

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

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

Gláucia Cecília Gabrielli Dos Santos

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

Piracicaba

2005

Gláucia Cecília Gabrielli dos Santos
Engenheiro Agrônomo

**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**

Orientador:

Prof. Dr. ARNALDO ANTONIO RODELLA

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

Piracicaba

2005

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP**

Santos, Gláucia Cecília Gabrielli dos

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 / Gláucia Cecília Gabrielli dos Santos. - - Piracicaba, 2005.
150 p.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2005.

1. Boro 2. Cultivo de plantas 3. Íons 4. Matéria orgânica 5. Metal pesado do solo
6. Reabilitação de áreas degradadas 7. Toxicidade do solo I. Título

CDD 631.41

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

Aos meus pais, Francisco e Cecília, pelo exemplo de vida e pelo amor incondicional ,

As minhas irmãs, Patrícia, Andréa, Mônica e Melany pelo grande incentivo,

Ao Marcello, pelo carinho, estímulo e amor,

A Marta e a Letícia pela grande amizade,

DEDICO.

*“Em todos os momentos difíceis de nossas vidas,
não importando em que sentido,
descubramos como é bom chegar quando se tem paciência.
E para chegar, onde quer que seja,
aprendamos que não é preciso dominar a força,
mas a razão.
É preciso, antes de mais nada, querer.”*

Agradecimentos

Ao Prof. Arnaldo A. Rodella pela excelente orientação e exemplo profissional ,

À coordenação do curso pela oportunidade,

A CAPES pela bolsa concedida.

Aos amigos, Ronaldo, Cleide e Mônica pela amizade e incentivo,

Aos colegas de PG, Chiba, Jonas, Estevão, Cristiano, Virginia, Lúcia, Fabiana, Susian, Leticia e Marta, pela convivência agradável durante todos esses anos,

A Lurdes, Rita, Lenita e a Janaína, pelas análises químicas

A Angélica e Ana Maria, pela atenção e prestatividade,

À Silvia Zinsly e a Elianapelas correções bibliográficas;

Em fim, para todos aqueles que de alguma maneira colaboraram para que este trabalho fosse realizado.

SUMÁRIO

RESUMO.....	4
ABSTRACT.....	5
1 INTRODUÇÃO.....	6
2 DESENVOLVIMENTO.....	10
2.1 Revisão de Literatura.....	10
2.1.1 Contaminação e poluição.....	10
2.1.2 Micronutrientes e metais pesados.....	11
2.1.3 Elementos na solução do solo.....	18
2.1.4 Retenção de elementos no solo.....	19
2.1.5 Fatores que afetam a disponibilidade de elementos para as plantas.....	24
2.1.6 Disponibilidade de elementos no solo.....	27
2.1.7 Teores de metais pesados e boro no solo e na planta.....	34
2.1.8 Resistência e tolerância das plantas a metais pesados e boro.....	38
2.1.9 Recuperação de solos contaminados por metais pesados e boro.....	40
2.2 Materiais e métodos.....	50
2.2.1 Caracterização do solo e dos materiais orgânicos.....	50
2.2.2 Avaliação de espécies vegetais para recuperação do solo contaminado por metais pesados e boro.....	57
2.2.3 Disponibilidade de metais pesados para <i>Brassica juncea</i> sob aplicação de materiais orgânicos.....	59
2.2.4 Capacidade adsortiva de zinco por materiais orgânicos.....	60
2.2.5 Fracionamento de zinco, cobre, manganês e chumbo em solo contaminado por metais pesados.....	61
2.2.6 Determinação das espécies livres de Zn, Cu, Mn e Pb em extratos de saturação de solo por método direto e indireto.....	64
2.2.7 Análises químicas.....	65
2.2.8 Estatística.....	69
2.3 Resultados e discussão.....	69
2.3.1. Caracterização do solo e dos materiais orgânicos.....	69
2.3.2 Capacidade de absorção e acúmulo de metais pesados e boro em plantas.....	71
2.3.3 Retenção de zinco em materiais orgânicos.....	81
2.3.4 Avaliação da adição de materiais orgânicos nos teores de metais pesados e boro em solo contaminado.....	86
2.3.5 Adição dos materiais orgânicos e distribuição de metais pesados nas frações do solo.....	105
2.4 Considerações gerais.....	120
3 CONCLUSÕES.....	121
REFERÊNCIAS.....	122

RESUMO

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.

Foram conduzidos dois experimentos em casa-de-vegetação com solo contaminado acidentalmente com metais pesados. No primeiro deles objetivou-se avaliar o potencial das espécies vegetais *Brassica juncea*, *Raphanus sativus* L., *Hybiscus cannabinus* e *Amaranthus crentus* em absorver, translocar e acumular zinco, cobre, manganês, chumbo e boro na parte aérea e assim atuarem na recuperação do solo estudado. No segundo experimento avaliou-se a aplicação dos materiais orgânicos: Solomax, turfa e concentrado húmico mineral como amenizantes de toxidez dos elementos citados para *Brassica juncea*. Em um terceiro experimento em laboratório, avaliou-se a capacidade de retenção de zinco pelos materiais orgânicos estudados. As variáveis avaliadas foram: produção de material vegetal; quantidades absorvida e acumulada de Zn, Cu, Mn, Pb e B; índices de translocação e remoção desses elementos pelas plantas. No solo foram determinados os teores total e disponível (DTPA e CaCl_2 0,01 mol L⁻¹) de Zn, Cu, Mn e Pb. No extrato de saturação foram determinados os teores solúvel (ICP-OES) e livre (eletroforese capilar) dos elementos citados, que também foram determinados na parte aérea da *Brassica juncea*. Resultados das determinações analíticas também foram introduzidos no programa de especiação iônica MINTEQ. Foram avaliados ainda os efeitos dos materiais orgânicos na distribuição dos metais pesados nas frações do solo. No ajuste dos dados do experimento de retenção de zinco foi empregado o modelo de Freundlich e calculado o coeficiente de distribuição Kd. Embora as espécies tenham sido capazes de acumular quantidades elevadas dos elementos na parte aérea, elas não puderam ser consideradas hiperacumuladoras. O *Amaranthus crentus* e a *Brassica juncea* apresentaram os maiores índices de remoção para Zn, Mn e B. Os materiais orgânicos apresentaram valores elevados de Kd refletindo a alta afinidade do zinco pela fase sólida e elevada capacidade dos materiais orgânicos em imobilizar o elemento. Os elevados coeficientes de correlação obtidos para as isotermas de adsorção indicam que o modelo Freundlich pode ser utilizado para descrever a adsorção do Zn pelos materiais. A quantidade de Zn removida pelos materiais, em termos percentuais variou com o material e com o pH, sendo favorecida nos valores mais elevados. A turfa e o concentrado húmico reduziram os teores de metais extraídos por DTPA e CaCl_2 sendo esta redução refletida nos teores acumulados pela *Brassica juncea*, contudo esta redução não foi suficiente para impedir os efeitos fitotóxicos dos elementos. A especiação dos metais mostrou que o Zn e o Mn encontraram-se principalmente na forma livre, enquanto que o Cu e o Pb apresentaram-se complexados à matéria orgânica dissolvida. Não foram observadas correlações significativas entre os teores dos metais determinados diretamente por eletroforese capilar e indiretamente pelo programa de especiação. O fracionamento seqüencial dos metais indicou que grande parte dos metais está ligada a frações pouco disponíveis do solo. Conclui-se que a aplicação da turfa e do concentrado húmico mineral juntamente com o cultivo do *Amaranthus crentus* e da *Brassica juncea* podem auxiliar na recuperação a longo prazo de solos contaminados com Zn, Mn Pb e B.

Palavras-chave: Fracionamento; Fitorremediação; Metais pesados; Boro; Materiais orgânicos; Turfa; Especiação; Adsorção; Freundlich; Kd

ABSTRACT

Behavior of B, Zn, Cu, Mn e Pb in contaminated soil under plant cultivation and organic matter addition for metal toxicity amelioration

Two pot trials were carried out using a heavy metal accidentally contaminated soil. In the first one it was evaluated the plant absorbing, translocating and accumulating power for zinc, copper, manganese, lead and boron by the following vegetal species: *Brassica juncea*, *Raphanus sativus* L., *Hybiscus cannabinus* and *Amaranthus crentus*, so they could help in the rehabilitation of the studied soil. In the second pot trial it was evaluated the application of the following organic materials: Solomax, peat, and humic mineral concentrate for heavy metal toxicity amelioration for *Brassica juncea*. In a laboratory experiment it was evaluated the zinc retention capacity for the above mentioned organic materials. The measured variables were plant dry matter yield, absorbed and accumulated amounts of Zn, Cu, Mn, Pb and B; the translocation index and the removal index of metal by the mentioned plant species. The total and available (DTPA and CaCl_2 001 mol L⁻¹) content of Zn, Cu, Mn and Pb, were determined in soil samples. Concerning the soil saturation extract, the soluble and free forms of the mentioned elements were determined by ICP-OES and capillary electrophoresis respectively. The same metals were also determined in the plant tissue of *Brassica juncea*. Analytical results were introduced in the chemical equilibrium program MINTEQ in order to calculate the concentration of the free forms of Zn, Cu, Mn, and Pb. A fractioning scheme for metals in soil was carried out in order to evaluate the effect of adding sources of organic carbon. The Freundlich model was used to account for zinc adsorption by the studied organic materials and the distribution coefficient K_d was also calculated. Although the plant species were able to accumulate high amounts of metal in the aerial part, that could not be considered as a hipper-accumulation process. The highest metal removal indexes were observed for *Brassica juncea* and *Amaranthus crentus*. Organic materials showed high values of K_d, reflecting its high affinity for zinc and a great capacity of zinc immobilization as well. Freundlich model was very effective in describing the adsorption isotherms as indicated by the high determination coefficients. Zinc retention was affected by the organic material type and pH, being favored by the highest studied pH values. Peat and humic mineral concentrate reduced the amounts of metals extracted by DTPA and CaCl_2 in soil but the reduction was not great enough to avoid toxic effects in plants. Zn and Mn were present mostly as free cations in soil saturation extract while Pb and Cu were complexed by dissolved organic matter. It was not detected any significant correlation between free metal contents directly determined by capillary electrophoresis and those estimated by MINTEQ. Metal sequential extraction showed that most of them occurred in the least available fractions of soil. Peat and humic mineral concentrate application to soil associated with *Amaranthus crentus* and *Brassica juncea* cultivation may be used in long term amelioration of soils contaminated with Zn, Mn, Pb and B.

Keywords: Sequential extraction; Heavy metals; Boron; Peat; Metal speciation; Adsorption; K_d; Phytoremediation.

1 INTRODUÇÃO

O uso da terra nos centros urbanos e para atividades agrícola, pecuária e industrial têm tido como consequência elevados níveis de contaminação. De fato, aos usos referidos associam-se, geralmente, descargas acidentais ou voluntárias de poluentes no solo e águas, deposição de produtos que podem ser resíduos perigosos, lixeiras e/ou aterros sanitários, deposições atmosféricas resultantes das várias atividades, dentre outras. Assim, ao longo dos últimos anos, têm sido detectados numerosos casos de contaminação do solo tanto em zonas urbanas quanto em zonas rurais.

A contaminação do solo é uma das preocupações ambientais, uma vez que, geralmente, interfere no ambiente global da área afetada (solo, águas superficiais e subterrâneas, ar, fauna e vegetação), podendo originar problemas de saúde pública.

Grandes áreas de solos agrícolas encontram-se contaminadas com metais pesados, nos Estados Unidos e, especialmente, na Europa, onde o aumento das áreas contaminadas sem tratamento, pode representar perdas significativas na produção de alimentos, em um futuro próximo (KOS; LESTAN, 2003).

Os custos ecológicos relacionados aos problemas do solo na Alemanha foram calculados em cerca de US\$ 50 bilhões, sendo quase o dobro dos custos ecológicos relacionados com a poluição das águas e do ar (US\$ 33 bilhões). Nos doze países da Comunidade Européia, foram identificadas cerca de 300 mil áreas contaminadas, 60.000 na Holanda, 55.000 na Alemanha, 7.000 na Bélgica e 3.500 na França. Estima-se que apenas a Holanda gaste com a remediação dessas áreas US\$ 50 bilhões (COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL-CETESB, 2005).

Assim como nos países desenvolvidos, os problemas de contaminação do solo no Brasil começaram a partir da década de 70, mas se intensificaram nos últimos anos, com a descoberta de depósitos, usualmente clandestinos, de resíduos químicos perigosos.

Em maio de 2002, a CETESB divulgou a existência de 255 áreas contaminadas no Estado de São Paulo, em outubro de 2003 apresentou lista com 727 áreas, em novembro de 2004 com 1.336 e em maio de 2005 a lista foi novamente atualizada, totalizando 1.504 áreas contaminadas (CETESB, 2005).

A contaminação ambiental torna-se mais grave em centros urbanos industriais, como a Região Metropolitana de São Paulo. Contudo, grandes distritos de industrialização, como Bauru,

Paulínia e Cubatão, localizadas no estado de São Paulo e Corumaçaí, localizada na Bahia, também apresentam problemas sérios de contaminação ambiental. Contudo, os esforços para a identificação e gerenciamento dessas áreas são bem mais recentes do que naqueles países, merecendo destaque, as atividades desenvolvidas no Estado de São Paulo.

Embora seja reconhecido que a solução dos problemas causados pelas áreas contaminadas é um desafio para toda a sociedade, as ações da CETESB mostraram-se efetivas, proporcionando a implementação de medidas de remediação em 510 áreas e a conclusão da remediação em 24 delas. Além disso, foram registradas 137 áreas contaminadas com proposta de remediação e 833 áreas contaminadas sem proposta de remediação (CETESB, 2005).

Após observar os dados de outros países, fica evidente que o número de áreas contaminadas registradas no Estado de São Paulo deverá crescer, considerando a continuidade das ações de fiscalização e licenciamento da CETESB, além da colaboração de outros setores da sociedade. Estes dados evidenciam que os problemas causados pelas áreas contaminadas não são exclusividade do Estado de São Paulo ou do Brasil, destacando, também, que mesmo nos países considerados mais desenvolvidos estes problemas ocorrem pelas mesmas razões que são aqui observadas

Além de um procedimento para o gerenciamento adequado dessas áreas, como em outros países, medidas preventivas podem ser tomadas. Para isso foram estabelecidos valores de referência de qualidade para solos e águas subterrâneas (valores orientadores), com base nas concentrações naturais de diversos elementos e substâncias, por meio de análises químicas dos solos e das águas do Estado de São Paulo, permitindo o controle dos contaminantes e a intervenção pelo órgão responsável quando necessário.

Desde 1986, de acordo com a Resolução nº 001 da CONAMA, e de forma mais contundente na Constituição Federal do Brasil, editada em outubro de 1988, toda atividade que produza danos ambientais tem que arcar com as medidas de mitigação dos impactos e de recuperação ambiental. Apesar da exigência legal, a recuperação destas áreas ainda é uma tarefa difícil de ser executada, em função da necessidade do conhecimento de todos os componentes do sistema, isto é, elementos acima e abaixo da superfície do solo e da tolerância das espécies aos contaminantes. No Brasil, ainda são escassos os estudos sobre o impacto de metais pesados no ecossistema, assim como, estudos visando a recuperação de áreas contaminadas.

Vários procedimentos de descontaminação ou estabilização de metais pesados são conhecidos, sendo que a utilização de um deles deve levar em consideração os objetivos de uso da área e a viabilidade econômica do processo de remediação (VANGROSVELD; RUTTENS, 1999).

O tratamento do solo como metodologia de recuperação de áreas contaminadas é uma alternativa cada vez mais significativa relativamente à sua deposição em aterros sanitários, devido essencialmente ao aumento dos custos envolvidos.

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. Neste contexto, a utilização de plantas oferece inúmeras vantagens em relação às outras alternativas, podendo ser implantada de várias maneiras. Também é comum o uso de materiais adsorventes e imobilizadores dos metais pesados no solo, chamados amenizantes, facilitando a revegetação da área, através da fitoestabilização (VANGROSVELD et al., 1995). Portanto, é necessário encontrar combinações apropriadas de técnicas de remediação e espécies de plantas tolerantes, e empregar agentes amenizantes para garantir o estabelecimento da vegetação.

Considerando-se que em várias partes do mundo, incluindo o Brasil, existem áreas contaminadas por metais pesados que necessitam ser reabilitadas e que o sucesso das técnicas de remediação depende primordialmente da natureza do elemento contaminante, torna-se imprescindível o desenvolvimento de técnicas analíticas mais adequadas para a elucidação dos mecanismos que governam o comportamento dos metais contaminantes no solo bem como sua disponibilidade para as plantas. A eletroforese capilar se insere neste contexto, apresentando-se como uma opção interessante, aos procedimentos que envolvem o uso de soluções extratoras em etapa única ou em extrações seqüenciais.

Sendo assim, os objetivos deste trabalho foram: a) avaliar o efeito da aplicação de materiais orgânicos como amenizantes da toxidez de boro, zinco, cobre, manganês e chumbo e na disponibilidade e na distribuição desses elementos no solo e nas plantas; b) avaliar o potencial de espécies vegetais em absorver, translocar e acumular boro, zinco, cobre, manganês e chumbo e na parte aérea e a possibilidade de sua utilização no processo de recuperação de solos contaminados por esses elementos.

Com o trabalho pretende-se comprovar as seguintes hipóteses: a) as concentrações dos metais livres nos extratos de saturação do solo obtida pela Eletroforese capilar concordam com aquelas previstas pelo programa para computador MINTEQ confirmando a utilidade do mesmo para determinar indiretamente as formas livres de metal na solução do solo, b) a adição de materiais orgânicos será eficiente para diminuir a quantidade livre dos metais na solução do solo, devido a formação de complexos metálicos com a matéria orgânica, possibilitando um menor impacto da contaminação sobre o crescimento das plantas, c) a *Brassica juncea*, o *Amaranthus crenatus*, *Raphanus sativus L.* e o *Hybiscus cannabinus* são espécies de plantas tolerantes ao excesso de metais pesados e boro no solo, podendo portanto ser empregadas no processo de recuperação de áreas contaminadas por esses elementos.

2 Desenvolvimento

2.1 Revisão de literatura

2.1.1 Contaminação e poluição

Os termos “poluição” e “contaminação” têm sido empregados com frequência na literatura com o mesmo sentido, contudo, apresentam significados distintos. Diversas interpretações para “poluição” e “contaminação” foram propostas e a definição apresentada por Holdgate (1979) apud Alloway (1995) têm sido aceita frequentemente. Segundo o autor, poluição é a introdução antropogênica de substâncias perigosas ao ambiente, capazes de causar risco a saúde humana e ao ecossistema ou interferir no uso do ambiente. Para Holdgate, o termo poluição deve ser empregado em situações em que uma substância potencialmente perigosa ocorre no ambiente, em qualquer concentração, resultando ou não em efeitos danosos ao ambiente. Outros autores sugerem o emprego do termo “contaminação” em situações onde uma substância química perigosa é introduzida antropogênicamente ao ambiente, contudo sem causar quaisquer danos óbvios, reservando o termo “poluição” para situações em que a introdução dessas substâncias perigosas ocasiona efeitos danosos aparentes ao ambiente, como toxicidade e degradação do solo e do ambiente. Contudo, estas definições não são satisfatórias, pois os efeitos do “contaminante” podem não ser completamente verificado a tempo. Na prática, os termos “poluição” e “contaminação” são utilizados indistintamente, sendo o termo poluição mais pejorativo. Para o solo, o termo “contaminação” foi convencionalmente adotado para qualquer situação em que uma substância ocorre em elevada concentração.

Segundo Tan (2000), a acumulação de elementos benéficos às plantas e animais, em níveis abaixo da toxidez, caracterizam a contaminação. Quando acumulados ao nível ou acima do nível de toxidez, caracterizam a poluição.

