

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

DISSERTAÇÃO

Utilização de *Brachiaria decumbens* na
Fitoestabilização de Solos Contaminados por Metais
Pesados Provenientes da Destruição de Munição

Ana Carolina Dornelas Rodrigues

2010



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

**UTILIZAÇÃO DE *Brachiaria decumbens* NA FITOESTABILIZAÇÃO
DE SOLOS CONTAMINADOS POR METAIS PESADOS
PROVENIENTES DA DESTRUIÇÃO DE MUNIÇÃO**

ANA CAROLINA DORNELAS RODRIGUES

Sob a Orientação do Professor
Nelson Mazur

e Co-orientação do Professor
Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

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

Seropédica, RJ

Fevereiro, 2010

595.752

R696u

T

Rodrigues, Ana Carolina Dornelas, 1985-.
Utilização de *Brachiaria decumbens* na
Fitoestabilização de Solos Contaminados por
Metais Pesados Provenientes da Destruição
de Munição / Ana Carolina Dornelas Rodrigues
- 2010.
67 f.: il.

Orientador: Nelson Mazur.

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

Bibliografia: f. 49-56.

1. *Brachiaria decumbens* - Teses. 2.
Poluição - Teses. 3. Fitorremediação -
Teses. 4. Solos - poluição - Teses. I.
Mazur, Nelson, 1955-. II. Universidade
Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de
Pós-Graduação em Agronomia. III. Título.

É permitida a cópia parcial ou total desta Dissertação 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**

ANA CAROLINA DORNELAS RODRIGUES

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

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 08/02/2010

Nelson Mazur. Dr. UFRRJ
Orientador

Clarice de Oliveira. Dra. UFRRJ

Fabiana Soares dos Santos. Dra. UFF

DEDICATÓRIA

Dedico essa dissertação às três pessoas mais importantes da minha vida.

Os meus pais: João Rodrigues e Maria José, e minha irmã Tamara.

Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Nunca vou ter palavras para agradecer ao Pai do Céu tudo que Ele fez e continua fazendo por mim. Quero agradecer-Lo por estar sempre comigo e por todo amor que Ele me dedica. Quero agradecer em especial por ter preparado todo o meu caminho, colocando pessoas mais que especiais em minha vida, sem as quais este trabalho seria impossível.

Aos meus pais, minha irmã, meu irmão Henri e toda família pelo amor incondicional e apoio em todos os momentos.

Ao Júnior, por tudo! Desde a prova de seleção até os minutinhos finais. Por todo amor, paciência e dedicação fundamentais durante esse tempo. Sem você com certeza tudo seria muiiiito mais difícil.

Ao querido professor e orientador Nelson Mazur, pelos ensinamentos, amizade e paciência acima de tudo. Meu carinho sempre!

Aos professores: Nelson Moura pela co-orientação, boa vontade e paciência, professora Clarice de Oliveira por todos os conselhos e paciência durante o estágio a docência e pela participação na banca. E todos os demais professores do departamento de Solos da UFRRJ por todo auxílio prestado.

A querida amiga e xará Carol Callegario pela amizade, exemplo e todos os ensinamentos desde a iniciação científica.

Aos amigos Márcio e Jair por todo apoio e participação fundamental durante o trabalho, pelos momentos de descontração e por fazer o dia-a-dia muito mais agradável. Vou sentir muitas saudades.

A galera mais incrível da UFRRJ, meus amigos Izabella, Bruna, Leilane, Carla, Filipe, Hugo, Jésus, Zé Antônio, Michel, e Guilherme não só pela ajuda fundamental para a realização do trabalho, mas também por todo carinho e amizade. Eu amo muito cada um de vocês!

A amiga Itaynara, pela amizade sincera e fiel, desde os tempos de Colégio Agrícola.

Aos amigos de curso em especial Sandrinha e Cecília companheiras fiéis durante todo o primeiro ano.

A Fabiana Soares pela participação na banca, disponibilizando seu tempo para o meu crescimento profissional e por todos os ensinamentos durante a iniciação científica mesmo quando estava bem longe.

Ao Roberto, Luciene, Izabel, Marquinhos, Cristiane, Anselmo, Denízia, Bete e Moraes que fizeram tudo para que o caminho fosse mais fácil possível.

A UFRRJ e ao CPGA-CS pela infra-estrutura, oportunidade de estudo e crescimento pessoal e profissional.

A EMBRAPA gado de corte por disponibilizar as sementes.

A CAPES pela bolsa e o apoio financeiro.

BIOGRAFIA

Ana Carolina Dornelas Rodrigues é natural da cidade de Volta Redonda – RJ, nascida em 01 de maio de 1985. É técnica em agropecuária, formada em 2002, pelo Colégio Agrícola Nilo Peçanha da Universidade Federal Fluminense (UFF). Iniciou a graduação em Licenciatura em Ciências Agrícolas na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) em 2003, diplomando-se em 2007. Durante este tempo foi bolsista de Iniciação Científica no Departamento de Solos, área de Química e Poluição de Solos sob a orientação dos Professores: Dr. Nelson Mazur e Dr. Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Em março de 2008 ingressou no Curso de Pós-graduação em Agronomia – Ciência do Solo (UFRRJ), desenvolvendo sua pesquisa sob a mesma orientação.

RESUMO

RODRIGUES, Ana Carolina Dornelas. **Utilização de *Brachiaria decumbens* na fitoestabilização de solos contaminados por metais pesados provenientes da destruição de munição.** 2010. 56f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

As atividades antrópicas vêm contaminando não só o solo, mas todo o ambiente. Muitas dessas atividades geram poluentes, como os metais pesados, capazes de causar danos a todas as formas de vida. As indústrias de armamentos têm causado poluição no solo pela disposição inadequada de resíduos de munição, tanto no momento da produção, como nos testes e destruição das munições. No município de Seropédica-RJ está localizada uma das cinco áreas de destruição de munição do País, sob responsabilidade do Exército Brasileiro, que realiza estas destruições como medida de segurança pública. A área foi analisada quanto à presença de metais pesados e, a partir dos dados obtidos, indicando altos níveis de contaminação, foi proposta a implementação de técnicas de remediação. Este trabalho teve como objetivo avaliar a utilização da *Brachiaria decumbens* na fitoestabilização de metais pesados provenientes da destruição de munição. Foi realizada coleta de solo nos pontos com maiores concentrações de metais pesados da área de destruição de munição, na profundidade de 0-20 cm. Os solos foram analisados no Departamento de Solos da UFRRJ, depois de homogeneizados para formar uma amostra composta, que foi então seca e destorroada. Foram instalados dois experimentos que diferiram quanto ao uso de resíduos adsorventes. O primeiro experimento avaliou o efeito de quatro doses do resíduo industrial Pellet Feed moído, em 3 faixas de pH ajustadas com outro resíduo de caráter alcalino – a escória de Alto Forno, ambos produzidos pela CSN. O segundo experimento avaliou doses do mineral zeólita, também em três faixas de pH ajustadas com doses da escória de Alto Forno. Os materiais foram incubados durante 28 dias, para posterior transplante das mudas de *Brachiaria decumbens* desenvolvidas, previamente, em areia autoclavada. As mudas foram cultivadas em vasos durante 75 dias. Ao final do experimento, substrato e planta foram coletados para determinação dos níveis de metais pesados. A aplicação da escória de Alto Forno elevou o pH e reduziu a solubilidade dos metais no substrato, conseqüentemente, diminuiu a absorção desses elementos pelas plantas. O resíduo industrial Pellet Feed moído, utilizado como adsorvente no primeiro experimento, não influenciou a biodisponibilidade dos metais no substrato e não reduziu a absorção pelas plantas. A utilização das maiores doses do mineral zeólita, utilizado como adsorvente no segundo experimento, teve efeito positivo na redução da solubilidade dos metais pesados no substrato e levou à diminuição da absorção desses elementos pelas plantas. A utilização escória de Alto Forno favoreceu o melhor desenvolvimento da *Brachiaria decumbens*.

Palavras chave: Poluição. Contenção química. Fitorremediação.

ABSTRACT

RODRIGUES, Ana Carolina Dornelas. **Use of *Brachiaria decumbens* in phytostabilization of soil contaminated by heavy metals from ammunition destruction.** 2010. 56p. Dissertation (Master Science in Agronomy, Soil Science) Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

Human activities are not only contaminating the soil, but the whole environment. Many of these activities generate pollutants, such as heavy metals, that may cause damage to all life forms. The weapons production industries have caused soil pollution by improper disposal of ammunition wastes, originated both at the production line and during the testing and destruction of munitions. One of the five sites for ammunition destruction in the country is located in the municipality of Seropédica (RJ), under the responsibility of the Brazilian Army, which performs this duty as a measure of public safety. The area was analyzed for presence of heavy metals, and as a result to the data obtained, that showed high levels of contamination, remediation techniques were proposed. This study aimed to evaluate the use of *Brachiaria decumbens* in phytostabilization of heavy metals, derived from ammunition destruction. Soil was collected at points with higher concentrations of heavy metals in the ammunition destruction site, at a depth of 0-20 cm. The soil samples were analyzed in the Soils Department, UFRRJ, after homogenized to constitute a composite sample, dried and sieved. Two experiments were installed that differ in the use of the waste adsorbent products. The first experiment evaluated the effect of four doses of the ground industrial waste Pellet Feed, for which the pH was set in three ranges using another residue of alkaline nature, from blast furnace slag, both produced by CSN. The second experiment evaluated doses of the zeolite mineral, also with three pH ranges adjusted using the blast furnace slag residue. The materials were incubated for 28 days, for subsequent transplanting of *Brachiaria decumbens* seedlings developed previously in autoclaved sand. The seedlings were grown in pots for 75 days. At the end of the experiment, the substrate and plants were collected, and the levels of heavy metals determined. The application of blast furnace slag increased the pH and reduced the heavy metal solubility in the substrate, consequently, decreased the absorption of these elements by plants. The ground Pellet Feed industrial waste, used as an adsorbent in the experiment, did not influence the bioavailability of metals in the substrate and did not reduce the absorption by plants. The use of higher doses of zeolite mineral, as adsorbent in the second experiment, had a positive effect in reducing the solubility of heavy metals in the substrate. It also led to lower absorption of these elements by plants. The use of blast furnace slag favored the development of *Brachiaria decumbens*.

Key words: Pollution. Chemical contention. Phytoremediation.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Valor de pH e teores “pseudototais” de metais pesados no substrato (mg kg^{-1})	10
Tabela 2: Características químicas do substrato utilizado.....	11
Tabela 3. Composição química, umidade e pH em água da escória de Alto forno-CSN.....	11
Tabela 4. Valor de pH em água e teores “pseudototais” de metais pesados presente nos materiais de característica adsorventes.....	13
Tabela 5. Valores de adsorção máxima de Langmuir dos metais Cu, Pb, Zn e Cd pelos adsorventes (mg kg^{-1}).....	15
Tabela 6. Composição da solução nutritiva de Hoagland & Arnon N° 2.....	18
Tabela 7. Teores de metais pesados nas diferentes frações geoquímicas do substrato coletado (mg kg^{-1}).....	21
Tabela 8. Caracterização física do substrato coletado nos 15 pontos superficiais da área de destruição de munição.	22
Tabela 9. Teores “pseudototais” de metais pesados no substrato homogeneizado com os resíduos (escória e Pellet) e os valores orientadores segundo a CETESB (2005)	22
Tabela 10. Valores de pH do substrato após a incubação com os resíduos.....	23
Tabela 11. Produção de matéria seca (g) da raiz e parte aérea das plantas (<i>Brachiaria decumbens</i>) desenvolvidas no substrato e tratado com Pellet e escória.....	27
Tabela 12. Pb, Cu e Zn acumulados na raiz e parte aérea das plantas (mg vaso^{-1}), desenvolvidas no substrato tratado com Pellet e escória.....	32
Tabela 13. Índice de translocação (%) de chumbo, cobre e zinco nas plantas em função da adição dos inertizantes no substrato.	33
Tabela 14. Teores “pseudototais” de metais pesados no substrato homogeneizado com os inertizantes (escória e zeólita) e os valores orientadores segundo a CETESB (2005), em mg kg^{-1}	33
Tabela 15. Valores de pH do substrato após a incubação com os inertizantes (escória e zeólita)	34
Tabela 16. Produção de matéria seca (g) da raiz e parte aérea das plantas (<i>Brachiaria decumbens</i>) desenvolvidas no substrato homogeneizado com os inertizantes escória e zeólita.....	38
Tabela 17. Acúmulo de metais pesados na raiz e parte aérea das plantas (mg/vaso), desenvolvidas em substrato tratado com zeólita e escória.	43
Tabela 18. Índice de translocação (%) de chumbo, cobre e zinco nas plantas em função da adição de zeólita e escória no substrato.....	44

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquemática e exemplos de estruturas de zeólitas.....	5
Figura 2. Área de destruição de munição – Depósito Central de Munições do Exército (DCMun) em Seropédica / RJ.....	9
Figura 3. Mapa da área de destruição de munição. Dentro do círculo vermelho são mostrados os pontos de amostragem com níveis metais pesados acima dos valores de intervenção estabelecidos pela CETESB.....	10
Figura 4. A – Esquema de produção da escória*; B-Aspecto da EGAF (escória Granulada de Alto forno).....	11
Figura 5. Escória de Alto Forno Granulada (EAFG) e após preparação para análise.....	12
Figura 6. Curva de neutralização do substrato com escória de Alto Forno.....	13
Figura 7. Resíduos utilizados como adsorventes de metais pesados. (Pellet Feed e zeólita respectivamente).....	14
Figura 8. Isoterma de adsorção. Pellet e zeólita para os elementos Pb, Cu, Cd e Zn.....	14
Figura 9. Germinação das sementes de <i>Brachiaria decumbens</i> em areia autoclavada.....	15
Figura 10. Esquema da montagem dos dois experimentos, com as doses dos materiais utilizados.....	16
Figura 11. Adição dos materiais ao substrato em diferentes proporções.....	17
Figura 12. Homogeneização e incubação do substrato com os resíduos.....	18
Figura 13. Transplântio das mudas para os vasos, após o período de incubação.....	18
Figura 14. Teores de chumbo biodisponíveis no solo nos dois tempos de amostragem em função dos tratamentos. A – Antes do plantio; B – Depois da coleta;.....	24
Figura 15. Teores de cobre biodisponível no solo nos dois tempos de amostragem em função dos tratamentos. A – Antes do plantio; B – Depois da coleta;.....	25
Figura 16. Teores de zinco biodisponível no solo nos dois tempos de amostragem em função dos tratamentos. A – Antes do plantio; B – Depois da coleta;.....	26
Figura 17. Teores de chumbo na matéria seca da raiz (A) e parte aérea (B) das plantas de <i>Brachiaria decumbens</i> desenvolvidas no substrato homogeneizado com os resíduos.....	28
Figura 18. Teores de cobre na matéria seca da raiz (A) e parte aérea (B) das plantas de <i>Brachiaria decumbens</i> desenvolvidas no substrato homogeneizado com os resíduos.....	29
Figura 19. Teores de zinco na matéria seca da raiz (A) e parte aérea (B) das plantas de <i>Brachiaria decumbens</i> desenvolvidas no substrato homogeneizado com os resíduos.....	31
Figura 20. Teores de chumbo biodisponíveis no substrato nos dois tempos de amostragem em função dos tratamentos. A – Antes do plantio; B – Depois da coleta das plantas;.....	35
Figura 21. Teores de cobre biodisponível no substrato nos dois tempos de amostragem em função dos tratamentos. A – Antes do plantio; B – Depois da coleta das plantas;.....	36
Figura 22. Teores de zinco biodisponíveis no substrato nos dois tempos de amostragem em função dos tratamentos. A – Antes do plantio; B – Depois da coleta das plantas;.....	37
Figura 23. Teores de chumbo na matéria seca da raiz (A) e parte aérea (B) das plantas de <i>Brachiaria decumbens</i> desenvolvidas no substrato homogeneizado com os resíduos (escória e zeólita).....	39
Figura 24. Teores de cobre na matéria seca da raiz (A) e parte aérea (B) das plantas de <i>Brachiaria decumbens</i> desenvolvidas no substrato homogeneizado com os resíduos (escória e zeólita).....	41
Figura 25. Teores de zinco na matéria seca da raiz (A) e parte aérea (B) das plantas de <i>Brachiaria decumbens</i> desenvolvidas no substrato homogeneizado com os resíduos (escória e zeólita).....	42

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	2
2.1 Metais Pesados.....	2
2.2 Munição	3
2.3 Estratégias para Remediação de Solos	4
3. MATERIAL E MÉTODOS	9
3.1 Área de Estudo.....	9
3.2 Coleta do Substrato	9
3.3 Local de Condução do Experimento.....	10
3.4 Caracterização do Substrato	10
3.5 Caracterização dos Materiais Inertizantes Empregados	11
3.6 Produção das Mudanças de <i>Brachiaria decumbens</i>	15
3.7 Delineamentos Experimentais	15
3.8 Instalação dos Experimentos	16
3.9 Incubação do Substrato e Transplântio das Mudanças.....	17
3.10 Análises Laboratoriais	18
3.11 Análise Estatística.....	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
4.1 Dados Obtidos Antes da Implantação dos Experimentos	21
4.2 Experimento com Pellet Feed como Adsorvente (Experimento 1).....	22
4.3 Experimento com Zeólita como Adsorvente (Experimento 2).....	33
4.4 Desenvolvimento das Plantas	38
5. CONCLUSÕES	45
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

1. INTRODUÇÃO

As atividades humanas vêm contaminando todo ambiente. Essas atividades, em geral, visam atender não só as necessidades de sobrevivência, mas também a ânsia por progresso e enriquecimento. As áreas próximas de complexos industriais, urbanos e as áreas de agricultura altamente tecnificada, tornam-se contaminadas por servirem de depósito de substâncias resultantes dessas atividades. Entre esses contaminantes se destacam os metais pesados, que por serem bastante estáveis na natureza, são passíveis de serem acumulados no solo e em sistemas biológicos ao longo do tempo.

No município de Seropédica - RJ está localizado um dos cinco pontos de destruição de munição existentes no País, pertencente ao Depósito Central de Munições do Exército Brasileiro. Este depósito recebe material de diferentes regiões para que realizem sua desativação. As munições apreendidas, com prazo de validade ultrapassado e as que por algum motivo não funcionaram no momento de ativação, são normalmente destruídas, como alternativa mais viável e segura.

O procedimento da destruição é desenvolvido pelo Exército, que enterra as munições no solo e com explosivos acionados a distância, detona todo o material bélico. Esse tipo de atividade, apesar de ser considerada uma medida de segurança, está entre as atividades potencialmente causadoras da poluição do solo, segundo a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental – CETESB, 1998, por disponibilizar no ambiente todos os metais pesados e outras substâncias tóxicas presente na constituição deste tipo de material.

Apesar de o solo funcionar como uma espécie de filtro, com a capacidade de acumulação e imobilização das impurezas depositadas, há grande risco de contaminação ambiental, pois essa capacidade é limitada e quando excedida, as águas subterrâneas e a biosfera passam a ocorrer sérios riscos devido à transferência de poluentes.

Com base em estudo realizado por Guedes (2009) a área em questão encontra-se com altos níveis de chumbo (Pb), cobre (Co), cádmio (Cd) e zinco (Zn) biodisponíveis ao ambiente, sendo uma ameaça a toda forma de vida da região. Diante do exposto este trabalho avaliou estratégias de remediação que tem por objetivo básico eliminar qualquer perigo causado pela deposição de um material contaminante, além de reduzir os riscos à saúde humana e à qualidade ambiental. Atualmente, essas estratégias têm sido cada vez mais necessárias, devido aos índices crescentes de poluição.

Dentre as diversas técnicas de remediação existentes este trabalho estudou a fitoestabilização, um processo da fitorremediação, que utiliza plantas e agentes inertizantes, com o objetivo de imobilizar, conter ou tornar os metais pesados menos nocivos ao ambiente (Accioly, 2001). Neste caso, a tolerância de espécies de plantas, ciclo biológico, rusticidade e capacidade de crescer em solos não vegetados são características que contribuem para o sucesso da estabilização das plantas em solos contaminados com metais pesados. Neste contexto, foi utilizada a *Brachiaria decumbens*, na fitoestabilização de solos contaminados por metais pesados, provenientes da destruição de munição.

Este estudo teve como objetivo avaliar a remediação de solo contaminado com metais pesados, proveniente da destruição de munição, empregando a técnica de fitoestabilização com a utilização da *Brachiaria decumbens*.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Metais Pesados

Apesar de o termo metal pesado ser bastante discutido e utilizado, não existe ainda uma única definição que seja aceita mundialmente. Em geral esse termo é adotado para um grupo de metais e metalóides que estão associados com poluição e toxicidade, sendo que este termo também inclui alguns elementos que, em baixa concentração, são essenciais aos organismos vivos e desempenha papel na fertilidade do solo, como o zinco. Já os outros não desempenham qualquer função no metabolismo, sendo tóxicos às plantas e animais, como o chumbo (Melo et al., 2001; Sposito, 1989; Tsutiya, 2001; Silva et al., 2001; Marques et al., 2001) e assim podendo apresentar riscos potenciais a esses seres vivos.

Os metais pesados estão presentes naturalmente nos solos, dependendo do tipo de material de origem sobre o qual ele foi formado e dos seus processos de formação. Eles podem se apresentar na estrutura cristalina de minerais e óxidos primários ou minerais secundários, na forma de óxidos hidratados, ocluso em óxidos, adsorvido na superfície de colóides, complexado com a matéria orgânica, precipitado na forma de sais insolúveis, estar solúvel na solução do solo, parcialmente mobilizado na estrutura de seres vivos ou adsorvidos em sítios de troca específicos (Beckett, 1991; Melo et al., 2001; Silva et al., 2001).

O aumento desses elementos a níveis anormais é principalmente relacionado como consequência das atividades antrópicas, devido ao crescimento populacional e industrial. Alloway (1990) e Costa et al. (2004) citam que, nas áreas próximas de complexos industriais, urbanos e, também, nas rurais de agricultura altamente tecnificada, está constatado aumento nos teores de Zn, Pb, Ni, Cd, Cu, Hg, As, entre outros.

Os solos também podem ser contaminados por metais pesados pela disposição inadequada de resíduos de munição. As munições são compostas, basicamente, por chumbo, liga de cobre/estanho e liga apropriada de latão (cobre e zinco) (Informativo Técnico, 2005).

A toxicidade dos metais pesados ou elementos potencialmente tóxicos depende do teor e da forma química sob a qual eles se apresentam no solo, dependendo das diferentes interações existentes no meio (Velasco Molina, 2004). Os metais pesados têm comportamentos ambientais e toxicológicos extremamente diferenciados quando presentes nas diferentes formas químicas. Essa característica particular é atribuída à estrutura atômica desses elementos, que são caracterizados por apresentarem orbitais d livres, reagindo como aceptores de elétrons (Garcia et al., 1990).

Devido à alta toxicidade e persistência dos metais pesados no meio ambiente, a limpeza de solos contaminados por esses elementos ainda é considerada um desafio (Lovley & Coates, 1997).

- **Fracionamento de metais pesados**

A determinação das diversas formas de ligação do metal pesado no solo fornece muita informação sobre a sua mobilidade, assim como sobre a sua disponibilidade ou toxicidade. Entretanto, determinar as formas de ligação dos metais no solo é difícil e frequentemente impossível (Rauret, 1998). Atualmente várias técnicas são utilizadas para fracionar os metais ligados aos solos e sedimentos (Tessier et al., 1979; Silveira et al., 2006).

Uma das ferramentas para se avaliar o comportamento dos metais pesados no solo é a utilização dos chamados métodos de extração sequencial. Conceitualmente, os metais pesados contidos no material sólido podem ser fracionados em formas geoquímicas específicas e ser seletivamente extraídos pelo uso de reagentes apropriados (Silva, 2008). Cada método apresenta um conjunto de reagentes, que devem atacar especificamente a forma geoquímica ao qual está quimicamente ligado. (Tessier et al., 1979). As informações obtidas permitem

avaliar a biodisponibilidade, toxicidade, dinâmica e as transformações dos metais pesados entre as diferentes formas químicas dos solos. (Costa, et al., 2002).

