

INDUÇÃO DA FITOEXTRAÇÃO DE CHUMBO POR ÁCIDO CÍTRICO EM SOLO CONTAMINADO POR BATERIAS AUTOMOTIVAS⁽¹⁾

Eriberto Vagner de Souza Freitas⁽²⁾, Clístenes Williams Araújo do Nascimento⁽³⁾, Airon José Silva⁽⁴⁾ & Gustavo Pereira Duda⁽⁵⁾

RESUMO

A fitoextração – uso de plantas para extrair contaminantes do solo – é uma técnica promissora de recuperação de solos contaminados. Como alternativa aos quelantes sintéticos, ácidos orgânicos naturais estão sendo propostos para induzir a fitoextração por serem rapidamente degradados no solo, evitando risco de poluição secundária. Este trabalho objetivou avaliar o desempenho do ácido cítrico aplicado em doses crescentes, total e parceladamente, na fitoextração induzida de Pb em solo contaminado por resíduos de baterias automotivas. O ácido cítrico, nas doses de 0, 20, 40, 60 e 80 mmol kg⁻¹, foi aplicado de forma total no 30º dia de cultivo de milho (*Zea mays*) e, parceladamente, no 30º e 34º dias de cultivo. Para efeito comparativo, um tratamento adicional com EDTA na concentração de 10 mmol kg⁻¹ foi utilizado. Nas amostras de solo após aplicação dos tratamentos, foram determinados os teores de Pb solúvel e ligado a frações do solo. Pode-se concluir que o parcelamento das doses de ácido cítrico não influenciou a eficiência da fitoextração, sendo a aplicação única da dose total mais indicada para indução da acumulação de Pb pelas plantas. A remediação da área com fitoextração induzida pela aplicação de ácido cítrico é exequível em período relativamente curto e sem problemas secundários quanto à lixiviação de Pb. A aplicação de ácido cítrico provocou mobilização de Pb das frações menos solúveis (matéria orgânica e óxidos) para a forma trocável. A distribuição de Pb nas frações do solo após aplicação do ácido apresentou a seguinte ordem: trocável > matéria orgânica > óxido de Fe cristalino > óxido de Fe amorfo.

Termos de indexação: fitorremediação, ácidos orgânicos, quelantes sintéticos, contaminação do solo.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Mestrado do primeiro autor, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE. Recebido para publicação em abril de 2008 e aprovado em fevereiro de 2009.

⁽²⁾ Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo do Departamento de Agronomia, Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE. R. Dom Manoel de Medeiros, s/n, Dois Irmãos, CEP 52171-900 Recife (PE). Bolsista do CNPq. E-mail: eribertovagner@yahoo.com.br

⁽³⁾ Professor Adjunto do Departamento de Agronomia da UFRPE. Bolsista Pesquisador do CNPq. E-mail: cwanascimento@yahoo.com

⁽⁴⁾ Graduando em Agronomia da UFRPE. E-mail: cumarujs@hotmail.com

⁽⁵⁾ Professor Adjunto da Unidade Acadêmica de Garanhuns, UFRPE. E-mail: gpduda@uag.ufrpe.br

SUMMARY: CITRIC ACID ENHANCES LEAD PHYTOEXTRACTION FROM A SOIL CONTAMINATED BY AUTOMOTIVE BATTERIES

*Phytoextraction of heavy metals is a promising green technology by which metals are extracted from contaminated soils and transferred to plant shoots. Natural organic acids are an alternative to synthetic chelates since the environmental risks are lower thanks to their biodegradability. The study aimed at evaluating the performance of single and split applications of citric acid on enhancing Pb extraction by maize plants (*Zea mays*) grown in soil samples from an area contaminated with Pb from battery wastes. The citric acid was applied at concentrations of 0, 20, 40, 60, and 80 mmol kg⁻¹, either in a single dose on the 30th day of growth or split in two, on the 30th and 34th day. Soil samples were subjected to chemical extraction by CaCl₂ and fractionation. Results showed that splitting the citric acid doses did not improve the effectiveness of phytoextraction. A single application is therefore more suitable for Pb accumulation in plants. Enhanced phytoextraction using citric acid is feasible in a relatively short term and with no secondary problems due to Pb leaching. Citric acid amendment mobilized Pb from the least soluble fractions (bound to organic matter and iron oxides) into the exchangeable form. The distribution pattern of Pb in soil fractions treated with citric acid followed the order: exchangeable > organic matter > crystalline iron oxide > amorphous iron oxide.*

Index terms: phytoremediation, organic acids, synthetic chelates, soil contamination.