Diversos estudos de metais pesados em ecossistemas têm indicado que locais próximos a complexos industriais e de refino de minério indicam concentrações elevadas desses elementos, os quais podem afetar a funcionalidade, biodiversidade e sustentabilidade dos ecossistemas, causando danos, às vezes irreversíveis, às propriedades químicas e biológicas do solo. Segundo Nriagu (1988) tanto a mineração quanto a fabricação e disposição de metais e materiais contendo metais, inevitavelmente acabam por ocasionar a poluição ambiental.

O solo é considerado um sistema heterogêneo complexo, sendo constituído por componentes orgânicos, minerais, gasosos e líquidos. Desempenha um papel fundamental na sustentabilidade do ecossistema terrestre, por servir de *habitat* para diversos organismos e por ser responsável pelo crescimento das plantas, degradação e reciclagem da biomassa microbiana (ALLOWAY, 1995).

De acordo com McBride (1994), solo contaminado é aquele que apresenta concentrações de determinado elemento químico acima do esperado em condições naturais. A contaminação por metais pesados é oriunda de atividade antrópica ou da acumulação resultante de processos biogeoquímicos ocorridos na natureza. As principais rotas antrópicas de entrada de metais pesados no solo são a deposição de rejeitos industriais, fertilizantes e pesticidas e resíduos urbanos como compostos de lixo e lodo de esgoto. No solo, estes rejeitos sofrem transformações químicas que podem liberar metais pesados para a solução do solo e causar toxidez às plantas e organismos do solo, ou ainda adsorvidos às argilas ou complexados à matéria orgânica, representando uma fonte poluidora potencial e importante via de exposição dos metais poluentes. Neste contexto, o solo tende a ser um depósito para a maior parte dos poluentes, agindo como um filtro para proteger a água subterrânea da poluição e um biorreator na qual muitos poluentes orgânicos podem ser decompostos. Segundo Alloway (1995), a maior parte dos solos foi poluída, ao menos em alguma extensão, por poluentes depositados da atmosfera, fertilizantes, agroquímicos e esterco.

2.1.2 Micronutrientes e metais pesados

Os elementos B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn denominados micronutrientes são essenciais para o crescimento das plantas, mas requerido em quantidades menores que os macronutrientes N, P, K, Ca, Mg e S. Uma completa revisão sobre o tema micronutrientes foi feita por Lopes et al. (2006).

Micronutrientes têm sido chamados de “elementos menores”, indicando que seu conteúdo na planta é menor em relação aos macronutrientes. Outro termo usado é “elementos traços”, uma vez que somente traços desses elementos são encontrados nos tecidos das plantas. Estes micronutrientes quando presentes em altas concentrações na solução do solo podem alcançar níveis tóxicos às plantas e aos microrganismos. Outros elementos também podem estar presentes no ambiente em condição de causar toxicidade, e podem-se citar como os mais potencialmente

tóxicos às plantas e aos animais superiores o As (arsênio), Hg (mercúrio), Cd (cádmio), Pb (chumbo), Cu e Co (cobalto). Os quatros primeiros são particularmente tóxicos aos animais superiores e os três últimos às plantas sendo, neste último caso chamado de fitotóxicos (McBRIDE, 1994; OLIVER, 1997). Todos estes elementos menores, incluindo os chamados metais pesados são potencialmente nocivos à saúde humana.

O termo “metal pesado” refere-se aos elementos químicos que apresentam densidade maior do que $5 \text{ a } 6 \text{ g cm}^{-3}$ (TAN, 2000). Esses elementos ocorrem naturalmente no ambiente, em baixas concentrações, devido à ação do intemperismo e de outros processos pedogênicos no material de origem do solo.

Quanto à origem, os metais presentes no solo podem ser divididos em duas categorias: litogênicos (quando são provenientes de fontes geológicas, como resíduo de rocha ou liberados pelo intemperismo) e antropogênicos (quando são adicionados ao solo pela atividade humana, como mineração, aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes) (ALLOWAY, 1995).

O teor natural dos metais pesados no solo varia muito com o tempo de intemperismo e a composição química do material de origem. Embora a presença desses metais seja comum em solos em condições naturais, as atividades humanas acabam, de alguma forma, adicionando ao solo materiais que contenham esses elementos em sua composição podendo vir a comprometer a qualidade do ecossistema pela sua introdução na cadeia alimentar (STEVENSON, 1972; CAMARGO et al., 2001).

Os metais pesados podem 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 microrganismos 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, características do perfil, CTC, quantidade e tipo de componentes orgânicos do 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; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

2.1.2.1 Boro

O boro é um elemento não-metal e de raio iônico pequeno. Dentre os micronutrientes, o B encontra-se no solo na forma aniônica e sempre ocorre em combinação com o oxigênio. Embora o B seja encontrado em alguns minerais silicatados insolúveis, denominados borosilicatos como a turmalina, os boratos de Na (bórax - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e o de Ca (colemanita - $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) são os minerais primários mais abundantes. A distribuição de B nas rochas é diferente da dos outros micronutrientes, por sua predominância nas rochas sedimentares. A concentração de B no solo varia de 7 a 80 mg kg^{-1} , com média de 10 mg Kg^{-1} , onde é geralmente encontrado como ácido bórico (H_3BO_3) e o ânion $\text{B}(\text{OH})_4^-$, sendo que o $\text{B}(\text{OH})_3$, é a forma predominante nos valores mais comuns de pH dos solos, enquanto o $\text{B}(\text{OH})_4^-$ predomina somente em pHs acima de 9,2 (KRAUSKOPF, 1972; LINDSAY, 1979).

Entre os parâmetros do solo que influenciam na disponibilidade de B para as plantas encontram-se os conteúdos de argila, carbono orgânico e o pH.

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 significativamente 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).

Os Óxidos e hidróxidos compõem a fração argilosa dos solos; assim sendo, quanto maior o teor de argila dos solos, maior será 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 um máximo na faixa alcalina e decrescendo abruptamente a partir daí (BARROW, 1989).

Devido a sua natureza aniônica, o B é um elemento extremamente móvel no solo podendo ser facilmente transportado tanto superficialmente quanto subsuperficialmente oferecendo grande perigo de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

O requerimento de B pelas plantas é pequeno contudo é importante destacar que o intervalo entre os teores que causam deficiência e toxicidade é muito estreito. Assim, alguns sintomas típicos de toxicidade de boro podem aparecer em algumas culturas (GUPTA et al., 1985).

2.1.2.2 Zinco

A concentração total de zinco nos solos é altamente dependente da composição química do material de origem (ALLOWAY, 1995). O zinco ocorre nos seguintes minerais primários que o contém como elemento acessório: olivina, hornblenda, biotita e magnetita. Esses minerais ocorrem em rochas ácidas e básicas. Nos minerais secundários está precipitado sob diferentes formas, de acordo com as condições: fosfato, carbonato, hidróxido de zinco e zincato de cálcio. O zinco é encontrado também como cátion trocável, dissolvido na solução do solo e na matéria orgânica, com a qual pode formar quelatos (SOUZA; FERREIRA, 1988).

O zinco não é um metal muito abundante na natureza, seu teor total no solo varia entre 10 e 300 mg kg⁻¹ (SOUZA; FERREIRA, 1988). Em solos paulistas foram encontrados teores variando de 315,3 mg kg⁻¹ em Litossolo fase substrato basalto a 1,0 mg kg⁻¹ em Areia Quartzosa (VALADARES, 1975).

Nas rochas, o zinco ocorre principalmente como sulfetos (ZnS), mas também aparece em substituições isomórficas de silicatos, no lugar de Mg²⁺. A solubilização pelo intemperismo produz o cátion Zn²⁺, que é adsorvido aos solos pelos minerais de argila e pela matéria orgânica (RAIJ, 1991).

O pH tem forte influência na adsorção de Zn, já que, junto com potencial redox, determina o equilíbrio entre as formas hidrolisadas dos metais (LINDSAY, 1979).

A concentração de zinco na solução do solo é muito baixa quando comparada ao conteúdo médio total de Zn nos solos (50 mg kg⁻¹). Kabata-Pendias e Pendias (2001) mencionam que os teores de Zn na solução do solo são normalmente de 4 a 270 µg L⁻¹, dependendo do solo e da técnica usada para a obtenção da solução. Contudo, em solos muito ácidos, pH<4, foram encontradas concentrações de Zn na solução do solo de 7137 µg L⁻¹ evidenciando a forte influência do pH na sorção do Zn.

Alloway (1995) calculando a atividade das espécies de Zn como função do pH, observou que em pH<8, o Zn²⁺ é a espécie predominante, enquanto que em valores acima deste pH

prevalece o ZnOH^+ . Em solução com valores de $\text{pH} > 9$, as espécies neutras, Zn(OH)_2^0 predominam e as espécies Zn(OH)_3^- e Zn(OH)_4^{2-} nunca são as principais espécies solúveis na faixa de pH normal dos solos. Além disso, pode ser calculado que, em pH 5, a atividade de Zn^{2+} nas soluções está ao redor $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ($6,5 \text{ mg L}^{-1}$), enquanto que em pH 8 está decresce para cerca de $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,07 \text{ mg L}^{-1}$).

O Zn pode formar complexos com cloretos, fosfatos, nitratos e sulfatos. Os complexos com os ânions $(\text{SO}_4)^{2-}$ e $(\text{HPO}_4)^{2-}$ são os mais abundantes e podem contribuir significativamente para o Zn total na solução (KIEKENS, 1990).

O zinco também pode estar presente na solução do solo como espécies orgânicas. O Zn solúvel total apresenta, deste modo, frações de Zn orgânico e inorgânico.

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 quiossorção, sendo esta amplamente afetada pelos ligantes orgânicos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

O Zn é um metal muito utilizado, especialmente como cobertura protetora para outros metais como ferro e aço, ligas de bronze e latão, baterias e em componentes elétricos (SMITH et al., 1995) e sua contaminação está geralmente ligada à mineração, estando o Cd sempre presente. Outras fontes de contaminação são aço galvanizado, lodo de esgoto e esterco de porco (ALLOWAY; AYRES, 1997).

2.1.2.3 Cobre

O cobre é um elemento que ocorre em abundância na crosta terrestre variando de 24 a 55 mg kg⁻¹, estando sua concentração no solo em torno de 20 a 30 mg kg⁻¹ (BAKER; SENFT, 1995). Quanto ao material de origem, o Cu é mais abundante nas rochas ígneas básicas. Nas rochas sedimentares está em maior concentração nos folhelhos, indicando que ele está adsorvido às partículas mais finas. É um cátion muito versátil e possui grande habilidade em interagir com os componentes minerais e orgânicos do solo. O Cu ocorre nas formas cuprosa (Cu⁺²) e cúprica (Cu⁺³), mas pode também ocorrer na forma metálica em alguns minerais. A forma divalente é a mais importante. Dentre os micronutrientes, o Cu é o menos móvel devido a sua forte adsorção nos colóides orgânicos e inorgânicos do solo. Na matéria orgânica o Cu é retido principalmente pelos ácidos húmicos e fúlvicos, formando complexos estáveis. Portanto, os complexos orgânicos de Cu exercem um papel importante tanto na mobilidade como na disponibilidade deste para as plantas Lopes et al. (2006).

Todos os minerais do solo são capazes de adsorver íons Cu da solução, e suas maiores quantidades são encontradas em óxidos de Fe e Mn, hidróxidos amorfos de Fe e Al, e argilas. Vários tipos de substâncias orgânicas formam complexos solúveis e insolúveis com o Cu. O Cu também pode precipitar com os ânions sulfeto, carbonato e hidróxido, demonstrando que é relativamente imóvel no solo. Apesar de ser um dos metais menos móveis, é abundante nas soluções de todos os tipos de solos. Suas formas mais comuns na solução são os quelatos orgânicos solúveis (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

O Cu é utilizado como algicida na forma de sulfato de Cu e em encanamento de água residencial. Por ser um micronutriente, sua deficiência causa perdas de produção em várias culturas e seu excesso é altamente tóxico para as plantas e para os microrganismos do solo, afetando a mineralização de resíduos vegetais e a fixação de N em legumes. Sua poluição ocorre por resíduos industriais, nas minas e refinarias de Cu, na fabricação de latão, em cortumes e preservativos de madeira; por resíduos agrícolas, no uso excessivo de fertilizantes contendo Cu, e no esterco de porco; e por resíduos residenciais como o lodo de esgoto (ALLOWAY; AYRES, 1997; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; BERTON, 1992).

2.1.2.4 Manganês

O Mn é similar ao Fe tanto nos processos geológicos como nos químicos. A concentração total de Mn no solo varia de 20 a 3.000 mg kg⁻¹, sendo a média de 600 mg kg⁻¹ (KRAUSKOPF, 1972). Os minerais de Mn mais importantes são: pirolusita, MnO₂; carbonatos, MnCO₃ e silicatos, MnSiO₃. Em seus compostos naturais o Mn pode apresentar em três valências: Mn⁺², Mn⁺³ e Mn⁺⁴. Em condições redutoras os compostos mais estáveis são aqueles de Mn⁺² e, em condições oxidantes, o Mn⁺⁴ (MnO₂), sendo que o íon trivalente é instável em solução. É difícil de prever a importância relativa das diferentes formas de Mn no solo, uma vez que as relações entre Mn⁺² e os diversos óxidos de Mn são altamente dependentes das reações de oxirredução. Assim, formas oxidadas podem passar para as formas reduzidas e vice-versa (LOPES et al., 2006).

A disponibilidade do Mn no solo depende principalmente do pH, do potencial de oxirredução, da matéria orgânica e do equilíbrio com outros cátions, principalmente ferro, cálcio e magnésio (BARTLETT, 1988).

2.1.2.5 Chumbo

O chumbo ocorre naturalmente em todos os solos, variando de 1 a 200 mg kg⁻¹, com uma média de 15 mg kg⁻¹, mas em geral, os solos contêm menos do que 20 mg kg⁻¹ de Pb extraído pelo DTPA-TEA. Em plantas as concentrações variam de 1 a 3 mg kg⁻¹ nas folhas enquanto nas raízes as concentrações podem ser bem mais elevadas (WALLACE; WALLACE, 1994).

O metal geralmente ocorre como íon Pb²⁺ (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001), formando complexos estáveis com ligantes inorgânicos (Cl⁻, CO₃²⁻) e orgânicos (ácidos húmicos e fúlvicos) presentes em solos e sistemas aquáticos podendo também reagir com carbonatos, sulfetos e fosfatos formando compostos de baixa solubilidade (SMITH et al., 1995). O chumbo também encontra-se associado a minerais de argila, óxidos de Mn, hidróxidos de Fe e Al, ou concentrado em carbonatos de Ca.

As características químicas do Pb, em alguns casos, se assemelham ao grupo dos metais alcalinos terrosos, o que determina a habilidade do Pb em deslocar K, Ba, Sr e Ca dos sítios de sorção (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

O Pb por apresentar baixas 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).

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 foi utilizado no passado como encanamento e soldas e ultimamente tem sido utilizado para cobrir cabos elétricos, como isolante para equipamentos de raios-X, pigmento de tinta, componente de baterias e aditivo na gasolina (TAN, 2000). Este metal também é utilizado como munição de caça, e as balas depositadas no solo quando ingeridas pelos pássaros, os levam à morte por intoxicação (BAIRD, 2001).

Este metal é liberado para o solo, água superficial e subterrânea, por refinarias de Pb, fábricas de bateria, escapamentos de carros, pigmentos e indústrias químicas (CONNELL, 1997). Outras fontes de contaminação por Pb são o petróleo e sua combustão, soldas utilizadas em latas que contém alimentos, encanamentos de água potável e pesticida (ALLOWAY; AYRES, 1997).

A contaminação dos homens e animais ocorre pela ingestão de solo contaminado por crianças e pela inalação de poeira contendo Pb (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

2.1.3 Elementos na solução do solo

Sem dúvida a solução do solo é o centro de todos os processos químicos importantes e de onde as plantas absorvem os nutrientes. Na solução do solo os micronutrientes e metais pesados podem estar na forma solúvel como íons livres ou complexados com ligantes orgânicos e inorgânicos. De acordo com Lindsay (1979) a maioria dos metais não está na forma livre, mas complexados. Portanto, o conhecimento das formas químicas dos micronutrientes e metais pesados na solução do solo é mais importante para estimar a mobilidade e a disponibilidade dos micronutrientes às plantas do que a determinação dos seus teores totais na solução do solo.

A concentração total do elemento (soma dos íons livres mais os complexados) é determinada usando técnicas de espectrometria, cromatografia e colorimetria. Por outro lado, a concentração (atividade) dos elementos livres e suas formas, definida por especiação, devem ser calculadas. Este cálculo pode ser feito por meio de uma série de programas de computador sobre modelos de equilíbrio, tais como o GEOCHEM (SPOSITO; MATTIGOD, 1980) e o MINTEQ (ALLISON et al., 1991).

A concentração dos micronutrientes e metais pesados na solução do solo está em fluxo constante e depende da força iônica da solução, da concentração dos outros íons, pH, umidade, temperatura, reações de oxirredução, adição de fertilizantes e absorção pelas plantas, dentre outros. Uma pequena mudança na concentração ou na especiação dos micronutrientes e metais pesados na solução do solo pode causar deficiência ou toxicidade para as plantas.

2.1.4 Retenção de elementos no solo

Como o solo é formado por diferentes componentes, a concentração total de qualquer micronutriente ou metal pesado poderá estar dispersa e distribuída entre esses componentes ou “pools” e ligados a eles por meio de ligações fracas até aquelas com alta energia. De acordo com Shuman (1991) os micronutrientes e metais pesados estão associados principalmente: a solução do solo; à superfície inorgânica (troca iônica e adsorção específica); à matéria orgânica; aos óxidos; e aos minerais primários e secundários.

2.1.4.1 Elementos adsorvidos a superfície inorgânica

Os micronutrientes existentes na solução do solo como íons carregados são atraídos para as superfícies dos colóides orgânicos e inorgânicos do solo. As partículas inorgânicas coloidais do solo são compostas basicamente por argilominerais e óxidos e hidróxidos de ferro, de alumínio e de manganês. Os argilominerais são caulinita, haloisita, montmorilonita, vermiculita, illita, clorita e vermiculita com hidróxido de alumínio entre camadas.

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).

Uma completa revisão sobre a adsorção dos micronutrientes nas frações mineral e orgânica do solo foi feita por Camargo et al. (2001).

2.1.4.1.1 Troca iônica

De acordo como Camargo et al. (2001) o princípio da eletroneutralidade exige que as cargas negativas associadas às superfícies sólidas dos colóides do solo sejam compensadas por quantidade equivalente de cargas positivas na forma de prótons ou de espécies catiônicas. Os cátions que envolvem as partículas de argila estão em agitação permanente devido à sua energia térmica e tendem a escapar da influência das cargas negativas, que por sua vez os atraem para a superfície. A interação dessas duas forças faz com que se forme uma nuvem catiônica ao redor da partícula, ao invés de uma monocamada. Esta concepção estrutural é chamada de teoria da dupla camada difusa, que é muito útil para explicar uma série de fenômenos que ocorrem no solo.

Os cátions da nuvem são retidos pela superfície exclusivamente por forças eletrostáticas não específicas (donde, às vezes, o processo é chamado de adsorção não específica) e por causa de sua agitação térmica e por sua exposição aos outros cátions da solução que não estão sob influência do campo elétrico da partícula podem ser trocados por estes, daí o nome de troca iônica. Este fenômeno tem certas características que merecem destaque: a) é reversível; b) é controlado pela difusão iônica; c) é estequiométrico e d) na maioria dos casos há uma seletividade ou preferência de um íon pelo outro, que está relacionada com o raio iônico hidratado e com a energia de hidratação dos cátions de mesma valência.

A troca iônica é um mecanismo de pequena influência na disponibilidade dos micronutrientes (SILVIERA; SOMMERS, 1977; LATTERELL et al., 1978), embora em algumas situações ela tenha sido apontada como um mecanismo importante para Mn (MURAOKA, 1983).