O princípio da extração seqüencial é de que elementos cada vez mais imóveis podem ser extraídos por reativos cada vez mais eficientes (Vietz Junior, 1962). Um dos primeiros métodos desenvolvidos possui o esquema de fracionamento mais utilizado atualmente, onde utiliza diferentes soluções, dividindo os metais pesados nas seguintes frações: trocável, ligados a carbonato, ligados a óxidos de ferro e manganês, ligados à matéria orgânica e residual (Tessier et al., 1979). Outro esquema de fracionamento foi proposto para estudar metais pesados em solos ácidos, que não contêm carbonatos e quantidades apreciáveis de sulfeto (Shuman, 1985). Neste esquema são contempladas as frações: trocável, ligada à matéria orgânica e a óxidos de Mn e Fe (cristalinos e amorfos) e residual.

A fração biodisponível ao ambiente corresponde ao somatório das frações solúvel, trocável e/ou facilmente adsorvida (Soon e Bates, 1982), já que os metais nessas frações se movimentam entre si quando da variação das condições físicas e químicas do solo, como: concentração de cátions, pH e Eh. A proporção das frações solúvel e trocável em relação ao total é um indicador da mobilidade do metal (Ramalho, 1996) e, por conseguinte, da sua biodisponibilidade.

Embora os métodos de extração seqüencial mostrem a distribuição dos metais no solo, trabalhos com metais pesados no solo raramente podem ser comparados devido a diversos fatores, como: uso de diferentes reagentes em concentrações variadas, que acabam extraíndo quantidades diferentes de metais pesados; pouca especificidade dos reagentes em extrair uma determinada fase, o que seria de pouco uso na comparação com um reagente mais específico; e diferentes condições físicas e químicas do solo, que acabam influenciando em uma interação maior ou menor dos metais pesados com os minerais e com a matéria orgânica presentes no solo.

2.2 Munição

Munição é o conjunto de cartuchos necessários ou disponíveis para uma arma ou uma ação qualquer em que serão usadas armas de fogo. No Brasil contamos com apenas um grande fabricante de munições, a CBC - Companhia Brasileira de Cartuchos.

O cartucho para arma de defesa contém um tubo oco de metal, geralmente, cobre ou alumínio, com um propelente, a pólvora, que, ao queimar, produz um grande volume de gases, gerando um aumento de pressão no interior do estojo, suficiente para expelir o projétil.

Em sua parte aberta fica preso o projétil que, em geral, é uma massa de liga de chumbo, e na sua base se encontra o elemento de iniciação, que é sensível ao atrito e gera energia suficiente para dar início à queima do propelente. Este tubo, chamado estojo, além de unir mecanicamente as outras partes do cartucho, tem formato externo apropriado para que a arma possa realizar suas diversas operações como carregamento e disparo (Clube de Tiro da Barra Bonita, 2008).

- **Destruição de munição**

Munição terrestre, normalmente, requer desativação por um possível defeito na espoleta, motor ou outra parte integrante, que as tenha impedido de detonar ou por ter ultrapassado o tempo de uso hábil. Estes problemas podem ocorrer isoladamente, como consequência de algum conflito prévio, ou mesmo como um souvenir trazido de outro lugar (Leite, 1991). A destruição de armas e munições é uma medida adotada em algumas instituições militares e policiais, por ser entendido mais conveniente destruir armas excedentes do que armazená-las. A razão desse entendimento é que a destruição garante benefícios: armas e munição descartadas não serão desviadas para grupos criminosos; facilidade no controle dos depósitos, diminuindo a possibilidade de roubos; diminuição da possibilidade de acidentes, já que quanto mais velho o material, maior risco existente e

também, por ser mais barato destruir os excedentes do que armazená-los durante 20 anos ou mais, com todos os problemas e os riscos em que isso implica (Comunidade Segura, 2008).

O procedimento da destruição de munição é de responsabilidade do Exército como descrito pelo artigo 25 da Lei 11.706 de 19 de junho de 2008 que diz: “*As armas de fogo apreendidas, após a elaboração do laudo pericial e sua juntada aos autos, quando não mais interessarem à persecução penal, serão encaminhadas pelo juiz competente ao Comando do Exército, no prazo máximo de 48 (quarenta e oito) horas, para destruição ou doação aos órgãos de segurança pública ou às Forças Armadas, na forma do regulamento desta Lei.*”

No Brasil a destruição de munição é adotada como medida de segurança nacional, pois o armazenamento desse tipo de material além de trazer riscos de acidentes e roubos, é uma medida de alto custo.

2.3 Estratégias para Remediação de Solos

A recuperação de áreas contaminadas por metais pesados visa minimizar ou evitar a dispersão dos contaminantes para outros nichos ecológicos e a contaminação da população humana, bem como restaurar a funcionalidade e a diversidade dos ecossistemas impactados ou degradados. Para essa recuperação é necessário um completo entendimento das propriedades do solo e dos fatores de deterioração. Atualmente, há considerável interesse no desenvolvimento de estratégias de remediação de solos contaminados com metais pesados que sejam eficientes e duráveis (Santos et al., 2007).

Todos os programas de remediação *in situ*, seguem uma estratégia de contenção do contaminante (Mesquita et al., 2002) ou de redução do contaminante (“limpeza”) (Santos et al., 2006). Quando a contaminação é elevada e concentrada em área reduzida tem se adotado estratégias *ex situ*. Nesse tipo de estratégia, o solo contaminado é removido e tratado em tanques de reação ou reatores, na própria área (“on site”), ou em instalação situada em um outro local (“off site”) e, posteriormente, é feita a redistribuição do solo tratado. Uma das soluções pode ser simplesmente para cobrir o solo contaminado por uma camada de solo que é espessa o suficiente para evitar o acesso dos habitantes a estes poluentes. Delschen (2000) sugere que esta camada deve ser pelo menos 40 a 60 centímetros do solo para reduzir a transferência de metais pesados para as plantas. Por outro lado, a substituição do solo contaminado é, a priori, uma absoluta remediação, mas levanta questões científicas, técnicas e sócio-econômicas quanto a viabilidade, eficácia, durabilidade, custos e percepções locais (Jamar et al., 2005).

- **Contenção química**

Uma das soluções para remediação de solos contaminados por metais pesados é a utilização de técnicas de contenção química com a aplicação de agentes imobilizadores que facilitem o crescimento da vegetação (Vangronsveld et al., 1995), permitindo a fitoestabilização da área. Esta técnica apresenta vantagens relativas às demais (Accioly & Siqueira, 2000), pelo fato de ser permanente, de fácil adoção e mais econômica.

A incorporação de agentes com potencial para complexação e/ou precipitação causando a imobilização química dos metais pesados, irá reduzir a disponibilidade e mobilidade desses elementos, através do aumento da adsorção específica na superfície das partículas do solo e da precipitação na solução do solo (Araújo et al., 2000), reduzindo a sua toxicidade, sem, entretanto, reduzir a concentração no solo.

Entre os agentes inertizantes utilizados na técnica de contenção química têm-se os produtos de reação alcalina (carbonatos, silicatos) e os adsorventes (óxidos, hidróxidos e óxi-hidróxidos de Fe). Os carbonatos têm efeito direto e indireto na solubilidade de metais, o efeito direto ocorre através das interações de superfície, fornecendo sítios para que ocorra adsorção específica e o indireto através do efeito do pH na precipitação e em outros constituintes do solo (Pappadopoulus & Rowell, 1988).

a) Zeólitas

As zeólitas têm sido definidas como grande grupo de minerais aluminosilicatos hidratados. Como principal característica apresenta a capacidade de adsorver grandes volumes de água, a qual é prontamente desprendida quando o mineral é aquecido, num fenômeno parecido a uma fervura, de onde vem seu nome (do grego zein = ferver e lithos = pedra / pedra que ferve) (Dicionário Livre de Geociências, 2009).

Esses minerais são porosos e podem também ser produzidos sinteticamente, com estrutura tri-dimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados por um átomo de oxigênio comum a dois tetraedros, que oferece grandes canais e grandes áreas superficiais internas e externas para troca iônica (Erro! Fonte de referência não encontrada.). Nas cavidades interconectadas estão contidos os cátions metálicos e moléculas de água. A substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} , que tem uma carga positiva a menos resulta em uma carga líquida negativa no lugar de cada átomo de alumínio (Breck, 1974). A carga residual negativa é neutralizada pela adsorção eletrostática de cátions trocáveis de metais alcalinos e alcalinos terrosos, tais como sódio, cálcio, potássio e magnésio. Por conseguinte, zeólitas têm uma forte afinidade por cátions de metais de transição, alcalinos e alcalinos terrosos, mas somente pouca afinidade por ânions e moléculas orgânicas não polares (Inglezakis et al., 2002; Mier et al., 2001; Zamzow et al., 1990), apresentam ainda, propriedades de troca catiônica, adsorção/dessorção e elevada seletividade pelo íon NH_4^+ (Sawyer, 2000; Dumitru, 1976; Goodman, 1994).

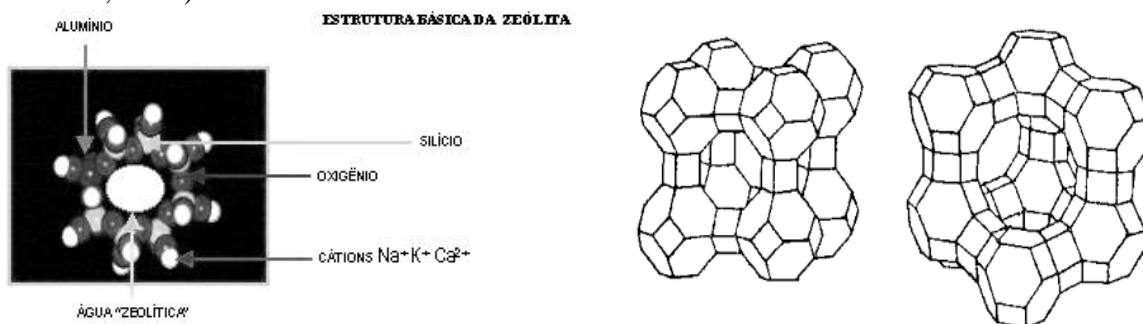


Figura 1. Esquemática e exemplos de estruturas de zeólitas.

A propriedade de adsorção das zeólitas resulta de sua capacidade de troca iônica (Bailey et al., 1999). Os cátions nos canais são livres para trocar com cátions em solução como os de chumbo, cádmio, zinco e manganês (Bailey et al., 1999; Groffman et al., 1992). O fato dos íons trocáveis serem íons sódio, potássio e cálcio, torna esses adsorventes particularmente adequados para a remoção de metais pesados indesejáveis presentes nos efluentes industriais (Curkovic et al., 1997) e lhes conferem grande interesse para uso na agricultura (Marquez, 2000).

As zeólitas podem ser utilizadas para diversos fins, entre os quais se destacam os usos para recuperação de áreas afetadas por derrames de petróleo, óleo combustível e gasolina; tratamento de águas contaminadas por metais pesados e águas poluídas por material orgânico e/ou contaminantes sólidos; nutrição animal; filtragem de ar; construção civil e estabilização de rejeitos venenosos (Resende e Monte, 2005).

A adição desses minerais em solo contaminado tem se mostrado significativa para reduzir a mobilidade e a assimilação de metais por plantas (Chen et al., 2000, Shanableh et al., 1996). Segundo Mondale et al. (1995), a seletividade das zeólitas naturais sobre metais pesados segue, aproximadamente, a seguinte ordem: $\text{Ag}^+ > \text{Pb}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Zn}^{+2} = \text{Cu}^{+2} \gg \text{Ni}^{+2} > \text{Hg}^{+2}$. Após serem carregadas com metal, podem ser dispostas como enchimento em tijolos e em concretos ou como resíduo em aterro apropriado. Pode também ser regenerada por extração com solução de cloreto de sódio (Groffman et al., 1992).

Os principais depósitos de zeólitas naturais brasileiras sedimentares se encontram na bacia do Paraná (SP/MG/MS), bacia Potiguar (RN) e bacia do Parnaíba (MA/TO), sendo este último, o principal registro de zeólitas em rochas sedimentares no Brasil (Resende e Monte, 2005). Ainda assim, os mesmos autores destacam que apesar da reconhecida importância econômica das zeólitas naturais, apenas recentemente o Brasil despertou para a necessidade de uma avaliação potencial dos depósitos passíveis de exploração.

b) Corretivos da acidez

A literatura relata que pH, potencial de oxirredução, força iônica, textura, presença de cátions competindo pelos mesmos sítios de adsorção e os teores de matéria orgânica e de óxidos de Fe e Al são os principais fatores que influem na adsorção-dessorção de metais pesados nos solos (Christensen, 1989; Boekhold et al., 1993; Naidu et al., 1994; Pombo, 1995). Destes, o pH tem sido relacionado como um dos mais importantes (Christensen, 1989; Filius et al., 1998; Salam & Helmke, 1998), principalmente, por exercer influência na própria especiação do metal e em atributos relacionados com a sua adsorção, como o balanço de cargas na superfície dos colóides.

Em pH ácido, a dessorção é favorecida, pois íons H^+ podem deslocar uma fração do metal adsorvido em forma não-trocável (McBride, 1989). Ma & Lindsay (1995) relatam que a atividade de Cd^{2+} em solução é altamente dependente do pH. Segundo Martinez & Motto (2000), para Pb, Zn e Cu, os valores de pH 5,2, 6,2 e 5,5, respectivamente, são limiares de toxidez em solos tropicais. Acima desses valores, se tornam menos móveis e, pouco disponíveis no solo.

A precipitação também ocorre, principalmente, em valores de pH superiores a 6,0. A solubilidade de íons divalentes é reduzida cerca de 100 e para os trivalentes 1000 vezes a cada aumento de uma unidade de pH do solo (Sposito, 1989). Dessa forma, a adição de materiais de reação alcalina aos solos contaminados por metais pesados elevará o pH, levando a imobilização química desses elementos tóxicos, pelo favorecimento das reações de adsorção, precipitação e a complexação pela matéria orgânica do solo.

c) Óxidos, hidróxidos e óxi-hidróxidos de Fe

Os óxidos de ferro e alumínio são minerais que possuem duplo comportamento (anfótero) porque podem apresentar cargas elétricas líquidas negativas, positivas ou nulas, conforme os valores de pH do meio. Quando estes valores superam o seu ponto de carga zero (PCZ), geram cargas elétricas negativas e cargas positivas quando os valores de pH são menores que o PCZ. A maioria dos solos tropicais apresenta na fração argila óxidos de alumínio (gibbsita), e óxidos de ferro (hematita, goethita, lepidocrocita).

Os óxidos são importantes adsorventes de metais no solo (Alloway et al., 1995). Shuman (1977), verificou que as menores capacidades adsorptivas foram encontradas em solos com menor teor de Fe-Ox. Matos et al. (1996) e Arona & Romero (1996) encontraram grandes concentrações de Pb em frações oxídicas em vários trabalhos.

A retenção de metais pesados por óxidos, hidróxidos e óxi-hidróxidos de Fe ocorre em três etapas: uma rápida, na superfície de troca ou de adsorção não específica, seguida por um processo lento e contínuo de adsorção específica através do mecanismo de formação de “Complexo de Esfera Interna”, que poderá também evoluir para uma oclusão. Nessa forma oclusa, o metal ficará confinado no interior do mineral secundário apresentando baixo risco de impacto ambiental.

• Fitorremediação

A fitorremediação consiste na utilização de plantas *in situ* com a finalidade de remover, conter ou tornar inofensivos os contaminantes ambientais (Accioly & Siqueira, 2000). Essa técnica é baseada em processos fisiológicos das plantas, existindo cinco

diferentes tipos: fitoestabilização, fitovolatilização, fitodegradação, fitoestimulação e fitoextração (Pilon-Smits, 2005). Segundo Cunningham & Berti (1993), esta técnica aplica-se a todos os processos biológicos, físicos e químicos influenciados pelas plantas que auxiliam na remediação de substratos contaminados.

As plantas auxiliam na estabilização dos contaminantes, sobretudo por retenção na superfície radicular e pela absorção e acúmulo no interior das raízes, que funcionam como extratores da fase líquida, podendo captar, alterar e/ou translocar elementos e compostos contra grandes gradientes químicos (Griffith et al., 1994). Os metais solúveis podem entrar na raiz, quer por transporte ativo ou passivo, e a probabilidade de circulação a partir da raiz para a parte aérea, durante a transpiração, aumenta com a solubilidade do complexo metal (Van Engelen et al., 2007).

Algumas plantas hiperacumuladoras de metais são capazes de absorver, teores muito elevados destes contaminantes e translocar para parte aérea, removendo assim os metais do solo. Com a colheita da parte aérea e o replantio, o solo é gradualmente descontaminado. Essas espécies são utilizadas na fitoextração, pois possuem capacidade natural de capturar para si esses elementos contaminantes. Para essa técnica se faz necessário colher as plantas antes da queda das folhas, ou antes, da sua morte e decomposição para que os contaminantes não se dispersem ou retornem ao solo. Após a colheita, a biomassa das plantas fitoextratoras deverá ser processada para extração e recolhimento da maior parte dos metais (Gratão et al., 2005).

Já outras plantas não-hiperacumuladoras são utilizadas na fitoestabilização. Neste caso, são adicionadas ao solo substâncias químicas que reagem com os metais presentes no solo, reduzindo sua toxicidade e permitindo o desenvolvimento da vegetação no ambiente contaminado. Desta forma, a poluição é controlada, impedindo que desça até o lençol freático ou que seja dispersa pelo vento (Moreno, 2007). Para isso, processos como a precipitação do poluente na rizosfera por meio de humificação ou ligações covalentes irreversíveis são realizadas promovendo a conversão do poluente para forma menos biodisponível. Também é possível a liberação de O₂ e demais compostos, imobilizando metais na região da rizosfera (PILON-SMITS, 2005).

O método de revegetação apresenta vantagens, dada à sua natureza permanente, combinada aos baixos custos de manutenção, à proteção contra a erosão eólica e hídrica, melhoria na estrutura, aumento da fertilidade do solo e à recuperação estética da área (Accioly & Siqueira, 2000).

A fitoestabilização pode ser entendida como um conjunto de mecanismos, físicos, químicos ou físico-químicos. A fitoestabilização física ocorre quando a presença de plantas evita a erosão superficial e a lixiviação do poluente, além disso, a presença de plantas pode, direta ou indiretamente, provocar a lignificação ou humificação do contaminante no solo (Andrade et al., 2007). A fitoestabilização química ocorre por meio de mudança química e/ou microbiológica da zona das raízes e, ainda, pela alteração química do contaminante. Baseia-se na mudança da solubilidade e da mobilidade do metal e na dissolução de compostos orgânicos, por intermédio da mudança do pH do solo pela exsudação de substâncias pelas raízes ou mediante a produção de CO₂. (Andrade et al., 2007)

Uma grande variedade de espécies gramíneas, leguminosas e árvores de crescimento rápido com alta taxa de transpiração, como a alfafa e o salgueiro, têm sido aplicadas para fitorremediação. Estas plantas oferecem grande área de contato da raiz com o solo devido ao extenso sistema radicular (Tesar et al., 2002).

Diferentes propriedades das plantas são importantes para a fitorremediação. Em geral, as seguintes características são favoráveis para a utilização de plantas como fitorremediadoras: crescimento rápido, elevada produção de biomassa, competitividade, vigor e tolerância à poluição.

As gramíneas além destas características evitam a dispersão e a lixiviação dos poluentes. Elas não tendem a acumular poluentes inorgânicos, em sua parte aérea, como a maioria das dicotiledôneas, reduzindo assim o risco de exposição da vida selvagem a elementos tóxicos (Dawson e Ehleringer, 1991; Mccutcheon e Schnoor, 2003).

Métodos baseados na interação planta-rizosfera incluem a utilização de gramíneas combinado com o plantio de árvores que devido ao seu denso sistema radicular podem ser utilizadas como barreira hidráulica (PILON-SMITS, 2005). Essa associação tem demonstrado potencial para evitar a dispersão de poluentes. As espécies arbóreas mantêm fluxo ascendente na região da rizosfera, sendo muito eficiente e apresentando altas taxas de transpiração. Já as gramíneas evitam a dispersão e a lixiviação dos poluentes

Trabalho realizado na Universidade de Campinas evidenciou o potencial das espécies *Pennisetum purpureum* (capim-elefante), *Brachiaria decumbens* e *Pennisetum graucum* (milheto forrageiro), cultivadas em sistema de tanques, para o tratamento de efluentes industriais de curtumes (Costa, 2004). A concentração de cromo nas raízes de *B. decumbens* foi significativamente maior que a encontrada nas raízes do *P. purpureum*, no entanto, *P. purpureum* removeu significativamente mais cromo em virtude da sua grande massa radicular (Costa, 2004).

Outra pesquisa, realizada por Costa et al (2008), avaliou o acúmulo de metais (Mn, Cu, Ni, Pb, Cd e Zn) em diversas gramíneas existentes, perto de uma lagoa onde no passado servia como descarte de efluentes para uma indústria de comércio de metais. Eles concluíram que as plantas foram boas acumuladoras e tolerantes aos metais e, cada espécie mostrou maior especificidade à extração de um determinado metal.

A fitorremediação também pode ser empregada para intensificar a ação de microrganismos na degradação de compostos orgânicos poluentes. Nesse caso, são usadas plantas com raízes densas e profundas, que produzem e liberam ao mesmo tempo grande quantidade de nutrientes. Essas espécies apresentam uma rizosfera com alta capacidade de colonização por microrganismos que são os maiores responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos, levando a transformação em compostos menos tóxicos ou até em gás carbônico e água (Moreno, 2007).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Área de Estudo

A área de estudo (Figura 2) foi localizada em um dos cinco pontos de destruição de munição do país, pertencente ao Depósito Central de Munição do Exército brasileiro, em Seropédica–RJ. Nesta área, as munições são enterradas e explodidas no solo, despejando nele todas as substâncias, muitas delas tóxicas, que fazem parte de sua constituição. O monitoramento de áreas destinadas a este tipo de atividade é essencial, uma vez que é uma das atividades potencialmente causadoras da poluição do solo.



Figura 2. Área de destruição de munição – Depósito Central de Munições do Exército (DCMun) em Seropédica / RJ.

3.2 Coleta do Substrato

Com base em estudo prévio realizado por Guedes (2009) sobre a variabilidade espacial da contaminação do solo por metais pesados na área de destruição, foram selecionados para estudo os 15 pontos com os níveis de contaminação acima do valor de intervenção, segundo a CETESB, 2005 dentro da área de destruição (Figura 3). Nesses pontos foram coletadas amostras simples do substrato a 20 cm de profundidade, e homogeneizadas formando uma amostra composta. O material foi seco ao ar, destorroado e passado em peneira de 2 mm de malha de nylon.