INTRODUÇÃO

A contaminação do solo com metais é resultado, na maioria dos casos, de atividades antrópicas, especialmente aquelas relacionadas a mineração, a descarte ou a acidentes com resíduos industriais, aplicação agrícola de lodo de esgoto, fertilizantes e pesticidas. Devido ao potencial tóxico e à elevada persistência dos metais no ambiente, solos poluídos com esses elementos são um problema ambiental que requer uma solução efetiva e economicamente viável (Nascimento & Xing, 2006).

O Pb é um elemento extremamente estável no solo e altamente tóxico para seres humanos e animais, sendo classificado como o segundo mais perigoso elemento na lista de prioridade da agência de proteção ambiental americana (ATSDR, 2008). O grande crescimento mundial da indústria automobilística e a concomitante ampliação do mercado de baterias, que utiliza cerca de 70 % do Pb consumido mundialmente (Paoliello & Chasin, 2001), tornaram a sua reciclagem uma das principais formas de contaminação dos solos por Pb.

A fitoextração induzida – técnica que utiliza plantas para remoção de metais de solos moderadamente poluídos com o auxílio de quelantes – tem sido muito estudada. Contudo, são poucos os exemplos de sua exequibilidade de utilização no campo. A indução química da fitoextração em plantas com elevada produção de biomassa utilizando quelantes sintéticos é considerada a técnica mais efetiva para elementos de baixa solubilidade, especialmente Pb (Huang et al., 1997; Tandy et al., 2004; Chen et al., 2007). No entanto, a principal desvantagem do uso de quelantes sintéticos, especialmente EDTA, é a baixa

biodegradabilidade, resultando em alto risco ambiental (Meers et al., 2004) pela manutenção de elevados teores de metais solúveis no solo, prontos para lixiviar por um longo período.

Como alternativa ao uso dos quelantes sintéticos, sugere-se a utilização de ácidos orgânicos naturais de baixo peso molecular. Esses ácidos apresentam vantagem sobre os quelantes sintéticos, visto que são mais rapidamente degradados no solo, evitando contaminação de águas subterrâneas. O ácido cítrico, por exemplo, é um ácido orgânico tricarbônico que pode ser utilizado como indutor da fitoextração. Trabalhos recentes relataram a eficiência do ácido cítrico em aumentar a absorção de Cd pelas raízes de *Halimione portulacoides* (Duarte et al., 2007) e de Cr por plantas de *Datura innoxia* (Jean et al., 2007). Por sua vez, alguns trabalhos mostraram menor eficiência do ácido cítrico na indução da fitoextração de Pb (Melo et al., 2006; Evangelou et al., 2006; Melo et al., 2008).

Esses resultados discordantes podem ser decorrentes de diferentes condições de solo (teores, solubilidade e número de diferentes metais contaminantes), da produção de biomassa e da capacidade de translocação de metais para a parte aérea das espécies fitoextratoras. Na fitorremediação induzida de solos contaminados por metais pesados, devem-se considerar todos os fatores que podem conduzir ao sucesso ou à limitação da técnica, e estudos específicos devem ser feitos para cada condição de solo e quelante considerados.

A rápida biodegradação dos ácidos orgânicos no solo evita problemas de lixiviação, porém pode limitar a manutenção de teores de metais na solução do solo adequados a uma fitoextração eficiente. Portanto, definir o modo de aplicação e a concentração dos

ácidos orgânicos é essencial para evitar excessiva fitotoxicidade, prolongar a solubilização dos metais e, conseqüentemente, aumentar a acumulação de metais pelas plantas. Nesse sentido, o trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho do ácido cítrico aplicado em doses crescentes, de forma total e parcelado, na fitoextração induzida de Pb por milho em solo contaminado por resíduos de baterias automotivas.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento, realizado em casa de vegetação, utilizou um solo proveniente de uma área de deposição de escórias de uma empresa recicladora de baterias automotivas no município de Rio Tinto - PB. O solo, classificado como Espodosolo Cárbico hidromórfico, foi coletado da camada de 0–20 cm e caracterizado química e fisicamente segundo Embrapa (1997, 1999) (Quadro 1). O teor total de Pb no solo foi obtido por água-régia (Abreu et al., 2001).