Diversas soluções salinas, tamponadas ou não a vários valores de pH, são utilizadas para extração de metais dos pontos de troca iônica do solo. Os cátions mais comumente empregados nos esquemas de fracionamento são o Ca^{+2} , Mg^{+2} , NH_4^+ , usualmente na concentração de 1 mol L^{-1} . Íons divalentes geralmente têm maior força de deslocamento que os monovalentes. Os ânions mais empregados são o Cl^- , NO_3^- e CH_3COO^- . O cloreto apresenta a vantagem de não causar mudança apreciável no pH ou não afetar as outras frações. Por outro lado, o cloreto é um ânion complexante mais forte que o NO_3^- e por esta razão, sais de nitrato muitas vezes têm sido preferidos. O acetato é muito usado com a solução a pH 7,0, mas Lakanen (1962) apud Shuman (1991) preferiu usá-la a pH 4,65 para estimar o trocável e o prontamente disponível. Abaixando o

pH, sem dúvida, haverá uma maior liberação de micronutrientes, contudo esses poderão vir de outros sítios quando as argilas são hidrolizadas.

2.1.4.1.2 Adsorção específica

Adsorção específica é um dos mais importantes mecanismos que controla a atividade iônica na solução do solo. O íon adsorvido é chamado de adsorvato e a partícula que expõe a superfície de adsorvente. Nesta situação, os íons perdem sua água de hidratação, parcial ou totalmente, formando complexo de esfera interna com a superfície de óxidos de ferro, de manganês, de alumínio, aluminossilicatos não cristalinos e mesmo com arestas quebradas de argilominerais, que apresentam um tipo similar de sítio de adsorção, ou seja, um OH^- ou uma molécula de H_2O com valência insatisfeita, ligada a um íon metálico da rede cristalina. Este tipo de ligação formada, sempre com um certo grau de ligação covalente, é altamente dependente do pH, é seletiva, pouco reversível e pouco afetada pela concentração iônica da solução envolvente. Ela pode diminuir, aumentar, neutralizar ou reverter a carga do íon a ser adsorvido, e ocorre independentemente da carga na superfície da partícula.

O acúmulo de íons ou moléculas na interface sólido-solução do solo pode ser descrito por diversos modelos empíricos, como o coeficiente de distribuição e as equações de Freundlich e de Langmuir, que são de uso mais freqüente em Ciência do Solo ou modelos químicos da teoria da dupla camada, da capacitância constante, triplanar e o tetraplanar (CAMARGO et al., 2001 apud ADAMSON, 1967; RAIJ, 1986; STUMM et al., 1980; DAVIS et al., 1978; BARROW, 1989).

Para a determinação dos micronutrientes adsorvidos especificamente pode ser empregado ácido acético 2,5 %, utilizado por McLaren e Crawford (1973) para quantificação do Cu supostamente adsorvidos aos óxidos, e recomendado para quantificação de outros metais.

2.1.4.2 Elementos associados à matéria orgânica

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 seqüência típica de seletividade tende a ser, em ordem decrescente: $Cu > Fe > Mn > Zn$ (ALLOWAY, 1995).

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).

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.

A escolha dos reagentes para quantificar os micronutrientes associados à matéria orgânica é difícil porque a maioria deles não é específica - dissolve os micronutrientes associados a outros componentes do solo. Um dos primeiros reagentes usados para a extração de micronutrientes associados à fração orgânica foi o $K_4P_2O_7$, que estabiliza a matéria orgânica, causando a sua dispersão. Conforme Chao (1984) o pirofosfato não dissolve sulfetos e nem quantidades significantes de óxido de Fe. Contudo, a principal crítica ao uso desse reagente é que ele

solubiliza toda ou parte dos óxidos de Fe amorfos (SHUMAN, 1982). Outro reagente bastante usado é o peróxido de hidrogênio (água oxigenada – H_2O_2). Entretanto, esse reagente apresenta diversas desvantagens: extrai metais da fração óxido de Mn; dissolve alguns sulfetos presentes; pode formar oxalatos, que ataca óxidos de Fe. É também comum utilizar quelantes para determinar os metais ligados à matéria orgânica. Conforme Grimme e Wiechman (1969) apud Shuman (1991) a adição de EDTA ao NaOH causou um aumento no Fe orgânico sem, contudo, atacar o Fe inorgânico.

2.1.4.3 Elementos associados aos óxidos

Óxidos de ferro e de manganês têm um efeito significativo nas reações dos micronutrientes por causa, principalmente, da sua alta afinidade por íons metais e pelos seus altos teores no solo. Esse aspecto é muito importante para a grande maioria dos solos brasileiros, ricos em óxidos de Fe e Mn.

Os micronutrientes metálicos estão associados aos óxidos por mecanismos de adsorção (troca iônica e adsorção específica), formação de complexo de superfície, coprecipitação e na estrutura do cristal.

Para solubilizar os metais da fração dos óxidos de Mn é necessário ter um reagente que reduza o Mn, mas não o Fe. Os reagentes mais utilizados são a hidroquinona e a hidroxilamina. Dion et al. (1947) sugeriu o uso da hidroxilamina por esta solubilizar mais Mn que a hidroquinona. Chao (1972) verificou que a hidroxilamina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em HNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 2 dissolveu 85 % do óxido de Mn e somente 5 % de Fe em vários sedimentos. Diversos outros estudos concordam que a hidroxilamina é específica para óxidos de Mn (SHUMAN, 1982).

Um dos mais populares reagentes usados para quantificação de metais associados a fração Fe amorfo é o oxalato de amônio a pH 3,0 (McKEAGUE; DAY, 1966). Outro extrator usado mais recentemente consiste de hidroxilamina $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 C por 30 minutos em agitador em banho (CHAO; ZHOU, 1983). Para a quantificação dos micronutrientes associados aos óxidos cristalinos o mais conhecido é o dititonito em citrato/tampão bicarbonato (CBD), desenvolvido para remover óxidos de Fe e Al das argilas minerais em estudos mineralógicos (MEHARA; JACKSON, 1960).

2.1.4.4 Elementos e os minerais primários e secundários

A maioria dos metais micronutrientes é encontrada nas estruturas cristalinas de minerais primários e secundários, associada com minerais silicatados em substituições isomórficas dentro dos minerais primários e secundários.

A quantificação dos micronutrientes associados a esse componente é feita usando a digestão com HF, HNO₃, HCl, ou HClO₄ em recipientes de plásticos resistentes ou teflon, abertos ou sobre pressão. A capacidade de recuperação dos metais nesta fração irá depender do tipo de amostra e digestão. Usando digestão com 90 % HNO₃ e HCl 10 %, Sinex et al. (1980) apud Shuman (1991) encontram adequada recuperação de metais em amostras de sedimentos de rios que receberam efluentes industriais.

2.1.5 Fatores que afetam a disponibilidade de elementos para as plantas

2.1.5.1 pH do solo

As concentrações ou atividades das formas iônicas dos micronutrientes na solução do solo, que geralmente são absorvidas pelas plantas em condições de solos bem arejados, são bastante dependentes do pH. Essa dependência pode ser determinada por reações que controlam a solubilidade desses íons de acordo com Lindsay (1979).

O pH afeta a distribuição dos micronutrientes que estão associados aos diferentes componentes do solo. Aumentos de pH diminuem os micronutrientes da solução do solo e aqueles dos pontos de troca catiônica.

Para os micronutrientes Cu e Zn não se definiu ainda um ou mais compostos que controlem a solubilidade desses íons. Geralmente, a solubilidade no solo é menor do que a observada para a maioria dos minerais que contém esses elementos.

Quando o pH do solo diminui o H⁺ e Al³⁺ competem com o Mn pelos sítios de troca, aumentando a solubilidade do Mn em solução (KALBASI et al., 1978; McBRIDE, 1982; SAUVE et al., 1997).

A solubilidade do Mn é controlada principalmente pela dissolução de MnO₂ que é a forma normalmente presente em solos bem arejados. A atividade e conseqüentemente a disponibilidade

de Mn na solução do solo diminui 100 vezes para cada aumento de uma unidade no pH do solo (LINDSAY, 1979). Borges e Coutinho (2004) verificaram que com o aumento do pH do solo ocorreu a redistribuição do Cu, Mn e Zn da fração trocável para a fração ligada a matéria orgânica ou óxidos, menos disponível.

Fica evidente que a disponibilidade de Cu, Fe, Mn e Zn é afetada pelo pH, diminuindo com seu aumento. Dentre eles, o Fe é mais afetado e o Cu o menos. Dynia e Barbosa Filho (1993), avaliando os efeitos da calagem sobre a dinâmica do Fe, Mn, Cu e Zn, e a disponibilidade desses nutrientes para a cultura do arroz irrigado, observaram que a calagem reduziu a solubilidade de todos os micronutrientes no solo, sendo o Fe e o Zn os elementos mais afetados.

A disponibilidade de Zn para as plantas também é afetada pela calagem. Accioly et al. (2004), avaliando os efeitos da aplicação de doses de calcário (10 e 20 t ha⁻¹) em misturas de solo com proporções crescentes de Zn sobre o crescimento de *Eucalyptus camaldulensis*, observaram que a adição de calcário elevou o pH do solo próximo à neutralidade, reduzindo o teor de Zn extraível no solo pela solução de Mehlich-1. Santos et al. (2002), utilizando o ZnSO₄ e resíduo de siderurgia como fontes de Zn para o milho cultivado em dois valores de pH (5,0 e 6,0), observaram que houve uma diminuição da disponibilidade de Zn com o aumento de pH de 5,0 para 6,0, independente da fonte utilizada. Tal efeito foi atribuído à diminuição das formas livres de Zn²⁺ pela complexação do Zn com o OH⁻.

O B ocorre na solução do solo, principalmente como H₃BO₃, o qual dissocia abaixo de pH 9,2. Quando comparado como o Cl⁻ ou NO₃⁻ o B é mais fortemente adsorvido pelos componentes do solo. A adsorção de B pelos óxidos de Fe e de Al é dependente de pH e é maior a valores entre 6 e 9. A disponibilidade de B é maior entre pH 5,0 e 7,0, diminuindo abaixo e acima desta faixa de pH devido, principalmente, as reações de adsorção que são dependentes de pH. Melo e Minami (1999) observaram diferença significativa para o peso médio e a produção de couve-flor cv. Shiromaru II entre as áreas com e sem calagem. Os maiores valores de tais variáveis foram obtidos quando não se aplicou calcário. Segundo os autores, a calagem pode ter reduzido a disponibilidade de B para as plantas, o que possivelmente ocasionou queda de produção, já que a couve-flor está entre as hortaliças mais exigentes em boro.

2.1.5.2 Matéria orgânica

A matéria orgânica do solo é constituída por ácidos húmicos e fúlvicos, polifenóis, aminoácidos, peptídeos, proteínas e polissacarídeos. Esses compostos são responsáveis pela formação de complexos orgânicos com Fe, Mn, Cu e Zn do solo podendo diminuir a solubilidade desses micronutrientes, através da formação de complexos com ácidos húmicos, ou aumentar a disponibilidade quando complexados por ácido fúlvico e os outros compostos orgânicos descritos anteriormente (STEVENSON; ARDAKANI, 1972)

A característica mais importante entre a matéria orgânica e o micronutriente metálico é a sua constante de estabilidade, K. Esse valor é uma medida da afinidade do metal pelo agente quelante. Indica a solubilidade e a mobilidade dos micronutrientes metálicos em solos.

Em termos gerais o poder de formação de complexos diminui seguindo a ordem: Cu > Zn > Mn. Portanto, dentre os micronutrientes, o Cu é o que mais interage com os compostos orgânicos do solo, formando complexos estáveis, especialmente com grupos carboxílicos e fenólicos. Alguns desses complexos são tão estáveis que a maioria das deficiências de Cu tem sido associada com solos orgânicos. Reações de Zn com a matéria orgânica são também importantes e originam o Zn disponível, mas a força dessas ligações não é maior que a do Cu. Dynia e Barbosa Filho (1993) para a cultura do arroz cultivada em solo de várzea, observaram que a palha de arroz reduziu a solubilidade do Cu e Zn e não afetou a solubilidade dos outros elementos (Fe e Mn), evidenciando a importância da formação de complexos estáveis do Cu e Zn com ligantes orgânicos liberados na decomposição da palha.

O manganês também forma complexos estáveis com ligantes orgânicos (OLOMU et al., 1973; McBRIDE, 1982) contudo o Mn não é eficiente em competir com o Cu^{2+} , Zn^{2+} e outros cátions presentes em maior quantidade como o Ca^{2+} e Mg^{2+} pelos sítios de troca da matéria orgânica. A estabilidade desses complexos é tal que a incidência de deficiência de Mn acima de pH 6,5 é muito menor em solos com níveis apreciáveis de matéria orgânica que em solos com baixo teor de matéria orgânica.

Geralmente a quantidade de Mn ligada a matéria orgânica é pequena quando comparada ao Zn e ao Cu (McGRATH et al., 1988), aproximadamente 30% do Mn na solução do solo está presente como complexos orgânicos (OLOMU et al., 1973). Na maioria dos casos a matéria

orgânica é menos importante para a disponibilidade do Mn do que para o Zn e especialmente o Cu.

Faquin et al. (1998) avaliaram a resposta do feijoeiro a aplicação de calcário em quatro solos de várzeas (Glei Pouco Húmico, Orgânico, Glei Húmico e Aluvial). Altos teores de Mn nos solos e tóxicos nas folhas de arroz foram observados na ausência de calagem. Tais efeitos foram menores nos solos Glei Húmico e Orgânico em virtude dos maiores teores de matéria orgânica presentes nestes solos. Estes resultados estão de acordo com o relatado por MacLean e Brown (1984), de que em solos com elevados teores de matéria orgânica, os efeitos tóxicos do Mn são amenizados pelo efeito complexante dos compostos orgânicos.

A maioria do B disponível às plantas é encontrada na matéria orgânica do solo. A natureza das reações do B com a matéria orgânica não é bem entendida, mas pode envolver grupos de hidroxilas nos complexos orgânicos. Condições de solo que favorecem a decomposição da matéria orgânica tais como calor, umidade solo, boa aeração e aumento da atividade microbiológica resultam em um aumento do B biodisponível. Silva e Ferreyra (1998) encontraram correlações positivas e significativas ($r=38,3\%$) entre o teor de matéria orgânica e o B extraído pela água quente. Resultados semelhantes foram observados por Marzadori et al. (1991) que atribuíram à matéria orgânica um papel importante na disponibilidade de B, por minimizar a lixiviação desse elemento e mantê-lo na forma relativamente disponível.

2.1.6 Disponibilidade de elementos no solo

Um micronutriente lábil refere-se a quantidade do micronutriente dissolvido por unidade de volume de solo mais a quantidade do micronutriente ligado à superfície por unidade de volume de solo que está em rápido equilíbrio com o metal dissolvido. Então, um íon lábil é um íon em solução do solo ou na fase sólida que pode trocar com um íon de mesma espécie na fase sólida ou na solução do solo, respectivamente. Utilizando a água ou reagentes químicos procura-se determinar aquela porção de cada metal no solo que, sendo lábil, possa ser considerada disponível.

Em geral, são usados dois princípios para medir a disponibilidade de elementos para as plantas. No primeiro, as concentrações do elemento na solução do solo são medidas e usadas para o cálculo da atividade iônica (fator intensidade), considerada a real medida da disponibilidade do

elemento para as plantas (SPOSITO, 1984). Diversos métodos têm sido usados para extrair a solução do solo, incluindo extratos de saturação, deslocamentos miscíveis e imiscíveis, centrifugação, extração por pressão ou vácuo das amostras de solo em laboratório ou em lisímetros no campo. Todos os métodos têm vantagens e desvantagens, mas a maior dificuldade está em obter uma solução representativa, sem alterar a sua composição durante o processo de extração.

De maneira geral, pode-se classificar os extratores que quantificam os micronutrientes disponíveis em seis categorias: água ou extrato de saturação, soluções salinas, soluções ácidas, soluções complexantes, oxidantes/redutoras e os combinados – tendo em sua composição dois os mais reagentes representantes das categorias anteriores. A quantidade de micronutrientes extraídos do solo por essas soluções irá depender da concentração dos componentes da solução extratora, tempo de extração, relação solo:solução, temperatura de extração, tempo e tipo de agitação, dentre outros. Variações nas condições de extração levam a diferenças nas quantidades extraídas de metais pesados por um método específico.

No segundo, as quantidades dos elementos disponíveis nos solos (fator quantidade/intensidade) são determinadas por diluição isotópica ou com um extrator apropriado no qual a quantidade extraída é correlacionada com a quantidade do elemento absorvida do solo pelas plantas. É o sistema mais empregado nas pesquisas e o mais comumente usado nos laboratórios de rotina.

No Brasil, estudos sobre métodos de análise de solo para os metais Pb, Cd, Cr e Ni ainda são contraditórios, não existindo procedimentos definidos pela pesquisa (ABREU et al., 1995). Entretanto, as soluções de DTPA e de Mehlich-3 têm sido eficazes para avaliar a contaminação por Pb, podendo ser utilizadas no monitoramento ambiental do elemento (ABREU et al., 1998). Em outros trabalhos com o elemento, foi ressaltado que não fora possível medir a quantidade presente nos extratos (ANJOS, 1999; OLIVEIRA, 2000).

Para os metais Cu, Ni e Zn têm sido encontradas boas correlações entre os teores dos elementos extraídos pela solução de DTPA e as respectivas concentrações dos elementos nas plantas (OLIVEIRA, 1995; BERTON et al., 1997).

Abreu et al. (1995), ao comparar métodos de análise de solo para avaliar a disponibilidade de Cr, Cd, Pb e Ni, usando amostras de solos do Estado de São Paulo verificaram as seguintes faixas de teores, expressos em mg dm^{-3} , para os métodos Mehlich-3 e DTPA-TEA,

respectivamente: 4,6-11,0 e 0,6-5,9 de Pb; 0,25-0,65 e 0,02-0,14 de Cd; 0,36-1,85 e 0,03-0,18 de Cr e 0,41-1,9 e 0,09-0,9 de Ni.

Altas concentrações de metais pesados foram observadas por Abreu e Andrade (2001) ao analisar amostras de solos agricultáveis do Estado de São Paulo extraídos por DTPA a pH 7,3 encontrando em média $1,62 \text{ mg dm}^{-3}$ de Pb, no entanto foram registrados teores até 34 mg dm^{-3} de Pb.

Abreu et al. (1995), observaram que a solução de Mehlich-3 extraiu quantidades maiores de Pb, Cd, Cr e Ni que as soluções de Mehlich-1 e DTPA. Também Ribeiro-Filho et al. (1999), encontraram menores teores extraídos pelo DTPA quando comparado ao Mehlich-1, resultados semelhantes àqueles de Korcak e Fanning (1978), que verificaram o alto poder de extração do Mehlich-1 em relação ao DTPA para Cd, Cu, Ni e Zn em solos com teores excessivos desses metais. Este fato era esperado pelo fato de o Mehlich-1 e de o Mehlich-3 serem extratores compostos por ácidos. Já a maior capacidade de extração para o Mehlich-3 é resultado dele possuir em sua composição além dos ácidos acético, nítrico e fluorídrico, o complexante EDTA.

Anjos (1999) correlacionou os teores de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nas várias partes de plantas de milho cultivadas em solo com bioestabilizado e os teores removidos pelas soluções de DTPA e Mehlich 3. Os resultados mostraram que as soluções extratoras não foram capazes de prever a fitodisponibilidade de Cd, Cr e Pb uma vez que esses metais não foram detectados nem no solo nem na planta em concentrações possíveis de serem medidas. No entanto isso não implica na ausência desses metais, mas sim em concentrações nos extratos abaixo do limite de detecção do equipamento. O mesmo foi relatado por Oliveira (2000) na medida que as concentrações de Cd, Cr, Ni e Pb, nas amostras analisadas, estiveram abaixo do limite de detecção.

