rio de Janeiro, 2001. 2922p.

HUANG, J. W.; CHEN, J.; BERTI, W. R. Phytoremediation of Pb-contaminated soils: role of synthetic chelates in lead phytoextraction. **Environmental Science Technology**, v.31, p.800-805, 1997.

HUSSEIN, H.; IBRAHIM, S.F.; KANDEEL, K.; MOAWAD, H. Biosorption of heavy metals from waste water using *Pseudomonas* sp. **Electronic Journal of Biotechnology**, v.7, n.1 p.38-46. 2004

IBEKWE, A. M.; ANGLE, J. S.; CHANEY, R. L.; BERKUM, P. Sewage sludge and heavy metal effects on nodulation and nitrogen fixation of legumes. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 24, n.6, p. 1199-1204, 1995.

IISI, International Iron and Steel Institute. **The management of steel plant ferruginous by-products**. Report. Brussels, 1994. 50 p.

IPPOLITO, A.J.; BARBARICK, A.K. Biosolids affect soil barium in a Dryland Wheat Agroecosystem . **Journal of Environmental Quality**, v. 35, p. 2333-2341. 2006.

JONES, D.L.; WILLIAMSON, K.L.; OWEN, A.G. Phytoremediation of landfill leachate. **Waste Management**. v. 26. p. 825-837 2006.

JONES, F.; JONES, P.; OGDEN, M.I.; RICHMOND, W.R.; ROHL, A.L.; SAUNDERS, M. The interaction of EDTA with barium sulfate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316 (2), p.553-561. 2007.

JUHASZ, A.L.; MAGESAN, G.; NAIDU, R. **Waste management**. Science publishers, Inc. Plymouth, UK. 2004. 355 p.

JUWARKAR, A.A.; NAIR, A.; DUBEY, K.V.; SINGH, S.K.; DEVOTTA, S. Biosurfactant technology for remediation of cadmium and lead contaminated soils. **Chemosphere**, v. 68, p. 1996-2002. 2007.

KIM, C.; LEE, Y.; ONG, S.K. Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils. **Chemosphere**, v. 51, p. 845-853. 2003.

KISIC, I.; MESIC, S.; BASIC, F.; BRKIC, V.; MESIC, M.; DURN, G.; ZGOREČEC, Z.; BERTOVIĆ, L. The effect of drilling fluids and crude oil on some characteristics of soil and crops. **Geoderma**, v. 149, p.209-216. 2009.

KRIGE, D. G. A statistical approach to some basic mine evaluation problems on the Witwatersrand. **Journal of the Chemical, Metallurgical and Mining Society of South Africa**, Johannesburg, v. 52, p. 151-163, 1951.

KULBAT, E.; OLANCZUK-NEYMAN, K.; QUANT, B.; GENEJA, M.; HAUSTEIN, E. Heavy metals removal in the mechanical-biological wastewater treatment plant “Wschód” in Gdansk. **Polish Journal of Environmental Studies**, v.2, n.5. p.635-641. 2003

KURNIAWAN, T.A.; LO, W-H.; CHAN, G.YS. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v.129. p.80-100. 2006.

LA GREGA, M.D.; BUCKINGHAM, P.L.; EVANS, J.C. **Hazardous Waste Management**. McGraw-Hill. 2001. 1202 p.

LATIMER, S. D.; DEVAL, M. S.; THOMAS, C.; ELLGAARD, E. G.; KUMAR, S. D.; THIEN, L.B. Dendrochronology and heavy metal deposition in tree rings of baldcypress. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, n.6, p. 1411-1419, 1996.

LeDUC & TERRY. Phytoremediation of toxic trace elements in soil and water. **Environmental Biotechnology**, v.32, p. 514-520. 2005.

LEŠTAN, D.; FINZGAR, N. Leaching of Pb contaminated soil using ozone/UV treatment of EDTA extractants. **Separation Science and Technology**, v.42. p. 1575-1584. 2007.

LEŠTAN, D.; LUO, C-l.; LI, X-d. The use chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review. **Environmental Pollution**, v. 153, p. 3-13. 2008.