O solo, depois de coletado, foi seco ao ar, destorroado, homogeneizado e passado em peneira de 2 mm de abertura de malha. A acidez foi corrigida para pH na faixa de 6,0–6,2, utilizando-se carbonato de cálcio e óxido de magnésio P.A. (na proporção molar de 3:1), em quantidades previamente definidas em ensaio de incubação. O solo foi fertilizado, aplicando-se em cada vaso as seguintes doses de nutrientes: 200 mg dm⁻³ de N [KNO₃, (NH₄)₂SO₄ e (NH₄)₂HPO₄]; 150 mg dm⁻³ de K (KNO₃ e KH₂PO₄); 400 mg dm⁻³ de P [(NH₄)₂HPO₄, KH₂PO₄ e CaHPO₄]; 46 mg dm⁻³ de S (K₂SO₄ e (NH₄)₂SO₄); 3,664 mg dm⁻³ de Mn (MnCl₂.4H₂O), 4 mg dm⁻³ de Zn (ZnSO₄.7H₂O), 1,329 mg dm⁻³ de Cu (CuSO₄), 4 mg dm⁻³ de Fe

(FeSO₄.7H₂O), 1 mg dm⁻³ de B (H₃BO₃) e 0,15 mg dm⁻³ de Mo (Na₂MoO₄.2H₂O). Duas plantas do cultivar de milho AG1051 foram cultivadas em vasos plásticos com 2 dm³ de solo. Os vasos foram irrigados com água destilada diariamente, mantendo os solos a aproximadamente 80 % da capacidade de retenção de água, por meio de pesagem e reposição da água perdida por evapotranspiração.

Os tratamentos foram constituídos pela aplicação de ácido cítrico nas concentrações de 0, 20, 40, 60 e 80 mmol kg⁻¹, aplicado em dose total no 30 ° dia de cultivo ou, parceladamente, no 30 ° e 34 ° dias de cultivo. O quelante EDTA na concentração de 10 mmol kg⁻¹ foi aplicado no 30 ° dia de cultivo para comparativamente avaliar a eficiência do ácido cítrico na fitoextração. No 38 ° dia de cultivo, foi realizada a coleta do experimento. Foram obtidas as massas da matéria seca da parte aérea e da raiz, a que, após secagem em estufa a 65 °C, foram trituradas e submetidas à digestão nítrico-perclórica (Embrapa, 1999) para quantificação de Pb. A eficiência fitoextratora foi avaliada pela remoção líquida dos metais: Remoção = PA x MS/1000, em que PA = concentração na parte aérea (mg/vaso) e MS = produção de matéria seca (g/vaso).

Subamostras do solo nos vasos foram retiradas para determinação do teor solúvel de Pb por cloreto de cálcio (Novozamsky et al., 1993). Esse extrator foi escolhido em razão de sua capacidade em estimar a concentração de metais na solução do solo (Melo et al., 2006). As amostras de solo foram também extraídas sequencialmente, segundo método de Shuman (1985), com exceção da fração de óxido de Fe amorfo, que foi obtida pelo método de Chao & Zhou (1983). Esse fracionamento separou o Pb nas frações trocável, ligado à matéria orgânica, óxido de Fe amorfo e óxido de Fe cristalino, e foi utilizado para avaliar o efeito das doses de quelantes sobre a mobilização do Pb das diferentes frações do solo.

O experimento foi montado em um delineamento de blocos casualizados em esquema fatorial, utilizando-se o ácido cítrico em cinco concentrações (0, 20, 40, 60 e 80 mmol kg⁻¹), com ou sem parcelamento, e um tratamento adicional (EDTA 10 mmol kg⁻¹), com três repetições. Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância. Equações de regressão para avaliar o efeito das doses do quelante aplicadas, total e parceladamente, foram escolhidas com base na significância dos estimadores dos parâmetros e maiores R². As análises foram realizadas no software Statistical Analyses System - SAS (Sas, 1999).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Produção de matéria seca sob aplicação de quelantes

A aplicação do ácido cítrico diminuiu a produção de matéria seca da parte aérea e raiz, quando comparada ao solo contaminado sem adição do ácido. Não houve

Quadro 1. Principais características químicas e físicas do solo utilizado no experimento