2.1.6.1. Fracionamento seqüencial

Métodos como extrações químicas simples ou seqüenciais, permitem fazer inferências sobre a disponibilidade dos metais no solo e, no caso específico da extração seqüencial, conhecer o equilíbrio, ou seja, as formas dos metais em determinado tratamento (AMARAL SOBRINHO et al., 1997).

A avaliação das quantidades de metais pesados em sua forma biodisponível, e portanto, responsáveis pelos efeitos tóxicos nos solos, assim como dos nutrientes disponíveis para as

plantas, é também grandemente dificultada devido aos complexos equilíbrios envolvidos na transferência de elementos químicos entre os diversos componentes da fase sólida do solo, fazendo com que a determinação das diversas formas químicas em que se apresentam no solo (especiação) seja uma necessidade (NOLAN et al., 2003).

Na tentativa em realizar a especiação dos metais pesados são empregados tradicionalmente métodos de extração seqüencial ou fracionamento, extratores seletivos e estudos de partição. Porém, alguns autores destacam que esses métodos têm significado químico limitado pois são definidos a partir de facilidades operacionais e não podem ser correlacionados com amostras bem definidas (NOLAN et. al, 2003). Outra opção está na especiação de metais em solução usando cálculos termodinâmicos por meio de softwares como o MINTEQ e o GEOCHEM. Nesse caso os cálculos são realizados a partir de concentrações totais do metal de interesse e de outros metais ou ligantes, supondo-se que as soluções possuem composição conhecida, o que está longe da realidade. Além disso, várias interações com componentes do solo são desprezadas na tentativa de simplificar os cálculos. Assim, embora avanços recentes nos métodos de determinação analítica possam proporcionar uma visão mais realista da questão da toxicidade e bioacumulação de metais nos solos, a legislação da maioria dos países ainda é feita a partir dos teores totais desses elementos (SCHMIDT, 2003; NOLAN et al. 2003).

A toxicidade e a mobilidade dos metais pesados depende fortemente da sua forma química e das ligações específicas (precipitado com minerais primários ou secundários, complexado por ligantes orgânicos, entre outros). Mudanças nas condições ambientais tais como acidificação, mudanças dos potenciais de oxirredução ou aumento da concentração dos ligantes orgânicos, podem causar a mobilização dos elementos traços da fase sólida para a fase líquida favorecendo assim, a contaminação das águas adjacentes. Nesse caso, a identificação da fase associada aos elementos traços nos solos e sedimentos pode ajudar na compreensão do processo geoquímico, a fim de avaliar o potencial de remobilização e os riscos induzidos (SUTHERLAND et al., 2000).

A extração seqüencial ou fracionamento de metais pesados é uma técnica utilizada para definir a proporção do metal associado a cada componente da fase sólida dos solos e, com isso, prever sua fitodisponibilidade. Entretanto, não existe uma padronização para esquemas de fracionamento e cada pesquisador utiliza seu próprio esquema ou uma modificação de um modelo desenvolvido por outro. Os métodos atualmente utilizados baseiam-se no método proposto por Tessier et al. (1979) que, utiliza diferentes soluções a fim de separar os metais

ligados à fração trocável, carbonato, óxidos de ferro, alumínio e manganês, ligados a matéria orgânica e por último a fração residual. Além da falta de padronização entre os métodos, dificultando a comparação de resultados e das limitações intrínsecas de cada um, não existe uma metodologia adaptada para solos tropicais. Uma primeira tentativa neste sentido foi realizada por Gomes et al. (1997) que, com base em Mann e Ritchie (1993) propuseram uma metodologia para amostras de solo tropical. Segundo os autores, este esquema de fracionamento deve ser mais adequado para os solos de regiões tropicais do que o de Tessier et al. (1979) porque, entre outros aspectos, elimina a fração associada a carbonatos. Nas análises, os autores concluíram que a maior proporção do chumbo esteve associada à matéria orgânica (NaClO pH 8,5).

Ahnstrom e Parker (1999) se basearam nas revisões de Chao (1988), Beckett (1989) e Shuman (1991) para propor um método de fracionamento com uma ordem de extração mais adequada e com chances mínimas de um extrator retirar metais de outra fração. Esse método diferiu daquele usado por Mann e Ritchie (1993) basicamente por extrair a fração solúvel mais trocável com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 mol L⁻¹, incluir a extração da fração carbonatos por $\text{NaCH}_3\text{OOO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ pH 5,0 e obter a fração residual através de digestão em forno de microonda com a mistura de HNO_3 e HCl (“água-régia”). Pelo fato do Sr^{2+} ser um íon pouco comum no solo este método pode também ser utilizado para elementos como Ca e Mg.

A utilização do hipoclorito de sódio (NaClO) na fração orgânica, que é um agente oxidante usado comumente em histologia na limpeza da matéria orgânica não estrutural e diversos trabalhos recomendam sua utilização na estimativa de metais pesados organicamente ligados (IYENGAR et al., 1981; KUO et al., 1983), presumivelmente por destruir moléculas ou grupos orgânicos aos quais os metais estão combinados. Este extrator quando utilizado a 85 °C e pH 8,0, dissolve por volta de 95% da matéria orgânica do solo, enquanto que o peróxido de hidrogênio remove de 65 a 80% (BECKETT, 1989) modificação do extrator da fração ligada a matéria orgânica.

A utilização de um agente redutor juntamente com um complexante evita a ocorrência da precipitação dos metais durante a extração portanto a adição ácido ascórbico ao oxalato de amônio a pH 3,0 proporcionou um extrator tão eficiente quanto o ditionito na remoção de óxidos de ferro, alumínio e manganês.

2.1.6.2 Especiação indireta de metais na solução do solo

Para se entender o comportamento dos elementos no sistema solo-água-planta é fundamental considerar os fatores que afetam a atividade das espécies dissolvidas na fase aquosa, pois em geral se admite que esse parâmetro é o que mais diretamente se relaciona a fitodisponibilidade dos mesmos.

Estudos hidropônicos mostram boa correlação entre a absorção pela planta e a atividade do metal livre (BELL et al., 1991). Isto se deve ao fato que apenas o metal livre, pode atravessar o plasmalema e entrar no citoplasma da célula. Íons metálicos quelados com ligantes orgânicos ou complexados com ligantes inorgânicos na solução do solo não podem ser absorvidos diretamente, mas precisam ser separados dos ligantes por um processo de troca. Na prática, porém, torna-se difícil medir a atividade do íon livre na solução do solo.

Vários métodos de especiação direta de metais pesados na solução do solo não são satisfatórios, pois podem perturbar o equilíbrio da solução de amostra de tal forma que o metal livre determinado resulte da soma do metal não complexado com algumas frações do metal complexado que dissociou em resposta a medida (WU et al.2000).

Uma alternativa bastante utilizada é a estimativa das concentrações das espécies de metais através de cálculos de equilíbrio químico implementados por programas de computador. Esses programas são modelos de especiação iônica que se baseiam nas concentrações totais dos principais elementos presentes na solução do solo e nos valores das constantes de estabilidade dos complexos fornecidas pela literatura (SPOSITO; MATTIGOD, 1980; VILLARROEL et al., 1993).

Um dos pioneiros foi o programa REDEQL (MOREL; MORGAN, 1972) em linguagem Fortran, que calculava a especiação e distribuição de fases pelo método de interação de Newton-Raphson. Modificações e melhorias do mesmo deram origem a diversos programas como: MINEQL (WESTALL et al., 1979); MICROQL (WESTALL et al., 1979); GEOCHEM (SPOSITO; MATTIGOD, 1980); MINTEQ (FELMY et al., 1984) e MINTEQA2 (ALLISON et al., 1991). Dentre esses programas, o MINTEQA2, que é um modelo de especiação de equilíbrio geoquímico para sistemas aquosos diluídos, têm sido o mais usado. Ele prediz a composição desses sistemas com base nos resultados de análises químicas da amostra a ser modelada. Este programa inclui um ligante orgânico composto, denominado DOM, para representar a matéria orgânica natural dissolvida. O modelo considera a matéria orgânica , como um material

complexo, constituído por um conjunto de sítios monopróticos. Foi tomada com base a matéria orgânica dissolvida, extraída do rio Suwanee, EUA (ALLISON et al., 1991).

A limitação básica nos modelos de especiação é que a utilização desses depende da validade das constantes de estabilidade inseridas nos seus bancos de dados. Além de faltar informação sobre valores confiáveis de constantes para complexos entre metais e substâncias húmicas, as reações de complexação entre estes ainda são pouco compreendidas.

2.1.6.3 Especiação direta de metais na solução do solo por eletroforese capilar

Muitas áreas da pesquisa biogeoquímica envolvem a determinação da concentração de cátions em sua forma livre hidratada na solução do solo e em águas naturais exigindo invariavelmente para isso procedimentos analíticos com baixos limites de detecção.

Atualmente, técnicas modernas de análise, como o Equilíbrio de Donnan e a Eletroforese capilar, têm sido utilizadas para a determinação direta das espécies dos metais livres na solução do solo.

A Eletroforese capilar é uma técnica instrumental relativamente nova que foi primeiramente desenvolvida para análise de proteínas, peptídeos e vitaminas em amostras biológicas e de alimentos e recentemente tem sido aplicada em amostras de solo (CANCALON, 1995 apud NAIDU et al., 1999). Esta técnica utiliza um capilar de diâmetro muito pequeno (50-100 μm), dois reservatórios (solução receptora e solução doadora), um detector e uma fonte de energia. Quando um potencial elétrico é aplicado à solução doadora (amostra) ocorre a separação das formas iônicas que migram através do capilar para a solução receptora que são quantificadas pelo detector.

A Eletroforese capilar é um método extremamente eficiente que têm como vantagem utilizar um pequeno volume de amostra além de ser um método rápido (OWENS et al., 2000). De acordo com o autor, as concentrações obtidas pela eletroforese capilar concordaram com as concentrações previstas pelo programa para computador, GEOCHEM, confirmando a utilidade desta técnica para determinar diretamente as formas livres na solução. Os autores observam também que esta técnica poderia ser adaptada e utilizada também para determinação da concentração dos metais na solução do solo e exudatos de plantas.

2.1.7 Teores de metais pesados e boro no solo e na planta

2.1.7.1 Solo

As quantidades máximas de metais acumuladas no solo variam muito entre os países, o mesmo ocorrendo para os critérios empregados na definição destas ou concentrações críticas. A determinação das concentrações limites de metais pesados exige a definição clara com relação ao procedimento de extração do metal do solo (KING, 1996), e outros aspectos como tipo de solo e uso final da área a ser descontaminada (VANGRONSVELD; RUTTENS, 1999).

A Agencia de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA) considera como tóxico, o nível de metal que causa redução de 50% no crescimento de plantas (KING, 1996), enquanto na Suíça considera-se tóxico o nível que causa a queda de apenas 25% no crescimento (SAEFL, 1998 apud ACCIOLY, 2001) (Tabela 1).

Segundo Inter-Departmental Committee on the Redevelopment of Contaminated Land (1987), teores de Cr e Ni acima de 20 e 25 mg kg⁻¹ extraídos com EDTA 0,05 mol L⁻¹ são considerados como tóxicos para as plantas. Para o Cd, teores acima de 3,0 mg kg⁻¹ de Cd são considerados impróprios para o cultivo agrícola (MENGEL; KIRKBY, 1987). Para o Pb, de acordo com Wallace e Wallace (1994), teores acima 20 mg dm⁻³ de Pb extraído por DTPA, é considerado elevado.

Na Tabela 1, são apresentadas as concentrações aceitáveis de metais em solos ácidos, baseando-se em fatores como fitotoxidez e potencial de bioacumulação, definindo-se assim os níveis de contaminação moderada e severa, e concentrações gatilho de acordo com o uso do solo. Sendo que, na contaminação moderada, deve-se realizar uma investigação mais detalhada da área, detectando o potencial de impacto no solo e no ecossistema. A Contaminação severa exige ação de remediação para minimizar seu impacto, e as concentrações gatilho são aquelas acima das quais se deve proceder a uma técnica de remediação da área ou mudar o plano de uso do solo (SANNINGS; STIETZEL, 1993 apud ACCIOLY; SIQUEIRA, 2000).

Tabela 1 - Concentrações aceitáveis de metais no solo, níveis de contaminação e concentração gatilho em função do uso do solo

Metal	Quantidade Acum. Max.		Concentração aceitável no solo (pH<6,5)	Contaminação		Situação Gatilho					
	USEPA	Suíça		Mod. ⁽⁴⁾	Sev. ⁽⁵⁾	R/A ⁽¹⁾	C/P ⁽²⁾	Ind.	JdL ⁽³⁾	Parq.	
	----Kg ha ¹ ----			-----mg kg ⁻¹ -----							
Zn	2800	1000	700	500	1500	220	800	800	300	300	
Cu	1500	500	200	100	500	100	300	300	130	130	
Cd	39	15	1	5	20	1-6	4	8	3	15	
Pb	300	500	800	200	600	60	500	1000	500	2000	

Fonte: Adaptado de Accioly e Siqueira (2000) apud Sannings e Stietzel (1993) e King (1996).

⁽¹⁾ R/A – Residencial e agrícola.

⁽²⁾ C/P – comercial e parques.

⁽³⁾ JdL – jardim doméstico, loteamento

⁽⁴⁾ Mod. – Contaminação moderada.

⁽⁵⁾ Sev. – Contaminação severa. - dados não disponíveis.

O Brasil ainda não dispõe de regulamentação específica quanto a estes níveis, havendo tendências de adoção dos níveis definidos pela USEPA. A Companhia de Saneamento do Estado de São Paulo (CETESB) apresenta limites para aplicação de biossólidos no solo, cuja acumulação máxima permitida coincide com as determinadas pela (USEPA) (CETESB, 1999). A Tabela 2 fornece os valores orientadores dos metais pesados estudados para os solos do Estado de São Paulo, obtidos pela CETESB. Sendo que, o valor de referência indica o limite de qualidade para que um solo seja considerado limpo, o valor de alerta indica uma possível alteração da qualidade natural dos solos e o valor de intervenção indica o limite de contaminação acima do qual existe risco à saúde humana (CASARINI et al., 2001).

Observa-se que ainda não existe um consenso a respeito dos valores máximos permissíveis no solo.

Tabela 2 - Valores orientadores da Cetesb para solos do Estado de São Paulo

Metal	Referência	Alerta	Intervenção		
			Agrícola/APMax ⁽¹⁾	Residencial	Industrial
-----mg kg ⁻¹ -----					
Zn	60	300	500	1000	1500
Cu	35	60	100	500	700
Mn
Cd	<0,5	3	10	15	40
Ni	13	30	50	200	300
Pb	17	100	200	350	1200

Fonte: Casarini et al. (2001).

Nota: Sinal convencional utilizado:

... Não disponível.

⁽¹⁾ Valor de intervenção para solos no Centro Agrícola/Área de Proteção Máxima;
(APMax) Aplicação máxima

2.1.7.2 Planta

Nas plantas, freqüentemente pode ocorrer acúmulo de metais pesados em quantidades consideráveis nos tecidos vegetais, inclusive excedendo os níveis de tolerância do organismo humano e animal, sem prejudicar a produção ou causar efeito fitotóxico visível (HAAN, 1981).

Os níveis tóxicos dos metais pesados para as plantas ainda são pouco conhecidos. Concentrações de alguns metais consideradas tóxicas de alguns metais pesados consideradas tóxicas no tecido vegetal têm sido sugeridas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001), porém esses valores são muito amplos e variáveis (Tabela 3). No entanto, são escassos os resultados para espécies tropicais, e sem estas informações, torna-se difícil a seleção dos ecotipos visando a revegetação de áreas contaminadas por metais pesados.

Quanto às concentrações dos metais pesados em plantas, McNichol e Beckett (1985), relatam 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 uma 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).

A Tabela 3 apresenta as concentrações críticas dos metais estudados no solo e nas plantas. Consideram-se perigosos para as plantas (fitotóxicos) os elementos Zn, Cu, Ni e Cr (BAIRD, 2001), além de Ar, Cd, Co, Pb, Mo e Se (ACCIOLY; SIQUEIRA, 2000). 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).

Na Suíça, consideram-se tóxicos os níveis que reduzem em 25% o crescimento de plantas, correspondendo a (em kg ha⁻¹): 1000 de Zn, 500 de Cu, 500 de Pb e 15 de Cd. Nos Estados Unidos, a USEPA considera fitotóxico o nível que provoque queda de 50% no crescimento, como (em kg ha⁻¹) 2800 de Zn, 3000 de Cr, 1500 de Cu, 420 de Ni, 300 de Pb e 39 de Cd. Na Holanda estes valores caem para 1000 de Zn, 500 de Cr, 200 de Cu, 200 de Ni, 300 de Pb e 10 de Cd (SIMÃO; SIQUEIRA, 2001).

Tabela 3 - Concentrações de metais pesados em solos e plantas

Metais	(1) Teor normal no solo	(2) Concentração total crítica no solo	(1) Teor normal nas plantas	Concentração crítica nas plantas	
				(2)	(3)
-----mg kg ⁻¹ -----					
Zn	1-900	70-400	1-400	100-400	100-900
Cu	2-250	60-125	5-20	20-100	5-64
Mn	20-300	300-500	...
Cd	0,01-2,0	3-8	0,1-2,4	5-30	4-200
Ni	2-750	100	0,02-5	10-100	8-220
Pb	2-300	100-400	0,2-20	30-300	...
B	100-200	50-200	...

Fonte: Zeitouni (2003).

Nota: Sinal convencional utilizado:

... Não disponível.

⁽¹⁾ Bowen (1979).

⁽²⁾ acima destes valores ocorre toxidez (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

⁽³⁾ valores capazes de diminuir em 10% o crescimento das plantas (McNICHOL; BECKETT, 1985).

Embora o boro não pertença ao grupo dos metais pesados, pode ser extremamente tóxico para algumas espécies de plantas. Para este elemento, o limite entre deficiência e toxicidade é muito estreito podendo se tornar tóxico para a planta quando o teor supera em poucas unidades o teor considerado ótimo. Alguns autores dividiram as plantas em espécies tolerantes,

semitolerantes e sensíveis. Segundo Keren e Bingham (1985) e Maas (1986) apud Bañuelos et al. (1993) o nível de boro em plantas sensíveis pode variar de 0,078 a 0,093 mol B m⁻³, podendo alcançar até 0,37 mol m⁻³ em espécies semitolerantes e 1,39 mol m⁻³ em espécies tolerantes ao elemento.

2.1.8 Resistência e tolerância das plantas a metais pesados e boro

Vários estudos com espécies de clima temperado demonstram que as plantas não são capazes de evitar completamente a absorção dos metais pesados e que diferentes espécies têm desenvolvido uma série de mecanismos de tolerância (SHAW, 1989). Com relação a este aspecto, destacam-se três tipos de plantas: acumuladoras, em que os metais concentram-se na parte aérea; indicadoras, em que a absorção e o transporte de metais pesados para a parte aérea são regulados, e a concentração interna reflete os níveis externos de contaminação; e exclusoras, em que a concentração de metais pesados na parte aérea é mantida a níveis constantes até que a concentração crítica no solo é alcançada, ocorrendo então o aumento do transporte dos metais (BAKER, 1981). Uma vez absorvidos, os metais tendem a acumular-se nas raízes que são os primeiros órgãos vegetais afetados pela contaminação do solo por esses elementos, acarretando escurecimento, engrossamento e inibição do crescimento radicular. Os sintomas mais comuns da toxicidade de metais pesados incluem, redução do crescimento, sobretudo do sistema radicular (PUNZ; SIEGHARDT, 1993). Na parte aérea das plantas os principais sintomas são as cloroses, similares aquelas indicativas da deficiência de Fe, e aparecimento de manchas foliares de diversas formas, que evoluem ou não para a necrose e morte das folhas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Em níveis muito elevados desses elementos, há considerável diminuição no crescimento, evoluindo para o colapso dos processos bioquímicos e morte da planta (BARCELÓ; POSCHENRIEDER, 1992). Além de ser proporcional a concentração do metal pesado no meio, a toxicidade também varia em função do tempo de exposição da planta ao mesmo (PUNZ; SIEGHARDT, 1993).

