**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

Fitoextração em solo contaminado com metais pesados

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 5890 de 2010

Eloise Mello Viana

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em
Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

**Piracicaba
2011**

Eloise Mello Viana
Engenheira Agrônoma

Fitoextração em solo contaminado com metais pesados

Orientador:
Prof. Dr. **ARQUIMEDES LAVORENTI**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em
Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Piracicaba
2011

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - ESALQ/USP**

Viana, Eloise Mello

Fitoextração em solo contaminado com metais pesados / Eloise Mello Viana. - -
versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 5890 de 2010. - - Piracicaba, 2011.
133 p. : il.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2011.

1. Cobre 2. Fitorremediação 3. Fitotoxicidade 4. Metais pesados do solo 5. Pinhão manso
6. Plantas - Estabilização 7. Poluição do solo I. Título

CDD 631.41
V614f

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

*À minha mãe e ao meu avôzinho Agenor de Pádua Mello (in memoniam),
Familiares, amigos e especialmente ao Jorge Henrique
Pelo amor, dedicação, paciência, compreensão e incentivo em mim depositados,*

OFEREÇO

*Ao meu pai amado Eloir Gavilan Viana (in memoriam)
pelo amor, confiança, imensa dedicação, boas lembranças e eternas saudades,*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, saúde e por guiar e iluminar o meu caminho;

Ao Professor Dr. Arquimedes Lavorenti, pela orientação, por ter acreditado na minha capacidade profissional e pela sua amizade;

Ao Dr. Zhenli L. He, professor da University of Florida - Indian River Research and Education Center. em, Fort Pierce, na Flórida, pelo seu profissionalismo, dedicação, amizade e pela oportunidade de me deixar compartilhar de seus conhecimentos durante o Doutorado-Sanduíche. Ao técnico do laboratório Soil and Water Science, Brian Cain, ao pós doc Dr. Yuangen Yang, ao diretor do centro Dr. Peter J. Stoffella e aos demais funcionários do centro de pesquisa pela confiança, ajuda e amizade;

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – Universidade de São Paulo e especialmente ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, pela confiança e oportunidades concedidas para minha formação;

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas pela convivência respeitosa, contribuição profissional e acima de tudo, pela amizade;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp), pela concessão da bolsa de estudos e auxílio à pesquisa, fundamentais para a concretização deste trabalho;

Às minhas queridas e eternas amigas Ana Maria da Silva Maia Michellon e Rita de Cássia Leite de Castro funcionárias do Setor de Química da ESALQ-USP, pela atenção, carinho, dedicação, paciência, ótimas risadas e pelas lembranças que sempre ficarão. Aos demais funcionários do Setor de Química e professores pelos conhecimentos transmitidos, atenção e amizade.

Às eternas amigas Rosely Silva, Elaine Cerqueira, Suane Coutinho e aos amigos Alessandro Brito e Jaedson Mota, que a distância só fez aumentar a admiração, carinho e amizade;

Às amigas de casa Máisa Honório Belizário e Adriana Guirado Arthur, pela atenção, ajuda, carinho e por me mostrar que o convívio na mesma casa pode ser muito agradável e divertido;

Às amigas de Campo Grande Faiza Cabral e Isaura Naka pelo carinho, confiança, incentivo e pela grande amizade que espero nunca cesse;

Aos presentes que o EUA reservou para mim, o casal Alexandre e Tatiana Merlin e a minha irmãzinha Julia pela ajuda, atenção, carinho e principalmente pela nossa grande amizade.

Ao meu professor de inglês e amigo, Antônio Bianchi, pela dedicação e incentivo em sempre melhorar meu inglês.

Às amigas e companheiros de sala, Joze Corrêa e Jeane Maria Cunha Machado, pelos momentos e histórias que renderam boas risadas, pela troca de conhecimento, aprendizado e dedicação;

Aos amigos que conquistei durante o curso de pós-graduação e da PPG em Solos e Nutrição de Plantas, em especial ao casal Márcio e Michele, Fernanda Latanzi, Suzana Romeiro, Cristiane Sitta, Angélica Jaconi, Rodrigo Coqui, Diogo Eberhardt, Bruna Oliveira, Roberta Nogueirol, Sabrina Novaes, Joice Bonfim, Eloana Bonfleur, Susana Churka, Jacqueline (Tafetá), André Mazzeto, Josiane Lopes e Fabiano Daniel de Bona, Thiago Nogueira e todos que, direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, a minha eterna gratidão.

"Descobri como é bom chegar quando se tem paciência. E para se chegar, onde quer que seja, aprendi que não é preciso dominar a força, mas a razão. É preciso, antes de mais nada, querer"

Amyr Klink

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT	13
1 INTRODUÇÃO	15
Referências	20
2 USO DE TURFAS NA MITIGAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO POR METAIS PESADOS E BORO E O USO DE PINHÃO-MANSO COMO FITOEXTRATORA.....	23
Resumo.....	23
Abstract	24
2.1 Introdução.....	24
2.2 Material e métodos	29
2.3 Resultados e discussão	41
2.4 Conclusões	88
Referências	88
3 ABSORÇÃO E TOLERÂNCIA DE COBRE POR <i>Splendens elsholtzia</i> E <i>Argyi elsholtzia</i>	97
Resumo.....	97
Abstract	97
3.1 Introdução.....	98
3.2 Material e métodos	101
3.3 Resultados e discussão	104
3.4 Conclusão	124
Referências	125
4 CONCLUSÕES GERAIS	132

RESUMO

Fitoextração em solo contaminado com metais pesados

O avanço industrial e urbano associado ao aumento da produção dos bens de consumo resultou na geração de resíduos que, por muito tempo, foram descartados indiscriminadamente no ambiente, provocando danos quase sempre irreversíveis e de difícil recuperação. Dois experimentos foram conduzidos em solos contaminados por metais pesados, o primeiro devido ao descarte de produtos inorgânicos contendo grande carga de poluentes no solo; no segundo estudo a contaminação deve-se ao uso sucessivo de fungicidas contendo cobre em pomares cítricos do sul da Flórida. O primeiro estudo objetivou avaliar o uso de amenizantes orgânicos como mitigadores da toxicidade de bário, boro, cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco presentes no solo contaminado decorrente da adição de resíduo de sucata automobilística e avaliar o potencial fitoextrator do pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.). Observou-se que o fornecimento da matéria orgânica na forma de turfas não amenizou a contaminação por metais pesados (Ba, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) e B; tal efeito pode ter ocorrido devido ao elevado pH deste solo mantido pelas práticas constantes de calagem. Os elementos apresentaram maior disponibilidade no solo ao longo das avaliações, exceto o boro que não apresentou significância. As plantas apresentaram sintomas de fitotoxicidade causados pelo elevado teor de boro e metais pesados no solo. A maior parte dos elementos metálicos se acumulou nos colmos e o boro nas folhas do pinhão manso, ou seja, a planta foi eficiente em translocar tais elementos para a parte aérea, situação desejável em uma fitoextratora. Ao final do experimento, os teores de Ba, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn estavam mais disponíveis às plantas. O que indica que a matéria orgânica presente nas turfas mineralizou e tornou mais disponível estes metais pesados às plantas ao longo das avaliações. Pelos índices de transferência, de translocação e de remoção o pinhão manso foi viável somente para fitoextração de boro da área contaminada; estes índices também apontaram que o pinhão manso apresentou potencial para acumular B, Ba e Cd. O segundo experimento foi desenvolvido em casa de vegetação com um argissolo coletado em uma área que tem recebido sucessivas aplicações de fungicidas a base de cobre, o que tem promovido o acúmulo significativo deste elemento nos solos sob produção de citros. O objetivo foi avaliar o potencial de fitoextração de cobre pelas plantas chinesas *Splendens elsholtzia* e *Argyi elsholtzia* para remover o excesso de cobre em solos contaminados devido a aplicação sucessiva de fungicidas cúpricos em pomares cítricos do sul da Flórida. A produção de massa seca de folhas, colmos e raízes e a concentração de cobre nos tecidos da *Splendens elsholtzia* foram superiores ao da espécie *Argyi elsholtzia*, o que indica que a *Splendens elsholtzia* é mais tolerante aos elevados níveis de cobre no solo. Assim, esta espécie pode ser indicada para programas de fitoextração em solos contaminados com cobre; entretanto, o índice de translocação do cobre indicou que as duas espécies não foram eficientes em translocar o cobre da raiz para parte aérea.

Palavras-chave: Fitorremediação; Fitotoxidez; Fitoestabilização; Cobre; Poluição do solo

ABSTRACT

Phytoextraction of soil contaminated with heavy metals

The industrial and urban progress associated with increased production of consumer goods has resulted in the generation of waste, which, for a long time, was indiscriminately discarded in the environment, causing damage usually irreversible to recover. Two experiments were conducted in soils contaminated with heavy metals: the first aimed at the disposal of products containing high loads of inorganic pollutants in the soil and the second focused on contamination due to the successive uses of fungicides containing copper in citrus groves of South Florida. The first study aimed to evaluate the use of organic soothers as mitigators of toxicity caused by barium, boron, cadmium, lead, copper, nickel and zinc in soil contaminated with waste resulting from the disposal of automobile scrap and to evaluate the phytoextraction potential of *Jatropha* (*Jatropha curcas* L.). It was observed that the supply of organic matter in the form of peat did not alleviate the contamination with heavy metals (Ba, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) and B, which may be attributed to the high pH of the soil due to constant practices of liming. The items showed higher availability in the soil during the evaluations, except for boron which showed no significance. The plants showed symptoms of phytotoxicity caused by high levels of boron and heavy metals in the soil. Most metallic elements are accumulated in the stems and boron in the leaves of *Jatropha curcas*, thus, the plant was efficient in the translocation of these elements to the shoot, a situation is desirable in phytoextraction. At the end of the experiment, the concentrations of Ba, Cd, Cu, Ni, Pb and Zn were more available to plants. This indicates that the organic matter present in the peat mineralized and made these heavy metals more available to plants. Considering the transfer rates of translocation and removal, the *Jatropha* was feasible only for phytoextraction of boron in the contaminated area, which shows that *Jatropha* has the potential to accumulate B, Ba and Cd. The second experiment was conducted in a greenhouse in an alfisol collected in an area that received repeated applications of copper-based fungicides, which promoted significant accumulation of this element in soils under citrus production. The objective was to evaluate the potential for phytoextraction of copper by the Chinese plants *Splendens elsholtzia* and *Argyi elsholtzia* to remove excess of copper in contaminated soils due to repeated application of copper-based fungicides in citrus groves of South Florida. The dry weight of leaves, stems and roots and the concentration of copper in the tissues of *Splendens elsholtzia* were higher than in *Argyi elsholtzia*, which indicates that the *Splendens elsholtzia* is more tolerant to high copper levels in the soil. Thus, this species may be indicated for phytoextraction of soils contaminated with copper; however, the rate of copper translocation indicated that the two species were not efficient to translocate copper from root to shoot.

Keywords: Phytoremediation, Phytotoxicity; Phytostabilization; Copper; Soil pollution

1 INTRODUÇÃO

No início da civilização, o homem exercia pequena influência sobre o ambiente, mas ao dominar as técnicas agrícolas e de produção industrial, proporcionou melhor qualidade de vida e aumentou sua dependência tecnológica, gerando diversos impactos ambientais. Os impactos da contaminação podem ser imediatos devido à liberação de grande quantidade de contaminantes no ambiente, com uma recuperação lenta e gradual, ou acumulativos, resultante da acumulação de contaminantes depositados durante anos ou décadas.

A qualidade da vida humana depende da composição química dos alimentos e do ambiente. O solo é um componente específico da biofera, pois não é apenas um dissipador geoquímico de contaminantes, mas também age como um amortecedor natural e controla o transporte de elementos químicos e substâncias para atmosfera, hidrosfera e biota. No entanto, a função mais importante do solo é ser um aliado da produtividade agrícola, que é fundamental para a sobrevivência dos seres humanos. Assim a manutenção das funções ecológicas e agrícolas dos solos é responsabilidade da humanidade (KABATA-PENDIAS, 2010).

A origem de áreas contaminadas está relacionada ao desconhecimento, em épocas passadas, de procedimentos seguros para o manejo de substâncias perigosas, ao desrespeito a esses procedimentos seguros e à ocorrência de acidentes ou vazamentos durante o desenvolvimento dos processos produtivos, de transporte ou ainda de armazenamento de matérias primas e produtos (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB, 2011). Segundo Cetesb (2011), em maio de 2002, foi divulgado pela primeira vez a lista de áreas contaminadas, registrando a existência de 255 áreas contaminadas no estado de São Paulo e, este número tem crescido anualmente sendo identificadas 1.664 em 2006 e 2.514 em 2008. Após a última atualização, ocorrida em dezembro de 2010, foram totalizados 3.675 registros na relação de áreas contaminadas e reabilitadas no estado de São Paulo. E destes 3.675 registros 11,94% representam exclusivamente a contaminação por metais pesados, totalizando 439 áreas.

O aumento no número de áreas registradas observado nestas informações demonstra o esforço na identificação de novas áreas, passando de 2.904, em novembro de 2009, para 3.675 em dezembro de 2010, o que representa aumento de 27%. A contaminação do solo por metais pesados pode acarretar sérias consequências sobre os componentes funcionais dos ecossistemas.

Através da absorção destes pelas plantas, os metais pesados podem entrar na cadeia trófica, contaminando o homem e animais (ACCIOLY; SIQUEIRA, 2000). O impacto dos metais pesados no solo depende, principalmente, da quantidade e das formas químicas em que se encontram: solúvel, trocável, ocluso ou fixado aos minerais, precipitados com outros compostos, na biomassa e complexado na matéria orgânica (MCBRIDE, 1994). Com vista a reduzir os impactos ambientais gerados pela contaminação do solo, cursos de água e lençol freático, muitas tecnologias aplicáveis à remediação de solos contaminados por metais pesados estão sendo estudadas.

As principais rotas antrópicas de entrada de metais pesados no solo são pela deposição de resíduos industriais e resíduos urbanos (lodo de esgoto e composto de lixo), e o uso de fertilizantes e pesticidas (SANTOS, 2005; COSTA et al., 2006). O uso de fungicidas cúpricos no controle de doenças de plantas, por vários anos, tem levado ao acúmulo do cobre na superfície do solo (NOGUEIROL et al., 2005). Uma porção significativa do cobre que atinge o solo via fungicidas, biossólidos, lodos de estações de tratamento de água ou outros resíduos permanece nas camadas mais superficiais ligada, principalmente, à matéria orgânica do solo (BRUN et al., 1998; OLIVEIRA et al., 2005; TEIXEIRA et al., 2005).

A contaminação por cobre em solos agrícolas está em ascensão em todo o mundo devido ao uso extensivo de cobre presente nos fungicidas, adubos agrícolas e disposição de resíduos na agricultura. No sul da Flórida, o acúmulo de cobre em solos sob a produção de citros tem sido acelerada devido a elevada aplicação de fungicidas cúpricos contra a doença do cancro cítrico.

O uso de cobre como fungicidas tem sido uma fonte contínua de poluição do solo com este elemento, especialmente nas regiões tropicais e subtropicais. Nos Estados Unidos, estima-se que os fungicidas cúpricos utilizados anualmente foram de 4,5 milhões de quilogramas. A utilização de cobre é fortemente concentrada na fruta, nozes e vegetais das regiões produtoras, incluindo a Califórnia e Flórida, que respondem por 85% do consumo de cobre nos fungicidas agrícolas (GIANESSI; PUFFER, 1992).

A produção de citros é a que mais demanda o uso de cobre, o que representa 25% do consumo total de cobre na produção da cultura dos Estados Unidos. Estes fungicidas são usados para controlar várias doenças de citros, incluindo podridão parda, melanose, sarna cítrica, pinta preta e cancro cítrico (MOZAFFARI, 1996). Não existem outros fungicidas alternativos eficazes do que os cúpricos que podem tratar melanose dos citros (GIANESSI; PUFFER, 1992).

Comparado com os antibióticos, que induzem resistência em plantas e desinfetantes, produtos cúpricos são mais eficazes no controle do cancro, especialmente na prevenção de infecção por cancro na fruta (TIMMER et al., 2006).

A disponibilidade de cobre às plantas é fortemente influenciada pela atividade livre de Cu^{+2} na solução do solo. O pH do solo é o ponto crítico em muitos processos do cobre no solo, incluindo precipitação e quimissorção (ALVA et al., 2000). O aumento do pH do solo aumenta a proporção de Cu insolúveis, tais como o hidróxido de cobre, carbonato e fosfato (ALVA et al., 2000). Três tipos de complexos solúveis, podem ser formados entre íons metálicos e ligantes: pares de íons, complexos solúveis ligante metal-orgânicos e quelação. O pH do solo também afeta os pares de íons, a formação do complexo, carga superficial e solubilidade da matéria orgânica.

Algumas tecnologias de remediação de solos poluídos por metais utilizam escavação e aterramento do solo, evitando perda de solo por erosão e lixiviação (GARBISU; ALKORTA, 2001). No entanto, essas técnicas geram resíduos que requerem tratamento, tornando o processo dispendioso, apesar de eficaz (KHAN et al., 2000). Outra técnica é a imobilização de metais pesados, que se refere à adição de amenizantes químicos ou orgânicos, visando imobilizar ou tornar os contaminantes menos disponíveis no solo, seja para absorção por plantas ou lixiviação para o lençol freático (SOARES et al., 2002; GALINDO et al., 2005). Um método ainda em desenvolvimento é a fitorremediação, no qual plantas são utilizadas para remover, conter, transferir, estabilizar ou tornar inofensivos os metais tóxicos (RASKIN; ENSLEY, 2000).

Dentre as vantagens da fitorremediação, incluem-se a mínima destruição e desestabilização da área, baixo impacto ambiental e estética favorável (NEDELKOSKA; DORAN, 2000). Além disso, é uma alternativa limpa, de baixo custo, fornece contenção dos lixiviados, manutenção e melhoria da estrutura física, da fertilidade e da biodiversidade do solo, e absorção de metais do solo, cuja extração é dispendiosa, utilizando-se outra tecnologia (KHAN et al., 2000).

A fitoextração é a técnica de fitorremediação mais promissora e, por este motivo, tem despertado maior atenção dos pesquisadores (CHANEY et al., 1997; MCGRATH et al., 2002; CHANEY et al., 2007). Para o sucesso desta técnica, é essencial que a planta acumule, na parte aérea, elevadas quantidades de metais. O material coletado poderá então ser compactado, compostado ou incinerado para diminuição de massa e disposição em local apropriado. Outra

possibilidade pode ser o uso das plantas coletadas para reciclagem de metais de interesse econômico (CHANEY et al., 2007), alguns metais podem fazer parte da lista dos nutrientes essenciais às plantas, assim a planta acumuladora destes metais pode ainda ser fonte destes elementos.

Segundo Nascimento et al. (2009), as condições ideais para um sistema de fitoextração devem incluir: a identificação, ou criação, de uma planta com rápido crescimento, alta produção de biomassa, elevada tolerância e capacidade de acumulação para vários metais na parte aérea; a otimização do manejo de solo e das práticas culturais para essa espécie e, por fim, a disposição final adequada do material vegetal ou sua utilização para reciclagem de metais ou geração de energia.

A tolerância a metais pesados pode ser bem entendida considerando que diversos mecanismos atuam conjunta e simultaneamente. A ausência de uma compreensão mais detalhada desta complexa rede homeostática de tolerância tem sido uma das principais limitações no desenvolvimento de técnicas de fitoextração (HIRSCHI et al., 2000; KRAMER, 2003). A compartimentalização no vacúolo e a complexação por fitoquelatinas e metalotioninas no citoplasma são os mecanismos mais importantes relacionados com a tolerância das plantas a metais (NASCIMENTO et al., 2009).

Em solos com vários poluentes, cujos teores podem ser tóxicos às plantas, é recomendada, inicialmente, a aplicação de mitigadores do solo. Dentre estes, podemos destacar a matéria orgânica, que é citada por diversos autores como o principal ligante para metais pesados e boro (BOSE; BHATTACHARYYA, 2008; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; KHAI et al., 2008; LABANOWSKI et al., 2007; LEE et al., 2008; JORGE, 2009). Kumpiene et al. (2008) relataram que, com o uso de compostos orgânicos (matéria orgânica), além de compostos inorgânicos (óxidos de Mn, Al e Fe) e argilas, há redução na mobilidade dos metais presentes no solo, como As, Cr, Cu, Pb e Zn.

O efeito da adição de materiais orgânicos na disponibilidade de metais pesados depende de vários fatores, entre eles a natureza da matéria orgânica, a degradabilidade, o teor de sais, o efeito no pH do solo e o potencial redox, assim como o tipo de solo onde será aplicado e o metal em questão (ROSS, 1994; SHUMAN, 1999). A reação de sorção entre um metal e o material orgânico resulta numa estreita associação ao nível molecular entre o metal e um ou mais grupos funcionais no material húmico ou ligante (átomo, grupo funcional ou molécula que está ligado a

um átomo central de um composto de coordenação). A sorção inclui metais na nuvem difusa perto dos grupos funcionais periféricos ionizados e metais formando complexos de esfera externa e interna, evidenciando que a natureza da ligação numa reação de sorção vai de ligação puramente eletrostática a fortemente covalente (CAMARGO et al., 2001).

A melhor compreensão dos processos biogeoquímicos que controlam o ciclo dos elementos metálicos e o banco de dados sobre a abundância destes elementos em compartimentos abióticos do ambiente podem ser a chave para melhor gestão sustentável e, presumidamente, diminuir os riscos à saúde devido ao rastreamento dos poluentes inorgânicos.

Referências

- ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O. **Contaminação química e biorremediação dos solos**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 2000. 351 p.
- ALVA, A.K., B. HUANG, S. PARAMASIVAM. Soil pH affects copper fractionation and phytotoxicity. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 64, p. 955-962, 2000.
- BOSE, S.; BHATTACHARYYA, A.K. Heavy metal accumulation in wheat plant grown in soil amended with industrial sludge. **Chemosphere**, Oxford, v. 70, p. 1264–1272, 2008.
- BRUN, L.A.; MAILLET, J.; RICHARTE, J.; HERRMANN, P.; REMY, J.C. Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. **Environmental Pollution**, Amsterdam, v. 102, p. 151-161, 1998.
- CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B.van; ABREU, C.A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPQ; FAPESP; POTAFOS, 2001. cap. 5, p. 89-117.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Texto explicativo relação de áreas contaminadas e reabilitadas no estado de São Paulo**. São Paulo, 2010. 14 p.
- CHANEY, R.L.; ANGLE, J.S.; BROADHURST, C.L.; PETERS, C.A.; TAPPERO, R.V.; SPARKS, D.L. Improved understanding of hyperaccumulation yields commercial phytoextraction and phytomining technologies. **Journal Environmental Quality**, Madison, v. 36, p. 1429-1443, 2007.
- CHANEY, R.L.; MALIK, M.; LI, Y.M.; BROWN, S.L.; BREWER, E.P.; ANGLE, J.S.; BAKER, A.J.M. Phytoremediation of soil metals. **Current Opinion in Biotechnology**, Philadelphia, v. 8, p. 279-284, 1997.
- COSTA, C.N.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A.; SELBACH, P.A. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. In: MEURER, E.J. **Fundamentos de química do solo**. 3. ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006. p. 285.
- GALINDO, I.C.L.; BEZERRA, S.A.; NASCIMENTO, C.W.A.; ACCIOLY, A.M.A. Fertilizantes fosfatados e orgânicos e seus efeitos na imobilização de chumbo em solo contaminado. **Caatinga**, Mossoró, n. 18, p. 58-65, 2005.
- GARBISU, C.; ALKORTA, I. Phytoextraction: a cost effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. **Bioresource Technology**, Essex, v. 77, p. 229–236, 2001.
- GIANESSI, L.P.; C.A. PUFFER, **Fungicide use in U.S. crop production, resources for the future**. Boca Raton: CRC Press, 1992. 96 p.
- HIRSCHI, K.D.; KORENKOV, V.D.; WILGANOWSKI, N.L.; WAGNER, G.J. Expression of Arabidopsis CAX2 in tobacco. Altered metal accumulation and increased manganese tolerance. **Plant Physiology**, Stuttgart, v. 124, p. 125-133, 2000.

JORGE, R.A.B. **Torta de filtro e turfa na mitigação de solo contaminado por metais pesados e boro e o uso do nabo forrageiro como fitoextratora**. 2009. 85 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Sub-tropical) – Instituto Agrônômico, Campinas, 2009.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4th ed. Boca Raton: CRC Press, 2010. 520 p.

KHAI, N.M.; BORN, I.; HILLIER, S.; GUSTAFSSON, J.P. Modeling of metal binding in tropical Fluvisols and Acrisols treated with biosolids and wastewater. **Chemosphere**, Oxford, v. 70, p. 1338–1346, 2008.

KHAN, A.G.; KUEK, C.; CHAUDHRY, T.M.; KHOO, C.S; HAYES, W.J. Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 41, p. 197-207, 2000.

KRAMER, U. Phytoremediation to phytochelatin – Plant trace metal homeostasis. **New Phytologist**, London, v. 158, p. 4-6, 2003.

KUMPIENE, J.; LAGERKVIST, A.; MAURICE, C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: a review. **Waste Management**, Harwell, v. 28, p. 215–225, 2008.

LABANOWSKI, J; SEBASTIA, J.; FOY, E.; JONGMANS, T.; LAMY, I.; OORT, F. van. Fate of metal-associated POM in a soil under arable land use contaminated by metallurgical fallout in northern France. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 149, p. 59-69, 2007.

LEE, S.B.; LEE, Y.B.; LEE, C.H.; HONG, C.O.; KIM, P.J.; YU, C. Characteristics of boron accumulation by fly ash application in paddy soil. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, p. 5928–5932, 2008.

McBRIDE, M.D. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.

McGRATH, S.P.; ZHAO, F.J.; LOMBI, E. Phytoremediation of metals, metalloids, and radionuclides. **Advances in Agronomy**, New York, v. 75, p. 1-56, 2002.

MOZAFFARI, M.;ALVA, A.K.; CHEN, E.Q. Relation of copper extractable from soil and pH to copper content and growth of two citrus rootstocks. **Soil Science**, New Brunswick, v. 161, p. 786-792, 1996.

NASCIMENTO, C.W.A.; ACCIOLY, A.M.A.; BIONDI, C.M. Fitoextração de metais pesados em solos contaminados: avanços e perspectivas. In: RIBEIRO, M.R.; NASCIMENTO, C.W.A.; RIBEIRO-FILHO, M.R.; CANTALICE, J.R.B. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 461-497.

NEDELKOSKA, T.V.; DORAN, P.M. Characteristics of heavy metal uptake by plant species with potential for phytoremediation and phytomining. **Minerals Engineering**, Miner, v. 13, p. 549–561, 2000.

NOGUEIROL, R.C.; NACHTIGALL, G.R.; ALLEONI, L.R.F. Distribuição dos teores de cobre em profundidade em diferentes tipos de solos com vinhedos no Rio Grande do Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 30., 2005, Recife. **Anais...** Recife: SBCE, 2005. 1 CD-ROM.

OLIVEIRA, K.W.; MELO, W.J. de; PEREIRA, G.T.; MELO, V.P.; MELO, G.M.P. Metais pesados em latossolos tratados com biossólido e cultivados com milho em experimento de longa duração. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 62, p. 381-388, 2005.

RASKIN, I.; ENSLEY, B. Phytoremediation of toxic metals - using plants to clean up the environment. **Plan Science**, Amsterdam, v. 160, p. 1073-1075, 2000.

ROSS, S.M. The meaning of metal toxicity in soil-plant systems In: _____. (Ed.). **Toxic metals in soil-plant systems**. New York: Wiley, 1994. p. 27-61.

SANTOS, G.C.G. **Comportamento de B, Zn, Cu, Mn e Pb em solo contaminado sob cultivo de plantas e adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico**. 2005. 153 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

SHUMAN, L.M. Organic waste amendments effect on zinc fractions of two soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 28, p. 1442-1447, 1999.

SOARES, C.R.T.S.; ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S. Diagnóstico e reabilitação de área degradada pela contaminação por metais pesados. In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS, 5., 2002, Belo Horizonte. **Livro de palestras...** Lavras: UFLA, DCF; SOBRADE, 2002. p. 56-82.

TEIXEIRA, S.T.; MELO, W.J.; SILVA, E.T. Metais pesados em solo degradado tratado com lodo de estação de tratamento de água. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 62, p. 498-501, 2005.

TIMMER, L.W.; GRAHAM, J.H.; CHAMBERLAIN, H.L. **Fundamentals of citrus canker management. fact sheet of the plant pathology department, Florida cooperative extension service**. Gainesville: University of Florida, Institute of Food and Agricultural Sciences, 2006. 231 p. (Fact Sheet, PP-231).

2 USO DE TURFAS NA MITIGAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO POR METAIS PESADOS E BORO E O USO DE PINHÃO-MANSO COMO FITOEXTRATORA

Resumo

A industrialização e a urbanização têm exposto animais e vegetais a elementos químicos potencialmente tóxicos devido a elevada produção de resíduos. Entre estes, os metais pesados representam o maior contaminante industrial dos ecossistemas. Neste contexto, a fitoextração apresenta-se como um método de remediação de solos contaminados de custo razoável, ambientalmente mais seguro e de maior aceitação pelo público, pode ainda ser aplicada isoladamente ou associado com outras práticas agrícolas, incrementando a eficiência na descontaminação do ambiente. Neste estudo, foram avaliados dois tipos de turfa como mitigadores da contaminação do solo por metais pesados e boro, bem como o pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) como espécie fitoextratora. Os objetivos deste trabalho foram avaliar o uso de amenizantes orgânicos como mitigadores da toxicidade de bário, boro, cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco presentes no solo contaminado decorrente da adição de resíduo de sucata automobilística e avaliar o potencial fitoextrator do pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.). Os tratamentos foram constituídos por doses das turfas (solomax e turfa pura), tendo o pinhão manso como planta teste, cultivado em vasos com capacidade de 1 kg de solo. Os vasos foram distribuídos segundo o delineamento experimental em blocos aleatorizados, com quatro repetições, sendo três coletas, dois tipos de amenizantes orgânicos, três doses de cada amenizante e um tratamento sem adição de amenizantes (controle), segundo esquema fatorial: 2 x 4 totalizando 8 tratamentos x 3 coletas x 4 repetições, totalizando 96 vasos ou parcelas. As doses de cada material orgânico, baseados no teor de carbono, foram equivalentes a 15; 30; 45 g kg⁻¹ e ausência dos amenizantes como dose 0. Antes e após o cultivo das plantas coletou-se uma amostra de terra que foi submetida à análise química e determinação dos teores semi totais e disponíveis dos elementos químicos. A colheita do pinhão manso ocorreu aos 120 dias, separando-se folhas, colmos e raízes que, posteriormente, foram submetidos às análises químicas dos elementos. O pinhão manso foi eficiente na fitoextração de boro, podendo ser utilizada na fitorremediação de solos contaminados com este elemento. As plantas apresentaram sintomas de fitotoxicidade devido ao elevado teor de metais pesados e boro no solo. E com base no fator de transferência, no índice de translocação e na eficiência de remoção o pinhão manso pode ser caracterizado como acumuladora de B, Ba e Cd. O maior acúmulo de Ba, Cd, Ni, Pb e Zn foi nos colmos e de B nas folhas das plantas de pinhão manso, característica positiva em uma potencial fitoextratora. A adição de matéria orgânica na forma de turfas no solo não teve o efeito mitigador de metais pesados e boro para o pinhão manso. Ao final do experimento o teor de Ba, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn estava mais disponível às plantas. O que indica que a matéria orgânica presente nas turfas mineralizou e tornou mais disponível estes metais pesados às plantas ao longo das avaliações.

Palavras-chave: Fitorremediação; Contaminação do solo; Matéria orgânica; *Jatropha curcas* L.

Abstract

Industrialization and urbanization have exposed animals and plants to potentially toxic elements due to high production of waste. Heavy metals represent the major contaminant of industrial ecosystems. In this context, phytoextraction is presented as a method to restore contaminated soils at reasonable costs. Besides being environmentally safe and more accepted by the public, it can still be applied alone or combined with other agricultural practices, increasing efficiency in descontaminate the environment. This study evaluated two types of peat as mitigating agents of soil contaminated by heavy metals and boron, and jatropa (*Jatropha curcas* L.) as phytoextracting species. The objectives were to evaluate the use of peats as amendments for contaminated soil by boron and metals of barium, cadmium, lead, copper, nickel and zinc in soil contaminated by the addition of residue originated from auto scrap shredding and evaluate the phytoextraction potential of jatropa. The treatments consisted of rates of peat (solomax and pure peat) and jatropa as a test plant, grown in pots with 1 kg of soil. The pots were distributed in a randomized block design, with four replications and three samples, two types of peats, three rates of each amendments and a treatment without peat (control), according to a factorial 2 x 4 total 8 x 3 treatments x 4 replicates, totaling 96 pots. The rates of each organic material based on carbon content were equivalent to 15, 30, 45 g kg⁻¹ and absence of the amendment as dose 0. Before and after the cultivation of plants a soil sample was collected and subjected to chemical and the determination of the levels of semi total and available heavy metals. The harvest of *Jatropha* occurred at 120 days, separating the leaves, stems and roots that were later subjected to the chemical analysis of the elements. The plants showed symptoms of phytotoxicity caused by high levels of boron and heavy metals in the soil. Most metallic elements are accumulated in the stems and boron in the leaves of *Jatropha curcas*, thus, the plant was efficient in the translocation of these elements to the shoot, a situation is desirable in phytoextraction. Considering the transfer rates of translocation and removal, the *Jatropha* was feasible only for phytoextraction of boron in the contaminated area, which shows that *Jatropha* has the potential to accumulate B, Ba and Cd. It was observed that the supply of organic matter in the form of peat did not alleviate the contamination with heavy metals (Ba, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) and B, which may be attributed to the high pH of the soil due to constant practices of liming. The items showed higher availability in the soil during the evaluations, except for boron which showed no significance. At the end of the experiment, the concentrations of Ba, Cd, Cu, Ni, Pb and Zn were more available to plants. This indicates that the organic matter present in the peat mineralized and made these heavy metals more available to plants.

Keywords: Phytoremediation, Soil contamination, Organic matter; *Jatropha curcas* L.