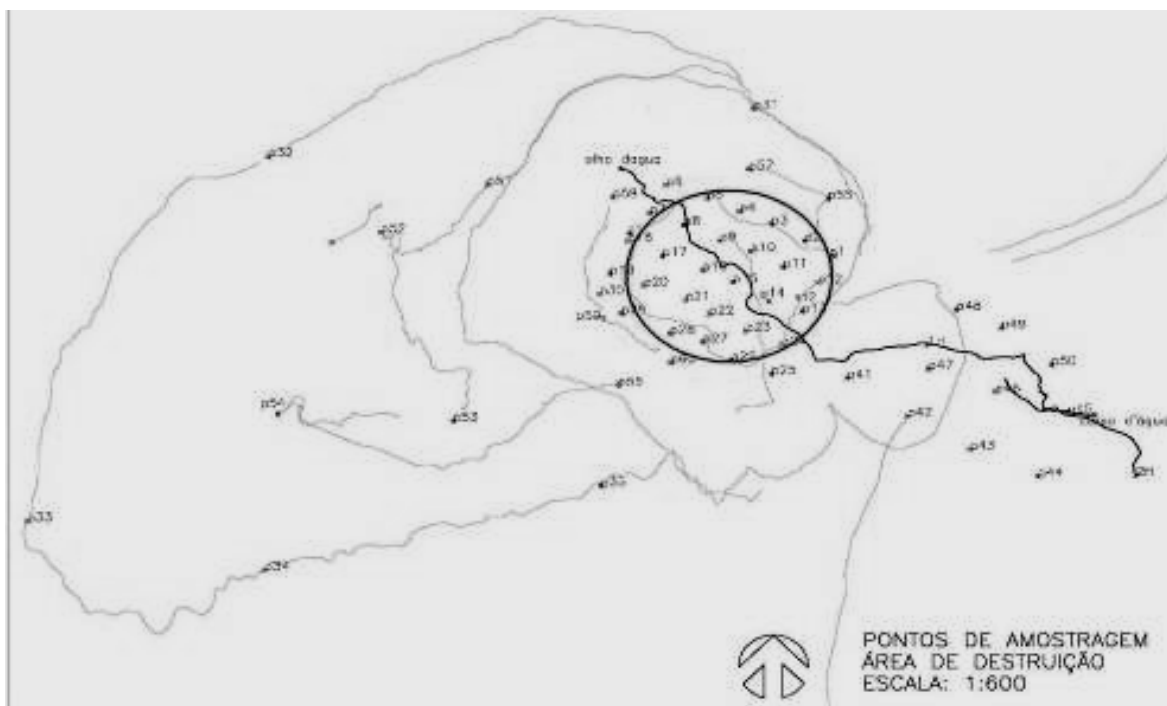


Figura 3. Mapa da área de destruição de munição. Dentro do círculo vermelho são mostrados os pontos de amostragem com níveis metais pesados acima dos valores de intervenção estabelecidos pela CETESB.

3.3 Local de Condução do Experimento

O experimento foi conduzido em casa de vegetação, no campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), localizada no município de Seropédica-RJ.

3.4 Caracterização do Substrato

Para determinação dos teores “pseudototais” de metais pesados no substrato homogeneizado, o material foi destorroado, peneirado, com a utilização da peneira de 210 μm de malha de nylon e pesado para realização da digestão com água régia, de acordo com ISO 11466, 1995. Os teores de metais foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica e os valores foram apresentados na Tabela 1, nesta tabela também são apresentados os valores orientadores adotados pela CETESB (2005), que serviram de parâmetro no desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 1. Valor de pH e teores “pseudototais” de metais pesados no substrato (mg kg^{-1})

	Cu	Cd	Pb	Zn	Fe	Mn	Ni
Substrato	101,03	0,89	143,73	55,44	1089	222	20,13
*VRQ	35,0	<0,5	17,0	60,0	-	-	13,0
*Prevenção	60,0	1,3	72,0	300,0	-	-	30,0
*APMáx	200,0	3,0	180,0	450,0	-	-	70,0

Outra parte do solo coletado, foi passada em peneira de 2 mm de malha de nylon para determinação de pH em água (1:2,5) segundo o método proposto pela Embrapa (1997), análise química para fins de fertilidade (Tabela 2) e análise granulométrica (Tabela 8) segundo metodologia descrita no Manual de Métodos de Análise de Solo EMBRAPA (1997).

Tabela 2: Características químicas do substrato utilizado.

Na	Ca	Mg	K	H+Al	Al	S	T	V	pH	C org	P	K
—————cmolc/dm ³ —————				—————				—%—	g kg ⁻¹		—mg L ⁻¹ —	
0,06	0,71	1,72	0,02	2,06	0,13	2,46	4,52	55	4,32	0,71	19	9,1

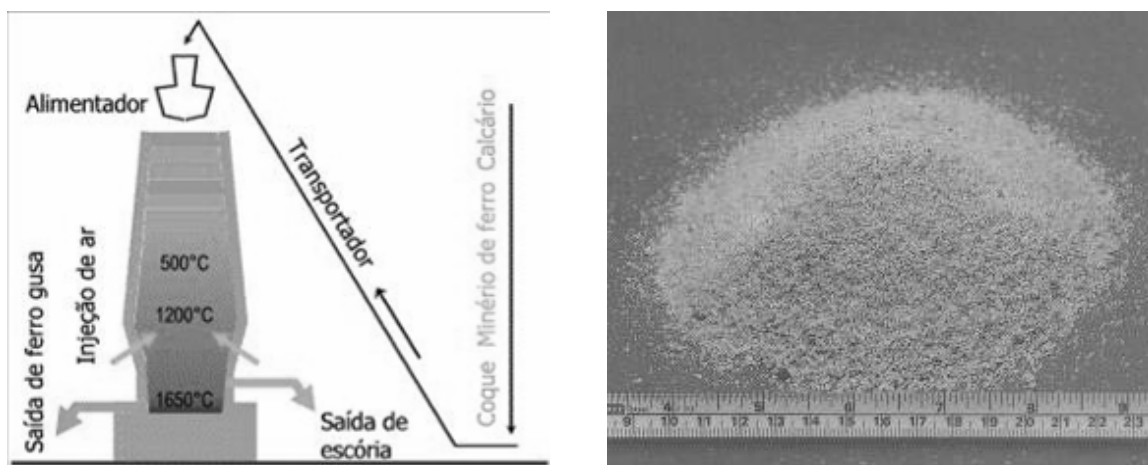
3.5 Caracterização dos Materiais Inertizantes Empregados

Para inertização dos metais pesados do substrato foram identificados materiais que apresentassem características como: reação alcalina e/ou de adsorção de metais.

Foram utilizados: a) escória de Alto Forno: resíduo de reação alcalina, e b) Pellet Feed moído e zeólita, com característica adsorvente.

- **Escória de alto-forno**

A escória de Alto Forno é um resíduo gerado pela CSN, a 1.650°C, no momento da produção do ferro gusa, necessário para geração do aço líquido. Quando resfriada bruscamente, é granulada (Figura 4) e possui propriedades aglomerantes. De acordo com suas características, apresenta potencial para elevação do pH do substrato, reduzindo a solubilidade dos metais pesados por precipitação (Tabela 3).



A - Produção de ferro gusa e geração da escória

B – escória Granulada de Alto forno (EGAF)

Figura 4. A – Esquema de produção da escória*; B-Aspecto da EGAF (escória Granulada de Alto forno).

*Fonte CSN

Tabela 3. Composição química, umidade e pH em água da escória de Alto forno-CSN

	pH	CaO	MgO	SiO ₂	Umidade
	(H ₂ O)		(%)		
escória de Alto Forno	10,05	45,05	4,57	36,5	13,93

Média de três repetições

*Análises realizadas pela CSN

Previamente a instalação do experimento em casa de vegetação, foi realizada a curva de neutralização para a escória de Alto Forno. Este procedimento teve como objetivo avaliar a capacidade e quantidade do material necessário para elevação do pH do substrato a faixa

desejada de 6,0 a 7,0. Devido à elevada umidade e granulometria da escória, antes da realização das análises, as amostras foram secas ao ar, maceradas e peneiradas (Figura 5), para reduzir o tamanho de suas partículas e aumentar sua superfície de contato, conseqüentemente, potencializando o efeito de sua aplicação no substrato.

A curva de neutralização foi realizada com cinco doses da Escória de Alto Forno, na proporção de 1 a 5% do substrato, com três repetições cada um. As amostras foram incubadas a 70% da capacidade de campo e, de 7 em 7 dias, foram realizadas determinações dos valores pH, até sua estabilização. Os valores de pH de equilíbrio foram utilizados para construção da curva.

Os resultados obtidos com a curva de neutralização (Figura 6) mostram as doses (%) da escória de Alto forno necessárias para atingir a faixa de pH entre 6,0 – 7,0, favoráveis para o desenvolvimento das plantas. Com base nos dados obtidos foram calculadas as doses do material alcalino a serem utilizadas nos experimentos em casa de vegetação.



Figura 5. Escória de Alto Forno Granulada (EAFG) e após preparação para análise.

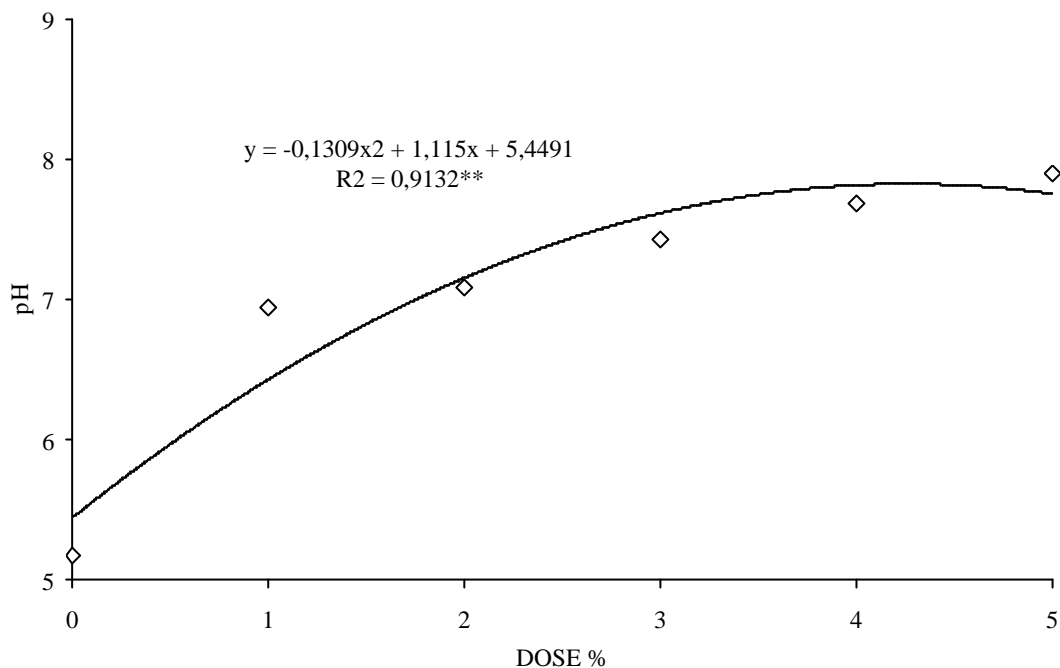


Figura 6. Curva de neutralização do substrato com escória de Alto Forno.

- **Pellet Feed e zeólita**

Foram utilizados dois materiais com características adsorventes (Figura 7). O material originado da CSN – Pellet Feed moído possui esse potencial, devido aos elevados teores de ferro, gerados na produção da indústria (Tabela 4). A capacidade de adsorção da zeólita está ligada à alta capacidade de troca catiônica, gerada pela carga líquida negativa, obtida na substituição isomórfica do Si^{+4} por Al^{+3} nos tetraedros. Deste modo ocorre forte afinidade da zeólita por cátions de metais de transição, alcalinos e alcalinos terrosos (Inglezakis et al., 2002; Mier et al., 2001; Zamzow et al., 1990).

Em laboratório as amostras dos materiais foram destorroadas, passadas em peneira de malha de nylon de 500 μ . Em seguida foram pesadas para digestão (extração com água régia de acordo com ISO 11466, 1995) e para determinação de pH. Os valores de pH e os teores “pseudototais” dos metais pesados obtidos nos materiais adsorventes utilizados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Valor de pH em água e teores “pseudototais” de metais pesados presente nos materiais de característica adsorventes.

	Cd	Pb	Cu mg kg ⁻¹	Zn	Fe	pH (H ₂ O)
Pellet Feed	2,18	38,83	5,50	23,20	67,70*	8,53
zeólita	0,28	10,00	8,17	12,65	**	7,64

*Análise realizada pela CSN.

**Não foram determinados os teores de ferro na zeólita.

Valores referentes à média de três repetições.

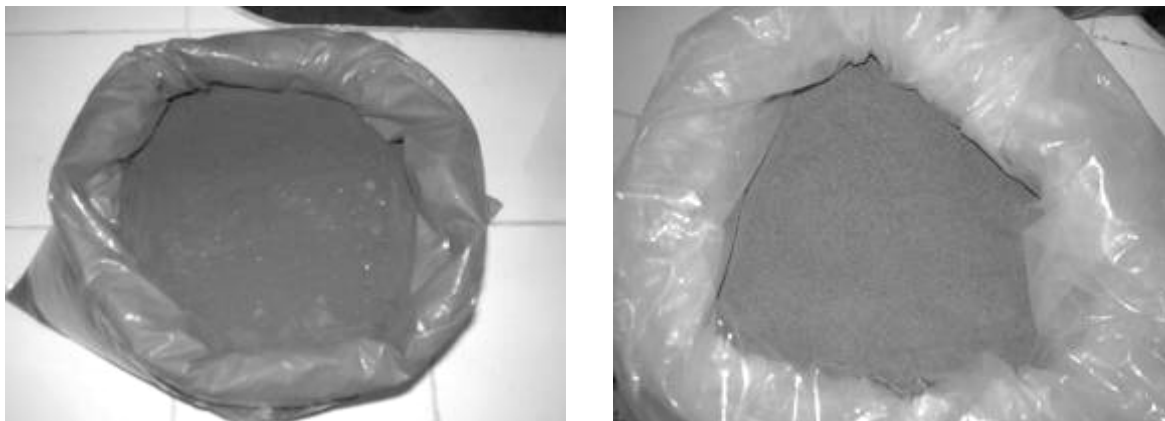


Figura 7. Resíduos utilizados como adsorventes de metais pesados. (Pellet Feed e zeólita respectivamente).

Preliminarmente à instalação do experimento, em casa de vegetação, foi realizada a isoterma de adsorção dos resíduos utilizando o modelo de Langmuir. Foram pesados 5 gramas dos resíduos e submetidos ao contato com 50 ml de soluções, com concentrações conhecidas crescentes dos metais pesados chumbo (Pb), cobre (Cu), cádmio (Cd) e zinco (Zn). As amostras foram agitadas por 24 horas, deixadas em repouso por 12 horas, e em seguida, filtrado em filtro “milipore” de 0,45 µm. As concentrações dos metais nos extratos foram determinadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica.

A Figura 8 apresenta os resultados da isoterma de adsorção realizada para os materiais adsorventes Pellet e zeólita. Com os dados obtidos foram construídos gráficos, onde se obteve as equações necessárias para o cálculo de adsorção máxima dos metais pelos adsorventes (Tabela 5). Baseados na adsorção máxima dos resíduos e nos níveis metais pesados biodisponíveis no substrato, obtidos com o fracionamento geoquímico (Tabela 7), foi calculado as doses necessárias para ação inertizante nos experimentos de casa de vegetação.

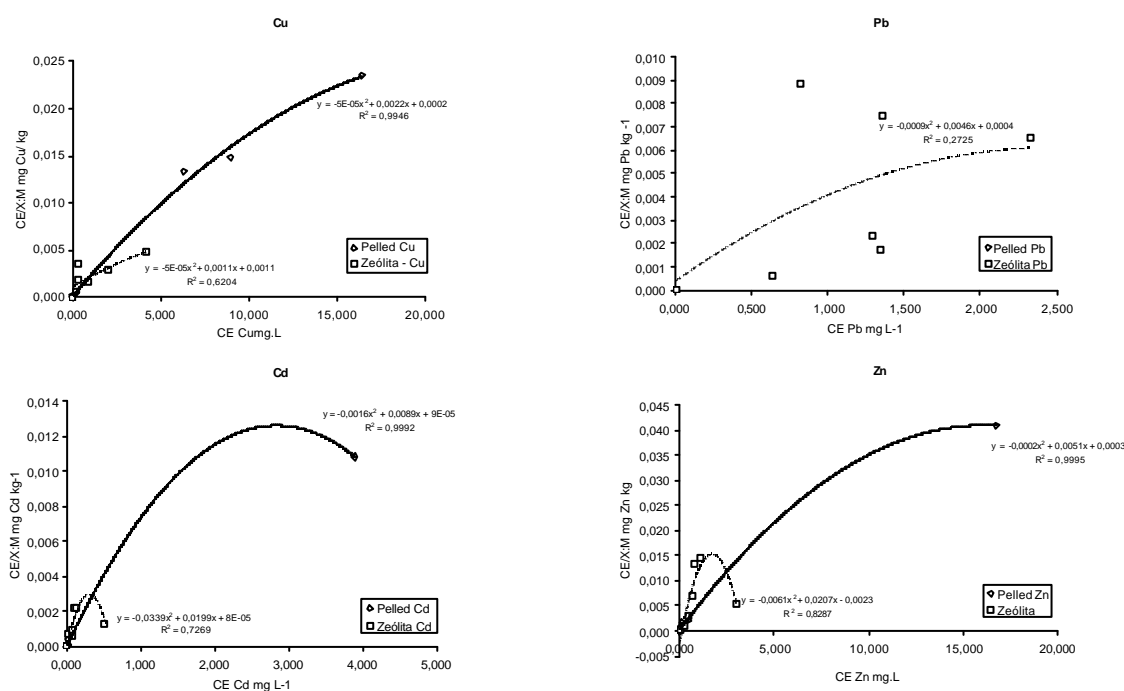


Figura 8. Isotherma de adsorção. Pellet e zeólita para os elementos Pb, Cu, Cd e Zn.

Tabela 5. Valores de adsorção máxima de Langmuir dos metais Cu, Pb, Zn e Cd pelos adsorventes (mg kg^{-1}).

	Cu	Pb	Zn	Cd
Pellet Feed	670,84	*	415,07	365,57
zeólita	1123,86	408,76	625,55	709,93

* A adsorção máxima de Pb pelo Pellet não pode ser calculada por não ter havido estabilização da adsorção e, conseqüentemente, da curva. Até nas maiores concentrações do metal na solução o resíduo teve 100% de eficiência, não sendo possível estimar o seu máximo.

3.6 Produção das Mudras de *Brachiaria decumbens*

As sementes de *Brachiaria decumbens* foram cedidas pela Embrapa Gado de Corte (MS). As sementes foram germinadas em areia autoclavada (Figura 9). Posteriormente foram transplantadas para as unidades experimentais.



Figura 9. Germinação das sementes de *Brachiaria decumbens* em areia autoclavada.

3.7 Delineamentos Experimentais

Foram realizados dois experimentos em casa de vegetação, utilizando doses crescentes dos materiais adsorventes (Pellet Feed / zeólita), combinados com doses do resíduo alcalino (escória de Alto Forno), para elevação do pH do solo. Todas as doses dos materiais adsorventes foram combinadas com as doses do resíduo alcalino. Essa combinação permitiu que na ausência (dose zero) de um dos materiais, fosse avaliado o efeito isolado da outra no solo, conforme a Figura 10.

Os experimentos seguiram o delineamento fatorial inteiramente casualizado, composto por 4 doses do resíduo adsorvente (Pellet Feed / zeólita), 3 doses do resíduo alcalino (3 faixas de pH), 3 repetições. No total, os dois experimentos somam 72 unidades experimentais.



Figura 10. Esquema da montagem dos dois experimentos, com as doses dos materiais utilizados.

3.8 Instalação dos Experimentos

Os experimentos foram instalados em vasos com capacidade para 2 kg.

- 1º EXPERIMENTO: Pellet Feed

O primeiro experimento utilizou como agente adsorvente o material utilizado na CSN, Pellet Feed moído. Os tratamentos foram: 4 doses de Pellet (adsorvente) vs. 3 doses de escória (alcalino) vs. 3 repetições. As doses de Pellet utilizadas no experimento foram calculadas com base na adsorção máxima de metais pelo adsorvente determinadas, preliminarmente, com a isoterma de adsorção, e ajustadas para o teor da contaminação biodisponível do substrato. As doses utilizadas foram:

Ausência de Pellet;

22 kg de Pellet / tonelada do substrato = metade da adsorção máxima do resíduo;

44 kg de Pellet / tonelada do substrato = adsorção máxima do resíduo; e

66 kg do Pellet / tonelada do substrato = 1,5 adsorção máxima do resíduo.

As doses do resíduo alcalino foram calculadas com base na curva de neutralização. As doses utilizadas foram:

Ausência de escória (pH do solo);

0,84% de escória; e

0,98% de escória.

- 2º EXPERIMENTO: zeólita

O segundo experimento utilizou como resíduo adsorvente o mineral zeólita. Os tratamentos foram: 4 doses de zeólita (adsorvente) vs. 3 doses de escória (alcalino) vs. 3 repetições.

As doses de zeólita utilizadas no experimento foram calculadas com base na adsorção máxima de metais pelo resíduo, determinadas preliminarmente com a isoterma de adsorção, e ajustadas para o teor da contaminação biodisponível do substrato. As doses utilizadas foram:

Ausência de zeólita;

49,5 kg de zeólita / tonelada do substrato = metade da adsorção máxima do resíduo;

99 kg de zeólita / tonelada do substrato = adsorção máxima do resíduo; e

148,5 kg de zeólita / tonelada do substrato = 1,5 adsorção máxima do resíduo.

As doses do resíduo alcalino foram calculadas com base na curva de neutralização. As doses utilizadas foram:

Ausência de escória;

0,84% de escória; e

0,98% de escória.

3.9 Incubação do Substrato e Transplântio das Mudás

Os resíduos foram adicionados ao substrato (Figura 11), nas proporções descritas acima, formando um total de 2 kg. Em seguida as misturas foram homogeneizadas manualmente com utilização de sacos plásticos, e incubadas a 70% da capacidade de campo (Figura 12). Os vasos incubados permaneceram fechados para que não houvesse perda de água e a umidade mantivesse durante todo período de incubação.

Os vasos permaneceram incubados por um período de 28 dias. Após este período foram coletadas amostras para análise e realizado o transplântio das mudas de *Brachiaria decumbens* (Figura 13). As mudas foram transplantadas aos 23 dias após a semeadura, com a distribuição de 4 mudas por vaso.



Figura 11. Adição dos materiais ao substrato em diferentes proporções.



Figura 12. Homogeneização e incubação do substrato com os resíduos.



Figura 13. Transplântio das mudas para os vasos, após o período de incubação.

- **Adubação e irrigação das unidades experimentais**

As unidades experimentais foram fertirrigadas com solução de Hoagland N°2 a ¼ de força iônica (Tabela 6). As plantas foram cultivadas com irrigação alternada da solução nutritiva e água deionizada.

Tabela 6. Composição da solução nutritiva de Hoagland & 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

3.10 Análises Laboratoriais

- **Análises de substrato**

Foram determinados os teores “pseudototais” dos metais pesados utilizando a digestão com água régia para caracterização do substrato contaminado. Foi pesado 1 grama de amostra do substrato em tubo de ensaio, onde foram adicionados 10 ml da solução água régia (2,5 ml ácido nítrico + 7,5 ml ácido clorídrico). As amostras foram mantidas em temperatura

ambiente por 16 horas e em seguida levadas ao bloco digestor a 130°C por 2 horas. Após a retirada das amostras do bloco digestor elas foram diluídas a 50 ml, filtradas em filtro tipo “milipore” e armazenadas em potes plásticos para posterior análise em Espectrofotometria de Absorção Atômica.

Após a caracterização do substrato foram analisados os teores de Cu, Pb, Cd e Zn nas diferentes frações químicas, antes da instalação do experimento, para conhecimento da contaminação potencial (biodisponível) do substrato. O método utilizado para o fracionamento foi extração seqüencial – BCR, desenvolvido por Ure et al. (1993), utilizado por De Sahuquillo et al. (1999) e modificado quanto ao tempo de agitação (de 16 para 20 horas) e quanto ao armazenamento da água utilizada na lavagem do sólido, ao invés do descarte. O método consiste na adição sucessiva dos extratores, de tal forma que o extrator anterior seja menos agressivo e mais específico do que os extratores subseqüentes, para que a cada adição de extrator seja alcançada uma associação mais forte do metal, com as diferentes frações do substrato. Neste processo são utilizadas respectivamente as seguintes soluções extratoras: ácido acético 0,11 mol L⁻¹ (solução A), cloridrato de hidroxilamina 0,1 mol L⁻¹ a pH 2,0 (solução B), peróxido de hidrogênio 8,8 mol L⁻¹ a pH 2,0 – 3,0 (solução C) e acetato de amônio 1 mol L⁻¹ a pH 2,0 (solução D).

