

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Especialização em Saneamento e Meio Ambiente

MONOGRAFIA FINAL DE CURSO

FITORREMEDIÇÃO:
uma visão do método aplicado a solos contaminados e apresentação de
tópicos relevantes da fitoextração

Elias de Carvalho Lopes Batista

Belo Horizonte
2012

Elias de Carvalho Lopes Batista

**FITORREMEDIAÇÃO:
uma visão do método aplicado a solos contaminados e apresentação de
tópicos relevantes da fitoextração**

Monografia apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção de título de Especialista em Saneamento e Meio Ambiente.

Área de concentração: Controle Ambiental na Indústria

Orientador: Profa. Dra. Liséte Celina Lange

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2012

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram para que eu pudesse chegar a este trabalho e desenvolvê-lo, através do apoio em diversas formas. Especialmente agradeço:

À Deus, pelas condições com as quais me abençoou para chegar até este momento: minha saúde e as pessoas especiais que me cercam.

Aos meus familiares, pela disponibilidade, conselhos, paciência e carinho, pelo acompanhamento próximo que me proporcionou tranquilidade e motivação.

À professora Liséte Celina Lange, pelo conhecimento passado com alegria e qualidade neste curso de especialização e pelo carinho e compreensão na orientação deste trabalho.

Aos professores do Curso de Especialização em Saneamento e Meio Ambiente, por colaborarem para a construção do meu conhecimento na área.

Aos meus amigos, pela paciência, conforto, apoio e troca de experiências.

RESUMO

O desenvolvimento de técnicas de remediação de solos contaminados tem apontado, recentemente, para a consolidação, em termos práticos e comerciais, de uma tecnologia baseada na utilização de plantas, denominada fitorremediação. Assim sendo, a consciência de preservação ambiental tem se expressado também nos métodos de remediação do solo. Ao ocorrer impacto ambiental mediante alguma atividade potencialmente poluidora, o seu reparo não será invasivo ao meio, gerando impactos secundários. Mediante revisão bibliográfica este trabalho tem como objetivo apresentar tópicos relevantes e atuais referentes aos conceitos básicos, às vantagens e limitações, bem como estratégias e conclusões, enfatizando a fitoextração. A fonte bibliográfica mais importante centrou-se no portal de periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Wiley Online Library. Além disso, foram consultados documentos do portal dos Estados Unidos, de grande expressão de conhecimento científico para o tema, denominado Environmental Protect Agency (EPA). Buscou-se estudos que evidenciassem a importância da compreensão do método da Fitorremediação quanto à fisiologia vegetal, relação vegetal/microorganismos rizosféricos, características do solo/contaminante e a interação de todo este conjunto. Por exemplo, nas substâncias que auxiliam plantas/microorganismos na degradação do contaminante, a saber, agentes quelantes introduzidos ou exsudatos/enzimas liberados por plantas/microfauna existente no processo. Tais fatores dessa tecnologia verde são imprescindíveis para a eficiência do método quanto aos custos e parâmetros ambientais legislados. Se a fitorremediação for bem cultivada no meio científico e estimulada para e pela sociedade e pelo meio político seu sucesso passará de promissor a consolidado no meio comercial. Trata-se de um método que tem, em relação às técnicas de remediação convencionais, o baixo custo, ser pouco impactante ao meio e, além disso, contribuir para a sustentabilidade ambiental.

Palavras-chave: Remediação de solos contaminados. fitorremediação; fitoextração.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	VI
LISTA DE TABELAS.....	VII
1 INTRODUÇÃO	8
2 OBJETIVOS.....	10
2.1 Objetivo Geral.....	10
2.2. Objetivos Específicos	10
3 METODOLOGIA	11
4 DESENVOLVIMENTO	12
5 PLANTAS FITORREMEIADORAS	14
6 FISILOGIA VEGETAL: CONSIDERAÇÕES.....	15
7 APLICAÇÃO DA FITORREMEDIAÇÃO	18
7.1 Vantagens da fitorremediação	20
7.2 Limitações da fitorremediação	21
7.3 Técnicas de fitorremediação	23
7.4 Fitotecnologia integrada	27
7.5 Poluentes remediados	28
7.5.1 Fitorremediação de contaminantes orgânicos.....	29
7.5.2 Fitorremediação de contaminantes inorgânicos.....	30
7.6 Fitorremediação e Legislação	31
7.7 Engenharia genética	34
8 FITOEXTRAÇÃO	36
8.1 Exemplos práticos da fitoextração	38
8.2 Limitações da fitoextração	41
8.3 Fisiologia vegetal na fitoextração	42
8.4 Fitoextração na água	43
8.5 Fitoextração no solo	44
8.5.1 Agentes quelantes.....	45
8.5.2 Exsudatos.....	46
8.5.3 Hiperacumuladoras.....	48
8.5.4 Hiperacumuladoras x Não-hiperacumuladoras.....	50
8.5.5 Metais remediados	50
9 CONCLUSÃO	53
REFERENCIAS.....	55

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1 Fitorremediação: Propriedades do vegetal quando: em meio de cultura vegetal *in vitro*; cultivado em meio hidropônico; e cultivado no solo
- FIGURA 2 Evolução da fitorremediação: estratégias em busca de melhorias nas fases pré-colheita e pós-colheita
- FIGURA 3 Possíveis rotas do poluente durante o processo de fitorremediação
- FIGURA 4 Projetos de fitorremediação
- FIGURA 5 Processo de fitoextração
- FIGURA 6 Canola sendo utilizada para remediação de selênio (Se), no Vale de São Joaquin, Califórnia/USA
- FIGURA 7 Voluntário em projeto em Fukushima/ Japão, com sementes de *Helianthus annuus*, para remediação de solos contaminados com o elemento radiotivo Cesium (Cs) após o terremoto e tsunami ocorridos em 2011
- FIGURA 8 Girassóis plantados em região afetada pelo terremoto e tsunami ocorridos em Fukushima/Japão, em 2011
- FIGURA 9 Representação esquemática do processo que envolve a fitoextração de metais

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
O	Oxigênio
O₂	Gás oxigênio
Ph	Potencial hidrogeniônico
EDTA	Ácido Etilenodiaminotriacético
EPA	Environmental Protection Agency
IRTC	Interstate Technology & Regulatory Council
kg	Quilograma
m	Metro
m³	Metro cúbico
mg	Miligrama
U\$	Dólar
ha	Hectare
As	Arsênio
Cd	Cádmio
Pb	Chumbo
Zn	Zinco

LISTA DE TABELAS

- TABELA 1 - Algumas espécies de plantas fitorremediadoras (acompanhadas de seu nomes populares) com potencial para uso por determinadas técnicas de fitorremediação.
- TABELA 2 - Comparação de custos entre algumas tecnologias de remediação de solo.
- TABELA 3 - Toxicidade limite de metais (mg/kg).
- TABELA 4 - Vantagens e limitações de algumas técnicas de fitorremediação.
- TABELA 5 - As principais características das duas estratégias de fitoextração no solo.
- TABELA 6 - Típicas concentrações nos tecidos vegetais e formas disponíveis de nutrientes (elementos) essenciais.
- TABELA 7 - Exemplos de espécies e relação de famílias hiperacumuladoras de metais.

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda da sociedade por melhor qualidade de vida é acompanhada pelo aumento da geração de resíduos. Eles estão relacionados às atividades da indústria e da agricultura, à mudança dos modelos de consumo, ao desenvolvimento econômico, e também ao crescimento populacional, a urbanização. Essas transformações sociais determinam o agravamento do problema ambiental global mais notável, isto é, o potencial poluidor agregado à geração de águas residuais e resíduos sólidos (HSEU *et al.*, 2010).

Diferentemente do que ocorreu nas décadas passadas, a tendência mundial atual para remediação de solos contaminados é dar preferência ao uso de metodologias *in situ* (TAVARES *et al.*, 2009). Até o final do século XX, os métodos *ex situ*, de acordo com Doty (2008), se referiam às atividades de escavação, de transporte, “soil washing” (em português, “lavagem do solo”), de extração, bombeamento e tratamento da água contaminada, juntamente com os reagentes (tais como peróxido de hidrogênio e permanganato de potássio) e com o processo de incineração.

Os métodos tradicionais, *ex situ*, apresentam diversas vantagens em relação à biorremediação já que são mais rápidos, relativamente resistentes à variação da natureza do contaminante, funcionam em uma ampla margem de gás oxigênio (O₂), potencial Hidrogeniôco (pH), pressão, temperatura, potenciais osmóticos) (CUNNINGHAM *et al.*, 1997). Contudo, o alto custo destes métodos é um aspecto relevante a ser considerado. Muitas que optaram por essa tecnologia, abandonaram-na antes de ter ocorrido o devido tratamento do solo contaminado (DOTY, 2008).

As técnicas tradicionais de remediação de solo contaminados, além de serem dispendiosas e exigirem grandes esforços da mão de obra empregada, esbarram em problemas ambientais secundários e legais (GRATÃO *et al.*, 2005). O fato de ao remediarem o solo de alguma forma o degradarem, devido a retirada da cobertura vegetal, agrega ironia ao uso de tais métodos. Assim, a opção por utilizar a técnica de fitorremediação é uma alternativa com maiores benefícios ao meio ambiente, além de

ser mais econômica e provocar menos distúrbio ao meio (GRATÃO *et al.*, 2005, WHEYES, 2011).

Na “fitoremediação” (do grego *phyto* = planta; e do sufixo do latim *remedium* = cura, restauração (CUNNINGHAM *et al.*, 1997) a ideia do uso de plantas que hiperacumulassem metais foi apresentada em 1983, e foi expressa ao público em 1990 (CHANEY *et al.*, 1997), mesma época em que começou a ser empregada formalmente (EPA, 2000).

Trata-se de uma tecnologia emergente e promissora, nomeada como tecnologia verde, é sustentada por energia solar, usada para remediar *in situ*, solos, sedimentos, águas superficiais e subterrâneas contaminadas com metais tóxicos e compostos orgânicos (PRADHAN *et al.*, 1998; WEYENS, 2011). É um método que incorpora uma gama de técnicas responsáveis por remover, degradar, reduzir ou imobilizar poluentes no meio, de modo que este seja restaurado em um local relativamente limpo e, portanto, não tóxico (PILON-SMITHS e FREEMAN, 2006).

A fitorremediação ainda se encontra em estágio inicial de evolução, seu uso em larga escala ainda é limitado, mas os resultados obtidos com plantas apontam para o potencial de remediação de solos contaminados com metais pesados a partir dessa técnica (GRATÃO *et al.*, 2005). Cientistas, engenheiro e reguladores estão cientes de que o uso da fitorremediação ganhará ainda mais espaço, mas é preciso estimular a consciência da sociedade no geral para a condição sustentável da técnica para que, então, ela seja ainda mais aceita (GRATÃO *et al.*, 2005).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é, a partir de revisão de literatura, propor uma visão geral para o tema de fitorremediação em solos contaminados, apresentar conceitos básicos, vantagens e limitações para o método e suas técnicas, dando maior atenção à técnica da fitoextração.

2.2. Objetivos Específicos

Mediante revisão de literatura, este trabalho tem como objetivos específicos:

- Apresentar o método de fitorremediação em solo e suas técnicas, especialmente a de fitoextração, a partir de conceitos básicos/vantagens do método, por vezes recentemente descritos;
- apresentar as limitações e alternativas para a utilização mais eficiente da fitorremediação e sua técnica de fitoextração; e
- apresentar características do solo, poluente e da fisiologia vegetal que influenciem na utilização da nesta ferramenta de remediação de solos e suas técnicas.

3 METODOLOGIA

Este trabalho é uma revisão bibliográfica para o tema da fitorremediação de solos contaminados e suas técnicas, em especial a da fitoextração. Foi desenvolvido entre o período de agosto/2011 e março/2012.

Procurou-se selecionar fontes bibliográficas relacionadas ao tema Fitorremediação em geral. Enfatizou-se também aspectos relevantes do método, como fisiologia vegetal, interação planta x microorganismos e remoção de contaminantes.

Baseou-se em referências bibliográficas utilizadas em estudos e pesquisas sobre o tema publicados no portal de periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e no Wiley Online Library. Além disso, consultou-se documentos do portal Environmental Protect Agency (EPA) dos Estados Unidos, de grande expressão relativa ao conhecimento científico do tema. Enfatizou-se nessa pesquisa bibliográfica estudos que contribuem efetivamente para o tema, oferecendo conceitos e conclusões enriquecedores apresentados por renomados autores. Cuidou-se também, de observar se tais contribuições científicas estão vinculadas a instituições de pesquisa de prestígio.

Considerou-se o fato de o conhecimento científico da fitoremediação ser relativamente recente e, portanto, as novidades e desafios apresentados para o método estarem em seus primórdios de divulgação. Um dos critérios utilizados para a seleção da bibliografia a ser utilizada como referência para a elaboração deste trabalho foi o de consultar, de preferência, artigos e documentos recentes, isto é, a partir do início deste século.

4 DESENVOLVIMENTO

A Fitorremediação é um método de remediação de ambientes contaminados (solo e água). Neste trabalho o foco é dirigido ao seu uso para remediação de solos contaminados.

Considerando o que tem sido relatado na literatura atual quanto à fitorremediação, foram escolhidos os tópicos que se seguem dada a sua relevância metodológica:

PLANTAS FITORREMEIADORAS, página 10 ;

FISIOLOGIA VEGETAL: Considerações, página 11;

APLICAÇÃO DA FITORREMEDIAÇÃO, página 13; e

FITOEXTRAÇÃO, página 31.

O tópico *PLANTAS FITORREMEIADORAS* - página 10 - traz exemplos de plantas fitorremediadoras dentro das técnicas abordadas neste trabalho ((*Rizofiltração*, *Fitoestabilização*, *Fitoextração*, *Fitovolatilização*, *Fitodegradação (Fitotransformação)* e *Fitohidráulica*), evidenciando o investimento de estudos nas diversas potencialidades de atuação do método.

FISIOLOGIA VEGETAL: Considerações - página 11- é um tópico onde se pontua a necessidade do aprofundamento do conhecimento quanto a fatores determinantes do melhor desempenho do método.

O tópico *APLICAÇÃO DA FITORREMEDIAÇÃO*- página 13- aborda as vantagens e limitações (página 14) normalmente encontradas para a aplicação da fitorremediação e a alternativa para várias dessas limitações, isto é, a importância da pesquisa com culturas vegetais *in vitro* (página 11 e 16). É importante ressaltar que as limitações do método também são combatidas pela Engenharia Genética (página 26). Uma limitação específica, menos frequente na literatura, é o potencial dano que as plantas fitorremediadoras podem causar à cadeia alimentar e, conseqüentemente, ao ser humano, caso não haja o devido controle frente à herbivoria e a decomposição deste

instrumento remediador. Assim sendo, este trabalho relata tal limitação (página 15). O conjunto de limitações do método precisa ser considerado na elaboração de uma Legislação (página 23), cuja existência ainda é algo incipiente no mundo e, de acordo com essa revisão, não relatada no Brasil.