2.1 Introdução

A qualidade do ambiente é tema bastante discutido mundialmente. A contaminação geralmente, é consequência da atividade humana e transformou-se em grande problema ambiental, uma vez que interfere no ambiente da área afetada (solo, águas superficiais e subterrâneas, ar, fauna e vegetação), podendo ocasionar problemas de saúde pública. No Brasil, a preocupação com as consequências da contaminação do solo, das águas subterrâneas e com a

vulnerabilidade dos ecossistemas é recente (SANTOS, 2005). O solo, por ser um importante compartimento do ambiente com capacidade de acumular muitos contaminantes, apresenta grande risco de contaminação, uma vez que, se o seu poder-tampão for excedido, as águas subterrâneas e a biosfera passam a ter sérios riscos mediante a transferência de contaminantes. Dentre esses contaminantes, destacam-se os metais pesados que, por serem bastante estáveis na natureza, são passíveis de serem acumulados no solo e em sistemas biológicos ao longo do tempo.

O solo é um componente muito específico da biofera porque não é apenas um dissipador geoquímico de contaminantes, mas também age como um amortecedor natural, controla o transporte de elementos químicos e substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota. No entanto, a função mais importante do solo é ser um aliado da produtividade agrícola, que é fundamental para a sobrevivência dos seres humanos. Assim, a manutenção das funções ecológicas e agrícolas do solo é de responsabilidade da humanidade.

A disposição inadequada de resíduos urbanos e industriais em solos agrícolas é a principal fonte de entrada de metais pesados no solo. Durante muito tempo o descarte no ambiente foi indiscriminado, provocando danos, muitas vezes, irreversíveis ou de difícil recuperação. Só nas últimas décadas a preocupação com as questões ambientais acentuou-se, principalmente quanto à contaminação e poluição do solo e da água por metais pesados.

A disponibilidade de um metal no solo refere-se à quantidade resultante da interrelação dos fatores intensidade, quantidade e capacidade-tampão durante o ciclo da planta (ABREU et al., 2002). A disponibilidade do metal está associada à sua presença na solução do solo (COSTA et al., 2006). Esta presença, porém, é governada por fatores como: condições de oxi-redução e cinética das reações, influenciada pelos atributos do solo e tendências para formação de precipitados insolúveis, coprecipitados, complexos com matéria orgânica e adsorção aos minerais (CAMARGO et al., 2001). A adsorção de metais pode diminuir substancialmente a disponibilidade do metal no sistema solo-planta (ALLEONI et al., 2005).

A concentração total natural de metais pesados em solos depende principalmente do tipo de material de origem sobre o qual o solo foi formado, dos processos de formação e da composição e proporção dos componentes da fase sólida do solo. Conhecer o teor total e o disponível de metais é um dos fatores essenciais para o diagnóstico de contaminação e definição de estratégia de remediação.

Os termos: contaminação do solo e poluição do solo, foram definidos de forma diferente em várias publicações. a definição dada por Knox et al. (2000) refere-se ao termo contaminação do solo, cujo estado químico desvia-se da composição/teor original do solo, mas não tem efeito prejudicial nos organismos. Poluição do solo ocorre quando um elemento ou uma substância está presente em valores acima da composição/teor original do solo, como resultado da atividade humana e apresenta efeito líquido negativo sobre o ambiente e seus componentes. Assim, considerando a planta, animal e a saúde humana, os solos não são considerados poluídos a menos que a concentração do elemento ou substância não altere os processos biológicos.

Os metais pesados liberados a partir de fontes antropogênicas entram no ambiente e seguem os ciclos biogeoquímicos e o transporte, tempo de residência e o destino dos contaminantes em um ecossistema têm sido fonte de preocupação ambiental. O comportamento dos metais pesados em cada ecossistema é muito complexo e, portanto, geralmente tem sido estudado separadamente para o ar, água, solo e biota. Este urgente problema ambiental na atualidade está intimamente associada à provável poluição, nos quais os contaminantes metálicos traços desempenham papel significativo.

Os materiais adsorventes e imobilizadores de metais pesados no solo, também chamados de amenizantes, são frequentemente empregados em solos com níveis de contaminação, por facilitarem a revegetação das áreas contaminadas (CONNER, 1990; CLEMENTE et al., 2003). Dentre os materiais usados, destacam-se os corretivos de acidez, fosfatos, óxidos de Fe e Mn e materiais orgânicos.

A turfa apresenta-se como um material orgânico promissor, pois é naturalmente rica em substâncias húmicas, amplamente disponível em todo o território nacional e de baixo custo (FRANCHI et al., 2003). Do ponto de vista físico-químico, as substâncias húmicas presentes na turfa são responsáveis pela elevada capacidade de adsorção de metais (FRANCHI et al., 2003). A capacidade de troca catiônica das substâncias húmicas apresenta os maiores valores obtidos para materiais naturais, podendo variar de 500 a 1.200 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, e confere aos materiais a propriedade de agente quelante e agregador de partículas do solo, bastante desejáveis para aplicações agrícolas (SANTOS; RODELLA, 2007).

Os ligantes orgânicos são promissores no processo de mitigação da toxicidade de metais pesados, além de provocarem melhorias nas condições físicas do solo e adicionar nutrientes essenciais às plantas (ADRIANO et al., 2004). Entretanto, dependendo do ligante da matéria

orgânica, no lugar de imobilizar pode ocorrer a mobilização. A matéria orgânica humificada, devido às suas características e grupos funcionais, atua como um tampão, um trocador de íons, um surfactante, um agente quelante, ou como um adsorvente geral. A destruição da cobertura vegetal em áreas contaminadas por elementos tóxicos agrava a degradação do solo, promovendo erosão hídrica e eólica e a lixiviação dos contaminantes para o lençol freático, desencadeando progressivo grau de contaminação de outras áreas. A recuperação desses ambientes exige estudos de diversas naturezas sobre solo, vegetação e água (CUNNINGHAM et al., 1996) e, em se tratando de revegetação, a identificação de espécies tolerantes ou com capacidade de acumular os contaminantes mostra-se fundamental para o sucesso do processo (MELO et al., 2009).

Diversas técnicas têm sido desenvolvidas para remediar solos contaminados por metais pesados. No entanto, muitas áreas permanecem contaminadas em razão dos elevados custos, ambiental e econômico, das técnicas disponíveis para remediação de solos. Neste contexto, a fitorremediação apresenta-se como um método de remediação de solos contaminados de custo razoável, ambientalmente mais seguro e de maior aceitação pelo público do que os métodos mais agressivos ao ambiente atualmente em uso (NASCIMENTO et al., 2009). A fitorremediação foi definida como sendo o uso de plantas e seus microrganismos associados em condições agronômicas otimizadas para remover, conter, transferir, estabilizar e/ou degradar, ou tornar inofensivos os contaminantes, incluindo compostos orgânicos e metais tóxicos (RASKIN; ENSLEY, 2000).

A fitoextração é a técnica de fitorremediação mais promissora e, por este motivo, tem despertado maior atenção dos pesquisadores (CHANEY et al., 1997, 2007; MCGRATH et al., 2002). E para o sucesso desta técnica, é essencial que a planta acumule, na parte aérea, elevadas quantidades de metais. O material coletado poderá então ser compactado, compostado ou incinerado para diminuição de massa e disposição em local apropriado. Outra possibilidade pode ser o uso das plantas coletadas para reciclagem de metais de interesse econômico (LIN et al., 2003; CHANEY et al., 2007; NASCIMENTO et al., 2009).

A tolerância aos metais pesados está baseada no sequestro dos íons nos vacúolos, sua ligação com ligantes apropriados como os ácidos orgânicos, proteínas e peptídeos, e na presença de enzimas que podem funcionar a altos níveis de íons metálicos (GARBISU; ALKORTA, 2001). Existem espécies vegetais tolerantes, capazes de acumular altas concentrações de Zn, Pb, Cu ou outro metal tóxico (acima de 1% da massa seca) pela formação de fitoquelatinas, que irão

sequestrar os íons metálicos, evitando concentrações críticas de metais nas células (MOHR; SCHOPFER, 1995).

O acúmulo de metais pesados nos tecidos vegetais varia com sua disponibilidade no meio e com o metabolismo da planta, o qual está diretamente relacionado a mecanismos de tolerância. Em plantas, a toxicidade por metais pesados pode ser evidente sob diversas maneiras, tais como murchamento das folhas, crescimento lento da parte aérea e raízes, folhas com clorose, necrose e finalmente morte da planta.

O conhecimento dos padrões de absorção, translocação e acúmulo de íons metálicos dos limites de tolerância e dos sintomas de fitotoxidez das espécies com potencial para a fitorremediação torna-se de grande importância acadêmica e tecnológica (HUANG; CUNNINGHAM, 1996). Nesse âmbito, técnicas de aplicação *in situ* com o uso de plantas na imobilização e, ou, estabilização de elementos-traço no solo possuem custo-benefício mais atraente do que outras técnicas de remediação físico-química *ex situ* (GLASS, 1997; SUSARLA et al., 2002).

Muitas vezes, o grau de contaminação do solo é elevada, como ocorre no entorno de minas ou locais que foram contaminados acidentalmente por metais pesados. Isso faz com que a técnica de fitorremediação não tenha sucesso devido à dificuldade de estabelecimento da vegetação. Então, nesses casos, é recomendável, primeiramente, estabilizar o contaminante, reduzindo-o a um nível mais tolerável às plantas e depois aplicar a técnica da fitorremediação. Dentre os mitigadores, a matéria orgânica tem apresentado excelentes resultados pelos vários estudos já realizados para solos contaminados com metais pesados e boro, propiciando ambiente favorável ao cultivo e à descontaminação.

As hipóteses foram que os materiais orgânicos solomax e turfa aumentam a complexação de metais pesados e boro no solo, diminuindo a disponibilidade destes elementos no início do experimento. Com a mineralização da matéria orgânica presente nos amenizantes a disponibilidade dos metais pesados é aumentada no solo promovendo a remoção destes contaminantes pelo pinhão-mansão. O pinhão-mansão é uma planta tolerante a metais pesados e boro e eficiente para ser cultivada em solo contaminado com metais pesados. As plantas terão capacidade de absorver e acumular os metais pesados em seus tecidos, a concentração de metais pesados nas folhas e raízes e o teor destes elementos no solo terão seu teor aumentado em relação aos valores observados no início do experimento.

Os objetivos deste trabalho foram avaliar o uso de amenizantes orgânicos como mitigadores da toxicidade de bário, boro, cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco presentes no solo contaminado devido ao descarte de sucata automobilística e avaliar o potencial fitoextrator do pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.).

2.2 Material e métodos

Em casa-de-vegetação do Departamento de Ciência do Solo da USP/ESALQ foi instalado o experimento no período de Abril a Setembro de 2009. Foram coletadas amostras de terra da camada 0-20 cm de profundidade de uma área de, aproximadamente, 3 ha, e o tipo de solo predominante na área é o Neossolo Litólico em associação com Cambissolo. Este solo é intensamente cultivado com cana-de-açúcar e pastagens na região de Piracicaba (22°42'30'' S, 47°38'01'' W). Em março de 2005 houve suspeita de contaminação de parte da área de uso agrícola, na qual haviam sido descartados resíduos em quantidade não conhecida. A área havia sido arada pelo proprietário, que desconhecia a origem do resíduo que havia sido depositado.

Técnicos do órgão ambiental do estado de São Paulo – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) realizaram amostragens da camada superficial do solo e, após análise, informaram que a área vistoriada estava contaminada por metais oriundos do resíduo disposto. Após a contaminação do local, foram aplicadas 10 t ha⁻¹ de calcário dolomítico para que houvesse indisponibilização dos metais na área, na tentativa de evitar lixiviação e contaminação da água de um córrego adjacente (NOGUEIROL, 2008). Atualmente a área encontra-se cercada e com quatro poços de monitoramento da água subterrânea instalados e, há suspeita que a origem do resíduo aplicado seja de sucata automobilística. Na etapa de peneiramento do solo foram encontrados alguns materiais que continham em grande quantidade no resíduo aplicado, como plásticos, vidros, parafusos, etc. (Figuras 1 e 2).

Figura 1 – Visão geral da área contaminada por metais pesados e boro (A); área da coleta já cercada pelo órgão ambiental (B) e detalhe da exposição dos resíduos na superfície do solo (C)

Figura 2 – Resíduos encontrados na coleta do solo e alguns separados na etapa de peneiramento do solo

Amostras de terra utilizadas como amostras controle (não contaminado) foram coletadas cerca de 1.000 metros de distância da cerca da área contaminada e nas mesmas características de relevo da área contaminada. Nesta área, plantas de cana de açúcar apresentavam desenvolvimento produtivo esperado para área e ausência de necroses e cloroses nas folhas, ausência ou teor considerado muito baixo de metais pesados, ou seja, ausência de contaminação por metais pesados. A caracterização química das amostras de solo da área contaminada e da área controle (Tabela 1) foram realizadas utilizando-se os procedimentos analíticos descritos por Raij et al. (2001).

Tabela 1 - Caracterização química das amostras de terra

Determinação	Unidade	Solo Contaminado	Solo não contaminado
pH H ₂ O		8,2	6,1
pH KCl		7,3	5,2
pH CaCl ₂		7,6	5,4
MO	g kg ⁻¹	23,25	13,95
C orgânico	g kg ⁻¹	19	13
P	mg dm ⁻³	43,00	2,8
S	mg dm ⁻³	44,00	8,25
K	mmol _c dm ⁻³	2,80	2,04
Ca	mmol _c dm ⁻³	291	67
Mg	mmol _c dm ⁻³	54	19
Al	mmol _c dm ⁻³	0	3
H + Al	mmol _c dm ⁻³	8	28
SB	mmol _c dm ⁻³	350,80	88,04
CTC*	mmol _c kg ⁻¹	46,82	77,32
T	mmol _c dm ⁻³	358,80	116,04
V	%	97,77	75,87
m	%	0	2,58

*Método da troca compulsiva.

O pH foi determinado em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ na relação de 1:2,5. Fósforo, cálcio e magnésio foram extraídos com resina trocadora de íons e o potássio por Mehlich 1. A quantificação do fósforo e do potássio foi realizada por colorimetria e fotometria de chama, respectivamente, enquanto a de cálcio e de magnésio foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica; a capacidade de troca catiônica foi determinada pelo método da troca compulsiva, preconizado por Gillman (1979). A análise granulométrica do solo foi executada pelo método do densímetro (EMBRAPA, 1997) (Tabela 2).

Tabela 2 - Caracterização física das amostras de terra

Amostra	Areia	Silte	Argila	Classe textural
	----- g kg ⁻¹ -----			
Contaminado	440	230	330	Textura média
Não contaminado	35	39	250	Textura média

Os ataques sulfúrico e alcalino foram realizados segundo método proposto pela Embrapa (1997). Os teores de ferro (Fe) e alumínio (Al) no extrato sulfúrico foram quantificados por espectrofotometria de absorção atômica; a quantificação das concentrações de silício (Si) nos

extratos alcalinos foi efetuada pelo método colorimétrico. A partir dos resultados analíticos, foram calculados os índices de intemperismo k_i (equação 1) e k_r (equação 2), dados por:

$$k_i = 1,70 \times \frac{\text{SiO}_2 (\%)}{\text{Al}_2\text{O}_3 (\%)} \quad (1)$$

$$k_r = 1,70 \times \frac{\text{SiO}_2 (\%)}{\text{Al}_2\text{O}_3 (\%) + [\text{Fe}_2\text{O}_3 (\%) \times 0,64]} \quad (2)$$

Onde SiO_2 , Al_2O_3 Fe_2O_3 correspondem, respectivamente, aos teores de Si, Al e Fe (g kg^{-1}) expressos na forma de óxidos (Tabela 3).

Tabela 3 - Teores de óxidos e índices de intemperismo (K_i e K_r) das amostras de terra

Amostra	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	K_i	K_r
	----- g kg^{-1} -----						
Contaminado	65,0	48,7	189,5	3,0	1,5	2,27	0,65
Não contaminado	109,0	60,2	62,2	3,2	0,3	3,08	1,85

Para se obter o valor semi total do boro e dos metais Ba, Cd, Cu Ni, Pb e Zn, realizou-se a extração pelo método SW-3051 da USEPA que é o procedimento oficial adotado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY) que emprega aquecimento por microondas para análise de solos, lodos e resíduos (ABREU et al., 2001) (Tabela 4), e os valores disponíveis foram analisados pelo extrator DTPA pH 7,3, conforme Lindsay e Norvell (1978) e boro pelo método da água quente (Tabela 5). Nos extratos dos métodos USEPA SW-3051 e DTPA pH 7,3 foram quantificados os teores de Ba, Cd, Cu Ni, Pb, Zn e B (USEPA SW-3051) por espectrometria de emissão óptica em plasma de argônio (ICP-OES).

Tabela 4 - Teor semi total de metais pesados e boro extraídos pelo método da USEPA SW-3051 das amostras de terra

Amostra	Ba	Cd	Cu	Zn	Ni	Pb	B
	----- mg kg^{-1} -----						
Contaminado	380,68	5,71	306,55	2728,75	55,40	2189,57	66,31
Não contaminado	95,94	0,25	5,85	18,80	3,21	13,28	2,49

Tabela 5 – Teor disponível de metais pesados e boro das amostras de terra

Amostra	⁽¹⁾ Ba	⁽¹⁾ Cd	⁽¹⁾ Cu	⁽¹⁾ Zn	⁽¹⁾ Ni	⁽¹⁾ Pb	⁽²⁾ B
	-----mg kg ⁻¹ -----						
Contaminado	2,71	0,51	44,65	123,60	1,12	2,29	28,33
Não contaminado	0,01	ND*	0,69	1,32	0,37	0,62	1,30

*ND – Valores não detectados por ICP-OES

(1) Solução extratora DTPA pH 7,3;

(2) Método da água quente.

As amostras de terra coletadas foram secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm de abertura e colocadas em vasos com capacidade para 1,0 litro. Os vasos foram distribuídos segundo o delineamento experimental em blocos aleatorizados, com quatro repetições, sendo três coletas, dois tipos de amenizantes orgânicos, quatro doses de cada amenizante sendo um tratamento sem adição de amenizantes (controle), segundo esquema fatorial: 2 x 4 totalizando 8 tratamentos x 3 coletas x 4 repetições, totalizando 96 vasos ou parcelas; durante todo o experimento foi conduzido, em cada bloco, quatro vasos com plantas de pinhão-mansão em solo não contaminado (testemunha). Os tratamentos constituíram-se de dois materiais orgânicos aplicados ao solo em quatro doses: 15; 30; 45 g kg⁻¹ e ausência dos amenizantes (dose 0). As doses dos amenizantes foram calculadas a fim de fornecer 15, 30 e 45 g kg⁻¹ de carbono (C), que correspondeu a 77,16, 154,32 e 231,48 g/vaso de solomax, respectivamente; e 67,70, 135,41 e 203,12 g/vaso de turfa, respectivamente; sendo incorporado ao solo de forma homogênea. Após a incorporação das doses dos amenizantes orgânicos, as amostras de terra foram incubadas por 30 dias com umidade referente a 60% da capacidade de retenção de água. Tal umidade foi mantida durante todo o período experimental com pesagem diária dos vasos e adição de água quando necessário.

Os materiais orgânicos utilizados foram turfa negra e um condicionador de solo à base de turfa corrigida com calcário que serão referidos neste trabalho, respectivamente, por Turfa e Solomax, gentilmente cedidas pela empresa Eucamax S/A. Os materiais orgânicos foram secos ao ar, passados em peneira com abertura de malha de 2 mm e analisados quimicamente (Tabelas 6 e 7). As características avaliadas foram:

- **pH em água:** com relação material orgânico:solução 1: 2,5.
- **Matéria orgânica:** perda de massa a 150 °C.
- **Umidade:** perda de massa a 60 °C.

- **Carbono orgânico:** Realizado de acordo com o método para fertilizantes orgânicos e organo-minerais (RODELLA; ALCARDE, 1994). Amostras de 0,25 g do material orgânico seco a 65° C e moído (0,5 mm) foram adicionados 50 mL de uma solução de dicromato de potássio 1,25 mol L⁻¹ e 50 mL de ácido sulfúrico concentrado e aquecidas a ebulição sob refluxo por 30 minutos. Depois de frio, o extrato foi transferido para balão volumétrico de 250 mL completando-se o volume com água destilada. Transferiu-se uma alíquota de 10 mL do extrato para Erlenmeyer contendo 50 mL de água destilada e 0,5 mL do indicador difenilamina sulfonato de bário titulando-se logo em seguida com uma solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal 0,01 mol L⁻¹ até a viragem da cor violeta para a cor verde claro.

- **Nitrogênio total:** método de Kjeldahl em extratos de digestão sulfúrica (BATAGLIA et al., 1983).

- **Capacidade de troca de cátions:** Determinada pelo método utilizado para fertilizantes orgânicos (RODELLA; ALCARDE, 1994). Foram pesados 5,000 g de material orgânico previamente seco a 65° C e moído e 2,0 g de carvão ativado, adicionando-se 100 mL de HCl 0,5 mol L⁻¹ e levados à agitação por 30 minutos. A seguir, o material foi transferido para um funil de Buchner contendo papel de filtro qualitativo faixa azul e sob vácuo sofreu sucessivas lavagens com água destilada, para remover o excesso de ácido, sendo o filtrado descartado. Ainda sob a filtração a vácuo, o material foi lavado, vagarosamente, com 100 mL de solução de acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹, a fim de permitir lenta percolação. O material continuou a ser lavado com água destilada até o volume de aproximadamente 300 mL. O extrato obtido foi titulado com solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH padronizada, empregando-se fenolftaleína como indicador. O cálculo da CTC foi obtido pela equação (3):

$$\text{CTC (mmol}_c\text{ kg}^{-1}\text{)} = (\text{Va}-\text{Vb}) \times \text{N} \times 1000 / \text{m} \quad (3)$$

Sendo: Va é o volume de solução de NaOH gasto na titulação da amostra, em mL; Vb é o volume de solução de NaOH gasto na titulação da prova em branco, em mL) e o m é a massa do substrato, em gramas. O valor N corresponde à concentração exata da solução de NaOH padronizada.

- **Teores semi totais de elementos tóxicos:** Foram avaliados os teores totais de fósforo, cálcio, magnésio, enxofre, boro, zinco, cobre, ferro, manganês, cádmio, cromo, níquel e chumbo pelo

método SW-3051 da USEPA que é o procedimento oficial adotado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY) que emprega aquecimento por microondas para análise de solos, lodos e resíduos (ABREU et al., 2001). Foram pesados 500 mg (com precisão de 1 mg) do material orgânico e transferidos para os frascos de teflon PFA, específico para fornos de microondas, onde foram adicionados 10 mL de ácido nítrico concentrado (65%). Antes de fechar, os frascos foram deixados em repouso por cerca de 15 min. Os frascos foram fechados e levados para forno de microondas. Neste estudo, foram colocados apenas seis frascos para digestão simultânea. Após o término da programação, os frascos foram resfriados até alcançar pressão em torno de 69 kPa (10 psi) e foram abertos sob sistema de exaustão. Os frascos e tampas foram lavados com água e a solução transferida para balões volumétricos de 50 mL, diluídos com água e filtrados antes da determinação das concentrações dos elementos por espectrofotometria de emissão por plasma induzido de argônio (ICP-OES) (Tabela 8).

- **Teores disponíveis dos elementos:** Os teores disponíveis de metais pesados nos materiais orgânicos foram extraídos pelas soluções de DTPA a pH 7,3 (LINDSAY; NORVELL, 1978) que consistiu na adição de 20 ml de solução extratora (dietilenotriaminopentacético - DTPA 0,005 mol. L⁻¹ + trietanolamina - TEA 0,1 mol L⁻¹ + CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ a pH 7,3) em 10 cm³ de solo, agitação por duas horas. A quantificação dos elementos no extrato foi feita por espectrometria de emissão por plasma. (Tabela 8).

- **Ácidos húmicos:** A determinação dos ácidos húmicos seguiu o método proposto pelo International Standart - ISO (1999) que discrimina a forma total, extraída por uma solução alcalina de pirofosfato de sódio e NaOH e a forma livre dos ácidos húmicos extraída por uma solução de hidróxido de sódio. **Ácido Húmico Total:** Foram pesados 0,2000 g de material orgânico previamente seco a 65° C e moído e transferidos para Erlenmeyer contendo 150 mL de uma solução preparada com 15 g pirofosfato de sódio e 7 g hidróxido de sódio dissolvidos em 1000 mL de água. A seguir os Erlenmeyer foram aquecidos, sob agitação constante, em banho maria a 100° C por 2 horas. Depois de resfriado, o extrato foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 200 mL completando-se o volume com água destilada. Transferiu-se uma alíquota de 20 mL do extrato clarificado e centrifugado (30 minutos a 3000 rpm) para um Erlenmeyer adicionando-se 5 mL de uma solução de dicromato de potássio 0,4 mol L⁻¹ e 15 mL de ácido sulfúrico concentrado. A seguir as amostras foram aquecidas a ebulição sob refluxo por

30 minutos. Depois de resfriado, o extrato foi transferido para balão volumétrico de 100 mL, completando-se o volume com água destilada. Transferiu-se uma alíquota de 20 mL do extrato para um Erlenmeyer contendo 50 mL de água destilada e adicionou-se 0,5 mL da solução indicadora difenilamina sulfonato de bário. A seguir procedeu-se a titulação com uma solução de sulfato ferroso amoniacal padronizado $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, até a viragem da cor violeta para a cor verde claro. **Ácido Húmico Livre:** Para a determinação da fração livre dos ácidos húmicos utilizou-se uma solução preparada com 10 g de NaOH e procede-se conforme descrito para a fração total. **Ácido Fúlvico:** O método ISO (1999) não contempla a determinação de ácidos fúlvicos portanto para a determinação desta forma, após a determinação dos ácidos húmicos, uma alíquota de 50 mL do extrato alcalino clarificado foi centrifugada por 30 minutos a 3000 rpm, transferida para um becker e acidificada com H_2SO_4 até pH 1,0 - 1,5. Após repouso de 24 horas para floculação e precipitação dos ácidos húmicos, o extrato clarificado foi centrifugado (30 minutos a 3000 rpm) para separação dos ácidos húmicos e ácidos fulvicos e uma alíquota de 20 mL do extrato de ácido fúlvico foi transferida para Erlenmeyer para determinação do carbono oxidável conforme descrito anteriormente. O cálculo do teor de ácido húmico ou ácido fúlvico total ou livre presente nos materiais orgânicos é expresso em termos de carbono orgânico pela equação (4):

$$\text{g kg}^{-1} (\text{carbono orgânico}) = [(V_b - V_a) \times N \times 5,0 \times 10,0 \times (100/m)] \quad (4)$$

Sendo: V_a é o volume de solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra, em mL; V_b é o volume de solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da prova em branco, em mL; m é a massa da amostra, em gramas; N corresponde a concentração exata da solução de sulfato ferroso amoniacal e os valores 5,0 e 10,0 corresponde a razão diluição na titulação e na oxidação.

Tabela 6 - Características dos materiais orgânicos utilizados como amenizantes da toxicidade

Determinação	Unidade	Solomax ⁽¹⁾	Turfa ⁽¹⁾
pH H ₂ O		6,0	4,0
Umidade	%	37,45	40,05
Carbono orgânico	g kg ⁻¹	194,40	221,54
Ácido Húmico	g kg ⁻¹	124,70	83,10
CTC	mmol _c kg ⁻¹	704,03	632,06
N total	g kg ⁻¹	11,75	7,01
C/N		16,54	31,60
⁽²⁾ P	g kg ⁻¹	0,58	0,27
⁽²⁾ K	g kg ⁻¹	1,68	0,19
⁽²⁾ Ca	g kg ⁻¹	1,80	0,96
⁽²⁾ Mg	g kg ⁻¹	7,10	0,52
⁽²⁾ Na	g kg ⁻¹	0,15	0,32
⁽²⁾ Al	g kg ⁻¹	14,68	12,07
⁽²⁾ S	g kg ⁻¹	0,18	0,15

⁽¹⁾ Materiais com base no peso seco;⁽²⁾ Método USEPA SW 3051.

Tabela 7 - Concentração de metais pesados e boro nos amenizantes orgânicos

	Ba	Cd	Cu	Zn	Ni	Pb	B ⁽³⁾
DTPA⁽¹⁾	-----mg kg ⁻¹ -----						
Solomax	0,04	0,01	0,52	1,71	0,47	1,72	0,07
Turfa	0,08	0,01	0,60	5,97	0,42	1,47	0,04
USEPA⁽²⁾	-----mg kg ⁻¹ -----						
Solomax	69,76	0,03	13,19	8,89	47,36	12,20	1,59
Turfa	57,67	0,07	9,79	6,63	6,00	12,75	1,85

⁽¹⁾ DTPA pH 7.3 – teor disponível⁽²⁾ USEPA SW-3051 – teor semi total⁽³⁾ Extraído pelo método da água quente

Antes do experimento, um ensaio piloto foi conduzido por dois meses com as mesmas doses de amenizantes orgânicos e delineamento proposto neste experimento. Este ensaio buscou selecionar plantas que apresentassem melhor tolerância e desenvolvimento em condições de contaminação por metais pesados em trabalhos desenvolvidos no Brasil. As espécies testadas foram: feijão-de-porco (*Canavalia ensiformis*), girassol (*Helianthus annuus* L.) e pinhão-mansão (*Jatropha curcas*). A cultura do pinhão-mansão foi escolhida por apresentar rusticidade e bom desenvolvimento em condições de estresse por contaminação a metais pesados e, por não apresentar sintomas visuais de toxicidade nas folhas durante os 60 dias de avaliação (Figura 3).

Figura 3 – Plantas selecionadas para o ensaio piloto após 60 dias de cultivo em solo contaminado com metais pesados

Após a incubação dos materiais orgânicos, foi aplicada solução nutritiva contendo nitrogênio, fósforo, potássio e molibdênio a fim de fornecer 300 mg dm^{-3} de nitrogênio na forma de nitrato de amônio, 300 mg dm^{-3} de fósforo na forma de fosfato de sódio, 200 mg dm^{-3} de potássio na forma de cloreto de potássio e 10 mg dm^{-3} de molibdênio na forma de molibdato de amônio. Essa mistura de soluções foi aplicada em cada unidade experimental e incubada por 10 dias com umidade referente a 60% da capacidade de retenção de água. E a cada 15 dias uma nova solução foi aplicada para promover maior crescimento e estabelecimento das plantas, com fornecimento de 70, 30 e 30 mg dm^{-3} de nitrogênio, fósforo e potássio, respectivamente.

Dez dias após a aplicação dos nutrientes e quarenta dias após o início da incubação dos amenizantes orgânicos no solo, foi realizada a semeadura utilizando-se seis sementes por vaso e deixando-se duas plantas por vaso após o desbaste.

Amostras de folhas aos 24, 48, 72, 96 e 120 dias após a germinação (DAG) foram coletadas e todo o material colhido foi secado em estufa a 65°C até peso constante, pesado e submetido à determinação da concentração de metais pesados e boro nestes tecidos, segundo os procedimentos descritos no método SW-3050B da USEPA; para posteriormente, calcular e monitorar a taxa de acúmulo ao longo do tempo para plantas de pinhão-manso.

As coletas de colmos e raízes foram realizadas aos 24, 72 e 120 dias após a germinação e encaminhados para quantificação da concentração de metais pesados e boro nestes tecidos; para posteriormente, calcular e monitorar a taxa de acúmulo ao longo do tempo. Sendo também avaliados nas mesmas épocas de coleta de folhas (24, 48, 72, 96 e 120 DAG) a altura das plantas e o número de folhas por unidade experimental. A quantidade acumulada na parte aérea foi calculada da seguinte forma, conforme Zeitouni (2003) (equação 5):

$$QA = \frac{[] PA \times MS}{1000} \quad (5)$$

Onde QA = Quantidade Acumulada (mg/vaso)

[] PA= Concentração na parte aérea (mg kg⁻¹)

MS = Massa seca produzida por vaso (g)

Aos 120 dias após o plantio, foi realizado o corte das plantas a 2 cm da base, separando folha, colmo e raízes. Todo o material colhido foi secado, pesado, moído e encaminhado para digestão das partes das plantas (folhas, colmo e raiz) em forno de microondas especial (marca CEM-Mars-Xpress), conforme a metodologia descrita em Wu et al. (1997) e quantificação dos teores dos metais pesados por espectrometria de emissão óptica em plasma de argônio (ICP-OES).

A transferência dos elementos do solo para a planta foi avaliada pelo fator de transferência (F), adaptado de Lubben e Sauerbeck (1991), que indicam o método USEPA 3051 para determinação do teor semi total do metal no solo (Equação 6).

$$F = CPT / CT \quad (6)$$

Em que: CPT= concentração dos elementos na planta toda (folhas + colmos + raízes), em mg kg⁻¹;

CT= concentração total dos elementos no solo (USEPA SW 3051), em mg kg⁻¹;

A translocação dos elementos foi avaliada por meio do índice de translocação (IT), em que é estimada a capacidade da planta em translocar cada elemento da raiz para a parte aérea, conforme sugerido por Abichequer e Bohnen (1998) (Equação 7).

$$IT \% = (QPA / QAP) \times 100 \quad (7)$$

Em que: QPA= quantidade acumulada dos elementos na parte aérea (folha + colmo), em mg/vaso;

QAP= quantidade acumulada dos elementos na planta toda (folha + colmo + raiz), em mg/vaso.

A partir desses índices, foi determinada a eficiência de remoção (E) dos elementos (Equação 8):

$$E\% = (QPA / QAT) \times 100 \quad (8)$$

Em que: QPA= quantidade acumulada dos elementos na parte aérea, em mg/vaso;

QAT= quantidade acumulada total dos elementos a serem extraídos, em mg/vaso.

Foram coletadas amostras de terra dos vasos aos 24, 72 e 120 dias após a germinação das plantas afim de avaliar o teor disponível e o teor semi total dos metais pesados, conforme a metodologia proposta pela USEPA SW-3051. Para quantificação dos teores disponíveis dos metais pesados foi utilizado o extrator DTPA pH 7,3 (Diethylene Triamine Penta Acetic Acid) e o método da água quente para o boro.