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

LORENZI, H.; SOUZA, H.M.; TORRES, M.A.V. & BACHER, L.B. **Árvores Exóticas no Brasil - madeiras, ornamentais e exóticas**. Nova Odessa, SP: Instituto Plantarum. 2003. 384 p.

MA, Y.B.; UREN, N.C. Transformation of heavy metals added to soil – application of a new sequential extraction procedure. **Geoderma**, v.84, p.157-168, 1998.

MADRID, L. “Heavy metals”: Reminding a long-standing and sometimes forgotten controversy. **Geoderma**, v. 155, p. 128-129. 2010.

MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola**. Ed. Agronômica Ceres. São Paulo, 1976. 528p.

MARCHIOL, L.; LEITA, L.; MARTIN, M.; PERESSOTTI, A.; ZERBI, G. Physiological responses of two soybean cultivars to cadmium. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, n.3, p. 562-566, 1996.

MARQUES, A.P.G.C.; OLIVEIRA, R.S.; SAMARDJIEVA, K.A.; PISSARRA, J.; RANGEL, A.O.S.S.; CASTRO, P.M.L. EDDS and EDTA-enhanced zinc accumulation by *Solanum nigrum* inoculated with arbuscular mycorrhizal fungi grown in contaminated soil. **Chemosphere**, v. 70, p. 1002-1014. 2008.

MARTINS, A.L.S. **Remoção de chumbo e bário de um efluente aquoso via flotação por ar dissolvido**. Dissertação de mestrado em Agronomia – Ciência do Solo - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2009. 80p.

MATOS, A.T. **Fatores de retardamento e coeficiente de dispersão-difusão do zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa-MG**. Tese de doutorado em Solos e Nutrição de Plantas - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 1994. 110p.

McBRATNEY, A.B.; WEBSTER, R. Choosing functions for semi-variograms of soil properties and fitting them to sampling estimates. **Journal of Soil Science**, 37 (4): 617-639, 1986.

MEENA, A.K.; MISHRA, G.K.; RAI, P.K.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P.N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. **Journal of Harzadous Materials**, v.122. p. 161-170. 2005.

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

MELO, É. E. C.; NASCIMENTO, C. W. A.; ACCIOLY, A. M. A.; SANTOS, A. C. Q. Phytoextraction and fractionation of heavy metals in soil after multiple applications of natural chelants. **Scientia Agricola**, v.65, n.1, p.61-68, 2008.

MEMON, A.R.; AKTOPRAKLGIL, D.; OZDEMIR, A.; VERTII, A. Heavy metal accumulation and detoxification mechanisms in plants. **Turk Journal of Botany**, v. 25, p. 111-121. 2001.

MERMUT, A. R.; JAIN, J. C.; SONG, L.; KERRICH, R.; KOZAK, L.; JANA, S. Trace element concentrations of selected soils and fertilizers in Saskatchewan, Canada. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, n.4, p. 845-853, 1996.

MINEROPAR. **Atlas Geoquímico do Estado do Paraná**. Curitiba. Mineropar. 2001. 80p.

MISHRA, S.P.; SINGH, V.K. Ion exchangers in radioactive waste management. part X. Removal of barium ions from aqueous solutions by hydrous bismuth oxide using radiotracer technique. **Applied radiation and isotopes**, v. 49, n. 1-2, p. 43-48. 1998.

MOERI, E.; COELHO, R.; MARKER, A. **Remediação e revitalização de áreas contaminadas**, Ed. Signus. 2004. 233 p.

MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia do solo**. Ed. UFLA. Lavras, MG. 625p. 2002.

MURAKAMI, M.; AE, N. Potential for phytoextraction of copper, lead, and zinc by rice (*Oryza sativa* L.), soybean (*Glycine max* [L.] Merr.), and maize (*Zea mays* L.). **Journal of Harzadous Materials**, v.162. p. 1185-1192. 2009.

NAGARAJU, A.; RAJESH, K.G. Environmental impact of barites deposit: a case study from Mangampeta area. Disponível em: www.otf.wrcc.osmre.gov/library/proceed/sudbury2003/sudbury03/108.pdf. Acesso em 18 de novembro de 2008.