Este trabalho também descreve as técnicas do método mais comumente abordadas por os estudiosos desta tecnologia verde (*Técnicas de fitorremediação*, página 16), bem como, pelo que se pôde constatar ao longo dessa revisão bibliográfica, a pouco citada Fito hidráulica. Estas técnicas são brevemente descritas neste trabalho, salvo atenção detalhada concedida à técnica da Fitoextração (página 31), em virtude da sua popularidade dentro método de fitorremediação.

É natural que qualquer método de remediação de solos contaminados não seja eficiente em determinadas circunstâncias, sendo assim, este trabalho aponta para importância do uso integrado da Fitorremediação e suas técnicas a um método tradicional de remediação, ação de benefício mútuo para ambas os métodos que constitui a chamada *Fitotecnologia Integrada* (página 20).

5 PLANTAS FITORREMEIADORAS

O método de fitorremediação consta de diversas técnicas, das quais as mais comumente observadas na literatura (Rizofiltração, Fitoestabilização, Fitoextração, Fitovolatilização, Fitodegradação (Fitotransformação) serão apresentadas em tópico posterior (*TÉCNICAS DE FITORREMEDIAÇÃO*, página 19). São diversas espécies de plantas fitorremediadoras, sendo que para determinadas técnicas têm-se relatadas espécies características (Tabela 1).

Tabela 1: Algumas espécies de plantas fitorremediadoras (acompanhadas de seu nomes populares) com potencial para uso por determinadas técnicas de fitorremediação

Plantas fitorremediadoras	Técnica de fitoremediação
<i>Helianthus annuus</i> (girassol) – Sal <i>et al.</i> (1998)	RIZOFILTRAÇÃO
<i>Hydrilla sp.</i> - Dietz & Schnoor (2001)	
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> (alga) – Prasad (2003)	
<i>Erythrina crista-galli</i> (mulungu, corticeira) – Farias <i>et al.</i> (2009).	FITODEGRADAÇÃO
<i>Populus nigra</i> (álamo) - Doty (2008).	
<i>Leucaena leucocephala</i> (Leucena) – Doty <i>et al.</i> (2003)	
<i>Triticum aestivum</i> (trigo); <i>Thlaspi caerulescens</i> (alpine pennycress) – Chaney <i>et al.</i> (2007)	FITOEXTRAÇÃO
<i>Zea mays</i> (milho)- Han <i>et al.</i> (2006)	
<i>Quercus robur</i> m (carvalho) – Mertens <i>et al.</i> (2007)	
<i>Brassica juncea</i> (mostarda Indiana) Pilon-Smiths & Freeman (2006).	FITOESTABILIZAÇÃO
<i>Larrea tridentate</i> (gobernadora, chaparral); <i>Baccharis sarothroides</i> (vassoura do deserto) – Mendez & Meyer (2008)	
Espécies da família <i>Salicaceae</i> (choupos, álamos, salgueiros) (IRTC 2009)	
<i>Brassica napus</i> (canola) – Pilon-Smiths & Freeman (2006)	FITOVOLATILIZAÇÃO
<i>Hibiscus cannibus</i> (hibisco); <i>Lotus corniculatus</i> (lótus)- Salt <i>et al.</i> (1998)	

6 FISILOGIA VEGETAL: Considerações

Mesmo que não se saiba (ainda) a melhor correlação entre a performance da planta no solo e o seu potencial fitorremediador, pode-se afirmar que diante da melhor performance agrônômica possivelmente há um melhor processo de fitorremediação, já que os vegetais menos afetados pelos contaminantes no solo são mais saudáveis, persistentes e, além de produzirem sistemas radiculares mais saudáveis, terem melhor crescimento (WILTSE *et al.*, 1998).

Muitas lacunas precisam ser preenchidas quanto ao conhecimento da química do solo e a fisiologia microbiana e vegetal para que a fitorremediação venha se tornar uma tecnologia comercial (NASCIMENTO e XING *et al.*, 2006).

Na fitorremediação os vegetais podem atuar de forma direta ou indireta na redução/remoção de contaminantes, sobre compostos orgânicos e inorgânicos (TAVARES *et al.*, 2009). A remediação direta, que se dá através das técnicas de fitoextração, fitovolatilização e fitotransformação, consiste na absorção e acúmulo do contaminante nos tecidos vegetais, através da mineralização dos mesmos (TAVARES *et al.*, 2009). Já na forma indireta, que ocorre pelas técnicas de fitoestabilização e fitoestimulação (ou rizodegradação - degradação de orgânicos nas raízes juntamente a ação microbiana), o vegetal extrai o contaminante de águas subterrâneas, o que faz com que a fonte de contaminação seja reduzida, ou propicia meio favorável a aumento da atividade microbiana, que degrada o contaminante (TAVARES *et al.*, 2009). Tais técnicas de fitorremediação direta/indireta são descritas em tópico posterior (*TÉCNICAS DE FITORREMEDIAÇÃO*, página 19), exceto fitoestimulação (ou rizodegradação).

Os contaminantes orgânicos, normalmente fitorremediados de forma indireta, passam passivamente pela membrana vegetal quando apresentam o grau adequado de hidrofobicidade (não afinidade por água), isto é, quando o logaritmo do coeficiente de partição octagonal da água ($\log K_{ow}$) for de 0,5 a 3,0, portanto, se mais hidrofílicos (afinidade por água), não ocorre o transporte passivo (PILON-SMITHS e FREEMAN, 2006). Se os compostos orgânicos são mais hidrofóbicos eles tendem a permanecer juntos às partículas do solo, o que reduz a bioviabilidade do poluente, ou ficam presos

às membranas das raízes, o que previne que se movam no interior das células vegetais (PILON-SMITHS e FREEMAN, 2006). Quando dentro da planta o poluente orgânico pode ser desintoxicado através de enzimas de degradação (PILON-SMITHS e FREEMAN, 2006).

Quanto aos compostos inorgânicos, as proteínas vegetais transportadoras normalmente lidam com estes como se fossem elementos essenciais à planta, de forma apropriada, uma vez que de fato essenciais ou, de forma inadvertida, quando o poluente inorgânico apresenta semelhança estrutural química aos elementos essenciais (PILON-SMITHS e FREEMAN, 2006). Independentemente disso, uma vez dentro das plantas, eles normalmente são desintoxicados por agentes quelantes (página 38) e compartimentados em um local seguro, tal como é o vacúolo (PILON-SMITHS e FREEMAN, 2006).

A capacidade da planta de remover o poluente do meio e desintoxicá-lo, bem como quais enzimas atuam sobre xenobióticos (moléculas orgânicas de compostos altamente tóxicos e persistentes no meio ambiente (SILVA, 2011)) e quais os produtos formados desta interação, carecem de ser mais explorados e conhecidos (DORAN, 2009).

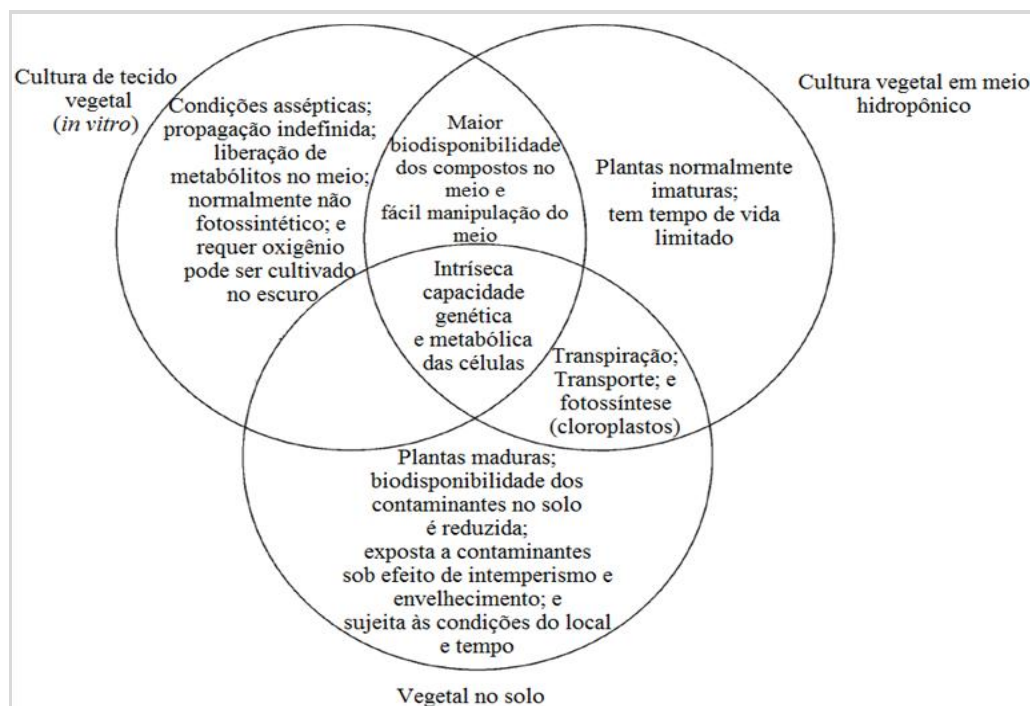
Há relatos de liberação pelas plantas de enzimas responsáveis por atuar sobre sedimentos presentes em água doce (SCHNOOR *et al.*, 1995) Quanto aos compostos xenobióticos, as plantas mais armazenam seus produtos, reduzindo o potencial tóxico dos mesmos, do que os libera para o meio (DORAN, 2009).

Doran (2009) relata que, até a publicação de seu trabalho, embora tenha ocorrido considerável progresso quanto ao conhecimento dos mecanismos bioquímicos e fisiológicos vegetais, muito estudos ainda devem ser realizados para a elucidação da interação entre as células vegetais e a toxicidade dos compostos químicos presentes no meio. O esforço científico já começou a realizar pesquisas com culturas vegetais *in vitro* há cerca de 30 anos para atestar a capacidade das plantas em degradar compostos químicos da agricultura (DORAN, 2009). Pesquisas envolvendo culturas vegetais *in vitro* permitem diferenciar a atuação de plantas (sua resposta e capacidade metabólica) da atividade de microorganismos na degradação do poluente, uma vez que estes (geralmente presentes nas raízes no meio ambiente) nas condições deste tipo de experimentos estão ausentes (CHAUDHRY *et al.*, 2005; LEBEAU *et al.*, 2008). A cultura de tecidos vegetais não se apresenta como uma técnica substituta da atividade de

fitorremediação, sua importância está em ser uma valiosa ferramenta auxiliar para a compreensão de fatores como a toxicidade do poluente, dos mecanismos de tolerância a ele, e do metabolismo das plantas, diante de certas condições (ex.: composição do meio, parâmetros nutricionais, níveis de hormônios vegetais), que são controladas mais facilmente do que as que ocorrem com vegetais no solo (DORAN, 2009). Por apresentarem menos clorofila, quando comparada às plantas inteiras, a cultura de células vegetais tem os produtos de reação isolados mais facilmente dos tecidos, requerendo menos etapas de purificação, isto é, amostras mais puras são produzidas (SCHMIDT, 2000).

Diferentes partes vegetais em cultura permitem identificar a atuação destas distintas partes e suas respectivas enzimas nos processos de biotransformação, metabolização e acúmulo do poluente pela planta, sem a influência do processo de transporte dentro da planta, que pode então ter sua necessidade determinada (DORAN, 2009).

No que se refere às pesquisas destinadas a fitorremediação, observa-se que em meios distintos (meio de cultura vegetal *in vitro*, ambientes aquáticos e no solo) há características comuns e também exclusivas de cada meio (Figura 1) (DORAN, 2009).



Fonte: adaptado de DORAN (2009)

Figura 1: Fitorremediação: Propriedades do vegetal quando: em meio de cultura vegetal *in vitro*; cultivado em meio hidropônico; e cultivado no solo.

7 APLICAÇÃO DA FITORREMEDIAÇÃO

O solo é a principal fonte de carbono no planeta, mais do que a atmosfera e a vegetação combinados e substâncias alteradoras das condições do solo são, claramente, repositórios de carbono em ambientes degradados, a partir do seqüestro destes elementos através da atmosfera (DICKNSON 2009). A fitoremediação participa desta dinâmica do carbono no solo, atuando na promoção da saúde do solo (DICKNSON, 2002; DICKNSON *et al.*, 2005).

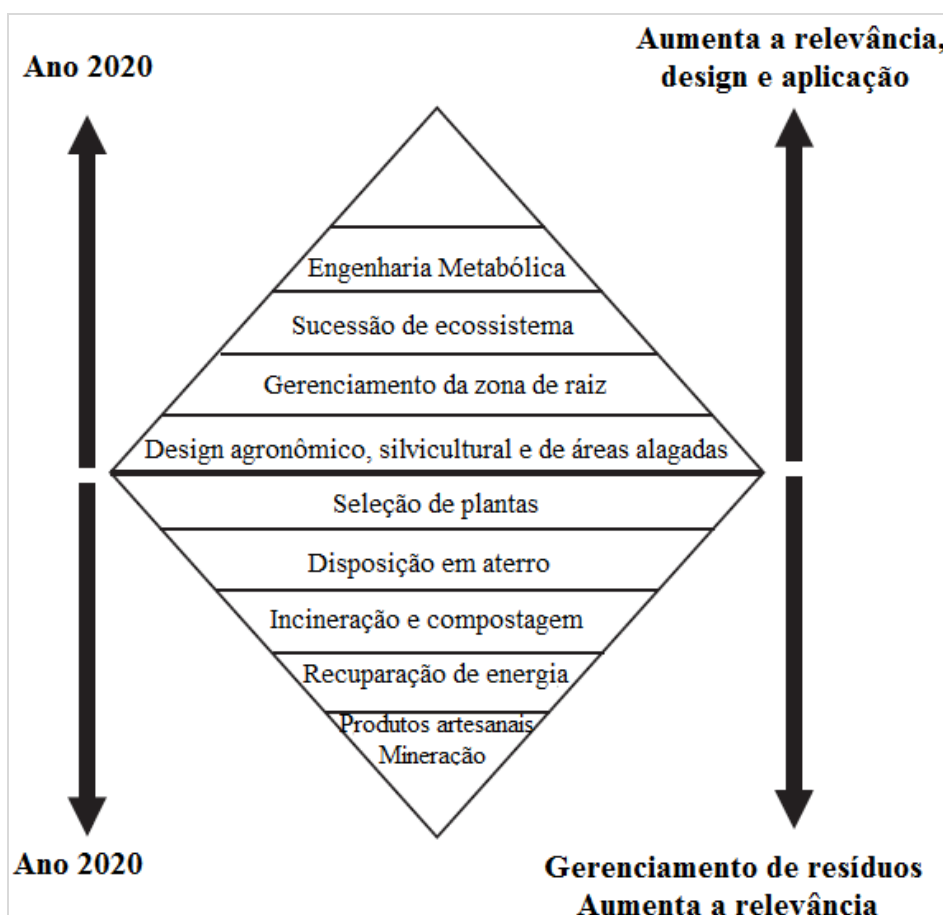
As diretrizes para a utilização de fitoremediação em ambientes aquáticos são claras. O mesmo não ocorre em relação aos solos contaminados, uma vez que nestes uma dada concentração de contaminante apresenta um potencial tóxico bem variável, uma vez que há de se considerar o pH do solo, a presença de matéria orgânica, dentre outros fatores que afetam a disponibilidade do contaminante e o seu potencial prejudicial (CUNNINGHAM *et al.*, 1997). A necessidade e a possibilidade da aplicação da técnica estão sujeitas à subjetiva classificação de risco ambiental atribuído a um local contaminado, e também são dependentes da disponibilidade recursos econômicos de uma comunidade para tal atividade (CUNNINGHAM *et al.*, 1997). Solos em que o terreno não apresenta cobertura vegetal, que são próximos às residências, ou que abrigam contaminantes com possibilidade de migração são solos candidatos a algum tipo de fitoremediação (CUNNINGHAM *et al.*, 1997).