A análise de variância foi usada para testar a significância ($P < 0,05$) dos tratamentos e o teste de Tukey ($P < 0,05$) foi utilizado para comparação das médias. Toda análise estatística foi executada usando o aplicativo “Statistical Analysis System” (SAS, 2000).

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Caracterização do solo e dos materiais orgânicos

2.3.1.1 Solo

A análise química da amostra de terra utilizada no estudo revelou que este não apresentava limitações quanto à fertilidade (Tabela 1), revelando ausência de acidez, teores adequados de macronutrientes e saturação por bases bastante elevada. Entretanto, este solo mostrou teores semi totais elevados de Zn ($2728,75 \text{ mg kg}^{-1}$), Cu ($306,55 \text{ mg kg}^{-1}$), Cd ($5,71 \text{ mg}$

kg^{-1}), Ba ($380,68 \text{ mg kg}^{-1}$), Ni ($55,40 \text{ mg kg}^{-1}$), B ($66,31 \text{ mg kg}^{-1}$) e Pb ($2189,57 \text{ mg kg}^{-1}$) (Tabela 8). Estes teores foram superiores aos normalmente encontrados em materiais de solo (ALLOWAY, 1995). O teor semi total de todos os elementos em estudo está acima dos valores definidos para referência de qualidade, prevenção e intervenção para áreas agrícolas, com exceção do Ni neste caso, cenário onde o solo amostrado para este trabalho se insere. Os Valores Orientadores são concentrações de substâncias químicas que fornecem referência sobre a condição da qualidade de solo e de águas subterrâneas e são utilizados como instrumentos para prevenção e controle da contaminação e gerenciamento de áreas contaminadas sob investigação no Estado de São Paulo. Esses valores dividem-se em valor de referência de qualidade – VRQ, valor de prevenção – VP e valor de intervenção – VI (agrícola, residencial e industrial) (CETESB, 2005).

Tabela 8 – Valores de referência de qualidade, prevenção e intervenção para áreas agrícolas e teores semi totais de metais pesados e boro no solo contaminado

Metais Pesados	Referência de qualidade	Prevenção	Intervenção em áreas agrícolas APM _{Max} ⁽¹⁾	Teor semi total
	-----mg kg ⁻¹ -----			
B	-	-	-	66,31
Ba	75	150	300	380,68
Cd	<0,5	1,3	3,0	5,71
Cu	35	60	200	306,55
Ni	13	30	70	55,40
Pb	17	72	180	2189,57
Zn	60	300	450	2728,75

⁽¹⁾ valor de intervenção para solos no cenário Agrícola / Área de Proteção Máxima.

2.3.1.2 Amenizantes orgânicos

As análises física e química dos amenizantes orgânicos encontram-se nas Tabelas 6 e 7. Dentre os materiais analisados, a turfa, apresentou os maiores teores de carbono orgânico e o solomax maior CTC. Entretanto, a relação CTC/C um pouco mais elevada foi verificada para o solomax, indicando que o carbono presente neste material é ligeiramente mais reativo (SANTOS, 2005).

Frequentemente os materiais orgânicos são caracterizados quanto aos teores de ácidos húmicos e fúlvicos. Essas designações têm sido objeto de crítica por serem definidas em termos operacionais, ou seja em função do procedimento analítico adotado, mas, de maneira geral, ainda bastante utilizadas. Admite-se assim que os ácidos húmicos são formados por diferentes

compostos orgânicos, amorfos de alto peso molecular que ocorrem como ácidos livres e como sais metálicos, os chamados humatos. Os constituintes que formam o extrato húmico total se caracterizam por serem solúveis em meio alcalino, porém, ao se acidificar drasticamente o meio, atingindo-se pH 1 ou 2, os ácidos húmicos flocularão e precipitarão, enquanto os ácidos fúlvicos continuarão dissolvidos. Os teores de ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF), expressos em termos de carbono orgânico nos materiais orgânicos considerados no presente estudo foram determinados segundo o método ISO 5073:1999 (Tabela 9).

Tabela 9 – Teor de ácidos fúlvicos e ácidos húmicos nos materiais orgânicos expresso em teores de carbono orgânico

	Ácidos húmicos		Ácidos Fúlvicos	
	Livre	Total	Livre	Total
	----- g kg ⁻¹ de carbono orgânico -----			
⁽¹⁾ Solomax	129,30	133,90	34,70	44,10
⁽¹⁾ Turfa	133,30	144,10	38,30	43,00

⁽¹⁾ material orgânico em base seca.

A distinção entre ácidos húmico total e livre não se mostra particularmente expressiva, indicando que a ação conjunta dos agentes alcalinizantes NaOH e pirofosfato foi similar a do NaOH isolada. O teor de ácido fúlvico foi efetuado no sobrenadante do extrato ácido no qual a fração ácido húmico se precipitou e não consta do método original. Contudo, pode-se considerar que a caracterização do ácido fúlvico é interessante, pois uma fração não desprezível do carbono orgânico dos materiais se encontra nessa fração. A razão AH/AF livre (Tabela 10) para a turfa foi semelhante a do Solomax; a semelhança entre a turfa e o solomax com relação aos teores de ácidos húmicos já era esperada pois este último é um produto comercial a base de turfa.

Tabela 10 – Razão entre a quantidade de ácido húmico (AH) e ácido fúlvico (AF) livre e total nos amenizantes orgânicos

	AH/AF livre	AH/AF total
Solomax	3,73	3,04
Turfa	3,48	3,35

2.3.2 Teores disponíveis de metais pesados e boro no solo

Ao final do cultivo das plantas observou-se que a aplicação dos materiais orgânicos influenciou alguns atributos do solo (Tabelas 11 e 12). De acordo com Vázquez et al. (2006), materiais mais facilmente decompostos podem alterar o pH do solo; o pH H₂O apresentou ligeira redução variando de 7,3 no controle para 6,8 na maior dose de solomax; quando foi fornecido doses de turfa o pH H₂O também apresentou redução variando de 7,4 para 6,9, tais reduções foram de 6,44 e 6,50% nos tratamentos com solomax e turfa, respectivamente. O pH CaCl₂ e pH KCl quando fornecido doses de solomax apresentaram redução de 5,10 e 4,40%, respectivamente, quando doses de turfa foi adicionado ao solo a redução foi de 4,69 e 4,56% para pH CaCl₂ e pH KCl, respectivamente.

O Δ pH apresentou decréscimo com a adição das doses de solomax de -0.25 para -0.10 com o fornecimento da maior dose. Já com a adição da turfa tal redução não apresentou diferença com o incremento das doses. A condutividade elétrica já considerada elevada foi incrementada de 1273,75 para 2980,15 $\mu\text{S cm}^{-1}$ quando adicionado solomax e de 1274,71 para 1708,42. $\mu\text{S cm}^{-1}$ nos tratamentos com turfa, aumentos de 133,97 e 34,10%, respectivamente.

Os valores de pH H₂O, pH CaCl₂, pH KCl e delta pH diminuíram no solo ao longo das coletas, apenas a condutividade elétrica teve seu valor incrementado no solo ao longo do tempo de cultivo das plantas. A diminuição do pH na solução do solo já era esperada, pois ao longo do cultivo das plantas as raízes exsudam ácidos orgânicos na solução que promovem decréscimo do pH. A elevada condutividade elétrica do solo durante o experimento pode ser atribuída à composição química dos amenizantes e a prática de altas quantidades de calagem realizada na área coletada, observa-se que a maior condutividade foi nos tratamentos que receberam solomax; isso deve-se à adição de calcário à sua composição.

Tabela 11 – Valores de pH H₂O, pH CaCl₂, pH KCl, Δ pH e condutividade elétrica do solo contaminado com metais pesados e boro após adição das doses de amenizantes orgânicos

Dose de C g kg ⁻¹	pH H ₂ O	pH CaCl ₂	pH KCL	Δ pH	Condutividade μS cm ⁻¹
Solomax					
0	7,30 A	7,06 A	7,04 A	-0,25 A	1273,75 C
15	7,04 B	6,85 B	6,86 B	-0,17 B	2140,60 B
30	6,91 C	6,78 BC	6,80 BC	-0,10 B	2633,53 AB
45	6,83 C	6,70 C	6,73 C	-0,10 B	2980,15 A
Média	7,02	6,84	6,86	-0,16	2257,00
Turfa					
0	7,39 A	7,04 A	7,02 A	-0,23	1274,71 B
15	7,18 B	6,90 B	6,93 B	-0,25	1565,42 AB
30	7,04 C	6,81 C	6,80 C	-0,23	1446,86 AB
45	6,91 D	6,71 B	6,70 D	-0,21	1708,42 A
Média	7,11	6,86	6,87	-0,24	1498,61
Coletas (DAG)					
Solomax					
24	7,11 A	6,90 A	6,89 A	-0,21 A	1904,68 B
72	7,01 B	6,83 B	6,86 AB	-0,14 B	2680,00 A
120	6,94 B	6,79 B	6,82 B	-0,12 B	2186,34 B
Turfa					
24	7,22 A	6,93 A	6,91 A	-0,31 A	1118,57 B
72	7,05 B	6,81 B	6,83 B	-0,21 B	1628,25 A
120	7,06 B	6,84 B	6,86 AB	-0,19 B	1748,61 A
FV			Solomax		
Dose	*	*	*	*	*
Coleta	*	*	*	*	*
Dose*Col.	ns	ns	ns	ns	ns
			Turfa		
Dose	*	*	*	ns	*
Coleta	*	*	*	*	*
Dose*Col.	ns	ns	ns	ns	ns

† = médias em cada coluna (A,B,C) seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Os teores de cálcio, magnésio, potássio, sódio e a capacidade de troca catiônica foram aumentados com o fornecimento das doses de solomax e turfa (Tabela 12). Com o aumento das doses de solomax de 0 a 45 g kg⁻¹ o incremento da CTC, Ca, Mg, K e Na foi de 169,50; 45,73; 218,08; 6,96 e 1,89%, respectivamente. Quando foi adicionado turfa como amenizante o incremento da CTC, Ca e Mg foi de 137,28; 41,17 e 84,17%, respectivamente, percentual abaixo do aumento proporcionado pelo solomax. A adição da turfa, em função das doses aplicadas, acarretou leve diminuição nos teores de K e Na, em torno de 7,10 e 6,91%, respectivamente.

A incorporação de matéria orgânica pode auxiliar o processo de revegetação de áreas degradadas, por promover a melhoria estrutural e maior retenção de umidade do solo, o fornecimento de macro e micronutrientes, além de interferir positivamente no ciclo de vários nutrientes e atuar na complexação e quelação de cátions metálicos (LOGAN, 1992).

Tabela 12 – Teores de Ca, Mg, K, Na e CTC pelo método da troca compulsiva em solo contaminado com metais pesados e boro após adição dos amenizantes orgânicos

Dose de C g kg ⁻¹	CTC	Ca	Mg	K	Na
	----- mmol _c dm ⁻³ -----			----- mg kg ⁻¹ -----	
Solomax					
0	58,82 D	110,19 C	24,88 D	15,66	13,25
15	98,11 C	137,91 B	45,89 C	15,91	13,08
30	129,65 B	146,64 B	59,80 B	16,33	12,83
45	158,52 A	160,58 A	79,14 A	16,75	13,50
Média	111,28	138,83	52,43	16,16	13,16
Turfa					
0	57,80 D	110,31 D	21,42 C	15,78 A	13,16
15	95,46 C	135,29 C	29,39 B	14,75 AB	11,91
30	121,68 B	144,10 B	31,97 B	13,83 B	12,16
45	137,15 A	155,73 A	39,45 A	14,66 B	12,25
Média	103,28	136,33	31,42	14,60	12,39
Coleta (DAG)					
Solomax					
24	110,31	133,43	52,87	16,06	13,12
72	111,52	141,92	53,86	16,75	13,31
120	112,00	141,14	50,58	15,68	13,06
Turfa					
24	101,72	133,35 B	32,25 A	14,68 AB	12,06
72	102,15	137,51 AB	32,93 A	15,43 A	12,93
120	105,97	138,12 A	29,09 B	13,68 B	12,18
FV			Solomax		
Dose	*	*	*	ns	ns
Coleta	ns	ns	ns	ns	ns
Dose*Col.	ns	ns	ns	ns	ns
			Turfa		
Dose	*	*	*	*	ns
Coleta	ns	*	*	*	ns
Dose*Col.	ns	ns	ns	ns	ns

† = médias em cada coluna (A,B,C) seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Ao longo das coletas apenas os teores de Ca, Mg e K foram influenciados pelo fornecimento do amenizante turfa. Observou-se decréscimo no conteúdo de Mg e K no solo durante as três coletas, o decréscimo do conteúdo de Mg foi de 32,25 aos 24 DAG para 29,09

mmol_c dm⁻³ aos 120 DAG e do K foi de 14,68 para 13,68 mg kg⁻¹ aos 120 DAG. Já o teor de Ca foi incrementado de 133,35 mmol_c dm⁻³ aos 24 DAG para 138,12 mmol_c dm⁻³ aos 120 DAG. Tal incremento pode ser explicado pela maior mineralização da turfa aos 120 dias de cultivo das plantas.

O fornecimento das doses dos amenizantes orgânicos influenciou a disponibilidade dos metais pesados no solo (Tabela 13), exceto para a disponibilidade do boro que não apresentou diferença com o fornecimento das doses de solomax e turfa. A aplicação inadvertida do resíduo elevou os teores de metais pesados (Ba, Cu, Ni, Pb e Zn) e de boro no solo, extraído por método da água quente. Segundo Raij et al. (1997), concentrações de B acima de 0,6 mg dm⁻³ já são altas. Esse aumento da concentração de B no solo foi, provavelmente, devido à alta concentração desse elemento no resíduo, já que o mesmo possuía teor de 270 mg kg⁻¹ de B (NOGUEIROL, 2008).

O teor de boro no solo não diferiu com o aumento das doses de solomax e turfa assim como ao longo das coletas de solo, porém ao observar as médias das observações nota-se pequeno decréscimo no conteúdo deste elemento. A matéria orgânica concentra a maior parte do B que irá suprir as exigências das plantas (MALAVOLTA, 1980). O boro é liberado para a solução do solo após a mineralização da matéria orgânica, podendo, a partir daí, seguir vários caminhos, tais como ser absorvido pelas plantas, ser perdido por lixiviação ou ser adsorvido pelos colóides do solo (BERGER; PRATT, 1963). Correlações positivas foram verificadas por Elrashidi e O'Connor (1982), entre o teor de matéria orgânica e a adsorção de B. A presença de matéria orgânica no solo pode fazer decrescer o conteúdo de B na solução do solo, especialmente em valores de pH na faixa entre 7,0 e 8,5 (YERMIYAHU et al., 1995).

Trabalhando com este mesmo solo, Nogueirol (2008) avaliou separadamente solo + resíduo, resíduo e apenas o solo, observou que amostras de resíduo e solo + resíduo apresentaram maiores teores de B do que as amostras de solo somente, tais valores foram 13,9; 17,5 e 13,0 mg kg⁻¹ para solo + resíduo, resíduo e apenas o solo, respectivamente. Este autor observou ainda que no solo sob mata e no solo sob cana-de-açúcar localizados próximos à área contaminada os teores de B também foram altos, embora menores do que nas amostras com resíduo, o que pode ser resultante do material de origem deste solo (local de possível ocorrência de turmalina como material de origem), já que a área de mata não sofreu ação antrópica, enquanto a de cana-de-açúcar não recebe fertilizantes contendo elevados teores do elemento.

O teor de boro extraído por água quente neste trabalho apresentou valores três vezes maiores aos observados por Nogueirol (2008). Esta diferença no teor do boro no mesmo solo pode ser explicada pela época da coleta, maior disponibilidade deste elemento no solo ao longo do tempo e, principalmente, pela heterogeneidade na distribuição do resíduo na área promovendo mesmo em pequenas distâncias de pontos de coleta valores bem distintos. Acredita-se que este seja o maior motivo na dificuldade de comparar os trabalhos de outros pesquisadores já realizados na área contaminada estudada.

O solo não é homogêneo e esta heterogeneidade cria um problema real em amostras representativas; há também a variabilidade no processo de amostragem de plantas e outros organismos e isto faz com que a análise e avaliação de alguns dados se torne impossível. Portanto, as comparações quantitativas dos dados analíticos dos solos, plantas e tecidos de animais têm sido muitas vezes dificultada (KABATA-PENDIAS, 2010).

Os teores disponíveis de bário foram maiores na ausência dos amenizantes orgânicos e com a adição destes houve redução dos teores de bário no solo. Ou seja, maior teor de bário estava disponível para absorção das plantas quando não houve o fornecimento dos amenizantes. Com a adição dos amenizantes orgânicos a redução na disponibilidade foi de 31 e 21% com o fornecimento da maior dose de solomax e turfa, respectivamente. Ao longo das coletas o teor de bário tornou-se mais disponível à absorção das plantas independentemente do tipo do amenizante fornecido. Na coleta aos 120 dias após a germinação (DAG) o teor de bário foi 604% e 582% maior do que aos 24 DAG para os amenizantes solomax e turfa, respectivamente.

O teor de cádmio no solo aumentou de 0,68 a 0,84 mg kg⁻¹ com o incremento das doses de solomax e quando adicionou-se doses de turfa a disponibilidade de cádmio aumentou de 0,64 para 0,75 mg kg⁻¹. Ao longo das coletas o teor de cádmio disponível também aumentou de 0,37 para 1,34 mg kg⁻¹ quando adicionado solomax e, para turfa o incremento foi de 0,39 para 1,26 mg kg⁻¹.

Tabela 13 – Teores disponíveis de metais pesados e boro após o cultivo das plantas

Dose de C g kg ⁻¹	⁽²⁾ B	⁽¹⁾ Ba	⁽¹⁾ Cd	⁽¹⁾ Cu	⁽¹⁾ Ni	⁽¹⁾ Pb	⁽¹⁾ Zn
	----- mg kg ⁻¹ -----						
	Solomax						
0	31,79	1,77 A	0,68 C	37,24 A	1,02 B	9,36 B	152,21 A
15	32,72	1,32 B	0,76 B	32,23 B	1,19 A	10,72 AB	151,42AB
30	32,43	1,25 B	0,78 AB	28,30 BC	1,12 AB	12,89 AB	148,09 B
45	31,67	1,22 B	0,84 A	27,94 C	1,07 AB	13,86 A	144,37 C
Média	32,15	1,39	0,76	31,43	1,10	11,71	149,02
	Turfa						
0	31,82	1,79 A	0,64 B	37,50A	1,17	9,86	155,23
15	32,64	1,64 AB	0,71 AB	31,93 B	1,09	11,36	149,15
30	32,05	1,49 BC	0,79 A	32,27 AB	1,16	11,34	150,01
45	31,52	1,41 C	0,75 AB	27,62 B	1,08	11,09	147,39
Média	32,00	1,58	0,73	32,26	1,09	10,91	149,69
	Coletas (DAG)						
	Solomax						
24	31,63	0,43 C	0,37 C	24,67 B	0,52 C	12,73 A	117,12 C
72	32,65	0,70 B	0,58 B	35,98 A	0,81 B	11,77 A	121,71 B
120	32,18	3,03 A	1,34 A	33,64 A	1,97 A	10,63 A	208,24 A
	Turfa						
24	32,07	0,51 C	0,39 C	27,93 B	0,56 C	12,61 A	119,00 B
72	32,18	0,74 B	0,54 B	35,89 A	0,78 B	9,76 B	120,67 B
120	31,74	3,48 A	1,26 A	32,97 A	1,93 A	10,36 AB	209,40 A
FV	Solomax						
Dose	ns	*	*	*	*	*	*
Coleta	ns	*	*	*	*	*	*
Dose*Col.	ns	*	ns	ns	ns	*	*
	Turfa						
Dose	ns	*	*	*	ns	ns	ns
Coleta	ns	*	*	*	*	*	*
Dose*Col.	ns	*	ns	ns	ns	*	ns

† = médias em cada coluna (A,B,C) seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey;

⁽¹⁾ Solução extratora: DTPA pH 7,3;

⁽²⁾ Solução extratora: água quente.

Com o incremento das doses de solomax e turfa os teores disponíveis no solo de Cu diminuíram. Tal decréscimo foi semelhante para os dois amenizantes sendo de 37,24 para 27,94 mg kg⁻¹ quando adicionado solomax e de 37,50 para 27,62 mg kg⁻¹ quando fornecido turfa. Este decréscimo corresponde a cerca de 25% do Cu encontrado no solo sem adição de matéria orgânica. Os teores disponíveis de Cu aumentaram em função do tempo de coleta, tanto para solomax quanto para adição de turfa. Tal aumento deve-se à maior mineralização da turfa e do solomax promovendo maior disponibilização do cobre ao longo do tempo. Utilizando turfa e torta de filtro como amenizantes orgânicos, Jorge (2009) observou que as doses de torta promoveram

aumento nos teores de Cu e Zn disponíveis no solo, o autor explica que o aumento na disponibilidade destes elementos deve-se ao efeito de degradação da torta de filtro, o autor explica ainda que este aumento pode ser a origem desta maior disponibilidade de Cu e Zn em relação à turfa, em que obteve maior adsorção e, consequentemente, redução do teor disponível.

Bloom e McBride (1979) observaram que a turfa rica em ácidos húmicos, é ligante de cátions divalentes, como Cd, Ni e Zn, com íons hidratados, exceto para o Cu^{2+} , o qual é coordenado com o oxigênio funcional da turfa e resulta numa forte ligação do cobre. Kalmykova et al. (2008) investigaram a capacidade adsortiva de metais pesados pela turfa e resíduo da queima de torta de fibra, o qual é proveniente da indústria da madeira, observaram que ambos foram eficientes em adsorver os metais Pb, Cu, Zn e Cr, na mesma proporção

O teor de Ni teve pequeno aumento na sua disponibilidade com o fornecimento das doses de solomax e não apresentou diferença com o fornecimento das doses de turfa. Porém, ao longo do tempo os teores de Ni aumentaram de 0,52 para 1,97 mg kg^{-1} nos tratamentos com solomax e de 0,56 para 1,93 mg kg^{-1} nos tratamentos com turfa. A maior disponibilização de Ni no solo ao final do experimento pode ser atribuída à mineralização dos amenizantes orgânicos.

Com o aumento da dose de solomax e turfa o teor de Pb disponível aumentou em 48,08 e 12,47%, respectivamente. Ao longo das coletas o teor de Pb não apresentou diferença quando foi adicionado solomax e, para turfa a disponibilidade do chumbo foi reduzida, o que pode ser explicado pelo maior teor de carbono orgânico neste amenizante (Tabela 7). Entretanto, Ribeiro-Filho et al. (2001) verificaram que a adição de materiais orgânicos ao solo não tem efeito na quantidade de Pb ligada à matéria orgânica, em virtude da maior afinidade do elemento pelos componentes mais estáveis do solo (SHEPPARD; THIBAUT, 1992).

Com o incremento das doses dos amenizantes orgânicos a disponibilidade do Zn foi diminuída. Quando adicionado solomax o decréscimo foi de 152,21 para 144,37 mg kg^{-1} e de 155,23 para 147,39 mg kg^{-1} nos tratamentos com turfa, porém para esse amenizante não houve diferença entre doses. A adsorção de zinco pelos solos e seus constituintes tem sido extensivamente estudada. Argila e matéria orgânica podem adsorver zinco fortemente e, aparentemente, dois mecanismos de adsorção de zinco ocorrem: um em condições ácidas, relacionado a sítios de troca catiônica e outro, em condições alcalinas, que é considerado quimiossorção, sendo esta amplamente afetada pelos ligantes orgânicos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

2.3.3 Teores semi totais de metais pesados e boro no solo

A aplicação de matéria orgânica via solomax e turfa influenciou os teores semi totais de zinco, quando aplicado doses de solomax os teores de zinco diminuíram de 2641,40 para 2319,22 mg kg⁻¹ com o incremento das doses deste amenizante (Tabela 14); já o teor de níquel foi alterado com adição de turfa, o maior teor de níquel no solo (92,14 mg kg⁻¹) foi observado quando adicionado 30 g kg⁻¹ de turfa. Para os demais elementos analisados não ocorreram alterações com os tratamentos aplicados. Isso pode ter ocorrido devido ao tipo de extração que é proposta pelo método da USEPA SW-3051.

O método SW-3051 utiliza aquecimento por microondas e a oxidação da matéria orgânica é realizada pelo ácido nítrico e a fração silicatada não é solubilizada. Sendo assim, o teor total real de metais pesados, em amostras com alto teor de sílica, não devem ser quantificados por estes dois métodos. Já o método 3052 utiliza uma proporção variada de ácidos nítrico e fluorídrico, permitindo a dissolução total da amostra. Porém, Abreu et al. (2006) verificaram que o método SW-3051 juntamente com o SW-3050B estão entre os mais utilizados para a abertura de amostras, sendo que dentre suas vantagens estão o menor tempo de digestão das amostras, melhor controle de contaminações, dissolução mais completa das amostras e menor perda dos elementos voláteis.

Apenas o teor de zinco foi influenciado com o tempo das coletas quando adicionado ambos os amenizantes. Aos 24 dias de coleta nos tratamentos com solomax o teor de zinco no solo foi de 2615,16 mg kg⁻¹ e aos 120 dias o teor foi de 1838,33 mg kg⁻¹, representando redução de 29,70%. Quando fornecido turfa como amenizante da toxicidade o teor de zinco aos 24 DAG foi de 2711,90 mg kg⁻¹ e aos 120 dias foi de 1842,05 mg kg⁻¹, apresentando decréscimo de 32,08%. Ou seja, o zinco ficou mais adsorvido à turfa, isto pode ser explicado ao maior teor de carbono orgânico presente neste amenizante e ao pH do solo.

A retenção de zinco pelo solo é fortemente influenciada pelo pH, sendo elevada em alto pH (ALCÂNTARA; CAMARGO, 2001), influenciado pelo teor do metal no solo (BASTA; TABATABAI, 1992), pela CTC (CUNHA et al., 1994), pelo conteúdo da matéria orgânica (LEWIS; RULE, 2001), e pelas características mineralógicas do solo (ZIPER et al., 1988).

Como observado neste trabalho, Jorge (2009) também verificou que o teor total de Ba, B, Zn, Cd, Ni e Pb, extraído pelo método USEPA SW-3051, não apresentou alteração no seu

conteúdo no solo com o aumento das doses de turfa e torta de filtro como amenizantes orgânicos. A determinação dos teores semi totais de elementos em solo é uma importante ferramenta para monitorar a poluição ambiental, inclusive a Cetesb utiliza esta quantificação para definir os valores orientadores para solo e água, com relação aos elementos presente nos mesmos.

Tabela 14 – Teores semi totais de metais pesados e boro após o cultivo das plantas

Dose de C g kg ⁻¹	B	Ba	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
----- mg kg ⁻¹ -----							
Solomax							
0	68,91	346,02	9,26	591,19	65,71	328,56	2641,40A
15	64,06	316,38	5,54	433,23	64,52	478,53	2377,85AB
30	58,38	313,08	10,21	455,72	66,29	328,56	2402,53AB
45	57,02	309,23	5,28	746,14	58,51	412,82	2319,22 B
Média	62,10	321,18	7,57	556,57	63,76	401,78	2435,25
Turfa							
0	68,70	345,00	9,76	591,90	65,40 AB	387,19	2639,40
15	66,73	309,40	6,41	569,60	67,51 AB	424,63	2535,77
30	63,80	320,11	13,50	566,90	92,14 A	372,16	2644,90
45	58,29	295,56	7,59	468,56	63,24 B	388,27	2341,09
Média	64,43	317,77	9,19	548,86	36,25	393,06	2540,79
Coletas (DAG)							
Solomax							
24	55,87 B	318,54	7,53	507,95	59,84	389,05	2615,16 A
72	66,60 A	313,94	5,64	613,37	67,60	455,67	2852,27 A
120	63,82 AB	331,05	9,55	548,39	63,84	360,60	1838,33 B
Turfa							
24	58,06 B	321,71	14,96	498,05	63,87	348,62	2711,90 B
72	63,75 AB	306,25	6,15	551,97	72,00	420,63	3068,42 A
120	71,49 A	325,35	6,45	596,57	80,48	409,94	1842,05 C
FV	Solomax						
Dose	ns	ns	ns	ns	ns	ns	*
Coleta	*	ns	ns	ns	ns	ns	*
Dose*Col.	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Turfa							
Dose	ns	ns	ns	ns	*	ns	ns
Coleta	*	ns	ns	ns	ns	ns	*
Dose*Col.	ns	ns	ns	ns	*	ns	ns

† = médias em cada coluna (A,B,C) seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey;

⁽¹⁾ Método extrator: USEPA SW-3051.

2.3.4 Produção, capacidade de absorção e acúmulo de metais pesados e boro em plantas de pinhão manso

2.3.4.1 Sintomas de toxicidade

Sintomas progressivos de toxicidade de metais pesados e boro apareceram na parte aérea das plantas, caracterizados por clorose internerval generalizada, pontos, nervuras e manchas escuras, encarquilhamento, redução do crescimento e em casos severos, necrose e morte das folhas (Figura 4). Vários autores encontraram sintomas semelhantes para espécies de eucalipto (ACCIOLY, 2001; GRAZIOTTI, 1999; SOARES, 1999), *Brassica juncea* (RIBEIRO FILHO, 2003), *Brassica juncea*, *Raphanus sativus* L. e *Amaranthus crenatus* (SANTOS, 2005) e Feijão de porco (ROMEIRO et al., 2007) em condições de excesso de metais pesados.

Figura 4 - Aspectos típicos da fitotoxidez de metais pesados e boro: baixo crescimento (A); amarelecimento, necrose (B e C) e morte das folhas (D)

Ao longo da condução do experimento foi observado o aumento do diâmetro do colmo, o que indica ser um sintoma à alta toxicidade. Verificou-se ainda que as doses de solomax e turfa pouco auxiliaram no crescimento das plantas e na mitigação da toxicidade (Figura 5) pois, mesmo após a adição de 45 g kg^{-1} de carbono as plantas apresentaram baixo crescimento e morte de algumas folhas. Este baixo crescimento e baixa tolerância aos metais pesados pode ser explicada pela elevada contaminação do solo por vários elementos metálicos, tornando ainda mais difícil a revegetação nesta área.

Figura 5 – Desenvolvimento das plantas de pinhão manso com o fornecimento das doses de solomax (A) e turfa (B)

As técnicas de estabilização têm se destacado como uma opção eficaz para remediação de solos contaminados, além de resultar num custo/benefício mais acessível quando comparado aos métodos de descontaminação tradicionais (PIERZYNSKI et al., 2005). A estabilização refere-se a um grupo de métodos de remediação, os quais previnem ou diminuem a liberação de metais em

concentrações tóxicas dos solos ou resíduos contaminados, pela adição de materiais chamados amenizantes (USEPA, 2011). Quando associada ao estabelecimento de vegetação (fitoestabilização), constitui uma das técnicas mais promissoras, pois além de promover a reabilitação da área impactada, diminui os riscos ambientais, na medida em que protege o solo da erosão hídrica e eólica e reduz a lixiviação dos contaminantes (ANDRADE et al., 2007).

Muitas vezes na literatura encontramos a lista das espécies potencialmente fitorremediadoras, entretanto nesta lista pode-se observar que cada planta é capaz de tolerar um ou no máximo dois elementos. Já o cenário de contaminação do solo estudado é bastante complexo, pois envolve a mistura de vários elementos metálicos e ainda desuniformidade de contaminação no perfil de toda área, dificultando muitas vezes a comparação com trabalhos já realizados com este solo. O sucesso do processo de fitoextração de metais pesados depende da habilidade das plantas em produzir biomassa e acumular metais sob as condições climáticas e de solo da área a ser remediada (NASCIMENTO et al., 2009).

A produção de massa seca das folhas de pinhão manso foi influenciada com o fornecimento das doses dos amenizantes e ao longo das coletas (Tabela 15). A maior produção de massa seca de folhas com o fornecimento de solomax foi observada aos 120 DAG, este aumento variou em média de 0,61 a 1,39 g/vaso aos 24 e 120 DAG, respectivamente. Quando foi adicionado turfa como amenizante a produção de massa seca foi de 0,70 a 1,75 g/vaso aos 24 e 120 DAG, respectivamente. Desta forma, a produção de massa seca de folhas na presença da turfa foi cerca de 23% maior do que a produção de massa seca promovida pela adição de solomax.

O aumento no fornecimento das doses de solomax promoveu decréscimo na produção de massa seca de folhas de 0,75 para 0,47 g/vaso na ausência do amenizante e com a adição de 45 g kg⁻¹ de C, respectivamente. Quando doses de turfa foi empregado a produção de massa seca das folhas não apresentou diferença com o fornecimento crescente deste amenizante. Santos (2005) observou também que a produção de massa seca tanto na parte aérea quanto nas raízes das plantas não foi influenciada pela aplicação das doses dos materiais orgânicos. E o decréscimo observado nos tratamentos com solomax pode ser explicado pelo pH CaCl₂ 6,0 deste amenizante (Tabela 6) sendo adicionado em um solo também com elevado pH CaCl₂ 7,6 (Tabela 1); outro motivo para esta diminuição pode ser a elevada condutividade elétrica dos tratamentos com

solomax (Tabela 11) e elevados teores de Na no solo (Tabela 13), prejudicando o aproveitamento da água e, conseqüentemente, o desenvolvimento das plantas.

Tabela 15 – Massa seca das folhas do pinhão-mansão em função das doses dos amenizantes orgânicos em solo contaminado com metais pesados e boro

Dose de C g kg ⁻¹	Coletas*					Média
	24	48	72	96	120	
	----- g/vaso -----					
	Solomax					
0	0,84 Ab†	0,25 Ac	0,55 Abc	0,34 Abc	1,79 ABa	0,75 A†
15	0,56 Ab	0,18 Ab	0,43 Ab	0,14 Ab	1,80 Aa	0,62 AB
30	0,54 Aab	0,15 Ab	0,32 Aab	0,22 Aab	0,69 Ca	0,38 C
45	0,48 Ab	0,22 Ab	0,21 Ab	0,16 Ab	1,30 Ba	0,47 BC
Média	0,61 b	0,20 c	0,38 bc	0,21 c	1,39 a	0,57
Turfa						
0	0,91 Ab	0,31 Ac	0,69 Abc	0,29 Ac	1,87 ABa	0,69 A
15	0,66 Ab	0,14 Ac	0,61 Abc	0,31 Abc	1,58 Ba	0,66 A
30	0,72 Ab	0,19 Ac	0,54 Abc	0,17 Ac	2,18 Aa	0,76 A
45	0,60 Ab	0,20 Ab	0,33 Ab	0,26 Ab	1,45 Ba	0,57 A
Média	0,70 b	0,20 c	0,51 b	0,27 c	1,75 a	0,68
FV	Solomax				Turfa	
Dose	*				*	
Coleta	*				*	
Dose*Coleta	*				ns	

† = médias em cada coluna (A,B,C) ou linha (a,b,c) seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey;

*Dias após a germinação das plantas.