Estudos de plantas crescendo em solos contaminados com metais pesados têm levado a intrigantes questões sobre a natureza, a escala e os mecanismos de adaptação envolvidos (BAKER, 1987).

A tolerância é definida como a capacidade da planta em conviver com o excesso de contaminantes acumulados em seus tecidos (SHAW, 1989) sendo de importância fundamental na fitorremediação. Envolve inúmeros mecanismos que resultam do impedimento na absorção, ou de mecanismos bioquímicos de tolerância ao contaminante (BARCELÓ; POSCHENRIEDER, 1992). O impedimento refere-se a habilidade da planta em prevenir a excessiva absorção do contaminante, como acontece com espécies excludoras, que segundo Shaw (1989) resulta de: a) alteração da permeabilidade da membrana; b) mudanças na capacidade de adsorção nas paredes celulares; e c) aumento na exsudação de substâncias quelantes. Plantas que apresentem mecanismos de impedimento à absorção são promissoras para a fitoestabilização, ou seja, imobilização dos metais pesados no solo, visto que na fitoextração é imprescindível que ocorra a absorção do contaminante pela planta.

De acordo com Barceló e Poschenrieder (1992) vários mecanismos de resistência ou tolerância foram observados dentre eles: 1) Exclusão seletiva do metal do processo de absorção, 2) excreção do metal, 3) excreção de compostos pela raiz para reduzir a disponibilidade do metal na rizosfera, 4) retenção do metal na raiz ou vias de condução, 5) imobilização do metal na parede celular, 6) imobilização do metal no vacúolo, 7) formação de compostos sequestrantes e inativadores dos metais tóxicos e 8) sistema enzimático tolerante aos metais. Resumidamente os mecanismos bioquímicos envolvidos são: produção intercelular de compostos ligantes, tais como aminoácidos, ácidos orgânicos e fitoquelatinas, alterações nas formas de compartimentalização, alterações no metabolismo celular e alterações na estrutura da membrana (SCHAT; KALIF, 1992). Espécies herbáceas são geralmente mais adaptadas e tolerantes a solos contaminados por metais pesados que as arbóreas (ELTROP et al., 1991), contudo diversos trabalhos tem sido desenvolvidos com outras espécies. Dentre elas: feijão de porco (PEREIRA, 2005; ROMEIRO, 2005), mamona (ROMEIRO, 2005; ZEITOUNI, 2003), girassol (PEREIRA, 2005; ROMEIRO, 2005; ZEITOUNI, 2003), Fumo (ZEITOUNI, 2003) e *Brassica juncea* (CARNEIRO et al., 2001; RIBEIRO-FILHO, 2003).

2.1.9 Recuperação de solos contaminados por metais pesados e boro

2.1.9.1 Utilização de plantas para extração dos metais pesados e boro do solo

A fitorremediação, também chamada de remediação bio-botânica ou remediação verde utiliza plantas para a remoção de poluentes do ambiente ou para torná-lo menos contaminado. Neste aspecto, está sendo considerada uma tecnologia promissora para remediação de locais poluídos, pois além do diferencial relativo de custo, a fitorremediação pode ser usada para recuperação de áreas vastas e difusas, na qual os poluentes ocorrem em concentrações relativamente baixas e superficialmente (RULKENS et al., 1998).

O conceito de se utilizar plantas para se limpar ambientes contaminados não é novo. Há 300 anos, plantas foram utilizadas para o tratamento de águas residuárias na Alemanha (ACCIOLY; SIQUEIRA, 2000). No fim do século 19, *Thlaspi caerulescens* e *Viola calaminaria* foram as primeiras espécies vegetais documentadas por acumular altos níveis de metais nas folhas. Em 1935, plantas do gênero *Astragalus* foram capazes de acumular mais de 0,6% de Se na biomassa seca da parte aérea. Uma década depois, foram identificadas culturas capazes de acumular mais de 1% de Ni na parte aérea (LASAT, 2000).

Recentemente, a idéia de se utilizar plantas que hiperacumulem metais para remover e reciclar seletivamente metais em excesso no solo, surgiu com a descoberta de diferentes plantas, geralmente endêmica de solos naturalmente mineralizados, que acumulavam altas concentrações de metais em sua folhagem (GARBISU; ALKORTA, 2001), sendo introduzida em 1983, tornando-se pública em 1990, e sendo estudada como uma tecnologia prática e com maior custo benefício do que as técnicas convencionais (CHANEY et al., 1997).

A maior parte das tecnologias de remediação físico-químicas é utilizada para o tratamento de solos altamente poluídos, não sendo adequadas para solos com poluição vasta e difusa, onde os poluentes ocorrem em baixas concentrações e superficialmente (GARBISU; ALKORTA, 2001). Neste caso, pode-se empregar a fitorremediação pois os solos com alta contaminação não suportam o crescimento de plantas.

As plantas podem remediar os solos contaminados com metais pesados através dos seguintes mecanismos: a) absorção e acumulação dos metais pesados nos tecidos das plantas (**fitoextração**); b) adsorção dos metais no sistema radicular ou incorporação dos metais à lignina

da parede vegetal e /ou húmus do solo, precipitando os metais sob formas insolúveis, imobilizando os contaminantes (**fitoadsorção**); c) liberação para o solo de oxigênio e outros compostos, que podem imobilizar os metais pesados (**fitoestabilização**) e d) estimulação da biorremediação por fungos ou outros microrganismos localizados no sistema solo-raíz (**rizorremediação**). As principais vantagens e limitações da fitorremediação são apresentadas no Quadro 1.

Vantagens	Limitações
<p>Baixo custo</p> <p>Melhoria da paisagem</p> <p>Fornecer cobertura para a vida animal</p> <p>Reduzido impacto ambiental</p> <p>Aceitação pelo público</p> <p>Útil em local onde a quantidade de solo a descontaminar é muito elevada</p> <p>Redução da dispersão aérea de contaminantes e poeiras</p> <p>Redução do escoamento superficial</p> <p>Redução dos lixiviados e do transporte dos contaminantes no solo</p> <p>O produto final (a planta) pode ser valorizado economicamente.</p> <p>Possibilidade de reciclagem dos metais</p> <p>Útil na remediação de solos contaminados com misturas heterogêneas (orgânicos e metais)</p> <p>A colheita das plantas que acumularam os metais pesados é fácil de realizar com a tecnologia existente</p> <p>Processo mais facilmente controlado do que com microrganismos</p> <p>Tecnologia que fornece a sua própria energia (pela fotossíntese)</p>	<p>Os metais não são remediados, se não estiverem ao alcance das raízes. Tratamento adequado a solos cuja contaminação está localizada à superfície (< 5m).</p> <p>Tecnologia ainda em desenvolvimento e, portanto, ainda não é aceita oficialmente pelos órgãos reguladores</p> <p>Tratamento mais lento do que pelas técnicas físico-químicas tradicionais</p> <p>Se a concentração de metais no solo é muito tóxica, a vegetação pode não se desenvolver</p> <p>Se as plantas libertarem compostos que permitam o aumento da mobilidade dos metais, estes em vez de serem depois assimilados pelas plantas podem ser “lavados” para as águas subterrâneas</p> <p>As plantas são, em geral, seletivas ao metal a remediar, embora possam ocasionalmente remediar mais do que um metal</p> <p>Conhece-se pouco sobre o cultivo, a genética, a reprodução e as doenças das plantas fitorremediadoras</p> <p>A área a descontaminar deve ser suficiente para permitir a aplicação de técnicas de cultivo</p> <p>As plantas fitoextratoras colhidas não são comercializadas</p> <p>Pode haver propagação da contaminação na cadeia alimentar se as plantas acumuladoras forem ingeridas por animais</p> <p>As plantas podem não se adaptar às condições climáticas e ambientais dos solos a descontaminar</p>

Quadro 1 - Vantagens e limitações da Fitorremediação

Os custos da fitorremediação são duas a quatro vezes menores do que os custos para escavação e aterramento do solo contaminado. Utilizando-se a fitorremediação para limpar um hectare de solo em profundidade de 50 cm, o custo será de US\$ 60 -100 mil, comparado com pelo menos US\$ 400 mil para escavação e armazenamento do solo (LASAT, 2000) e US\$ 100 - 250 mil para cobertura do solo (SCHNOOR, 2002). Segundo a United States Environmental Protection Agency (2000), os custos estimados de tratamento por 30 anos para remediar uma área de 12 hectares são de US\$ 12 milhões para escavação e disposição, US\$ 6,3 milhões para lavagem do solo, US\$ 600 mil para cobertura do solo, e US\$ 200 mil para fitoextração.

No campo da fitorremediação de solos contaminados com metais pesados, a **fitoextração** tem sido a técnica mais estudada, devido, sobretudo, à possibilidade de elevada eficiência que pode apresentar e também à possível valorização econômica.

A acumulação de metais pelas plantas somente será eficiente se o contaminante for removido do solo, através, por exemplo, da colheita da matéria vegetal. Caso a maior parte dos metais pesados absorvidos estiver localizada na parte aérea das plantas, a colheita poderá ser realizada utilizando os métodos de agricultura tradicionais. Em geral, é necessário colher as plantas antes da queda das folhas, ou antes, da sua morte e decomposição, de modo a que os contaminantes não se dispersem ou retornem ao solo.

Depois da colheita, a biomassa deverá ser processada para extração e recuperação da maior parte dos metais. Se forem solos com Ni, Zn, Cu ou Co, o valor do metal extraído pode incentivar a remediação. Alternativamente, o volume ou o peso da biomassa pode ser reduzido por meio de processos térmicos, físicos, químicos ou microbiano. No caso da queima das plantas, por exemplo, a energia produzida representa uma valorização econômica do processo. E as cinzas podem ser tratadas como um minério, do qual pode ainda ser extraída a contaminação metálica (especialmente se as cinzas estiverem enriquecidas em apenas um ou dois metais). Plantas enriquecidas com metais podem ser armazenadas como material perigoso ou, se for economicamente viável, usadas para reciclagem dos metais (SALT et al., 1998). No entanto, a habilidade das plantas em acumular metais pesados varia significativamente entre as espécies e entre cultivares, o que justifica pesquisas acerca da(s) melhor(e)s espécie(s) de acordo com o metal considerado e condições edafoclimáticas reinantes.

Algumas plantas são hiperacumuladoras de metais, ou seja, são capazes de absorver, através das suas raízes, teores muito elevados destes contaminantes. Durante centenas de anos, os

prospectores de cobre ou de outros metais, usavam esta informação para encontrar minérios preciosos localizados perto da superfície. Esta capacidade desenvolveu-se provavelmente durante longos períodos de tempo à medida que as plantas cresciam em solos contendo elevadas concentrações de metais pesados, como por exemplo, os solos perto de extrações mineiras. A hiperacumulação pode ter evoluído, também, como mecanismo de adaptação contra os herbívoros. Efetivamente, os teores elevados em metais nas folhas, defendem a planta contra herbívoros (especialmente insetos) e contra microrganismos patogênicos, protegendo a planta de doenças e pestes.

As plantas hiperacumuladoras podem acumular quantidades maiores que $10.000 \text{ mg kg}^{-1}$ de Zn e Mn, mais de 1.000 mg kg^{-1} de Cu, Ni e Pb e 100 mg kg^{-1} de Cd na matéria seca, quando crescidas em solos ricos nestes metais (ACCIOLY; SIQUEIRA, 2000; BAKER et al., 1994).

A maioria das plantas fitorremediadoras conhecidas são em sua maioria de clima temperado e pertencente à família Brassicaceae (ACCIOLY; SIQUEIRA, 2000). Espécies do gênero *Thlaspi* são capazes de acumular zinco, cádmio ou chumbo, espécies do gênero *Alyssum*, acumulam elevadas quantidades de níquel e alguns cultivares de *Brassica* podem acumular e tolerar Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Se e Cu. São, geralmente, plantas com flores muito bonitas, atraindo facilmente um elevado número de predadores potenciais, podendo haver propagação da contaminação ao longo da cadeia alimentar.

Foram identificadas até o momento 400 plantas hiperacumuladoras. Sendo a maioria encontrada em áreas contaminadas da Europa, Estados Unidos, Nova Zelândia e Austrália (KHAN et al., 2000).

Em experimentos de campo para extração contínua de metais, as seguintes culturas foram utilizadas: *Thlaspi caerulescens* e *Raphanus sativus* para Cd, *Silene vulgaris* e *Brassica oleracea* para Zn, *Thlaspi caerulescens* para Ni, *Alyssum lesbiacum* para Cu e *Alyssum murale* para Pb (GARBISU; ALKORTA, 2001). O girassol (*Helianthus annuus* L.) é uma das plantas capazes em absorver seletivamente metais pesados (TAN, 2000). Além dessas, outras plantas são eficientes em acumular metais como o milho, o amendoim e o brócolis. A *Brassica juncea*, por exemplo, pode absorver $2,2 \text{ t ha}^{-1}$ de Pb (ACCIOLY; SIQUEIRA, 2000).

Para que a fitorremediação 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 fitorremediação 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. Muitos pesquisadores estão trabalhando para promover avanços na solução desses problemas, mas na situação atual, a fitorremediação é aplicável em longo prazo em condições de contaminações moderadas e baixas.

Muitos dos trabalhos têm indicado o uso concomitante de agentes quelantes para manter os metais pesados em formas biodisponíveis (CHEN; CUTRIGHT, 2001; KIRKHAM, 2000; BLAYLOCK, 1997; HUANG; CUNNINGHAM, 1996).

Apesar do aumento da fitoextração proporcionada pela adição de agentes químicos, diversos aspectos do uso de quelantes, especialmente, dos sintéticos como o EDTA, permanecem obscuros já que detalhes quanto ao seu comportamento no solo são pouco conhecidos e não há ainda consenso sobre as quantidades e as formas de aplicação mais adequadas.

Vários estudos foram realizados em regiões temperadas com plantas tolerantes membros da família Poaceae (*Agrostis stolonifera* e *Festuca rubra*) e Brassicaceae (*Brassica rapus*, *Brassica juncea* e *Thlaspi* spp.) evidenciando as oportunidades para revegetação de solos contaminados com essas espécies. Entretanto estudos como esses ainda são escassos no Brasil.

No Brasil ainda são poucos os trabalhos dentro desta linha. Destacando-se os trabalhos desenvolvidos por Pereira (2005), Romeiro (2005), Zeitouni (2003), Ribeiro Filho (2003), Carneiro et al. (2001), Accioly (2001) e Marques et al. (2000).

Zeitouni (2003) testando a mamona, o girassol, o tabaco e a pimenta como espécies fitoextratoras de metais em solo contaminado por Zn, Cu, Cd, Ni e Pb na presença e na ausência de EDTA, observou que, dentre as espécies avaliadas, o tabaco foi a espécie que apresentou a maior eficiência de extração para Cd e Zn, contudo, para o Cu, Ni e Pb nenhuma das espécies foi eficiente. Pereira (2005) em trabalho empregando girassol, feijão-de-porco e milho em solo contaminado por Pb com e sem adição de EDTA observou que o feijão-de-porco e o milho foram

as espécies que mais acumularam Pb na parte aérea e que a adição de EDTA reduziu a produção de matéria seca. Segundo os autores, as plantas testadas não podem ser classificadas como hiperacumuladoras de metais, entretanto as espécies podem ser utilizadas na recuperação de áreas contaminadas pela maior tolerância e acumulação de metais pesados.

Romeiro (2005) avaliando espécies vegetais em solução nutritiva na presença de chumbo observou que a *Canavalia ensiformes* L. (feijão-de-porco) e a *Ricinus communis* L. (mamona) foram pouco afetados pelo metal podendo ser consideradas potenciais hiperacumuladoras do metal.

Carneiro et al. (2001) estudaram o estabelecimento de plantas herbáceas em solo contaminado com metais pesados e concluíram que uma crucífera (*Brassica* sp.) foi pouco afetada pela contaminação do solo com metais pesados, acumulando maiores quantidades de Zn, Cd e Pb extraídos do solo.

De acordo com Antosiewicz (1992), espécies herbáceas coletadas em áreas contaminadas são fontes potenciais para programas de fitorremediação, uma vez que as mesmas apresentam adaptações a ambientes estressantes. Diversos estudos tem sido desenvolvidos com espécies vegetais arbóreas e herbáceas, em áreas contaminadas por metais pesados, buscando encontrar espécies tolerantes à contaminação passíveis de serem utilizadas em programas de fitorremediação (GRAZIONTTI, 1999; SOARES, 1999; MARQUES et al., 2000; CARNEIRO et al., 2002). Soares et al. (2002) relatam que dentre 31 espécies herbáceas avaliadas a *Pfaffia* sp., conhecida vulgarmente como calaminacia foi capaz de tolerar teores excessivos de metais pesados no solo e acumular na parte aérea teores de até 133 mg kg⁻¹ de Cd, sendo este o primeiro relato de espécie tropical considerada hiperacumuladora.

No caso do boro, Parker et al. (1991) sugeriu o emprego de gramíneas e leguminosas tolerantes a boro na remoção do elemento em solos contaminados. Os autores ressaltaram que a utilização de plantas tolerantes além de ser um método mais econômico também é e ecologicamente correto, devendo ser preferido à remoção da camada contaminada e/ou lixiviação do elemento para camadas mais profundas do solo. Bañuelos et al. (1993) avaliaram a capacidade da *Brassica juncea* (Indian mustard), *Lotus corniculatus* (Birdsfoot trefoil), *Festuca arundinacea* (Tall fescue) e *Hybiscus cannabinu* (Kenaf) em tolerar e concentrar boro na parte aérea quando cultivadas em solos com teores elevados do elemento. Segundo os autores, a utilização das plantas reduziu o teor de boro no solo e na água de drenagem a níveis seguros.

Neste contexto, 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 poluição; b) aumento da produção das 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 uma 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.

Em muitos casos a fitorremediação é considerada como um passo de polimento final, para projetos de recuperação de áreas contaminados onde foram aplicadas outras tecnologias de remediação. A combinação de diferentes técnicas de remediação deverá ser um ponto chave na investigação futura, de forma a otimizar as eficiências dos diferentes processos. Efetivamente, nenhuma tecnologia é, por si só, universalmente aplicável com o mesmo sucesso a todos os tipos de contaminantes e em todos os locais. Sobretudo nos casos em que a poluição é provocada por mais de um tipo de contaminante, será necessário utilizar mais de uma técnica de remediação para resolver eficazmente os problemas de contaminação.

2.1.9.2 Utilização de materiais orgânicos

A técnica da fitoestabilização opera como prática comum da agricultura, usando equipamentos similares, técnicas de plantio e cultivo, e métodos de aplicação (VANGROSNVELD; RUTTENS, 1999).

Os amenizantes usados podem ser similares aos usados na agricultura como calcário, fosfatos e materiais orgânicos entretanto as taxas de aplicação necessárias para inativação dos contaminantes são muito maiores do que as doses utilizadas para fertilizar ou fazer a calagem do solo. A aplicação de calcário é considerada a mais antiga e mais utilizada técnica de imobilização de metais do solo (MENCH et al., 1999). Em ambientes ácidos, sua aplicação promove a imobilização dos metais por adsorção e precipitação de íons, além de efeitos indiretos, como sua ação sobre a matéria orgânica do solo propiciando a complexação destes (LOGAN, 1992; MADRID; DIAZ-BARRIENTOS, 1992; KREBS et al., 1998).