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

NATHANSON, J.A. **Basic environmental technology**. Pearson education. 2003. 532p.
NEUGSCHWANDTNER, W.R.; TLUSTOS, P.; KOMÁREK, M.; SZÁKOVÁ, J. Phytoextraction of Pb and Cd from a contaminated agricultural soil using different EDTA application regimes: Laboratory versus field scale measures of efficiency. **Geoderma**, v. 144, p. 446-454. 2008.

NICKELSON, S. A., WEST, S. D. Renal cadmium concentration in mice and shrews collected from forest lands treated with biosolids. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, n.1, p. 86-91, 1996.

ONKEN, B. M.; HOSSNER, L. R. Plant uptake and determination of arsenic species in soil solution under flooded conditions. **Journal of Environmental Quality**, v.25, n.2, p. 373-381, 1995.

PAIS, I.; JONES Jr., J.B. **The handbook of trace elements**. Boca Raton: St. Lucie Press, 1998. 223p.

PATOCZKA, J.; JOHNSON, R.K.; SCHERI, J.J. Trace heavy metals removal with ferric chloride. Disponível em: www.patoczka.net/Jurek%20Pages/Papers/Trace%20HeMe%20Removal%20with%20Ferric. Acesso em 8 de março de 2008.

PEREIRA, A. C. C. **Uso de materiais inertizantes e crescimento de espécies arbóreas em solo contaminado por metais pesados oriundos da baía de Sepetiba-Itaguaí-RJ**. Tese de doutorado em Agronomia-Ciência do Solo – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 2009. 114p.

PICHTEL, J.; KUROIWA, K.; SAWYERR, H.T. Distribution of Pb, Cd and Ba in soils and plants of two contaminated sites. **Environmental Pollution**, v. 110, p. 171-178. 2000.

PULFORD, I.D.; WATSON, C. Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees – a review. **Environmental International**, v. 29, p. 529-540. 2003.

PURCHASE, D.; MILES, J. R.; YOUNG, W.K.T. Cadmium uptake and nitrogen fixing ability in heavy-metal-resistant laboratory and field strains of *Rhizobium leguminosarum biovar trifolii*. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 22, p. 85-93. 1997.

RASKIN, I.; ENSLEY, B.D. **Phytoremediation of toxic metals – using plants to clean up the environment**. Edited by John Wiley & Sons. New York, NY. 2000. 304 p.

RAURET, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. **Talanta**, v. 46, p. 449 – 455, 1998.

RAURET, G.; LÓPEZ-SAÂNCHEZ, J.F.; SAHUQUILLO, A; RUBIO, R.; DAVIDSON, C.; URE, A.; QUEVAUVILLER, Ph. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. **Journal of Environmental Monitoring**, v.1, p. 57-61. 1999.

REIBLE, D.D. **Fundamentals of environmental engineering**. Lewis publishers. 1999. 526p.

REMON, E.; BOUCHARDON, J.-L.; CORNIER, B.; GUY, B.; LECLREC, J.-C.; FAURE, O. Soil characteristics, heavy metal availability and vegetation recovery at a former metallurgical landfill: implications in risk assessment and site restoration. **Environmental Pollution**. v. 137. p. 316-323. 2005.

RIVETT, M.O.; PETTS, J.; BUTLER, B.; MARTIN, I. Remediation of contaminated land and groundwater: experience in England and Wales. **Journal of Environmental Management**. v.65. p. 251-268. 2002.

ROBINSON, W.O.; WHETSTONE, R.R.; EDGINGTON, G. **The occurrence of barium in soils and plants**. US Department of Agriculture technical bulletin, 1013. p. :1–36. 1950.

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

ROMEIRO, S.; LAGÔA, A. M.M.A.; FURLANI, P. R.; ABREU, C. A.; PEREIRA, B.F.F. Absorção de chumbo e potencial de fitorremediação de *Canavalia ensiformes* L. **Bragantia**, Campinas, v.66, n.2, p.327-334, 2007.

SAIFULLAH; MEERS, E.; QADIR, M.; CARITAT, P.; TACK, F.M.G.; DU LAING, G.; ZIA, M.H. EDTA-assisted Pb phytoextraction. **Chemosphere**, v. 74, p.1279-1291. 2009.

SANTOS, F. S., **Contaminação de um agrossistema por metais pesados em função do uso de agroquímicos sob diferentes manejos agrícolas**. Dissertação de mestrado em Agronomia – Ciência do Solo - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 2001. 90p.