A produção de massa seca dos colmos do pinhão manso foi incrementada ao longo das coletas (Tabela 16). Com o fornecimento de solomax aos 24 DAG a produção foi de 1,76 g/vaso e aos 120 DAG foi de 15,74 g/vaso. Quando a turfa foi fornecida a produção de massa seca dos colmos aumentou de 2,09 para 22,05 g/vaso aos 24 e 120 DAG, respectivamente.

Com o fornecimento crescente de solomax a produção média de massa seca dos colmos apresentou redução, sem adição do amenizante a produção foi de 11,32 g/vaso e na maior dose (45 g kg⁻¹ de C) a produção foi de 5,62 g/vaso. Já quando as plantas receberam turfa como amenizante a produção de massa seca dos colmos não apresentou diferença com o fornecimento das doses.

Tabela 16 – Massa seca dos colmos do pinhão manso em função das doses dos amenizantes orgânicos em solo contaminado com metais pesados e boro

Organos em solo contaminados com metais pesados e cores				
Dose de C g kg ⁻¹	Coletas*			Média
	24	72	120	
	----- g/vaso -----			
	Solomax			
0	2,13 Ab†	5,82 Ab	26,01 Aa	11,32 A†
15	1,77 Ab	3,83 Ab	12,70 Ba	6,10 B
30	1,62 Ab	4,02 Ab	12,66 Ba	6,10 B
45	1,52 Ab	3,74 Ab	11,59 Ba	5,62 B
Média	1,76 c	4,35 b	15,74 a	7,28
	Turfa			
0	2,10 Ab	5,85 Ab	23,01 Aa	11,63
15	1,80 Ab	4,41 Ab	24,75 Aa	10,32
30	2,31 Ab	5,47 Ab	13,89 Ba	7,22
45	2,14 Ab	5,40 Ab	23,56 Aa	10,37
Média	2,09 b	5,27 b	22,05 a	9,81
FV	Solomax		Turfa	
Dose	*		ns	
Coleta	*		*	
Dose*Coleta	*		*	

† = médias em cada coluna (A,B,C) ou linha (a,b,c) seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey;

*Dias após a germinação.

A produção de massa seca das raízes do pinhão manso aumentou ao longo das coletas (Tabela 17). Com o fornecimento de solomax aos 24 DAG a produção foi de 0,45 g/vaso e aos 120 DAG de 2,23 g/vaso. Quando a turfa foi fornecida a produção de massa seca das raízes aumentou de 0,56 para 3,02 g/vaso aos 24 e 120 DAG, respectivamente.

O fornecimento de doses dos amenizantes pouco influenciaram na produção de massa seca de raiz, apenas na adição do amenizante solomax a produção de massa seca de raiz apresentou redução de 1,54 para 1,01 g/vaso com a ausência do amenizante e com o fornecimento de 30 g kg⁻¹ de carbono, respectivamente.

Observou-se que a maior produção de massa seca foi de colmos e que a adição dos amenizantes pouco interferiram nesta variável. Isto pode ter ocorrido devido ao elevado teor de nutrientes verificados na caracterização inicial do solo (Tabela 1). Como comentado em vários trabalhos, a maior desvantagem de um programa de fitorremediação é a baixa produção de biomassa, pois limita e torna esta ferramenta demorada.

Tabela 17 – Massa seca das raízes do pinhão-mansão em função das doses dos amenizantes orgânicos em solo contaminado com metais pesados e boro

Dose de C g kg ⁻¹	Coletas*			
	24	72	120	Média
	----- g/vaso -----			
	Solomax			
0	0,55 Ab†	1,14 Ab	2,94 Aa	1,54 A†
15	0,40 Ab	0,73 Ab	2,25 ABa	1,12 AB
30	0,35 Ab	0,70 Ab	1,99 Ba	1,01 B
45	0,51 Ab	1,16 Aab	1,74 Ba	1,13 AB
Média	0,45 c	0,93 b	2,23 a	1,20
	Turfa			
0	0,50 Ab	1,25 Ab	2,90 Aa	1,62
15	0,55 Ab	1,02 Ab	3,28 Aa	1,62
30	0,54 Ab	1,09 Ab	2,96 Aa	1,53
45	0,60 Ab	0,98 Ab	2,90 Aa	1,49
Média	0,56 c	1,06 b	3,02 a	1,54
FV	Solomax		Turfa	
Dose	*		ns	
Coleta	*		*	
Dose*Coleta	ns		ns	

† = médias em cada coluna (A,B,C) ou linha (a,b,c) seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey;

*Dias após a germinação.

Como esse experimento foi realizado em vasos de 1,0 dm³ de capacidade, as plantas não tiveram condições de desenvolvimento pleno, logo não produziram grande quantidade de massa seca (Tabelas 15, 16 e 17), o que limitou, de certa forma, a capacidade da planta em acumular metais. Experimentos realizados em campo obtém resultados mais satisfatórios, pois a planta no vaso não somente explora um menor volume de solo, como também suas raízes ficam somente em contato com o solo contaminado. No campo, as raízes das plantas não se desenvolvem somente na camada contaminada pelos metais pesados, geralmente, na superfície (0-20 cm), mas também exploram o solo mais profundamente, em áreas livres de contaminação, possibilitando à planta melhor desenvolvimento.

Para que a fitoextração de áreas com metais pesados tenha sucesso, deve-se utilizar idealmente plantas que acumulem os maiores teores de metais possíveis, e que apresentem grande produção de biomassa para que maiores quantidades de metal sejam removidas por unidade de área. No entanto, diversos trabalhos existentes na literatura relatam que as plantas hiperacumuladoras geralmente acumulam apenas um determinado metal, possuem crescimento lento e produzem pouca biomassa, enquanto os metais pesados possuem limitada solubilidade no

solo, podendo ocorrer em diversas formas, entre as quais complexados, adsorvidos ou precipitados. É essencial que o metal encontre-se numa forma que possa ser absorvido pela planta, ou seja, esteja presente na solução do solo. Assim, além da seleção de vegetais com potencial para bioacumulação, para tornar a fitoextração de metais pesados mais efetiva é preciso buscar alternativas para aumentar a mobilidade dos metais pesados no solo para que a planta possa absorvê-los.

Existem várias alternativas que podem levar a progressos na área da fitoextração dentre elas ressaltam-se: a) Coleta e identificação de espécies de plantas em áreas onde os solos contêm teores superiores ao normal em metais pesados, devido a fatores geológicos ou à contaminação; b) aumento da produção das plantas hiperacumuladoras via melhoramento genético ou otimização das práticas agrícolas, como irrigação, aplicação de fertilizantes e corretivos, plantio, tempo de cultivo, que podem incrementar em cerca de 25%, a produtividade destas culturas; c) Seleção dos melhores genótipos e um programa de multiplicação de sementes; d) aumento da produtividade, que pode ser obtido, por exemplo, através do cruzamento com plantas aparentadas que tenham maior produtividade, originando variedades de crescimento mais rápido e de maior produtividade; e) aumento da quantidade e da velocidade de acumulação dos metais. Vários aspectos da estrutura das raízes das plantas podem ser melhorados. Raízes mais profundas aumentam a profundidade a partir da qual o contaminante pode ser retirado do solo por fitoextração. Também o aumento da densidade das raízes no solo torna a extração mais eficiente. O conhecimento mais profundo dos mecanismos fisiológicos, bioquímicos, moleculares e dos genes envolvidos na hiperacumulação em espécies tolerantes aos metais pesados, pode fornecer a base para o melhoramento do seu desempenho em termos de tolerância e acumulação de metais (KABATA-PENDIAS, 2010).

2.3.5 Altura e número de folhas das plantas de pinhão-mansão

A altura das plantas de pinhão manso foi incrementada ao longo das coletas (Tabela 18). Quando foi fornecido solomax como amenizante este incremento foi de 13,26% no período de 24 a 120 DAG. Com o fornecimento de turfa este incremento foi ainda maior apresentando crescimento de 22,92% durante o período de 24 a 120 DAG.

A altura das plantas apresentou decréscimo de 17,15% com o incremento das doses de solomax. Este decréscimo também foi observado para as variáveis de massa seca de folhas,

colmos e raízes. Quando foi empregado doses de turfa este decréscimo foi de apenas 7,66%, porém não apresentou diferença entre as doses.

Tabela 18 - Altura das plantas do pinhão-mansinho em função das doses dos amenizantes orgânicos em solo contaminado com metais pesados e boro

Dose de C g kg ⁻¹	Coletas*					Média
	24	48	72	96	120	
	----- cm -----					
	Solomax					
0	16,62 Aa†	17,93 Aa	17,37 Aa	18,75 Aa	20,81 Aa	18,30 A†
15	15,93 Aab	15,43 Aab	13,75 Ab	16,87 Aab	18,87 ABb	16,17 B
30	16,25 Aa	15,81 Aa	14,25 Aa	15,31 Aa	16,43 ABa	15,61 B
45	15,12 Aa	14,75 Aa	13,62 Aa	16,00 Aa	16,31 Ba	15,16 B
Média	15,98 ab	15,98 ab	14,75 b	16,73 ab	18,10 a	16,31
	Turfa					
0	16,72 Aa	17,96 Aa	17,58 Aa	18,78 Aa	20,98 Aa	18,79
15	16,25 Ab	16,31 Ab	17,12 Aab	18,37 Aab	20,68 Aa	17,75
30	17,75 Aab	17,62 Aab	15,75 Ab	17,68 Aab	21,25 Aa	18,01
45	16,37 Aa	17,81 Aa	16,06 Aa	17,50 Aa	19,62 Aa	17,35
Média	16,75 b	17,26 b	16,57 b	18,07 b	20,59 a	17,85
FV		Solomax			Turfa	
Dose		*			ns	
Coleta		*			*	
Dose*Coleta		ns			ns	

† = médias em cada coluna (A,B,C) ou linha (a,b,c) seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey;

*Dias após a germinação das plantas.

Marques et al. (2000) verificaram que no experimento realizado com espécies arbóreas cultivadas em solo contaminado por vários metais pesados, o crescimento em altura das espécies foi influenciado pela contaminação do solo. Zentouni (2003) observou decréscimo na velocidade de crescimento das plantas de mamona, girassol, pimenta da amazônia e tabaco após o fornecimento de EDTA aos 56 dias após a germinação das plantas em solo contaminado com metais pesados.

Durante todo o período experimental foi observado lento crescimento e muitos sintomas de fitotoxicidade por metais pesados. Segundo Carneiro et al. (2002), a revegetação de áreas contaminadas com metais, pode ser auxiliada quando se realiza a diluição ou substituição do solo contaminado, ou quando se utiliza agentes amenizantes, que diminuem a disponibilidade dos metais no solo. No caso do uso de amenizantes, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos, já para diluição ou substituição de solo existem poucas pesquisas.

Alguns requisitos para a implantação de programas de fitorremediação devem ser levados em consideração, principalmente as características físico-químicas do solo e do contaminante e sua distribuição na área. Qualquer fator que venha a interferir negativamente no desempenho das plantas deve ser controlado ou minimizado, para favorecer sua ação descontaminante. É desejável que as plantas que apresentem potencial para fitorremediação possuam algumas características que devem ser usadas como indicativos para seleção (NEWMAN, 2004). Naturalmente, torna-se difícil reunir todas essas características numa só planta; estudos estão sendo realizados com o intuito de selecionar as plantas que reúnem o maior número dessas características. Outro aspecto a ser observado é que, embora a maioria dos testes avalie plantas isoladas, várias espécies podem ser usadas em um mesmo local, ao mesmo tempo ou subsequentemente, para remover mais de um contaminante (MILLER, 1996).

O número médio de folhas nos tratamentos com solomax foi 10,62 folhas aos 24 DAG e ao final do experimento de 11,93. Com o fornecimento de turfa, aos 24 DAG o número médio de folhas foi de 9,93 e ao final do experimento 12,81, ou seja, aumento de 29% ao longo das avaliações. Porém, decréscimo no número de folhas ao longo do experimento foi observado aos 72 e 96 DAG para ambos os amenizantes (Tabela 19).

Os ligantes orgânicos são promissores no processo de mitigação de toxicidade de metais pesados, além de provocarem melhorias nas condições físicas do solo e adicionar nutrientes essenciais às plantas (ADRIANO et al., 2004). Entretanto, dependendo do ligante da matéria orgânica, no lugar de imobilizar pode ocorrer à mobilização.

O fornecimento das doses de solomax promoveu decréscimo no número de folhas das plantas, sendo este decréscimo mais acentuado na dose de 30 g kg^{-1} de carbono. Já nos tratamentos com 30 g kg^{-1} de C e sem a adição de turfa como amenizante, o número de folhas apresentou os maiores valores 9,50 e 9,52, respectivamente, porém, na dose de 45 g kg^{-1} de C o decréscimo foi de 20,94% em relação ao tratamento sem turfa.

A diminuição no número de folhas e na produção de massa seca de folhas (Tabela 15) para ambos os amenizantes aos 72 e 96 DAG pode ser explicado pelo maior contato das plantas com o contaminante aliado ao período de possível mineralização e liberação dos elementos adsorvidos pela matéria orgânica presente nos amenizantes. Após esse período, observou-se que o número de folhas e a altura foram incrementadas, o que pode ser explicado pelo fato das plantas já possuírem um sistema radicular mais desenvolvido para buscar nutrientes e apresentar maior

tolerância à toxicidade. Pois, no início do cultivo acredita-se que a reserva dos nutrientes contida nas sementes auxilia o desenvolvimento inicial das plantas e ainda uma proteção à contaminação.

Tabela 19 – Número de folhas do pinhão-mansinho em função das doses dos amenizantes orgânicos em solo contaminado com metais pesados e boro

Dose de C g kg ⁻¹	Coletas*					Média
	24	48	72	96	120	
	Solomax					
0	9,50 Abc†	11,00 Aab	6,00 Ac	7,50 Abc	13,75 A	9,55 A†
15	11,25 Aab	7,75 ABbc	5,50 Ac	7,75 A	13,00 A	9,05 AB
30	11,00 Aa	7,00 Bbc	4,25 Ac	4,50 A	9,50 B	7,25 C
45	10,75 Aa	8,00 ABab	3,75 Ac	6,00 A	11,50 AB	8,00 BC
Média	10,62 a	8,43 b	4,87 c	6,43 c	11,93 a	21,23
	Turfa					
0	9,42 Abc	11,01 Aab	6,05 Ac	7,45 Abc	13,69 Aa	9,52 A
15	10,50 Aab	8,25 ABbc	5,25 Ac	6,25 Ac	12,00 Aa	8,45 AB
30	10,00 Ab	8,25 Abb	7,25 Ab	8,00 Ab	14,00 Aa	9,50 A
45	9,75 Aab	6,25 Bbc	5,25 Ac	5,00 Ac	11,50 Aa	7,55 B
Média	9,93 b	8,43 bc	5,93 d	6,68 cd	12,81 a	20,31
FV	Solomax					Turfa
Dose	*					*
Coleta	*					*
Dose*Coleta	ns					ns

† = médias em cada coluna (A,B,C) ou linha (a,b,c) seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey;

*Dias após a germinação.

2.3.6 Concentração de metais pesados e boro na planta de pinhão-mansinho

A concentração dos metais nas folhas de pinhão mansinho variou em função das doses de solomax e turfa (Tabela 20). Porém, para solomax apenas a concentração de B e Cd apresentaram diferença ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. Para os tratamentos com doses de turfa apenas a concentração de B diferiu entre os tratamentos. Os elementos cujas concentrações variaram em função da adição dos materiais orgânicos, de modo geral, foram mais elevados nos tratamentos com turfa.

A concentração de B nas folhas decresceu com o aumento no fornecimento do solomax de 680,31 a 282,97 mg kg⁻¹ na ausência e na dose de 45 g kg⁻¹ de C, respectivamente, ou seja, diminuição no teor de B nas folhas de 58,40%. Tal observação deve-se a elevada adsorção do B na matéria orgânica presente neste amenizante. O conteúdo de Cd também foi reduzido cerca de 3,21 % nas folhas com o incremento das doses de solomax.

Com o fornecimento das doses de turfa apenas a concentração de B apresentou diferença com a adição das doses deste amenizante. A turfa adsorveu também grande quantidade de B o que promoveu decréscimo na absorção das plantas, tal decréscimo foi de 680,36 para 468,23 mg kg⁻¹ sem adição de turfa e com a dose de 45 g kg⁻¹ de C, respectivamente, redução de 31,17%.

Pela adição de turfa, a concentração de B na parte aérea do pinhão manso foi maior em comparação ao solomax. Entretanto, Jorge (2009) observou que a adição de torta de filtro como amenizante de toxicidade por metais pesados e boro, promoveu maior concentração de B na parte aérea do nabo forrageiro em relação à adição de turfa. O autor observou ainda que quando foi adicionado doses de torta de filtro os teores de B nas folhas do nabo forrageiro foi de 558 e 488 mg kg⁻¹ na ausência e na dose de 80 t ha⁻¹, respectivamente, e quando fornecido turfa como amenizante a concentração foi de 495 e 389 mg kg⁻¹ na ausência e na dose de 80 t ha⁻¹, respectivamente.

A elevada concentração de boro nos tecidos das plantas pode causar toxicidade às culturas e redução da produtividade. Teores de B acima de 3,0 mg dm⁻³ já indicam efeitos tóxicos em muitas plantas (ABREU et al., 2005). As plantas de pinhão manso apresentaram sintomas visuais de toxicidade, como folhas queimadas na forma de clorose e necrose (LEE et al., 2008).

Esse elemento possui forte afinidade, principalmente às frações argila e à matéria orgânica do solo, e está presente na composição de vários minerais associados a silicatos e a hidróxidos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001), em que os processos de adsorção e dessorção possuem papel determinante na sua solubilidade no solo e, conseqüentemente, na disponibilidade às plantas (SHARMA et al., 2006).

A matéria orgânica concentra a maior parte do B que irá suprir as exigências das plantas (MALAVOLTA, 1980). O boro é liberado para a solução do solo após a mineralização da matéria orgânica, podendo, a partir daí, seguir vários caminhos, tais como ser absorvido pelas plantas, ser perdido por lixiviação ou ser adsorvido pelos colóides do solo (BERGER; PRATT, 1963). Correlações positivas foram verificadas por Elrashidi e O'Connor (1982), entre o teor de matéria orgânica e a adsorção de B. A presença de matéria orgânica no solo pode fazer decrescer o conteúdo de B na solução do solo, especialmente em valores de pH na faixa entre 7,0 e 8,5 (YERMIYAHU et al., 1995).

A eficiência de cada cultura em absorver os metais pesados em excesso no solo é avaliada comparando-se a concentração na parte aérea com as quantidades acumuladas por vaso. A alta

concentração de um metal na massa seca da planta, não significa necessariamente que tal planta foi eficiente em extrair o metal do solo, pois a extração do metal está diretamente relacionada com a quantidade de massa seca produzida pela planta (ZEITOUNI, 2003).

Greger (2003) relatou que as plantas hiperacumuladoras possuem baixa produção de biomassa e alta acumulação de metais e que as plantas acumuladoras produzem mais biomassa, mas acumulam menos metal em relação as hiperacumuladoras. A razão para diferenciá-las é o fato de que somente a acumulação do metal não é importante, mas também a biomassa que a espécie produz, pois a extração por área é o resultado pretendido.

Tabela 20 – Concentração de metais pesados e boro nas folhas de pinhão-manso em função das doses dos amenizantes orgânicos em solo contaminado com metais pesados e boro

Dose de C g kg ⁻¹	B	Ba	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
	mg kg ⁻¹						
	Solomax						
0	680,31A†	158,94	5,60 AB	11,77	9,08	6,95	46,20
15	382,07 B	157,45	6,63 AB	13,55	9,98	6,24	52,53
30	410,70 B	128,93	7,66 A	12,99	10,71	5,95	49,45
45	282,97 B	256,84	5,42 B	11,09	8,88	5,50	50,68
Média	450,27	180,04	6,49	12,67	9,91	6,32	50,99
	Turfa						
0	680,36 A	158,92	5,69	11,62	9,00	6,87	46,21
15	510,82 B	159,67	7,52	14,12	11,08	6,54	47,67
30	381,35 C	124,66	6,57	12,81	9,80	7,27	52,41
45	468,23BC	161,98	5,70	11,98	8,92	5,40	45,42
Média	510,18	151,31	6,35	12,67	9,72	6,54	47,92
FV	Solomax						
Dose	*	ns	*	ns	ns	ns	ns
Coleta	*	*	*	*	*	*	*
Dose*Coleta	*	ns	*	*	*	ns	ns
FV	Turfa						
Dose	*	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Coleta	*	ns	*	*	*	*	*
Dose*Coleta	*	ns	ns	ns	ns	ns	*

† = médias em cada coluna (A,B,C) seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Os óxidos e hidróxidos compõem a fração argilosa dos solos; assim sendo, quanto maior o teor de argila dos solos, maior ser a adsorção de B (TONER IV; SPARKS, 1995). Segundo McPhail et al. (1972), os óxidos e hidróxidos de Fe e Al adsorvem grandes quantidades de B, especialmente na faixa de pH entre 7,0 e 9,0. A adsorção de boro é altamente influenciada pelo pH, aumentando à medida que o pH aumenta, atingindo máximo na faixa alcalina e decrescendo

abruptamente a partir daí (BARROW, 1989). E neste trabalho observamos que ao final do experimento o pH H₂O estava em torno de 7,02 (Tabela 12), alto teor de matéria orgânica e argila no solo, ou seja, condições ideais para o B ser adsorvido.

Em escala de grandeza o conteúdo de Pb absorvido pelas plantas é baixo quando comparado aos demais elementos, isso se deve à baixa mobilidade deste elemento no solo. A disponibilidade do Pb é altamente regulada pelo pH, sendo a prática da calagem um fator de diminuição da absorção do Pb (DAVIES, 1995; BERTON, 1992). O Pb por apresentar baixa mobilidade e solubilidade, além de não sofrer degradação microbiana tende a se acumular no solo superficialmente diminuindo sua concentração ao longo do perfil (ADRIANO, 1986; PETERS; SHEN, 1992).

Quanto às concentrações dos metais pesados em plantas, McNichol e Beckett (1985), relataram que teores acima de 8 mg kg⁻¹ de Ni, 4 mg kg⁻¹ de Cd e 2 mg kg⁻¹ de Cr podem ocasionar toxicidade em muitas plantas levando a diminuição de 10% na produção. Para o Pb, são consideradas tóxicas concentrações superiores a 10 mg kg⁻¹ conforme Sauerbeck (1983) e 30 mg kg⁻¹ de acordo com Kabata-Pendias e Pendias (2001). Entretanto, a determinação da fitotoxidez de um elemento deve se basear na redução do crescimento ou produção, visualização dos sintomas e avaliação da concentração no tecido (SIMÃO; SIQUEIRA, 2001).

A concentração dos metais pesados e boro nas folhas foi altamente influenciada pelo tempo de coleta (Tabela 21). As concentrações de Ba, Cd, Cu, Ni e Pb apresentaram redução na concentração ao longo das coletas dos tratamentos com solomax. Aos 24 DAG o conteúdo de Ba nas folhas foi de 532,10 mg kg⁻¹ e aos 120 DAG foi de 55,76 mg kg⁻¹, representando decréscimo de 89,52%; já para a concentração de Cd, Cu, Ni e Pb a redução ao longo das coletas foi de 97,92; 69,50; 79,63 e de 78,32%, respectivamente.

Apenas o conteúdo de B e Zn nos tratamentos com solomax tiveram a concentração aumentada ao longo das coletas. Aos 24 DAG a concentração de B foi de 229,44 mg kg⁻¹ e aos 120 DAG de 605,89 mg kg⁻¹, representando aumento de 164,07% na concentração deste nutriente nas folhas do pinhão manso ao final do experimento. Aos 24 DAG a concentração de Zn foi de 48,82 mg kg⁻¹ e aos 120 DAG de 60,46 mg kg⁻¹, representando aumento de 23,84% na concentração deste nutriente nas folhas do pinhão manso ao final do experimento. Este aumento deve-se a maior disponibilidade destes metais no solo aos 120 DAG. Todos os elementos metálicos avaliados juntamente com o boro apresentaram maior disponibilidade no solo ao final

do experimento (Tabela 14), porém apenas a concentração de B e Zn nas folhas do pinhão manso apresentaram significância nos tratamentos com solomax.

Tabela 21 – Concentração de metais pesados e boro nas folhas de pinhão-manso em função da época de coleta

Coletas*	B	Ba	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
----- mg kg ⁻¹ -----							
Solomax							
24	229,44 B†	532,10 A	13,50 B	20,23 B	17,38 B	11,35 A	48,82 BC
48	238,30 B	177,53 B	17,72 A	25,45 A	21,12 A	10,60 A	54,10 AB
72	507,83 A	53,82 B	0,05 C	5,80 C	3,08 C	2,86 B	43,76 BC
96	613,60 A	58,49 B	0,08 C	4,10 C	3,18 C	3,53 B	41,44 C
120	605,89 A	55,76 B	0,28 C	6,17 C	3,54 C	2,46 B	60,46 A
Turfa							
24	265,27 C	406,75 A	14,32 A	19,85 B	18,17 A	13,64 A	44,15 B
48	271,16 C	172,14 B	16,98 A	24,84 A	20,36 A	9,54 A	47,66 B
72	539,83 B	58,09 B	0,07 B	6,08 C	2,93 B	2,93 B	40,61 B
96	788,76 A	63,99 B	0,08 B	5,53 C	3,61 B	3,54 B	40,85 B
120	685,86 A	55,59 B	0,29 B	7,06 C	3,53 B	3,06 B	66,34 A

† = médias em cada coluna (A,B,C) seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey;

*Dias após a germinação.

Como observado nos tratamentos com solomax, as concentrações de Ba, Cd, Cu, Ni e Pb também apresentaram redução na concentração nas folhas ao longo das coletas dos tratamentos com turfa. Aos 24 DAG o conteúdo de Ba nas folhas foi de 406,75 mg kg⁻¹ e aos 120 DAG foi de 55,59 mg kg⁻¹, representando decréscimo de 86,33%; já para a concentração de Cd, Cu, Ni e Pb a redução ao longo das coletas foi de 97,97; 64,33; 80,57 e de 77,56%, respectivamente

Com o fornecimento de turfa apenas o conteúdo de B e Zn nas folhas do pinhão manso tiveram a concentração aumentada ao longo das coletas. Aos 24 DAG a concentração de B foi de 265,67 mg kg⁻¹ e aos 120 DAG de 685,86 mg kg⁻¹, representando aumento de 158,55% na concentração deste nutriente nas folhas do pinhão manso ao final do experimento. Aos 24 DAG a concentração de Zn foi de 44,15 mg kg⁻¹ e aos 120 DAG de 66,34 mg kg⁻¹, representando aumento de 50,26% na concentração deste nutriente nas folhas do pinhão manso ao final do experimento. O aumento na concentração destes dois nutrientes também pode ser atribuído à maior tolerância das plantas à elevados teores deste elementos no solo e, consequentemente, maior potencial fitorremediador de boro e zinco.

Apenas a concentração de boro, cobre e zinco foram influenciadas pelo fornecimento de doses de solomax como amenizante (Tabela 22). Nos tratamentos que receberam turfa como amenizante apenas a concentração de boro e zinco nos colmos foram significativos. A concentração de B nos colmos que receberam solomax variou de 41,28 a 33,39 mg kg⁻¹ no tratamento controle e com adição de 45 g kg⁻¹ de C, respectivamente. Já a concentração de Zn foi incrementada com o fornecimento das doses de solomax de 33,25 para 44,67 mg kg⁻¹ no tratamento controle e com adição de 45 g kg⁻¹ de C, respectivamente. Cada metal pesado tem comportamento diferenciado no solo, desta forma, a absorção pelas plantas e o seu acúmulo destes elementos nos seus tecidos também é específico para cada elemento.

Tabela 22 – Concentração de metais pesados e boro nos colmos de pinhão-manso em função das doses dos amenizantes orgânicos em solo contaminado com metais pesados e boro

Dose de C g kg ⁻¹	B	Ba	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
----- mg kg ⁻¹ -----							
Solomax							
0	41,28 A†	91,20	4,61	5,25 B	5,81	3,09	33,25 C
15	33,42 B	89,54	4,56	5,50 AB	5,73	4,40	39,06 B
30	31,93 B	73,85	4,58	5,69 AB	5,84	3,69	40,62AB
45	33,39 B	72,18	4,61	6,77 A	5,60	4,20	44,67 A
Média	35,01	81,69	4,59	5,80	5,75	3,84	39,40
Turfa							
0	42,20 A	91,00	4,50	5,10	5,00	3,15	33,32 B
15	36,93 AB	76,61	4,62	5,57	5,96	3,51	37,56AB
30	35,59 B	109,76	4,62	5,30	5,77	3,48	42,20 A
45	35,40 B	68,32	4,63	5,39	5,86	3,22	39,63 A
Média	37,30	86,47	4,62	5,38	5,85	3,33	38,16
Solomax							
FV							
Dose	*	ns	ns	*	ns	ns	*
Coleta	*	*	*	*	*	*	ns
Dose*Coleta	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Turfa							
FV							
Dose	*	ns	ns	ns	ns	ns	*
Coleta	*	*	*	*	*	*	*
Dose*Coleta	ns	ns	ns	ns	ns	ns	*

† = médias em cada coluna (A,B,C) seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

O teor de boro nos colmos das plantas que receberam turfa como amenizante diminuiu com adição de doses deste amenizante; este decréscimo foi de 42,20 para 35,40 mg kg⁻¹ no tratamento controle e na dose de 45 g kg⁻¹ de C, respectivamente. Como observado nos tratamentos com solomax, a adição de turfa incrementou a concentração de Zn nos colmos cerca

de 18,93%. A concentração de boro nos tecidos das folhas (Tabela 20) e nos colmos foi reduzida com adição crescente da matéria orgânica como amenizante, ou seja, o boro teve alta afinidade pela matéria orgânica e, esta foi eficiente na adsorção de grande parte do boro do solo, diminuindo a sua concentração na solução e, conseqüentemente, a absorção pelas plantas.

A concentração de metais pesados e boro nos colmos foi influenciada pelo tempo de coleta (Tabela 23). A concentração de Ba, Cd, Cu, Ni e Pb nos colmos das plantas que receberam solomax diminuiu com o tempo de coleta, esta diminuição representou decréscimo de 62,45; 97,94; 89,86; 96,80 e 93,45% aos 120 DAG, respectivamente. O conteúdo de B aumentou cerca de 63,64% aos 120 DAG e o de Zn não apresentou diferença ao longo das coletas.

Tabela 23 – Concentração de metais pesados e boro nos colmos de pinhão-manso em função da época de coleta

Coletas*	B	Ba	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
----- mg kg ⁻¹ -----							
Solomax							
24	17,27 C†	133,77 A	13,14 A	12,63 A	14,08 A	8,40 A	38,18
72	59,54 A	61,08 B	0,36 B	3,50 B	2,72 B	2,58 B	40,19
120	28,21 B	50,22 B	0,27 B	1,28 C	0,45 C	0,55 B	39,83
Turfa							
24	19,20 C	150,01 A	13,17 A	12,49 A	14,16 A	6,81 A	32,36 C
72	62,69 A	60,04 B	0,38 B	2,96 B	2,78 B	2,54 B	38,31 B
120	30,02 B	49,37 B	0,31 B	0,68 C	0,61 C	0,63 C	43,81 A

† = médias em cada coluna (A,B,C) seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey;

*Dias após a germinação.

O conteúdo de metais pesados e boro foi reduzido ao longo das coletas dos tratamentos que receberam turfa como amenizante, exceto para o Zn que teve sua concentração no colmo aumentada ao final do experimento em cerca de 35%. A concentração de B aos 24 DAG foi de 19,20 mg kg⁻¹ com pico aos 72 DAG de 62,69 mg kg⁻¹, porém, aos 120 DAG este conteúdo decresceu para 30,02 mg kg⁻¹; a concentração de Ba, Cd, Cu, Ni e Pb também apresentou diminuição da concentração nos colmos ao longo das avaliações em cerca de 67,08; 97,64; 94,55; 95,69 e 90,85%, respectivamente.

A adsorção é o processo mais importante relacionado à disponibilidade de micronutrientes às plantas, pois controla a concentração dos íons e complexos na solução do solo exercendo, influência muito grande na sua absorção pelas raízes das plantas. Os mecanismos envolvidos na

adsorção dos micronutrientes na superfície inorgânica são a troca iônica (adsorção não específica) e a adsorção específica (LOPES et al., 2006).

A fração orgânica do solo é muito complexa e compõe-se de uma grande variedade de compostos solúveis e insolúveis com grupos funcionais bastante reativos com micronutrientes como carboxila, hidroxila fenólica e alcoólica, quinona, carbonil cetônico, amino e sulfidril. Embora a ligação entre micronutriente e matéria orgânica possa ser vista como troca iônica entre H^+ de grupos funcionais e os íons micronutrientes, o alto grau de seletividade mostrado pelas substâncias húmicas por certos micronutrientes sugere que eles coordenam diretamente com aqueles grupos funcionais, formando complexos de esfera interna. Uma sequência típica de seletividade tende a ser, em ordem decrescente: $Cu > Fe > Mn > Zn$ (ALLOWAY, 1995).

A concentração de Cu nas raízes das plantas de pinhão manso foi influenciada apenas com a adição de turfa (Tabela 24). No tratamento controle a concentração de Cu foi de 20,76 mg kg^{-1} e com a adição de 45 g kg^{-1} de C, na forma de turfa, a concentração foi de 15,59 mg kg^{-1} , ou seja, decréscimo de 24,90%.