As formas mais comuns de matéria orgânica utilizadas em programas de recuperação de áreas degradadas incluem, dentre outras, esterco animal, palhadas, compostos de lixo, torta de mamona, “húmus de minhoca”, lodo de esgoto, etc. Tais variedades de matéria orgânica apresentam entre si características distintas e desvantagens semelhantes como, por exemplo, baixos teores em nutrientes e matéria orgânica humificada, pequena disponibilidade, custo elevado, possível presença de constituintes patogênicos e existência, em alguns casos, de elevados teores de metais tóxicos (caso específico de alguns lodos de esgoto). Neste sentido, a turfa constitui um material orgânico naturalmente enriquecido em substâncias húmicas, amplamente disponível em todo território nacional e de baixo custo.

A adição de amenizantes ao solo altera as reações químicas e o equilíbrio dos metais no solo, convertendo as frações solúveis e trocáveis dos metais em formas mais estáveis (menos lábeis), diminuindo a biodisponibilidade e a toxicidade destes as plantas (MENCH et al., 1999). A forma dos contaminantes geralmente é alterada através de processos de precipitação, complexação e transformação redox. A redução da disponibilidade desses elementos se dá por reação direta de superfície, por efeito do pH ou por ambos (VANGROSNVELD; RUTTENS, 1999). 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).

A natureza desses materiais varia desde a matéria orgânica não degradada, como resíduos de plantas (serragem, folhas, cascas de madeira, palhas), até a matéria orgânica rica em substâncias húmicas como o composto e a turfa, dentre outros (LOGAN, 1992).

A utilização de composto orgânico vem apresentando excelentes resultados na revegetação de áreas degradadas com espécies arbóreas (ALMEIDA et al., 1994). A adição de composto pode diminuir a disponibilidade de metais por aumentar as frações complexadas ou quelatadas a matéria orgânica e reduzir as formas trocáveis (SHUMAN, 1998). Entretanto a adição de aditivos orgânicos ao solo pode provocar o aumento de frações disponíveis de metais para as plantas devido a formação de complexos orgânicos solúveis (ALLOWAY, 1995), sendo este comportamento mais acentuado em solos ácidos e com baixos valores de argila (SHUMAN, 1998).

Nunes et al. (2004) avaliaram o efeito de três tipos de um material rico em substâncias húmicas (C.H.M.) na purificação de um efluente da companhia INGA. Segundo os autores a utilização de 15 ml L⁻¹ do C.H.M. foi suficiente para reduzir o teor de Zn do resíduo de 5.500 para 4,8 mg L⁻¹ de Zn evidenciando seu potencial para remoção de metais pesados neste resíduo. De acordo com Zhipei et al. (1984), a turfa removeu 100% do Pb e 97% do Zn presente em águas residuárias. Na Hungria a turfa foi utilizada para tratar efluentes de esgoto e lodo de esgoto proporcionando uma eficiência de fixação de 99% para o fósforo e 41% para o K e para os metais pesados contidos no efluente (TOTH, 1980). Ribeiro-Filho et al. (2001), avaliou o uso de amenizantes para o sabiá (*Mimosa caesalpinifolia* Benth.) que é uma espécie promissora para a fitorremediação de áreas contaminadas, visto sua rusticidade, pioneirismo e resistência a déficit hídrico. De maneira geral a aplicação de calcário, vermicomposto, serragem e Solomax-Eucatex S.A. (condicionador comercial de solo), reduziu os teores de metais pesados no solo, contribuindo para a redução dos teores dos elementos na parte aérea e crescimento das plantas. A aplicação do calcário, reduziu o teor de zinco na fração trocável de 842 mg kg⁻¹ (sem calcário) para 32 mg kg⁻¹ e a aplicação de material orgânico reduziu em 87% o teor deste elemento nas plantas.

Vilar (2002) buscando avaliar a possibilidade de descontaminação de um solo com cádmio através de plantações sucessivas de sorgo e o efeito da matéria orgânica neste processo verificou que a presença de 70 g de turfa por kg de solo proporcionou um aumento na biomassa, numa proporção tanto maior quanto maior o grau de contaminação de Cd, chegando a aumentar a biomassa total da planta em até 7 vezes (em solo contaminado com 35 mg de Cd por kg solo).

O sucesso de estratégias adotadas visando a remediação de solos contaminados depende primordialmente da natureza do contaminante. Por isso, tecnologias inovadoras que possam

remediar solos poluídos necessitam ser desenvolvidas e adequadamente avaliadas (GARBISU; ALKORTA, 2001).

2.2 Materiais e métodos

O presente estudo constou de seis etapas distintas. Na primeira etapa caracterizou-se o solo e os materiais orgânicos. Na segunda etapa avaliou-se a capacidade de absorção e acúmulo de metais pesados em espécies de plantas. Na terceira etapa avaliaram-se os efeitos de adição de materiais orgânicos nos teores de metais pesados e boro em solo contaminado, obtidos por diferentes extratores. Na quarta etapa avaliou-se a capacidade de retenção de zinco em materiais orgânicos. Na quinta etapa avaliaram-se os efeitos da adição dos materiais orgânicos na distribuição dos metais pesados nas frações do solo e na sexta e última etapa avaliou-se a eletroforese capilar quanto à determinação do teor livre de metais pesados em extratos de saturação do solo em comparação com o teor calculado pelo programa de especiação MINTEQ.

Os experimentos foram conduzidos no setor de Química do Departamento de Ciências Exatas da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, ESALQ/USP, no período de setembro de 2002 a julho de 2005.

2.2.1 Caracterização do solo e dos materiais orgânicos

2.2.1.1 Solo

O local escolhido para retirada das amostras de solo para os experimento em casa de vegetação apresentava-se com pouca vegetação, em estado avançado de degradação ambiental, com elevados níveis de B, Zn, Cu, Mn e Pb.

O solo foi classificado como LATOSSOLO Vermelho distrófico férrico álico (EMBRAPA, 1999) e apresentava classificação textural silte-argilosa.

Coletou-se uma amostra composta de terra (0-0,20 metros de profundidade), que foi seca ao ar, peneirada (malha de 5 mm) e armazenada até ser usada nos experimentos.

Para a caracterização das amostras de terra foram realizadas análises químicas de rotina de acordo com o Sistema IAC de Análise de Solo (RAIJ et al, 2001) e análises físicas conforme Camargo et al. (1986). O teor de carbono oxidável foi determinado de acordo com o método

Walkey-Black a frio que utiliza dicromato de potássio na presença de ácido sulfúrico concentrado para a oxidação da matéria orgânica e titulação do excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal e o teor total de Nitrogênio no solo foi determinado pelo método semimicro Kjeldahl (SARRUGE; HAAG, 1974).

Os atributos químicos e físicos da amostra de terra encontram-se representados no Tabela 4.

Tabela 4 - Análise química e granulométrica de terra

Determinação	Unidade	Valor
^(1,5) pH em CaCl ₂		5,4
^(1,4) Matéria Orgânica	g dm ⁻³	48
Carbono oxidável	g kg ⁻¹	16,0
N total	g kg ⁻¹	1,60
^(1,7) P	mg dm ⁻³	209
^(1,7) K	mmol _c dm ⁻³	1,7
^(1,7) Ca	mmol _c dm ⁻³	60
^(1,7) Mg	mmol _c dm ⁻³	16
^(1,8) H+Al	mmol _c dm ⁻³	42
S.B.	mmol _c dm ⁻³	77,7
C.T.C.	mmol _c dm ⁻³	120,0
V%	%	65
^(2,10) B	mg dm ⁻³	2,32
^(2,9) Cu	mg dm ⁻³	63,7
^(2,9) Fe	mg dm ⁻³	20,0
^(2,9) Mn	mg dm ⁻³	56,8
^(2,9) Zn	mg dm ⁻³	279,5
^(2,9) Cd	mg dm ⁻³	0,65
^(2,9) Cr	mg dm ⁻³	<0,01
^(2,9) Ni	mg dm ⁻³	0,47
^(2,9) Pb	mg dm ⁻³	11,40
^(3,6) Argila	g kg ⁻¹	320
^(3,6) Silte	g kg ⁻¹	250
^(3,6) Areia fina	g kg ⁻¹	260
^(3,6) Areia grossa	g kg ⁻¹	170

⁽¹⁾ Raij et al., 2001; ⁽²⁾ Abreu e andrade, 2001; ⁽³⁾ Camargo et al., 1986; ⁽⁴⁾ Método colorimétrico; ⁽⁵⁾ pH em cloreto de cálcio; ⁽⁶⁾ Método da pipeta; ⁽⁷⁾ Resina trocadora de íons; ⁽⁸⁾ acetato de cálcio 1 mol L⁻¹; ⁽⁹⁾ DTPA a pH 7,3; ⁽¹⁰⁾ água quente.

2.2.1.2. Materiais orgânicos

Os materiais orgânicos utilizados foram uma turfa negra, um condicionador de solo à base de turfa corrigida com calcário e um concentrado a base de substâncias húmicas que serão referidos neste trabalho, respectivamente, por turfa, Solomax e C.H.M.

A turfa e o Solomax foram fornecidos pela Eucatex S.A. e o C.H.M. foi fornecido pela Companhia Russa EPhAT Ltd. (Electrophysical and Acoustical Technologies) sediada em Moscou, Rússia.

Os materiais foram secos, passados em peneira com abertura de malha de 2 mm e analisados quimicamente (Tabelas 5 e 6). As características avaliadas foram:

- **pH em água:** com relação solo 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 de 250 mL completando-se o volume com água destilada. Transferiu-se uma alíquota de 10 mL do extrato para um 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 aproximadamente 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 moído e 2,0g 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, vagorosamente, com 100 mL de solução de acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹, a fim de permitir uma lenta percolação. O material continuou a ser lavado com água destilada até um volume de aproximadamente 300 mL. O extrato obtido foi titulado com solução aproximadamente 0,1 mol L⁻¹ de NaOH padronizada, empregando-se fenolftaleína como indicador. O cálculo da CTC foi obtido pela form. (1):

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

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 totais de elementos:** Foram avaliados os teores totais de fósforo, cálcio, magnésio, enxofre, boro, zinco, cobre, ferro, manganês, cádmio, cromo, níquel e chumbo pelo método SW-346-3051 da EPA 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; ANDRADE, 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 um forno de microondas (CEM MDS-2000). Neste estudo, foram colocados apenas seis frascos para digestão simultânea. A programação do forno foi feita em uma etapa, com a programação descrita na Tabela 10. 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).

- **Teores disponíveis dos elementos:** Os teores disponíveis de metais pesados nos materiais orgânicos foram extraídos pelas soluções de DTPA a pH 7,3 (ácido dietilenotriaminopentacético), CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ e ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹. A relação material orgânico e solução 1,2. As concentrações dos metais foram determinadas nos extratos filtrados por espectrometria de emissão atômica (ICP-OES) (Tabela 6).

- **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 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 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 aproximadamente 0,01mol 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 H₂SO₄ até pH 1,0-1,5. Após um 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 fúlvicos 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 fórmula . (2):

$$\text{g kg}^{-1} (\text{carbono orgânico}) = [(\text{Vb}-\text{Va}) \times \text{N} \times 5,0 \times 10,0 \times (100/\text{m})] \quad (2)$$

sendo: Va é o volume de solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra, em mL; Vb é o volume de solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da prova em branco, em mL; o 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 5 – Características dos materiais orgânicos usados como amenizantes de fitotoxidez

Parâmetro	Unidade	⁽¹⁾ Turfa	⁽¹⁾ Solomax	⁽¹⁾ C.H.M.
pH em H ₂ O		4,02	4,15	7,15
Mat. Orgânica	g kg ⁻¹	447,9	462,3	461,1
Umidade	%	38,1	42,4	40,1
⁽³⁾ Carbono orgânico	g kg ⁻¹	248,2	213,2	432
⁽³⁾ CTC	mmol _c kg ⁻¹	833,2	860,9	1381
⁽⁴⁾ N total	mg kg ⁻¹	9216	14890	8300
CTC/C	mmol _c g ⁻¹ C	3,36	4,04	3,13
C/N		27	14,3	52
⁽⁵⁾ P	mg kg ⁻¹	272,0	580	20
⁽⁵⁾ K	mg kg ⁻¹	198,0	1681	75
⁽⁵⁾ Ca	mg kg ⁻¹	965	1800	9900
⁽⁵⁾ Mg	mg kg ⁻¹	523	7100	2100
⁽⁵⁾ S	mg kg ⁻¹	348	800	1900
⁽⁵⁾ Na	mg kg ⁻¹	329	155	11963
⁽⁵⁾ Al	mg kg ⁻¹	12078	14683	1324

⁽¹⁾ Materiais com base no peso seco; ⁽²⁾ Material com base no peso úmido; ⁽³⁾ determinada pelo método utilizado para fertilizantes orgânicos (RODELLA; ALCARDE, 1994).; ⁽⁴⁾ Kjeldahl; ⁽⁵⁾ Método empregado para metais: SW 3051.

Tabela 6 - Teores disponíveis de micronutrientes e metais pesados nos materiais orgânicos

Elementos	⁽²⁾ HNO ₃	DTPA pH7,3	mg kg ⁻¹	
			⁽¹⁾ CaCl ₂	⁽¹⁾ Ácido Cítrico
Turfa				
Zn	17,1	1,58	0,86	2,93
Cu	25,8	1,29	0,45	1,09
Fe	1545	113,95	5,73	225,89
Mn	48,5	3,82	7,82	13,38
B	<0,01	0,03
Cd	<1,9	0,04	...	0,37
Cr	11,0	...	0,04	...
Ni	15,2	0,11	0,11	0,69
Pb	17,6	1,55
Solomax				
Zn	18,7	3,26	0,47	2,32
Cu	216	1,72	1,05	1,59
Fe	4310	101,76	1,99	657,03
Mn	85,6	23,68	2,74	42,55
B	0,04	0,14
Cd	...	0,06	...	0,54
Cr	19,2	...	0,05	...
Ni	11,2	0,36	0,13	0,21
Pb	18,2	2,50	0,08	1,38
C.H.M.				
Zn	12,9	1,14	1,46	1,29
Cu	12,5	0,89	0,67	1,12
Fe	9345	226,63	218,85	2176,49
Mn	108	8,11	1,57	29,07
B	18,7	...	2,34	3,01
Cd	0,11	0,07	0,00	0,95
Cr	4,8	...	0,14	...
Ni	6,9	0,26	0,16	0,56
Pb	9,7	0,57	0,43	...

Nota: Sinal convencional utilizado:

... Não disponível.

⁽¹⁾ Concentração da solução extratora= 0,01 mol L⁻¹;

⁽²⁾ Método empregado para metais: SW 3051, EPA – U.S.

2.2.2 Avaliação de espécies vegetais para recuperação do solo contaminado por metais pesados e boro

2.2.2.1 Espécies avaliadas

As espécies utilizadas no experimento foram:

- *Brassica juncea* variedade Florida Broad Leaf (Mostarda)
- *Raphanus sativus L.* (Nabo forrageiro)
- *Amaranthus crenatus* BRS Alegria (Amaranto)
- *Hybiscus cannabinus* (Kenaf)

O kenaf é uma planta fibrosa, da família do algodão (malvácea), com perspectiva de uso na indústria. O nabo-forrageiro é uma crucífera anual de inverno que está entre as mais antigas espécies usadas na produção de óleo, sendo cultivado principalmente na Ásia Oriental. É altamente rústico, desenvolvendo-se em solos relativamente pobres. Apresenta maior rusticidade que colza, mostarda e outras crucíferas, tem demonstrado elevada capacidade de reciclagem de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo e além disso, apresenta elevada produção de matéria verde durante a época mais fria do ano, cobrindo o solo eficientemente durante um período de alta erosividade. O nabo-forrageiro pode ser cultivado em climas temperado, continental e tropical. A mostarda da Índia pertence a família das crucíferas, produz uma grande quantidade de matéria verde e tem sido amplamente citada como planta acumuladora de vários metais pesados. O *Amaranthus* é uma espécie ainda pouco conhecida na agricultura brasileira, contudo é uma espécie de importância econômica em outras partes do mundo, principalmente pela sua multiplicidade de usos. O amaranto é uma planta anual, originária dos Andes e do planalto mexicano, pertencente à família Amaranaceae e apresenta grande capacidade de adaptação climática, podendo ser produzido desde ao nível do mar até em altitudes superiores a 3.500 m (COONS, 1981).

Essas espécies tem sido citadas na literatura internacional como tolerantes ao excesso de metais pesados e boro em solos contaminados e também como potenciais hiperacumuladoras desses elementos.

2.2.2.2 Delineamento experimental

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, sendo os tratamentos as quatro espécies vegetais (*Brassica juncea*, *Raphanus sativus L.*, *Amaranthus crentus*, *Hybiscus canabinnus*, com três repetições, perfazendo um total de 12 unidades experimentais.

2.2.2.3 Instalação e condução do experimento

As amostras de solo foram secas ao ar e passadas em peneira de plástico com abertura de malha de 3 mm, a fim de evitar a contaminação das amostras.

Com a finalidade de manter a estrutura uniforme e evitar a compactação das amostras de solo, a terra foi colocada em vasos com capacidade para 3 dm³ de terra, dotados de sistema de irrigação por capilaridade, de forma parcelada e levemente comprimida.

As mudas foram formadas em casa de vegetação, em substrato composto pela mistura de solo contaminado, casca de pinus, turfa, fibra de coco e adubação NPK. Depois de 15 dias, as mudas foram transplantadas utilizando-se quatro mudas por vaso deixando-se após o desbaste, realizado no sétimo dia após o transplante, três plantas por vaso.

Aplicou-se, semanalmente, uma solução contendo nitrogênio, usando-se de forma alternada, o nitrato de amônio e o nitrato de cálcio como fonte de N, de forma a se ter aproximadamente 30 mg N dm⁻³ por aplicação.

Após o corte das plantas, as raízes foram separadas e o solo dos vasos recuperado para avaliação dos teores disponíveis de macro, micronutrientes e metais pesados pelos métodos de DTPA pH 7,3 e CaCl₂ 0,05 mol L⁻¹.

Os atributos avaliados no experimento foram:

- Produção de material vegetal da parte aérea e raiz (mg por vaso);
- Quantidade absorvida de B, Zn, Cu, Mn e Pb pelas plantas;
- Quantidade acumulada de B, Zn, Cu, Mn e Pb pelas plantas, form. (3);
- Índices de translocação, form. (4);
- Índice de remoção, form. (5);

$$QA = CPA \times MS / 1000 \quad (3)$$

sendo: QA = Quantidade acumulada (mg por vaso)

CPA = Concentração na parte aérea (mg kg⁻¹)

MS = matéria seca produzida por vaso (g)

$$(QA/QAB) \times 100 \quad (4)$$

sendo: QAB = Quantidade absorvida total (parte aérea + raiz)

$$R(\%) = \frac{\text{Quantidade acumulada (mg por vaso)} \times 100}{\text{Quantidade a ser removida por vaso (mg por vaso)}} \quad (5)$$

2.2.3 Disponibilidade de metais pesados para *Brassica juncea* sob aplicação de materiais orgânicos

2.2.3.1 Delineamento experimental

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com quatro repetições, em esquema fatorial 3 x 5, sendo 3 materiais orgânicos e 5 doses, perfazendo um total de 60 unidades experimentais.

As doses dos materiais orgânicos foram definidas com base no teor de carbono orgânico presente nos materiais e objetivaram elevar o teor de carbono presente no solo em 0,7; 1,4; 2,1 e 2,8 unidades percentuais (Tabela 7).