Característica	Resultado
pH (água 1:2,5)	3,63
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,80
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,65
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,57
P (mg dm ⁻³)	3,24
K (cmol _c dm ⁻³)	0,03
Na (cmol _c dm ⁻³)	0,27
H + Al (cmol _c dm ⁻³)	5,06
CO (g kg ⁻¹)	9,21
Pb total (mg dm ⁻³)	544
Areia (g kg ⁻¹)	948
Silte (g kg ⁻¹)	22
Argila (g kg ⁻¹)	30
Densidade do solo (g cm ⁻³)	1,64
Capacidade de campo (g g ⁻¹)	0,17

interação significativa entre as formas de aplicação do ácido cítrico e as doses na produção de matéria seca da parte aérea e raiz – apenas o efeito dose foi significativo. No entanto, nenhum dos modelos de regressão testado foi significativo. No geral, a aplicação de ácido cítrico reduziu em 55 %, em média, a biomassa do sistema radicular. Para a parte aérea, a dose de 20 mmol kg⁻¹ de ácido cítrico promoveu redução média de 34 % da matéria seca e indica a limitação da aplicação de doses elevadas de ácido pela redução de biomassa e consequente menor eficiência líquida de fitoextração (Quadro 2). De acordo com Turgut et al. (2004), concentrações de quelantes orgânicos mais altas que 10 mmol kg⁻¹ podem promover fitotoxicidade nas plantas. O EDTA, entretanto, foi mais fitotóxico, diminuindo em 29 e 64 % a matéria seca da parte aérea e raiz, respectivamente. Nenhum sintoma visual de toxidez nas plantas foi observado durante todo o cultivo nos tratamentos sem adição de ácidos, indicando a baixa solubilidade do Pb no solo em condições naturais.

Eficiência do ácido cítrico na fitoextração de chumbo pelo milho

A aplicação do ácido cítrico, total ou parceladamente, influenciou significativamente o teor de Pb na parte aérea e na raiz das plantas, sendo a aplicação total mais eficiente em promover o acúmulo de Pb na parte aérea (Figura 1), especialmente para as doses mais baixas (20 e 40 mmol kg⁻¹). O ácido cítrico aumentou em 14, 22, 31 e 39 vezes o teor de Pb na parte aérea das plantas, respectivamente para as doses de 20, 40, 60 e 80 mmol kg⁻¹ na aplicação total. A forma de aplicação parcelada, por sua vez, aumentou o teor de Pb na parte aérea em 7, 17, 26 e 36 vezes em relação ao controle, que acumulou apenas 41 e 673 mg kg⁻¹ na parte aérea e raiz, respectivamente.

A aplicação de EDTA aumentou em 42 vezes o teor de Pb na parte aérea do milho. A remoção de Pb pelo milho induzida pelo EDTA foi de 143 mg/vaso, valor superado pelas duas doses mais elevadas do ácido

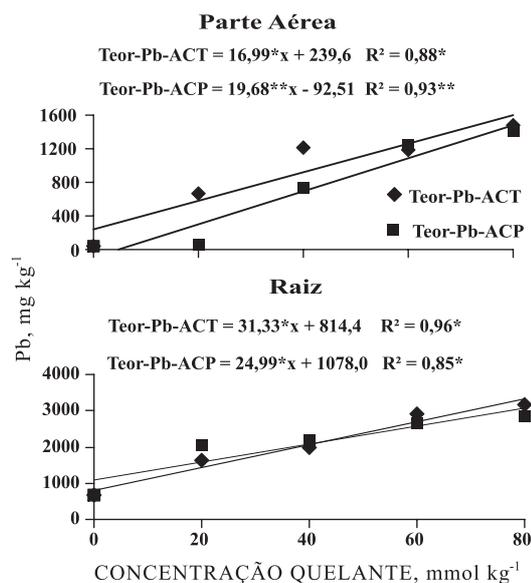


Figura 1. Teor de Pb na parte aérea e raiz do milho após aplicação de doses de ácido cítrico total (ACT) e parceladamente (ACP).

cítrico (Figura 2). Portanto, a aplicação da dose 80 mmol kg⁻¹ de ácido cítrico poderia ser igualmente eficiente ou mesmo superior à aplicação de 10 mmol kg⁻¹ de EDTA. Nesse caso, no entanto, o custo financeiro do quelante poderia ser uma limitação à sua utilização no campo.