1º Etapa ? Extração da fração ácido solúvel e trocável (F1) – 40 ml da solução “A” foi adicionada a 1 grama do substrato, em tubo de centrifuga, tipo Falcon. Os tubos contendo as amostras foram agitados em agitador de mesa horizontal por 20 horas. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 RPM de velocidade para separação das fases (solução extratora e o substrato). A solução extratora foi retirada, identificada e armazenada para posterior análise, enquanto o sólido contido no tubo foi lavado, para o recebimento do próximo extrator. Para a lavagem foram adicionados 10 ml de água deionizada aos tubos, em seguida foram agitados por 15 minutos e novamente centrifugados para separação das fases. A água usada na lavagem do sólido foi retirada e armazenada juntamente com a retirada anteriormente, com o objetivo de não perder possíveis metais extraídos e ainda presentes no tubo. Os potes contendo as soluções foram armazenados para posterior determinação do teor de metais pesados no espectrofotômetro de absorção atômica.

2º Etapa ? Extração da fração ligada a óxidos (F2) – 40 ml da solução “B” foram adicionadas ao sólido (amostra do substrato) lavado na 1º etapa e agitado por 20 horas. Após a agitação as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 RPM de velocidade para separação da solução extratora e o substrato. A solução foi retirada, identificada e armazenada para posterior análise, enquanto o sólido contido no tubo foi lavado, para o recebimento do próximo extrator. A lavagem do sólido foi realizada da mesma forma que na primeira etapa. A água usada na lavagem foi armazenada juntamente com a anterior para determinação dos teores de metais pesados por espectrofotometria de absorção atômica.

3º Etapa ? Extração da fração associada a matéria orgânica (F3) – 10 ml da solução “C” foi adicionada ao sólido lavado na 2ª etapa, para “digestão” da matéria orgânica. Essa digestão ocorreu em temperatura ambiente, durante 1 hora, com ocasional agitação manual. Após este período, as amostras foram levadas ao banho-maria a 85°C e continuação para digestão até redução do volume a aproximadamente 2 ml. A digestão da matéria orgânica foi repetida com a adição de mais 10 ml da solução “C” aos tubos, que novamente foram levados ao banho-maria a 85°C até a redução do volume a 2ml. Após a digestão da matéria orgânica, 50 ml da solução ‘D’ foi adicionada aos tubos e agitados por 20 horas. Após o período de agitação as amostras foram centrifugadas para separação da solução extratora e o substrato. A solução foi retirada, identificada e armazenada para posterior análise. Após essa etapa o sólido

contido no tubo foi descartado. A fração residual foi determinada por diferença entre dos valores “pseudototais” de metais encontrados na digestão com água régia e a soma dos valores encontrados nas diferentes frações com a extração sequencial (“pseudototal” – soma das frações). As concentrações dos metais pesados nas soluções obtidas durante a extração sequencial foram determinadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica.

Após o período de incubação do substrato com os materiais utilizados (1^o tempo de amostragem) e ao final dos experimentos, com a coleta das plantas, (2^o tempo de amostragem), foram realizadas novas extrações, para determinar as diferentes formas químicas dos metais pesados no substrato e o seu comportamento ao longo do tempo do experimento.

- **Análises das plantas**

As plantas foram germinadas em areia autoclavada, transplantadas para os vasos aos 23 dias após a germinação e cultivadas por 75 dias.

Ao final do experimento, as plantas foram coletadas, separadas em raiz e parte aérea, lavadas em água comum (primeira lavagem) e em seguida com água destilada. Elas foram secas em temperatura ambiente por dois dias e levadas a estufa de circulação forçada de ar a 70^o até atingirem peso constante. Após a secagem, raiz e parte aérea foram pesadas, para determinação da massa seca e moídas em moinho tipo Willey com malha de 2 mm para realização das análises.

Foi pesado 1 g do material vegetal moído para realização da digestão nitroperclórica (6:1) segundo Tedesco (1995). Os teores de metais pesados nos extratos foram determinados por Espectrofotometria de absorção atômica.

A partir dos valores de massa seca e das concentrações dos metais na raiz e parte aérea das plantas, foram calculadas as quantidades acumuladas em cada parte. Com base nestes dados foram calculados os índices de translocação dos metais na planta. Este calculo se refere à porcentagem de metais presentes nas diferentes partes da planta (raiz e parte aérea) em relação a quantidade total acumulada, nos diferentes tratamentos.

$$\text{Raíz (\%)} = \frac{\text{Quantidade acumulada na raiz}}{\text{Quantidade acumulada na planta}} \times 100$$

$$\text{Parte aérea (\%)} = \frac{\text{Quantidade acumulada na raiz}}{\text{Quantidade acumulada na planta}} \times 100$$

3.11 Análise Estatística

Foram realizadas as seguintes análises estatísticas: Teste de Liliefors para verificação da normalidade, Teste de Cochran e Bartlet para verificar a homogeneidade das variâncias, análise de variância, teste de médias usando Duncan ao nível de 5% de probabilidade. Os programas estatísticos utilizados foram: SAEG Versão 5.0 (Fundação Arthur Bernardes na UFV, Viçosa-MG), para os testes de normalidade e homogeneidade, e SISVAR para as análises de variância e teste de média (Tukey) e regressão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Dados Obtidos Antes da Implantação dos Experimentos

- **Fracionamento do substrato coletado**

A Tabela 7 apresenta os valores de metais pesados nas diferentes frações do substrato coletado. Essa análise é fundamental para se conhecer a que frações os metais estão associadas e avaliar a potencialmente contaminação do ambiente. O valor da contaminação biodisponível (F1) foi utilizado como parâmetro na aplicação das técnicas de remediação.

Aproximadamente 30% do cobre, cádmio, chumbo e zinco presentes no substrato estão na fração F1, onde se encontram prontamente disponível para absorção pelas plantas e contaminação do ambiente, reforçando a necessidade de técnicas de remediação na área.

Tabela 7. Teores de metais pesados nas diferentes frações geoquímicas do substrato coletado (mg kg^{-1}).

Amostra	Cu	Cd	Pb	Zn	Fe	Mn	Ni
‘Pseudototal’	101,03	0,90	143,73	55,44	1089,50	222,08	20,13
F1	29,66 (29%)	0,31 (34%)	40,42 (28%)	13,83 (30%)	15,08 (1%)	33,33 (15%)	0,00
F2	14,34 (14%)	0,09 (10%)	49,00 (34%)	5,88 (11%)	227,50 (21%)	53,46 (24%)	0,00
F3	20,16 (20%)	0,13 (14%)	30,22 (21%)	17,92 (32%)	243,83 (22%)	14,40 (6%)	0,00
F4	36,87 (37%)	0,37 (42%)	24,09 (17%)	17,81 (27%)	603,08 (56%)	120,90 (55%)	20,13 (100%)

F1 = fração ácido solúvel; F2 = fração ligada a óxidos; F3 = fração associada a matéria orgânica; F4 (Residual) = pseudototal – (soma F1,F2,F3).

De acordo com os dados da Tabela 7 os teores biodisponíveis de Pb encontrados no substrato contrariam diversos estudos como Borges (2007) e Harrison et al., (1981) que concluíram que o Pb esteve associado a compostos mais estáveis (óxidos de Fe e Mn e compostos orgânicos) e em menor proporção com carbonatos e frações lábeis. Este fato é explicado com a Tabela 8, que disponibiliza os dados físicos do substrato coletado. De acordo com esta tabela, 81% do substrato coletado é composto pelas frações mais grosseiras (areia) e aproximadamente 19% é composto pelas frações mais finas (silte e argila). Estes dados explicam o fato do chumbo ter sido encontrado em sua maior parte associado às frações mais lábeis deste substrato, já que as frações mais finas e mais estáveis eram insuficientes para que todo chumbo encontrado fizesse suas associações.

Tabela 8. Caracterização física do substrato coletado nos 15 pontos superficiais da área de destruição de munição.

	Areia	Silte	Argila
		(g kg ⁻¹)	
Substrato	813	51	136

Fonte: Guedes, 2009

4.2 Experimento com Pellet Feed como Adsorvente (Experimento 1)

• Substrato

A Tabela 9 apresenta os valores “pseudototais” de metais pesados obtidos após a mistura do substrato coletado com os materiais utilizados como inertizantes, e os valores orientadores propostos pela CETESB (2005). Para a CETESB o valor de referência de qualidade indica concentrações de “impurezas” dentro dos limites para o solo ser considerado limpo. O valor de prevenção indica concentrações em níveis de possíveis alterações e prejuízos a qualidade do solo, enquanto o valor de intervenção indica concentrações acima do qual existem riscos potenciais à saúde humana, no caso em estudo considerando o cenário agrícola.

Com a adição dos inertizantes, houve um aumento nos teores de metais pesados no substrato (A), quando comparados aos teores obtidos inicialmente (Tabela 1). Este aumento se deve à participação desses metais na composição dos materiais, como indicado na Tabela 4. Este fato não implica, necessariamente, no aumento da poluição do substrato, já que estes podem estar em formas indisponíveis ao ambiente.

Comparando as concentrações dos metais pesados encontrados no substrato homogeneizado, com os valores orientadores propostos pela CETESB (2005), observa-se que todos os metais se mantiveram acima do valor de referência de qualidade e aproximadamente 2 vezes superior ao valor de prevenção para Pb e Cu.

Tabela 9. Teores “pseudototais” de metais pesados no substrato homogeneizado com os resíduos (escória e Pellet) e os valores orientadores segundo a CETESB (2005)

	Cu				Pb				Zn			
	kg Pellet t ⁻¹ de substrato											
Escória	0	22	44	66	0	22	44	66	0	22	44	66
0%	101,03	101,27	101,516	101,758	143,73	145,44	147,14	148,85	55,44	56,46	57,48	58,50
0,84%	101,07	101,32	101,558	101,800	144,25	145,96	147,67	149,38	55,65	56,68	57,70	58,72
0,98%	101,08	101,32	101,565	101,807	144,34	146,58	147,76	149,47	55,69	56,71	57,73	58,75
VRQ ¹	35	35	35	35	17	17	17	17	60	60	60	60
PREV ²	60	60	60	60	72	72	72	72	300	300	300	300
INTERV ³	200	200	200	200	180	180	180	180	450	450	450	450

¹Valor de referência de qualidade; ² Valor de Prevenção; ³Valor de intervenção no cenário agrícola;

A Tabela 10 apresenta os valores médios de pH obtidos após o período de incubação do substrato com os inertizantes. O pH natural do substrato é considerado baixo (4,8), com a aplicação das doses de escória de alto forno (resíduo alcalino) o pH é elevado a aproximadamente 5,3 na menor dose do resíduo e 6,5 na maior dose.

Alcarde (1985) apontando produtos que podem ser utilizados como possíveis substitutos do calcário, citou o uso das escórias, subprodutos das indústrias do ferro e do aço, cujos componentes neutralizantes são os silicatos de cálcio e magnésio, que se comportam semelhantemente aos calcários (Wutke & Gargantini, 1962); e ainda apresentam teores relativamente elevados de micronutrientes, podendo, em alguns casos, justificar seu uso como corretivo e fertilizante (Camargo, 1972).

Tabela 10. Valores de pH do substrato após a incubação com os resíduos.

	kg Pellet t ⁻¹ de substrato			
	0	22	44	66
Ausência de escória	4,8	5,1	5,0	5,0
0,84% escória	5,3	5,7	6,1	6,2
0,98% escória	6,5	6,3	6,4	6,1

a) Distribuição dos metais pesados nas formas geoquímicas

O aumento das doses de escória reduziu a biodisponibilidade (fração lábil) do Pb nos dois tempos de amostragem (1^o tempo após o período de incubação do substrato com os inertizantes – Antes do plantio e 2^o tempo ao final dos experimentos, depois do plantio e coleta das plantas), levando conseqüentemente ao aumento das formas mais estáveis (fração não lábil) (Figura 14). Segundo Alcarde (1992), nestes casos a ação da escória é semelhante à ação neutralizante do calcário, através da base SiO₄²⁻.

Não foi observada redução nos teores de chumbo com as doses de Pellet (Figura 14), mesmo quando aplicadas em maiores faixas de pH, proporcionado pelas doses de escória. Isto provavelmente ocorreu devido ao pH do meio ser inferior ao ponto de carga zero (PCZ) dos óxidos (Pellet), gerando predomínio de cargas positivas na superfície dessas partículas, já que os óxidos e hidróxidos, principalmente os de Fe e de Al, podem ser caracterizados como componentes de carga variável ou de potencial superficial (?0) constante (Bell & Gillman, 1978). Nos óxidos e hidróxidos, o sinal e a magnitude da carga superficial são determinados unicamente pelos íons adsorvidos na superfície hidroxilada, que são chamados de íons determinadores de potencial.

No caso do solo, os íons hidrogênio e hidroxila são os mais significativos (Camargo e Alleoni, 1995). Os óxidos hidratados de ferro e alumínio podem desenvolver cargas negativas e positivas em suas superfícies, dependendo do pH da solução do meio. Quanto mais efetiva a participação destes óxidos na definição do balanço de cargas do solo, maior deve ser o PCZ, principalmente nos horizontes subsuperficiais, já que o PCZ dos óxidos é alto (entre 7,5 e 9,0), e o efeito da matéria orgânica é menor (Sakurai et al., 1989). Não foi observada diferença no comportamento do chumbo nos diferentes tempos de amostragem analisados.

Na Figura 15 se observa a diminuição na biodisponibilidade (fração lábil) de cobre com a adição das doses de escória, e conseqüente aumento das formas mais estáveis (fração não lábil). Esta redução ocorreu nos dois tempos de amostragem, devido ao aumento do pH proporcionado pelas doses de escória, que levou o cobre a associações mais estáveis (Simão e Siqueira, 2001), logo de menor solubilidade, mobilidade e biodisponibilidade. Não houve diferença entre a menor e a maior dose de escória.

As doses de Pellet não afetaram a biodisponibilidade do cobre, mesmo quando associado às doses de escória (maiores faixas de pH), provavelmente devido ao pH do meio não ter ultrapassado o ponto de carga zero do resíduo. Comparando os dois tempos de amostragem, é possível observar que após a coleta das plantas houve um aumento na biodisponibilidade de cobre no tratamento com ausência de escória, mesmo em todas as doses de Pellet. Este fato provavelmente decorre da acidificação do meio pelas raízes das plantas, o que também pode explicar a ausência deste efeito nos tratamentos em presença de escória.

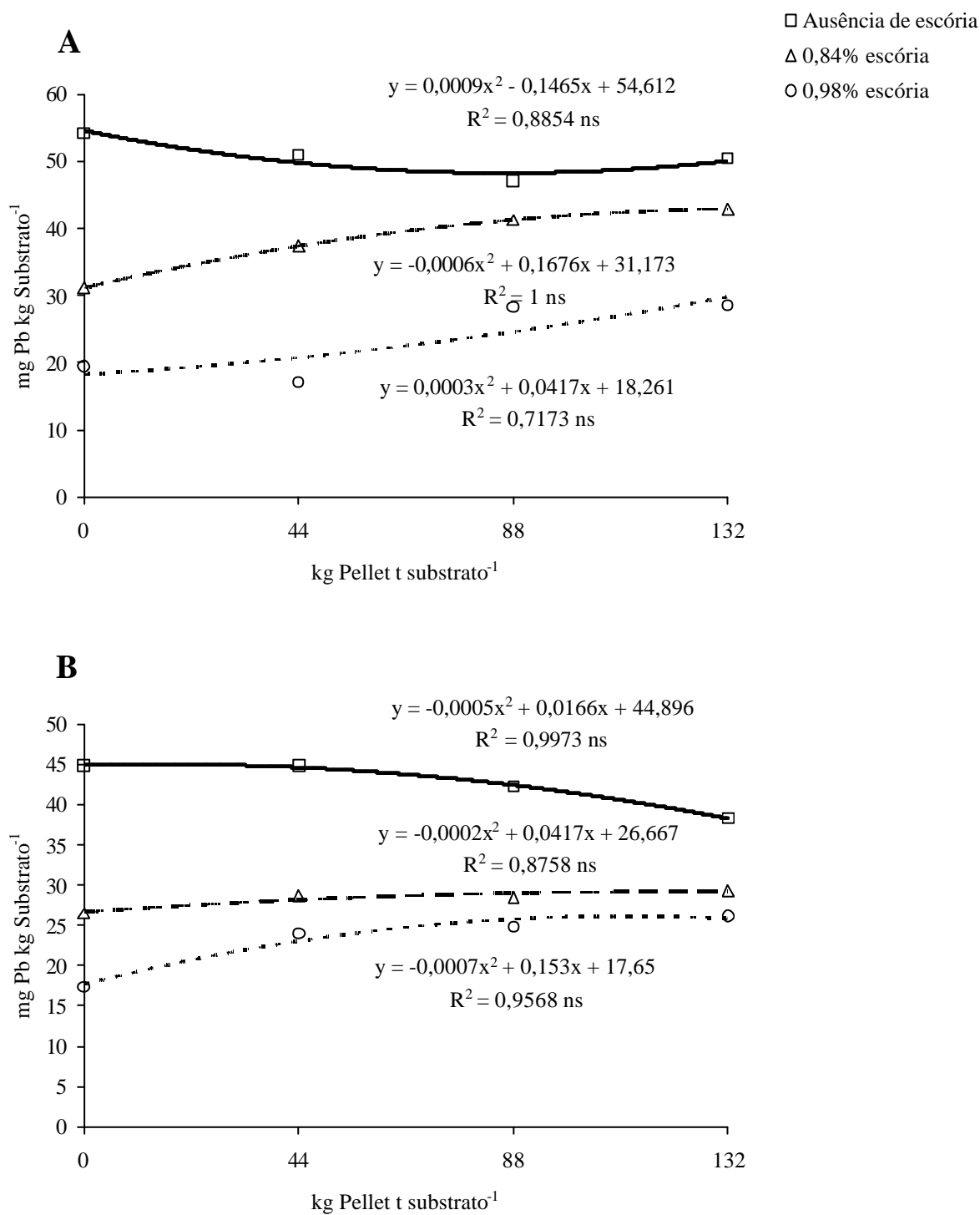


Figura 14. Teores de chumbo biodisponíveis no solo nos dois tempos de amostragem em função dos tratamentos. A – Antes do plantio; B – Depois da coleta;

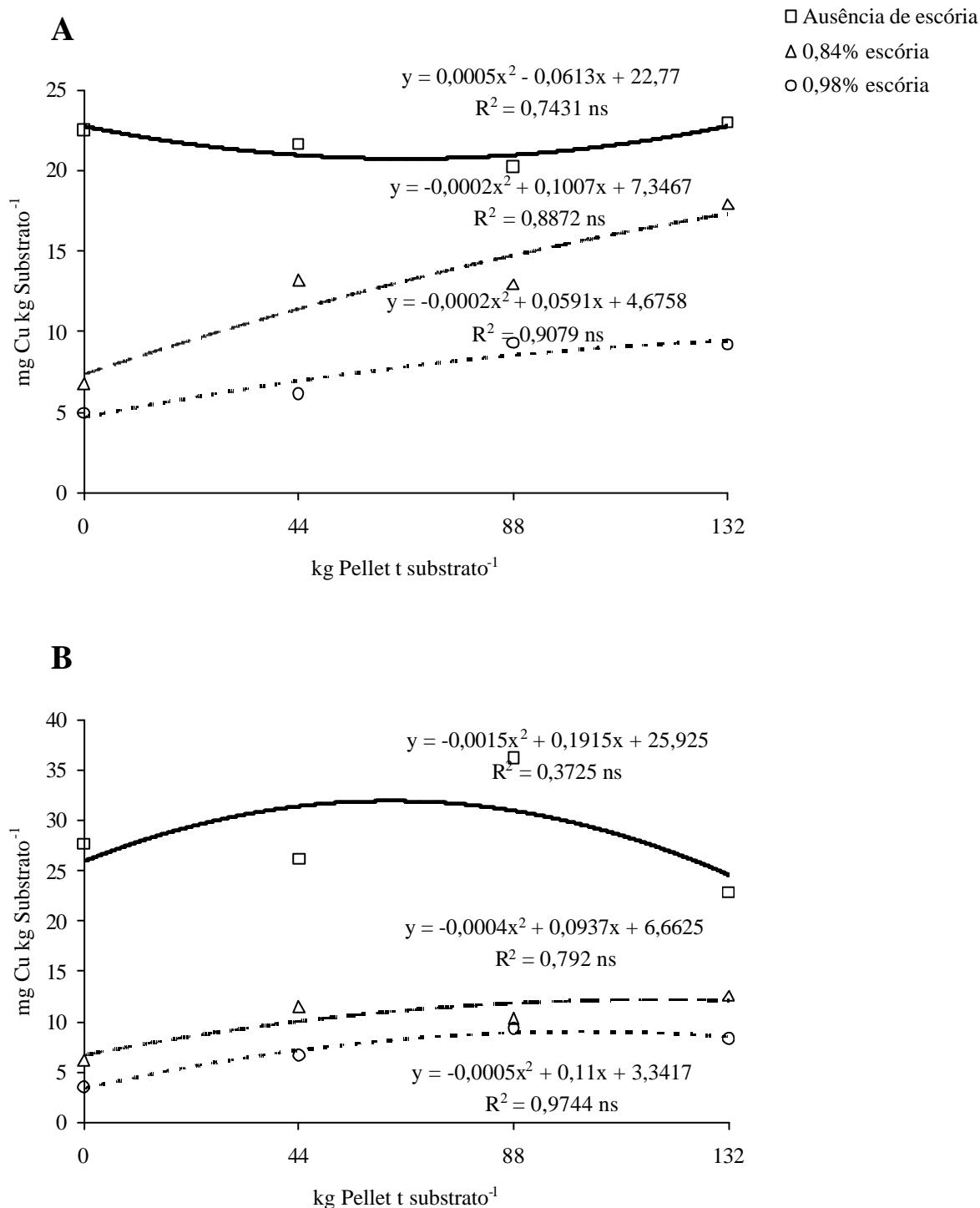


Figura 15. Teores de cobre biodisponível no solo nos dois tempos de amostragem em função dos tratamentos. A – Antes do plantio; B – Depois da coleta;

A biodisponibilidade (fração lábil) do zinco foi reduzida com a adição das doses de escória de alto forno (Figura 16), nos dois tempos de amostragem. A redução das frações instáveis (fração lábil), conseqüentemente, levou ao aumento das frações mais estáveis (fração não lábil). Forbes et al. (1976) verificaram que a valores de pH iguais a 5,9 apenas 11% do zinco adicionado era adsorvido, contra 61% quando o pH era elevado a 7,2. Para Shuman (1986), essa maior adsorção está relacionada às cargas elétricas dependentes do pH.