A fitoremediação conta com um passo a passo para a sua aplicação. Alguns critérios quanto à fase de pré-colheita e pós-colheita da planta fitorremediadora no local contaminado precisam ser adotados, de modo que a eficácia e segurança da técnica sejam observados (MARQUES *et al.*, 2011).

Passo a passo associado à fase pré-colheita (MARQUES *et al.*, 2011): (a) selecionar e testar diferentes espécies vegetais para diferentes contaminantes; (b) otimizar o uso de fertilizantes (bioestimulação), irrigação e controle de pragas; (c) otimizar os processos da rizosfera (região da raiz da planta), por meio da inoculação de sementes ou sistemas radiculares com bactérias ou fungos biorremediadores (bioaumento); (d) ampliar o conhecimento sobre processos de sucessão do ecossistema e das comunidades vegetais

que favoreçam a fitorremediação; (e) fazer uso do metabolismo vegetal e da engenharia genética (considerações neste trabalho para o uso de engenharia genética na fitorremediação – *ENGENHARIA GENÉTICA*, página 27) -; (f) utilizar balanço de massas; e (g) desvendar a rota e a transformação dos contaminantes no corpo vegetal, o que auxilia no estabelecimento das estratégias pós-colheita, a fim de que os riscos associados aos metabólitos gerados permaneçam em níveis aceitáveis, (GHOSH e SINGH, 2005; GINNEKEN *et al.*, 2007), considerando que a gestão de resíduos continua a ser um fator limitante ao desenvolvimento da fitorremediação.

Quanto ao passo a passo para a execução da pós-colheita, há opções que representam o destino mais seguro da biomassa gerada no solo contaminado (Figura 2) (MARQUES *et al.*, 2011).



Fonte: McCutcheon & Schnoor, 2003 *apud* MARQUES *et al.* 2011

Figura 2: Evolução da fitorremediação: estratégias para melhorias nas fases pré-colheita (setas para o alto) e pós-colheita (setas para baixo).

O passo a passo para a execução do pós-colheita, por ordem de preferência, é: (a) disposição dos resíduos vegetais contaminados em aterros sanitários; (b) compostagem, para degradar resíduos xenobióticos e reduzir o volume final a ser disposto; (c) incineração da biomassa, para destruir compostos orgânicos e reduzir o volume a ser disposto (no caso de metais que não são liberados para a atmosfera em quantidades significativas); (d) uso energético, no caso de plantas lenhosas de crescimento rápido; (e) produção de fibra, papel, produtos de madeira, madeira, matérias-primas industriais (por exemplo, resinas), matérias-primas para fabricar diversos produtos; e (f) fundição, para recuperação econômica de metais, se economicamente viável (MARQUES *et al.*, 2011).

7.1 Vantagens da fitorremediação

Apesar das técnicas tradicionais de remediação do solo terem se desenvolvido, muito dos solos contaminados ainda permanecem sem tratamento dado aos altos custos do tratamento (ENSLEY, 2000). A fitorremediação é uma forte opção frente a tais técnicas, não apenas por ser uma tecnologia ambientalmente amigável e segura, mas por ser consideravelmente mais barata, podendo perfazer o trabalho de um grupo de engenheiros a um custo 10 vezes menor (GRATÃO *et al.*, 2005). O que a torna bem atrativa para a descontaminação de solos em países em desenvolvimento, onde os fundos para restauração ambiental são escassos (NASCIMENTO e XING 2006).

Tavares *et al.* (2009) afirma que na época do seu trabalho diversas eram as tecnologias propostas para a remediação de áreas contaminadas (solos, sedimentos, recursos hídricos, atmosfera, etc.) em virtude da matriz contaminada, da natureza do contaminante, o nível de contaminação e a disponibilidade de recursos. O custo do emprego das tecnologias de remediação também está associado à profundidade em que se encontra o poluente e ao transporte. Em todos estes quesitos a fitorremediação se apresenta como um método de destaque quanto ao baixo custo.

Além do baixo custo, é um método que evita a necessidade de escavação e transporte do solo, causa menos perturbação ao ecossistema quando comparada às técnicas de remediação física, química ou microbiana (DORAN, 2009) (Tabela 2).

Tabela 2: Comparação de custos entre algumas tecnologias de remediação de solo

Tecnologia	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>	Preço (U\$)/ m³ de solo	Preço (U\$) /ha a 0,5m de profundidade	Preço (U\$) /ha até 3 m de profundidade
Escavação e aterro (sem transporte)		X	10-40	100.000	400.000
Escavação e aterro (com transporte)		X	100-720	200.000	1.000.000
Métodos físico-químicos em geral		X	250-500	200.000	3.000.000
Lixiviação do solo	X		250-860	100.000	1.000.000
Lavagem do solo	X		80-2000	100.000	1.000.000
Bioremediação em geral	X		50-310	-	
Fitorremediação de solo	X		0,02-0,1	200 - 400	10.000 – 20.000

Fonte: Weiersbye & Fourie (2007)

7.2 Limitações da fitorremediação

As plantas dependem de recursos naturais para sobreviverem (água, luz, matéria orgânica, oxigênio etc), e, além de requererem condições adequadas do solo a ser remediado (textura, pH, salinidade), várias espécies vegetais são afetadas pela ação tóxica dos contaminantes, quando em concentrações altas (van AKEN *et al.*, 2010).

Outro fator limitante da fitorremediação se refere ao longo prazo que este processo exige (van AKEN *et al.*, 2010). O tempo gasto para executar a técnica depende de vários fatores, tais como o tipo e o número de plantas a serem usados, o tipo e a quantidade de compostos químicos presentes, o tamanho e a profundidade do solo na área poluída e o tipo e condições deste solo, fora isso, há de se considerar ao ataque por

herbivoria ou o mal tempo, dessa forma, anos são necessários para tal tipo de remediação (EPA, 2001a).

Quanto ao tempo destinado para se desenvolverem pesquisas em fitorremediação, a utilização de tecidos vegetais *in vitro* aparece como uma boa opção frente às pesquisas com plantas cultivadas no solo ou em sistemas hidropônicos, já que *in vitro* as partes vegetais se propagam indefinidamente e estão disponíveis quando necessário, diferentemente com que ocorre com as plantas no solo ou meio hidropônico, que apresentam um tempo de vida limitado e precisam ser substituídas a cada experimento (DORAN, 2009).

Dentre as limitações do método de fitorremediação merece destaque seus potenciais danos anos à própria planta e/ou seres vivos, isto é, a bioacumulação do contaminante ao longo da cadeia alimentar.

Uma vez que compostos químicos entram na planta, estas têm uma ampla capacidade metabólica de atuar sobre eles, fora isso, evidências também apontam para o fato de que elas afetam a concentração de xenobióticos no meio externo, alterando-os a compostos mais solúveis (CUNNINGHAM *et al.*, 1997). Considerando que o processo de fitorremediação torna os metais mais biodisponíveis, isto faz deles mais expostos à vida selvagem e ao ser humano (GRATÃO *et al.*, 2006). Cientistas têm estudado o dano que plantas fitorremediadoras causam aos insetos/animais herbívoros (EPA, 2001a), o que já foi constatado em aves que se alimentaram de estruturas vegetais de salgueiro (LARLSON *et al.*, 2000; RODRIGUE *et al.*, 2007). Plantas tolerantes a metais, mas que não os acumulam em suas partes aéreas, estão sendo selecionadas para o processo de fitoestabilização (descrito em *TÉCNICAS DE FITORREMEDIAÇÃO*, página 19), de modo a minimizar a introdução destes elementos dentro da cadeia alimentar (WHITING *et al.*, 2004)

Além do prejuízo que pode ocorrer aos seres vivos diretamente, por exemplo, mediante a ingestão como citado, também é válido considerar que a queda foliar se faz presente durante o ciclo de vida de um vegetal e, portanto, antes da coleta das plantas utilizadas na fitorremediação, os metais contidos nas folhas podem ser transferidos para camadas inferiores do solo (MERTENS *et al.*, 2007; VAN NEVEL *et al.*, 2007).

Para o caso de plantas que normalmente são usadas na fitorremediação serem colhidas, deve-se constatar a todo custo de que não há transporte de elementos tóxicos às suas sementes, considerando que podem ser usadas na pecuária ou alimentação humana (GRATÃO *et al.*, 2005). Baker (1981) constatou que, talvez, pouca atenção vinha sendo dada a utilização de plantas comestíveis advindas do processo de fitorremediação, em detrimento do conhecimento já atingido quanto aos mecanismos de extração, transporte e acúmulo de poluentes dentro da planta. Ainda na última década desleixo semelhante foi presenciado, por exemplo, através da contaminação de águas de irrigação de vegetais cultivados para alimentação, principalmente por Arsênio (As) e Cádmio (Cd), uma realidade em diversas partes da Ásia, e as soluções propostas não são promissoras (KIRKHAM, 2006; YU *et al.*, 2006; RAHMAN *et al.*, 2008)

Dicknson *et al.* (2009) cita, além de exemplos de elementos considerados fitotóxicos (ex.: Zinco(Zn), Cobre (Cu) e Níquel (Ni)), elementos considerados zootóxicos (ex.: Chumbo (Pb), Cd, As) sendo estes, portanto, os que representam risco direto à saúde dos seres humanos (Tabela 3).

Tabela 3: Toxicidade limite de metais (mg/kg)

Índice de toxidez	As	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Nível de toxicidade da planta no solo ^a	15	3	200	3000	90	100-500	400
Limite de toxicidade no tecido vegetal ^b	5-20	5-30	2-20	400-1000	10-100	30-100	100-400
Limite de toxicidade para o animal doméstico ^c	30	10	40	2000	100	100	500

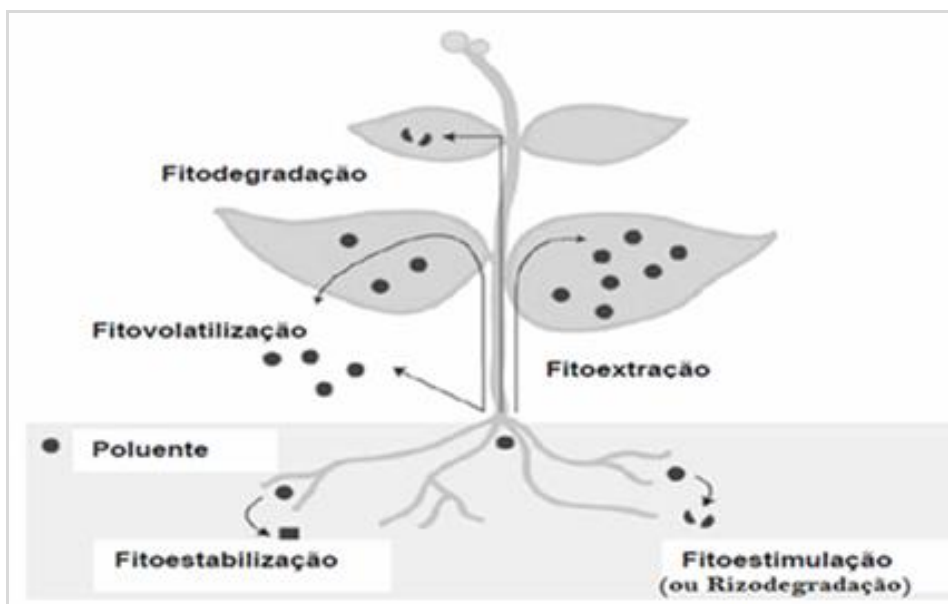
Fonte: ^a Kataba-Pendias & Pendias (2001); Khalid & Tinsley (1980); Mulvey & Elliott (2000); Munshower (1994)

^b Kataba-Pendias & Pendias (2001); ^c NRC (2005)

7.3 Técnicas de fitorremediação

A estabilização e a atividade biológica e sua comunidade de microorganismos associados é a base da remediação por sistemas vegetais de solos contaminados por compostos orgânicos e inorgânicos (CUNNINGHAM *et al.*, 1997).

Podem ser citados como técnicas de destaque do método de fitorremediação a *RIZOFILTRAÇÃO*, *FITOESTABILIZAÇÃO*, *FITOEEXTRAÇÃO*, *FITOVOLATILIZAÇÃO* (GHOSH e SINGH, 2005), *FITODEGRADAÇÃO* (*FITOTRANSFORMAÇÃO*) e *FITOHIDRÁULICA* (Interstate Technology & Regulatory Council – IRTC, 2009). As quais atuam em diferentes partes do vegetal (Figura 3).



Fonte: adaptado de adaptado de PILON- SMITS (2004)

Figura 3: Possíveis rotas do poluente durante o processo de fitorremediação.

A *RIZOFILTRAÇÃO* é um método que usa plantas (ex.: girassol, mostarda indiana, tabaco, centeio, espinafre e milho) tanto no meio aquático, como terrestre, para absorção, concentração e precipitação do contaminante de fontes aquáticas para as raízes, podendo representar um tratamento *in situ* ou *ex situ*, trata resíduos industriais, agrícolas e de drenagem ácida de minas (GHOSH e SINGH, 2005). Neste processo, exsudatos fitoquímicos melhoram a degradação dos contaminantes por parte dos microorganismos nas raízes (IRTC, 2009).

A *FITOESTABILIZAÇÃO* é mais comumente utilizada para remediação de solo, sedimentos e lodo, para reduzir a biodisponibilidade de poluentes por sequestro, lignificação ou umificação no solo (EPA, 2000), pode ocorrer através da sorção, precipitação, complexação ou redução da valência do metal. É bastante eficiente quando

é necessária rápida imobilização do poluente, quando o solo apresenta alta concentração de matéria orgânica e se apresenta bastante texturizado (GHOSH e SINGH, 2005; CUNNINGHAM *et al.*, 1995). Quando o método é assistido por alteradores das características do solo, como é caso quanto à aplicação de cal ou fosfato, compostos que têm tido eficiência comprovada, tanto a biodisponibilidade quanto a extração de metais pela planta diminuem (ADRIANO *et al.*, 2004; RUTTENS *et al.*, 2006), objetivo oposto ao que se deseja com a técnica de fitoextração. O principal objetivo é reduzir a quantidade de água que percola da matriz do solo, o que resultaria em um perigoso lixiviado, o que faz com que se previna a erosão do solo, bem como a distribuição de metais tóxicos para outras áreas (GHOSH e SINGH, 2005). Tal comportamento de diminuir a biodisponibilidade é fortalecido pelo fato da conseqüente redução da degradação biológica, fazendo com que o risco ao meio ambiente ou à saúde humana seja mitigado ou eliminado do local contaminado (CUNNINGHAM *et al.* 1995). Considerando que o poluente permanece na área com este método, este carece de monitoramento (GHOSH e SINGH, 2005).