Tabela 7 – Quantidade de material orgânico adicionado ao solo

	Dose 1	Dose 2	Dose 3	Dose 4
	mg kg^{-1}			
⁽¹⁾ Turfa	28,2	56,4	84,6	112,8
⁽¹⁾ Solomax	29,9	59,9	89,9	119,9
⁽¹⁾ C.H.M.	16,2	32,3	48,5	108,0

⁽¹⁾ base seca

2.2.3.2 Instalação e condução do experimento

O procedimento foi semelhante ao descrito no experimento 1 entretanto após o preparo das amostras de solo, as doses de turfa, Solomax e C.H.M. foram adicionadas as amostras de solo, permanecendo incubadas por 40 dias em sacos plásticos. Após a incubação, os vasos foram montados e o experimento conduzido da mesma forma como o descrito para o experimento 1. Após o corte das plantas, as raízes foram separadas e o solo dos vasos recuperado para avaliação dos teores disponíveis de micronutrientes e metais pesados pelos métodos de DTPA e CaCl_2 0,05 mol L⁻¹. Os teores dos macronutrientes também foram determinados conforme o Sistema IAC de Análise de Solo (RAIJ et al., 2001).

Foram obtidos extratos de saturação nos quais foi efetuada a especiação iônica direta por Eletroforese capilar e indireta através do programa para computador MINTEQ para avaliar as espécies livres de Zn, Cu, Mn e Pb na solução do solo.

Os atributos avaliados no experimento foram:

- produção de material vegetal da parte aérea e raiz (mg por vaso);
- quantidade absorvida e acumulada de B, Zn, Cu, Mn e Pb pelas plantas;
- Índices de translocação e bioacumulação;

2.2.4 Capacidade adsortiva de zinco por materiais orgânicos

Devido a grande variabilidade química e física dos materiais orgânicos estes foram secos por 24 horas a 65 °C e passados em peneira com abertura de 3 mm para promover uma melhor homogeneização dos materiais.

Optou-se por verificar o efeito dos materiais orgânicos quanto a imobilização de zinco por ser este o metal presente em maior quantidade no solo estudado.

2.2.4.1 Instalação e condução do experimento

As doses dos materiais orgânicos utilizados neste experimento foram baseada nos respectivos teores de carbono orgânico oxidável, a saber, 0,1 g carbono para 100 mL de solução trabalho de zinco. Desta forma foram pesadas em duplicata 0,4029 g de turfa, 0,4284 g Solomax e 0,3846 g C.H.M., e misturadas a 100 mL da solução trabalho de Zn em diferentes concentrações: 20,0; 40,0; 60,0; 80,0; 100,0 e 200,0 mg L⁻¹ preparadas a partir de um sal puro para análise de sulfato de zinco. O pH inicial das suspensões foi ajustado com HCl ou NaOH para 2, 3, 4, 5, 6 e 7 totalizando 216 amostras. As amostras foram submetidas a agitação (100 rpm) por 4 horas ajustando-se periodicamente o pH aos valores estudados. A seguir as amostras foram filtradas em papel de filtro Whatman nº 1, para balão de 250 mL completando-se o volume com água deionizada. A concentração de Zn no extrato foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica.

Para os materiais orgânicos foi utilizado o princípio de determinação do coeficiente de partição (Kd) para inferir sobre o potencial de imobilização de zinco nos mesmos. Foram ajustadas isotermas de adsorção de Freudlich com o auxílio do programa CurveExpert 1.3 sendo esta representada na form. (6):

$$x = K_b \cdot C^b \quad (6)$$

2.2.5 Fracionamento de zinco, cobre, manganês e chumbo em solo contaminado por metais pesados

Utilizou-se o fracionamento seqüencial proposto por Ahnstrom e Parker (1999) excluindo-se a fase carbonato, que é sabido ser muito pequena nos solos estudados.

O fracionamento consistiu de quatro extrações em seqüência sendo a primeira com SrNO₃, para extrair os metais ligados a fração solúvel + trocável, a segunda com NaOCl para extrair os metais ligados à fração orgânica, a terceira com a solução de oxalato de amônio, ácido ascórbico e ácido oxálico para extrair os metais ligados à fração oxidica e a quarta com HNO₃, HCl e H₂O₂ para extrair os metais no resíduo.

As amostras foram moídas em almofariz de porcelana para promover uma melhor homogeneização de seus componentes, e facilitar a ação das soluções extratoras.

Foram utilizadas as amostras de solo incubadas com as doses 0, 2, 3 e 4 de materiais orgânicos (Solomax, turfa e C.H.M.), previamente descritas no item 2.2.1.2, em três repetições, totalizando 36 tratamentos.

Os atributos avaliados foram:

- teores dos metais Zn, Cu, Mn e Pb em cada fração
- teor total de Zn, Cu, Mn e Pb nas amostras de solo
- porcentagem de recuperação do método de fracionamento

2.2.5.1 Desenvolvimento

Fração 1 - Metais na fração Solúvel + Trocável

O fracionamento foi conduzido utilizando-se amostras de 2,5 g de terra incubadas com diferentes materiais orgânicos, em tubos de centrífuga de 50 mL.

A fração trocável mais solúvel dos metais, foi extraída adicionando-se 15 mL de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 mol L^{-1} aos tubos, agitando-se por 2 h a baixa velocidade. Realizou-se a centrifugação a 3000 rpm por 10 minutos e o sobrenadante, filtrado com papel de filtro Whatmann 42, foi transferido para frasco pré-pesado. Repetiu-se a operação. As amostras foram lavadas com 5 mL de NaCl 0,1 mol L^{-1} , em seguida foram centrifugadas e o sobrenadante foi recolhido no frasco. O objetivo desta lavagem é de remoção de metais extraídos e eliminação de extrator utilizado naquela fase. Adicionou-se aos extratos 3 mL de HNO_3 concentrado, como conservante. Os frascos foram novamente pesados para cálculos da concentração de metais, e conservados em geladeira.

Fração 2 – Metais na fração orgânica

Utilizando-se um balão de 1 L adicionaram-se 952 ml de NaOCl (5,25%) e 4 ml de HCl concentrado para ajustar o pH a 8,5. Completou-se o volume com água deionizada.

Pesaram-se 2,000 g das amostras de solo recuperadas do experimento com as câmaras. Transferiram-se as amostras para frascos de centrífuga de 50 mL. A seguir adicionaram-se 5 mL da solução de NaOCl 5% a pH 8,5 e colocou-se em banho-maria a temperatura de 90°C durante 30 min mexendo-se aleatoriamente. Após este intervalo de tempo as amostras foram

centrifugadas por 10 min em centrífuga a 2.500 rpm e verteu-se o sobrenadante em um balão volumétrico de 250 mL. O procedimento foi repetido três vezes. Para promover a limpeza da amostra, adicionaram-se 5 mL de NaCl 0,1 mol L⁻¹ em cada frasco, sendo estes agitados, centrifugados e vertidos no balão volumétrico. Adicionaram-se 2 ml de HNO₃ concentrado completando-se o volume com água deionizada, sendo os teores de metais determinados por ICP-OES.

Fração 3 - Metais na fração oxidica

Utilizando-se um balão de 500 mL adicionaram-se 14,21 g de oxalato de amônio, 12,605 g de ácido oxálico, 8,805 g de ácido ascórbico e 10 mL de NH₃OH concentrado para ajustar o pH a 3,0. Completou-se o volume com água deionizada.

Adicionaram-se 20 mL da solução de oxalato de amônio aos tubos de centrífuga contendo as amostras usadas na extração anterior. Os tubos foram acondicionados em banho-maria à temperatura de 90°C durante 30 min, agitando-se freqüentemente. Após este intervalo de tempo as amostras foram centrifugadas por 10 min a 2.500 rpm. Verteu-se o sobrenadante em um balão volumétrico de 250 mL. O procedimento foi repetido três vezes, até que o solo apresentasse cor cinza escuro. Para promover a limpeza da amostra, adicionaram-se 5 mL de NaCl 0,1 mol L⁻¹ em cada frasco, sendo agitados e centrifugados e vertidos no balão volumétrico. Adicionou-se uma gota de tolueno e avolumou-se o balão com água deionizada, sendo as concentrações dos elementos determinadas por ICP-OES.

Fração 4 - Metais na fração residual

As amostras de solo foram retiradas dos tubos de centrífuga e colocadas para secar em estufa a 105°C durante 12 h. Para a avaliação dos teores totais de Zn, Cu, Mn e Pb foi utilizado o método SW 846-3050 descrito por Abreu e Andrade (2001) e concentrações dos elementos foram determinadas por ICP-OES.

2.2.6 Determinação das espécies livres de Zn, Cu, Mn e Pb em extratos de saturação de solo por método direto e indireto

Foram obtidos extratos de saturação do solo para a determinação do teor total dos metais em solução. As espécies livres dos metais pesados na solução do solo foram determinadas diretamente por eletroforese capilar e indiretamente pelo uso do programa MINTEQ, que calcula as espécies livres em solução baseado nos teores totais de cátions e ânions determinados no extrato de saturação do solo.

Os ânions cloreto, sulfato, fosfato e nitrato presentes nos extratos de saturação foram determinados por eletroforese capilar.

2.2.6.1 Tratamentos

Foram utilizadas as amostras de solo incubadas com as doses 0, 1, 2, 3 e 4 de materiais orgânicos, previamente descritas no item 2.2.1.2.

2.2.6.2 Atributos avaliados

- Concentração de cátions e ânions nos extratos de saturação;
- Concentração das espécies Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} e Pb^{2+} nos extratos de saturação obtida por eletroforese capilar;
- Concentração das espécies livres e complexadas de Zn, Cu, Mn e Pb nos extratos de saturação calculadas pelo programa de especiação MINTEQ.

2.2.6.3 Eletroforese capilar

Para o experimento em eletroforese capilar (CE) utilizou-se um sistema HP^{3D}CE (Hewlett Packard, USA) com um capilar de 48,0 cm de comprimento total. A detecção foi feita “on column” pelo sistema de UV-VIS com arranjos de diodo e o comprimento de onda utilizado foi 214 nm.

As condições de análise por CZE foram: solução eletrólito (5 mmol L⁻¹ de tampão de cromato de sódio + 0,5 mmol L⁻¹ de CTAB (cetiltrimetilamônio), pH 8,7, tensão aplicada de -10 kV, injeção por pressão de 10 mBar durante 1 segundo e temperatura de 25°C.

A concentração das espécies foi baseada em gráficos obtidos entre o sinal emitido pelo detector e o tempo de migração das espécies, chamados de eletroferogramas.

2.2.6.4 Utilização do programa MINTEQ

No extrato de saturação foram determinadas as concentrações totais (livres mais complexadas) dos metais Fe²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Cr²⁺ e Al³⁺ e dos ânions SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻ e PO₄³⁻ e ainda o teor de carbono oxidável. Esses valores foram usados para a determinação da atividade dos metais de interesse, com auxílio do programa de especiação *Visual-MINTEQ 2.30* (GUSTAFSSON, 2005).

2.2.7 Análises químicas

2.2.7.1 Análise da parte aérea e raiz de plantas

A colheita das plantas, executada na segunda e na terceira etapa deste trabalho, ocorreu por ocasião do florescimento de cada espécie (Tabela 8).

Tabela 8 – Florescimento das espécies

Espécie	Colheita da parte aérea⁽¹⁾
<i>Brassica juncea</i>	60
<i>Raphanus sativus L.</i>	40
<i>Amaranthus crenatus</i>	60
<i>Hybiscus cannabinus</i>	60

⁽¹⁾ dias após o transplante.

As plantas foram cortadas a 1 cm da superfície da terra e lavadas com solução de detergente (0,1 ml L⁻¹) e duas vezes em água deionizada. Em seguida, as plantas foram acondicionadas em sacos de papel e secas em estufa com circulação forçada de ar à temperatura

entre 65 e 70 °C até peso constante. A seguir as plantas foram pesadas, moídas em moinho tipo Wiley, homogeneizadas e acondicionadas em frascos plásticos.

Os vasos foram desmontados, a terra peneirada e as raízes recuperadas. As raízes foram lavadas quatro vezes, primeiramente em uma solução de detergente ($0,1 \text{ ml L}^{-1}$) para remoção de toda terra presa à superfície radicular, depois em água de torneira para remoção do detergente e água destilada para remoção de possíveis contaminantes. As raízes foram então mergulhadas em uma solução de $0,02 \text{ mmol L}^{-1}$ de Na_2EDTA dissódico por 90 minutos, para remoção dos metais pesados adsorvidos a superfície externa da raiz. Em seguida as raízes foram lavadas abundantemente com água deionizada para retirada do excesso de sódio, secas e acondicionadas conforme descrito para a parte aérea (YANG et al., 1996). A solução de lavagem com EDTA foi acondicionada em frascos plásticos para posteriormente serem determinadas as quantidades de metais pesados adsorvidos na raiz.

O material vegetal seco (raiz e parte aérea) foi submetido à digestão via úmida assistida por forno de microonda para determinação de macro e micronutrientes e também dos metais pesados por ICP-OES. Segundo Abreu (1997), este método foi adaptado de Sah e Miller (1992), por permitir a dissolução rápida da amostra vegetal com menor consumo de reagentes e de tempo, por apresentar resultados mais reprodutíveis, por minimizar os riscos de contaminação e perdas de elementos voláteis além de apresentar resultados melhores que os métodos tradicionais.

Foram pesadas amostras de 500 mg (com precisão de 1 mg) de material vegetal e adicionadas aos frascos de Teflon PFA do forno de microondas CEM. Com auxílio de um dispensador automático (Eppendorf), em cada frasco, foram adicionados 1,0 mL de ácido nítrico (Merck) e 2,0 mL de peróxido de hidrogênio (30%), deixando-se um tempo de 30 min para a pré-digestão. Logo após, as válvulas de segurança foram fechadas e os frascos levados ao microondas com a programação descrita na Tabela 9.

O sistema de frascos foi resfriado e a pressão aliviada, rotacionando a válvula em meia volta. Depois de abertos os frascos, os extratos foram transferidos para tubos de ensaio calibrados para 10 mL e levados ao amostrador automático do ICP-OES. A diluição para 10 mL foi feita para que todos os métodos tivessem a mesma razão massa/volume, e para melhorar a sensibilidade do método para os elementos em menor concentração, sem que se afetasse os presentes em maiores concentrações.

Tabela 9 - Programação utilizada no forno de microondas CEM para método de digestão de plantas por via úmida em microondas

Parâmetros	Etapas	
	1	2
Potência (W)	296	565
Pressão (kPa)	415	553
Tempo (min)	10:00	15:00

As determinações por ICP-OES foram feitas em um espectrômetro do tipo simultâneo com sistema de correção de fundo e acoplado a um amostrador randômico.

2.2.7.2. Terra

As amostras de solo utilizadas em todas as etapas deste trabalho foram secas ao ar, passadas em peneira de 3 mm de malha, homogeneizadas e acondicionadas em frascos plásticos para posterior análise dos teores totais, solúveis e disponíveis de macro e micronutrientes e metais pesados.

2.2.7.2.1 Determinação dos teores totais de Zn, Cu, Fe, Mn, Cd, Cr, Ni e Pb

Foram pesados 500 mg (com precisão de 1 mg) da amostra e transferidos para os frascos de Teflon PFA específicos para fornos de microondas onde foram adicionados 6 mL de água régia (1,5 mL de ácido clorídrico concentrado a 32% (v/v) e 4,5 mL de ácido nítrico concentrado a 65% (v/v)). A mistura foi deixada em repouso por cerca de 15 min., os frascos foram fechados e levados ao forno de microondas com potência máxima de 600 W e a programação é descrita na Tabela 10. 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 10 - Etapas de programação do forno de microondas CEM para a digestão de resíduos utilizadas para o método da água-régia

Parâmetros	Etapa
Potência (W)	600
Pressão (kPa)	692
Tempo (min)	20:00

2.2.7.2.2 Determinação dos teores disponíveis de Zn, Cu, Fe, Mn, Cd, Cr, Ni e Pb no solo

Os teores disponíveis de metais pesados nas amostras de solo foram extraídos pelas soluções de DTPA a pH 7,3 e CaCl_2 0,05 mol L⁻¹ utilizando-se as relação 1:2 e 1:10 (solo:extrator), respectivamente.

As concentrações dos metais foram determinadas nos extratos filtrados por espectrometria de emissão atômica (ICP-OES).

2.2.7.2.3 Pasta de saturação

Amostras de 400 mL de solo foram acondicionadas em béqueres de polipropileno com capacidade para 1000 mL. Adicionou-se aos poucos água deionizada, misturando-se com o auxílio de uma espátula de plástico, até que a pasta apresentasse brilho na superfície e deslizesse suavemente da espátula.

Os frascos foram vedados a fim de evitar a evaporação da água e deixados em repouso durante 16 h. Após o descanso a pasta de solo foi transferida para um funil de Büchner contendo papel de filtro qualitativo faixa azul e colocado sob vácuo em um kitasato. O extrato coletado foi filtrado em sistema de filtração e coleta NALGENE, empregando-se membrana celulósica de 47 mm de diâmetro, com 0,45 micrometros de tamanho de poro. A seguir foram realizadas as seguintes determinações: pH, condutividade elétrica e teor solúvel dos cátions Na, K, P, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, Cr, Ni e Pb. Os cátions foram determinados por ICP-OES, exceto Na e K que foram determinados por fotometria de chama. Os ânions SO_4^- , NO_3^- , PO_4^- e Cl^- foram determinados por eletroforese capilar.

2.2.8 Estatística

Os dados obtidos em cada fase deste trabalho foram submetidos às análises de variância e de regressão (Anexos A à O) usando o programa SAS, versão 6.11. As equações de regressão foram ajustadas considerando-se a significância, o coeficiente de determinação e o comportamento dos pontos na escolha das equações.

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 solo utilizado no estudo revelou que este não apresentava limitações quanto à fertilidade (Tabela 4), revelando acidez fraca, teores adequados de macronutrientes e saturação por bases acima de 50%. Entretanto, este solo mostrou teores totais elevados de Zn ($747,3 \text{ mg kg}^{-1}$), Cu ($354,0 \text{ mg kg}^{-1}$), Mn ($482,3 \text{ mg kg}^{-1}$) e Pb ($103,5 \text{ mg kg}^{-1}$), totais estes obtidos pela soma das cinco extrações do fracionamento (Tabela 30). Estes teores foram superiores aos normalmente encontrados em materiais de solo (ALLOWAY, 1995). Os teores de Zn e Cu estão acima dos teores permissíveis para área agrícola, encontrando-se na faixa considerada como contaminação moderada. Já os teores de Cd, Cr, Ni e Pb encontram-se dentro da faixa considerada normal, conforme Cetesb (2001) e Sannings e Stietzel (1993) apud Accioly e Siqueira (2000), não sendo considerados metais contaminantes neste solo. Contudo os teores permissíveis estabelecidos são baseados nos teores totais e este não é o melhor indicativo da disponibilidade dos metais para as plantas.

2.3.1.2. Materiais orgânicos

As análises física e química dos materiais orgânicos encontram-se nas Tabelas 5 e 6. Dentre os materiais analisados, o C.H.M. apresentou os maiores teores de carbono orgânico e CTC. Entretanto, uma relação CTC/C um pouco mais elevada foi verificada para o Solomax,

indicando que o carbono presente neste material é ligeiramente mais reativo. Destacam-se ainda como relativamente elevados os teores de sódio no C.H.M. e de alumínio na turfa. Dentre os micronutrientes, considerando o teor total, o ferro é sempre o mais elevado, seguido do manganês. A solubilidade do ferro e manganês em ácido cítrico suplanta os demais extratores estudados, sugerindo que a disponibilidade às plantas desses elementos poderia ser elevada, considerando a presença desse ácido nos exudatos radiculares.

Freqüentemente os materiais orgânicos são caracterizados quanto aos teores de ácidos húmico e fúlvico. 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 determinado segundo o método ISO 5073:1999 (E) (Tabela 11).

Tabela 11 - 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 Turfa	133,3	144,1	38,3	43,0
¹ Solomax	129,3	133,9	34,7	44,1
² C.H.M.	208,5	208,0	27,4	15,7

⁽¹⁾ Material orgânico em base seca.

⁽²⁾ Material orgânico em base úmida.