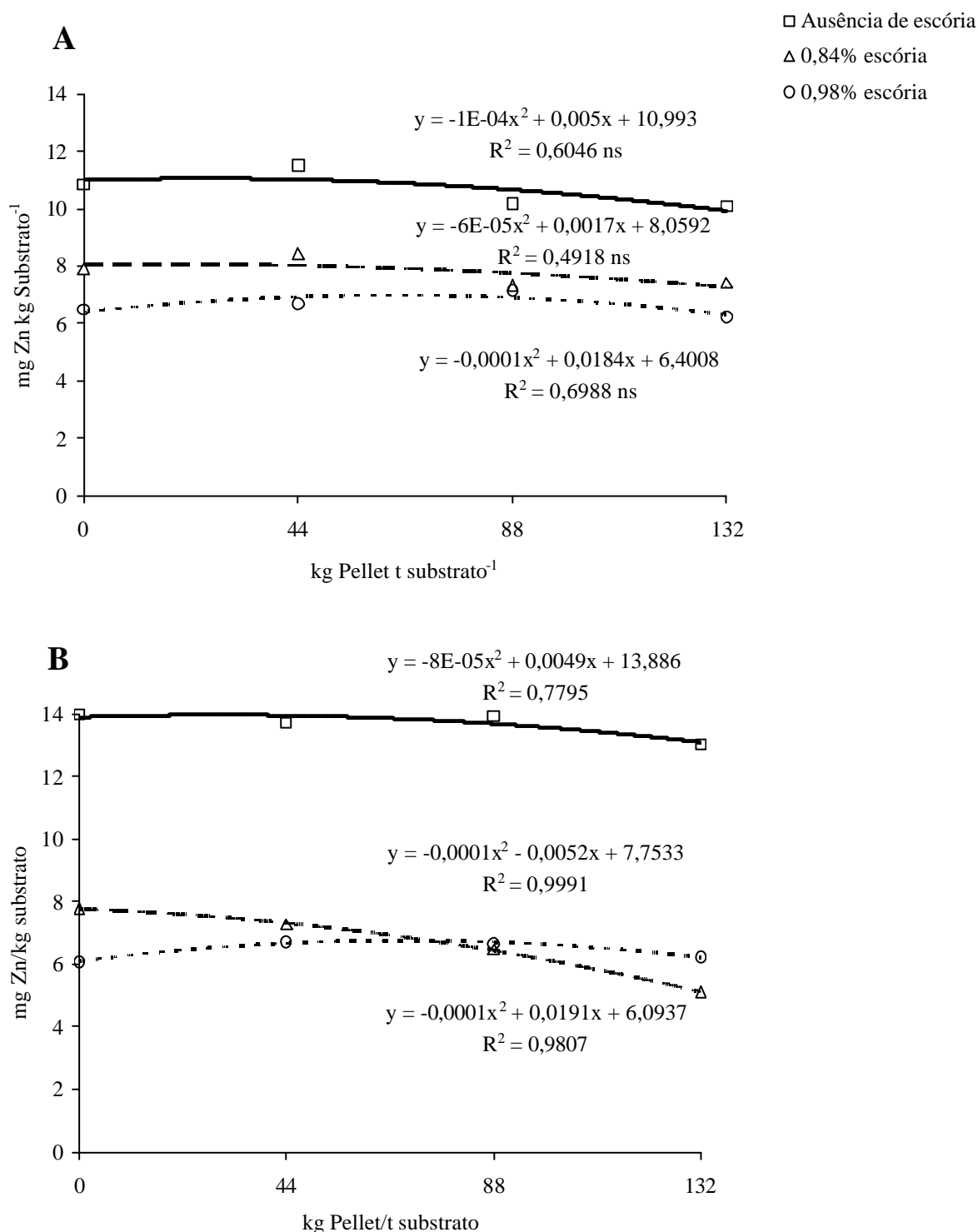


Figura 16. Teores de zinco biodisponível no solo nos dois tempos de amostragem em função dos tratamentos. A – Antes do plantio; B – Depois da coleta;

As doses de Pellet não afetaram a biodisponibilidade (fração lábil) do zinco nas duas amostragens (Figura 16); provavelmente devido ao ponto de carga zero do Pellet ser superior a faixa de pH atingida pelas doses de escória. Okasaki et al. (1986) estudando as reações de zinco com os óxidos, observou um efeito marcante do pH, sendo maior a adsorção com a elevação deste. A influência do pH sobre a retenção de zinco pelos óxidos não se restringe, porém, aos mecanismos de adsorção, tendo sido observado por Cavallaro & McBride (1984) que o pH influencia, também, nos mecanismos relacionados com a fixação do metal.

- **Resultados de Planta**

- a) **Análise de desenvolvimento das plantas**

A Tabela 11 mostra os valores de matéria seca da raiz e parte aérea das plantas desenvolvidas no substrato contaminado. A adição de escória teve efeito positivo na produção de matéria seca de raiz e parte aérea das plantas, não sendo observada diferença significativa entre a menor e a maior dose. Resultados favoráveis semelhantes da escória na produção de matéria seca foram obtidos por Amaral et al. (1994) na cultura da alface e por Prado & Fernandes (2001b) na cultura da cana-de-açúcar.

Tabela 11. Produção de matéria seca (g) da raiz e parte aérea das plantas (*Brachiaria decumbens*) desenvolvidas no substrato e tratado com Pellet e escória.

Escória (%)	kg Pellet t ⁻¹ de substrato											
	0			22			44			66		
	Raíz	P.A	Total	Raíz	P.A	Total	Raíz	P.A	Total	Raíz	P.A	Total
0	0,16 Bb	0,60 Bb	0,76 Cb	0,24 Bb	0,91 Bb	1,15 BCb	0,38 Bb	1,65 Ab	2,04 Ab	0,71 Ab	1,95 Ab	2,66 Ab
0,84	1,31 Aa	3,55 Aa	4,86 Aa	1,51 Aa	3,52 Aa	5,03 Aa	1,24 Aa	3,42 Aa	4,66 Aa	0,89 Aa	3,68 Aa	4,57 Aa
0,98	1,04 Aa	4,53 Aa	5,57 Aa	1,14 Aa	4,17 Aa	5,31 Aa	0,87 Aa	3,01 Aa	3,88 Aa	0,80 Aa	2,93 Aa	3,73 Aa

P.A = parte aérea.

Valores seguidos da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade.

Letras maiúsculas comparam doses de Pellet; letras minúsculas comparam doses de escória.

As doses de Pellet tiveram efeito positivo na produção de massa seca das plantas na ausência de escória (Tabela 11). Este dado indica que o extrator usado para simular a fração absorvível pela planta, não foi eficiente, já que nos resultados da análise do solo (Figura 14, Figura 15 e Figura 16) não foram encontrados efeitos das doses de pellet na redução da labilidade dos metais pesados no solo.

Comparando as distintas partes da planta, se observou maior produção de matéria seca pela parte aérea em todos os tratamentos, provavelmente pelo menor acúmulo de metais. Porém, o bom desenvolvimento das raízes é fator relevante para a fitoestabilização de áreas contaminadas por metais pesados, pois protege o solo da erosão, reduz a lixiviação, favorece a agregação e a atividade microbiana do solo (Carneiro et al., 2002).

- b) **Absorção de metais pesados pelas plantas (*Brachiaria decumbens*)**

- **Chumbo**

As concentrações de chumbo na planta (raiz e parte aérea) foram reduzidas com adição das doses de escória (Figura 17). A aplicação da escória proporcionou a elevação do pH do solo, redução da biodisponibilidade do chumbo e conseqüente redução da absorção desse elemento pelas plantas. As doses puras de Pellet tiveram efeito na redução das concentrações de chumbo nas raízes, o que confirma a ineficiência do extrator utilizado em simular o poder de absorção da planta, uma vez que as doses crescentes de pellet não tiveram efeito significativo na redução da labilidade do chumbo no solo, porém demonstraram efeito em aumentar a produção de matéria seca pelas plantas e em reduzir sua absorção pela raiz e parte aérea das plantas.

Em todos os tratamentos, os teores de chumbo foram superiores nas raízes quando comparados com a parte aérea, o que pode ser explicado pela baixa mobilidade desse elemento nas plantas (Alloway, 1995). A testemunha atingiu 240 mg Pb kg⁻¹ na raiz e

50 mg Pb kg⁻¹ na parte aérea, já maior dose da escória reduziu este teor para 60 mg Pb kg⁻¹ na raiz e 10mg Pb kg⁻¹ na parte aérea, uma redução de 4 e 5 vezes, respectivamente. As doses puras de Pellet reduziram cerca de 2,5 vezes a concentração de chumbo nas raízes. Faquin (2001) relatou valores próximos a 20 mg Pb kg⁻¹ na matéria seca como sendo tóxico, o que pode causar diminuição do crescimento.

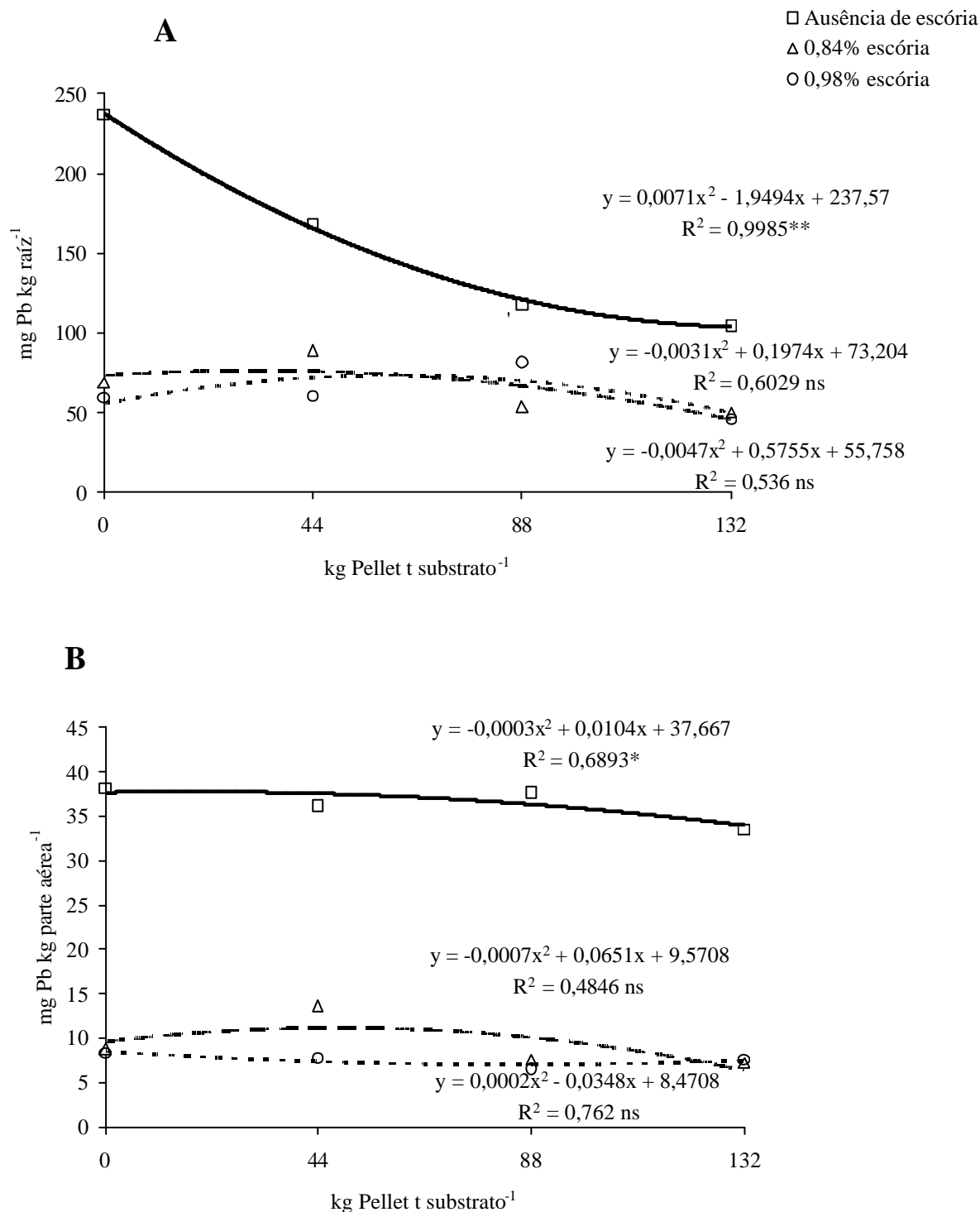


Figura 17. Teores de chumbo na matéria seca da raiz (A) e parte aérea (B) das plantas de *Brachiaria decumbens* desenvolvidas no substrato homogeneizado com os resíduos.

- Cobre

A adição das doses de escória reduziu as concentrações de cobre na raiz e parte aérea das plantas (Figura 18). Esta redução foi devida a elevação do pH e conseqüente diminuição do metal em forma disponível pela sua precipitação. Essa reação reduziu a biodisponibilidade do cobre no solo e também a absorção dele pela planta (Alcarde, 1992). A adição da primeira dose (0,84% de escória) foi bastante significativa, chegando a diminuir cerca de 8 vezes o teor de cobre na raiz, quando comparado com a testemunha.

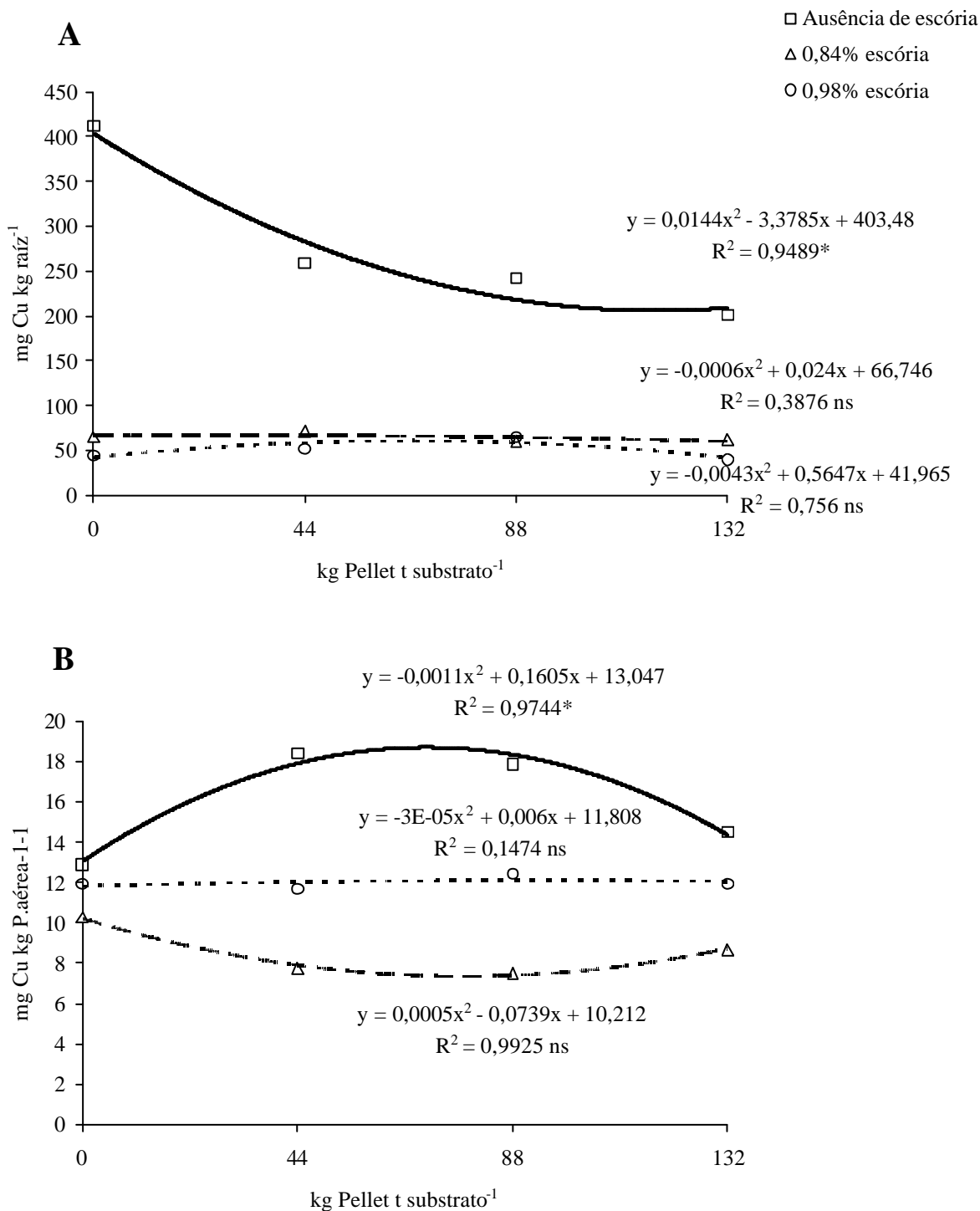


Figura 18. Teores de cobre na matéria seca da raiz (A) e parte aérea (B) das plantas de *Brachiaria decumbens* desenvolvidas no substrato homogeneizado com os resíduos.

As doses puras de Pellet reduziram cerca de 2 vezes a concentração do cobre nas raízes, porém não tiveram efeito em doses combinadas com o resíduo alcalino e na redução da concentração de cobre na parte aérea das plantas. O efeito positivo da adição das doses de Pellet na produção de matéria seca e redução da absorção de cobre pelas plantas indica, assim como para o chumbo, a ineficiência do extrator utilizado em simular o potencial absorvível pelas plantas, já que não foi observado o mesmo comportamento nas análises de solo.

Comparando os teores de cobre na raiz e parte aérea das plantas, se observa que os teores encontrados nas raízes foram superiores aos teores na parte aérea, sendo cerca de 40 vezes maior na testemunha e reduzido para 5 vezes na primeira dose de escória (0,84% de escória). A regulação da absorção de metais pesados da rizosfera, o acúmulo desses nas raízes, preservando sua integridade e funções primárias, e a baixa translocação para a parte aérea, são mecanismos pelos quais o sistema radicular pode contribuir para a tolerância das plantas a metais pesados (Verkleij e Parest, 1989; Arduini et al., 1996).

- Zinco

A testemunha apresentou valores de 340 mg Zn kg⁻¹ na raiz e 100 mg Zn kg⁻¹ na parte aérea (Figura 19); valores dentro da faixa tóxica para o crescimento de 100 a 400 mg kg⁻¹ adotada por Kabata-Pendias e Pendias (1984). Estes valores mostram que os teores de zinco encontrados na raiz chegam a ser 3,5 vezes superiores ao da parte aérea. O crescimento da planta pode ser afetado pelo excesso de Zn, o qual interfere no metabolismo de carboidratos inibindo o transporte de fotoassimilados (Samarakoon & Rauser, 1979) (Figura 19).

Com a adição da escória houve uma redução de aproximadamente 11 vezes no teor de zinco da raiz e de 3 vezes no zinco da parte aérea, reduzindo a diferença das concentrações do metal entre as partes da planta. Não houve diferença entre a menor e a maior dose de escória nas raízes.

As doses de Pellet não tiveram efeito significativo sobre a concentração de zinco nas plantas (Figura 19), exceto em sua utilização isolada, assim como foi observado para chumbo e cobre e confirmaram que o teor absorvível pela planta não pôde ser comparado ao teor extraído pelo extrator utilizado nas análises de solo, pois a adição de Pellet provocou um efeito positivo na produção de matéria seca e redução da absorção dos metais pesados. Maiores valores de zinco foram encontrados nas raízes das plantas, quando comparado a parte aérea. Esse fato pode ser um indicativo de que a planta limitou a translocação de metais para a parte aérea (Accioly et al., 2004), sendo considerado um dos mecanismos de tolerância de algumas espécies de plantas aos metais pesados (Baker, 1981).

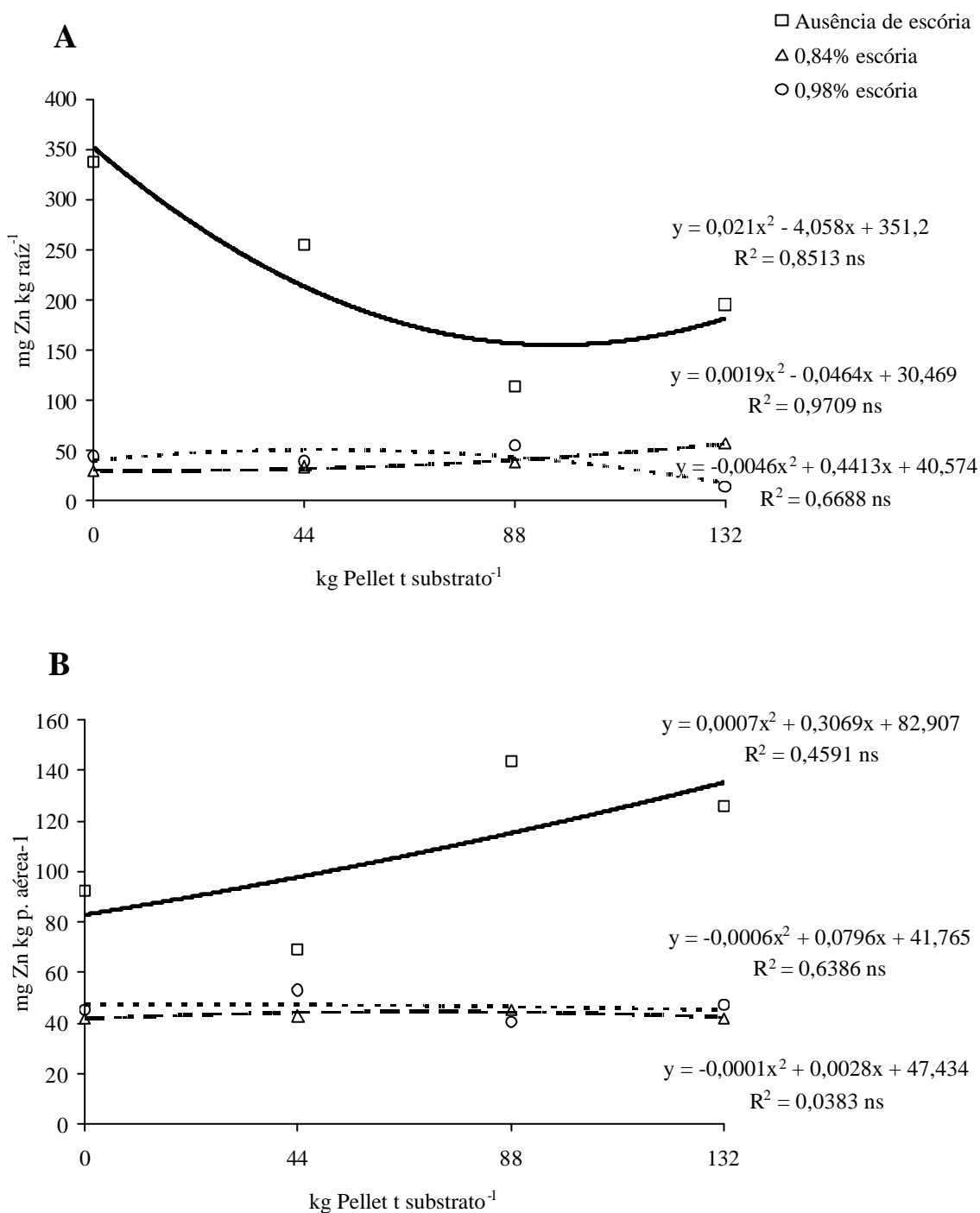


Figura 19. Teores de zinco na matéria seca da raiz (A) e parte aérea (B) das plantas de *Brachiaria decumbens* desenvolvidas no substrato homogeneizado com os resíduos.

A Tabela 12 apresenta os teores de Pb, Cu e Zn acumulados nas diferentes partes da planta. A maior acumulação de chumbo ocorreu nas raízes das plantas, indicando a baixa translocação desse elemento nas plantas. Segundo Kahle (1993), o elevado acúmulo de Pb, nas raízes, pode estar relacionado com a imobilização desse elemento, por meio de polímeros orgânicos insolúveis presentes no tecido.