FITOEXTRAÇÃO ou fitoacumulação (EPA, 2000) é o melhor método para remover uma contaminação primária e isolá-la, sem destruir o solo e sua fertilidade (GHOSH e SINGH, 2005). Nela os metais são absorvidos e estocados pelas plantas em diferentes tecidos vegetais, mais precisamente no caule e nas folhas (SILVA *et al.*, 2004; SANTOS, 2006). IRTC (2009) afirma que o processo de absorção se dá pelas correntes de transpiração realizada pela planta. Descrição mais detalhada e aprofundada desta técnica, bem como aspectos relevantes para a mesma, está presente em tópico posterior específico (*FITOEXTRAÇÃO*, página 31).

FITOVOLATILIZAÇÃO é um método em que plantas em crescimento ou não, removem contaminantes (orgânicos e inorgânicos) do solo, juntamente com a água (GHOSH e SINGH, 2005), transformando-os em formas voláteis e liberando-os na atmosfera (GHOSH e SINGH, 2005; SILVA *et al.*, 2004), normalmente em uma forma menos tóxica (EPA, 2001b). A fitovolatilização é apontada como mais adequada do que os mecanismos convencionais de “air-stripping” quanto ao envio à atmosfera de hidrocarbonetos advindos do petróleo (NDMILE, 2010).

FITODEGRADAÇÃO (ou fitotransformação) se refere à fitorremediação de orgânicos, através da sua transformação, catálise (quebra), estabilização ou volatilização, sendo um método bem mais rápido do que a rizodegradação (GHOSH e SINGH, 2005). É um processo que ocorre através de enzimas que são produzidas e liberadas pela planta, e não depende de microorganismos associados às raízes vegetais (EPA, 2001b).

FITOHIDRÁULICA se refere a um método em que a planta remove água subterrânea e superficial a partir da evapotranspiração (IRTC, 2009). Se a água removida percolar para as raízes, então novamente ela abastece as águas subterrâneas, mas a migração horizontal de águas subterrâneas pode ser contida e controlada através do uso de espécies com raízes profundas e que interceptem, removam e transpirem a água removida (IRTC, 2009; EPA, 2000). Assim como a fitoestabilização, a fitohidráulica se refere também à imobilização do contaminante (EPA, 2001b).

Tendo sido abordado neste trabalho às vantagens e limitações do método de fitorremediação (página 16 e 17, respectivamente), vale ressaltar também tais características particularmente associadas às técnicas do método (Tabela 4).

Tabela 4: Vantagens e limitações de algumas técnicas de fitorremediação

Vantagens	Limitações
<u>Fitoextração</u>	
Especialmente útil no acúmulo de poluentes tóxicos inorgânicos (PILON-SMITHS e FREEMAN, 2006)	Hiperacumuladoras de metal (espécies que acumulam altos níveis de metais em seus tecidos): crescimento lento, bioprodutividade pequena e pouca profundidade das raízes. Disposição devida (ver <i>FITOEXTRAÇÃO</i> , página 31).
<u>Fitoestabilização</u>	
Em circunstâncias de remoção de óleo, apresenta baixo custo. É uma técnica que perturba menos o meio ambiente e melhora a restauração do ecossistema e a revegetação.	Frequentemente requer grande quantidade de fertilizantes ou modificação do solo através de compostos corretivos; longo tempo de manutenção é necessário de modo a prevenir lixiviação.
<u>Fitovolatilização</u>	
O contaminante/polvente é transformado em formas menos tóxicas	O contaminante ou metabólito prejudicial podem acumular no vegetal sendo passado para os produtos deste (ex .: fruta, madeira).
<u>Fitofiltração/Rizofiltração</u>	
Pode ser realizada tanto “in situ” (jangadas flutuantes em lagoas) ou “ex situ” (em um sistema de tanque); no solo ou no meio aquático	O pH do meio precisa ser monitorado constantemente para que a captação do metal seja otimizada; especificidade química e interação entre as espécies precisam ser entendidas; etapas como a utilização de um bioreator e a manutenção intensiva são necessárias.

Fonte: adaptado de PRASAD (2004)

7.4 Fitotecnologia integrada

A fitorremediação não pode ser eficiente a todo o momento ou usada em todos os tipos de solos contaminados, por exemplo, se a contaminação é profunda no solo, ou se a concentração dos compostos tóxicos é muito alta no solo, sendo assim, é necessário a sua associação a uma tecnologia tradicional (GRATÃO *et al.*, 2005; BAÑUELOS *et al.*,

2006; PILON-SMITHS e FREEMAN, 2006). A argumentação quanto uso integrado de tecnologias de remediação às fitotecnologias tem se mostrado plausível para casos de contaminação de solo, sedimentos e água por metais ou metalóides (elementos que apresentam características semelhantes aos metais) (DICKNSON *et al.*, 2009).

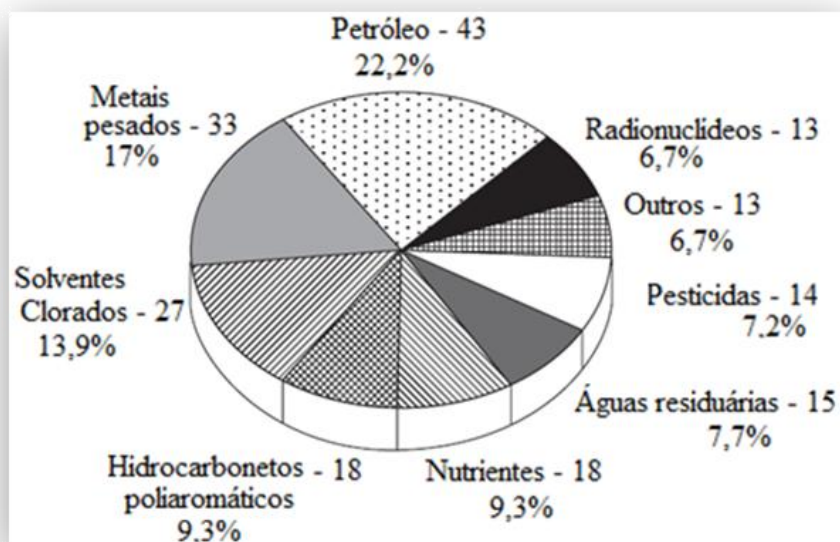
A distribuição de um poluente e sua concentração é distinta nos diversos ambientes contaminados, assim sendo, a melhor solução de remediação está na combinação entre diferentes abordagens, por exemplo, escavação dos locais contaminados seguida da fitorremediação (PILON-SMITHS e FREEMAN, 2006).

7.5 Poluentes remediados

As plantas podem atuar na remediação de diversos poluentes orgânicos, como os compostos orgânicos voláteis (COV), compostos com cloridrato, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, hidrocarbonetos presentes no petróleo, constituintes de munições (EPA, 2010, IRTC, 2009); e inorgânicos como sais, metais, metalóides e radionuclídeos (EPA, 2001a, IRTC, 2009).

A resistência ou susceptibilidade das plantas aos compostos orgânicos e inorgânicos depende do quão bem feita é captação dos mesmos, sua localização e/ou como se dá a metabolização e controle destes contaminantes (DORAN, 2009).

Dentre os poluentes remediados, projetos destinados a remediação de petróleo merecem destaque, uma vez que no início da década passada constituem uma considerável parcela dos trabalhos de remediação relatados pelo EPA (2001) (Figura 4).



Fonte: EPA (2001)

Figura 4: Projetos de fitorremediação

7.5.1 Fitorremediação de contaminantes orgânicos

Os poluentes orgânicos no meio ambiente são, em sua maioria, advindos da ação do homem, são xenobióticos para organismos, vários são tóxicos e carcinogênicos (PILON-SMITHS, 2004). Chaudry *et al.* (2005) afirma que tem crescido o interesse em desenvolver este método para a remoção e degradação destes compostos.

A fitorremediação de orgânicos normalmente se dá através das técnicas de fitodegradação (descrita em *TÉCNICAS DE FITORREMEDIAÇÃO*, página 19) e fitoestimulação (ou rizodegradação) (PILON-SMITHS e FREEMAN, 2006), dispensando a colheita do vegetal (CUNNINGHAM *et al.*, 1997) e também a necessidade de uso posterior de técnicas de remediação adicionais, dependendo do grau de toxidez final deste poluente, isto é, o seu risco ao meio ambiente quando já tiver sido

tratado pela fitorremediação (PILON-SMITHS e FREEMAN, 2006). Em contraste com a fitorremediação de metais, além de dispensar a colheita do vegetal, a fitorremediação eficiente de contaminantes orgânicos se dá mediante associação com microorganismos (VANGROSVELD *et al.*, 2009).

A biodisponibilidade do contaminante orgânico é o fator mais importante para determinar o sucesso da aplicação deste método (CHAUDRY *et al.*, 2005). Vale ressaltar que quanto mais antigo no solo, menos disponível ele é para ser fitorremediado (CUNNINGHAM *et al.*, 1996). O grau de contaminação e a natureza deste contaminante também representam limitações para o método, uma vez que são empecilhos para o crescimento da planta e dos microorganismos (CHAUDRY *et al.*, 2005).

A fitorremediação de compostos orgânicos encontra na engenharia genética (ver tópico ENGENHARIA GENÉTICA, página 28) uma importante ferramenta para potencializar a sua aplicação. Se a remediação de um composto orgânico se dá por processo de degradação, o que é frequente tratando-se desta natureza de poluente, as enzimas de degradação são superexpressas (PILON-SMITHS e FREEMAN, 2006), sendo, portanto, um valioso foco de estudo.

A metabolização dos poluentes orgânicos, considerando que é real a possibilidade de se tornarem mais tóxicos do que o poluente original, faz com que seja difícil a regulação ambiental para a remediação de tais compostos (ALKORTA e GARBISU, 2001).

7.5.2 Fitorremediação de contaminantes inorgânicos

A fitorremediação de inorgânicos normalmente se dá através da técnica de fitoextração e fitoestabilização (descritas em *TÉCNICAS DE FITORREMEDIAÇÃO*, página 19) (PILON-SMITHS e FREEMAN, 2006).

Os compostos inorgânicos, diferentemente dos orgânicos, não podem ser degradados, assim sendo, eles são estabilizados ou sequestrados pela planta em seus tecidos que serão coletados (PILON-SMITHS, 2004). Altos níveis de remoção, de transporte e

acúmulo de poluentes inorgânicos nos tecidos vegetais, são importantes propriedades para a realização da fitoextração destes compostos (PILON-SMITHS, 2004).

Inorgânicos normalmente estão presentes no solo como ânions e cátions carregados, sendo, portanto, hidrofílicos e, além disso, vale ressaltar que a bioviabilidade de cátions é inversamente proporcional à troca catiônica presente no solo (PILON-SMITHS, 2004). A bioviabilidade dos íons (ânions e cátions) também é afetada pelas condições de oxidação do solo (PILON-SMITHS, 2004).

Como descrito (ver tópico FISILOGIA VEGETAL: considerações, página 11), os compostos inorgânicos precisam de proteínas transportadoras para atravessar a membrana vegetal, porém, como a abundância de proteínas varia de acordo com o tecido vegetal em questão e com as condições ambientais, é difícil propor um modelo de transporte, bem como por quais proteínas são transportados (PILON-SMITHS, 2004).

Vale ressaltar que os poluentes inorgânicos tóxicos normalmente são metais (PILON-SMITHS, 2004). Descrição mais detalhada e aprofundada de fitorremediação de inorgânicos, bem como aspectos relevantes, está presente em tópico posterior, destinado a apresentação da técnica de fitorremediação usada para a remediação de metais, a fitoextração (FITOEXTRAÇÃO, página 31).

7.6 Fitorremediação e Legislação

Em relação à aplicação do método de fitorremediação os órgãos reguladores devem certificar-se de que é algo seguro para a vida dos cidadãos, de modo que, antes ser usado, estejam convencidos que ele irá diminuir a toxicidade do contaminante, sua mobilidade e/ou concentração (GERHART, 2009).

Nas economias mais avançadas, documentos de impacto ambiental, de risco ambiental e protocolos de restauração estão bem incorporados aos estágios iniciais de planejamento ambiental, os quais estão sob orientação e legislação refinadas (DICKNSON *et al.*, 2009).

O gerenciamento de resíduos sólidos no Brasil é estabelecido pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) através da publicação da Resolução 313 de 2002, que institui o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos e também estabelece determinados critérios para determinados tipos de tratamento de resíduos, o que pode ser visto na Resolução 316 de 2002, a qual regula o tratamento térmico de resíduos. Outro documento de grande relevância quanto à legislação brasileira para resíduos é a Norma Técnica Brasileira (NBR) -10004: 2004, que tem por objetivo classificar os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente.

Normas técnicas que classifiquem a natureza de compostos e órgãos reguladores que requeiram dos empreendimentos a publicação dos poluentes gerados em suas atividades são fatores de grande importância quanto à adequada disposição final e tratamento de poluentes, contribuindo para a promoção da saúde do meio ambiente e, portanto, também do homem. Porém, não havendo sido encontrada nenhuma legislação brasileira destinada à aplicação da fitorremediação, este trabalho cita a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA- sigla em inglês, ou EPA como citado ao longo deste trabalho), para discorrer sobre aspectos regulatórios aplicáveis à fitorremediação, dado ao grande destaque deste órgão, no cenário mundial, quanto à regulação ambiental. De acordo com a EPA (2002), a escolha da técnica requer, por ordem de prioridade, o cumprimento dos seguintes critérios: (1) proteção total à saúde humana e ao meio ambiente; (2) cumprimento das exigências ambientais estabelecidas, com o cumprimento aos padrões de limpeza; (3) controle das fontes de contaminação, (4) eficácia e durabilidade do tratamento; (5) redução da toxidez, mobilidade ou volume do contaminante; (6) eficácia do tratamento a curto prazo; (7) potencial de implementação; (8) custos; (9) aceitação por parte da comunidade.

Quanto ao primeiro critério regulatório para a fitorremediação adotado pela EPA - proteção total a saúde humana e ao meio ambiente – é necessária atenção em relação à bioacumulação do contaminante pelas plantas (abordado neste trabalho no tópico *Danos ao vegetal e/ou seres vivos* - página 15). Neste caso, deve constar no plano de remediação que o material vegetal contaminado seja devidamente retirado, caso a planta não exerça degradação sobre o contaminante (GERHART, 2009). De modo que este material vegetal não ofereça risco à vida selvagem (PILON-SMITHS, 2004). As

medidas para minimizar a exposição do vegetal contaminando à vida selvagem no meio podem ser, por exemplo, a partir da instalação de cercas, redes, espantalhos ou aplicação de ruídos (PILON-SMITHS, 2004).

Para redução da toxicidade do contaminante, outro critério regulatório a ser analisado, é necessário analisar o grau de toxicidade, o qual depende da concentração em que o contaminante se apresenta nas folhas do vegetal e também na forma como é acumulado e, vale lembrar que, durante o acúmulo do poluente, a sua toxicidade provavelmente muda (PILON-SMITHS, 2004). Para testar o potencial tóxico do material vegetal um estudo laboratorial de digestibilidade deve ser executado usando organismos modelo ou simulações *in vitro* de sistemas digestores animais (PILON-SMITHS, 2004). A mobilidade do contaminante, ou sua bioviabilidade, pode ser apontado a partir do bioensaio com microorganismos proposto por Cunningham *et al.* (1995), de modo que, se o contaminante está fortemente associado às partículas do solo e resiste a extração microbiana ou vegetal, ele é um fraco alvo para a fitodegradação, porém, se apresenta pouca mobilidade e é pouco reativo ao meio e seres vivos (artrópodes, intestino humano, herbivoria), a fitoestabilização pode ser uma alternativa para tratá-lo.