SANTOS, F. S., **Remediação da contaminação com metais pesados provenientes da disposição de resíduos perigosos da produção de zinco**. Tese de doutorado mestrado em Agronomia – Ciência do Solo - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 2005. 111p.

SANTOS, F.S.; HERNÁNDEZ-ALLICA J.; BECERRIL M.J.; AMARAL SOBRINHO, N.; MAZUR, N.; GARBISU, C. Chelate-induced phytoextraction of metal polluted soils with *Brachiaria decumbens*. **Chemosphere**, v. 65, p. 43-50. 2006.

SANTOS, G.C.G.; COSCIONE, A.R.; ABREU, C. A. Avaliação do EDTA e do EDDS na solubilização de metais pesados em solos contaminados. **XXXI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**, Gramado, RS. 2007a.

SANTOS, F.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAGALHÃES, M.O.L.; NASCIMENTO V.S.; MAZUR, N. Fitoestabilização de um resíduo industrial contaminado com metais pesados. **XXXI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**, Gramado, RS. 2007b.

SAWYER, C.N.; McCARTY, P.L.; PARKIN, G.F. **Chemistry for environmental engineering and science**. McGraw-Hill. New York, NY. 2003. 752p.

SCHWAB, A.P.; ZHU, D.S.; BANKS, M.K. Influence of organic acids on the transport of heavy metals in soil. **Chemosphere**, v. 72, p. 986-994. 2008.

SHARMA, P.; DUBEY, R.S. Lead toxicity in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 17(1), p.35-52, 2005.

SILVA, A. J. **Metais pesados em plantas de milho (*Zea mays* L.) cultivadas com diferentes fontes e doses de fósforo, formas de localização de diferentes fertilizantes e níveis de calagem**. Tese de doutorado em Solos e Nutrição de Plantas - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 1993. 135p.

SILVA, S.S. **Remoção de cádmio e chumbo por adsorção em minerais micáceos**. Dissertação de mestrado em Engenharia de Minas – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB. 2005. 81p.

SILVEIRA, M.L.; ALLEONI, L.R.F.; O’CONNOR, G.A.; CHANG, A.C. Heavy metal sequential extraction methods – A modification for tropical soils. **Chemosphere**, v. 64, p.1929-1938. 2006.

SIMÃO, J. B. P. **Mitigação da fitotoxidez de metais pesados no solo, através do uso de materiais orgânicos e inorgânicos**. Tese de doutorado em Solos e Nutrição de Plantas - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG. 1999. 135 p.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos de química analítica**. Ed. Thomson. 2007. 1124p.

SMITH, S.R. *Rhizobium* in soils contaminated with copper and zinc following the long-term applications of sewage sludge and other organic wastes. **Soil Biology & Biochemistry**, v.29, p. 1475-1489. 1997.

SOARES, E.R. **Mobilidade de metais pesados em materiais provenientes do complexo carboenergético de Candiota-RS**. Tese de mestrado em Solos e Nutrição de Plantas - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 1994. 58p.

SOUZA, P.J.B.; LIMA, V.L. **Avaliação das técnicas de disposição de rejeitos da perfuração terrestre de poços de petróleo**. Monografia – Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA. 2002. 38p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. Oxford University Press. NY. 1989. 234p.

SRIVASTAVA, R. M. SRIVASTAVA, R. M. Describing spatial variability using geostatistics analysis using geostatistics analysis. In: SRIVASTAVA, R. M.; ROUHANI, S.; CROMER, M. V.; et al. (eds). American Society for Testing and Materials, Ann Arbor, MI. **Geostatistics for environmental and geotechnical applications**. 1996. p. 13-19.

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

TAVARES, T.; SILVA, I.S. Remoção de metais pesados por biofilmes suportados por carvão activado. Disponível em: www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias2001/B1-237.pdf Acesso em 8 de março de 2008.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F.L. STENSEL, H.D. **Wastewater engineering – treatment and reuse**. Metcalf & Eddy, inc. McGraw Hill, NY, NY, 4th ed. 2003. 1819p.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. Análise de solo, plantas e outros materiais. **Boletim técnico** nº5, 2ª ed. Departamento de solos, UFRGS, porto Alegre, 1995. 174p.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, 51(7) p. 844-851, 1979.