Ácido cítrico em aplicação única na dose de 40 mmol kg⁻¹ removeu 75 mg de Pb de cada vaso (Figura 2). Isso indica que com 14 cultivos todo o Pb do vaso poderia ser removido. Considerando o valor de prevenção de Pb em solos agrícolas de 72 mg kg⁻¹ (Cetesb, 2005), três a quatro anos seriam o tempo necessário para fitorremediação da área com aplicação de 40 mmol kg⁻¹ de ácido cítrico. É preciso levar em conta, no entanto, que, em campo, variáveis devem ser consideradas – por exemplo, a heterogeneidade da distribuição do Pb no solo, a relativamente menor

Quadro 2. Matéria seca da parte aérea e raiz em milho após a aplicação das doses de 0, 20, 40, 60 e 80 mmol kg⁻¹ de ácido cítrico e o tratamento EDTA na dose de 10 mmol kg⁻¹ em solo contaminado com Pb

Matéria seca	EDTA ⁽¹⁾	Doses (mmol kg ⁻¹)				
		0	20	40	60	80
g/vaso						
Ácido Cítrico Total						
Parte Aérea	8,79b c	12,31a	8,07c	10,68ab	11,66a	12,02a
Raiz	1,91 c	5,27 a	2,43b	2,16bc	2,15bc	2,31bc
Ácido Cítrico Parcelado						
Parte Aérea	8,79b c	12,31a	8,55c	10,09abc	10,87ab	11,84a
Raiz	1,91d	5,27a	2,38bc	2,27cd	2,44bc	2,46b

⁽¹⁾ EDTA aplicado na dose de 10 mmol kg⁻¹. Médias seguidas de letras iguais na mesma linha não diferem estatisticamente (Teste de Tukey, p < 0,05).

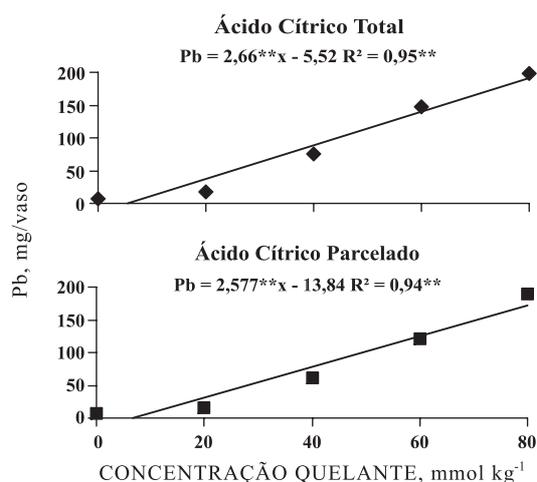


Figura 2. Remoção líquida de Pb pela parte aérea de milho após a aplicação de doses de ácido cítrico, total ou parceladamente.

exploração do volume de solo pelo sistema radicular, além da fitotoxicidade do Pb. De qualquer maneira, os resultados indicam a possibilidade técnica e econômica do uso da fitoextração para recuperação da área estudada. Experimentos em campo devem ser executados para aperfeiçoar o processo e analisar mais detalhadamente as variáveis agrônômicas, econômicas e ambientais envolvidas.

Efeitos do ácido cítrico na disponibilidade e nas formas de Pb no solo

Os teores de Pb extraídos com CaCl₂ foram significativamente aumentados em função das doses de ácido cítrico aplicadas total e parceladamente (Pb = 1,62**x + 1,93 R² = 0,97** e Pb = 1,50**x + 3,19 R² = 0,99**, respectivamente). As elevadas correlações do Pb-CaCl₂ com o Pb acumulado nas raízes e na parte

aérea das plantas (Quadro 3), bem como com o Pb na fração trocável, demonstram a eficiência desse extrator em estimar os teores de Pb prontamente disponíveis para absorção (Melo et al., 2006).

A distribuição de Pb foi predominante na fração trocável para ambas as formas de aplicação do ácido cítrico e foi incrementada pelo aumento das doses (Figura 3). Portanto, ambas as formas de aplicação foram igualmente eficientes em mobilizar Pb para uma fase prontamente disponível.