Os sistemas regulatórios mais desenvolvidos permitem a participação da comunidade na tomada de decisões, como por exemplo, quanto a qual será o uso posterior da área tratada (MARQUES *et al.*, 2011), atendendo, de acordo com o EPA (2002), o oitavo critério necessário para adoção da fitorremediação.

A adoção da fitorremediação, enquanto técnica inovadora de remediação, ainda não tem sido uma opção confiável por parte das de agências reguladoras, avaliadores de risco e engenheiros de projetos, que acabam optando pelo uso de técnicas tradicionais de remediação de ambientes contaminados (MARQUES *et al.*, 2011). Somente quando os envolvidos com a nova técnica trabalharem em conjunto com reguladores e avaliações inovadoras serem expedidas é que o preconceito será superado (MARQUES *et al.*, 2011).

7.7 Engenharia genética

À medida que se amplia o conhecimento das características genômicas que representam a habilidade de alguns organismos de modificar ou remover poluentes, a fitorremediação, como solução ambiental alternativa às engenharias de remediação de poluentes, ganha força (DOTY *et al.*, 2008).

Muitas pesquisas têm sido realizadas para comprovar o sucesso da aplicação da fitorremediação, porém a técnica apresenta limitações (ex.: lento tratamento, eficiência sazonal-dependente, dentre outras citadas em tópicos anteriores deste trabalho) que a colocam em desvantagem quando comparada às técnicas de engenharia de remediação dos solos (DOTY, 2008). Dessa forma, meios têm sido propostos para contornar tais limitações e, nesse contexto, métodos transgênicos para aumentar a capacidade de fitorremediação das plantas são apresentados (DOTY, 2008). Um rápido avanço nas técnicas analíticas biofísicas e químicas tem promovido ferramentas chave para a caracterização da complexação de metais nas células vegetais, bem como tem havido uma divulgação significativa de ferramentas de biologia molecular, desvendando mecanismos genéticos que apresentam vários genes responsáveis por melhorar o desempenho das técnicas de fitoextração e fitovolatilização nesta segunda década do século XXI (WHITING *et al.*, 2004).

A aplicação de engenharia genética na fitorremediação têm demonstrado resultados promissores tanto para a remediação de compostos orgânicos quanto para compostos inorgânicos. Por exemplo, no caso de explosivos nitroaromáticos tais compostos são de difícil remediação por plantas não transgênicas, pelo fato de serem fitotóxicos, em contrapartida, as expressões em plantas de genes bacterianos, que envolvem a degradação destes compostos, faz do vegetal mais tolerante a tais poluentes e, portanto, os tornam mais passíveis de remoção (DOTY, 2008).

O uso de transgênicos é uma importante ferramenta na investigação de propriedades que remetem ao aumento da eficiência da fitoextração de metais por plantas não-hiperacumuladoras, porém, considerando problemas da utilização de tais transgênicos em campo, mais estudos precisam ser realizados para superar riscos provenientes

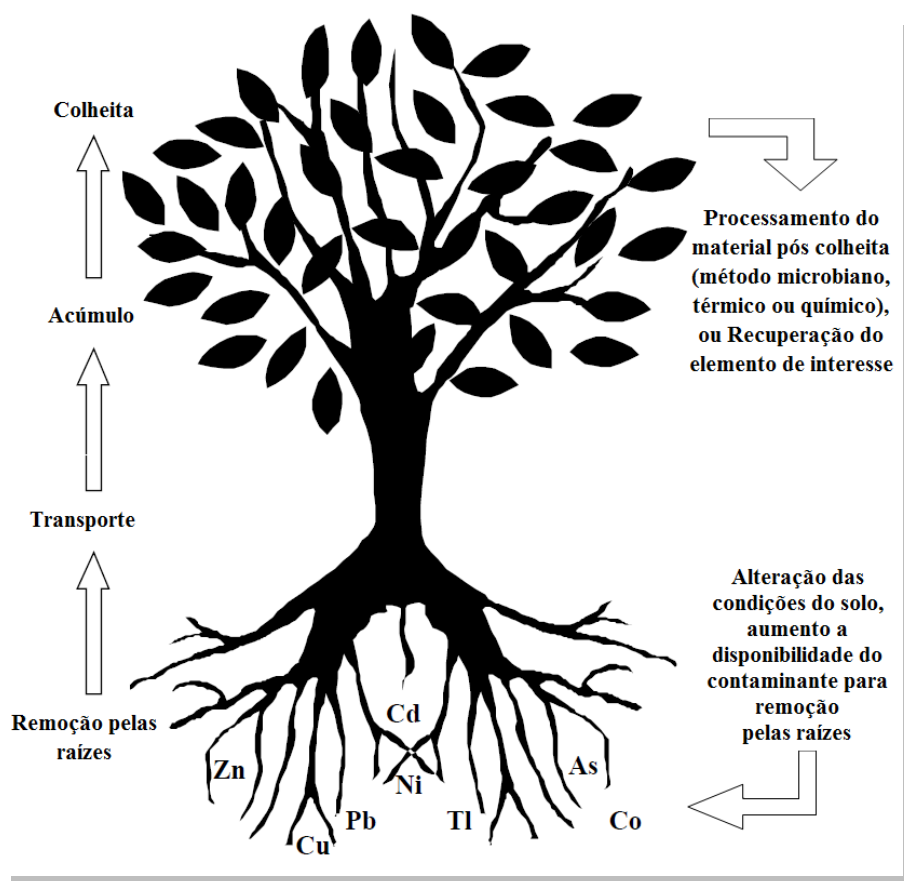
relacionados à associação planta-bactéria na fitoextração (SETH *et al.*, 2011). O esforço para constatação da viabilidade da abordagem da engenharia genética em fitorremediação é necessário, de forma que um potencial melhoramento da técnica não seja desperdiçado. O controle genético pode ser usado para maior produtividade de exsudatos pelas raízes e na rizosfera do vegetal, além de melhorar a eficiência do processo (já que proporciona mais solubilidade do metal no solo), pode representar superação quanto às restrições da assistência química à fitoextração (NASCIMENTO e XING, 2006).

Nenhuma aplicação de plantas transgênicas (ou geneticamente modificadas) para a fitorremediação em larga escala é conhecida, enquanto isso, diversas pesquisas com transgênicos têm ocorrido para wetlands, campo de mudas, plantações de árvores destinadas ao tratamento de diversos contaminantes e, além disso, alguns laboratórios e projetos pilotos têm apontado para resultados promissores dessa abordagem em fitoextração (EPA, 2010).

8 FITOEXTRAÇÃO

A década de 1990 contou com uma intensa pesquisa voltada para uma técnica específica do método de fitorremediação, a Fitoextração, entretanto poucos estudos de campo e operações comerciais demonstram o êxito desta técnica (ROBINSON *et al.*, 2006). Assim sendo, este trabalho dá ênfase a esta técnica com o intuito de embasar sua aplicação para estudos práticos e prestação de serviços de fitorremediação de solos contaminados por metais.

O termo “fitoextração” normalmente é utilizado quando a técnica é utilizada para a remediação de solos contaminados por metais tóxicos (Figura 5) (NICKS e CHAMBERS, 1995).



Fonte: adaptado de CUNNINGHAM *et al* (1996) e ALKORTA *et al* (2004)

Figura 5: Processo de fitoextração.

O tratamento de compostos que não sejam metais tóxicos também ocorre pela técnica, sendo a fitoextração utilizada em duas vertentes: remediação de chumbo (Pb) e radionuclídeos (mais notoriamente, Cromo(Cr), Arsênio (As) e Mercúrio (Hg)); ou quando é destinada a captura de inorgânicos de interesse econômico (quando recebe o nome de “phytomining”) (NICKS e CHAMBERS, 1995) , mas neste caso os metais não precisam de ser necessariamente considerados como contaminantes (WHITING et al., 2004).

A contaminação do solo por metais tóxicos normalmente advém da atividade humana, especialmente as associadas as atividade mineradoras (NASCIMENTO e XING 2006; DICKNSON *et al.*, 2009). A primeira atividade de remediação do solo contaminado por metal, utilizando a extração do contaminante através das plantas, foi proposta para o Cádmiu (Cd) há mais de três décadas atrás (UTSUNAMYA, 1980).

O objetivo da fitoextração é reduzir a concentração de metais em solos contaminados aos níveis regulamentados, em um espaço de tempo razoável e, para que tal processo seja promissor, é necessária a seleção de plantas que cresçam e acumulem metais nas presentes condições e clima do solo remediado (NASCIMENTO e XING 2006). De acordo com Cunningham *et al.* (1995), especialistas afirmam que a remediação de um solo contaminado, mesmo que moderadamente, por metais, requereria uma remoção de 200 a 1000 Kg por hectare anualmente em um período de 20 anos, o que em uma planta com alta biomassa (ex.:milho), representaria um acúmulo de 1 a 2% do contaminante nos tecidos vegetais, uma concentração tolerável, que tangencia uma condição biocida.

O desempenho das plantas, durante o processo de fitorremediação, é limitado por diversos fatores e mais especificamente quanto à captação de metais, uma vez que depende da disponibilidade dos íons metálicos tóxicos presentes no solo, da taxa de absorção realizada pelas raízes, do transporte do contaminante das raízes às partes vegetais aéreas, da tolerância vegetal ao poluente, ou da transformação química deste em um produto menos tóxico (PRASAD, 2003).

A fitoextração não é um método simples, em que apenas se cultiva um vegetal hiperacumulador para que cresça em um solo contaminado com metais, mas é altamente técnica, requer projetos de especialistas que tenham experiência em campo e que

escolham espécies apropriadas para determinados metais e regiões (ALKORTA *et al.*, 2004).

Há duas formas de utilização de plantas para desempenhar o método de fitoextração: o uso natural das plantas na acumulação de metais, que caracteriza a nomeação das mesmas de hiperacumuladoras, e o uso das plantas com alta biomassa (como o milho, ervilha, cevada, aveia) com o desempenho quimicamente melhorado para o método de fitoextração (HUANG *et al.*, 1997; SALT *et al.*, 1998; LOMBI *et al.*, 2001; CHEN *et al.*, 2004).

Tendo sido realizado o processo de fitoextração, normalmente o que é proposto para a disposição das plantas que alojam os componentes metálicos é a incineração, envio a aterro sanitário ou uso das mesmas para a produção de fibras e móveis (TAVARES, 2009). Além disso, como descrito no próximo tópico deste trabalho (EXEMPLOS PRÁTICOS DA FITORREMEDIAÇÃO), as plantas, tal como mostra a empresa Viridians Resources, podem ser usadas para produção de energia.

8.1 Exemplos práticos da fitoextração

Como dito (tópico *FITOEXTRAÇÃO - página 31*), a fitoextração tem sido tanto para remediação de solos contaminados por atividades humanas, como para recuperação de metais de interesse (“phytomining”). Além disso, é também uma opção para tratar ambientes contaminados por consequência de desastres ambientais.

Como exemplo prático da adoção de plantas fitorremediadoras para remediação de solos contaminados por metais, pode-se citar a utilização de *Brassica napus* (canola) em solo da Califórnia/USA. A alta contaminação deste (mais precisamente, região oeste do estado) por selênio (Se) é reconhecida (BAÑUELOS, 2006). *Brassica napus* (canola) se apresenta com uma opção de grande potencial para tal remediação devido à flexibilidade do seu uso, qual seja, em promover tanto a fitoextração como também a fitovolatilização de Se (PILON-SMITHS e FREEMAN, 2006) (Figura 6).



Fonte: PILON-SMITHS & FREEMAN, 2006.

Figura 6: Canola sendo utilizada para remediação de selênio (Se), no Vale de São Joaquin, Califórnia/USA

Quanto a recuperação de metais de interesse (“phytomining”), a captura de ouro (Au) tem sido proposta por diversos estudos desde 1998 (WILSON-CONRRAL *et al.*, 2011). A empresa americana Viridian Resources, situada no Texas, detém patente para realização de “phytomining” de Níquel (Ni) e, além disso utiliza a matéria vegetal também para geração de energia, algo em torno de 20 megawatts-hora (MWh) por hectare de plantas colhidas. (MINING JOURNAL ONLINE, 2002). Viridian estimou, em 2002, que na Austrália, Turquia, Brasil, África do Sul e Nova Caledônia, juntos detém mais de 1,6 milhões de hectares de solos passíveis de “phytomining” (MINING JOURNAL ONLINE, 2002).

Outro uso que pode ser observado da fitoextração se refere à contaminação de solo posterior a desastres ambientais. Algo que no Brasil ainda não tem sido feito, porém, no exterior tem sido amplamente realizado nos EUA, Europa e Ásia (REVISTA MEMO, 2011). Neste caso, é válido lembrar o recente desastre ambiental que ocorreu na cidade de Fukushima/Japão (2011), em virtude das consequências de intensos terremotos, os quais ocasionaram o vazamento de elementos radioativos de usinas nucleares (THE WATCHERS, 2011). Várias mudas de *Helianthus annuus* (girassol forrageiro) foram plantadas mediante um projeto que contou com a ajuda de diversos voluntários (Figura

7 e Figura 8), graças à conhecida característica desta planta em remediar solos contaminados pelo elemento radioativo Césio (Cs) (THE WATCHERS, 2011).



Fonte: KYODO

Figura 7: Voluntário em projeto em Fukushima/ Japão, com sementes de *Helianthus annuus*, para remediação de solos contaminados com o elemento radioativo Cesium (Cs) após o terremoto e terremoto ocorridos em 2011.