As substâncias húmicas contêm um número grande de grupos funcionais OH, COOH, SH e CO, havendo grande afinidade para íons metálicos como o Zn^{+2} e Cu^{+2} . Muitos autores, estudando as interações entre as substâncias húmicas e zinco, revelaram que os ácidos fúlvicos apresentam seletividade junto ao íon metálico, o que pode ser comprovado pelas constantes de estabilidade dos complexos e quelatos de ácido fúlvico e metal. Compostos orgânicos simples, como aminoácidos são efetivos complexantes ou agentes quelantes para o zinco, o que aumenta a solubilidade e mobilidade deste metal no solo.

Tabela 24 – Concentração de metais pesados e boro nas raízes de pinhão-mansó em função das doses dos amenizantes orgânicos em solo contaminado com metais pesados e boro

Dose de C g kg ⁻¹	B	Ba	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
----- mg kg ⁻¹ -----							
Solomax							
0	48,65	245,89	6,84	20,74	7,67 A	7,71	172,80
15	46,86	153,94	6,78	16,04	6,74 A	5,96	161,52
30	41,34	123,30	6,98	14,78	6,66 A	6,10	132,74
45	42,17	254,59	7,39	14,91	6,06 A	7,25	166,89
Média	44,75	194,43	7,00	16,62	7,01	6,76	158,49
Turfa							
0	48,40	245,96	6,80	20,76 A	13,09	7,96	172,09
15	47,04	122,93	6,59	14,92 AB	10,01	7,02	152,47
30	45,20	117,11	6,52	12,97 B	8,17	6,80	135,86
45	46,74	120,12	6,77	15,59 AB	9,93	9,99	156,19
Média	46,85	151,51	6,68	16,05	10,30	7,88	154,33
FV	Solomax						
Dose	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Coleta	*	*	*	*	*	*	*
Dose*Coleta	ns	ns	ns	*	ns	ns	ns
FV	Turfa						
Dose	ns	ns	ns	*	ns	ns	ns
Coleta	*	*	*	*	*	*	*
Dose*Coleta	ns	ns	ns	*	ns	ns	*

† = médias em cada coluna (A,B,C) seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

A concentração de metais pesados e boro nas raízes das plantas foram altamente influenciadas pelo tempo de avaliação (Tabela 25). Quando foi utilizado solomax como amenizante da toxicidade observou-se que a concentração de B e Zn nas raízes aumentou aos 120 DAG. Aos 24 DAG a concentração de B e Zn foi de 31,90 e 119,35 mg kg⁻¹, respectivamente, já aos 120 DAG a concentração destes dois nutrientes aumentou para 61,27 e 192,28 mg kg⁻¹, respectivamente.

A aplicação de doses de solomax promoveu decréscimo na concentração de Ba, Cd, Cu, Ni e Pb nas raízes das plantas. Este decréscimo foi de 73,63; 78,08; 28,09; 82,92 e 47,82%, respectivamente. O comportamento destes elementos ao longo das avaliações foi muito semelhante quando comparado à concentração nas folhas (Tabela 22) e nos colmos (Tabela 24) ao longo do tempo. O que nos leva a identificar que a concentração dos elementos Ba, Cd, Cu, Ni e Pb ao final do experimento foi diminuída na solução do solo, que pode ser explicada pela absorção das plantas e pela afinidade destes elementos na matéria orgânica.

Tabela 25 – Concentração de metais pesados e boro nas raízes de pinhão-mansão em função da época de coleta

Coletas*	B	Ba	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
----- mg kg ⁻¹ -----							
Solomax							
24	31,90 C†	408,20 A	16,20 A	22,10 A	17,16 A	10,81 A	119,35 B
72	41,09 B	67,44 B	1,23 C	11,86 B	0,93 C	3,82 B	163,84AB
120	61,27 A	107,64 B	3,55 B	15,89 B	2,93 B	5,64 B	192,28 A
Turfa							
24	35,88 B	318,37 A	15,88 A	21,73 A	17,77 A	13,35 A	127,16 B
72	43,07 B	64,36 B	0,97 C	11,38 B	3,23 C	3,43 B	153,98AB
120	61,58 A	71,81 B	3,19 B	15,06 B	9,91 B	6,86 B	181,85 A

† = médias em cada coluna (A,B,C) seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey;

*Dias após a germinação.

Como apresentado para o amenizante solomax, apenas a concentração de B e Zn nas raízes das plantas aumentaram ao longo das três coletas nos tratamentos que receberam turfa. A concentração de B e Zn aos 24 DAG variou de 35,88 e 127,16 mg kg⁻¹, respectivamente, e aos 120 DAG a concentração destes elementos nas raízes foi de 61,58 e 181,85 mg kg⁻¹, respectivamente. Ou seja, aumento de 71,61% para boro e 43% para a concentração de zinco nas raízes. Os elementos Ba, Cd, Cu, Ni e Pb apresentaram decréscimo de concentração nas raízes ao longo as coletas. Esta diminuição foi de 77,44; 79,91; 30,69; 44,23 e de 48,61%, respectivamente.

Para entender melhor o comportamento e a concentração de cada metal em cada compartimento das plantas de pinhão manso buscou-se identificar em que parte da planta apresentou maior concentração do elemento. Para os tratamentos que receberam solomax a distribuição dos elementos foi a seguinte: maior concentração de B e Ni nas folhas (450,27 e 9,91 mg kg⁻¹, respectivamente); já a maior concentração de Ba, Cd, Cu, Pb e Zn foi encontrada nas raízes (194,73; 7,00; 16,62; 6,76 e 158,49 mg kg⁻¹, respectivamente). Nos tratamentos que receberam turfa para amenizar a toxicidade dos metais apenas o B foi o elemento que teve a maior concentração nas folhas do pinhão manso (510,18 mg kg⁻¹), a maior concentração de Ba, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn foi encontrada nas raízes das plantas (151,51; 6,68; 16,05; 10,30; 7,88 e 154,33 mg kg⁻¹, respectivamente).

Dentre os materiais avaliados, a turfa proporcionou os maiores teores dos elementos na massa seca da raiz, o que pode ser explicado pela formação de complexos solúveis com a matéria orgânica. Entretanto, Santos (2005) observou que o amenizante solomax foi responsável pelo

maior teor dos elementos metálicos na massa seca das raízes de *Brassica juncea*. As raízes podem também agir como uma “barreira” na absorção e na translocação de metais pesados (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Deste modo, podem acumular metais, impedindo a translocação para parte aérea das plantas.

Com tais informações podemos identificar que a maior parte dos elementos se concentrou nas raízes do pinhão manso, ou seja, a planta não foi eficiente em translocar tais elementos para a parte aérea, situação não desejável em uma fitoextratora. Esses resultados mostram alta absorção de metais pela raiz do pinhão manso. Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001), alguns metais tendem a se acumular nas raízes e serem pouco translocados para parte aérea, como por exemplo, o Cu, Cd e Pb. Porém, Santos (2005) e Ribeiro-Filho (2003) observaram concentrações menores na raiz que na parte aérea, entretanto, neste experimento, o grande acúmulo na raiz pode ser devido à alta contaminação do solo. Carneiro et al. (2002) observaram que em solos altamente contaminado com Zn, houve maior acúmulo desse elemento na raiz, comparativamente com a parte aérea.

Quanto ao chumbo, a baixa acumulação do elemento na parte aérea do pinhão manso pode estar relacionada a formação de compostos insolúveis com íons inorgânicos ou formação de complexos com a matéria orgânica (GREGSON; ALLOWAY, 1984; ROSS, 1994; WALKER et al., 2004).

De acordo com o Mitchell et al. (1978), as concentrações de Cd, Ni, Zn e Cu foram maiores nas raízes do milho do que nas folhas; e ao avaliar a translocação de Zn, Mn, Cu, Pb, Cr, Cd e Hg para diferentes partes da planta, estes autores notaram que as maiores concentrações ocorrem nas folhas e raízes e as menores nos grãos e sabugos.

Segundo Kabata-Pendias (2010), a resposta linear dos elementos traços a diversas espécies de plantas pode aumentar sua concentração em seus tecidos a partir da concentração dos nutrientes e da solução do solo, como ilustrado na Figura 6. Conforme este autor, os métodos mais confiáveis para diagnosticar a quantidade disponível dos elementos traços são aqueles baseados em concentrações dos elementos na solução do solo ao invés de métodos baseados no “pool” de sólidos solúveis e/ou extraíveis de metais pesados. A fitodisponibilidade de metais pesados se correlaciona melhor com o teor das espécies catiônicas na fase líquida do solo.

Figura 6 – Absorção de elementos metálicos pelas plantas em função da concentração dos elementos na solução (KABATA-PENDIAS, 2010)

As plantas possuem propriedades específicas que são muito importantes na determinação da disponibilidade de elemento traço e são bastante variáveis com mudanças nas condições de solo e espécies de plantas. Diferentes espécies de plantas tem a capacidade de absorver alguns elementos traços num mesmo solo, na verdade, diferentes genótipos da mesma espécie tem a capacidade de absorver quantidades diferentes de metais pesados (KABATA-PENDIAS, 2010). O conteúdo de metal pesado em plantas de *Artemisia* foi avaliado em um ecossistema de várzea (MURSALIYEV et al., 1976) e, para fornecer uma avaliação eficaz da disponibilidade do metal pesado foi utilizado um conjunto de técnicas baseadas em ambos os testes de solo e análises de plantas.

2.3.7 Quantidade acumulada de metais e boro nas plantas de pinhão-mansão

As doses de solomax e turfa promoveram pouco variação no acúmulo dos metais pesados e boro nas folhas de pinhão manso (Tabela 26). Com o incremento das doses de solomax o acúmulo de B decresceu de 0,53 para 0,14 mg/vaso na ausência do amenizante e na dose de 45 mg kg⁻¹, respectivamente. O acúmulo dos demais elementos pouco foram influenciados pela adição de solomax como amenizante.

Tabela 26 – Quantidade acumulada de metais pesados e boro nas folhas de pinhão-mansão em função das doses dos amenizantes orgânicos em solo contaminado

Dose de C g kg ⁻¹	B	Ba	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
----- mg/vaso -----							
Solomax							
0	0,53 A†	0,12	0,003 A	0,006 A	0,005 A	0,003 A†	0,03 A
15	0,28 B	0,08	0,002 AB	0,005 AB	0,004 AB	0,002 AB	0,03 AB
30	0,17 C	0,04	0,002 AB	0,003 B	0,003 B	0,001 C	0,02 B
45	0,14 C	0,11	0,001 B	0,004 B	0,003 B	0,002 BC	0,02 AB
Média	0,29	0,09	0,002	0,005	0,004	0,002	0,03
Turfa							
0	0,54 A	0,11	0,005	0,006	0,005	0,002	0,02 AB
15	0,38 B	0,09	0,002	0,006	0,005	0,003	0,03 AB
30	0,32 B	0,07	0,002	0,006	0,005	0,004	0,05 A
45	0,28B	0,08	0,002	0,005	0,004	0,002	0,03 B
Média	0,38	0,09	0,002	0,006	0,005	0,003	0,03
FV	Solomax						
Dose	*	ns	ns	*	*	*	*
Coleta	*	*	*	*	*	*	*
Dose*Coleta	*	ns	*	ns	*	*	ns
FV	Turfa						
Dose	*	ns	ns	ns	ns	ns	*
Coleta	*	*	*	*	*	*	*
Dose*Coleta	*	ns	ns	ns	ns	ns	*

† = médias em cada coluna (A,B,C) seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Quando doses de turfa foram fornecidas como amenizante apenas o acúmulo de B e Zn nas folhas foram significativos. O acúmulo de B decresceu com o aumento das doses de turfa, esta diminuição foi de 48,14%. O maior acúmulo de Zn (0,05 mg/vaso) foi observado na dose de 30 g kg⁻¹ de C.

Quando avaliamos o comportamento do acúmulo dos metais pesados e boro em função do tempo, observamos que a época de avaliação influenciou o conteúdo destes elementos nas folhas (Tabela 27). Para os tratamentos que receberam solomax o acúmulo de B e Zn nas folhas de pinhão manso foi incrementado ao longo das coletas, aos 24 DAG o acúmulo foi de 0,14 e 0,02 mg/vaso, respectivamente, e aos 120 DAG foi de 0,85 e 0,08 mg/vaso, respectivamente. Já o acúmulo de Ba, Cd, Cu, Ni e Pb decresceram ao longo das avaliações, este decréscimo foi de 77,41; 100; 36,36; 60 e 40%, respectivamente.

Tabela 27 – Quantidade acumulada de metais pesados e boro nas folhas de pinhão-mansão em função da época de coleta

Coletas*	B	Ba	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
----- mg/vaso -----							
Solomax							
24	0,14 BC†	0,31 A	0,008 A	0,011 A	0,010 A	0,005 A	0,02 B
48	0,04 C	0,03 B	0,003 B	0,004 C	0,003 B	0,001 C	0,01 B
72	0,20 B	0,02 B	0,000 C	0,001 D	0,001 C	0,001 C	0,01 B
96	0,16 B	0,01 B	0,000 C	0,000 D	0,000 C	0,000 C	0,01 B
120	0,85 A	0,07 B	0,000 C	0,007 B	0,004 B	0,003 B	0,08 A
Turfa							
24	0,18 B	0,28 A	0,010 A	0,013 A	0,012 A	0,008 A	0,03 B
48	0,05 C	0,03 B	0,003 B	0,004 C	0,003 BC	0,001 C	0,00 B
72	0,28 B	0,02 B	0,000 C	0,002 C	0,001 CD	0,001 C	0,02 B
96	0,22 B	0,01 B	0,000 C	0,001 C	0,000 D	0,000 C	0,01 B
120	1,16 A	0,09 B	0,000 C	0,009 B	0,006 B	0,005 B	0,12 A

† = médias em cada coluna (A,B,C) seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey;

*Dias após a germinação.

O acúmulo de metais pesados e boro nos tratamentos com turfa tiveram o mesmo comportamento dos tratamentos com solomax. O acúmulo de B e Zn nas folhas aumentaram ao longo das avaliações, aos 24 DAG o acúmulo foi de 0,18 e 0,03 mg/vaso, respectivamente, e aos 120 DAG foi de 1,16 e 0,12 mg/vaso, respectivamente. Os elementos Ba, Cd, Cu, Ni e Pb sofreram decréscimo no acúmulo ao longo do tempo, sendo de 67,85; 100; 30,76; 50 e 37,50%, respectivamente.

O decréscimo do acúmulo de Ba, Cd, Cu, Ni e Pb nas folhas pode ser justificado pela maior afinidade destes elementos pelos amenizantes orgânicos, impedindo a absorção, concentração e acúmulo destes elementos pelas plantas. Dificuldade na translocação destes elementos para parte aérea, além da natureza do contaminante, que pode interferir na eficiência da absorção pelas plantas. Pombo (1995) observou que metais pesados adicionados ao solo na forma de sais, como cromatos, nitratos, cloretos e sulfatos, são mais facilmente absorvidos pelas plantas do que quantidades equivalentes dos mesmos adicionados ao solo na forma de lodos industriais ou domésticos. Ou seja, neste experimento a absorção pelas plantas pode ter sido prejudicada devido ao tipo da contaminação, resíduo de sucata automobilística.

O acúmulo de metais pesados e boro nos colmos das plantas de pinhão manso diminuiu com o incremento das doses dos amenizantes (Tabela 28). O decréscimo de B, Ba, Cd, Ni e Zn na presença de solomax foi de 56,09; 57,74; 36,36; 52,38 e 36,84%, respectivamente. Nos

tratamentos que receberam turfa como amenizante apenas o acúmulo de B e Ba apresentaram significância com o incremento das doses, o acúmulo destes elementos reduziram cerca de 21 e 33%, respectivamente, com o aumento das doses de turfa.

Tabela 28 – Quantidade acumulada de metais pesados e boro nos colmos de pinhão-mansão em função das doses dos amenizantes orgânicos em solo contaminado

Dose de C g kg ⁻¹	B	Ba	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
----- mg/vaso -----							
Solomax							
0	0,41 A†	0,71 A	0,011 A	0,019	0,021 A	0,013	0,38 A
15	0,17 B	0,37 B	0,007 A	0,016	0,013 B	0,010	0,23 B
30	0,19 B	0,34 B	0,007 A	0,018	0,012 B	0,010	0,24 B
45	0,18 B	0,30 B	0,007 A	0,018	0,010 B	0,009	0,24 B
Média	0,24	0,43	0,008	0,018	0,014	0,011	0,27
Turfa							
0	0,43 A	0,76 A	0,01 A	0,021	0,021	0,015	0,42
15	0,33 AB	0,54 AB	0,01 A	0,018	0,015	0,013	0,39
30	0,26 B	0,50 B	0,01 A	0,018	0,018	0,013	0,33
45	0,34 AB	0,51 AB	0,01 A	0,019	0,022	0,015	0,45
Média	0,33	0,57	0,01	0,018	0,019	0,013	0,39
FV	Solomax						
Dose	*	*	*	ns	*	ns	*
Coleta	*	*	*	*	*	ns	*
Dose*Coleta	*	ns	*	ns	ns	ns	*
FV	Turfa						
Dose	*	ns	*	ns	ns	ns	ns
Coleta	*	*	*	*	*	ns	*
Dose*Coleta	*	ns	*	ns	ns	ns	ns

† = médias em cada coluna (A,B,C) seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Observou-se que o acúmulo dos metais pesados e do boro nos colmos das plantas foi influenciado pelo tempo de coleta (Tabela 29). O acúmulo de B, Ba e Zn nos colmos das plantas que receberam solomax aumentou ao longo das coletas, aos 24 DAG o acúmulo foi de 0,02; 0,24 e 0,06 mg/vaso, respectivamente, já aos 120 DAG o acúmulo foi de 0,44; 0,79 e 0,60 mg/vaso, respectivamente, porém, o acúmulo de Cd, Cu e Ni nos colmos decresceu aos 120 DAG, cerca de 91, 14 e 70%, respectivamente.

Tabela 29 – Quantidade acumulada de metais pesados e boro nos colmos de pinhão-mansão em função da época de coleta

Coletas*	B	Ba	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
----- mg/vaso -----							
Solomax							
24	0,02 C†	0,24 B	0,023 A	0,021 A	0,024 A	0,013	0,06 C
72	0,25 B	0,26 B	0,000 B	0,013 B	0,011 B	0,011	0,17 B
120	0,44 A	0,79 A	0,002 B	0,018 AB	0,007 B	0,008	0,60 A
Turfa							
24	0,03 C	0,31 B	0,02 A	0,025 A	0,030 A	0,013	0,06 C
72	0,32 B	0,31 B	0,00 B	0,015 B	0,013 B	0,013	0,20 B
120	0,65 A	1,07 A	0,00 B	0,015 B	0,014 B	0,014	0,90 A

† = médias em cada coluna (A,B,C) seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey;

*Dias após a germinação.

Quando forneceu turfa como amenizante o acúmulo de B, Ba e Zn nos colmos aumentou ao longo das coletas. Aos 24 DAG, o acúmulo foi de 0,03; 0,31 e 0,06 mg/vaso, respectivamente, e aos 120 DAG foi de 0,65; 1,07 e 0,90 mg/vaso, respectivamente. Entretanto, o acúmulo de Cd, Cu e Ni decresceu aos 120 DAG, esta diminuição foi de 100; 40 e 53,33%, respectivamente. O decréscimo do acúmulo de Cd, Cu e Ni nos colmos também foi observado nos tratamentos que receberam solomax. Para ambos os amenizantes o acúmulo de Pb não apresentou alteração ao longo das avaliações.

Quando as plantas receberam doses de solomax o acúmulo de metais pesados e boro nas raízes do pinhão manso decresceu (Tabela 30). Na ausência do amenizante solomax o acúmulo de B, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn foi de 0,09; 0,006; 0,037; 0,008; 0,011 e 0,35 mg/vaso, respectivamente, e com o fornecimento de 45 g kg⁻¹ de C o acúmulo foi de 0,05; 0,005; 0,015; 0,004; 0,007 e 0,20 mg/vaso, respectivamente.

Quando as plantas receberam turfa como amenizante apenas o acúmulo de Cu apresentou alteração com o incremento das doses. Na ausência do amenizante turfa o acúmulo de Cu foi de 0,036 mg/vaso e na maior dose (45 g kg⁻¹ de C) este acúmulo decresceu para 0,019 mg/vaso. Tal decréscimo pode ser explicado pela alta afinidade da matéria orgânica pelo Cu no solo, impedindo sua disponibilidade às plantas. O cobre é considerado pouco móvel no solo, muito influenciado pelos ligantes orgânicos e inorgânicos do solo, sendo que sua disponibilidade diminui consideravelmente acima de pH 7,0 (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001), e no solo avaliado observou que durante todo o período experimental que o pH estava muitas vezes acima de 7,0.

Existem muitos estudos da mobilidade e da disponibilidade dos metais pesados no solo. Sodré et al. (2001) estudaram a dinâmica do cobre no perfil do solo, relataram que é um processo bastante complexo, afetado principalmente pela composição do solo, disponibilidade de matéria orgânica e condições de pH.

Tabela 30 – Quantidade acumulada de metais pesados e boro nas raízes de pinhão-mansão em função das doses dos amenizantes orgânicos em solo contaminado

Dose de C g kg ⁻¹	B	Ba	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
	----- mg/vaso -----						
	Solomax						
0	0,09A†	0,21	0,006 A	0,037 A	0,008 A	0,011 A	0,35 A
15	0,06 B	0,11	0,005 AB	0,016 AB	0,004 AB	0,005 B	0,19 AB
30	0,04 B	0,08	0,004 B	0,010 B	0,003 B	0,004 B	0,12 B
45	0,05 B	0,20	0,005 AB	0,015 AB	0,004 AB	0,007 AB	0,20 AB
Média	0,06	0,15	0,005	0,019	0,005	0,007	0,22
	Turfa						
0	0,10	0,23	0,006	0,036 A	0,007	0,013	0,36
15	0,08	0,14	0,006	0,019 A	0,005	0,008	0,23
30	0,08	0,12	0,006	0,016 A	0,005	0,010	0,21
45	0,07	0,13	0,006	0,019 A	0,005	0,010	0,24
Média	0,08	0,15	0,006	0,023	0,006	0,010	0,26
FV	Solomax						
Dose	*	ns	*	*	*	*	*
Coleta	*	*	*	*	*	*	*
Dose*Coleta	*	ns	ns	*	ns	ns	ns
FV	Turfa						
Dose	ns	ns	ns	*	ns	ns	ns
Coleta	*	*	*	*	*	*	*
Dose*Coleta	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns

† = médias em cada coluna (A,B,C) seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Como discutido até agora, o comportamento dos metais em relação ao fornecimento dos amenizantes orgânicos de solo contaminado pode ser explicado não só devido ao aumento da dose destes amenizantes, mas também devido à calagem realizada neste solo, que resultou em aumento de pH, indisponibilizando os micronutrientes e os metais pesados às plantas. Como frequentemente é aplicado grande quantidade de calcário (10 t ha⁻¹) para indisponibilizar os metais pesados na área, pode-se afirmar que grande parte do efeito de adsorção dos metais na matéria orgânica presente nos amenizantes foi minimizada pelo efeito do calcário no solo.

Um dos principais fatores que afeta a disponibilidade dos metais pesados às plantas é o pH do solo, o qual apresenta, em geral, relação inversa com a disponibilidade desses elementos

(WU et al., 2006). O efeito negativo da calagem na fitodisponibilidade dos metais é devido, principalmente, ao aumento da capacidade de troca catiônica e à formação de hidróxidos e carbonatos de baixa solubilidade, como: por exemplo: $\text{Cd}(\text{OH})_2$ $K_{ps} = 2,5 \times 10^{-14}$; $\text{Zn}(\text{OH})_2$ $K_{ps} = 3,0 \times 10^{-16}$; CdCO_3 $K_{ps} = 1,8 \times 10^{-14}$; ZnCO_3 $K_{ps} = 1,0 \times 10^{-10}$ (ALLOWAY, 1990).

Borges e Coutinho (2004) estudaram o efeito da calagem e da aplicação de bio-sólido em solos, verificaram que o aumento do pH de 4,3 para 5,3 provocou redistribuição dos metais Cu, Mn, Ni, Pb e Zn da fração trocável para frações menos disponíveis como matéria orgânica e óxidos. Resultados semelhantes foram encontrados por Melo et al. (2008), que, após a calagem do solo, constataram diminuição nos teores de Cd, Pb, Cu e Zn da fração trocável e aumento dos mesmos nas frações matéria orgânica, óxido de Fe cristalino e amorfo.

Uma outra limitação da fitoextração para remediar áreas contaminadas por metais pesados deve-se à baixa disponibilidade desses elementos no solo. Alguns autores têm sugerido a utilização de agentes quelantes que, segundo Shen et al. (2002), podem dessorver o metal da matriz do solo para formar complexo solúvel, na solução do solo. A formação do complexo metálico é muito estável e, normalmente, não libera o íon metálico para a forma livre, a menos que haja queda significativa no pH do solo (KHAN et al., 2000). Por isso, a formação do complexo quelato/metal previne a precipitação e a sorção do metal e mantém sua disponibilidade às plantas (GARBISU; ALCORTA, 2001).

A aplicação dos amenizantes solomax e turfa promoveram o aumento do acúmulo dos metais pesados e boro nas raízes do pinhão manso ao longo das avaliações (Tabela 31). Aos 24 DAG o acúmulo de B, Cu, Pb e Zn nas raízes das plantas que receberam solomax foi de 0,01; 0,009; 0,004 e 0,04 mg/vaso, respectivamente. Ao final do experimento (120 DAG), o acúmulo de B, Cu, Pb e Zn aumentou para 0,13; 0,038; 0,012 e 0,45 mg/vaso, respectivamente.

O aumento no acúmulo de B, Cu, Pb e Zn nas raízes também foi observado nos tratamentos que receberam turfa. Aos 24 DAG o acúmulo destes elementos foi de 0,02; 0,012; 0,006 e 0,07 mg/vaso, respectivamente, e aos 120 DAG o incremento do acúmulo do B, Cu, Pb e Zn foi de 0,18; 0,045; 0,020 e 0,54 mg/vaso, respectivamente.

Tabela 31 – Quantidade acumulada de metais pesados e boro nas raízes de pinhão-mansão em função da época de coleta

Coletas*	B	Ba	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
----- mg/vaso -----							
Solomax							
24	0,01 C†	0,19 A	0,007 A	0,009 B	0,007 A	0,004 A	0,04 B
72	0,03 B	0,06 A	0,001 B	0,011 B	0,000 B	0,003 B	0,16 B
120	0,13 A	0,20 A	0,007 A	0,038 A	0,006 A	0,012 A	0,45 A
Turfa							
24	0,02 C	0,17 AB	0,008 A	0,012 B	0,009 A	0,006 B	0,07 B
72	0,04 B	0,06 B	0,001 B	0,012 B	0,000 B	0,003 B	0,16 B
120	0,18 A	0,22 A	0,009 A	0,045 A	0,008 A	0,020 A	0,54 A

† = médias em cada coluna (A,B,C) seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey;

*Dias após a germinação.

Observou-se que os tratamentos que receberam solomax apresentaram maior acúmulo de B (0,29 mg/vaso) nas folhas; o maior acúmulo de Ba, Cd, Ni, Pb e Zn foi encontrado nos colmos e o maior acúmulo de Cu (0,019 mg/vaso) nas raízes das plantas de pinhão manso. O mesmo comportamento foi observado nos tratamentos com turfa, onde o maior acúmulo de B (0,38 mg/vaso) foi encontrado nas folhas; e o maior acúmulo de Ba, Cd, Ni, Pb e Zn foi encontrado nos colmos e o maior acúmulo de Cu (0,023 mg/vaso) nas raízes das plantas de pinhão manso. Ou seja, as plantas de pinhão manso conseguiram acumular nas folhas apenas o boro em maior quantidade, já o colmo teve um papel de destaque no acúmulo da maioria dos metais pesados avaliados. Este maior acúmulo nos colmos das plantas de pinhão manso é uma característica positiva em uma potencial fitoextratora.

2.3.8 Fator de transferência, índice de translocação e eficiência de remoção de metais e boro pelas plantas de pinhão-mansão

A transferência dos metais do solo para a planta pode ser avaliada pelo fator de transferência (F) (Figura 7). Quando objetiva-se a escolha ou a avaliação da eficiência de plantas fitoextratoras torna-se desejável que o valor de F seja o maior possível, indicando alta transferência do metal do solo para a planta e, conseqüentemente, a possibilidade de retirada deste do sistema.

O fator de transferência de Ba aos 24 DAG foi de 3,44 e 2,68 para as plantas que receberam solomax e turfa, respectivamente, porém aos 120 DAG este fator reduziu para 0,68 e

0,57, respectivamente. O decréscimo na transferência do metal no solo para as plantas ao final do experimento também foi observado para o Cd, Cu, Ni e Pb. Já o fator de transferência de B e Zn aumentou ao longo das avaliações, aos 24 DAG o fator de transferência do B foi de 4,96 e 5,53, para as plantas que receberam solomax e turfa, respectivamente, e aos 120 DAG foi de 9,38 e 9,33, respectivamente. Tais valores indicam que as plantas de pinhão manso foram eficientes em transferir B e Zn do solo para os seus tecidos.

O fator de transferência do Zn aos 24 DAG para os tratamentos que receberam solomax e turfa foi de 0,078 e 0,075, respectivamente, e ao final do experimento foi de 0,151 e 0,145, respectivamente. No geral, o fator de transferência do metal para as plantas foi muito baixo, exceto, a transferência de B e Cd, quando comparado aos valores de F encontrados por Jorge (2009), este autor observou elevado fator de transferência de Cu para as plantas de nabo forrageiro, sendo o fator F de 5,54 e 18,61 quando as plantas receberam turfa e torta de filtro, respectivamente. Já neste experimento, o fator F do Cu aos 24 DAG foi de 0,156 e 0,141 para solomax e turfa, respectivamente, e aos 120 DAG foi de 0,057 e 0,045, respectivamente, ou seja, valor bem abaixo daqueles encontrados por Jorge (2009). Acredita-se que esta diferença pode ser atribuída a eficiência de cada espécie em tolerar e translocar os metais do solo para os seus tecidos e a disponibilidades deste elemento no solo.

Valores elevados de F são desejáveis para fitoextração, utilizando plantas de mostarda (*Brassica juncea*) como fitoextratora Pereira (2005), observou que os valores de F para as doses de 100, 200, 350, 1.200 e 2.400 mg kg⁻¹ de Pb foram 2,02; 1,27; 2,13; 1,44 e 0,48, respectivamente. A mostarda, em muitos países, é sempre citada como uma espécie de sucesso na fitorremediação de Pb. De acordo com Henry (2000), o valor F para o Pb obtido em plantas de mostarda indiana foi de 1,7. As plantas de pinhão manso não foram eficientes em transferir Pb do solo para os seus tecidos, pois o valor F aos 24 DAG para solomax e turfa foi 0,088 e 0,102, respectivamente, e aos 120 DAG foi de 0,025 e 0,027, respectivamente.

Outros fatores desejáveis para fitoextração são as elevadas produções de biomassa e a alta taxa de translocação de metal das raízes para parte aérea (HUANG et al., 1997; BLAYLOCK et al., 1997). Jarvis e Leung (2001) relataram que a maioria das plantas tende a acumular o Pb nas raízes, restringindo sua translocação para a parte aérea. Salido et al. (2003) concluíram que para o sucesso da fitorremediação o tempo de crescimento, o clima, a profundidade das raízes e a condição química do solo são importantes.

Figura 7 - Fator de transferência dos metais pesados e boro para as plantas de pinhão manso

O índice de translocação (IT) do B, Cd, Cu, Ni e Pb da raiz para a parte aérea diminuiu ao longo das coletas (Figura 8). Aos 24 DAG o índice de translocação destes elementos que receberam solomax foi 91,05; 80,85; 77,74; 81,67 e 79,59%, respectivamente, e com o amenizante turfa o IT foi de 89,84; 80,81; 76,59; 81,85 e 76,06%, respectivamente. E aos 120 DAG o IT apresentou decréscimo; nos tratamentos com solomax o IT foi 81,02; 27,56; 41,69; 52,74 e 39,31% para B, Cd, Cu, Ni e Pb, respectivamente.

Já as plantas que receberam turfa como amenizante o IT para B, Cd, Cu, Ni e Pb aos 120 DAG foi de 82,64; 31,34; 31,37; 62,67 e 40,31%, respectivamente. O índice de translocação das plantas foi muito semelhante para os dois amenizantes orgânicos, até mesmo pela ausência de significância do IT do Ba e Zn.

No geral, considerando o nível de contaminação do solo, o índice de translocação foi elevado para a maioria dos elementos com maior destaque para o IT do B na planta. O B foi o elemento que apresentou a maior média do índice de translocação durante as três coletas, cerca de 87% para ambos os amenizantes orgânicos. considerado ótimo para uma planta fitoextratora (GABOS, 2008). Este fato é importante quando se trata de seleção de plantas fitoextradoras, uma vez que essa técnica visa a retirada do elemento do solo. Em plantas de alface cultivada em solo contaminado com metais pesados e boro, Gonçalves (2008) também observou maior índice de translocação do boro nas plantas.

No geral, as plantas tem dificuldade em translocar o metal pesado dentro das células. Concentrações mais elevadas de Fe, Cu, Pb, Ni, Cr, Cd, Zn e Mn nas raízes, em comparação com as folhas de plantas de trigo cultivado em solo tratado com lodo de esgoto, foram relatadas por Bose e Bhattacharyya (2008). Geralmente as raízes bloqueiam grandes quantidades de metais em níveis tóxicos, como é o caso do Cu, Cr, Ni, e Pb (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; MULLIGAN; YONG, 2004). Jorge (2009) verificou que o efeito da adição de material orgânico no IT, para o Cu e Ni, influenciou de maneira negativa, ou seja, esse índice foi menor com o fornecimento das doses destes materiais. Neste estudo, também observou-se que o aumento das doses de solomax e turfa no solo promoveu redução no IT do Ba, Cd, B, Ni, Pb e Zn nas plantas.