Tabela 12. Pb, Cu e Zn acumulados na raiz e parte aérea das plantas (mg vaso⁻¹), desenvolvidas no substrato tratado com Pellet e escória.

		kg Pellet t ⁻¹ de substrato											
		0			22			44			66		
Pb													
Escória (%)		raiz	p.aérea	Total	raiz	p.aérea	Total	raiz	p.aérea	Total	raiz	p.aérea	Total
0		0,037 Bb	0,022 Bb	0,363 ABa	0,035 Ba	0,032 Ba	0,533 Aa	0,045 ABa	0,062 Aa	0,318 Ba	0,072 Aa	0,065 Aa	0,362 ABa
0,84		0,084 Aa	0,031 Aab	0,362 Aa	0,142 Aa	0,046 Aa	532,7 Aa	0,067 Aa	0,026 Ab	0,287 Aa	0,045 Aa	0,026 Ab	0,262 Aa
0,98		0,060 Aab	0,038 Aa	0,376 Aa	0,067 Aa	0,032 ABa	0,357 Aa	0,068 Aa	0,019 Bb	0,325 Aa	0,042 Aa	0,023 ABb	0,224 Aa
Cu													
		raiz	p.aérea	Total	raiz	p.aérea	Total	raiz	p.aérea	Total	raiz	p.aérea	Total
0		0,066 Ba	0,008 Bc	0,333 Aa	0,060 Ba	0,016 Bb	0,310 Aa	0,093 ABa	0,029 Aa	0,532 Aa	0,134 Aa	0,028 Aa	0,548 Aa
0,84		0,081 ABa	0,036 Ab	0,354 Aa	0,099 Aa	0,026 Aab	0,375 Aa	0,073 ABab	0,025 Aa	0,308 Ab	0,051 Bb	0,031 Aa	0,306 Ab
0,98		0,045 Aa	0,054 Aa	0,311 Aa	0,056 Aa	0,049 Aa	0,328 Aa	0,054 Ab	0,038 Aa	0,287 Ab	0,036 Ab	0,035 Aa	0,212 Ab
Zn													
		raiz	p.aérea	Total	raiz	p.aérea	Total	raiz	p.aérea	Total	raiz	p.aérea	Total
0		0,043 Aa	0,043 Bb	0,258 Ba	0,080 Aa	0,077 Bb	0,482 ABa	0,044 Aa	0,236 Aa	0,526 ABa	0,139 Aa	0,240 Aa	0,833 Aa
0,84		0,041 Aa	0,157 Aa	0,374 Aa	0,041 Aa	0,159 Aa	0,376 Aa	0,042 Aa	0,160 Aab	0,378 Aa	0,051 Ab	0,162 Aa	0,464 Ab
0,98		0,046 Aa	0,206 Aa	0,504 Aa	0,042 Aa	0,223 Aa	0,482 ABa	0,046 Aa	0,111 Ab	0,347 ABa	0,011 Bb	0,153 Aa	0,247 Bb

Valores seguidos da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade.

Letras maiúsculas comparam doses de Pellet; letras minúsculas comparam doses de escória.

O acúmulo de cobre aumentou na parte aérea das plantas com a adição das doses isoladas de Pellet. As doses do resíduo alcalino escória de alto forno, na presença das maiores doses de Pellet levou a redução do acúmulo de cobre na parte aérea, não havendo diferença entre a menor e a maior dose deste inertizante. Assim como para o chumbo, a maior acumulação de cobre ocorreu nas raízes, evidenciando a baixa translocação desse elemento para a parte aérea das plantas. Em muitos projetos de remediação, as plantas são usadas para absorver contaminantes biodisponíveis e retê-los nas raízes, sendo escolhidas plantas com translocação restrita as folhas, o que auxilia a estratégia de contenção (Cunningham & Lee, 1996).

Analisando os dados de zinco obtidos (Tabela 12), verifica-se que os teores acumulados na parte aérea foram superiores aos teores da raiz das plantas, diferença essa que foi aumentada com a adição das doses de escória. Este fato mostra a alta translocação desse elemento absorvido pelas plantas acumulando, com a adição isolada de escória, cerca de 4 vezes mais, na parte aérea do que na raiz. Resultados semelhantes foram encontrados por Soares et al., (2001), quando estudaram o acúmulo e a distribuição dos metais nas espécies *M. peruiiferum* e *Piptadenia gonoacantha* e observaram maior quantidade relativa desse elemento nas folhas. O contrário foi encontrado por Magalhães (2008), quando estudou a fitoestabilização de metais por espécies de eucalipto. Espécies com essa característica podem facilitar o processo de distribuição do Zn nos componentes do ecossistema, tendo em vista

que as folhas reciclam mais rapidamente que as demais partes da planta, porém essa característica não é benéfica para programas de fitorremediação (Soares, 2001).

A Tabela 13, apresenta os índices de translocação dos metais nas plantas em função da adição dos resíduos. Os maiores índices foram encontrados para o zinco e estes foram aumentados com as doses de escória, provavelmente pelo maior desenvolvimento das plantas com adição deste resíduo. Resultados semelhantes foram observados por Soares et al. (2001), indicando que houve maior acúmulo deste elemento na parte aérea das plantas.

Tabela 13. Índice de translocação (%) de chumbo, cobre e zinco nas plantas em função da adição dos inertizantes no substrato.

Escória (%)	kg Pellet t ⁻¹ substrato											
	0			22			44			66		
	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu
0	11	17	2	15	16	5	20	45	6	18	29	5
0,84	9	42	10	9	42	7	9	42	8	10	35	10
0,98	10	41	17	9	46	15	6	32	13	10	62	17

Cobre e chumbo apresentaram os menores índices de translocação encontrados, o que indica uma menor translocação desses elementos na *Brachiaria decumbens*, e maior acúmulo destes metais nas raízes das plantas (Tabela 13). Este fato pode estar contribuindo para a baixa sensibilidade dessas espécies à contaminação do solo. Os índices de translocação de cobre foram aumentados cerca de 3,5 vezes com as doses de escória, o que também pode estar associado ao maior desenvolvimento. Para o chumbo, o contrário foi observado sendo que as doses de escória levaram a uma redução de 3,5 vezes no índice de translocação do elemento.

4.3 Experimento com Zeólita como Adsorvente (Experimento 2).

• Substrato

A Tabela 14 mostra os valores “pseudototais” de metais pesados no substrato após a homogeneização com os materiais utilizados com inertizantes (escória e zeólita) e os valores orientadores propostos pela CETESB (2005).

Tabela 14. Teores “pseudototais” de metais pesados no substrato homogeneizado com os inertizantes (escória e zeólita) e os valores orientadores segundo a CETESB (2005), em mg kg⁻¹.

Escória	kg zeólita t ⁻¹ substrato											
	Cu				Pb				Zn			
	0	49,5	99	149	0	49,5	99	149	0	49,5	99	149
0%	101,03	101,84	102,65	103,46	143,73	144,72	145,71	146,70	55,44	56,69	57,94	59,20
0,84%	101,07	101,88	102,69	103,50	144,25	145,24	146,23	147,22	55,65	56,91	58,16	59,41
0,98%	101,08	101,89	102,70	103,51	144,34	145,33	146,32	147,31	55,69	56,94	58,19	59,45
VRQ ¹	35	35	35	35	17	17	17	17	60	60	60	60
PREV. ²	60	60	60	60	72	72	72	72	300	300	300	300
INTERV. ³	200	200	200	200	180	180	180	180	450	450	450	450

¹Valor de referência de qualidade; ²Valor de prevenção; ³Valor de intervenção no cenário agrícola.

Os teores “pseudototais” dos metais no substrato aumentaram após a homogeneização, devido a presença destes metais na composição dos materiais (Tabela 1). Todos os tratamentos estão com os valores de metais pesados acima do valor de referência de qualidade adotado pela CETESB (2005), acima dos valores de prevenção para cobre e chumbo e muito

próximos dos valores de intervenção (cenário agrícola). Estes dados reforçam a necessidade de aplicação de técnicas de remediação e monitoramento na área.

A Tabela 15 apresenta os valores de pH do substrato após a incubação com os resíduos. O pH natural do substrato é considerado baixo (4,8) favorecendo a maior solubilidade, mobilidade e disponibilidade dos metais pesados.

Tabela 15. Valores de pH do substrato após a incubação com os inertizantes (escória e zeólita)

Escória (%)	kg zeólita t de substrato ⁻¹			
	0	49,5	99	149
0	4,8	4,9	5,2	4,8
0,84	5,3	5,1	5,7	6,5
0,98	6,5	6,3	6,0	6,3

A adição do resíduo industrial escória de alto forno, teve efeito positivo na elevação do pH, passando a 5,3 na primeira dose (0,84% de escória) e 6,5 na segunda dose (0,98% de escória) quando comparados a testemunha. Segundo Wutke & Gargantini, 1962 as escórias, subprodutos das indústrias do ferro e do aço, cujos componentes neutralizantes são os silicatos de cálcio e magnésio, se comportam semelhantemente aos calcários e apresentam teores relativamente elevados de micronutrientes, podendo, em alguns casos, justificar seu uso como corretivo e fertilizante. As doses de zeólita não tiveram efeito na elevação do pH do substrato.

a) Distribuição dos metais pesados nas formas geoquímicas

A biodisponibilidade (fração lábil) do chumbo foi reduzida com as doses de escória de alto forno nos dois tempos de amostragem, aumentando, conseqüentemente, suas concentrações nas formas mais estáveis (fração não lábil), como é mostrado na Figura 20. A Adição da escória elevou o pH e reduziu a disponibilidade do chumbo. Isto se deve principalmente, ao aumento da CTC do solo e da precipitação com carbonatos (Alloway, 1990). Resultados semelhantes foram observados por Melo et al. (2008), estudando o efeito do pH e do tempo de incubação na disponibilidade de chumbo.

A adição das doses de zeólita teve efeito positivo na redução da biodisponibilidade (fração lábil) do chumbo no substrato nos dois tempos de amostragem, aumentando conseqüentemente as formas mais estáveis (fração não lábil). Essa redução foi potencializada pela adição do resíduo alcalino, que elevou o pH e favoreceu a adsorção pela zeólita. De maneira geral, a elevação do pH do solo diminui a disponibilidade dos metais por meio de reações de precipitação e pelo aumento da adsorção por colóides de carga variável (Shuman, 1998). Em geral as zeólitas tendem preferir cátions com menor energia de hidratação, como chumbo e cádmio (Ouki & Kavannagh, 1997).

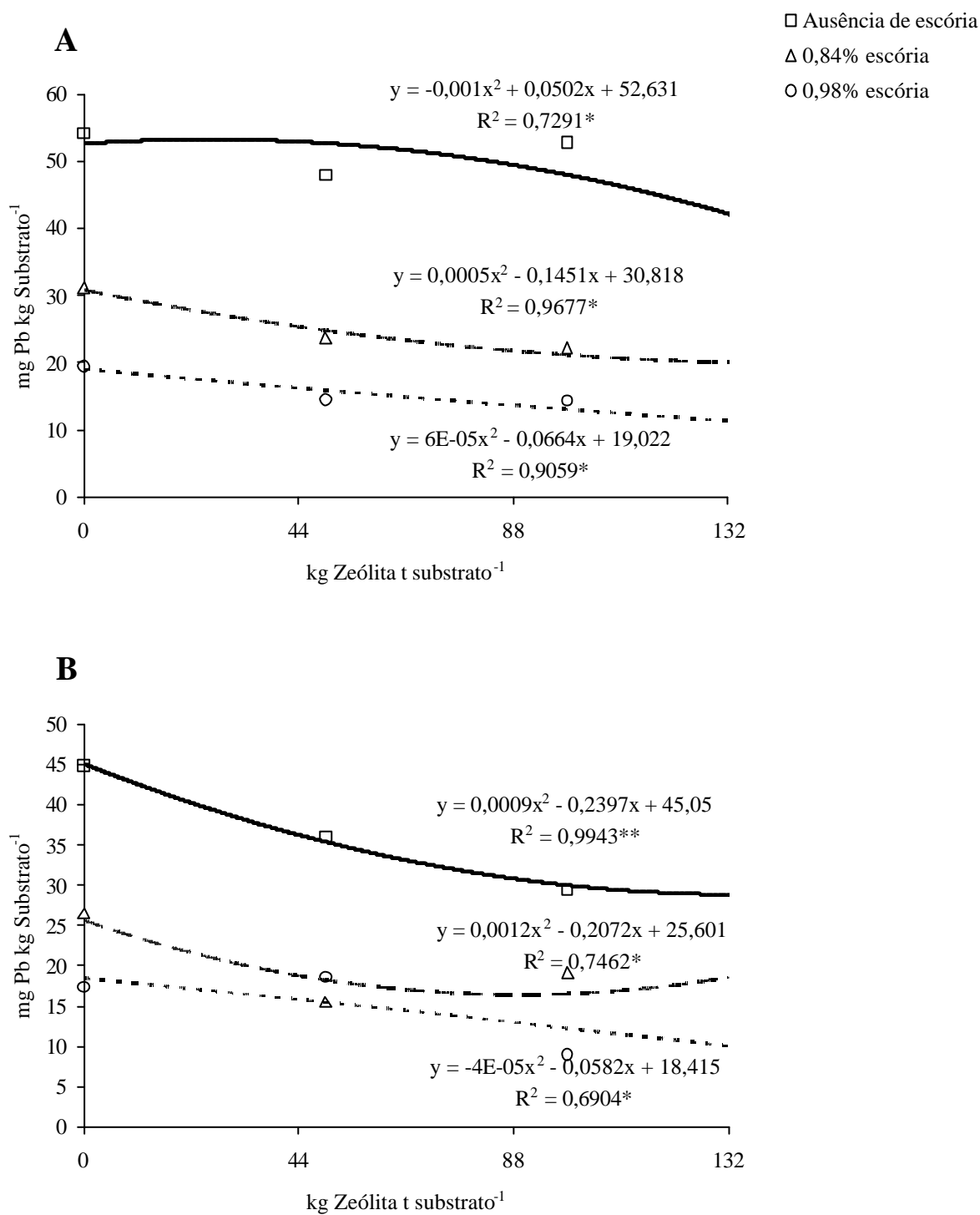


Figura 20. Teores de chumbo biodisponíveis no substrato nos dois tempos de amostragem em função dos tratamentos. A – Antes do plantio; B – Depois da coleta das plantas;

A Figura 21 mostra que as doses de escória tiveram efeito positivo na redução da biodisponibilidade (fração lábil) do cobre nos dois tempos de amostragem, aumentando consequentemente as formas mais estáveis (fração não lábil). Este efeito se deve à elevação do pH provocada pela adição do resíduo alcalino, aumento da CTC e precipitação com o íon SiO_3^{2-} presente na escória.

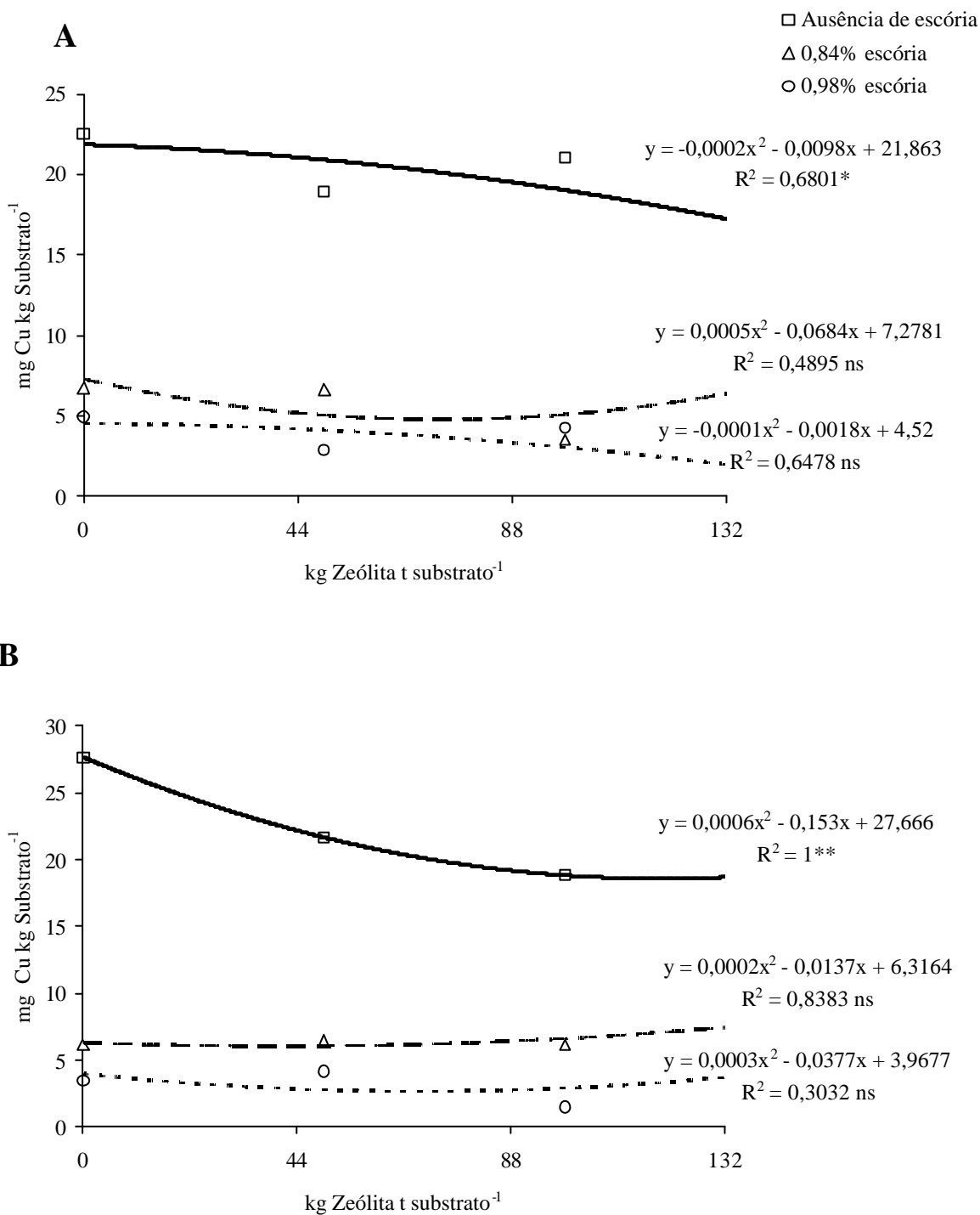


Figura 21. Teores de cobre biodisponível no substrato nos dois tempos de amostragem em função dos tratamentos. A – Antes do plantio; B – Depois da coleta das plantas;

As maiores doses de zeólita tiveram efeito positivo na redução da biodisponibilidade (fração lábil) do cobre no solo incubado. Este efeito foi aumentado com as doses de escória, já que o processo de remoção de metais pela zeólita depende, também, de outras variáveis relacionadas às condições do tratamento como temperatura do sistema, pH da solução, tamanho dos grãos da zeólita, entre outras (Shinzato, 2007). No substrato, após a coleta das plantas, as doses puras de zeólita tiveram efeito positivo na redução da biodisponibilidade do cobre (fração lábil); porém, nas maiores faixas de pH a redução da fração lábil de cobre foi

potencializada. Segundo vários autores, a variação do pH da solução influenciou a retenção iônica pela zeólita, pois, com sua diminuição, os íons H^+ passariam a competir também pelos sítios de adsorção (Sprynskyy et al., 2006; Panuccio et al., 2007; Wang et al., 2007).

A Figura 22 mostra os teores de Zn no substrato, após o período de incubação e coleta das plantas.

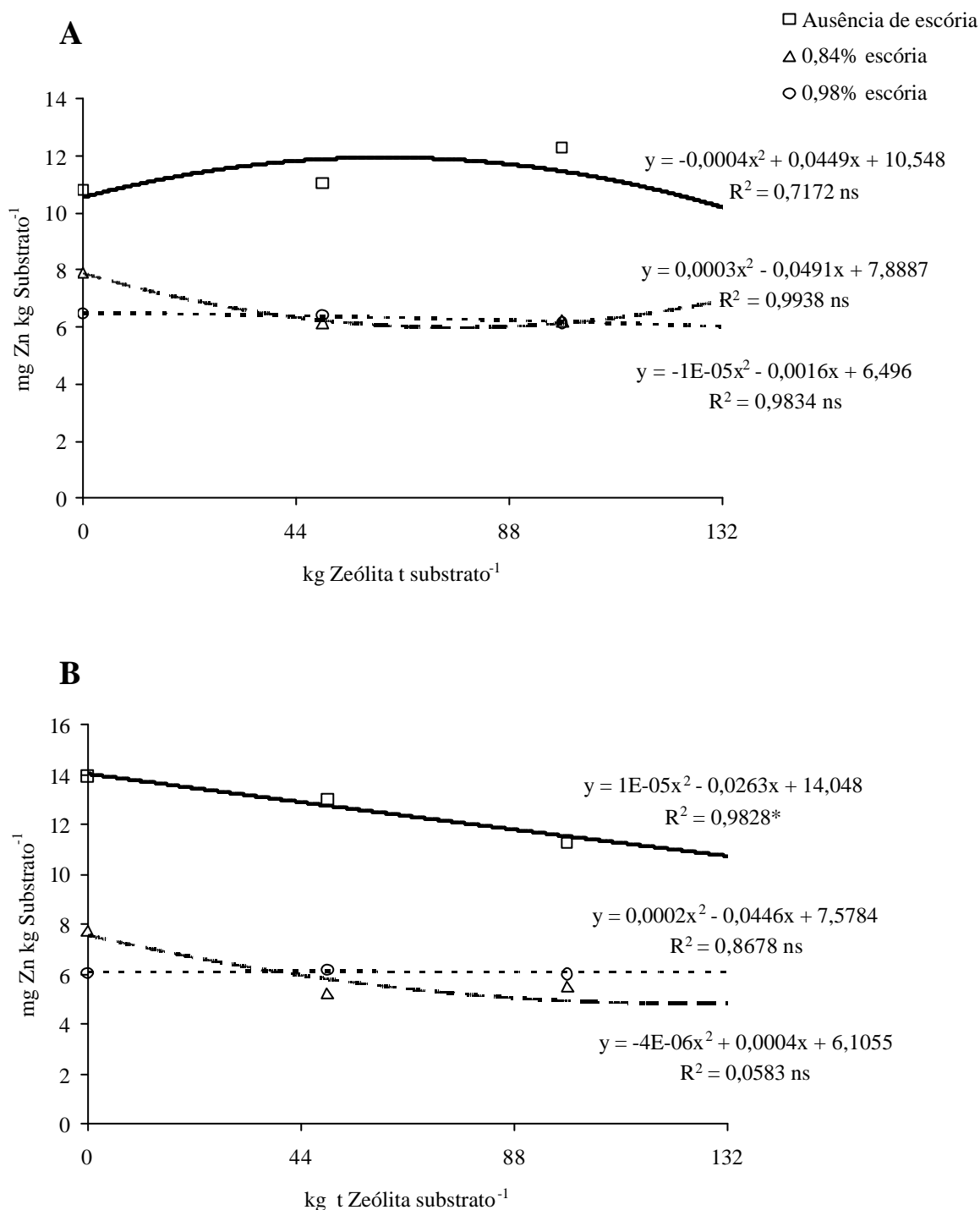


Figura 22. Teores de zinco biodisponíveis nos substrato nos dois tempos de amostragem em função dos tratamentos. A – Antes do plantio; B – Depois da coleta das plantas;

As doses de escória tiveram efeito na redução da biodisponibilidade (fração lábil) do zinco e, conseqüentemente, no aumento das formas mais estáveis (fração não lábil), nos dois

tempos de amostragem. As doses de escória proporcionaram a elevação do pH e precipitação do zinco. Sposito (1982), explica que, com a elevação do pH, o zinco é complexado por OH e mesmo a valores de pH menores que sua constante de estabilidade, metade da quantidade de ZnOH é adsorvida. Comparando as diferentes doses de escória aplicadas, verifica-se que não houve diferença significativa entre a menor e a maior dose.

As doses de zeólita não tiveram efeito sobre a biodisponibilidade (fração lábil) do zinco no substrato após o período de incubação (Figura 22). Para o substrato após a coleta das plantas, as maiores doses puras de zeólita reduziram a biodisponibilidade do zinco, porém este efeito foi aumentado com adição das doses de escória (maiores faixas de pH), reforçando a influência do pH nas propriedades de retenção iônica pela zeólita (Pitcher et al., 2004).

4.4 Desenvolvimento das Plantas

• a) Análise de desenvolvimento das plantas

A Tabela 16 mostra os valores de massa seca da raiz e parte aérea das plantas desenvolvidas após o período de incubação do substrato com os materiais inertizantes. A adição do resíduo alcalino escória de alto forno favoreceu a produção de matéria seca pela plantas. As raízes elevaram em aproximadamente 8 vezes sua produção de massa seca, já a parte aérea e a biomassa total aumentou cerca de 7,5 vezes sua produção. Isto provavelmente ocorreu devido à redução da disponibilidade dos metais no substrato, com adição desse resíduo. Não foi observado diferença entre a menor e a maior dose de escória.