Fonte: The Watchers (2011)

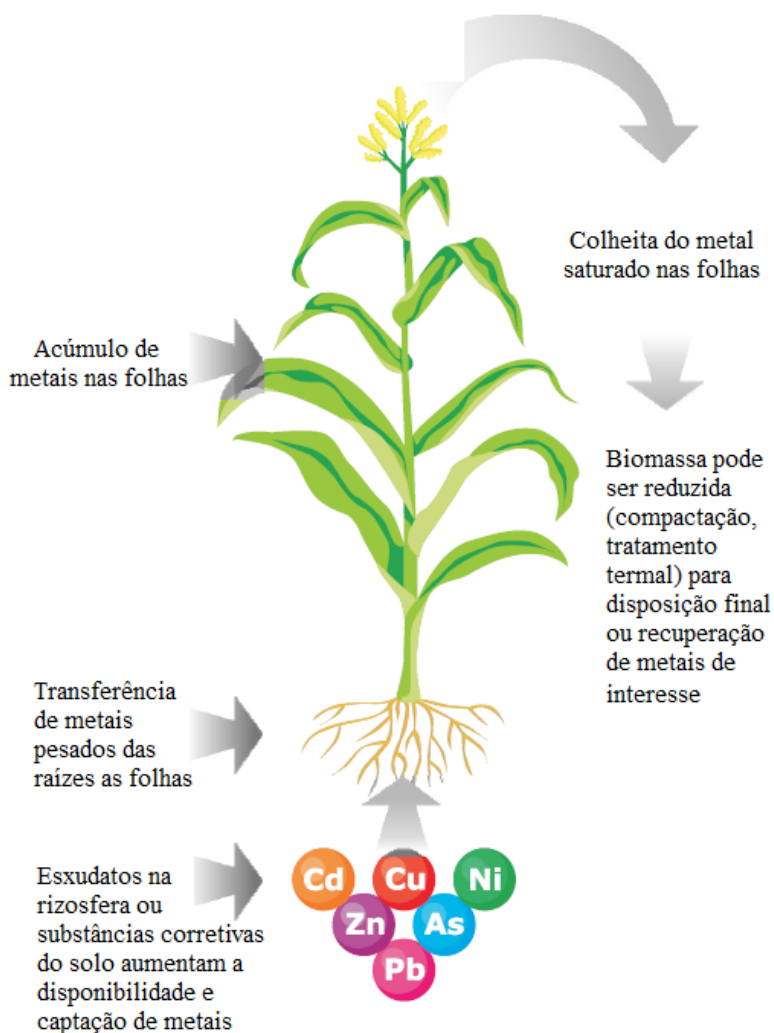
Figura 8: Girassóis plantados em região afetada pelo Tsunami e terremoto ocorridos em Fukushima/Japão, em 2011.

8.2 Limitações da fitoextração

O processo de fitoextração tem limitações como: acúmulo restrito de elementos, longo período para ser executado, poucas espécies são efetivamente boas para serem utilizadas, a biodisponibilidade do metal, bem como sua absorção e transporte dentro da planta e a fitotoxidez do mesmo (DICKINSON *et al.*, 2009; VANGRONSVELD *et al.*, 2009). Mais especificamente em relação às plantas hiperacumuladoras, o processo é limitado não apenas quanto às características de acumularem metais específicos, mas de terem crescimento lento, pequena biomassa, serem raras, crescerem em regiões remotas e pouco se saber em relação às suas peculiaridades agronômicas, genética, fisiológica e quanto ao manejo das pragas que as acometem (CUNNINGHAM *et al.*, 1995).

8.3 Fisiologia vegetal na fitoextração

O melhor conhecimento quanto às interações que ocorrem na rizosfera (Figura 9) é importante para definir o sucesso da fitorremediação como técnica para remediar solos contaminados (NASCIMENTO e XING, 2006).



Fonte: Nascimento & Xing (2006)

Figura 9: Representação esquemática do processo que envolve a fitoextração de metais.

Sabe-se que a grande concentração de metais em contato com as plantas hiperacumuladoras (ver tópico *HIPERACUMULADORAS*, página 42) aponta para a relação entre a eficiência dos mecanismos de aquisição destes elementos pelas raízes e

um alto decréscimo de tolerância celular dentro da planta aos mesmos (WHITHING *et al.*, 2004).

Fatores tais como o aumento da disponibilidade de metais, o maior acúmulo de metais pela planta, sem que ocorram efeitos negativos ao vegetal e a haja promoção da sua saúde e crescimento devem ser explorados no âmbito da associação entre bactérias e plantas, em prol da melhora do desempenho da fitoextração (WEYNES *et al.*, 2010, 2011).

As plantas podem atuar, por si só, no aumento da biodisponibilidade de metais no solo, das seguintes formas: ao secretar “phytosiderophores” (substâncias que facilitam a captação de Fe e, talvez, de outros metais); por exsudação de carboxilatos ou ácidos orgânicos nas raízes (HAN *et al.*, 2006). Fora isso, para o mesmo fim, podem ser auxiliadas artificialmente, através da adição agentes quelantes junto as mesmas (CHATURVEDI *et al.*, 2006, 2007 e MISRA *et al.*, 2009)

A metabolização de um composto pode depender de seu transporte das raízes às folhas, bem como também das enzimas presentes nas estruturas vegetais aéreas (DORAN *et al.*, 2009), enquanto que o transporte destes compostos, dentro da planta, ocorre através da membrana plasmática celular da planta, por diversos processos, dentre os quais, pode ser citado difusão (captação passiva), bombas de prótons, canais iônicos e transporte através de membranas protéicas específicas (DORAN, 2009).

8.4 Fitoextração na água

A maioria da contaminação de ecossistemas aquáticos por metais pesados é de origem antrópica e pode ser remediada por várias tecnologias, como químicas, físicas ou biológicas (RAI *et al.*, 2011). Métodos como precipitação, redução e membranas artificiais, são caros, relativamente ineficientes e, normalmente, geram uma grande quantidade de resíduos, de difícil disposição final (RAI *et al.*, 2011)

O início das pesquisas envolvendo fitoextração se deu no tratamento de corpos d'água, a partir do processo conhecido como "wetland" (em português, "zonas de áreas úmidas") (KADLEE e KNIGHT, 1996). "Wetland" são áreas onde a água está próxima ou, de forma rasa, sobre a superfície terrestre, controlando a vida das plantas e animais (THE RAMSAR CONVENTION MANUAL, 2011). The Ramsar Convention Manual (2011) usa a mesma definição para wetlands estabelecida na Convenção em Wetlands (1971), isto é, a classificam como pântanos ou charcos, de água natural ou artificial, permanente ou temporária (corrente), doce ou salobra, se marítima, com profundidade que não exceda seis metros. O uso destas áreas de filtros naturais para melhoria do transporte de poluentes em lagos ou rios tem sido considerado de sucesso, baixo custo, e uma opção de remediar superfícies aquáticas contaminadas, sendo espécies vegetais normalmente utilizadas pela técnica: *Phragmites* ssp., *Thyppa* ssp., *Juncus* ssp. e *Scirpus* ssp. (RAI *et al.*, 2011).

Dado a riqueza do tema (fitoextração na água), embora mereça uma abordagem mais ampla, o foco deste trabalho se destina a fitoextração no solo.

8.5 Fitoextração no solo

Diferentemente da aplicação desta técnica na fitoextração de ambientes aquáticos contaminados, a fitoextração aplicada ao solo encontra menos técnicas competidoras, devido às desvantagens econômicas que impõe as técnicas tradicionais, sendo a técnica de estabilização a que se apresenta como uma alternativa mais próxima (CUNNINGHAM *et al.*, 1997).

A composição básica de um solo é afetada pelos processos físicos e geológicos de sua formação (CUNNINGHAM *et al.*, 1997). Um fator que faz da técnica algo complexo se refere aos constituintes do solo (Alumínio (Al), Silício (Si), oxigênio (O) e ferro (Fe)) que se misturam com metais tóxicos e contaminantes orgânicos, o que define que a eficiência da fitoextração está na capacidade do sistema vegetal em extrair este contaminante da matriz ambiental e transportá-lo para a matriz carbônica, na planta (CUNNINGHAM *et al.*, 1997; WEYENS *et al.*, 2011). A maioria dos metais no solo

encontra-se em formas indisponíveis para que ocorra o fenômeno da fitoextração, sendo assim é necessário que as condições do solo sejam alteradas (ver tópico de *AGENTES QUELANTES*, página 39 e *EXSUDATOS*, página 40) para que seja possível uma significativa remoção e transporte do metal às partes aéreas vegetais (NASCIMENTO e XING, 2006).

O contaminante também é afetado por substâncias que servem como ferramenta no processo de fitorremediação, sendo naturalmente liberadas pelas plantas (exsudatos) ou sendo adicionadas às mesmas artificialmente (agentes quelantes) (EVANGELOUS *et al.*, 2007).

Mais estudos de campo com plantas antigas precisam ser realizados, de modo a confirmar, a partir de resultados de alta taxa de assimilação de metais nestas plantas, a utilidade da técnica também quanto à superação do risco ambiental de lixiviação (NASCIMENTO e XING, 2006).

8.5.1 Agentes quelantes

Muitos estudos têm mostrado que o uso de agentes quelantes pode acelerar a captação de metais pela planta (EVANGELOU *et al.*, 2007), sendo que EDTA (ácido etilenodiaminotriacético) pode aumentar em até 100 vezes a dissolução de metais pesados no solo, maximizando a migração do poluente da raiz a parte vegetal aérea, em uma grande variedade de plantas (CUNNINGHAM *et al.*, 1996).

Havendo o temor de que a concentração atingisse níveis fitotóxicos, no caso da remediação de chumbo (Pb), o uso de quelantes foi repensado, para que sua utilização propiciasse as concentrações desejadas de Pb nas plantas (HUANG e CUNNINGHAM, 1996).

Quelantes têm sido aplicados nas raízes, xilema, e tecidos foliares das plantas (SCHAIDER *et al.*, 2006) porém, na ausência de uma proteína transportadora, são moléculas muito grandes e hidrofílicas para cruzarem a membrana plasmática em direção à células (BELL *et al.*, 2003).

A atuação de agentes quelantes tem resultado imprevisível (ZHANG *et al.*, 2001), parece ser planta e metal específica e, se diversos metais estão presentes no meio, pode ser inibida (NASCIMENTO e XING, 2006). Fora isso, estudos recentes apontam para o fato de que o problema de lixiviação de metais decorrente da utilização de quelantes não apresenta nenhuma solução eficiente até então, por isso, estudiosos sugerem que o processo de fitoextração seja realizado sem o auxílio de tais substâncias (CHANEY *et al.*, 2007; EVANGELOU *et al.*, 2007). Para tanto indicam, como alternativa, que seja valorizada a interação entre plantas e fungos e plantas e bactérias rizosféricas, interação da qual decorre a produção de surfactantes, “siderophores” (quelantes microbianos para captação de Fe) e ácidos orgânicos, ocasionando maior disponibilidade de metais no solo e, por também resultar em maior massa do vegetal, promove a condição de maior captação de metal pela planta (DICKNSON *et al.*, 2009).

8.5.2 Exsudatos

Os exsudatos radiculares envolvem a relação entre plantas e bactérias que repercute em um efeito na rizosfera (FRICK *et al.*, 1999). Substâncias fitoquímicas, como prótons, aminoácidos, enzimas, proteínas, ácidos orgânicos, carboidratos e outros materiais celulares são transportados através dos sistema vascular vegetal, consequentemente enviados à raiz e, então, exsudados na rizosfera (ITRC, 2009, ZHAO *et al.*, 2001; WHITING *et al.*, 2001; WENZEL *et al.*, 2003) Tais substâncias, juntamente com outras produzidas pelos microorganismos rizosféricos atuam sobre a disponibilidade de metais na rizosfera (ZHAO *et al.*, 2001; WHITING *et al.*, 2001; WENZEL *et al.*, 2003).

Ainda pouco se tem dito sobre o a influência de exsudatos vegetais específicos na remoção e no acúmulo de metais pelas plantas, além disso, as taxas e a composição química destas substâncias em plantas hiperacumuladoras são desconhecidas (NASCIMENTO e XING, 2006).

Nascimento e Xing (2006) aponta para a diferença entre o uso de agentes quelantes e substâncias naturais (exsudatos) na fitoextração (Tabela 5).

Tabela 5: As principais características das duas estratégias de fitoextração no solo

Fitoextração assistida por agentes quelantes	Fitoextração natural
Plantas são normalmente metais excludentes (metais são alojados nas áreas aéreas do vegetal, em uma concentração constante e abaixo da presente no solo para tais compostos).	Plantas naturalmente hiperacumulam metais
Rápido crescimento e grande biomassa do vegetal	Pequeno crescimento e pequena biomassa vegetal.
Quelantes sintéticos e ácidos orgânicos são usados para melhorar a remoção de metal pela planta	Habilidade natural da planta em remover grandes quantidades de metal do solo
Alterações químicas aumentam a transferência de metais das raízes às partes aéreas do vegetal	Transporte eficiente de metais das raízes às partes aéreas do vegetal
Pequena tolerância das plantas aos metais, o aumento da absorção leva a planta à morte.	Alta tolerância da planta aos metais, sobrevivência do vegetal às altas concentrações de metais em seus tecidos
Risco ambiental de lixiviação dos metais às águas subterrâneas	Sem impactos ambientais associados à lixiviação de metais

Fonte: Nascimento & Xing (2006)

8.5.3 Hiperacumuladoras

É comum que plantas requeiram uma grande quantidade de elementos que sejam necessários para o seu crescimento e alguns que podem lhe ser prejudiciais (CUNNINGHAM *et al.*, 1996) (Tabela 6).

Tabela 6: Típicas concentrações nos tecidos vegetais e formas disponíveis de nutrientes (elemento) essenciais

Natureza das substâncias	Nutriente (elemento)	Símbolo	Concentração no tecido (mg/Kg)	Formas disponíveis
Orgânicos Biomassa	Carbono	C	450,000	CO ₂
	Oxigênio	O	450,000	CO ₂ , H ₂ O
	Hidrogênio	H	60,000	H ₂ O
Inorgânicos Macronutriente	Nitrogênio	N	15,0000	NO ₃ ²⁻ , NH ₄ ⁺
	Potássio	K	10,000	K ⁺
	Cálcio	Ca	5,000	Ca ²⁺
	Fósforo	P	2,000	HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻
	Magnésio	Mg	2,000	Mg ²⁺
	Enxofre	S	1,000	SO ₄ ²⁻
Inorgânicos Micronutrientes	Ferro	Fe	100	Fe ²⁺ , Fe-quelante
	Cloro	Cl	100	Cl ⁻
	Manganês	Mn	50	Mn ²⁺

Fonte: IRTC (2009)

Porém o que não se esperava é que houvesse espécies capazes de acumular grandes níveis de metais em seus tecidos (BROOKS *et al.*, 1977). Um grupo restrito de plantas, chamadas de hiperacumuladoras, que além de acumularem metais em suas folhas apresentam alta tolerância aos mesmos (Tabela 7) (VERBRUGGEN *et al.*, 2009).

Tabela 7: Exemplos de espécies e relação de famílias hiperacumuladoras de metais.
(Espaços em branco: Informações ausentes na sobreposição dos estudos)

Metais	Quantidade do metal em mg/g da folha seca	Número de famílias	Exemplos de espécies
Zinco (Zn)	>10,0	5	<i>T. caerulescens</i>
Cádmio (Cd)	>1,0	1	<i>T. caerulescens</i>
Níquel (Ni)	>1,0	36	<i>Berkheya coddii</i>
Selenio (Se)	-	-	<i>Astragalus racemosa</i>
Tálio (Tl)	-	-	<i>Iberis intermedia</i>
Cobre (Cu)	>1,0	11	<i>Ipomoea alpina</i>
Cobalto (Co)	>1,0	12	<i>Haumaniastrum robertii</i>
Arsênico (As)	-	-	<i>P. vittata</i>
Manganês	>10,0	5	

Fonte: adaptado de Alkorta (2004) e Baker (1994).

Acima de 400 espécies de plantas hiperacumuladoras foram relatadas, de famílias como *Asteraceae*, *Caryophyllaceae*, *Cyperaceae*, *Cunouniaceae*, *Fabaceae*, *Flacourtiaceae*, *Lamiaceae*, *Poaceae*, *Violaceae* e *Euphorbiaceae* (GRATÃO, 2006). Hiperacumuladoras pertencem a mais de 34 famílias, sendo que *Brassicaceae* apresenta um considerável número de representantes (VERBRUGGEN *et al.*, 2009). Dentre tantas espécies hiperacumuladoras, apenas algumas são comercialmente viáveis para atuar na fitoextração (WHITING *et al.*, 2004).