Figura 8 – Índice de translocação dos metais pesados e boro para as plantas de pinhão manso

O fator de transferência de uma planta (índice de concentração de um elemento no tecido vegetal para o da matriz do solo) e o índice de translocação (índice de concentração de um elemento na parte aérea das plantas para sua raízes) precisa ser maior que 1. Esses fatores irão medir quão eficientemente uma planta acumula e as transferências do contaminante. Idealmente, uma hiperacumuladora para fitoextração deve ter as seguintes características: altas taxas de acumulação e translocação, crescimento rápido e alta produção de biomassa (WATANBE, 1997; KERTULIS-TARTAR et al., 2006). Neste contexto, apenas o boro, bário e o cádmio apresentaram valores de transferência maior que 1, ou seja, o pinhão manso apresentou características de uma acumuladora apenas para B, Ba e Cd.

A partir dos índices de translocação e de transferência é possível determinar a eficiência de remoção dos metais pesados e do boro (Figura 9). Quanto a eficiência de remoção os elementos tiveram comportamento totalmente distintos, enquanto a eficiência de remoção do Ba e Zn aumentou ao longo das coletas a eficiência de remoção do Cd, Cu e Ni foi reduzida e a do B e Pb não foram significativas.

A eficiência de remoção do Ba e Zn pela plantas de pinhão manso aos 24 DAG nos tratamentos com solomax foi de 1,75 e 0,08%, respectivamente, e com a adição de turfa foi de 1,91 e 0,08%, respectivamente. Já aos 120 DAG quando as plantas receberam solomax esta eficiência foi incrementada para 2,56 e 0,29%, respectivamente; e quando receberam turfa foi de 3,50 e 0,43%, respectivamente. Com base nestes valores de eficiência de remoção podemos perceber que não houve diferença entre o tipo de amenizante fornecido às plantas.

Os elementos Cd, Cu e Ni tiveram a eficiência de remoção reduzida ao longo das avaliações, a porcentagem desta redução quando adicionado solomax foi de 97; 64 e 93%, respectivamente, e para os tratamentos com turfa a porcentagem da redução destes elementos foi de 97; 64 e 89%, respectivamente. Com base nestes valores de remoção podemos observar que as plantas de pinhão manso não foram eficientes na remoção dos contaminantes do solo. Quando comparamos os valores de remoção aqui encontrados no trabalho de Santos (2005), verificamos que a eficiência de remoção dos metais por *Amaranthus crentus* foi muito superior ao pinhão manso, tais valores foram: 30,90% para B; 1,28% para Pb; 0,24 e 3,3% para Cu e Zn, respectivamente. Ou seja, o pinhão manso necessitará de um tempo muito maior para remover estes metais do solo. Jorge (2009) observou que o nabo forrageiro foi eficiente somente para remover o boro do solo (4,7%) e que para os elementos Ba, Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, Cr, Ni e Pb a

remoção foi praticamente zero. As plantas de pinhão manso apresentaram elevada eficiência de remoção de B (45 e 66% para solomax e turfa, respectivamente, porém estes valores não apresentaram diferença significativa a 5% no teste de Tukey.

Para remoção de Zn, Zeitouni (2003) obteve índices de remoção superiores aos obtidos neste experimento, a saber, 7,27% para o girassol e 6,33% para o tabaco. Entretanto, a quantidade de Zn encontrada no solo utilizado neste experimento superava a quantidade utilizada por Zeitouni (2003) em aproximadamente 21 vezes. Segundo Garbisu e Alkorta (2001) e Kabata-Pendias e Pendias (2001), uma planta é considerada acumuladora quando retira cerca de 1% do Zn e Cu e 0,6% de Pb total presente no solo. Observa-se na Figura 9 que o pinhão manso apresentou valores de remoção inferiores ao descrito acima, sendo portando consideradas não acumuladoras de Zn, Cu e Pb.

Em geral, os teores absorvidos pelas plantas foram inferiores àqueles encontrados por outros autores com os mesmos metais pesados, porém espécies diferentes. Entretanto, este experimento foi realizado em vasos, o que restringe o volume de solo a ser explorado pelas plantas e, em adição, existe o agravante das plantas cultivadas em vasos ficarem apenas em contato com o solo contaminado, o que não ocorre em experimentos desenvolvidos no campo, onde as plantas podem explorar uma quantidade ilimitada de solo. Uma possível justificativa para a baixa eficiência do pinhão manso na fitoextração é o fato do experimento ter sido conduzido em vasos, de reduzido tamanho e quantidade de solo e, ainda, elevada contaminação por vários metais pesados e boro o que pode ter limitado o crescimento das plantas, afetado a produção de massa seca e por consequência a capacidade das plantas em absorver, translocar e acumular os metais.

Figura 9 – Eficiência de remoção dos metais pesados e boro para as plantas de pinhão manso

2.4 Conclusões

O pinhão manso foi eficiente na fitoextração de boro, podendo ser utilizada na fitorremediação de solos contaminados com este elemento. As plantas apresentaram pequena tolerância à presença dos metais pesados. E com base no fator de transferência e no índice de translocação o pinhão manso pode ser caracterizado como acumuladora de B, Ba e Cd.

O maior acúmulo de Ba, Cd, Ni, Pb e Zn foi nos colmos e de B nas folhas das plantas de pinhão manso, característica positiva em uma potencial fitoextratora.

A adição de matéria orgânica na forma de turfas no solo não teve o efeito mitigador de metais pesados e boro para o pinhão manso. A alcalinidade do solo mostrou-se efetiva na imobilização dos metais, porém acredita-se que o efeito da calagem inibiu a ação mitigadora da matéria orgânica presente nas turfas.

Ao final do experimento o teor de Ba, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn estava mais disponível às plantas. O que indica que a matéria orgânica presente nas turfas mineralizou e tornou mais disponível estes metais pesados às plantas ao longo das avaliações.

A adição do resíduo de sucata automobilística de forma inadvertida promoveu alta degradação do solo devido à elevada contaminação por diversos metais pesados e boro, o que dificulta a remediação.

Referências

- ABICHEQUER, A.D.; BOHNEN, H. Eficiência de absorção, translocação e utilização de fósforo por variedades de trigo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, p. 21-26, 1998.
- ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; BERTON, R. S. Análise química de solo para metais pesados. In: ALVAREZ V.V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R.; BARROS, N.F.; MELLO, J.W.V.; COSTA, L.M. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. p. 644-692.
- ABREU, C.A.; RAIJ, B. van; ABREU, M.F.; GONZÁLEZ, A.P. Routine soil testing to monitor heavy metals and boron in soils. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 62, n. 6, p. 1-6, 2005.
- ABREU, M.F.; ABREU, C.A.; ANDRADE, J.C. Determinação de fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, cobre, ferro, manganês, zinco, níquel, cádmio, cromo, e chumbo em ácido nítrico usando métodos da USEPA. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Ed.). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. p.251-261.
- ABREU, M.F.; ANDRADE, J.C.; FALCÃO, A.A. **Protocolos de análises químicas**. In: ANDRADE, J.C.; ABREU, M. F. (Ed.). **Análise Química de Resíduos sólidos para monitoramento e estudos agroambientais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2006. p. 121-158.

ACCIOLY, A.M.A. **Amenizantes e estratégias para o estabelecimento de vegetação em solos de áreas contaminadas por metais pesados**. 2001. 170 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2001.

ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer Verlag, 1986. 533 p.

ADRIANO, D.C.; WENZEL, W.W.; VANGRONSVELD, J.; BOLAN, N.S. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. **Geoderma**, Amsterdam, v. 122, p. 121-142, 2004.

ALCÂNTARA, M.A.K.; CAMARGO, O.A. Fator de retardamento e coeficiente de dispersão-difusão para crômio (III) em solos muito intemperizados, influenciados pelo pH, textura e matéria orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 209- 216, 2001.

ALLEONI, L.R.F.; IGLESIAS, C.S.M.; MELLO, S.C.; CAMARGO O.A.; CASAGRANDE, J.C.; LAVORENTI, N.A. Atributos do solo relacionados à adsorção de Cd e Cu em solos tropicais. **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, v. 27, n. 4, p. 729-737, 2005.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 2nd ed. London: Blackie Academic, 1995. 368 p.

ANDRADE, J.C.M.; TAVARES, S.R.; MAHLER, C.F. **Fitorremediação: o uso de plantas na melhoria da qualidade ambiental**. São Paulo: Oficina de Textos, 2007. 176 p.

BARROW, N.J. Testing a mechanistic model. X. The effect of pH and electrolyte concentration on borate sorption by a soil. **Journal of Soil Science**, New Brunswick, v. 40, p. 427-435, 1989.

BASTA, N.T.; TABATABAI, M.A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils. II. Effect of pH. **Soil Science**, New Brunswick, v. 153, p. 195-204, 1992.

BATAGLIA, O.C.; FURLANI, A.M.C.; TEIXEIRA, J.P.F.; FURLANI, P.R.; GALLO, J.R. **Métodos de análise química de plantas**. Campinas: Instituto Agrônomo, 1983. 48 p. (IAC. Boletim Técnico, 78).

BERGER, K.C.; PRATT, P.F. Advances in secondary and micronutrient fertilization. In: MALCOM, H.M.; BRIDGER, G.L; NELSON, L.B. (Ed.). **Fertilizers technology and usage**. Madison: Soil Science Society of America, 1963. p. 287-340.

BERTON, R.S. Fertilizantes e poluição. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 20., 1992, Piracicaba. **Anais...** Campinas: Fundação Cargil, 1992. p. 299-313 .

BLAYLOCK, M.J.; SALT, D.E.; DUSHENKOV, S.; ZAKHAROVA, O.; GUSSMAN, C.; KAPULNIK, Y., ENSLEY, B. D.; RASKIN, I. Enhanced accumulation of Pb in Indian Mustard by soil-applied chelating agents. **Environmental Science Technology**, Easton, v. 31, p. 860-865, 1997.

BLOOM, P.R.; MCBRIDE, M.B. Metal ion binding and exchange with hydrogen ions in acid washed peat. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 43, p. 687, 1979.

BORGES, M. R.; COUTINHO, E. L. M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. I – Fracionamento. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 557–568, 2004.

BOSE, S.; BHATTACHARYYA, A.K. Heavy metal accumulation in wheat plant grown in soil amended with industrial sludge. **Chemosphere**, Oxford, v. 70, p. 1264–1272, 2008.

- CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C. P.; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. (Ed.). **Micronutrientes elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. p. 89-119.
- CARNEIRO, M.A.C.; SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S. Comportamento de espécies herbáceas misturas de solo com diferentes graus de contaminação com metais pesados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 11, p. 1629-1638, 2002.
- CHANEY, R.L.; ANGLE, J.S.; BROADHURST, C.L.; PETERS, C.A.; TAPPERO, R.V.; SPARKS, D.L. Improved understanding of hyperaccumulation yields commercial phytoextraction and phytomining technologies. **Journal Environmental Quality**, Madison, v. 36, p. 1429-1443, 2007.
- CHANEY, R.L.; MALIK, M.; LI, Y.M.; BROWN, S.L.; BREWER, E.P.; ANGLE, J.S.; BAKER, A.J.M. Phytoremediation of soil metals. **Current Opinion in Biotechnology**, Philadelphia, v. 8, p. 279-284, 1997.
- CLEMENTE, R.; WALKER, D.J.; ROIG, A.; BERNAL, M.P. Heavy metal bioavailability in a soil affected by mineral sulphides contamination following the mine spillage at Aznalcollar (Spain). **Biodegradation**, Dordrecht, v. 14, p. 199-205, 2003.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solo e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 15 maio 2011.
- CONNER, J.R. **Chemical fixation and solidification of hazardous wastes**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990. 692 p.
- COSTA, C.N.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A.; SELBACH, P.A. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente In: MEURER, E.J. **Fundamentos de química do solo**. 3. ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006. p. 213-248.
- CUNHA, R.C.A.; CAMARGO, O.A.; KINJO, T. Retenção de zinco em solos paulistas. **Bragantia**, Campinas, v. 53, p. 291-301, 1994.
- CUNNINGHAM, S.D.; ANDERSON, T.A.; SCHWAB, A.P.; HSU, F.C. Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants. **Advances in Agronomy**, New York, v. 56, p. 55-114, 1996.
- DAVIES, B.E. Lead. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1995. p. 206-220.
- ELRASHIDI, M.A.; O'CONNOR, G.A. Influence of solution composition on sorption of zinc by soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 46, p. 1153-1158, 1982.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.
- FRANCHI, J.G.; SIGOLO, J.B.; LIMA, J.R.B. Turfa utilizada na recuperação ambiental de áreas mineradas –metodologia para avaliação laboratorial. **Revista Brasileira de Geografia**, Rio de Janeiro, v. 33, p. 255-262, 2003.

- GABOS, M.B. **Lixiviação e absorção de chumbo pelo feijão-de-porco assistido pela aplicação de edta no solo**. 2008. 60 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Sub-tropical) – Instituto Agrônomo, Campinas, 2008.
- GARBISU, C.; ALKORTA, I. Phytoextraction: a cost effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. **Bioresource Technology**, Essex, v. 77, p. 229–236, 2001.
- GILLMAN, G. P. A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. **Australian Journal of Soil Research**, Collingwood, v. 17, p. 129-139, 1979.
- GLASS, D.J. Evaluating phytoremediation potential share of the hazardous site remediation market. In: INTERNATIONAL PHYTOREMEDIATION CONFERENCE, 1997, Westborough. **Proceedings...** Westborough: IBC Library Service, 1997. p.7-39.
- GONÇALVES, F.A. **Fertilidade e fitodisponibilidade de metais pesados em solo com resíduo de sucata automobilística**. 2008. 89 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Sub-tropical) – Instituto Agrônomo, Campinas, 2008.
- GRAZIOTTI, P.H. **Comportamento de fungos ectomicorrízicos, *Acacia mangium* e espécies de *Pinus* e *Eucalyptus* em solo contaminado por metais pesados**. 1999. 177 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1999.
- GREGER, M.; LANBERG, T.; BERG, B. Efficient phytoextraction of metals by *Salix* in field influence of biomass and removal of leaf litter. In: WORKSHOP “PHYTOREMEDIATION OF TOXIC METALS”, 2003, Stockholm. **Proceedings...** Stockholm: University of Stockholm, 2003. p. 2.
- GREGSON, S.; ALLOWAY, B.J. Gel permeation chromatography studies on the speciation of lead in solutions of heavily polluted soils. **Soil Science**, New Brunswick, v. 35, p. 55-61, 1984.
- HENRY, J.R. **An overview of the phytoremediation of lead and mercury**. Washington: National Network of Environmental Management Studies; U.S. Environmental Protection Agency, 2000. 51 p.
- HUANG, J.W.; CUNNINGHAM, S.D. Lead phytoextraction: Species variation in lead uptake and translocation. **New Phytologist**, London, v. 134, p. 75-84, 1996.
- HUANG, J.W.; CHEN, J.; BERTI, W.R.; CUNNINGHAM, S.D. Phytoremediation of leadcontaminated soils: role of synthetic chetales in lead phytoextraction. **Environmental Science Technology**, Easton, v. 31, p. 800-805, 1997.
- INTERNATIONAL STANDART ORGANIZATION. **ISO 5073**: brown coals and lignites – determination of humic acids. 2nd ed. Geneve, 1999. 96 p.
- JARVIS, M.D.; LEUNG, D.W.M. Chelated lead transport in *Chamaecytisus proliferus* (L.f) link ssp. *proliferus* var. *palmensis* (H. Christ): an ultrastructural study. **Plant Science**, Amsterdam, v. 161, p. 433-441, 2001.
- JORGE, R.A.B. **Torta de filtro e turfa na mitigação de solo contaminado por metais pesados e boro e o uso do nabo forrageiro como fitoextratora**. 2009. 85 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Sub-tropical) – Instituto Agrônomo, Campinas, 2009.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413 p.

- _____. **Trace elements in soils and plants**. 4th ed. Boca Raton: CRC Press, 2010. 520 p.
- KALMYKOVA, Y.; STRÖMVALL, A.M.; STEENARI, B.M. Alternative materials for adsorption of heavy metals and petroleum hydrocarbons from contaminated leachates. **Environmental Technology**, Eston, v. 29 p. 111-122, 2008.
- KERTULIS-TARTAR, G.M.; MA, L.Q.; TU, C.; CHIRENJE, T. Phytoremediation of an arsenic-contaminated site using *Pteris vittata* L.: A two-year study. **International Journal of Phytoremediation**, Philadelphia, v. 8, n. 4, p. 311-322, 2006.
- KHAN, A.G.; KUEK, C.; CHAUDHRY, T.M.; KHOO, C.S.; HAYES, W.J. Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 41, p. 197-207, 2000.
- KNOX, A.S.; SEAMAN, J.; ADRIANO, D.C. PIERZYNSKY, G. Chemophytostabilization of metals in contaminated soils. In: WISE, D.L.; TRANTOLO, D.J.; CICHON, E.J.; INYANG, H.I.; STOTTMEISTER, U. (Ed.). **Bioremediation of contaminated soil**. New York: Marcel Dekker, Inc., Basel, 2000. p. 811-836.
- LEE, S.B.; LEE, Y.B.; LEE, C.H.; HONG, C.O.; KIM, P.J.; YU, C. Characteristics of boron accumulation by fly ash application in paddy soil. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, p. 5928-5932, 2008.
- LEWIS, S.E.; RULE, J.H. Effects of organic matter and iron oxides on mobility of trace metals from flue dust contaminated soil. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE BIOGEOCHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS, 6., 2001, Guelph. **Proceedings...** Guelph: University of Guelph, 2001. 1 CD-ROM.
- LIN, Q.; CHEN, H.M.; YU, Y.L. LUO, Y.M.; WONG, M.H. Chemical behavior of Cd in rice rhizosphere. **Chemosphere**, Oxford, v. 50, p. 755-761, 2003.
- LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. Development of DTPA soil for zinc, manganese and copper. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 42, p. 421-428, 1978.
- LOGAN, T.J. Reclamation of chemically degraded soils. **Advance Soil Science**, New York, v. 17, p. 13-35, 1992.
- LOPES, A.S.; ABREU, C.A.; SANTOS, G.C.G. Micronutrientes. In: NEVES, J.C.L.; DIAS, L.E.; BARROS, N.F.; CANTARUTTI, R.B.; NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V.H. (Coord.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006. p. 253-280.
- LUBBEN, S.; SAUERBECK, D. The uptake and distribution of heavy metals by spring wheat. **Water and Air Soil Pollution**, Amsterdam, v. 57/58, p. 239-247, 1991.
- MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1980. 251 p.
- MCGRATH, S.P.; ZHAO, F.J.; LOMBI, E. Phytoremediation of metals, metalloids, and radionuclides. **Advances in Agronomy**, New York, v. 75, p. 1-56, 2002.
- McNICHOL, R.D.; BECKETT, P.H.T. Critical tissue concentrations of potentially toxic elements. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 85, p. 107-129, 1985.

- McPHAIL, M.; PAGE, A.L.; BINGHAM, F.T. Adsorption interactions of monosilic and boric acid on hydrous oxides of iron and aluminum. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 36, p. 510-514, 1972.
- MELO, E.E.C.; NASCIMENTO, C.W.A.; SANTOS, A.C.Q.; SILVA, A.S. Disponibilidade e fracionamento de Cd, Pb, Cu e Zn em função do pH e tempo de incubação como o solo. **Revista Tecnologia & Ciência Agropecuária**, Paraíba, v. 32, n.3, p. 776-784, 2008.
- MELO, R.F.; DIAS, L.E.; MELO, J.W.V.; OLIVEIRA, J.A. Potencial de quatro espécies herbáceas forrageiras para fitorremediação de solo contaminado por arsênio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, p. 455-465, 2009.
- MITCHELL, G.A.; BINGHAM, F.T.; PAGE, A.L. Yeld and metal composition of lettuce and wheat grown on soils amended with sewage sludge enriched with cadmium, copper, nickel, and zinc. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 7, n. 2, p. 165-171, 1978.
- MOHR, H.; SCHOPFER, P. **Plant physiology**. Berlim: Springer- Verlag, 1995. 629 p.
- MULLIGAN, C.N.; YONG, R.N. **Natural attenuation of contaminants in soils**. Boca Raton: CRC Press, 2004. 319 p.
- MURSALIYEV, A.M.; SUDNUCYNA, I.G.; GORBUNOVA, N.V. **Biochemical inventarization of the vegetation in Kirghiz Republic**. Izdat: Ilim, Frunze, 1976. 131 p.
- NASCIMENTO, C.W.A.; ACCIOLY, A.M.A.; BIONDI, C.M. Fitoextração de metais pesados em solos contaminados: avanços e perspectivas. In: RIBEIRO, M.R.; NASCIMENTO, C.W.A.; FILHO- RIBEIRO, M.R.; CANTALICE, J.R.B. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 461-497.
- NOGUEIROL, R.C. **Extração sequencial e especiação de metais pesados, e emissão de gases do efeito estufa em Neossolo Litólico contaminado com resíduo rico em Ba, Cu, Ni, Pb e Zn**. 2008. 124 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.
- PEREIRA, B.F.F. **Potencial fitorremediador das culturas de feijão-de-porco, girassol e milho cultivadas em latossolo vermelho contaminado com chumbo**. 2005. 81 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Sub-tropical) – Instituto Agrônomo, Campinas, 2005.
- PETERS, R.W.; SHEM, L. Use of chelating agents for remediation of heavy metal contaminated soil. In: VANDERGRIFT, G.F.; REED, D.T.; TASKER, I.R. (Ed.). **Environmental remediation: removing organic and metal ion pollutants**. Washington: American Chemical Society, 1992. p. 70-84.
- PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T.; VANCE, G.F. **Soils and environmental quality**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2005. 569 p.
- POMBO, L.C.A. Absorção de metais pesados pelo azevém (*Lolium multiflorum*) em dois solos do Estado do Rio Grande do Sul. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 30, n. 10, p. 1217-1224, 1995.
- RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Ed.). **Análise química para avaliação da fertilidade do solo**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. 285 p.

RAIJ B. van; CANTARELA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. **Recomendação de adubação e calagem para o estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: Fundação IAC, 1997. 285 p. (IAC. Boletim Técnico, 100).

RASKIN, I.; ENSLEY, B. Phytoremediation of toxic metals - using plants to clean up the environment. **Plan Science**, Amsterdam, v. 160, p. 1073–1075, 2000.

RIBEIRO FILHO, M.R. **Materiais inorgânicos como agentes amenizantes da toxicidade de metais pesados no solo**. 2003. 102 p. Tese (Doutorado do em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2003.

RIBEIRO-FILHO, M.R.; SIQUEIRA, J.O.; CURI, N.; SIMÃO, J.B.P. Fracionamento e biodisponibilidade de metais em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 495-507, 2001.

RODELLA, A.A.; ALCARDE, J.C. Avaliação de materiais orgânicos empregados como fertilizantes. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 51, p. 556-562, 1994.

ROMEIRO, S. **Potencial fitoextrator de *Ricinus communis* L., *Helianthus annuus* L. e *Canavalia ensiformes* L. para o chumbo, em solução nutritiva**. 2005. 84 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical/Tecnologia da Produção Agrícola) – Instituto Agrônomo, Campinas, 2005.

ROSS, S.M. The meaning of metal toxicity in soil-plant systems. In: _____. (Ed.). **Toxic metals in soil-plant systems**. New York: Wiley, 1994. p. 27-61.

SALIDO, A.L.; HASTY, K.L.; LIM, J.M.; BUTCHER, D.J. Phytoremediation of arsenic and lead in contaminated soil using Chinese brake ferns (*Pteris vittata*) and Indian mustard (*Brassica juncea*). **International Journal of Phytoremediation**, Philadelphia, v. 5, n. 2, p. 89-103, 2003.

SANTOS, F.S. **Remediação de áreas contaminadas com metais pesados pela disposição de resíduos perigosos da produção de zinco**. 2005. 76 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2005.

SANTOS, G.C.G. **Comportamento de B, Zn, Cu, Mn e Pb em solo contaminado sob cultivo de plantas e adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico**. 2005. 153 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

SANTOS, G.C.G.; RODELLA, A.A. Efeito da adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico da B, Zn, Cu, Mn e Pb no cultivo de *Brassica juncea*. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, p. 793-801, 2007.

SAS INSTITUTE. **SAS/STAT: user's guide**, version 8.0. Cary, 2000.

SAUERBECK, D.R.; RIETZ, E. Soil-chemical evaluation of different extractants for heavy metals in soils. In: DAVIES, R.D.; HUCKER, G.; L'HERMITE, P. **Environmental effects of organic and inorganic contaminants in sewage sludge**. Dordrecht: Reidel Publishing Company, 1983. p. 147-160.

SHARMA, K.R.; SRIVASTAVA, P.C.; SRIVASTAVA, P.; SINGH, V.P. Effect of farmyard manure application on boron adsorption-desorption characteristics of some soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 65, p. 769–777, 2006.

SHEN, Z.G.; LI, X.D.; WANG, C.C.; CHEN, H.M.; CHUA, H. Lead phytoextraction from contaminated soil with high-biomass plant species. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, p. 1893-1900, 2002.

SHEPPARD, M.I.; THIBAUT, D.H. Desorption and extraction of selected heavy metals from soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 56, p. 415-423, 1992.

SIMÃO, J.B.P.; SIQUEIRA, J.O. Solos contaminados por metais pesados: características, implicações e remediação. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 22, n. 210, p. 18-26, 2001.

SOARES, C.R.F.S. **Toxidez de zinco, cobre, cádmio e chumbo para eucalipto em solução nutritiva**. 1999. 132 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1999.

SUSARLA, S.; MEDINA, V.F.; McCUTCHEON, S.C. Phytoremediation: an ecological solution to organic chemical contamination. **Ecological Engineering**, Amsterdam, v. 18, p. 647-658, 2002.

TONER IV, C.V.; SPARKS, D.L. Chemical relaxation and double layer model analysis of boron adsorption on alumina. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 59, n. 2, p. 395-404, 1995.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Disponível em: <<http://epareachit.org>> Acesso em: fev. 2011.

VÁZQUEZ, S.; AGHA, R.; GRANADO, A.; SARRO, M.J.; ESTEBAN, E.; PEÑALOSA, J.M.; CARPENA, R.O. Use of white lupin plant for phytostabilization of Cd and As polluted acid soil. **Water Air Soil Pollution**, Dordrecht, v. 177, p. 349-365, 2006.

WALKER, D.J.; CLEMENTE, R.; BERNAL, M.P. Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of *Chenopodium album* L. in a soil contaminated by pyretic mine waste. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 57, p. 215-224, 2004.

WATANBE, M.E. Phytoremediation on the brink of commercialization. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 31, p. 182-186, 1997.

WU, J.; NORVELL, W.A.; WELCH, R.M. Kriging on highly skewed data for DTPA-extractable soil Zn with auxiliary information for pH and organic carbon. **Geoderma**, Amsterdam, v. 134, p. 187-199, 2006.

WU, S.; FENG, X.; WITTMEIER, A. Microwave digestion of plant and grain reference materials in nitric acid or a mixture of nitric acid and hydrogen peroxide for the determination of multi-elements by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 12, p. 797-806, 1997.

YERMIYAHU, U.; KEREN, R.; CHEN, Y. Boron adsorption by soil in the presence of composted organic matter. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 59, p. 405-410, 1995.

ZEITOUNI, C.F. **Eficiência de espécies vegetais como fitoextratoras de cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco de um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico**. 2003. 103 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Sub-tropical) – Instituto Agronômico, Campinas, 2003.

ZIPER, C.; KOMARNENI, S.; BAKER, D.E. Specific cadmium sorption in relation to the crystal chemistry of clay minerals. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 52, p. 49-53, 1988.

3 ABSORÇÃO E TOLERÂNCIA DE COBRE POR *Splendens elsholtzia* E *Argyi elsholtzia*

Resumo

A aplicação de fungicidas a base de cobre tem levado a contaminação do solo em extensas áreas agrícolas, necessitando-se de estudos que viabilizem o estabelecimento de espécies vegetais nessas áreas. Nos solos dos pomares de citros da Flórida/EUA foi observado concentrações elevadas de cobre cerca de 10-20 vezes maior do que o valor natural dos solos, devido ao uso contínuo de fungicidas contendo cobre para manter a produção de citros. Duas espécies de plantas nativas da China *Splendens elsholtzia* e *Argyi elsholtzia* foram utilizadas como fitoextratoras de cobre em um argissolo coletado numa região produtora de citros do sul da Flórida/EUA. O objetivo deste estudo foi avaliar o potencial de fitoextração de cobre pelas plantas *Splendens elsholtzia* e *Argyi elsholtzia* para remover o excesso de cobre em solos contaminados devido a aplicação sucessiva de fungicidas cúpricos em pomares cítricos. As doses de cobre aplicadas na forma de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, foram, em mg kg^{-1} de Cu: 0, 50, 100, 200, 300, 400 e 500. Essas doses equivalem aos níveis de contaminação já identificados na região produtora de citros. O delineamento experimental foi inteiramente aleatorizado com 7 doses de cobre e 3 repetições. Os resultados foram analisados pelo programa estatístico SAS System, utilizando-se a análise de variância e o teste de Tukey, para comparar as médias dos tratamentos no nível de significância de 5%. A análise da regressão linear foi realizada para estabelecer relações lineares entre os teores de cobre no tecido vegetal e o teor de cobre no solo. A produção de massa seca de folhas, colmos e raízes da *Splendens elsholtzia* foi superior ao da espécie *Argyi elsholtzia*, o que indica que a *Splendens elsholtzia* apresenta maior tolerância aos elevados níveis de cobre no solo. Além disso, a *Splendens elsholtzia* concentrou elevados teores de cobre nos tecidos, e a maior concentração e acúmulo de cobre foram nas raízes. A *Splendens elsholtzia* apresentou eficiência na absorção e tolerância à presença de cobre, desta forma, esta espécie pode ser indicada para programas de fitoextração em solos contaminados com cobre; entretanto, o índice de translocação do cobre indicou que as duas espécies não foram eficientes em translocar o cobre da raiz para parte aérea. Os sintomas de fitotoxidez devido a adição de elevados teores de cobre no solo foram evidentes tanto na *Splendens elsholtzia* quanto na *Argyi elsholtzia*, porém os sintomas foram mais severos nas plantas de *Argyi elsholtzia* quando fornecido as maiores doses de cobre no solo. O teor de cobre disponível no solo foi incrementado com o aumento no fornecimento das doses deste elemento.

Palavras-chave: Fitorremediação; Cobre; Poluição do solo; *Splendens elsholtzia*; *Argyi elsholtzia*

Abstract

The application of copper-based fungicides has led to soil contamination in agricultural areas, requiring studies that allow the establishment of plant species in these areas. In soils of citrus production in Florida/USA, it was found high concentrations of copper about 10-20 times greater than the value of natural soils due to continuous use of fungicides containing copper. Two native plant species of China *Splendens elsholtzia* and *Argyi elsholtzia* were used as phytoextraction of copper in an alfisol collected in a citrus production region of south Florida/USA. The objective of this study was to evaluate the potential for phytoextraction of

copper by *Splendens elsholtzia* and *Argyi elsholtzia* to remove excess copper in contaminated soils due to repeated application of copper fungicides in citrus orchards. The levels of copper applied in the form of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ were, in mg kg^{-1} Cu: 0, 50, 100, 200, 300, 400 and 500. These doses are equivalent to the levels of contamination already identified in the citrus producing region. The experimental design was completely randomized with 7 levels of copper with 3 replications. The results were analyzed by SAS statistical program, using analysis of variance and Tukey test to compare means of treatments at a significance level of 5%. The linear regression analysis was performed to establish linear relationships between the copper content in plant tissue and the copper content in the soil. The dry weight of leaves, stems and roots of *Splendens elsholtzia* was higher than in *Argyi elsholtzia*, which indicates that *Splendens elsholtzia* has increased tolerance to high copper levels in soil. In addition, *Splendens elsholtzia* concentrated high levels of copper in tissues, and greater concentration and accumulation of copper was in the roots. The *Splendens elsholtzia* presented efficiency in the uptake and tolerance to copper, thus this species may be indicated for the phytoextraction of soils contaminated with copper, however, the rate of translocation of copper indicated that the two species were not efficient in copper translocation from root to shoot. Symptoms of phytotoxicity due to addition of high levels of copper in the soil were evident in both species *Splendens elsholtzia* and *Argyi elsholtzia*, but the symptoms were more severe in *Argyi elsholtzia* plants in presence of higher levels of copper in the soil. The content of available copper in soil was improved as the supply of levels of this element increased.

Keywords: Phytoremediation; Copper; Soil pollution; *Splendens elsholtzia*; *Argyi elsholtzia*

3.1 Introdução

Os metais estão presentes no ambiente, sendo que a maioria é essencial às plantas, aos animais e ao homem. Eles são constituintes naturais de rochas e sedimentos. Em condições naturais, a principal fonte de elementos no solo é o material de origem do qual foram derivados. Porém, níveis preocupantes destes elementos têm sido observado em solos agrícolas. Metais pesados podem ser introduzidos no solo através de diferentes meios, sendo muito estudadas as aplicações de lodo e de resíduos industriais. Entretanto, práticas agrícolas tradicionais também podem contribuir para levar metais ao solo, através do uso de fertilizantes minerais, pesticidas e mesmo adubos orgânicos.

Como resultado de aplicações sucessivas de fungicidas cúpricos o teor total de cobre no solo tem aumentado proporcionalmente com a idade da produção agrícola (MIRLEAN et al., 2007). Embora as contribuições anuais sejam pequenas, os resultados de aplicações ao longo prazo geram altas concentrações de cobre nos solos, que é significativamente maior do que solos semelhantes com vegetação nativa (HE et al., 2006b; WIGHTWICK et al., 2008).

O cobre é um dos metais altamente tóxicos e suas concentrações em solos não contaminados e em sedimentos são em torno de 20 e 30 mg kg^{-1} e os níveis tóxicos para o

crescimento das plantas variam de 60 a 125 mg kg⁻¹, mas sua toxicidade é reduzida em solos com alto teor de matéria orgânica, devido à sua forte ligação e afinidade com o cobre (JIANG et al., 2005). O excesso de cobre não só interfere nas enzimas relacionadas ao crescimento das plantas como também na fotossíntese, na síntese de pigmentos e na integridade da membrana; mas, também coloca em risco à saúde humana e animal através da cadeia alimentar (HAMMOND; FOULKES, 1986; FERNANDES et al., 1991).