TOREM, M. L; CASQUEIRA, R.G. – Flotação aplicada à remoção de metais pesados. **Série tecnologia ambiental**, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 78p. 2003.

TSADILAS, C.D. Soil effect on the distribution of heavy metals among soil fractions. In: Ed. Iskandar, I. K.. Lewis publishers. **Environmental restoration of metals-contaminated soils..** 2001. 304 p.

URE, A. M.; QUEVAUVILLER, P.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. **International Journal Environmental Analytical Chemistry**, v. 51, p. 135 – 151, 1993.

VAN HERCK, P.; VANDECASTEELE, C. Evaluation of the use of a sequential extraction procedure for the characterization and treatment of metal containing solid waste. **Waste Management**, v.21. p.685-694. 2001.

VAN NEVEL, L.; MERTENS, J.; OORTS, K.; VERHEYEN, K. Phytoextraction of metals from soils: How far from practice? **Environmental Pollution**, v. 150, p. 34-40. 2007.

VAN ROY, S.; VANBROEKHOVEN, K.; DEJONGHE, W.; DIELS, L. Immobilization of heavy metals in the saturated zone by sorption and in situ bioprecipitation processes. **Hydrometallurgy**, v. 83, p. 195-203. 2006.

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

VAXEVANIDOU, K.; PAPASSIOPI, N.; PASPALIARIS, I. Removal of heavy metals and arsenic from contaminated soils using bioremediation and chelant extraction techniques. **Chemosphere**, v.70, p. 1329-1339. 2008.

VIEIRA, S.R.; HATFIELD, J.L.; NIELSEN, D.R.; BIGGAR, J.W. Geostatistical theory and application to variability of some agronomical properties. **Hilgardia**, v.51, n.3, p.1-75, 1983.

VIEIRA, S.R. Geoestatística aplicada à agricultura de precisão. In: BOREM, A.; GIUDICE, M.P.; QUEIROZ, D.M.; MANTOVANI, E.C.; FERREIRA, L.R.; VALLE, F.X.R.; GOMIDE, R.L. **Agricultura de Precisão**. Viçosa: Editora UFV, 2000. p.93-108.

VYSLOUŽILOVÁ, M.; TLUSTOŠ, P.; SZÁKOVÁ, J.; PAVLÍKOVÁ, D. **Plant, Soil and Environment**. V.49, p. 191-196. 2003.

WEI, S.; DA SILVA, T.A.J.; ZHOU, Q. Agro-improving method of phytoextracting heavy metal contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 662-668. 2008

XIA, W.; GAO, H.; WANG, X.; CHUNHUA, Z.; LIU, Y.; FAN, T.; WANG, X. Application of EDTA decontamination on soils affected by mining activities and impact of treatment on the geochemical partition of metal contaminants. **Journal of Hazardous Materials**, v.164, p. 936-940. 2009

YARON, B.; CALVET, R.; PROST, R. **Soil Pollution**. Springer. Berlin. 1996. 313p.

YIN, Y.; ALLEN, H. E.; LI, Y; HUANG, C. P.; SANDERS, P. F. Adsorption of mercury (II) by soil: effects of pH, chloride and organic matter. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, n.4, p. 837-844. 1996.

YUAN, X.Z.; MENG, Y.T.; ZENG, G.M.; FANG, Y.Y.; SHI, J.G. Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from diluted wastewater by ion flotation. **Colloids and Surfaces**, v. 317, p. 256-261. 2008.

ZEMBERYOVÁ, M. BARTEKOVÁ, J.; HAGAROVÁ, I. The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins. **Talanta**, v. 70, p. 973-978. 2006.

ZENG, Q.R.; SAUVÉ, S.; ALLEN, H.E.; HENDERSHOT, W.H. **Environmental Pollution**, v. 133, p. 225-231. 2005.

ZHANG, W.; HUANG, H.; TAN, F.; WANG, H.; QIU, R. Influence of EDTA washing on the species and mobility of heavy metals residuals in soils. **Journal of Harzadous Materials**, v.173, p. 369-376. 2010a.