Segundo McBride et al. (1997), o Pb apresenta afinidade por frações mais estáveis no solo (óxidos de Fe/Mn e residual), o que, geralmente, explica a

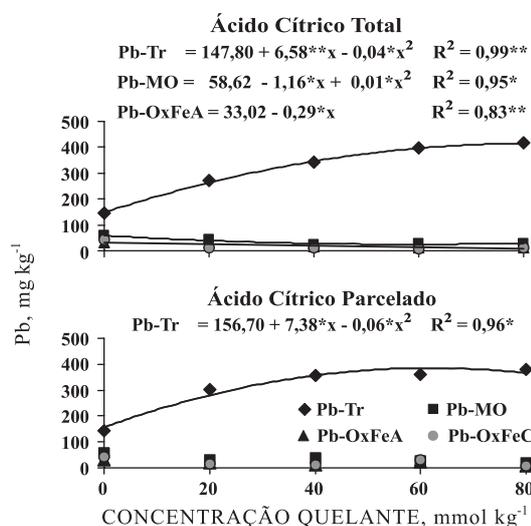


Figura 3. Concentração de metal nas frações do solo: trocável (Tr), matéria orgânica (MO), óxido de ferro amorfo (OxFeA) e óxido de ferro cristalino (OxFeC), após aplicação das doses de ácido cítrico nas formas total e parcelada.

Quadro 3. Correlação linear de Pearson entre a produção de matéria seca (g/vaso), teor (mg kg⁻¹) e conteúdo (mg/vaso) de Pb na parte aérea (PA) e raiz das plantas de milho e disponível do metal com CaCl₂ (mg dm⁻³) com as frações do solo (mg dm⁻³): trocável (Tr), matéria orgânica (MO), óxido de ferro amorfo (OxFeA) e óxido de ferro cristalino (OxFeC), após a aplicação das doses de ácido cítrico ao solo

	Matéria seca		Teor		Conteúdo		CaCl ₂
	PA	Raiz	PA	Raiz	PA	Raiz	
	Chumbo						
Tr	-0,89**	-0,05 ^{ns}	0,85**	0,73**	0,84**	0,47**	0,90**
MO	0,85**	0,14 ^{ns}	0,79**	-0,67**	-0,78**	-0,46*	-0,80**
OxFeA	0,65**	-0,17 ^{ns}	-0,70**	-0,42*	-0,72**	-0,21 ^{ns}	-0,79**
OxFeC	0,85**	0,36*	-0,59**	-0,72**	-0,56**	-0,49**	-0,64**
CaCl ₂	-0,67**	0,21 ^{ns}	0,92**	0,72**	0,94**	0,59**	-
Teor PA	-0,69**	0,18 ^{ns}	-	-	0,98**	0,48**	0,92**
Teor Raiz	-0,78**	-0,42*	-	-	0,60**	0,90**	0,72**

** e * Significativo respectivamente a p < 0,01 e p < 0,05, ns: não-significativo.

baixa solubilidade desse elemento em solos. As características do solo estudado (baixo teor de argila e de matéria orgânica), entretanto, explicam os baixos teores de Pb ligado a essas frações. Vale salientar que essas características, aliadas à contaminação por um único elemento e a um teor moderadamente alto de Pb, tornam essa área exemplar para a fitorremediação. Menor eficiência dessa técnica pode decorrer de solos com teores solúveis mais elevados de Pb, formas mais recalcitrantes do elemento e, ou, solos contaminados por vários metais (Nascimento et al., 2006; Zeitouni et al., 2007; Melo et al., 2008).

CONCLUSÕES

1. O parcelamento das doses de ácido cítrico não influenciou a eficiência da fitoextração, sendo a aplicação única da dose total a mais indicada economicamente para indução da acumulação de Pb pelas plantas.

2. Os resultados indicam que a remediação da área com fitoextração induzida pela aplicação de ácido cítrico é exequível em período relativamente curto.

3. A aplicação de ácido cítrico provocou mobilização de Pb para a forma trocável. A distribuição de Pb nas frações do solo após aplicação do ácido apresentou a seguinte ordem: trocável > matéria orgânica > óxido de Fe cristalino > óxido de Fe amorfo.