A disponibilidade do cobre é afetada pelo pH do solo, tendendo a diminuir com a sua elevação. Pode-se sugerir também, que ele forme hidróxidos e se precipite a pH elevado, portanto o pH e a matéria orgânica são os fatores que mais afetam direta e indiretamente a disponibilidade de cobre (RODRIGUES-RUBIO et al., 2003; YIN et al., 2002). Radicais orgânicos, bem como os óxidos de ferro e alumínio têm sítios OH⁻ com elevado potencial de adsorção específica de cobre (GUILHERME et al., 1995; SILVEIRA et al., 1999). As reações de sorção-dessorção do cobre na superfície dos constituintes coloidais do solo afetam suas concentrações na solução do solo e, conseqüentemente, a disponibilidade às plantas. A retenção de metais pelos colóides dos solos pode ser explicada por três diferentes mecanismos: adsorção específica, troca iônica, e precipitação.

O cobre pode ocorrer no solo sob diversas formas: na forma iônica ou complexada na solução do solo, como íons trocáveis no material orgânico ou inorgânico de troca ativa, como íons mais firmemente presos aos complexos de troca, como íons quelatos em complexos orgânicos ou organominerais, incorporados em sesquióxidos precipitados ou sais insolúveis, incorporados nos microorganismos e nos seus resíduos biológicos, ou presos nas estruturas cristalinas dos minerais primários ou secundários. Sua distribuição é influenciada pelas seguintes propriedades do solo: pH, potencial redox, textura, composição mineral (conteúdo e tipos de argilas e de óxidos de Fe, Al e Mn), características do perfil, CTC, quantidade e tipo de componentes orgânicos no solo e na solução, presença de outros metais pesados, temperatura do solo, conteúdo de água e outros fatores que afetam a atividade microbiana. Estes fatores que afetam a distribuição dos metais pesados no sistema solo controlam sua solubilidade, mobilidade no meio e disponibilidade às plantas (ADRIANO, 1986).

Desde 1920, uma série de fungicidas orgânicos e inorgânicos contendo cobre em sua fórmula têm sido desenvolvidos e utilizados na agricultura (GIANESSI; PUFFER, 1992). E a elevada aplicação destes fungicidas contendo cobre e também zinco têm promovido a

contaminação dos solos agrícolas. Além disso, tem-se observado o enriquecimento de cobre nos lagos e rios devido ao escoamento superficial, o que promove deterioramento da qualidade das águas superficiais (MOORE et al., 1998). A maioria dos solos na Flórida (Estados Unidos) sob produção de citros comerciais são muito arenosos e aplicações repetidas de produtos químicos contendo cobre e zinco resultaram na acumulação destes elementos nos solos (ZHU; ALVA, 1993). Elevado teor de cobre e zinco também foram detectados nos sedimentos do St. Lucie Estuário, sul da Flórida (HAUNERT, 1988; HE et al., 2003b.). Estas concentrações elevadas são suspeitos de afetar a saúde dos peixes no estuário e da lagoa Indian River. Estudos de monitoramento revelou aumento da carga de cobre e zinco por escoamento superficial nos pomares de citros nas bacias hidrográficas do St. Lucie e as concentrações de destes elementos no escoamento superficial foram correlacionados com o teor extraível do solo (ZHANG et al., 2003).

Programas envolvendo a remediação de áreas contaminadas incluem: diagnóstico, análise de risco, estratégias de mitigação da fitotoxicidade e seleção de plantas tolerantes ao excesso de metais (RIBEIRO-FILHO et al., 2001). A fitoextração é praticada em várias partes do mundo e, em muitos países, em escala comercial (LASAT, 2002). A fitoextração é a técnica da fitorremediação mais promissora, é uma técnica de remediação do solo que envolvem plantas que concentram metais pesados na parte aérea, que poderão ser retirados da área pela colheita (ARAUJO et al., 2010).

A espécie *Splendens elsholtzia* foi relatada por ser tolerante à elevados níveis de cobre, com alta acumulação nos tecidos vegetais segundo um levantamento de campo em uma antiga mineração de cobre localizada na província de Zhejiang, China, bem como em solução nutritiva (YANG et al., 1998, 2002). A *Splendens elsholtzia* foi identificada tolerante ao cobre no ano de 1950 durante a exploração de minérios de cobre na China (HSIEH; HSU, 1954). Esta espécie recebeu o apelido de “flor do cobre” devido ao seu elevado crescimento em solos contaminados por este elemento. Apresenta grande produção de biomassa, com produção de massa seca de 10 t ha^{-1} , sob condições de campo. Em solução nutritiva, o crescimento de *Splendens elsholtzia* foi considerado ótimo na dose de $100 \mu\text{M}$ e foi drasticamente reduzido na dose de $500 \mu\text{M}$ de cobre (YANG et al., 2002). Com o fornecimento de doses menores que $500 \mu\text{M}$ de cobre, em solução nutritiva, a concentração na parte aérea da *Splendens elsholtzia* não alcançou o limite para ser considerada hiperacumuladora (TANG et al., 1999; 2001; KE et al., 2001). No entanto,

pouca informação está disponível sobre o grau de tolerância e fitoextração de níveis de cobre por esta espécie vegetal em tipos diferentes de solos. As características da grande produção de biomassa e alta tolerância ao cobre são características úteis para selecionar plantas para fitorremediação, porém a eficácia da planta para a descontaminação de cobre em solos é pouco conhecida.

A espécie *Argyi elsholtzia* existe amplamente no sudeste da China e cresce em algumas áreas de minas de Pb e Zn; pertence à mesma família que a *Splendens elsholtzia*, e foi observado crescimento de até 160 cm de altura em minas destes metais e, ainda, apresenta produção de biomassa similar ao da *Splendens elsholtzia*. Em uma área de mineração de Pb e Zn na China observou-se que o crescimento da *elsholtzia argyi* não foi afetado pelos teores extraíveis de zinco, chumbo e cobre de aproximadamente 90, 160 e 2,5 mg kg⁻¹, respectivamente (JIANG et al., 2005).

O conhecimento dos mecanismos que controlam a disponibilidade e mobilidade de cobre em solos é muito importante para a predição de seu transporte no ambiente e para o entendimento do seu ciclo biogeoquímico, visando a diminuição de possíveis efeitos negativos sobre a qualidade do solo e do ambiente. O teor de metais pesados da camada arável do solo permite identificar áreas potencialmente contaminadas refletindo, em parte, as práticas agrícolas.

O objetivo deste estudo foi avaliar o potencial de fitoextração de cobre pelas plantas *Splendens elsholtzia* e *Argyi elsholtzia* para remover o excesso de cobre em solos contaminados devido a aplicação sucessiva de fungicidas cúpricos em pomares cítricos.

3.2 Material e métodos

Os solos classificados como argissolo e espodossolo são dominantes sob a produção de citros da região do Indian River, sul do estado da Flórida/EUA, que recebem grandes quantidades de fungicidas contendo cobre (HE et al., 2004). Amostras de argissolo da camada 0-30 cm foram coletadas em uma fazenda produtora de laranjas próxima ao Indian River (27° 26'27" N, 80° 20'8" W). Após a coleta, as amostras foram secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm de abertura e colocados em vasos com capacidade para 3,0 litros. Todo o experimento foi conduzido em casa de vegetação da University of Florida - Indian River Research and Education Center localizado em Fort Pierce-Flórida.

O pH foi determinado em solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} na relação de 1:2,5 e o pH H_2O na relação 1:1; a condutividade elétrica foi determinada na relação 1:2. A análise granulométrica do solo foi executada pelo método da micro pipeta (MILLER; MILLER, 1987). O carbono orgânico total e o nitrogênio orgânico foram determinados usando analisador C/N (Vario Max, Elemental Analysis System, Hanau, Alemanha). O teor de cobre semi total no solo foi determinado segundo o método da USEPA SW - 3050B. O teor disponível de cobre no solo e os demais nutrientes foram determinados por extração com solução de Mehlich III (MEHLICH, 1984). As concentrações de cobre na solução digerida e nos extratos foram quantificadas em plasma indutivamente acoplado com espectrômetro de emissão ótica (ICP-OES). A capacidade de troca catiônica foi determinada pelo método da troca compulsiva, preconizado por Gillman (1979). Para a leitura de cobre no ICP-OES, o limite de detecção foi de 0,8 mg L^{-1} ; as propriedades físicas e químicas do solo são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização física e química do argissolo antes do experimento

Determinação	Unidade	Argissolo
pH H_2O		5,83
pH CaCl_2		4,92
CE	$\mu\text{S cm}^{-1}$	132
N orgânico	g kg^{-1}	0,48
C orgânico	g kg^{-1}	7,95
CTC ⁽¹⁾	$\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$	43,11
$\text{Cu}^{(2)}$	g kg^{-1}	63,20
$\text{Cu}^{(3)}$	g kg^{-1}	39,90
Areia	g kg^{-1}	986
Silte	g kg^{-1}	3
Argila	g kg^{-1}	11

⁽¹⁾ Método da troca compulsiva (Gillman, 1979);

⁽²⁾ Teor semi total – método Usepa 3050b;

⁽³⁾ Teor disponível – Mehlich III.

O delineamento experimental foi inteiramente aleatorizado com 7 doses de cobre com 3 repetições, totalizando 21 parcelas experimentais, sendo que cada parcela foi constituída por um vaso contendo 3 kg de solo. As doses de Cu, aplicadas na forma de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, foram, em mg kg^{-1} de Cu, de: 0, 50, 100, 200, 300, 400 e 500. Essas doses equivalem aos níveis de contaminação já identificados na região produtora de citros (HE et al., 2003).

Foi aplicada solução nutritiva contendo nitrogênio, fósforo, potássio a fim de fornecer 350 mg kg^{-1} de nitrogênio na forma de nitrato de amônio, 100 mg kg^{-1} de fósforo na forma de

fosfato de sódio e 200 mg dm⁻³ de potássio na forma de cloreto de potássio. Essa mistura de soluções juntamente com as doses de Cu foram aplicadas em cada unidade experimental e incubada por 30 dias com umidade referente a 60% da capacidade de retenção de água e, esta umidade foi mantida durante todo o período experimental com pesagens diárias dos vasos.

Realizou-se durante o período de incubação dos vasos o preparo das mudas. Sementes de *Splendens elsholtzia* e *Argyi elsholtzia* foram distribuídas em bandejas de isopor com 128 células e, após a germinação e com a segunda folha totalmente expandida, realizou-se o transplante para os vasos. Foi transplantado 10 plantas por vaso e deixando-se duas plantas por vaso após o desbaste.

Aos 60 dias após o transplante, foi realizado o corte das plantas a 2 cm da base, separando folha, colmo e raízes. Todo o material colhido foi secado, pesado, moído e encaminhado para digestão nítrica das partes das plantas (folhas, colmos e raízes), conforme (WU et al., 1997).

A translocação dos elementos foi avaliada por meio do índice de translocação (IT), em que é estimada a capacidade da planta em translocar cada elemento da raiz para a parte aérea, conforme sugerido por Abichequer e Bohnen (1998) (Equação 1).

$$IT \% = (QPA / QAP) \times 100 \quad (1)$$

Em que: QPA= quantidade acumulada dos elementos na parte aérea (folha + colmo), em mg/vaso;

QAP= quantidade acumulada dos elementos na planta toda (folha + colmo + raiz), em mg/vaso.

A partir deste índice, foi determinada a eficiência de remoção (E) dos elementos (Equação 2):

$$E\% = (QPA / QR) \times 100 \quad (2)$$

Em que: QPA= quantidade acumulada dos elementos na parte aérea, em mg/vaso;

QR= quantidade acumulada total dos elementos a serem extraídos, em mg/vaso.

Foram coletadas amostras de terra dos vasos ao final do experimento com o intuito de avaliar o teor disponível de cobre. Na quantificação dos teores disponíveis dos metais pesados foi utilizado o extrator Mehlich III (CH_3COOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + NH_4NO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ + NH_4F $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 2,5), descrita por Mehlich (1984) que utiliza 5 cm^3 de solo + 20 mL da solução extratora, agitação por 5 minutos.

Os resultados foram analisados pelo programa SAS System (SAS, 2000), utilizando-se a análise de variância e o teste de Tukey, para comparar as médias dos tratamentos no nível de significância de 5%. A análise da regressão linear foi realizada para estabelecer relações linear entre os teores de cobre nos tecidos vegetais e o teor de cobre trocável no solo.

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Teor disponível de cobre no solo após o cultivo das plantas

Os teores de cobre no solo após o cultivo da planta *Splendens elsholtzia* variaram de 19,53; 196,42 e 472,04 mg kg^{-1} quando não fornecido cobre e quando aplicado a dose de 200 e 500 mg kg^{-1} de cobre, respectivamente (Figura 1). Os teores de cobre no solo quando utilizou-se *Argyi elsholtzia* como fitoextratora variaram de 20,03; 199,82 e 438,72 mg kg^{-1} , quando não adicionado a dose de cobre, na dose de 200 e 500 mg kg^{-1} , respectivamente. Estes teores de cobre no solo, após o cultivo de ambas as espécies, foi bastante similar; o que sugere que o potencial destas espécies em diminuir o teor deste metal no solo é semelhante.

Uma vez que o teor de cobre atinge elevada disponibilidade no solo devem-se buscar medidas remediadoras, pois o tipo de solo arenoso avaliado (986 g kg^{-1} de areia) favorece a rápida perda deste elemento por lixiviação, escoamento superficial e, ainda, pode entrar rapidamente na cadeia trófica devido a contaminação dos alimentos.

Os solos arenosos são os mais dominantes no estado da Flórida, EUA. Estes solos contêm pequenas quantidades de argila, matéria orgânica, bem como óxidos de Fe e Al e tem baixa afinidade e capacidade de adsorção de cátions; e com tais características estes solos se tornam sujeitos a perdas de metais por escoamento. Esta preocupação deve-se à extensiva utilização de cobre na forma de pesticidas e micronutrientes na Flórida (ALVA, 1992; ZHANG et al., 2006). E devido ao rápido desenvolvimento e expansão da agricultura sua acumulação tem se tornado preocupação crescente.

Figura 1 – Teor de cobre disponível após a fitoextração por *Splendens elsholtzia* (a) e por *Argyi elsholtzia* (b) em função das doses de cobre

Perdas de cobre em solos de vinhedos e lodo de esgoto na Itália têm sido estimado em 13,923 e 3905 (g/ha/ano), respectivamente (ECKEL et al., 2005). Fernandez-Calvino et al. (2008) relataram que o aumento dos níveis de cobre em solos de vinhedos foi de 246 mg kg⁻¹ o que promoveu o acúmulo de cobre de até 209 mg kg⁻¹ nos sedimentos do rio. A qualidade da água em todo o sul do estado da Flórida/EUA tem sido uma grande preocupação de muitos anos. O enriquecimento com nutrientes foi considerado impactante para as funções ecológicas do Parque Nacional Everglades, Lago Okeechoobee e Indian River Lagoon (CAPECE et al., 2007; RITTER et al., 2007). Vários problemas de qualidade de água afetam o Indian River Lagoon, a maioria dos quais estão associados com o desenvolvimento de uma rede de canais que drenam as terras ao redor de áreas urbanas e agrícolas (LU et al., 2010).

Após 10 anos de aplicação de fungicidas, o conteúdo de cobre quantificado após a utilização de diferentes extratores foram as seguintes (em mg kg⁻¹): água régia 220; DTPA 82,5 e CaCl₂ 0,23 (DELUISA et al., 1996). Como resultado da utilização de um fungicida de cobre-sulfato, por mais de 100 anos, as concentrações de cobre em solos de vinhedos na camada superficial na França variam de 100 a 1500 mg kg⁻¹ (BHAT et al., 1997; BINGHAM et al., 1996), também alto teor de cobre, até 1400 mg kg⁻¹ foi observado em solos de vinhedos com adição de cama de frango localizados no sul do Brasil (NACHTIGALL et al., 2007).

Existem vários estudos da mobilidade e da disponibilidade dos metais pesados no solo. Sodré et al. (2001) estudaram a dinâmica do cobre no perfil do solo, citaram que é um processo bastante complexo, afetado principalmente pela composição do solo, disponibilidade de matéria orgânica e condições de pH. O cobre é considerado o micronutriente mais imóvel no solo, muito influenciado por ligantes orgânicos e inorgânicos, sendo que sua disponibilidade diminui consideravelmente acima de pH 7,0; é provável que o cobre forme hidróxidos e estes precipitem quando o pH do solo for maior que 7,0 (KABATA-PENDIAS; PENDIAS 2001). E neste experimento, o pH CaCl₂ avaliado antes do início do cultivo das plantas foi de 4,92 (Tabela 1); o que nos indica que grande parte do cobre do solo estava possivelmente na forma de Cu²⁺ e também disponível às plantas.

Casagrande et al. (2004) em um estudo de adsorção e dessorção de cobre, num Latossolo Vermelho acriférico, observaram o efeito do pH na retenção de cobre e disponibilização do elemento para a solução do solo. O pH dos solos é, na maioria das vezes, o principal fator de controle de disponibilidade de cobre para plantas, uma vez que o elemento fica indisponível às plantas, em valores de pH próximos da neutralidade. Em solos ácidos, com o aumento do pH, a densidade de sítios de adsorção para esse metal aumenta, o que reduz sua disponibilidade para as plantas (ALLOWAY, 1990). Nachtigall et al. (2007) também observaram que a redução nos teores de cobre, com a redução do pH do solo, para as frações orgânica, óxidos e residual, está relacionada à liberação do cobre adsorvido a esses constituintes do solo.

Em estudo da dinâmica do cobre em áreas frutíferas de Louveira, SP, que recebem continuamente calda bordalesa, Martins (2005) observou que os maiores teores de cobre total e solúvel ocorreram na área de 10 anos de cultivo de figo e aplicações contínuas de calda bordalesa, o teor extraído com DTPA foi de 34 mg dm⁻³; este autor verificou ainda maior porcentagem de Cu solúvel em relação ao Cu total (46,8%) o que pode ter ocorrido devido à

textura médio-arenosa, fazendo com que esse solo, mesmo possuindo alto teor de carbono orgânico e elevado valor de pH, retenha o metal com menor força nos colóides do solo.

Giroto (2010) verificou que o incremento nos teores disponíveis de Cu (extrator: CuHCl e CuEDTA) está associado ao uso frequente e ao longo dos anos de fungicidas e/ou caldas à base de Cu, como a calda bordalesa ($\text{CuSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$), comumente utilizada no controle de doenças fúngicas foliares. Este autor relatou ainda que os teores de Cu totais encontrados nos solos coletados em vinhedos da Serra Gaúcha são elevados, contudo são inferiores (Cu-EDTA variou de 67 a 270 mg kg^{-1} de cobre) aos relatados por Mirlean et al. (2007) e Casali et al. (2008), que encontraram teores de Cu total no solo superiores à 600 mg de Cu kg^{-1} , em solos coletados sob vinhedos com 30 anos de cultivo localizados na região da Serra Gaúcha do RS.

O excesso de cobre e metais pesados nos solos são tóxicos às plantas e aos organismos do solo. Verificaram redução na produção e retardo no crescimento (MORENO et al., 1997) e mudanças na estrutura e comunidade de micro-organismos do solo e nematóides (ELLIS et al., 2001) foram relatados em áreas contaminadas com metais pesados. E com base nos efeitos adversos limites têm sido legislados por várias nações ou organizações, como China, Comissão de Comunidades Europeias, França, Nova Zelândia e EUA, para limitar o uso de resíduos contendo metais pesados ou produtos agrícolas (HE et al., 2004). As avaliações de risco de metais pesados em solos e a contaminação das águas superficiais e subterrâneas são baseadas no conteúdo lábil destes elementos no solo e não no seu conteúdo total. A biodisponibilidade ou disponibilidade química dos metais pesados depende fortemente das propriedades físico químicas específicas, ou seja, fração química e a especiação dos elementos (KABATA-PENDIAS, 1993) e, consequentemente, sobre as características físico-químicas do solo (PLANQUART et al., 1999).

No estado da Flórida/EUA os solos dos antigos pomares de citros, cerca de 440 anos, pode conter o teor de cobre extraído pela solução de Mehlich 3 tão alto quanto 4,200 mg kg^{-1} ; já os solos de áreas recém plantadas de pomares de citros foi encontrado cerca de 10 – 20 mg kg^{-1} de cobre disponível no solo (ALVA, 1992). A concentração máxima permitida de cobre em solos agrícolas nos EUA é de 100 mg kg^{-1} , de acordo com Kabata-Pendias e Pendias (2001). Valor este acima da concentração de alerta estabelecida pela Cetesb (60 mg kg^{-1}) e inferiores ao limite estabelecido pela Comunidade Européia (140 mg kg^{-1}).

3.3.2 Produção de massa seca e sintomas de fitotoxidez

A produção de massa seca das raízes das plantas de *Splendens elsholtzia* e, folhas, colmos e raízes de *Argyi elsholtzia* foi afetada com o incremento das doses de cobre no solo; apenas a produção de folhas e colmos da *Splendens elsholtzia* não apresentou significância entre os tratamentos (Tabela 2).

A maior produção de massa seca de raiz de *Splendens Elsholtzia* foi observado nas doses 200 e 300 mg kg⁻¹ de cobre e com o aumento das doses no solo essa produção apresentou redução de 42% com o fornecimento da maior dose (500 mg kg⁻¹ de cobre). Porém, Jiang et al. (2008) verificaram que *Splendens elsholtzia*, cultivadas em solo contaminado em casa de vegetação, apenas apresentou redução na produção de massa seca da parte aérea quando cultivada em níveis de cobre de 1.200 mg kg⁻¹. A produção de massa seca de folhas, colmos e raízes de *Argyi elsholtzia* apresentou redução de 32,49; 26,62 e 60,22%, respectivamente, com o aumento no fornecimento das doses de cobre

Jiang et al. (2008) observaram que as plantas de *Splendens elsholtzia* cultivadas num solo da China contaminado com Cu, não apresentaram redução na altura e massa seca de folhas até o fornecimento da dose de 1000 mg kg⁻¹ de Cu. Estes autores também observaram que houve ligeira estimulação no crescimento das plantas nos níveis de Cu ≥ 100 mg kg⁻¹. Este aumento na produção de massa seca também foi observado neste experimento, com o fornecimento das doses de 100, 200 e 300 mg kg⁻¹ de cobre (Figura 2a).

Tabela 2 – Produção de massa seca de folhas, colmos e raízes de *Splendens elsholtzia* e *Argyi elsholtzia* em função das doses de cobre

Doses de Cobre mg kg ⁻¹	<u><i>Splendens elsholtzia</i></u>			<u><i>Argyi elsholtzia</i></u>		
	Folhas	Colmos	Raízes	Folhas	Colmos	Raízes
	----- g/vaso -----					
0	4,91†	3,24	1,32 B	2,77 A	1,54 A	0,88 A
50	3,71	2,73	1,60 B	2,27 A	1,17 A	0,66 AB
100	8,10	4,52	1,97 AB	2,10 AB	0,98 AB	0,55 ABC
200	8,49	4,66	2,40 A	1,86 AB	1,05 A	0,27 CD
300	12,07	5,65	2,48 A	2,34 A	1,39 A	0,34 BCD
400	7,95	3,86	1,95 AB	0,66 B	0,29 B	0,16 D
500	4,86	3,01	1,43 B	1,87 AB	1,13 A	0,35 BCD
FV						
Dose	ns	ns	*	*	*	*

† = médias em cada coluna (A,B,C) seguidas pela mesma letra não apresentam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey;

Comparando as duas espécies pode-se observar que a produção de massa seca de folhas, colmos e raízes da *Splendens elsholtzia* foi muito superior ao da espécie *Argyi elsholtzia*, o que indica que a *Splendens elsholtzia* apresenta maior tolerância aos elevados níveis de cobre no solo. Segundo Jiang et al. (2004), a *Splendens elsholtzia* apresenta grande produção de biomassa, estes autores relataram que a produção média de parte aérea foi de 11.000 kg ha⁻¹ com produção de massa seca radicular de 2.420 kg ha⁻¹, em experimentos de campo. As características de grande produtora de biomassa e, principalmente, grande tolerância e acúmulo de cobre nos tecidos faz com que *Splendens elsholtzia* seja forte candidata para fitorremediação de solo contaminado com cobre.

Em experimento de campo, Peng et al. (2005) observaram que o crescimento da parte aérea da *Splendens elsholtzia*, diminuiu consideravelmente com o aumento do teor de cobre total no solo após 170 dias de cultivo, em área contaminada da província de Zhejiang-China devido a emissão de metais pesados numa área de refino de cobre.

Na Figura 2 podemos visualizar o destaque na produção de biomassa da *Splendens elsholtzia* em relação à *Argyi elsholtzia*. Nota-se ainda que para ambas as espécies o decréscimo produtivo é mais anunciado com o fornecimento das doses 400 e 500 mg kg⁻¹ de cobre. Esta redução é ainda mais pronunciado na espécie *Argyi elsholtzia* na dose 400 mg kg⁻¹ de cobre.

As plantas apresentaram sintomas de fitotoxicidade ao elevado teor de cobre no solo, tais sintomas foram: crescimento mais lento, redução na emissão de folhas novas, leve amarelecimento, folhas com coloração avermelhada da borda das folhas para o centro, necroses e morte das folhas (Figura 3).

As plantas *Splendens elsholtzia* e *Argyi elsholtzia* são ervas nativas da China; foram encontradas em antigas minas de cobre e, acredita-se que estas espécies tenham sofrido evolução e adaptação ao cobre devido a elevada tolerância à este metal pesado (YANG et al., 2004). Plantas de *Splendens elsholtzia* podem tolerar elevados teores de cobre no solo que foi confirmado em estudos de campo em áreas de mineração e em estudos de casa de vegetação (YANG et al., 1998, 2002).

Figura 2 – Vista geral dos experimentos com doses de cobre e fitoextração por *Splendens elsholtzia* (a) e *Argyi elsholtzia* (b)

A disposição da biomassa vegetal após a fitoextração é o ponto que sofre as maiores críticas e questionamentos em um programa de fitorremediação. Atualmente, os métodos disponíveis para recuperação de metais pesados a partir de biomassa de plantas hiperacumuladoras são ainda limitados. A eliminação tradicional como queima e incineração não são aplicáveis a metais voláteis, assim, investigações são necessárias para desenvolver eficientes métodos de recuperação de metais a partir da biomassa da planta acumuladora.

Figura 3 - Aspecto da *Splendens elsholtzia* cultivada em solo que recebeu doses de cobre e detalhes dos sintomas de fitotoxidez

As manchas avermelhadas nas folhas da *Splendens elsholtzia* (Figura 3) nos lembra da deficiência de fósforo nas plantas, porém, durante a incubação das doses de cobre também foi

adicionado a adubação contendo os macronutrientes, ou seja, as plantas tinham quantidades adequadas de fósforo no solo para absorção; o que nos leva a sugerir que o cobre pôde ter alterado a absorção de fósforo pelas plantas. Girotto (2010) observou drástica redução na concentração e no acúmulo de fósforo, nas raízes e parte aérea das plantas de aveia preta, nas maiores concentrações de Cu nas raízes, mesmo com alta disponibilidade de P nos solos. Além disso, este autor também observou alteração na atividade da enzima fosfatase ácida que é envolvida no processo de manutenção da homeostase do fósforo presente nas plantas.

Os sintomas de fitotoxidez de cobre foram mais severos nas plantas *Argyi elsholtzia* (Figura 4). As plantas apresentaram baixo crescimento, amarelecimento e necroses já nos primeiros 60 dias de cultivo; desta forma, esta espécie apresenta características de baixa tolerância ao elevado teor de cobre no solo e não deve ser indicada para programas de fitoextração deste elemento. Jiang et al. (2005) avaliaram dois ecotipos de *Argyi elsholtzia* e, foi observado que os ecotipos variaram quanto à tolerância ao cobre, pois um ecotipo apresentou tolerância a $800 \mu\text{mol L}^{-1}$ de cobre, enquanto outro ecotipo não resistiu a dose de $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ deste elemento.

Os sintomas de toxicidade do Cu podem variar entre as espécies vegetais. Contudo, geralmente se observa redução no crescimento das raízes em plantas cultivadas em solos com alto teor de formas disponíveis de cobre. Entre os sintomas, em geral são citados ramificações anormais, espessamento, coloração escura e redução do alongamento (MARSHNER, 1995). Além disso, o excesso de Cu induz a redução da concentração de Fe na parte aérea, com consequente clorose internerval, como observado por Michaud et al. (2008) em experimentos com trigo.

Altas concentrações de Cu também podem causar alterações no metabolismo do nitrogênio. De acordo com Liorens (2000), altos teores de Cu reduzem drasticamente a atividade das enzimas de fixação e assimilação de nitrogênio (nitrato e nitrito redutases, glutamina sintase e glutamato sintase), principalmente nas raízes, reduzindo os níveis de nitrogênio total, nitrato e aminoácidos livres (especialmente glutamina e glutamato) em toda a planta. Desta forma, o excesso de Cu alteraria principalmente a capacidade de assimilar nitrogênio na forma de nitrato.

Durante sua evolução, as plantas têm desenvolvido mecanismos bioquímicos que resultaram na adaptação e tolerância ao desequilíbrio químico provocado pela presença de metais pesados em seu organismo. Porém, essa resposta pode variar e deve ser investigada para cada

sistema solo-planta (KABATA-PENDIAS, 2004). A translocação de íons no interior das plantas envolve vários processos: movimento no xilema, movimento no floema e armazenamento, acumulação e imobilização (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Segundo Epstein e Bloom (2005), plantas tolerantes tendem a compartimentar metais pesados em vacúolos, como fazem com muitas substâncias nocivas, além de formarem quelatos de metais em citosol com peptídeos ricos em cisteína de dois tipos, fitoquelatinas ou metalotioneínas. Fitoquelatinas são rapidamente induzidas em plantas como resposta à metais pesados.

Figura 4 - Aspecto da *Argemone elsholtzia* cultivada em solo que recebeu doses de cobre

Hall (2001) resumiu quais seriam os mecanismos celulares disponíveis para desintoxicação e tolerância de metais pesados para as plantas: 1). restrição do movimento do metal na raiz; 2). ligação com a parede celular e exsudados radiculares; 3). redução do influxo através da membrana; 4). ativação do efluxo dentro do apoplasto; 5). quelatização no citosol por vários ligantes; 6). reparação e proteção da membrana plasmática com concentração abaixo das condições de stress; 7). translocação do complexo metal-ligante para dentro do vacúolo; 8). translocação e acumulação dos metais no vacúolo.

A abordagem da fitorremediação parece promissora, mas sua aplicação bem sucedida no campo é ainda limitada. Mais trabalhos são necessários para desenvolver tecnologias para obter uma eficiente colheita das plantas e, principalmente, a disposição segura deste material vegetal contendo o metal pesado extraído.

3.3.3 Concentração e acúmulo de cobre nas folhas, colmos e raízes das plantas

A concentração de cobre nas folhas, colmos e raízes da *Splendens elsholtzia* foi incrementado com o fornecimento crescente das doses deste elemento no solo (Figura 5). Nas folhas de *Splendens elsholtzia* a concentração variou de 3,33 a 66,15 mg kg⁻¹, na ausência do fornecimento do cobre e na maior dose empregada (500 mg kg⁻¹), respectivamente.

Nota-se que apenas a partir da dose de 300 mg kg⁻¹ de cobre que a concentração deste elemento nas folhas e nos colmos começa a ser incrementada. A concentração de cobre nos colmos variou de 2,50 a 123,62 mg kg⁻¹, na ausência do fornecimento do cobre e na maior dose (500 mg kg⁻¹), respectivamente. A concentração de cobre nas raízes variou linearmente com o incremento das doses de cobre no solo, na ausência da dose a concentração foi de 105,19 mg kg⁻¹ e 1014,34 mg kg⁻¹ com o fornecimento de 500 mg kg⁻¹ de cobre.

A máxima concentração de cobre nas folhas, colmos e raízes foi de 66,15; 123,62 e 1014,34 mg kg⁻¹, respectivamente, quando as plantas receberam a dose de 500 mg kg⁻¹ de cobre no solo por 60 dias. Jiang et al. (2008) observaram que a máxima concentração de cobre nas raízes e parte aérea da *Splendens elsholtzia* foi de 1751 e 9,45 mg kg⁻¹, respectivamente, quando as plantas receberam a dose de 1200 mg kg⁻¹ de cobre no solo por 70 dias de cultivo.

Figura 5 – Concentração de cobre nas folhas, colmos e raízes de *Splendens elsholtzia* em função das doses de cobre

A maior concentração de cobre ficou na seguinte ordem: raízes>colmos>folhas. Esta distribuição também foi observado por Jiang et al. (2008). Desta forma, estes resultados indicaram que a extração de cobre por *Splendens elsholtzia* é principalmente através do acúmulo pela raiz. A distribuição da concentração do cobre na *Splendens elsholtzia* indica que esta espécie tem capacidade de acumular cobre nas raízes, mas, a translocação da raiz à parte aérea é restrito.

O acúmulo de cobre nas folhas e colmos de *Splendens elsholtzia* aumentou com o incremento das doses de cobre no solo, porém o acúmulo deste metal nas raízes reduziu com o aumento das doses de cobre (Figura 6). O acúmulo de cobre nas folhas foi de 0,01 a 9,94 mg/vaso com a ausência no fornecimento de cobre e na dose de 500 mg kg⁻¹, respectivamente. Já o acúmulo de cobre nos colmos da *Splendens elsholtzia* variou de 0,008 a 0,376 mg/vaso na dose sem adição de cobre e na maior dose deste elemento no solo, respectivamente. Nas doses sem adição do cobre, com 300 mg kg⁻¹ e 500 mg kg⁻¹ de cobre no solo o acúmulo deste elemento nas raízes variou de 0,141; 1,852 e 1,457 mg/vaso, respectivamente. Nota-se que o ponto máximo de

acúmulo de cobre nas raízes foi com o fornecimento de 300 mg kg⁻¹ de cobre no solo e, após esta dose o acúmulo começa a reduzir exponencialmente.

Como observado nos gráficos de concentração, o maior acúmulo de cobre também foi nas raízes das plantas de *Splendens elsholtzia*. Em estudos em casa de vegetação, Jiang et al. (2004) observaram que a concentração de cobre nas raízes da *Splendens elsholtzia* foi de 1751 mg kg⁻¹ quando o teor de cobre do solo extraído por NH₄OAc foi de 114 mg kg⁻¹; esses autores revelaram ainda que a concentração de cobre nas raízes das plantas foi cerca de 180 vezes maior do que na parte aérea.