Um aspecto curioso, que pode ser apontado é que plantas com essa característica parecem ser menos adaptadas a se desenvolverem em regiões com menos concentrações de metais no solo (WHITING *et al.*, 2004). Talvez porque quando elas têm o solo como aporte para as altas concentrações de metais em seus tecidos, suas raízes e demais estruturas não são interessantes aos predadores (POLLARD *et al.*, 2002).

Quanto à concentração de metais nos tecidos vegetais, ensaios ecotoxicológicos permitem afirmar que variações quanto à tolerância a tais elementos podem ocorrer entre plantas similares ou até mesmo em relação a uma mesma planta, pois, devido à adequação da planta as condições ambientais (plasticidade fenotípica), o padrão de captação de metais pode alterar para uma mesma planta (DICKNISON *et al.*, 2009).

8.5.4 *Hiperacumuladoras x Não-hiperacumuladoras*

Plantas não-hiperacumuladoras, como o próprio nome revela, não acumulam uma concentração tão grande de poluentes em seus tecidos como as hiperacumuladoras mas, ainda assim, têm a capacidade de reter uma quantidade satisfatória de metais em suas partes inferiores, além do que a maioria das plantas comuns, e têm grande potencial produtivo (DICKNISON *et al.*, 2009). Assim sendo, têm sido apresentadas como alternativa ao uso de plantas hiperacumuladoras, as quais não são bem representadas em regiões temperadas (DICKNISON *et al.*, 2009).

Em se tratando de plantas hiperacumuladoras, não-hiperacumuladoras ou interação de ambas com os microorganismos rizo esféricos a elas associados, não há nenhuma explicação definitiva, para tais casos, se há diferentes influências sobre a disponibilidade de metais nas raízes (VERBRUGGEN *et al.*, 2009)

8.5.5 *Metais remediados*

De acordo com Alkorta *et al.* (2004), quanto a fitoextração, os metais tóxicos ambientalmente de maior relevância são o zinco (Zn), chumbo (Pb) e cádmio (Cd), enquanto que arsênio (As) se destaca como representante dos metalóides tóxicos. Considerando esta abordagem, a seguir encontra-se uma breve descrição, que envolve a técnica, para estes contaminantes.

Chumbo (Pb) uma vez introduzido na matriz do solo é caracterizado como um elemento muito difícil de ser removido (ALKORTA *et al.*, 2004). A capacidade de absorção do solo de Pb aumenta de acordo com o aumento de pH, com a troca catiônica, potencial redox do solo/água e níveis de fosfato (EPA, 1992) As substâncias alteradoras das condições do solo e as técnicas de fitorremediação com o intuito de estabilizar Pb no local têm se mostrado eficiente, entretanto, considerando a moderada biodisponibilidade deste elemento, a fitoextração não se apresenta como uma técnica eficaz (EPA 2007, EPA 2010). Ainda assim, considerando os riscos a saúde do homem (danos cerebrais, renais, vômitos, perda de apetite, principalmente em crianças), diante de uma exposição excessiva a este elemento, solos contaminados por chumbo devem ser remediados para diminuir o risco ambiental (SHIBATA *et al.*, 2007). Entre plantas que podem ser citadas por apresentar um resultado diferenciado na remediação de chumbo estão *Brassicaceae juncea*, que é apontada com uma espécie com boa habilidade de transporte deste elemento das raízes às partes vegetais aéreas (ALKORTA *et al.*, 2004) e *Helianthus annuus*, devido a grande concentração de Pb em suas raízes, sua alta tolerância a este metal e os mecanismos de desintoxicação que apresenta (SETH *et al.*, 2011).

Cadmio (Cd) é um elemento tóxico que normalmente ocorre no solo em baixas concentrações, sendo que estas são consideravelmente aumentadas a partir da mineração de zinco, fundições de ferro e o uso de lodo como fertilizante (ZHAO *et al.*, 2003). Outro aspecto que se pode dizer quanto a sua ocorrência em solos contaminados é que normalmente ela se dá com a presença de Zn (ALKORTA *et al.*, 2004). Apenas quatro espécies hiperacumuladoras foram reportadas para Cd (VERBRUGGEN *et al.*, 2009), sendo que família *Brassicaceae* normalmente engloba as plantas responsáveis pelo hiperacúmulo de Zn e Cd, particularmente no gênero *Thlaspi* e na espécie *Arabidopsis halleri* (VERBRUGGEN *et al.*, 2009).

A fitoextração de Cd têm se mostrado lenta devido à pequena biomassa das espécies hiperacumuladoras utilizadas (EPA, 2010). Exceção pode ser atribuída a espécie herbácea *Taraxacum officinale*, que apresenta um alta remoção e biomassa (ALKORTA *et al.*, 2004), sendo de sucesso na para utilização na fitoextração (PICHTEL *et al.*, 2000).

Zinco (Zn) Membros das famílias *Brassicaceae* (ex.: *Arabidopsis halleri* e *Noccaea* spp.), *Caryophyllaceae* (ex.: *Minuartia verna*), *Polygonaceae* (ex.: *Rumex acetosa*) e *Dichapetalaceae* (ex.: *Dichapetalum gelonioides*) têm sido apontados como hiperacumuladores de Zn (BROADLEY *et al.*, 2007).

Zn é um elemento normalmente fitotóxico, enquanto Cd, um elemento que normalmente o acompanha em solos contaminados, como dito anteriormente, pode gerar efeito inibitório sobre o crescimento das plantas (ALKORTA *et al.*, 2004). É comum observar que outros contaminantes são removidos junto a Zn também afetam o crescimento vegetal (LOMBI *et al.*, 2001).

Muitas espécies não estão disponíveis para o acúmulo de grandes quantidades de Zn, devido à remoção lenta e pouca biomassa, e estudos pilotos têm apontado que a técnica de fitoextração não tem se mostrado eficiente para a remoção de Zn em solos contaminados (EPA, 2010). Como exposto neste trabalho, dentre um dos fatores que são necessários para o sucesso da fitorremediação e, no caso da fitoextração, temos a utilização de plantas com alta biomassa. Vale ressaltar que *Arabidopsis halleri* é uma espécie, inequivocamente, hiperacumuladora de zinco (BROADLEY *et al.*, 2007).

Arsênio (As) A toxidez deste elemento é um grande problema (DOTY, 2008). O método de fitorremediação tem sido apontado como uma importante medida para remediar solos contaminados com As (ALKORTA *et al.*, 2004), bem como pela fitoextração (EPA 2010), sendo samambaias, como a espécie *Pteris vittata*, eficiente na hiperacumulação deste elemento (MA *et al.*, 2001).

9 CONCLUSÃO

A melhor opção que indústrias e demais setores com potencial poluidor tem frente aos impactos ambientais é preveni-los. Se inevitável à prevenção, resta como opção a remediação, que envolve maiores gastos e danos ao ambiente. Seja por uma ou outra saída, a concepção de preservação ambiental tem ganhado relevância.

A remediação de solos contaminados mais do que nunca deve cumprir deveres legais e ambientais, como por exemplo, as diretrizes expostas para classificação de resíduos com o seu respectivo tratamento e padrões limites estabelecidos presentes na NBR 10004:2004, Resoluções CONAMA 313 e 316 de 2002. Para tal tarefa, as técnicas de remediação escolhidas devem representar, além da garantia de se atingir os parâmetros ambientais exigidos, uma alternativas de baixo custo e não gerarem mais danos ao meio.

Os diversos métodos desenvolvidos para a remediação de solos podem até ser eficientes para o fim proposto, mas certamente esbarram na questão de gerarem impactos ao meio ambiente (ex.: retirada de cobertura vegetal, contaminação de lençol freático, impacto sobre a vida da fauna e flora presentes no local etc) e/ou não são economicamente viáveis.

A fitorremediação, enquanto método de remediação de solos, é apresentada como uma alternativa promissora por ser pouco onerosa e, ao mesmo tempo em que é utilizada, ser adequada para manutenção das condições físicas e biológicas do meio. Sendo um método que contribui para a sustentabilidade do meio ambiente, é de grande importância, como exposto neste trabalho, desenvolver ainda mais o conhecimento da harmônica interação entre o vegetal e os microorganismos rizosféricos, bem como a relação da fisiologia vegetal com as características do solo e do contaminante no processo de fitorremediação. Outro aspecto relevante se refere ao devido controle da execução das técnicas do método, de modo que o poluente remediado não atinja a cadeia alimentar (ingestão das plantas fitorremediadoras, seus subprodutos e sementes por animais e/ou pelo homem) e nem os ambientes aquáticos. Todos estes fatores são apontados neste trabalho por serem imprescindíveis para a eficiência do processo quanto aos custos e parâmetros ambientais legislados. A aplicação do método precisa

respaldar-se também no conhecimento existente no mundo, a exemplo do que tem sido feito na Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA), quanto à prática e o estudo científico, sendo que este último tem ganhado mais representatividade na área.

No que se refere à fitoextração (técnica do método especialmente abordada neste trabalho), além do conhecimento técnico para a seleção de plantas para o processo, atenção especial deve ser dada a utilização de plantas que acumulam metais em suas regiões inferiores, o que diminui o risco do poluente ser ingerido, e ao mesmo tempo deve-se valorizar a opção do uso da técnica sem a assistência de agentes quelantes, que representam risco ambiental (lixiviação).

Por ser um método relativamente recente no campo teórico científico e quanto à formalização do seu uso, a fitorremediação (e suas técnicas) carece de consolidar-se, não só no âmbito científico, mas também no comercial e social. Em escala mundial este método vem sendo divulgado, mas é preciso mais apoio. Em escala nacional o conhecimento da sua existência parece ser irrisório, a julgar o fato de que esta revisão bibliográfica se baseia em poucos estudos nacionais. Talvez o maior incentivo ao método esteja em apresentá-lo a sociedade para que, entendendo as vantagens do mesmo, possa cobrar por melhores técnicas de remediação do meio que influencia a sua qualidade de vida.

REFERENCIAS

- ADRIANO, D.C. et al. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma*, v. 122, p. 121-142, 2004
- ALKORTA, I. et al. Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead, and arsenic. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 3, p. 71-90, 2004.
- ALKORTA, I.; GARBISU, C. Phytoremediation of organic contaminants in soils. *Bioresource Technology*, v. 79, p. 237-276, 2001.
- BAÑUELOS, G. S. Multi-faceted considerations for sustainable phytoremediation under field conditions. *Forest Snow and Landscape Research*, v. 80, n. 2, p. 235-45, 2006.
- BAKER, A. J. M. et al. The Possibility of in situ heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metal-accumulating plants. *Resources, conservation and Recycling*, v. 11, p. 41-49, 1994.
- 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.
- BELL, P. F., et al. Plant uptake of ¹⁴C-EDTA, ¹⁴C-citrate, and ¹⁴C-histidine from chelator buffered and conventional hydroponic solutions. *Plant Soil*, v. 253, p. 311-319, 2003.
- BROADLEY, M.R. et al. Zinc in plants. *New Phytologist*, v. 173, p. 677-702, 2007.
- BROOKS, R. R. et al. Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 7, p. 49-77, 1977.
- CHANEY, R. L. et al. Improved understanding of hyperaccumulation yields commercial phytoextraction and phytomining technologies. *Journal of Environmental Quality*, v. 36, p. 1429-1443, 2007.
- CHANEY, R. L., et al. Phytoremediation of soil metals. *Current Opinions in Biotechnology*, v. 8, p.279-284, 1997.
- CHATURVEDI; P.K.; SETH, C.S; MISRA, V. Selectivity sequences and sorption capacities of phosphatic clay and humus rich soil towards the heavy metals present in zinc mine tailing. *Journal of Hazardous Material*, v. 147, p. 698-705, 2007.

CHATURVEDI; P.K.; SETH, C.S; MISRA, V. Sorption kinetics and leachability of heavy metal from the contaminated soil amended with immobilizing agent (humus soil and hydroxyapatite). *Chemosphere*, v. 64, p. 1109-1114, 2006.

CHAUDHRY, Q., et al. Utilising the synergy between plants and rhizosphere microorganisms to enhance breakdown of organic pollutants in the environment. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 12, n.1, p. 34-48, 2005.

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

CUNNINGHAM, S.D.; BERTI, W. R. Phytoextraction and phytoestabilization: technical, economic, and regulatory considerations of soil-lead issue. In: TERRY, N.; BAÑUELOS, G. S. *Phytoremediation of contaminated soil and water*. Boca Raton: Lewis Publishers, 2000. p. 359-376.

CUNNINGHAM, S.D et al. A. Phytoextraction of Contaminated Water and Soil. In: KRUGER, E. L.; ANDERSON, T. A; COATS, J. R. *Phytoremediation of Contaminated Water and Soil*. Washington, D. C.: American Chemical Society, 1997. v. 664, cap. 1, p. 1-17.

CUNNINGHAM, S.D; OW, D. W. Promises and Prospects of Phytoremediation. *Plant Physiology*, v. 110, p. 715-719, 1996.

CUNNINGHAM, S.D; BERTI, W. R.; HUANG, J. W. Phytoremediation of contaminated soils. *Trends in Biotechnology*, v. 13, p. 393-397, 1995.

DICKINSON, et al. Phytoremediation of inorganics: realism and synergies. *International Journal of Phytoremediation*, v. 11, n.9, p. 97-114, 2009

DICKINSON, N.M et al. Robust descriptors of soil health for use in reclamation of brownfield land. *Land Contamination & Reclamation*, v. 13, n. 4, p. 317-326, 2005.

DICKINSON, N.M. Soil degradation and nutrients. In: WONG, M.H.; RADSHAW, A.D. *The Restoration and Management of Derelict Land: Modern Approaches*. Hackensack: World Scientific, 2002. p. 50-65.

DIETZ, A. C.; SCHNOOR, J. L. Advances in Phytoremediation. *Environmental Health Perspectives*, v. 109, suplemento, p. 163-168, 2001.

DORAN, P. M. Application of Plant Tissue Cultures in Phytoremediation Research: Incentives and Limitations. *Biotechnology an Bioengineering*, Canadá, v. 103, n.1., p. 60-76, 2009.

DOTY, S. L. Enhancing phytoremediation through the use of transgenics and endophytes. *New phytologist*, Washington, D. C., v. 179, p. 318-333, 2008.

DOTY, S. L et al. Metabolism of the soil and groundwater contaminants, ethylene dibromide and trichloroethylene, by the tropical leguminous tree, *Leucaena leucocephala*. *Water Research*, v. 37, p. 441-449, 2003.

ENSLEY, B.D. Rationale for use of phytoremediation. In: RASKIN, I.; ENSLEY, B.D. *Phytoremediation of toxic metals: Using plants to clean up the environment*. Nova York: John Wiley & Sons, 2000, p. 3-11.

ENVIRONMENTAL PROTECT AGENCY (EPA). *Phytotechnologies for site cleanup*. Whashington D. C. Fact Sheets on Ecological Revitalization, 2010, n. 4, 11p.