Tabela 16. Produção de matéria seca (g) da raiz e parte aérea das plantas (*Brachiaria decumbens*) desenvolvidas no substrato homogeneizado com os inertizantes escória e zeólita.

Escória (%)	kg zeólita t ⁻¹ de substrato											
	0			49,5			99			149		
	Raiz	P.aérea	Total	Raiz	P.aérea	Total	Raiz	P.aérea	Total	Raiz	P.aérea	Total
0	0,16 Bb	0,60 Bb	0,76 Bb	0,25 ABb	0,85 Bb	1,10 Bb	0,38 ABb	1,03 Bb	1,40 Bb	0,76 Ab	2,09 Ab	2,85 Ab
0,84	1,31 Aa	3,55 Aa	4,86 Aa	1,84 Aa	4,50 Aa	6,34 Aa	1,89 Aa	4,69 Aa	6,58 Aa	1,61 Aa	4,33 Aa	5,94 Aa
0,98	1,04 Aa	4,53 Aa	5,57 Aa	1,89 Aa	4,57 Aa	6,46 Aa	1,08 Aa	3,89 Aa	4,97 Aa	1,43 Aa	4,49 Aa	5,91 Aa

Valores seguidos da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade. Letras maiúsculas comparam doses de zeólita; letras minúsculas comparam doses de escória presentes nas doses de Pellet.

As doses puras de zeólita favoreceram a produção de massa seca das plantas. Comparando a maior dose de zeólita com a testemunha, houve aumento de cerca de 5 vezes na produção de massa seca pelas raízes, 3,5 vezes pela parte aérea e 4 vezes na biomassa total. Este efeito, possivelmente, se deve a redução da disponibilidade dos metais no substrato com as doses de zeólita, favorecendo o desenvolvimento da planta.

A produção de matéria seca pela parte aérea foi cerca de 3,7 vezes superior a parte aérea na testemunha e se manteve superior em todos os tratamentos, provavelmente, devido ao contato direto das raízes com o substrato contaminado e à baixa translocação dos metais na planta favorecendo sua acumulação nas raízes.

b) Absorção de metais pesados pela *Brachiaria decumbens*) - Chumbo

As concentrações de chumbo encontradas na matéria seca das plantas desenvolvidas em substrato, sem adição de inertizantes, estiveram na faixa de 230 mg kg⁻¹ e 40 mg kg⁻¹ para

raiz e parte aérea, respectivamente (Figura 23). Esses valores encontram-se dentro da faixa de 30-300 mg kg⁻¹, considerada fitotóxica por Kabata-Pendias e Pendias (1984) indicando, portanto, a necessidade dos agentes inertizantes nesse solo.

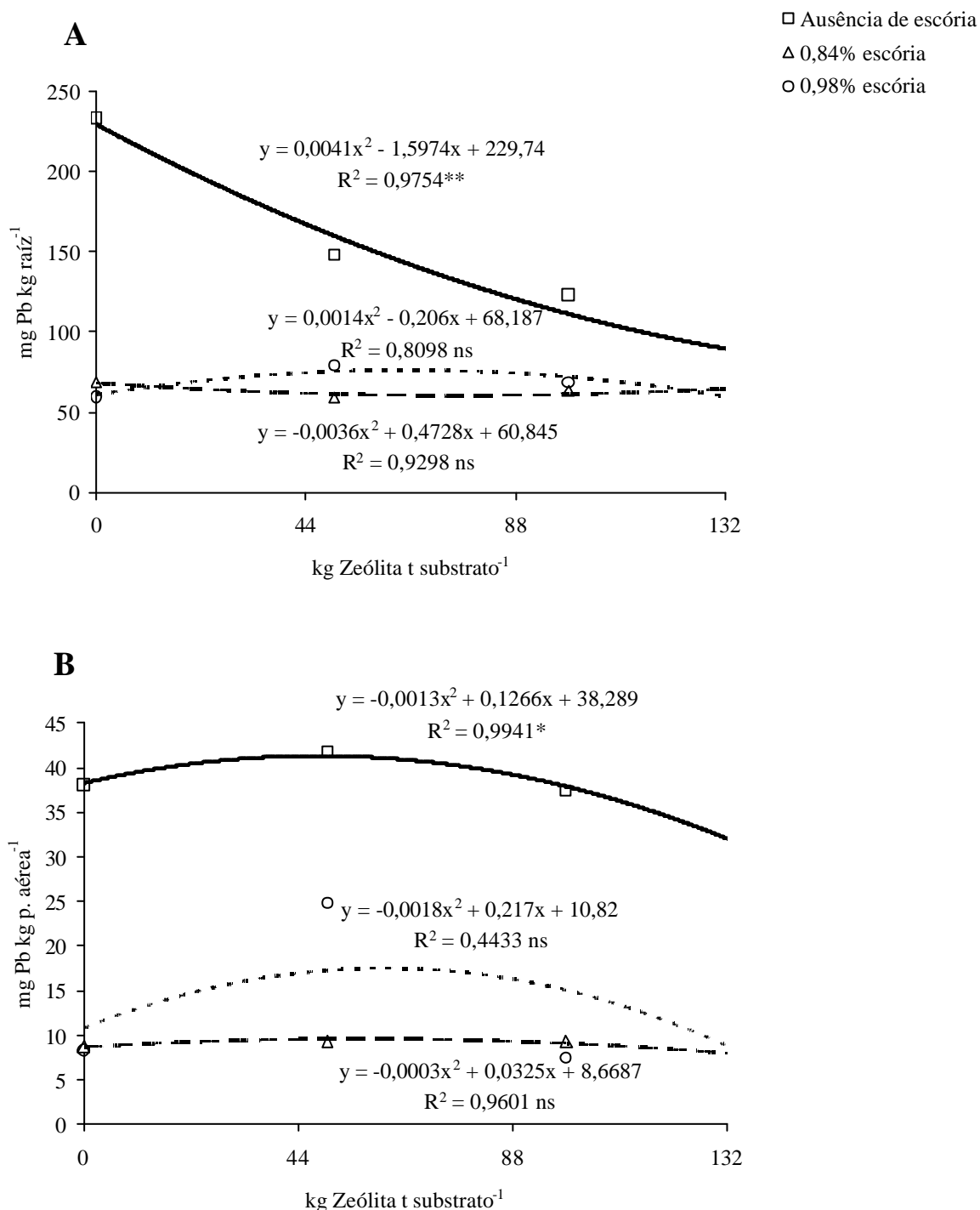


Figura 23 Teores de chumbo na matéria seca da raiz (A) e parte aérea (B) das plantas de *Brachiaria decumbens* desenvolvidas no substrato homogeneizado com os resíduos (escória e zeólita).

As doses de escória tiveram efeito positivo na redução das concentrações de chumbo na massa seca das plantas, promovendo uma redução de aproximadamente de 4 vezes no teor deste elemento nas raízes e parte aérea da testemunha. Esse efeito é consequência da redução

da disponibilidade do chumbo no substrato provocado elevação do pH proporcionado pelas doses de escória. Hooda & Alloway (1996) verificaram que a elevação do pH em solos de diferentes texturas, diminuiu a disponibilidade e, conseqüentemente, causou decréscimo na concentração de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn em cenoura e em espinafre. Comparando os tratamentos que receberam apenas escória, não se observou diferença entre a menor e maior dose.

As doses puras de zeólita reduziram o teor de chumbo na raiz e na parte aérea das plantas, possivelmente devido a redução da solubilidade dos metais no substrato. Comparando a maior dose de zeólita com a testemunha, se observou uma redução de aproximadamente 3,5 vezes no teor de chumbo nas raízes e 2 vezes na parte aérea.

Os teores de chumbo na raiz foram superiores aos teores encontrados na parte aérea das plantas em todos os tratamentos, indicando além da baixa mobilidade a afinidade deste elemento em formar ligações mais estáveis no solo (Alloway, 1990; McBride, 1994)

b) Cobre

As concentrações de cobre encontradas nas plantas desenvolvidas em substrato sem adição de inertizantes estiveram na faixa de aproximadamente 400 mg kg^{-1} na raiz e 10 mg kg^{-1} na parte aérea (Figura 24). Estes valores reforçam a necessidade de aplicação de técnicas de remediação nesse solo.

A escória mostrou eficiência na diminuição dos teores de cobre, nas diferentes partes das plantas, chegando a reduzir aproximadamente 8 vezes o teor de cobre nas raízes. Foi observada uma pequena redução nos teores de cobre na parte aérea. A redução da absorção desse elemento pelas plantas se deve a redução da biodisponibilidade do cobre no substrato com o aumento do pH provocado pelas doses de escória. Não foi observado diferença entre a menor e a maior dose de escória (Figura 24).

As doses isoladas de zeólita reduziram aproximadamente 2,5 vezes o teor de cobre nas raízes das plantas, uma pequena redução também foi observada na parte aérea.

As concentrações de cobre na raiz estiveram cerca de 40 vezes superior aos teores encontrados na parte aérea das testemunhas (Figura 24). As concentrações de cobre se mantiveram superiores nas raízes das plantas em todos os tratamentos, mesmo com as reduções proporcionadas pelos materiais inertizantes. Isso indica a baixa translocação desse elemento na planta e pode indicar que a planta limitou a translocação de metais para a parte aérea (Accioly et al., 2004), sendo essa característica favorável para fitorremediação.

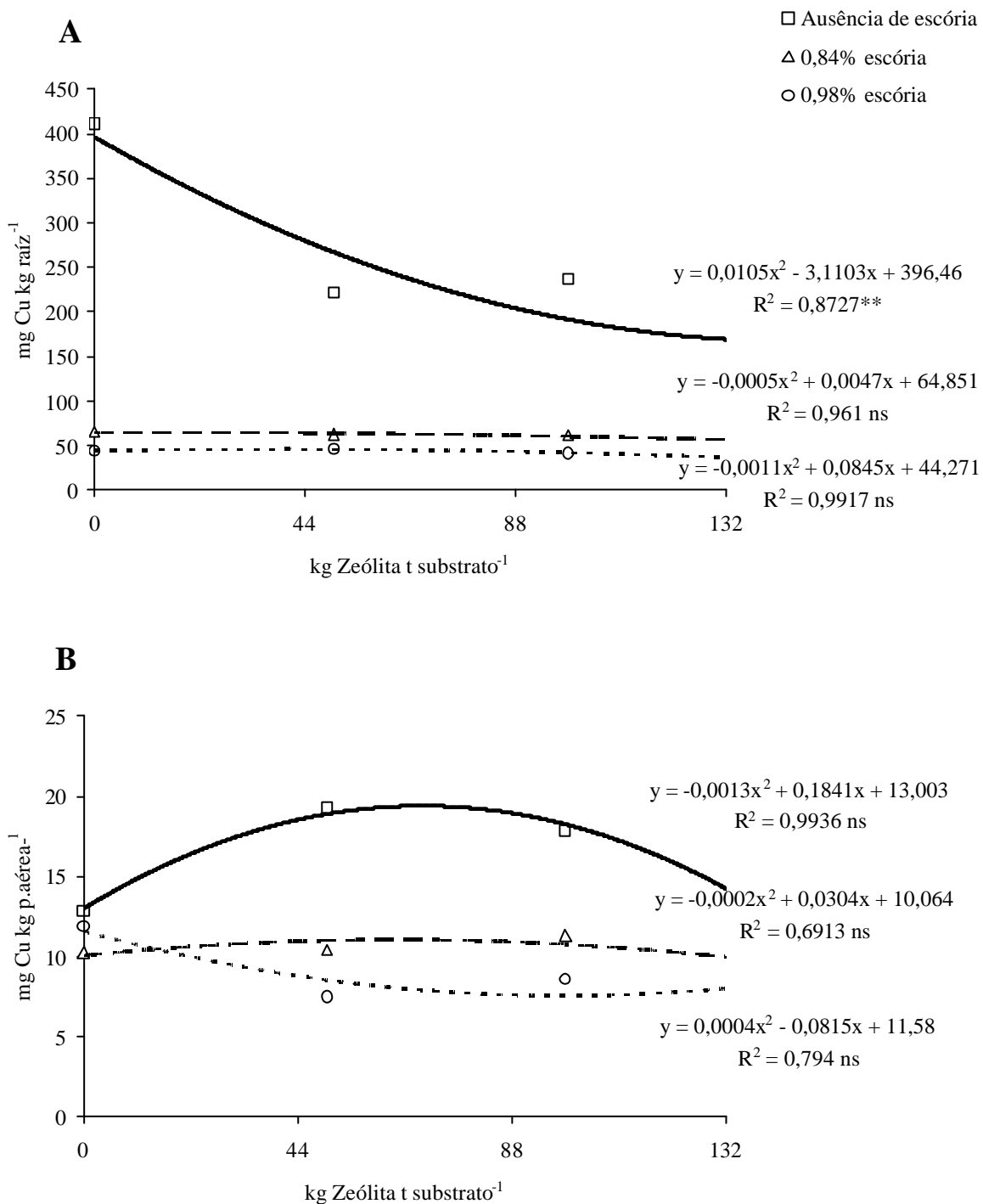


Figura 24. Teores de cobre na matéria seca da raiz (A) e parte aérea (B) das plantas de *Brachiaria decumbens* desenvolvidas no substrato homogeneizado com os resíduos (escória e zeólita).

c) Zinco

As concentrações de Zn na massa seca das plantas desenvolvidas em substrato, sem a adição de inertizantes, atingiram 250 mg kg^{-1} nas raízes e 60 mg kg^{-1} na parte aérea (Figura 25). Essas concentrações estão dentro da faixa de $100\text{-}400 \text{ mg kg}^{-1}$, considerada tóxica para o crescimento de várias espécies segundo Kabata & Pendias (1992), o que demonstra a necessidade de aplicação de técnicas de remediação nesse solo.

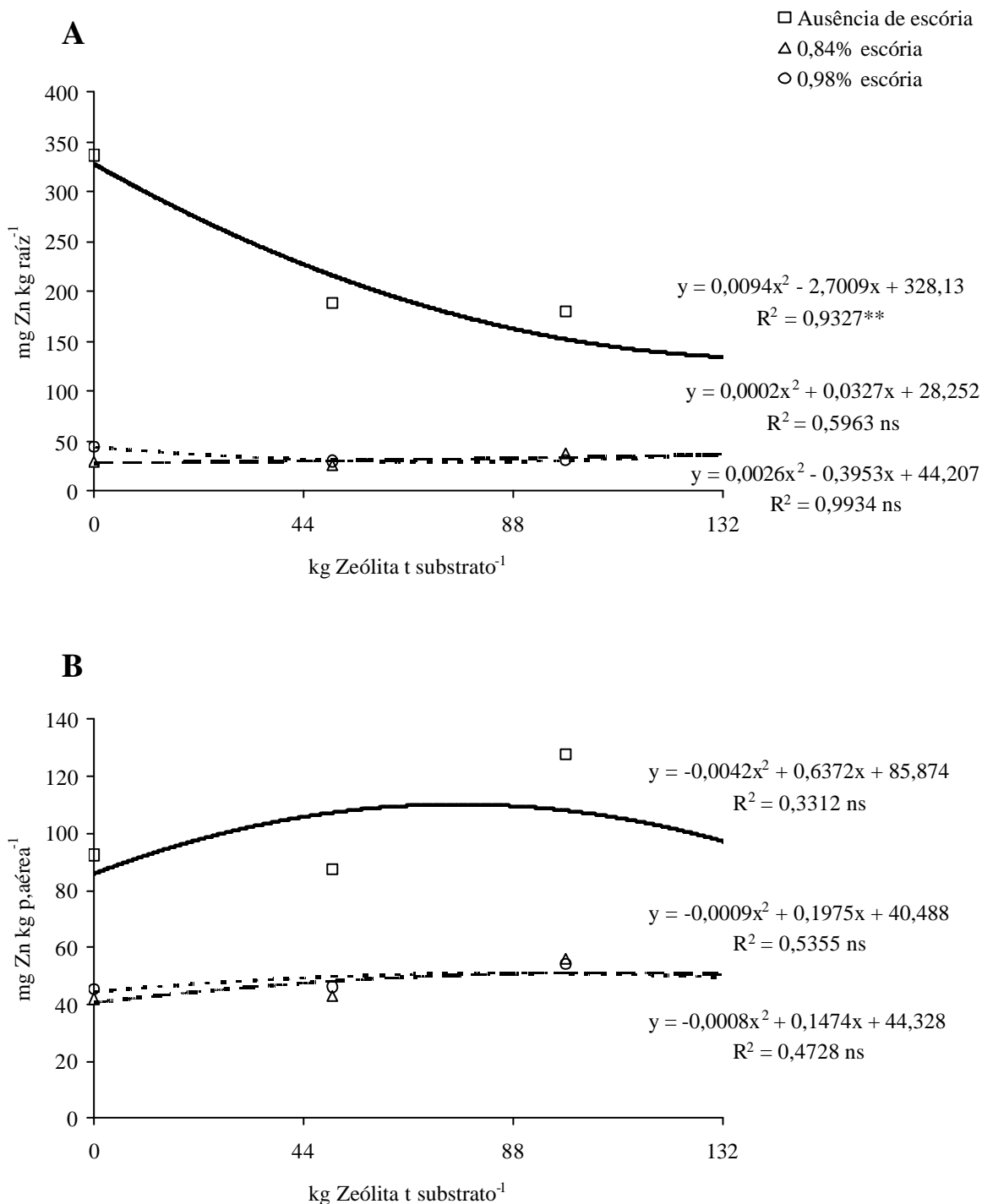


Figura 25. Teores de zinco na matéria seca da raiz (A) e parte aérea (B) das plantas de *Brachiaria decumbens* desenvolvidas no substrato homogeneizado com os resíduos (escória e zeólita).

A adição da escória de alto forno, assim como para os outros metais, reduziu os teores de zinco nas diferentes partes das plantas, aproximadamente 8 vezes nas raízes, 1,5 vezes na parte aérea (Figura 25). A adição de escória promoveu a elevação do pH, redução da solubilidade do zinco e conseqüente redução da absorção dele pelas plantas. Resultados semelhantes foram encontrados por Callegário Pereira (2009), quando estudou o crescimento e absorção de metais pesados pela *Córdia africana*. Não houve diferença entre a menor e a maior dose de escória utilizada.

As doses de zeólita não afetaram o teor de zinco nas plantas, provavelmente pela baixa afinidade da zeólita por esse elemento (Figura 25). As zeólitas são bastante seletivas para cátions monovalentes por apresentarem baixas densidades de carga, enquanto que, para cátions divalentes, a seletividade é predominantemente determinada por suas energias de hidratação Kleinübing (2006).

As concentrações de zinco nas raízes foram aproximadamente 4 vezes superiores aos teores encontrados na parte aérea das plantas desenvolvidas sem adição dos materiais inertizantes (Figura 25). A diferença entre as concentrações do zinco na massa seca da raiz e parte aérea das plantas é reduzida com ação dos materiais inertizantes a teores próximos para as diferentes partes da planta.

A Tabela 17 apresenta os valores acumulados dos metais pesados nas diferentes partes de plantas. Para chumbo observa-se que a adição isolada de escória favoreceu o maior acúmulo deste elemento nas diferentes partes da planta. As doses de zeólita não afetaram a distribuição e o acúmulo de chumbo. A maior acumulação desse elemento foi encontrada nas raízes, mostrando sua baixa translocação na planta. Segundo Kahle (1993), o elevado acúmulo de Pb nas raízes pode estar relacionado com a imobilização desse elemento por meio de polímeros orgânicos insolúveis presentes no tecido.

Tabela 17. Acúmulo de metais pesados na raiz e parte aérea das plantas (mg/vaso), desenvolvidas em substrato tratado com zeólita e escória.

Pb													
kg zeólita t ⁻¹ de substrato													
		0			49,5			99			149		
Escória (%)	raiz	p.aérea	Total	raiz	p.aérea	Total	raiz	p.aérea	Total	raiz	p.aérea	Total	
0	0,037	0,022	0,206	0,035	0,035	0,201	0,046	0,038	0,229	0,056	0,060	0,297	
	Ab	Bb	Ab	Ab	ABa	Ab	Aa	ABa	Aa	Aa	Aa	Aa	
0,84	0,084	0,031	0,363	0,109	0,042	0,433	0,123	0,044	0,485	0,107	0,032	0,436	
	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	
0,98	0,060	0,038	0,376	0,147	0,117	0,688	0,078	0,029	0,388	0,076	0,029	0,350	
	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	
Cu													
Escória (%)	raiz	p.aérea	Total	raiz	p.aérea	Total	raiz	p.aérea	Total	raiz	p.aérea	Total	
0	0,066	0,008	0,333	0,054	0,016	0,263	0,089	0,018	0,369	0,108	0,024	0,444	
	Aa	Bc	Aa	Aa	ABb	Aa	Aa	ABb	Aa	Aa	Aa	Aa	
0,84	0,081	0,036	0,354	0,116	0,047	0,467	0,159	0,053	0,606	0,087	0,040	0,375	
	Aa	Ab	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	
0,98	0,045	0,054	0,311	0,091	0,034	0,354	0,046	0,034	0,253	0,048	0,038	0,246	
	Aa	Aa	Aa	Aa	Ba	Aa	Aa	Ba	Aa	Aa	Ba	Aa	
Zn													
Escória (%)	raiz	p.aérea	Total	raiz	p.aérea	Total	raiz	p.aérea	Total	raiz	p.aérea	Total	
0	0,043	0,043	0,258	0,050	0,076	0,320	0,068	0,134	0,437	0,118	0,173	0,645	
	Aa	Bb	Aa	Aa	ABb	Aa	Aab	ABb	Aa	Aa	Aa	Aa	
0,84	0,041	0,157	0,374	0,047	0,189	0,426	0,072	0,262	0,619	0,062	0,208	0,517	
	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	
0,98	0,046	0,206	0,504	0,052	0,212	0,492	0,039	0,211	0,456	0,062	0,212	0,540	
	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	Ab	Aa	Aa	Aa	Aa	Aa	

Valores seguidos da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade. Letras maiúsculas comparam doses de zeólita; letras minúsculas comparam doses de escória.

Para o cobre, foi observado o maior acúmulo na parte aérea com a adição das doses de escória (Tabela 17). As doses de zeólita associadas à maior dose de escória (maior faixa de pH) reduziram o acúmulo de cobre na parte aérea das plantas. O maior acúmulo de cobre se deu nas raízes das plantas, indicando a baixa mobilidade deste elemento. A regulação da absorção de metais pesados da rizosfera, o acúmulo desses nas raízes, preservando sua integridade e funções primárias, e a baixa translocação para a parte aérea são considerados mecanismos pelos quais o sistema radicular pode contribuir para a tolerância de espécies arbóreas a metais pesados (Verkleij e Parest, 1989; Arduini et al., 1996).

Para o zinco, assim como para o cobre, a adição da escória favoreceu o maior acúmulo deste elemento na parte aérea das plantas (Tabela 17). As doses de zeólita não afetaram o acúmulo de zinco nas diferentes partes da planta. O maior acúmulo de zinco, ao contrário dos outros elementos, se deu na parte aérea das plantas, indicando a alta translocação, desse elemento, na *Brachiaria decumbens*. Resultados semelhantes foram observados por Soares (2001) e contrários foram encontrados por Pereira (2009).

A Tabela 18 apresenta os valores de índice de translocação dos metais pela *Brachiaria decumbens*. O zinco obteve os maiores índices de translocação, e estes foram aumentados com a adição das doses de escória, indicando que este material favoreceu a translocação do zinco pela *Brachiaria decumbens* e o maior acúmulo na parte aérea das plantas. O chumbo e o cobre tiveram os menores índices de translocação na planta, indicando o maior acúmulo destes elementos nas raízes. A escória teve efeito no índice de translocação de ambos os metais, porém de forma contrária. Para o chumbo a escória reduziu sua translocação na planta e para o cobre o índice de translocação foi aumentado com a adição deste resíduo.

Tabela 18. Índice de translocação (%) de chumbo, cobre e zinco nas plantas em função da adição de zeólita e escória no substrato.