ZHANG, W.; TONG, L.; YUAN, Y.; ZHIYONG, L.; HUANG, H.; TAN, F.; QIU, R. Influence of soil washing with a chelator on subsequent chemical immobilization of heavy metals in a contaminated soil. **Journal of Harzadous Materials**, v.178, p. 578-587. 2010b.

ZONTA, E; LIMA, E.; CEDDIA, M. B.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; FREITAS, F. C.; VILLELA, A. L. O. **Cubagem, fracionamento geoquímico e indicação da técnica de remediação a ser aplicada da área contaminada dos poços 1-RM-1-PR e 1-CS-1-PR**. Relatório de estudo. UFRuralRJ/PETROBRAS - E&P – EXP/SMS. 2007. 67p.

ZOU, Z.; QIU, R.; ZHANG, W.; DONG, H.; ZHAO, Z.; ZHANG, T.; WEI, X.; CAI, X. The study of operating variables in soil washing with EDTA. **Environmental Pollution**, v. 157, p. 229-236. 2009.

ZOUBOULIS, A.I.; MATIS, K.A.; LAZARIDIS, N.K. Removal of metal ions from simulated wastewater by *Saccharomyces* yeast biomass: combining biosorption and flotation processes. **Separation Science and Technology**, v.36 (3), p. 349-365. 2001.

8. GLOSSÁRIO

Cambissolo Háptico - solos minerais com pequeno grau de desenvolvimento pedogenético, não hidromórficos, bem drenados, pouco profundos a profundos, com seqüência de horizontes A, Bi, C, com horizonte B incipiente abaixo do A e com presença de minerais facilmente intemperizáveis e/ou fragmentos da rocha matriz no perfil. Este tipo de solo pode apresentar restrições à exploração agrícola em função do relevo, da textura e de sua fertilidade natural.

Constante de estabilidade – É a medida da força de interação entre duas substâncias ou elementos que juntos formam um complexo.

Fracionamento geoquímico - É a separação dos metais, por meio de extratores específicos, nas diversas formas químicas em que se apresentam no solo – solúvel; ligado a carbonatos; ligados a óxidos de ferro e manganês; ligados a óxidos cristalinos; ligados a matéria orgânica e, residual.

Lábil – Estado mais susceptível de mudança de fase em que se encontra um elemento.

Landfarming – Técnica de tratamento de resíduos que se utiliza das características físico-químicas e biológicas de um solo.

Latossolo Vermelho - solos minerais altamente intemperizados, profundos, bem drenados a acentuadamente drenados, friáveis, porosos, em geral com elevado grau de flocculação, não hidromórficos, com horizonte B latossólico. A cor do horizonte B é vermelha, a transição entre horizontes é difusa, a estrutura é moderada a forte, muito pequena granular, característica dos latossolos, ou fraca em blocos subangulares. Em condições naturais têm boas propriedades físicas e são indicados para agricultura.

Quelante – É uma substância orgânica cuja molécula forma várias ligações com um único íon metálico, formando o chamado quelato ou complexo.

Remediação *ex-situ* – É aquela que envolve a escavação e remoção do solo para tratamento.

Remediação *in-situ* – Envolve o tratamento do solo não perturbado - e seu lençol freático subjacente – utilizando este mesmo solo como reator de reações químicas, físico-químicas e biológicas.

9. ANEXOS

Anexo I

Tabela 26: Comparação entre valores de metais nas amostras de solos nativos e de solo contaminado, com padrões de referência (BRASIL, 2009).