LITERATURA CITADA

- ABREU, M.F.; ABREU, C.A. & ANDRADE, J.C. Determinação de fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, cobre, ferro, manganês, zinco, níquel, cádmio, crômio e chumbo em ácido nítrico usando métodos da USEPA. In: RAIJ, B.van.; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J.A., eds. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas, Instituto Agrônomo, 2001. p.251-261.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES & DISEASE REGISTRY - ATSDR. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/05list.html>> acessado em: 16 de nov. 2008.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. Áreas degradadas. R. Saneamento Amb., 195:1-4, 2005.
- CHAO, T.T. & ZHOU, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. Soil Sci. Soc. Am. J., 47:224-232, 1983.
- CHEN, Y.H.; MAO, Y.; HE, S.B.; GUO, P. & XU, K. Heat stress increases the efficiency of EDTA in phytoextraction of heavy metals. Chemosphere, 67:1511-1517, 2007.
- DUARTE, B.; DELGADO, M. & CAÇADOR, I. The role of citric acid in cadmium and nickel uptake and translocation, in *Halimione portulacoides*. Chemosphere, 69:836-840, 2007.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Brasília, Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999. 370p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análises de solo. Brasília, Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1997. 212p.
- EVANGELOU, M.W.H.; EBEL, M. & SCHAEFFER, A. Evaluation of the effect of small organic acids on phytoextraction of Cu and Pb from soil with tobacco *Nicotiana tabacum*. Chemosphere, 63:996-1004, 2006.
- HUANG, J.W.; CHEN, J.; BERTI, W.R. & CUNNINGHAM, S.D. Phytoremediation of lead-contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction. Environ. Sci. Technol., 31:800-805, 1997.
- JEAN, L.; BORDAS, F.; GAUTIER-MOUSSARD, C.; VERNAY, P.; HITMI, A. & BOLLINGER, J.C. Effect of citric acid and EDTA on chromium and nickel uptake and translocation by *Datura innoxia*. Environ. Poll., 20:1-9, 2007.
- McBRIDE, M.B.; SAUVÉ, S. & HENDERSHOT, W.H. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. Eur. J. Soil Sci., 48:337-346, 1997.
- MEERS, E.; HOPGOOD, M.; LESAGE, E.; VERVAEKE, P.; TACK, F.M.G. & VERLOO, M.G. Enhanced phytoextraction: Search of EDTA Alternatives. Inter. J. Phytorem., 6:95-109, 2004.
- MELO, E.E.C.; NASCIMENTO, C.W.A. & SANTOS, A.C.Q. Solubilidade, fracionamento e fitoextração de metais pesados após aplicação de agentes quelantes. R. Bras. Ci. Solo, 30:1051-1060, 2006.
- MELO, E.E.C.; NASCIMENTO, C.W.A.; ACCIOLY, A.M.A. & SANTOS, A.C.Q. Phytoextraction and fractionation of heavy metals in soil after multiple applications of natural chelants. Sci. Agric., 65:61-68, 2008.
- NASCIMENTO, C.W.A. & XING, B. Phytoextraction: A review on enhanced metal availability and plant accumulation. Sci. Agric., 63:299-311, 2006.
- NASCIMENTO, C.W.A.; AMARASIRIWARDENA, D. & XING, B. Comparison of natural organic acids and synthetic chelates at enhancing phytoextraction of metals from a multi-metal contaminated soil. Environ. Poll., 140:114-123, 2006.
- NOVOZAMSKY, I.; LEXMOND, T.M. & HOUBA, V.J.G. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. Int. J. Environ. Anal. Chem., 51:47-58, 1993.
- PAOLIELLO, M.M.B. & CHASIN, A.A.M. Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos. Salvador, CRA, 2001. 144p. (Cadernos de Referência Ambiental, v.3)

- SAS Institute. Statistical analysis system. Procedure guide for personal computer. Cary, 1999.
- SHUMAN, L.M. Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.*, 140:11-22, 1985.
- TANDY, S.; BOSSART, K.; MUELLER, R.; RITSCHER, J.; HAUSER, L.; SCHULIN, R. & NOWACK, B. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. *Environ. Sci. Technol.*, 38:937-944, 2004.
- TURGUT, C.; PEPE, M.K. & CUTRIGHT, T.J. The effect of EDTA and citric acid on phytoextraction of Cd, Cr, and Ni from soil using *Helianthus annuus*. *Environ. Poll.*, 131:147-154, 2004.
- ZEITOUNI, C.F.; BERTON, R.S. & ABREU, C.A. Fitoextração de cádmio e zinco de um Latossolo Vermelho-Amarelo contaminado com metais pesados. *Bragantia*, 66:649-657, 2007.