Escória (%)	kg zeólita t ⁻¹ substrato											
	0			49,5			99			149		
	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu
0	11	17	2	18	24	6	17	31	5	20	27	5
0,84	9	42	10	10	44	10	9	42	9	7	40	11
0,98	10	41	17	17	43	10	7	46	13	8	39	15

5. CONCLUSÕES

- A aplicação do resíduo industrial alcalino escória de Alto Forno da CSN, reduziu a biodisponibilidade dos metais pesados, favorecendo o crescimento e estabelecimento da *Brachiaria decumbens* no substrato contaminado.
- A aplicação do adsorvente Pellet Feed não afetou a biodisponibilidade dos metais pesados, nas faixas de pH encontradas.
- A aplicação das maiores doses de zeólita contribuiu para a redução da biodisponibilidade do Pb e Cu, reduzindo a absorção desses elementos pela *Brachiaria decumbens*.
- A *Brachiaria decumbens* teve baixa translocação de Pb e Cu, indicando maior acumulação destes elementos nas raízes das plantas, nos dois experimentos realizados.
- A *Brachiaria decumbens* teve alta translocação de Zn, indicando maior acumulação deste elemento na parte aérea, nos dois experimentos realizados.
- A utilização da *Brachiaria decumbens* em conjunto com resíduo industrial alcalino escória de Alto Forno pode ser útil em programas de fitorremediação de áreas contaminadas por metais pesados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACCIOLY, A. M. A. Amenizantes e estratégias para estabelecimento de vegetação em solos de áreas contaminadas por metais pesados. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 2001, 186 p. (Tese Doutorado).
- ACCIOLY, A.M.A. & SIQUEIRA, J.O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H. & SCHAEFER, C.E., eds. Tópicos em Ciência do Solo. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. p.299- 352.
- ALCARDE, J.C. Corretivo de acidez dos solos: características e interpretações técnicas. São Paulo: ANDA, 1992. 26p. (Boletim Técnico, 6).
- ALCARDE, J.C. Corretivos da acidez dos solos: características de quantidade, In: SEMINÁRIO SOBRE CORRETIVOS AGRÍCOLAS. Fundação Cargill, Piracicaba, 1985, p. 97-119.
- ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soils. New York: J. Wiley, 1990. 339 p.
- ALLOWAY, B. J. Soil process and the behavior of metals. In: ALLOWAY, B. J. ed. Heavy Metals in Soils. Glasgow: Blackie Academic & Professional, p.11-37, 1995.
- AMARAL, A.S.; DEFELIPO, B.V.; COSTA, L.M.; FONTES, M.P.F. Liberação de Zn, Fe, Mn e Cd de quatro corretivos da acidez e absorção por alface em dois solos. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v.29, p.1351- 1358, 1994.
- ANDRADE, J. C.M.; TAVARES, S. R. L.; MAHLER, C. F; Fitorremediação: o uso das plantas na melhoria da qualidade ambiental. São Paulo: Oficina de Textos, 2007. 176p.
- ARAÚJO, B.S. Fitorremediação: tolerância e metabolismo de compostos xenobióticos por raízes de *Daucus carota* transformadas pela *Agrobacterium rhizogenes*. Maceió, Universidade Federal de Alagoas, 2000. 132f (Dissertação Mestrado).
- ARDUINI, I.; GODBOLD, D.L. & ONNIS, A. Cadmiun and cooper uptake and distribution in Mediterranean tree seedlings. *Physiol. Plant.*, v.97, p.111-117, 1996.
- ARONA, A.B. & ROMERO, F. Fractionation of lead in soils and its influence on the extractive cleaning with EDTA. *Environ.Technol.*, 17:63-70, 1996.
- BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, v.33, n.11, p.2469-2479, 1999.
- BAKER, A. J. M. Accumulators and excluders – strategies in the response of plants to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition*, v.3, p. 643-654, 1981,
- BECKETT, P.H.T. Critical tissue concentrations as indicators of toxicity – Suelos Ecuatoriales. Bogota, 1991. 39p.
- BELL, L.C. & GILLMAN, G.P. Surface charge characteristics and soil solution composition of highly weathered soils. In: C.S. ANDREW & E.J. KAMPRATH (cd). Mineral nutrition of legumes in tropical and subtropical soils, Melbourne, CSIRO, 1978. p.37-57.
- BOEKHOLD, A.E.; TEMMINGHOFF, E.J.M. & van der, ZEE, S.E.A.T.M.. Influence of eletrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid sandy soil. *J. Soil Sci.*, 44:85-96, 1993.

BORGES, R. C. Aplicação de resíduo URA na remediação química de solos contaminados por Cd, Pb e Zn. Seropédica, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2007. 95p. (Dissertação Mestrado).

BRECK, D. W. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use. New York: John Wiley & Sons, 1974. 771 p.

CAMARGO, A.P. Influência da granulometria de três materiais corretivos na neutralização da acidez do solo. Piracicaba, SP. ESALQ/USP. 1972. 59p. (Dissertação de Mestrado).

CAMARGO, O.A. & ALLEONI, L.R.F. Alguns Métodos e Terminologias em Eletroquímica de Solos. Palestra proferida no XXV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, realizado em Viçosa-MG, de 23 a 29 de julho de 1995. Disponível em: <http://www.infobibos.com/artigos/solos/eletroquimica/eletroquimica.htm>. Acesso em 10 set. 2009.

CARNEIRO, M.A.C.; SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S. Behavior of herbaceous species in soil mixes with different degree of contamination with heavy metal. *Pesq. Agropec. Bras.*, Brasília, v. 37, n.11, p.1443-1452, dez 2002.

CAVALLARO, N. & McBRIDE, M.B. Zinc and cooper adsorption and fixation by an acid soil clay: effect of selective dissolutions. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, 48(5):1050-1054, 1984.

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). Inventário Estadual de Resíduos Sólidos Domiciliares. São Paulo: CETESB, 1998, 88p.

CHEN, Z.S.; LEE, G.J.; LIU, J.C. The effects of chemical treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils. *Chemosphere*, v. 41, p. 235-242, 2000.

CHRISTENSEN, T.H. Cadmium soil sorption at low concentrations. *Water Air, Soil Poll.*, 44:71-82, 1989.

CLUBE DE TIRO DA BARRA BONITA. Município – conceitos básicos. Disponível em: <http://www.clubedetirobarrabonita.com.br/form/municiao.htm>. > Acessado em 03 de outubro de 2008.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Relatório Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB; 2005. Disponível em < http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em 10 set. 2009.

COMUNIDADE SEGURA. A importância do controle de estoques da destruição de excedentes nas forças armadas e de segurança. Disponível em: <http://www.comunidadessegura.org/?q=pt/node/38772/print> >. Acessado em 20 de setembro de 2008.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA n. 007.1994 - "Constitui Comissão Interdisciplinar para elaborar parecer conclusivo sobre normas específicas para o licenciamento de atividades relacionadas à exploração e lavra de jazidas de combustíveis líquidos e gás natural" - Data da legislação: 04/05/1994 - Publicação DOU nº 094, de 19/05/1994, págs. 7431-7432.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA Nº 307/2002 - "Estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil" - Data da legislação: 05/07/2002 - Publicação DOU nº 136, de 17/07/2002, págs. 95-96.

- COSTA, S.M.S.P. da. Avaliação do potencial de plantas nativas do Brasil no tratamento de esgoto doméstico e efluentes industriais em “wetlands” construídos. Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 119 p. (Tese Doutorado).
- CUNNINGHA M.S., BERTI, W.R. The remediation of contaminated soils with green plants; na overview. *Vitro Cellular and Development Biology-Plant*, v.29, n4, p.207-212, 1993.
- CURKOVIC, L.; CERJAN-STEFANOVIC, S.; FILIPAN, T. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water Research*, Zagreb, v.31, n.6, p.1379-1382, 1997.
- DAWSON, T.E.; EHLERINGER, J.R. Streamside trees do not use stream water. *Nature*, London, v.350, n.6316: 335-337, 1991.
- DELSCHEN, Soil covering as remediation technique for heavy metal contaminated gardens, *Proceedings of the First International Conference on Soils of Urban, Industrial and Mining Areas*, University of Essen July 2000. 12–18. 789–794 p.
- DICIONÁRIO LIVRE DE GEOCIÊNCIAS. Enciclopédia permanente. Zeólita. Disponível em: <<http://www.dicionario.pro.br/dicionario/index.php/Ze%C3%B3lita>> Acesso em: <20/01/2009>.
- DUMITRU, T. “Thermal Analysis of Minerals”. ABACUS PRESS, Romênia, 1976. 582p.
- EMBRAPA/CNPS. Manual de métodos de análise de solo. 2a edição, Rio de Janeiro. 212p. 1997.
- FAQUIN, V. Nutrição mineral de plantas. Textos acadêmicos. UFLA/FAEPE. Lavras, MG 2001. 182p.
- FILIUS, A.; STRECK, T. & RICHTER, J. Cadmium sorption and desorption in limed topsoils as influenced by pH: Isotherm and simulated leaching. *J. Environ. Qual.*, 27:12-18, 1998.
- FIORILLO, C. A. P. Curso de direito ambiental brasileiro. 2.ed. São Paulo: Saraiva, 2001. 766 p.
- FORBES, E. A.; POSNER, Q. M. & QUIRK, J. P. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite. *J. Soil Sci.*, 27:154-166, 1976.
- GARCIA C., HERNANDEZ T. & COSTA F. The influence of composting and maturation process on the heavy-Metal extractability from some organic wastes. *Biol. Wastes*, 31: 291-301, 1990.
- GOODMAN, B. A., HALL, Electron paramagnetic resonance spectroscopy. In: WILSON, M.J. (ed.) *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. London: Chapman & Hall, v.1, p173-222, 1994.
- GRATÃO, P.L.; PRASAD, M. N.V.; CARDOSO, P. F.; LEAD, P.J.; AZEVEDO, R.A.A. Phytoremediation: green technology for the clean up of toxic metals in the environment. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, Campinas, v.17, n.1, p.53-64, 2005.
- GRIFFITH, J.J.; DIAS, L.E.; JUCKSCH, I. Novas estratégias ecológicas para a revegetação de áreas mineradas no Brasil. In: *Simpósio Sul Americano de Recuperação de áreas degradadas*, 1.; *Simpósio Nacional de Recuperação de Áreas degradadas*, 2., 1994, Foz do Iguaçu. Anais. Curitiba: FUPEF.p.31-43. 1994.
- GROFFMAN, A.; PETERSON, S.; BROOKINS, D. Removing lead from wastewater using zeolite. *Water Environment & Technology*, May, v8, p.54-59, 1992.

- GUEDES, J. do N. Diagnóstico e estudo da variabilidade espacial da contaminação por metais pesados em solos e águas superficiais de área de destruição de munição. Seropédica, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2009.68f. (Dissertação Mestrado).
- HARRISON, R.M.; LAXE, D.P.; WILSON, S.J. Chemical associations of lead, cadmium, copper, and zinc in street dust and roadside soils. *Environ. Sci. Technol.*, v.15, p.1378–1383.1981.
- HOODA, P.S.; ALLOWAY, B.J. The effect of liming on heavy metal concentrations in wheat, carrots and spinach grown on previously sludge-applied soils. *Journal of Agricultural Science*, v. 127, p. 289-294, 1996.
- INFORMATIVO TÉCNICO. Munições para treinamento. Nº45, Emitido em junho de 2005. ISO 11466 International Standard Soil Quality – Extraction of trace elements soluble in aqua regia, 03-01, 1995.
- INGLEZAKIS, V. J.; LOIZIDOU, M. D.; GRIGOROPOULOU, H. P. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ and Cu²⁺ on natural clinoptilolite. *Water Research*, v. 36, p.2784-2792, 2002.
- ISO 11466 International Standard: Soil quality– Extraction of trace elements soluble in aqua regia, 03–01, 1995.
- JAMAR, H.W., GREMONPREZ, N. Excavation of residential zone in Flanders: soil expert as go-between for communication between authority and inhabitants. In: Conference on Soil–Water Systems Proceedings of the 9th International FZK/TNO, Bordeaux, France: ConSoil 2005. p. 2697–2698.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soil and plants. Boca Raton, Florida: CRC Press, 315p. 1992
- KABATA-PENDIAS, A; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3ª ed. Boca Raton: CRC Press, 1984. 413p.
- KAHLE, H. Response of roots of trees to heavy metals. *Environmental and Experimental Botany*, 33:99-119, 1993.
- KLEINÜBING, S.J. Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em colunas de leito. 2006. 85 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas.
- LEITE, J. S. Desativação de Artefatos Explosivos: Perigosa atividade que envolve também, os mergulhadores. 1990. Disponível em: <<http://www.submarinosdobr.com.br/Artigos/Artigo32.htm> Acessado em: < 20 de setembro de 2008>.
- LOVLEY, D.R.; COATES, J.D. Bioremediation of metal contamination. *Current Opinion in Biotechnology*, 8: 285-289, 1997.
- MA, Q.Y. & LINDSAY, W.L. Estimation of Cd²⁺ and Ni²⁺ activities in soils by chelation. *Geoderma*, 68:123-133, 1995.
- MARQUES, M.O., MELO, W. J. de, MARQUES, T.A. – Metais pesados e o uso de biossólidos na agricultura. In: TSUTIYA, M.T.; COMPARINI, J.B.; ALEM So, P.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P. de C. T. de; MELO, A.J. de; MARQUES M.O. (Ed.) Biossólidos na Agricultura. 1ª edição São Paulo: SABESP, 2001. 468p.

- MARQUEZ E. Características físico-químicas de las zeólitas naturales como medio filtrante. XXVII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental-Asociación Brasileira de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 2000.
- MARTINEZ, C. E.; MOTTO, H. L. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environmental Pollutin*, London, v. 107, n. 1, p. 153-158, 2000.
- MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.P. & COSTA, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. *R. Bras. Ci. Solo*, 20:379-386, 1996.
- McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Adv. Soil Sci.*, 10:1-56, 1989.
- McCUTCHEON, S.C.; SCHNOOR, J.L. Overview of phytotransformation and control of wastes. In: McCUTCHEON, S.C.;SCHNOOR, J.C. (eds). *Phytoremediation: transformation and control of contaminants*. New York: Wiley, 2003. p.3-58.
- MELO, Wanderley José de, MARQUES, Marcos Omir, MELO, Valéria Peruca – O uso agrícola do biossólido e as propriedades do solo - in *Biossólidos na Agricultura* – Editores Milton Tomoyuki TSUTIYA, João Baptista COMPARINI, Pedro Alem SOBRINHO, Ivanildo HESPANHOL, Paulo de Campos Torres de CARVALHO, Adolpho José de MELO, e Marcos Omir MARQUES – 1ª edição São Paulo: SABESP, 2001. x – 468p.
- MELO, E.E.C.; CLÍSTENES, W.A.N.; SANTOS, A.C.Q.; SILVA, A.S. Disponibilidade e fracionamento de Cd, Pb, Cu e Zn em função do pH e tempo de incubação com o solo. *Ciência Agrotécnica*, v.32, n.3, p.776-784, 2008.
- MESQUITA, A.A. Remediação de áreas contaminadas por metais pesados provenientes de lodo de esgoto. *Seropédica*, UFRRJ, 2002. 68p. (Dissertação Mestrado).
- MIER, M. V.; CALLEJAS, R. L.; GEHR, R.; CISNEROS, B. E. J.; ALVAREZ, P. J. J. Heavy metal removal with mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange. *Water Research*, v.35, n.2, p.373-378, 2001.
- MONDALE, K.D.; CARLAND, R.M.; APLAN, F.F. The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites. *Minerals Engineering*, v. 8, n. 4/5, p.535-548, 1995.
- MORENO, F. N. Fitorremediação de solos contaminados por metais pesados. São Paulo, Univ. de São Paulo, 2007. 75p (Tese Pós-Doutorado.)
- NAIDU, R.; BOLAN, N.S.; KOOKANA, R.S. & TILLER, K.G. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *Eur. J. Soil Sci.*, 45:419-429, 1994.
- OKASAKI, M.; TAKAMIDOH, KK. & YAMANE, I. Adsorption of heavy metal cations on hydrated oxides and oxides of iron and aluminum with different crystallinities. *Soil Science and Plant Nutrition*, 32:523-533, 1986.
- OUKI, S. K. & KAVANNAGH, M. Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. *Waste Management Research*, 15: 383-394, 1997.
- PANUCCIO, M.R.; SORGONÀ, A.; RIZZO, M.; CACCO, G.. Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: batch experimental studies. *Journal of Environmental Management*, v. 90:1-11, 2007.
- PAPADOPOULOS, P. & ROWELL, D.L. The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces. *J. Soil Sci.*, 39:23-36, 1988.

- 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. Seropédica, UFRRJ, 2009. 114f. (Tese Doutorado).
- PILON-SMITS, E. Phytoremediation. Annual Review of Plant Biology, Palo Alto, v.56, p.15-39, 2005.
- PITCHER, S.K.; SLADE, R.C.T.; WARD, N.I. Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. Science of the Total Environment, v.334/335: 161–166, 2004..
- POMBO, L.C.A. Sorção de cádmio em solos do estado do Rio Grande do Sul. R. Bras. Ci. Solo, v.19:19-24, 1995.
- PRADO, R.M.; FERNANDES, F.M. Eficiência da escória de siderurgia em Latossolo Vermelho na nutrição a na produção de matéria seca de cana-de-açúcar cultivada em vaso. STAB Açúcar, Álcool e Subprodutos, Piracicaba, v.19:26-29, 2001.
- RAMALHO, J.F.G.P. Metais pesados em solos com diferentes usos agrícolas no Estado do Rio de Janeiro. Seropédica, UFRRJ, 1996. 143f. (Tese Doutorado).
- RAURET, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. Talanta, v.46:449–455, 1998.
- REZENDE, N.G.A.; MONTE, M.B.M. Zeólitas naturais. In: LUZ, A.B., LINS, F.F. (Org.). Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. p. 699-717.
- SAHUQUILLO, A.; SÁNCHEZ-LÓPEZ, J.F.; RUBIO, R.; RAURET, G.; THOMAS, R.P.; DAVIDSON, C.M.; URE, A.M. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. Analytica Chimica Acta, v. 382, 317-327, 1999.
- SAKURAI, K.; OHDATE, Y.; KYUMA, K. Factors affecting zero point of charge (ZPC) of variable charge soils. Soil Science and Plant Nutrition, v.35, n.1, p.21-31, 1989.
- SALAM, A.K. & HELMKE, P.A. The pH dependence of free ionic activities and total dissolved concentrations of copper and cadmium in soil solution. Geoderma, 83:281-291, 1998.
- SAMARAKOON, A. B.; RAUSER, W. Carbohydrate level and photoassimilate export from leaves of *Phaseolus vulgaris* exposed to excess cobalt, nickel and zinc. Plant Physiology, v.63, n.6, p.1165-1169, 1979.
- SANTOS, F.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, M. Mecanismos de tolerância de plantas a metais pesados. In: FERNANDES, M.S. Nutrição mineral de plantas. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006. c. XVI, p.420-432.
- SANTOS, F.S.; MAGALHÃES, M.O.L.; MAZUR, N.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B. Chemical amendment and phytostabilization of an industrial residue contaminated with Zn and Cd. Scientia Agrícola, v.64, n.5, p.506-512, 2007.
- SAWYER, C.I. Química para Ing. Ambiental. 4ta edición. Mc Grawhill-Colombia, p: 295-297, 2000.
- SHANABLEH, A., KHARABSHEH, A. Stabilization of Cd, Ni and Pb in soil using natural zeolite. Journal of Hazardous Materials, v45(2-3):207-217, 1996.
- SHINZATO, M.C Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. Revista do Instituto Geológico, v.27-28(1/2):65-78, 2007.

- SHUMAM, L.M. Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.*, v.140:11-22, 1985.
- SHUMAN, L.M. Zinc, manganese, and copper in soil fractions. *Soil Sci.*, Baltimore, v. 127, n. 1, p. 10-17, 1979.
- SHUMAN, L.M. Adsorption of Zn by Fe and Al hydrous oxides as influenced by aging and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v.46:703-706, 1977.
- SILVA, S.M.C.P. da; FERNANDES, F.; SOCCOL, V.T.; MORITA, D.M. Principais contaminantes do lodo. In: ANDREOLI, C.V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. Lodo de esgotos: tratamento e disposição final. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental /UFMG, 2001. v 6, p 69-122p.
- SIMÃO, J.B.P.; SIQUEIRA, J.O. Solos contaminados por metais pesados: características, implicações e remediações. *Recuperação de áreas degradadas. Informe Agropecuário*, v.22, n210, p.18-26, mai-jun, 2001.
- SOARES, C. R. F. S.; ACCIOLY, A. M. A.; SIQUEIRA, J. O; MOREIRA, F. M. S. Toxicidade de Zn no crescimento e nutrição de *Eucalyptus maculata* e *Eucalyptus urophylla* em solução nutritiva. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.36, p.339-348, 2001.
- SOON, Y.K., BATES. T.S. Chemical pools of cadmium, nickel and zinc in polluted solid and some preliminary indentifications of their availability to plants. *Soil Sci. SS* v.33:477 – 488, 1982.
- SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. New York: Oxford University Press. 234p. 1989.
- SPRYNSKYY, M.; BUSZEWSKI, B.; TERZYK, A.P.; NAMIESNIK, J. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.304: 21-28, 2006.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S.J. Análise de solo, plantas e outros materiais. *Boletim técnico no5*, 2a edição, Departamento de Solos, UFRGS, Porto Alegre. 1995. 174p.
- TESAR, M.; REICHENAUER, T. G.; SESSITSCH, A. Bacterial rhizosphere populations of black poplar and herbal plants to be used for phytoremediation of diesel fuel. *Soil Biology & Biochemistry*, v.34, n. 12, p.1883-1892, 2002.
- TESSIER A., CAMPBELL P. G. C., BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, v.51:844–850, 1979
- TSUTIYA, M.T. Caracterização de biossólidos gerados em estação de tratamento de esgotos. In: TSUTIYA, M.T.; COMPARINI, J.B.; SOBRINHO, P.A.; HESPANHOL, I. Biossólidos na agricultura. 1ª ed. São Paulo: SABESP, 2001. 468p.
- URE, A.; QUEVAUVILLER, P.M.; 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. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, v.51, p.135-151, 1993.
- VAN ENGELEN, D.L.; SHARPE-PEDLER, R.C.; MOORHEAD, K.K. Effect of chelating agents and solubility of cadmium complexes on uptake from soil by *Brassica juncea*. *Chemosphere*, v.68:401–408, 2007
- VANGRONSVELD, J.; ASSCHE, F. van; CLIJSTERS, H. Reclamation of a bare industrial area contaminated by nonferrous metals: in situ metal immobilization and revegetation. *Environ. Pollut.*, v.87:51-59, 1995.

VELASCO MOLINA, M. Nitrogênio e metais pesados em latossolo e Eucalipto cinquenta e cinco meses após a aplicação de biossólidos. Piracicaba, Universidade de São Paulo, 2004. 66p. (Dissertação Mestrado).

VERKLEIJ, J.A.C.; PAREST, J.E. Cadmium tolerance and co - tolerance in *Silene vulgaris* (Moench.) Garcke [= *S. cucubalus* (L.) wilb.]. The New Phytologist, v.111:637-645, 1989.

VIETS Jr., F.G. Chemistry and availability of micronutrients in soils. J. Agric.Food. Chem, v.10:174-178, 1962.

WANG, X.S.; HUANG, J.; HU, H.Q.; WANG, J.; QIN, Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Na-mordenite. Journal of Hazardous Materials, v.142(1-2):468-76, 2007.

WUTKE, A.C.P.; GARGANTINI, H. Avaliação das possibilidades de escórias de siderurgia como corretivos da acidez do solo. Bragantia, v.21(45):796-805, 1962.

ZAMZOW, M. J.; EICHBAUM, B. R.; SANDGREN, K. R.; SHANKS, D. E. Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites. Separation Science and Technology, v.25, n.13-15, p.1555-1569, 1990.