Referência/ amostras	Prof. coleta (cm)	Ba	Pb	Cu	Cr	Fe	Mn	Zn
		mg kg ⁻¹						
Prevenção		150	72	60	75	-	-	300
Investigação Agrícola/ APmax.		300	180	200	150	-	-	450
0.1 (nativo)	0 - 10	168	15	139	132	120223	609	56
0.2 (nativo)	10 - 20	147	14	349	147	136016	1701	137
0.3 (nativo)	20 - 35	153	Nd	286	133	39159	222	99
0.4 (nativo)	35 - 45	164	10	413	142	182011	367	157
1.1	0 - 13	227	31	325	103	135281	909	148
1.2	13 - 48	334	17	426	110	105076	1103	265
1.3	48 - 68	266	30	452	131	144911	1149	202
2.1	0 - 13	9142	364	159	183	35622	588	373
2.2	13 - 48	9087	437	114	198	18781	450	489
2.3	48 - 68	7952	328	83	247	17649	497	561
3.1	0 - 13	6911	175	280	84	99831	319	245
3.2	13 - 48	6088	207	272	79	34473	255	255
3.3	48 - 68	7841	189	242	113	77281	995	245
4.1	0 - 13	422	29	642	135	179077	3629	400
4.2	13 - 48	399	50	619	132	181381	4204	364
5.1	0 - 13	572	37	473	126	153118	3878	336
5.2	13 - 48	490	23	270	110	84171	921	139
6.1	0 - 10	134	Nd	343	109	50503	398	156
6.2	10 - 20	95	Nd	194	104	75653	257	59
6.3	20 - 35	91	Nd	360	90	149676	975	147
6.4	35 - 45	85	Nd	361	91	150731	1009	142
7.1	0 - 10	209	Nd	371	122	49267	576	196
7.2	10 - 20	182	Nd	468	141	185031	1939	243
7.3	20 - 35	188	18	446	149	173891	2134	227
7.4	35 - 45	181	11	353	123	171686	1160	174
8.1	0 - 10	143	18	397	122	171591	2036	152
8.2	10 - 20	119	7	290	129	86663	449	112
8.3	20 - 35	111	13	342	126	126681	1163	179
8.4	35 - 45	118	Nd	98	115	9286	90	57
9.1	0 - 10	272	13	429	144	174536	1567	233
9.2	10 - 20	185	15	343	126	129231	778	180
9.3	20 - 35	219	20	428	129	161901	1709	204
9.4	35 - 45	236	13	374	125	128081	177	175
10.1	0 - 10	1180	23	316	130	133021	1682	189
10.2	10 - 20	596	15	358	127	161786	1909	206
10.3	20 - 35	283	15	238	127	9119	319	143
10.4	35 - 45	264	7	92	114	15816	145	74

Nota: primeiro número, mesmo ponto amostral; segundo número, amostras em diferentes profundidades.

AP-Máx.=Área de proteção máxima

Anexo II

Tabela 27: Desvio padrão da média no fracionamento geoquímico do bário em água e em quatro concentrações de EDTA.

Concentração de EDTA mmol L ⁻¹	Fração geoquímica			
	F1	F2	F3	F4
0	2,9	3,5	21,8	12,5
12,5	9,8	44,2	208,1	178,9
25	10,9	20,4	132,2	147,6
50	55,8	7,2	109,0	139,1
75	5,1	22,5	116,2	107,5

Tabela 28: Desvio padrão da média no fracionamento geoquímico do chumbo em água e em quatro concentrações de EDTA.

Concentração de EDTA mmol L ⁻¹	Fração geoquímica			
	F1	F2	F3	F4
0	8,0	4,4	3,0	6,7
12,5	15,6	38,8	16,9	68,3
25	12,4	33,6	6,3	50,0
50	29,5	18,9	7,8	47,8
75	94,2	28,4	7,2	126,6

Anexo III

Tabela 29: Desvio padrão da média no fracionamento geoquímico do bário, chumbo, cálcio, ferro e manganês em água e em duas concentrações de EDTA.

Metal	Concentração de EDTA mmol L ⁻¹	Fração geoquímica			
		F1	F2	F3	F4
Ba	0	2,9	3,3	21,8	12,5
	2	12,5	8,0	24,9	22,4
	6	5,1	2,8	32,3	130,8
Pb	0	8,0	4,4	3,0	6,7
	2	55,3	34,8	4,1	93,4
	6	11,8	14,7	4,3	30,0
Ca	0	155,3	46,6	5,8	205,9
	2	419,1	38,9	9,4	387,8
	6	125,5	38,1	5,9	157,1
Fe	0	4,3	114,8	17,5	128,5
	2	14,3	97,8	25,2	73,7
	6	40,6	181,8	10,2	172,2
Mn	0	8,0	8,0	1,3	12,4
	2	32,9	14,7	1,6	22,4
	6	4,4	3,0	2,8	5,3