ENVIRONMENTAL PROTECT AGENCY (EPA). *A citizen's guide to Phytoremediation*. EPA 542-F-01-002. Whashington D. C., 2001a, 2 p.

ENVIRONMENTAL PROTECT AGENCY (EPA). *Ground Water Issue*. EPA/540/S-01/500. Whashington D. C., 2001b, 36p.

ENVIRONMENTAL PROTECT AGENCY (EPA). *Introduction to Phytoremediation*. EPA/600/ R-99/107. Whashington D. C., 2000, 104p.

ENVIRONMENTAL PROTECT AGENCY (EPA). *Selection of control technologies for remediation of lead battery recycling sites*. Whashington D. C, 1992. 157P.

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

FARIAS et al. Phytodegradation Potential of *Erythrina crista-galli* L., Fabaceae, in Petroleum-Contaminated Soil. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 157, p. 10-22, 2009.

FRICK, C. M.; FARREL, R. E.; GERMIDA, J. J. *Assessment of phytoremediation as an in-situ technique for cleaning oil-contaminated sites*. 1999. Calgary: Petroleum Technology Alliance of Canada (PTAC). 88p.

GERHART, K. E. et al. Phytoremediation and rhizoremediation of organic soil contaminants: Potential and challenges. *Plant Science*, Waterloo, v. 176, p. 20-30, 2009.

GINNEKEN, L. V. et al. Phytoremediation for heavy metal-contaminated soils combined with bioenergy production. *Journal of environmental engineering and landscape management*, v. 15, p. 227-236, 2007.

GOSH, M.; SINGH, S. P. A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of its byproducts. *Applied Ecology and Environmental Research*, Budapeste, v. 3, n.1, p.1-18, 2005.

GRATAO, P. L. et al. Phytoremediation: green technology for the clean up of toxic metals in the environment. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, Londrina, v. 17, n. 1, p. 53-64, 2005.

HAN, F. et al. Enhanced cadmium accumulation in maize roots : the impact of organic acids. *Plant and Soil*, v. 289, p. 355-368, 2006.

HENRY, J. R. An Overview of Phytoremediation of Lead and Mercury. *National Network of Environmental Management Studies (NNEMS)*, Washington, D. C.: United States Environmental Protection Agency, p. 3-9, 2000.

HSEU, Zeng-Yei et al. Remediation techniques and heavy metal uptake by different Rice varieties in metal-contaminated soils of Taiwan: New aspects for food safety regulation and sustainable agriculture. *Soil Science and Plant Nutrition*, Taiwan, v.56, p.31-52, 2010.

HUANG, J.W. et al. Phytoremediation of lead-contaminated soils: role of synthetic chelates in lead phytoextraction. *Environmental Science and Technology*, v. 31, p. 800-805, 1997.

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

INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL (IRTC). Phytotechnology Technical and Regulatory Guidance and Decision Trees, Revised. Washington, D. C., 2009.

KADLEE, R.H.; KNIGHT, R.L. *Treatment Wetlands*. Nova York: CRC Lewis Publishers. 1996.

KATABA-PENDIAS, A; PENDIAS, H. *Trace Elements in Soils and Plants*. 3 ed. Florida: Boca Raton, 2001. 413 p.

KHALID, B.Y; TINSLEY, J. Some effects of nickel on toxicity of rye grass. *Plant Soil*, v.55, p139-144, 1980.

KIRKHAM, M. B. Cadmium in plants on polluted soils: effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments. *Geoderma*, v. 137, p. 19-32, 2006.

LARLSON, J. R. et al. Cadmium toxicity among wildlife in the Colorado Rocky Mountains. *Nature*, v. 406, p. 181-183, 2000.

LEBEAU, T.; BRAUD, A.; JÉZÉQUEL, K. Performance of bioaugmentation assisted phytoextraction applied to metal contaminated soils. *Environmental Pollution*, v.153, n. 3, p. 497-522, 2008.

- LOMBI, E.; ZHAO, F.J.; DUNHAM, S.J.; MCGRATH, S.P. Phytoremediation of heavy-metal contaminated soils: natural hyperaccumulation versus chemically enhanced phytoextraction. *Journal of Environmental Quality*, v. 30, p.1919-1926, 2001.
- LONG, X.X, et al. Differences of uptake and accumulation of zinc in four species of *Sedum*. *Acta Botanica Sinica*, v. 44, p. 152-157, 2002.
- MA, L. Q. et al. A fern that hyperaccumulates arsenic: a hardy, versatile, fast-growing plant helps to remove arsenic from contaminated soils. *Nature*, v. 409, p. 579, 2001.
- MARQUES, M.; AGUIAR, C. R. C; SILVA, J. J. L. S. Desafios técnicos e barreiras sociais, econômicas e regulatórias na fitorremediação de solos e contaminados. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, v. 35, p. 1-11, 2011.
- McCUTCHEON, S.C. & SCHONNOR, J.L. Phytoremediation: Transformation and control of contaminants. New York: John Wiley & Sons, 2003. 987p.
- MENDEZ, M. O.; MAYER, R. M. Phytostabilization of Mine Tailings in Arid and Semiarid Environments - An Emerging Remediation Technology. *Environmental Health Perspectives*, v. 116, n. 3, p. 278-283, 2008.
- MERTENS, J. et al. Tree species effect on the redistribution of soil metals. *Environmental Pollution*, v. 149, p. 173- 181, 2007.
- MINING JOURNAL. Green nickel. 2002. Disponível em: <http://www.mining-journal.com/production-and-markets/green-nickel> . Acesso em: 20/03/12.
- MISRA, V. et al. Effects of soil amendments on the bioavailability of heavy metals from zinc mine tailings. *Environmental Monitoring Assessment*, v. 155, p. 467-475, 2009.
- MULVEY, P. J ; ELLIOTT, G. L. Toxicities in soils. In: CHARMAN, P. E. V; MURPHY, B.W. *Soils: Their Properties and Management* South Melbourne. Australia:Oxford University Press. 2000. p. 252-257.
- MUNSHOWER, F. F. *Practical Handbook of Disturbed land Revegetation*. Florida: Boca Raton, 1994. 265 p.
- NASCIMENTO, C. W. A.; XING, B. Phytoextractio: a review on enhanced metal availability and plant accumulation. *Scientia Agricola*, Piracicaba, v. 63, n. 3, p. 299-311, 2006.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL (NRC). Mineral Tolerance of Animals. 2005. 2 ed. rev. Washington, DC: National Academies Press, 2005. 496 p.

NDMILE, P. E. A review on the phytoremediation of the Petroleum Hydrocarbon. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, v. 13, n.15, p. 715-722, 2010.

NICKS, L.J.; CHAMBERS, M.F. Farming for metals. *Mining environmental management*, v. 3, p. 15-18, 1995.

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

PILON-SMITHS, E; FREEMAN, J. L. Environmental cleanup using plants: biotechnological advances and ecological considerations. *Frontiers in Ecology and the Environment*, v. 4, n. 4, p. 203-210, 2006.

PILON-SMITHS, E. Phytoremediation. *Annual Review of Plant Biology*, v. 56, p. 15- 39, 2004.

POLLARD, A. J. et al. The genetic basis of metal hyperaccumulation in plants. *Critical Reviews in Plant Sciences*, v. 21, p. 539-566, 2002.

PRADHAN, S. P. et al. Potential of phytoremediation for treatment of PAHs in soil at MGP sites. *Journal of Soil Contamination*. v.7, n.4, p. 467-468, 1998.

PRASAD, M. N. V. Phytoremediation of metals in the environment for sustainable development. *Proceedings of the Indian National Science Academy*, v. 70, p. 71-98, 2004.

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

RAHMAN, M. A. et al. Arsenic accumulation in rice (*Oryza sativa* L.): Human exposure through food chain. *Ecotoxicology Environmental Safety*, v. 69, p. 317-324, 2008.

RAI, P. K. Heavy Metal Pollution in Aquatic Ecosystems and its Phytoremediation using Wetland Plants: An ecosustainable approach. *International Journal of Phytoremediation*, v. 10, p. 133-160, 2008.

RAMSAR CONVENTION SECRETARIAT. *The Ramsar Convention Manual: a guide to the Convention on Wetlands (Ramsar, Iran, 1971)*. 5^a ed. Gland: Ramsar Convention Secretariat, 2009. 106 p.

RAMSAR CONVENTION ON WETLANDS. *Convention on Wetlands of International Importance Especially as Waterfowl Habitat*. Ramsar, 1997. Disponível em: www.ramsar.org. Acesso em: 13 mar. 2012.

REVISTA MEMO. Meio ambiente: Fitorremediação no Brasil. 7^a ed., mai 2011. Disponível em: <http://www.revistamemo.com.br/edicoes/> . Acesso em: 20/03/12.

ROBINSON, B. et al. Phytoremediation for the management of metal flux in contaminated sites. *Forest Snow and Landscape research*, v. 80, n. 2, p. 221-234, 2006.

RODRIGUE, J. et al. Cadmium concentrations in tissues of willow ptarmigan (*Lagopus lagopus*) and rock ptarmigan (*Lagopus muta*) in Nunavik, Northern Quebec. *Environmental Pollution*, v. 147, p. 642- 647, 2007.

RUTTENS, A et al. Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil. II: Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on metal leaching. *Environmental Pollution*, v.144, p. 533-539, 2006.

SALT, D. E.; SMITH, R. D.; RASKIN, I. Phytoremediation. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, v. 49, p. 643-668, 1998.

SANDERMAN, H. Bound and unextractable pesticidal plant residues: Chemical characterization and consumer exposure. *Pest Management Science*, v. 60, p. 613-623, 2004.

SANTOS, G. O. Crescimento, nutrição e estrutura do lenho juvenil de três espécies florestais com potencial de fitorremediação em Solos contaminados com petróleo. 2006. 194 f. Tese (Doutorado em Silvicultura) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SCHAIDER, L.A; PARKER, D.R; SEDLAK, D.L. Uptake of EDTA-complexed Pb, Cd and Fe by solution- and sand-cultured Brassica juncea. *Plant Soil*, v. 286, p. 377-391, 2006.

SCHMIDT, B. Metabolic profiling using plant cell suspension cultures. In: HALL, J.C. et al. *Pesticide biotransformation in plants and microorganisms*. Washington DC: American Chemical Society. ACS Symposium Series, 2000, v. 777, cap. 3, p. 40-56.

SCHNNOR, J. L. et al. Phytoremediation of Organic and Nutrient Contaminants. *Environmental Science & Technology*, v. 29, n. 7, p. 318-323, 1995.

SETH, C. S. et al. Phytoextraction of toxic metals: a central role for glutathione. *Plant, Cell and Environment*, v. 35, p. 334-346, 2011.

SILVA, C. M. M.; MELO, I. S.; FAY, E. F. Biotransformação de agrotóxicos e biorremediação. In:_____. *Agrotóxicos e ambiente*. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004. cap. 4, p. 145-192.

SILVA, M. G. M. Diversidade funcional em solos de Terra Preta de Índio da Amazônia e carvão pirogênico. 2011. 187 f. Tese (Doutorado em Biologia na Agricultura e no Ambiente) Programa de Pós-graduação em Ciências, Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2011.

TAVARES, S. R. L. Fitorremediação em solo e água de áreas contaminadas por metais pesados provenientes da disposição de resíduos perigosos. 2009. 415 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

THE CONVENTION ON WETLANDS. 2.2.1971, 1971, Ramsar,. *Convention on Wetlands of International Importance especially as Waterfowl Habitat*. Paris:1994. Disponível em: http://www.ramsar.org/cda/en/ramsar-documents-texts-convention-on/main/ramsar/1-31-38%5E20671_4000_0__ Acesso em: 13 mar. 2012.

THE WATCHERS. Sunflower radiation absorption project grows around Fukushima. Agosto, 2011. Disponível em: <http://thewatchers.adorraeli.com/2011/08/18/sunflower-radiation-absorption-project-grows-around-japan/> . Acesso em: 04/04/12.

UTSUNAMYA, T. *Japanese Patent Application*, n. 55-72959. 1980.

van AKEN, B.; CORREA, P.A. & SCHNOOR, J.L. Phytoremediation of polychlorinated biphenyls: New trends and promises. *Environmental Science & Technology*, v. 44, p. 2767- 2776, 2010.

VAN NEVEL, L. et al. Phytoextraction of metals from soils: How far from practice? *Environmental Pollution*, v. 150, p. 34-40, 2007.

VANGRONSVELD, J.; HERZIG, R.;WEYENS, N. Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field. *Environmental Science and Pollution Research*,v.16, p. 765–794, 2009.

VERBRUGGEN, N.; HERMANS, C.; SCHAT, H. Molecular mechanisms of metal hyperaccumulation in plants. *New Phytologist*, v. 181, p. 759-776, 2009.

WEIERSBYE, I. M. A; FOURIE, M. T. E. J. W. Global review and cost comparison of conventional and phyto-technologies for mine closure. In: MINE CLOSURE, 2007, Santiago, Chile. *Anais...*, Santiago: 2007, p.13-30.

WENZEL, W.W. et al. Rhizosphere characteristics of indigenously growing nickel hyperaccumulator and excluder plants on serpentine soil. *Environmental Pollution*, v. 123, p. 131-138, 2003.

WEYENS, N. et al. Endophytes and their potential to deal with co-contamination of organic contaminants (toluene) and toxic metals (nickel) during phytoremediation. *International Journal of Phytoremediation*, v.13, p. 244-255, 2011.

WEYENS, N. et al. Endophytes and their potential to deal with co-contamination of organic contaminants of Ni and TCE. *Environmental Pollution*, v. 158, p. 2422-2427, 2010.

WHITING, S. N. et al. Research Priorities for Conservation of Metallophyte Biodiversity and their Potential for Restoration and Site Remediation. *Restoration Ecology*, v. 12, n. 1, p. 106-116, 2004.

WHITING, S. N.; de SOUZA, M.P.; TERRY, N. Rhizosphere bacteria mobilize Zn for hyperaccumulation by *Thlaspi caerulescens*. *Environmental Science Technology*, v. 35, p. 3144-3150, 2001.

WILTSE, C. C. et al. Greenhouse evaluation of agronomic and crude oil-phytoremediation potencial among alfalfa genotypes. *Journal of Environmental Quality*, v. 27, n. 1, p. 169-173, 1998.

YU, H.; et al. Cadmium accumulation in different rice cultivars and screening for pollution-safe cultivars of rice. *Science of The Total Environment*, v. 370, p. 302-309, 2006.

ZHANG, C. et al. Remediation of dinitrotoluene contaminatade soils from former ammunition plants: soil whashing efficiency and effective process monitoring in bioslurry reactors. *Journal of Harzard Materials*, v. 87, p. 139-154, out. 2001.

ZHAO, F. J.; LOMBI, E.; McGRAHT, S. P. Assessing the potencial for zinc and cadimium phytoremediation with the hyperacumulator *Thlaspi caerulescens*. *Plan soil*, v. 249, n.1, p. 37-43, 2003.

ZHAO, F. J.; HAMON, R. E.; MCLAUGHLIN, M. J. Root exudates of the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* do not enhance metal mobilization. *New Phytologist*, v. 151, p. 613-620, 2001.