Figura 6 – Acúmulo de cobre nas folhas, colmos e raízes de *Splendens elsholtzia* em função das doses de cobre

Em avaliações da *Splendens elsholtzia* em condições de campo, Jiang et al. (2004) observaram que as concentrações de cobre nas raízes foram de 720 e 1260 mg kg⁻¹, sendo de 12 a 21 vezes maior que na parte aérea. Neste experimento, em condições de casa de vegetação, e quando foi fornecido às plantas 500 mg kg⁻¹ de cobre, verificou que a concentração de cobre nas

raízes da *Splendens elsholtzia* foi cerca de 16 vezes maior que nas folhas; e o acúmulo deste elemento nas raízes foi cerca de 5 vezes maior que nas folhas.

Giroto (2010) observou também que o maior acúmulo de cobre ocorreu predominantemente nas raízes das plantas de aveia, não ocorrendo translocação proporcional para a parte aérea das plantas. Isso evidencia que as plantas possuem mecanismos em seu sistema radicular que podem impedir e/ou reduzir a translocação à parte aérea de parte do excedente de Cu absorvido, como observado em outras espécies (CHAIGNON et al., 2003; CORNU et al., 2007; MICHAUD et al., 2007). Os resultados obtidos neste trabalho, sugerem que a maior parte do Cu acumulado nas raízes das plantas de *Splendens elsholtzia* permanece nestas, não sendo translocado para a parte aérea das plantas. Nesse sentido, como ressaltado em estudos anteriores, a concentração de Cu na raiz seria um indicador muito mais sensível do acúmulo de Cu no solo (CHAIGNON et al., 2003), contudo pode não apresentar fitotoxicidade causada pelo acúmulo de Cu no solo.

A concentração de cobre nas folhas, colmos e raízes da *Argyi elsholtzia* variou com o fornecimento de doses de cobre no solo (Figura 7). A concentração de cobre nas folhas da *Argyi elsholtzia* sem o fornecimento deste elemento foi de $2,38 \text{ mg kg}^{-1}$ e com o fornecimento da dose de cobre de 400 e 500 mg kg^{-1} a concentração foi para 12,43 e 9,94 mg kg^{-1} , respectivamente. O ponto de maior concentração de cobre nas folhas foi com o fornecimento da dose de 400 mg kg^{-1} de cobre no solo; esta dose também foi responsável pela maior concentração de cobre nos colmos.

Figura 7 – Concentração de cobre nas folhas, colmos e acúmulo deste elemento nas raízes de *Argyi elsholtzia* em função das doses de cobre

A concentração de cobre nos colmos da *Argyi elsholtzia* foi de 1,86 mg kg⁻¹ na ausência da aplicação de cobre no solo e, com o fornecimento de 400 e 500 mg kg⁻¹ de cobre a concentração aumentou para 18,79 e 8,65 mg kg⁻¹, respectivamente. A concentração de cobre nas raízes não apresentou significância com o aumento no fornecimento das doses. Comparando as duas espécies avaliadas, nota-se que as plantas *Splendens elsholtzia* foram mais eficientes que a *Argyi elsholtzia* na concentração e acúmulo de cobre em seus tecidos.

Silva et al. (2007) utilizaram soja e arroz para avaliar a absorção e a capacidade de translocação de metais pesados no solo e, observaram que as raízes limitaram a translocação de cobre e chumbo para a parte aérea de ambas culturas. A imobilização de elementos por adsorção na raiz não é raro quando as plantas não são hiperacumuladoras. Além disso, é possível verificar também alta retenção de íons nas raízes e fitoextração limitada por algumas plantas (SANTOS et al., 2010).

A concentração de cobre nas raízes das plantas é um indicador mais sensível do nível de contaminação de cobre no solo, como salientado por vários trabalhos já realizados (BRUN et al.,

2001; CHAIGNON et al., 2003). Isso porque independente do solo, as maiores concentrações de Cu tendem a ser observadas nas raízes. Girotto (2010) observou correlação positiva entre a maioria das frações extraíveis de Cu e os teores totais de Cu nas raízes das plantas.

Jiang et al. (2005) estudaram dois ecotipos de *Argyi elsholtzia* e relataram que a absorção, concentração, acúmulo, tolerância e translocação do cobre foi diferente para cada ecotipo desta planta. Estes autores observaram maior concentração de cobre nas raízes do ecotipo mais tolerante ao elevado teor de cobre; e no ecotipo sensível a maior concentração foi nas folhas e colmos; nos ecotipos mais sensíveis foi identificado maior eficiência na translocação do cobre das raízes para a parte aérea.

Os resultados sugerem que a tolerância da *Splendens elsholtzia* e *Argyi elsholtzia* ao elevado teor de cobre no solo está relacionada principalmente à sua capacidade de restringir a absorção de cobre, especialmente a translocação do elemento das raízes para parte aérea e, consequentemente, evitando excesso de cobre nas células e interferências nas atividades de algumas enzimas do crescimento.

A distribuição do acúmulo de cobre nas folhas, colmos e raízes foi bastante distinto entre as espécies *Splendens elsholtzia* e *Argyi elsholtzia* (Figura 8). Na espécie *Splendens elsholtzia* observou que o maior acúmulo de cobre foi com o fornecimento das maiores doses de cobre no solo e, para todas as doses, o maior acúmulo deste elemento foi nas raízes.

Figura 8 – Distribuição do cobre nas plantas *Splendens elsholtzia* e *Argyi elsholtzia*

O aumento no fornecimento de cobre no solo promoveu decréscimo no acúmulo deste elemento nas plantas de *Argyi elsholtzia*. Nas menores doses foi observado o maior acúmulo deste elemento nos tecidos das plantas e, como observado na *Splendens elsholtzia*, foi nas raízes que as plantas acumularam a maior quantidade de cobre. Pode-se dizer que esta distinção na distribuição do acúmulo do cobre entre essas espécies, deve-se a menor produção de massa seca da *Argyi elsholtzia* com o fornecimento das maiores doses de Cu e, conseqüentemente, menor acúmulo do elemento nos tecidos (Figura 4).

Lolkema e Vooijs (1986) concluíram que a tolerância das plantas de *Silene cucubalus* ao cobre é caracterizada por baixa absorção de cobre pelas raízes e alta taxa de translocação da raiz para parte aérea, em comparação ao ecotipo sensível. Estes autores revelaram ainda que a tolerância ao cobre observada em um ecotipo está intimamente relacionada à sua capacidade de restringir a absorção de cobre e, assim, impedir danos a células da membrana plasmática das raízes. Entretanto, para que haja a remediação de uma área e que a fitoextração seja promissora é essencial que a planta acumule, na parte aérea, elevadas quantidades de metais. O material coletado poderá então ser compactado, compostado ou incinerado para diminuição de massa e disposição em local apropriado. Outra possibilidade pode ser o uso de plantas coletadas para reciclagem de metais de interesse econômico (CHANEY et al., 2007; NASCIMENTO et al., 2009).

Segundo Accioly e Siqueira (2000), a capacidade de transferência de metais do solo para a planta é alta com baixas concentrações de metais e baixa com altas concentrações de metais. No solo a maioria dos metais é muito insolúvel para se mover livremente no sistema vascular das plantas, logo elas geralmente formam precipitados de carbonatos, sulfatos, ou fosfatos imobilizando-os em compartimentos intra e extra-celulares.

3.3.4 Índice de translocação e eficiência de remoção de cobre pelas plantas *Splendens elsholtzia* e *Argyi elsholtzia*

O índice de translocação é um índice importante quando se trata de seleção de plantas fitorremediadoras, pois visa à retirada dos elementos do solo, desde que toda a parte aérea seja removida. O índice de translocação do cobre na *Splendens elsholtzia* e na *Argyi elsholtzia* aumentou com o incremento das doses de cobre no solo (Figura 9). O índice de translocação de cobre nas plantas de *Splendens elsholtzia* variou de 18; 5 e 31,90% sem a adição do metal, com o fornecimento da dose 200 e 500 mg kg⁻¹ de cobre, respectivamente. Nota-se que os menores índices de translocação de cobre nas plantas de *Splendens elsholtzia* foi com o fornecimento de cobre na faixa da dose 50 mg kg⁻¹ até 200 mg kg⁻¹, após essas doses o índice foi incrementado linearmente.

Figura 9 – Índice de translocação do cobre nas plantas *Splendens elsholtzia* (a) e *Argyi elsholtzia* (b) e eficiência de remoção deste elemento pela *Splendens elsholtzia* (c)

O potencial das plantas em fitorremediar o solo pode ser medido usando alguns índices; o índice de translocação avalia a capacidade das espécies em translocar os metais da raiz para a parte aérea (ABICHEQUER; BOHNEN 1998). O índice de translocação de cobre nas plantas

Argyi elsholtzia variou de 3; 24 e 33% sem a adição do metal, com o fornecimento da dose 200 e 500 mg kg⁻¹ de cobre, respectivamente. Para as plantas *Argyi elsholtzia* não foi observado queda no índice de translocação do cobre com o fornecimento das doses 200 e 300 mg kg⁻¹ de cobre, como observado para a *Splendens elsholtzia*. As doses de 400 e 500 mg kg⁻¹ de cobre promoveu os maiores índices de translocação nas plantas *Argyi elsholtzia*, cerca de 38 e 33%, respectivamente. Além disso, comparando as duas espécies verificou-se que as maiores médias do índice de translocação de cobre foram encontradas na *Argyi elsholtzia*. Considerando a baixa mobilidade do cobre no solo e dentro da planta, o índice de translocação na faixa de 38% pode ser considerado adequado quando comparado às demais espécies tolerantes ao cobre. Em plantas de nabo forrageiro, Jorge (2009) encontrou o índice de translocação de 10,7 e 3,6% quando as plantas receberam doses dos amenizantes turfa e torta de filtro, respectivamente.

Alguns metais são acumulados nas raízes provavelmente devido a barreiras fisiológicas contra o translocação de metais para as partes aéreas, enquanto outros são facilmente transportados nas plantas, como o Cd (GARBISU; ALKORTA, 2001). Concentrações mais elevadas de Fe, Cu, Pb, Ni, Cr, Cd, Zn e Mn nas raízes, em comparação com as folhas em plantas de trigo cultivado em solo tratado com lodo de esgoto, foram relatadas por Bose e Bhattacharyya (2008). Geralmente as raízes bloqueiam grandes quantidades de metais em níveis tóxicos, como é o caso do Cu, Cr, Ni, e Pb (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; MULLIGAN; YONG, 2004).

A eficiência de remoção do cobre do solo somente foi significativo para as plantas *Splendens elsholtzia*, em função das doses de cobre (Figura 18c). o crescimento da eficiência foi exponencial com o aumento no fornecimento das doses de cobre no solo. Na ausência do fornecimento das doses de cobre, com adição de 200 e 500 mg kg⁻¹ de cobre a remoção foi de 0,03; 0,08 e 1,10%, respectivamente. Em plantas de nabo forrageiro, Jorge (2009) observou que a eficiência na remoção do cobre foi de 0,01 e 0,03% quando as plantas receberam doses dos amenizantes turfa e torta de filtro, respectivamente.

Zeitouni et al. (2007) avaliando o efeito de doses de EDTA na eficiência de absorção de metais (Pb, Cd, Cu, Ni e Zn) por diversas culturas, verificaram que o EDTA incrementou a eficiência de remoção do Cu pelo tabaco (0,62%), mamona (0,34%), girassol (0,67%) e pimenta (0,12%).

A contaminação do solo por metais pesados como cobre tem merecido atenção especial, porque pode representar riscos à qualidade do ambiente. A aplicação continuada de fungicidas à base de Cu em pomares é uma atividade que preocupa pelo incremento das quantidades de frações de Cu no solo, principalmente em camadas superficiais, aumentando a biodisponibilidade destes metais, o que pode causar fitotoxidez. Por exemplo, pomares de citros de mais de 30 anos apresentaram o teor de cobre de 200-300 mg kg⁻¹ extraído por Mehlich III, este teor é cerca de 10-15 vezes maior do que os teores de cobre observados em áreas não produtora de frutas (ALVA, 1992). Na China, os altos teores de cobre também foram relatados em solos com 415 anos de cultivo de uvas (XIE; LU, 2000). Desta forma, medidas preventivas para evitar a contaminação de solo e água devem ser projetadas e executadas com urgência em todo o mundo, como por exemplo, maior eficiência no monitoramento de áreas de risco, redução no teor limite aceitável de metal pesado no solo, manejo correto de agroquímicos, aplicações de penalidades severas quando houver o desrespeito ao manejo correto dos recursos naturais, entre outros.

3.4 Conclusão

A espécie *Splendens elsholtzia* foi eficiente na fitoextração do cobre no solo. Apresentou alta produção de massa seca de folhas, colmos e raízes. A *Splendens elsholtzia* concentrou elevados teores de cobre nos tecidos, e a maior concentração e acúmulo de cobre foram nas raízes. Com base no índice de translocação do metal pesado, as plantas não foram eficientes em translocar o cobre da raiz para parte aérea.

Os mecanismos de captação de metal, acumulação, exclusão e translocação variam em cada espécie de planta e estes fatores determinam seu papel específico na fitorremediação.

A *Splendens elsholtzia* e *Argyi Elsholtzia* apresentaram sintomas de toxicidade com a adição de elevados teores de cobre no solo, porém os sintomas de fitotoxidez de cobre foram mais severos nas plantas de *Argyi Elsholtzia*.

A *Splendens elsholtzia* apresentou características de tolerância e eficiência na fitoextração de cobre. Porém, recomenda-se melhor manejo nas aplicações dos fungicidas, o que requer cuidados com as dosagens, número de aplicações por colheita, concentração de cobre nos agroquímicos utilizados nos pomares de citros e monitoramento constante de solo e água.

Referências

- ABICHEQUER, A.D.; BOHNEN, H. Eficiência de absorção, translocação e utilização de fósforo por variedades de trigo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, p. 21-26, 1998.
- ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. p. 299-352.
- ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer-Verlag, 1986. 533 p.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New York: Halsted Press, 1990. 339 p.
- ALVA, A.K. Micronutrient status of Florida sandy soils under citrus production. **Communication Soil Science Plant Analysis**, Philadelphia, v. 23, p. 2493–2510, 1992.
- ARAÚJO, J.C.T.; NASCIMENTO, C.W.A. Phytoextraction of lead from soil from a battery recycling site: the use of citric acid and NTA. **Water Air Soil Pollution**, Amsterdam, v. 211, p. 113–120, 2010.
- BHAT, P.N.; PILLAI, K.C. Beryllium in environmental air, water and soil. **Water Air Soil Pollution**, Dordrecht, v. 95, p. 133-149, 1997.
- BINGHAM, J.M.; BARTELS, J.M. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: Soil Science Society of America, 1996. pt. 3: Chemical methods, 239 p.
- BOSE, S.; BHATTACHARYYA, A.K. Heavy metal accumulation in wheat plant grown in soil amended with industrial sludge. **Chemosphere**, Oxford, v. 70, p. 1264–1272, 2008.
- CAPECE, J.C.; CAMPBELL, K.L.; BOHLEN, P.J.; GRAETZ, D.A.; PORTIER, K.M. Soil phosphorus, cattle stocking rates, and water quality in subtropical pastures in Florida, USA. **Rangeland Ecology Manage**, Lawrence, v. 60, p. 19–30, 2007.
- CASAGRANDE, J.C.; JORDÃO, C.B.; ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. de. Dessorção de cobre em solo com carga variável. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 61, p. 196-202, 2004.
- CASALI, C.A.; MOTERLE, D.F.; RHEINHEIMER, D.S; BRUNETTO, G.; CORCINI, A.L.M.; KAMINSKI, J. Copper forms and desorption in soils under grapevine in the Serra Gaúcha of Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 1479-1487, 2008.
- CHAIGNON, V.; SANCHEZ-NEIRA, I.; HERMANN, P.; JAILLARD, B.; HINSINGER, P. Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area. **Environmental Pollution**, London, v. 123, p. 229-238, 2003.
- CHANEY, R.L; ANGLE, J.S.; BROADHURST, C.L.; PETERS, C.A.; TAPPERO, R.V.; SPARKS, D.L. Improved understanding of hyperaccumulation yields commercial phytoextraction and phytomining technologies. **Journal Environmental Quality**, Madison, v. 36, p. 1429-1443, 2007.

CORNU, J.Y.; STAUNTON, S.; HINSINGER, P. Copper concentration in plants and in the rhizosphere as influenced by the iron status of tomato (*Lycopersicon esculentum* L.). **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 292, p. 63-77, 2007.

ECKEL, H.; ROTH, U.; DOHLER, H. **Assessment and reduction of heavy metal input into agro-ecosystems**: final rep. Eu-Concerted Action AROMIS, KTBL – Schrift, Darmstadt, 2005.

ELLIS, R.J.; NEISH, B.; TRETT, M.W.; BEST, J.G.; WEIGHTMAN, A.J.; MORGAN, P.; FRY, J.C. Comparison of microbial and meiofaunal community analyses for determining impact of heavy metal contamination. **Journal of Microbiological Methods**, Amsterdam, v. 45, p. 171–185, 2001.

EPSTEIN, E.; BLOOM, A.J. **Mineral nutrition of plants**: principles and perspectives. 2nd ed. Sunderland: Sinauer, 2005. 225 p.

FERNANDES, J.C.; HENRIQUES, F.S. Biochemical, physiological, and structural effects of excess copper in plants. **Botanical Review**, Lancaster, v. 57, p. 246–266, 1991.

FERNANDEZ-CALVINO, D.; RODRIQUEZ-SUAREZ, J.A.; LOPEZ-PERIALGO, E. Copper content of soils and river sediments in winegrowing area, and its distribution among soil or sediment components. **Geoderma**, Amsterdam, v. 145, p. 91-97, 2008.

GARBISU, C.; ALKORTA, I. Phytoextraction: a cost effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. **Bioresource Technology**, Essex, v. 77, p. 229–236, 2001.

GIANESSI, L.P.; PUFFER, C.A. **Fungicide use in U.S. crop production, resources for the future**. Boca Raton: CRC Press, 1992. 69 p.

GILLMAN, G.P. A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. **Australian Journal of Soil Research**, Collingwood, v. 17, p. 129-139, 1979.

GIROTTI, E. **Alterações fisiológicas e bioquímicas em plantas cultivadas em solos com acúmulo de cobre e zinco**. 2010. 147 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; ANDERSON, S.J. Efeito do fósforo na adsorção de cobre em horizontes A e B de Latossolos do Estado de Minas Gerais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., 1995, Viçosa. **Anais...** Viçosa: SBCS, 1995. p. 316-318.

HALL, J.L. Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance. **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v. 53, n. 366, p. 1-11, 2001.

HAMMOND, P.B.; FOULKES, E.C. Metal ion toxicity in man and animals. **Molecular System Biology**, London, v. 200, p. 157–200, 1986.

HAUNERT, D.E. **Muck characteristics and toxic substances in the St. Lucie Estuary, Florida**. West Palm Beach: South Florida Water Management District Technical Pub., 1988. 96 p.

HE, Z.L.; HUANG, C.Y.; CHEN, G.C.; CALVERT, D.V. Copper fractionation and extractability in two contaminated variable charge soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 123, p. 163–175, 2004.

HE, Z.L.; ZHANG, M.; YANG, X.E.; STOFFELLA, P.J. Release behavior of copper and zinc from sandy soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 70, p. 1699-1707, 2006.

- HE, Z.L.; STOFFELLA, P.J.; CALVERT, D.V.; ZHANG, M.K.; YANG, X.E. **Characterization of organic and inorganic colloidal fractions in the St. Lucie marine muck sediments**. Project Final Report. West Palm Beach: South Florida Water Management District, 2003. 287 p.
- HE, Z.L.; ZHANG, M.K.; CALVERT, D.V.; STOFFELLA, P.J.; YANG, X.E.; YU, S. Transport of heavy metals in surface runoff from vegetable and citrus fields in Florida, USA. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 68, p. 1662–1669, 2004.
- HSIEH, Y.; HSU, Y. On *Elsholtzia haichowensis*: an indicator plant for copper. **Bulletin of the Geological Society**, New York, v. 32, p. 360–367, 1954.
- JIANG, L.Y.; YANG, X.E.; CHEN, J.M. Copper Tolerance and Accumulation of *Elsholtzia splendens* Nakai in a Pot Environment. **Journal of Plant Nutrition**, Philadelphia, v. 31, p. 1382–1392, 2008.
- JIANG, L.Y.; YANG, X.E.; HE, Z.L. Growth response and phytoextraction of copper at different levels in soils by *Splendens Elsholtzia*. **Chemosphere**, Oxford, v. 55, p. 1179–1187, 2004.
- JIANG, L.Y.; YANG, X.E.; SHI, W.Y.; YE, Z.Q.; HE, Z.L. Copper uptake and tolerance in two contrasting ecotypes of *Elsholtzia argyi*. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 27, p. 2067–2083, 2005.
- JORGE, R.A.B. **Torta de filtro e turfa na mitigação de solo contaminado por metais pesados e boro e o uso do nabo forrageiro como fitoextratora**. 2009. 85 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Sub-tropical) – Instituto Agrônômico, Campinas, 2009.
- KABATA-PENDIAS, A. Behavioural properties of trace metals in soils. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 2, p. 3–9, 1993.
- _____. Soil-plant transfer of trace elements – an environmental issue. **Geoderma**, Amsterdam, v. 122, p. 143–149, 2004.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413 p.
- KE, W.S.; XI, H.A.; YANG, Y.; WANG, W.X.; CHEN, S.J. Analysis on characteristics of phytogeochemistry of *Elsholtzia haichowensis* in Daye Tonglushan copper mine. **Acta Ecologica Sinica**, Beijing, v. 6, p. 907–912, 2001.
- LASAT, M.M. Phytoextraction of toxic metals: a review of biological mechanisms. **Journal of Environment Quality**, Madison, v. 31, p. 109–120, 2002.
- LIORENS, N. Effects of copper exposure upon nitrogen metabolism in tissue cultured *Vitis vinifera*. **Plant Science**, Amsterdam, v.160, p. 159–163, 2000.
- LOLKEMA, P.C.; VOOIJS, R. Copper tolerance in *Silene cucubalus*. **Planta**, Berlin, v. 167, p. 30–36, 1986.
- LU, Q.; HE, Z.L.; GRAETZ, D.A.; STOFFELLA, P.J.; YANG, X. Phytoremediation to remove nutrients and improve eutrophic stormwaters using water lettuce (*Pistia stratiotes* L.). **Environmental Science and Pollution Research**, Landsberg, v. 17, p. 84–96, 2010.
- LUBBEN, S.; SAUERBECK, D. The uptake and distribution of heavy metals by spring wheat. **Water and Air Soil Pollution**, Amsterdam, v. 57/58, p. 239–247, 1991.
- MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. London: Academic Press, 1995. 889 p.

MARTINS, S.C. **Adsorção e dessorção de cobre em solos sob aplicação de lodo de esgoto e calda bordalesa**. 2005. 100 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

MEHLICH, A. Mehlich-3 soil test extractant. A modification of Mehlich-1 extractant. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v. 15, p. 1409-1416, 1984.

MICHAUD, A.M.; CHAPPELLAZ, C.; HINSINGER, P. Copper phytotoxicity affects root elongation and iron nutrition in durum wheat (*Triticum turgidum durum* L.). **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 310, p. 151–165, 2008.

MICHAUD, A.M.; BRAVIN, M.N.; GALLEGUILLOS, M.; HINSINGER, P. Copper uptake and phytotoxicity as assessed in situ for durum wheat (*Triticum turgidum durum* L.) cultivated in Cu contaminated, former vineyard soils. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 298, p. 99-111, 2007.

MILLER, W.P.; MILLER, D.M. A micro-pipette method for soil mechanical analysis. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v. 18, p. 1–15, 1987.

MIRLEAN, N.; ROISENBERG, A.; CHIES, J. Metal contamination of vineyard soils in wet subtropics (southern Brazil). **Environmental Pollution**, Oxford, v. 149, p. 10–17, 2007.

MOORE, P.A.; DANIEL, J.T.; GILMOUR, B.R.; SHREVE, D.R.; WOOD, B.H. Decreasing metal runoff from poultry litter with aluminum sulfate. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 27, p. 92–99, 1998.

MORENO, J.L.; GARCIA, C.; HERNANDEZ, T.; AYUSO, M. Application of composted sewage sludges contaminated with heavy metals to an agricultural soil. **Soil Science and Plant Nutrition**, Weinheim, v. 43, p. 565–573, 1997.

MULLIGAN, C.N.; YONG, R.N. **Natural attenuation of contaminants in soils**. Boca Raton: CRC Press, 2004. 319 p.

NACHTIGALL, G.R.; NOGUEIROL, R.C.; ALLEONI, L.R.F. Formas de cobre em solos de vinhedos em função do Ph e da adição de cama-de-frango. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 42, n. 3, p. 427-434, 2007.

NASCIMENTO, C.W.A.; ACCIOLY, A.M.A.; BIONDI, C.M. Fitoextração de metais pesados em solos contaminados: avanços e perspectivas. In: RIBEIRO, M.R.; NASCIMENTO, C.W.A.; RIBEIRO-FILHO, M.R.; CANTALICE, J.R.B. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 461-497.

PENG, H.Y.; YANG, X.; JIANG, L.Y.; HE, Z.L. Copper phytoavailability and uptake by *Elsholtzia Splendens* from contaminated soil as affected by soil amendments. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, v. 40, p. 839–856, 2005.

PLANQUART, P.; BONIN, G.; PRONE, A.; MASSIANI, C. Distribution, movement and plant availability of trace metals in soils amended with sewage sludge composts: application to low metal loadings. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 241, p. 161–179, 1999.

RIBEIRO-FILHO, M.R.; SIQUEIRA J.O.; CURI, N.; SIMÃO, J.B.P. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 495-507, 2001.

- RITTER, A.; MUNOZ CARPENA, R.; BOSCH, D.D.; SCHAFFER, B.; POTTER, T.L. Agricultural land use and hydrology affect variability of shallow groundwater nitrate concentration in south Florida. **Hydrological Process**, Chichester, v. 21, p. 2464–2473, 2007.
- RODRIGUEZ-RUBIO; P.; MORILLO; E.; MADRID, L.; ABEYTIA; T.; MAQUEDA; C. Retention of copper by calcareous soil and its textural fractions influence of amendment with two agroindustrial residues. **European Journal of Soil Science**, Harpenden, v. 54, p. 401-409, 2003.
- SANTOS, G.C.G.; RODELLA, A.A.; ABREU, C.A.; COSCIONE, A.R. Vegetable species for phytoextraction of boron, copper, lead, manganese and zinc from contaminated soil. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 67, n. 6, p. 713-719, 2010.
- SAS INSTITUTE. **SAS/STAT**: user's guide, version 8.0. Cary, 2000.
- SILVA, M.L.S.; VITTI, G.C.; TREVISAM, A.R. Concentration of heavy metals in grain of plants cultivated in soil with different contamination levels. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 42, p. 527-535, 2007.
- SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C.; CAMARGO, O.A. Energia livre da reação de adsorção de cobre em Latossolos ácidos. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 56, p. 1117-1122, 1999.
- SODRÉ, F.F.; LENZI, E.; COSTA, A.C.S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.
- TANG, S.R.; WILKE, B.M.; BROOKS, R.R. Heavy-metal uptake by metal tolerant *Elsholtzia haichowensis* and *Commelina communis* from China. **Communication Soil Science Plant Analysis**, Philadelphia, v. 32, p. 895–905, 2001.
- TANG, S.R.; WILKE, B.M.; HUANG, C.Y. The uptake of copper by plants dominantly growing on copper mining spoils along the Yangtze River, the People's Republic of China. **Plant Soil**, Dordrecht, v. 209, p. 225–232, 1999.
- WIGHTWICK, A. M.; MOLLAH, M. R.; PARTINGTON, D.L.; ALLINSON, G. Copper fungicide residues in Australian Vineyard soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 56, p. 2457–2464, 2008.
- WU, S.; FENG, X.; WITTMEIER, A. Microwave digestion of plant and grain reference materials in nitric acid or a mixture of nitric acid and hydrogen peroxide for the determination of multi-elements by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 12, p. 797-806, 1997.
- XIE, Z.M.; LU, S.G. Trace elements and environmental quality. In: WU, Q.L., (Ed.) **Micronutrients and biohealth**. Guiyan: Guizhou Sci Technol Press; 2000. p. 208–216.
- YANG, M.J.; YANG, X.E.; ROOMHELD, V. Growth and nutrient composition of *Elsholtzia splendens* Nakai under copper toxicity. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 25, p. 1359–1375, 2002.
- YANG, X.E.; LONG, X.X.; NI, W.Z.; HE, Z.L.; STOFFELLA, P.J.; CALVERT, D.V. Assessing copper thresholds for phytotoxicity and potential toxicity in selected crops. **Journal Environmental Science Health**, Geneve, v. 37, p. 625–635, 2002.

YANG, X.E.; SHI, W.Y.; FU, C.X.; YANG, M.J.; HE, Z.L. Copper hyperaccumulators of Chinese native plants: characteristics and possible use for phytoremediation. In: BASSAM, N.E. (Ed.). **Sustainable agriculture for food, energy and industry**. London: James and James Science Publ., 1998. p. 484–489.

YANG, X.E.; YE, H.B.; LONG, X.X.; HE, B.; HE, Z.L.; STOFFELLA, P.J.; CALVERT, D.V. Uptake and accumulation of cadmium and zinc by *Sedum alfredii* Hance at different Cd/Zn supply levels. **Journal of Plant Nutrition**, Philadelphia, v. 27, p. 1963–1977, 2004.

YIN, Y.; IMPELLITTERI, C.A.; YOU, S.J.; ALLEN, H.E. The importance of organic matter distribution and extract soil:solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 287, p. 107–119, 2002.

ZEITOUNI, C.F.; BERTON, R.S.; ABREU, C.A. Fitoextração de cádmio e zinco de um latossolo vermelho-amarelo contaminado com metais pesados. **Bragantia**, Campinas, v. 66, n. 4, p. 649–657, 2007.

ZHANG, M.K.; HE, Z.L.; CALVERT, D.V.; STOFFELLA, P.J. Extractability and mobility of copper and zinc accumulated in sandy soils. **Pedosphere**, Beijing, v. 16, p. 43–49, 2006.

ZHANG, M.K.; HE, Z.L.; CALVERT, D.V.; STOFFELLA, P.J.; YANG, X.E. Surface runoff losses of copper and zinc in sandy soils. **Journal of Environment Quality**, Madison, v. 32, p. 909–915, 2003.

ZHU, B.; ALVA, A.K. Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength. **Soil Science**, New Brunswick, v. 155, p. 61–66, 1993.

4 CONCLUSÕES GERAIS

A disposição inadequada de resíduos urbanos e industriais em solos agrícolas é a principal fonte de entrada de metais pesados no solo. Os impactos da poluição podem ser imediatos devido à liberação de uma grande quantidade de poluentes no ambiente, com uma recuperação lenta e gradual, ou acumulativos, resultante da acumulação de poluentes depositados durante anos ou décadas. Os metais pesados são elementos muitas vezes tóxicos, e não degradáveis, podendo permanecer no solo, ser lixiviado para rios e lagos ou acumular nas plantas e, por isso, a legislação prevê remediação para teores acima do considerado adequado. Grandes esforços tem sido feito no sentido de desenvolver procedimentos com custos mais baixos e fundamentados em processos naturais, como aqueles que empregam como estratégia de remediação o uso de plantas capazes de destoxificar ou descontaminar o solo.

O uso de amenizantes orgânicos com o objetivo de reduzir a contaminação do solo durante o crescimento inicial das plantas de pinhão manso não foi eficiente, pois acredita-se que as práticas constantes de calagem realizadas na área contaminada reduziu a ação da matéria orgânica em complexar o metal pesado. A elevada contaminação dos solos devido a adição do resíduo de sucata automobilística promoveu alta degradação do solo pela contaminação por diversos metais pesados e boro.

O pinhão manso foi eficiente na fitoextração de boro, podendo ser utilizada na fitoextração de solos contaminados com este elemento. As plantas apresentaram pequena tolerância à presença dos metais pesados. E com base no fator de transferência e no índice de translocação o pinhão manso pode ser caracterizado como acumuladora de B, Ba e Cd. O maior acúmulo de Ba, Cd, Ni, Pb e Zn foi nos colmos e de B nas folhas das plantas de pinhão manso, característica positiva em uma potencial fitoextratora.

Ao final do experimento o teor de Ba, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn estava mais disponível às plantas. O que indica que a matéria orgânica presente nas turfas mineralizou e tornou mais disponível estes metais pesados às plantas ao longo das avaliações.

O uso frequente de produtos químicos enriquecido com cobre pode provocar contaminação por metais em grande escala. Um bom exemplo é o aumento da concentração de cobre em solos em antigas áreas de fruticultura.

Em um argissolo coletado em área produtiva de citros no estado da Flórida/EUA, foi observado elevado acúmulo de cobre devido ao uso contínuo de fungicidas cúpricos. E o teor de

cobre disponível no solo foi incrementado com o fornecimento das doses deste elemento no solo. A espécie *Splendens elsholtzia* foi eficiente na fitoextração do cobre no solo, apresentou alta produção de massa seca de folhas, colmos e raízes com o fornecimento de doses de cobre. A *Splendens elsholtzia* concentrou elevados teores de cobre nas folhas, colmos e, principalmente, nas raízes. Com base no índice de translocação do metal pesado, as plantas não foram eficientes em translocar o cobre da raiz para parte aérea.

Deve-se ter em mente que a fitorremediação é uma tecnologia emergente, ainda com diversas limitações e com poucos exemplos de técnicas comercialmente disponíveis. Por outro lado, as possibilidades comerciais aliado ao grande número de grupos de pesquisa no mundo, empenhados em tornar essa técnica econômica e ambientalmente eficiente, indicam que, em anos futuros, seu uso será mais comum.

Pesquisas futuras devem focar o balanço de metais pesados no solo com o intuito de identificar os parâmetros químicos e bioquímicos do solo, que podem ser usados para diagnosticar a contaminação ou a deficiência de algum elemento traço e, principalmente, quantificar o transporte destes elementos de um sistema agrícola para o ambiente.