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 (Tabela 12) para a turfa foi semelhante a do Solomax, enquanto que no C.H.M. esta razão foi bem maior. A semelhança entre a turfa e o Solomax com relação aos teores de ácidos húmicos já era esperada por este último ser um produto comercial a base de turfa.

Tabela 12 - Razão entre a quantidade de ácido húmico (AH) e ácido fúlvico (AF) livre e total presente nos materiais orgânicos

	AH/AF livre	AH/AF total
Turfa	3,48	3,35
Solomax	3,72	3,03
C.H.M.	7,63	13,2

2.3.2 Capacidade de absorção e acúmulo de metais pesados e boro em plantas

2.3.2.1 Sintomas de toxidez

Durante o cultivo, cada cultura teve desenvolvimento e reações diferenciadas em resposta às elevadas concentrações de metais pesados presente no solo.

Sintomas progressivos de toxicidade de metais pesados e boro apareceram na parte aérea das plantas, caracterizados por clorose internerval generalizada, pontos, nervuras e manchas roxas e marrom escuro, encarquilhamento, redução do crescimento e em casos severos, necrose e morte das folhas (Figura 1). Vários autores encontraram sintomas semelhantes para espécies de eucalipto (ACCIOLY, 2001; GRAZZIOTTI, 1999; SOARES, 1999) e *Brassica juncea* (RIBEIRO FILHO, 2003) em condições de excesso de metais pesados.

O agravamento dos sintomas de toxicidade ocorre com o tempo de exposição da planta ao contaminante, este fato deve-se ao efeito da absorção contínua do contaminante pela planta que pode alcançar teores tóxicos e ocasionar distúrbios fisiológicos na planta (BARCELÓ; POSCHENRIEDER, 1992).

Agarwala et al. (1977) e Soares et al. (2001) observaram que o excesso de Zn reduziu a translocação de Fe para a parte aérea, induzindo clorose nas folhas pois a presença de Zn inibe o metabolismo do Fe, a exemplo do que acontece com o Ni, daí o aparecimento de sintoma de deficiência induzida de Fe (PAIVA et al., 2000).

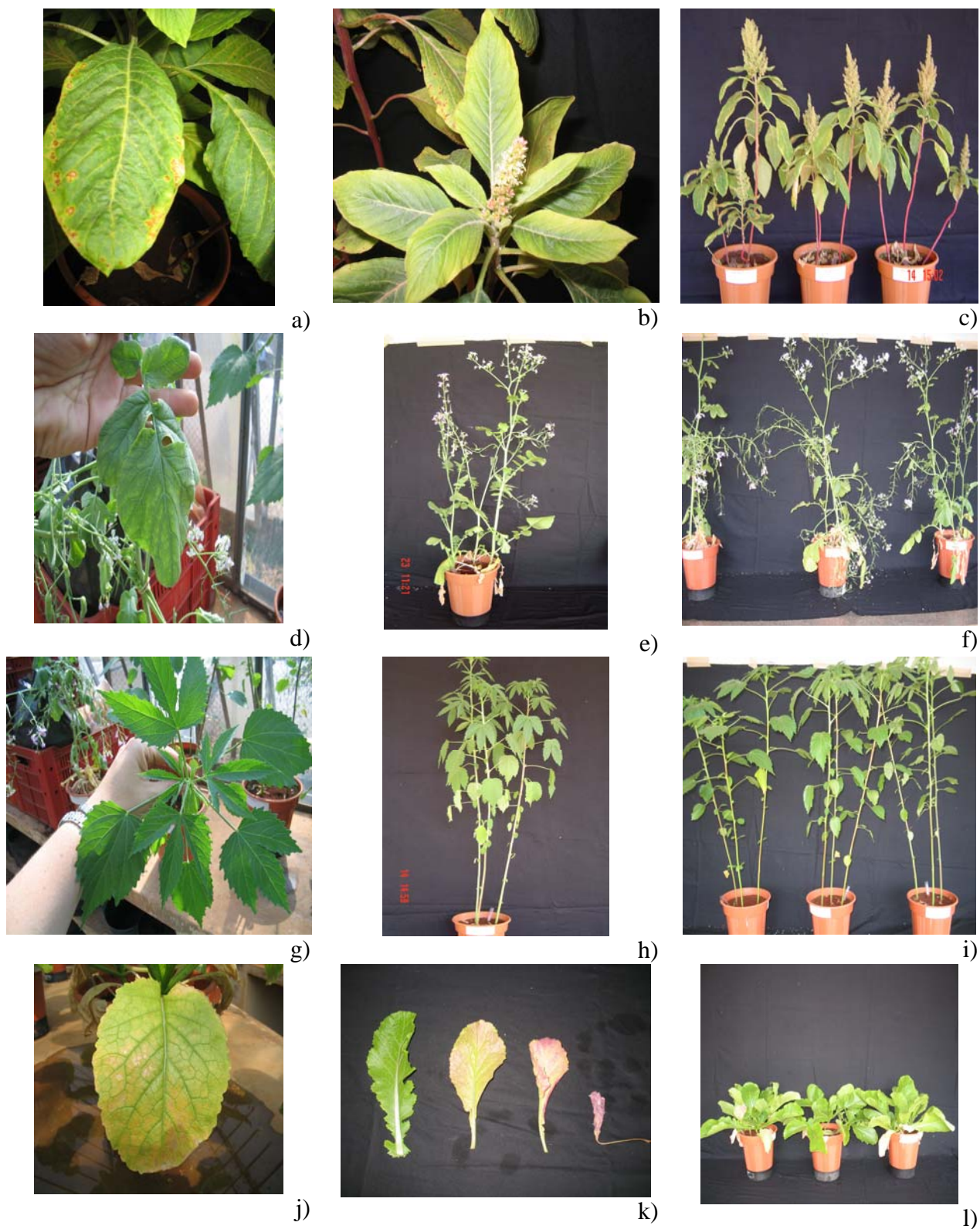


Figura 1 – Aspectos típicos da fitotoxidez de metais pesados e boro em amaranto (a, b, c); nabo (d, e, f), Kenaf (g, h, i) e Mostarda (j, k, l).

Dentre as espécies avaliadas o *Hybiscus cannabinus* foi aquele que melhor tolerou o excesso de metais no solo, não desenvolvendo nenhum sintoma visual de toxicidade de metais pesados.

2.3.2.2 Teor de metais pesados na planta

Verificou-se efeito significativo da espécie utilizada quanto a produção de matéria seca, concentração de metais pesados na parte aérea e teor acumulado no vaso (Anexo A).

O *Hybiscus cannabinus* foi a espécie que apresentou maior produção de matéria seca, seguido da *Brassica juncea*, *Raphanus sativus L.* e do *Amaranthus crentus* (Tabela 13).

Tabela 13 - Produção média de matéria seca na parte aérea e nas raízes das plantas

Espécie	Matéria seca (g por vaso)	
	Parte aérea	Raiz
<i>Hybiscus cannabinus</i>	32,49 a	1,01 b
<i>Brassica juncea</i>	15,94 b	2,54 b
<i>Raphanus sativus L.</i>	15,24 b	5,53 a
<i>Amaranthus crentus</i>	14,72 b	1,07 b

Nota: Médias seguidas de letras diferentes na coluna diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

A maior produção do *Hybiscus cannabinus* deve-se principalmente a menor absorção de Zn pela planta o que leva a crer que esta espécie possa estar atuando como uma planta excludora, ou estar acumulando os metais nas raízes, já que dentre os mecanismos de tolerância a metais pesados em plantas são citados a habilidade da planta de absorver e não translocar o metal para a parte aérea, e de possuir reduzida absorção (BAKER, 1981).

Observa-se na Tabela 14 que com exceção ao Mn, todas as espécies avaliadas apresentaram teores de Zn, Cu e B na parte aérea dentro da faixa considerada crítica para toxicidade. Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001) teores na faixa de 100 a 400 mg kg⁻¹ para o Zn, 20 a 100 mg kg⁻¹ para o Cu, 300-500 mg kg⁻¹ para o Mn e 30 a 300 mg kg⁻¹ para o Pb podem levar a redução de até 10% na produção.

A concentração dos metais pesados e do boro, na matéria seca da parte aérea das plantas, variou com o elemento e com a espécie (Tabela 14). Os teores de Zn variaram de 264,36 a 1106,7 mg kg⁻¹. Os maiores teores de Zn foram observados para o *Amaranthus crentus* e para a *Brassica*

juncea, que não diferiram entre si quanto a absorção de zinco na parte aérea. Os teores de cobre variaram de 32,49 a 12,30 mg kg⁻¹, sendo que o *Hybiscus cannabinus* apresentou os teores mais elevados diferindo apenas do *Raphanus sativus L.* Para o Mn, o *Amaranthus crentus* foi a espécie que apresentou o teores mais elevado (250,0 mg kg⁻¹) diferindo apenas do *Raphanus sativus L.* (48,85 mg kg⁻¹). Para o Pb, a *Brassica juncea* foi a espécie que apresentou os maiores teores na parte aérea (18,8 mg kg⁻¹) diferindo apenas do *Hybiscus cannabinus*. Assim como ocorreu para o Cu, o *Hybiscus cannabinus* foi a espécie que apresentou o maior teor de B na parte aérea (92,64 mg kg⁻¹) diferindo apenas do *Raphanus sativus L.* (62,92 mg kg⁻¹).

Quanto aos outros metais pesados, presentes em menores quantidades no solo (Cd, Cr e Ni), os teores na parte aérea apresentaram-se abaixo da faixa considerada crítica para toxicidade (Tabela 3).

De acordo com Raij et al. (1996), são considerados adequados para a *Brassica oleracea* os seguintes de teores: N= 30-50 g kg⁻¹, P= 4-7 g kg⁻¹, K= 30-50 g kg⁻¹, Ca= 15-30 g kg⁻¹, Mg= 4-7 g kg⁻¹ e S= 3-7 g kg⁻¹. Portanto os teores de macronutrientes presentes na parte aérea da *Brassica juncea* encontraram-se dentro da faixa adequada para a cultura.

Tabela 14 - Teores médios de Zn, Cu, Mn, Pb e B na matéria seca da parte aérea e nas raízes das plantas

	Zn	Cu	Mn mg kg ⁻¹	Pb	B
			Parte aérea		
<i>Hybiscus cannabinus</i>	264,36 c	3,44 b	70,05 b	8,90 b	92,64 a
<i>Brassica juncea</i>	962,15 a	21,68 a	88,52 b	18,78 a	84,75 a
<i>Raphanus sativus L.</i>	572,62 b	12,30 ab	48,85 b	15,36 a	62,93 b
<i>Amaranthus crentus</i>	1106,68 a	22,26 a	250,60 a	16,87 a	82,67 ab
			Raiz		
<i>Hybiscus cannabinus</i>	233,25 b	8,62 b	7,17 b	2,43 b	18,03 a
<i>Brassica juncea</i>	343,20 ab	4,73 b	7,94 b	0,15 b	40,93 b
<i>Raphanus sativus L.</i>	205,21 b	28,16 a	37,01 a	15,47 a	20,73 c
<i>Amaranthus crentus</i>	557,60 a	11,06 b	43,79 a	5,19 b	21,60 c

Nota: Médias seguidas de letras diferentes na coluna diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

Os teores de metais pesados nas raízes das plantas foram menores que na parte aérea, atingindo valores de até 557,6 mg kg⁻¹ para o Zn, 28,16 mg kg⁻¹ para o Cu, 43,79 mg kg⁻¹ para o Mn, 15,47 mg kg⁻¹ para o Pb e 40,9 para o B. Contudo, nenhuma das espécies estudadas neste

trabalho pode ser considerada hiperacumuladora de metais pesados. Segundo Brown et al. (1995), para uma espécie ser considerada hiperacumuladora ela deve acumular mais de 10.000 mg kg⁻¹ de Zn e Mn, 1.000 mg kg⁻¹ de Ni, Pb e Cu ou mais de 100 mg kg⁻¹ de Cd na matéria seca.

A quantidade adsorvida de metais pesados a raiz das plantas, extraídos com solução de EDTA, variou com o elemento e com a espécie avaliada (Tabela 15). O Zn foi o metal adsorvido em maiores quantidades, variando de 293,3 a 411,5 mg kg⁻¹ contudo as diferenças não foram estatisticamente significativas indicando uma similaridade das espécies na adsorção deste metal. O segundo elemento adsorvido em maiores quantidades foi o Mn, que variou de 6,5 a 55,7 mg kg⁻¹. Para o Mn a *Brassica juncea* foi a espécie que apresentou a menor capacidade adsorviva diferindo estatisticamente das outras espécies avaliadas. O terceiro elemento retido em maior quantidade pelas raízes foi o B, seguido do Cu e do Pb. O B variou de 5,0 a 16,9 mg kg⁻¹ e as espécies que adsorveram o elemento em maior quantidade foi o *Hybiscus cannabinus* e o *Amaranthus crentus*.

Tabela 15 - Teores médios de metais pesados e boro adsorvidos nas raízes das plantas

	Zn	Cu	Mn	Pb	B
	-----mg kg ⁻¹ -----				
<i>Hybiscus cannabinus</i>	411,5 a	8,1 b	21,5 ab	8,2 a	16,9 a
<i>Brassica juncea</i>	249,8 a	3,3 b	6,5 b	3,9 a	11,0 b
<i>Raphanus sativus L.</i>	293,3 a	44,9 a	37,1 ab	6,5 a	5,0 c
<i>Amaranthus crentus</i>	392,6 a	9,9 b	55,7 a	4,7 a	12,0 ab

Nota: Médias seguidas de letras diferentes na coluna diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

Todas as espécies acumularam proporcionalmente mais metal na parte aérea do que na raiz (Tabela 16 e Figura 2). Desse modo conclui-se que o principal mecanismo de impedimento a translocação de metais para a parte aérea não é a retenção do metal na raiz mas sim algum outro mecanismo ligado a limitação na absorção dos metais. De acordo com Baker (1981), essas espécies comportam-se como plantas indicadoras ou exclusoras. Marques et al. (2000) em experimentos com espécies arbóreas tropicais em diferentes níveis de contaminação do solo observou que os níveis críticos de toxicidade para o zinco nas espécies estudadas foram relativamente mais baixos (50 a 270 mg kg⁻¹) que os níveis considerados críticos por Kabata-Pendias e Pendias (2001) que variam de 100 a 400 mg kg⁻¹.

Tabela 16 - Razão entre o elemento na raiz e na parte aérea (R/PA) das plantas

	Zn	Cu	Mn	Pb	B
<i>Hybiscus cannabinus</i>	0,89	2,51	0,10	0,27	0,19
<i>Brassica juncea</i>	0,36	0,23	0,09	0,01	0,53
<i>Raphanus sativus L.</i>	0,37	2,30	0,79	1,0	0,38
<i>Amaranthus crentus</i>	0,50	0,52	0,18	0,31	0,24

Verifica-se que nem todos os metais são igualmente retidos nas raízes das diferentes espécies, o que sugere a tolerância de um metal não necessariamente garante a tolerância a outro Antosiewicz (1992). A absorção em solo contendo diversos metais pode ser diferente da verificada em elementos isolados, dada as diversas interações entre esses, que podem ser independentes, antagonistas, aditivas ou sinérgicas (BARCELÓ; POSCHENRIEDER, 1992; KAHLE, 1993) e as respostas das espécies ao excesso de metais, diferenciadas em função da especiação desses no solo. Segundo McBride (1994), metais absorvidos na forma catiônica como Zn, Cu, Pb e Mn, translocam-se pouco para a parte aérea.

A capacidade de translocar os metais absorvidos da raiz para a parte aérea é demonstrado através do índice de translocação (**IT**), quanto maior o valor deste índice, maior a quantidade translocada para a parte aérea.

Verifica-se na Tabela 17 que o **IT** variou com o metal e com a espécie. Para o Zn, por exemplo, o maior índice foi observado para a *Brassica juncea*, seguida do *Raphanus sativus L.*, *Amaranthus crentus* e *Hybiscus cannabinus*. Já para o Mn e para o Pb, o maior índice foi observado para a *Brassica juncea*, seguida do *Hybiscus cannabinus*, *Amaranthus crentus* e *Raphanus sativus L.*. É importante ressaltar que as espécies menos afetadas pelo excesso de metal foram aquelas que apresentaram os menores índices de translocação da raiz para a parte aérea, exceção feita ao *hybiscus cannabinus* que não apresentaram sintomas visuais de toxicidade e apresentaram os maiores índices de translocação para o boro. O mesmo foi verificado por Marques et al. (2000) em experimento com espécies arbóreas tropicais cultivadas em solos com diferente grau de contaminação por metais pesados. O autor observou uma enorme variação das espécies em relação à capacidade de absorver e translocar Zn, Cd e Pb, contudo as espécies menos afetadas pelo excesso de metal foram aquelas que concentraram a maior parte deste na raiz.

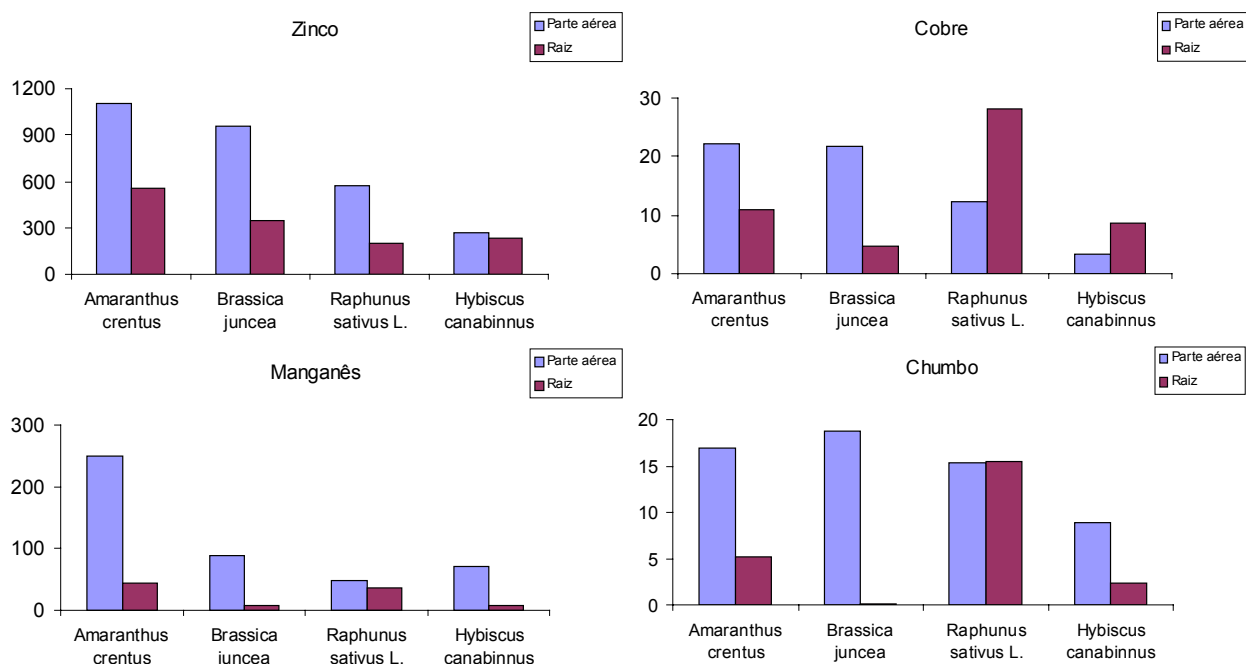


Figura 2 - Quantidade acumulada de Zn, Cu, Mn e Pb na parte aérea e na raiz das espécies estudadas

Tabela 17 - Índice de translocação (**IT**) de Zn, Cu, Mn, Pb e B das raízes para parte aérea das plantas

Espécie	Índice de translocação				
	Zn	Cu	Mn	Pb	B
<i>Brassica juncea</i>	73,7	81,4	91,7	99,2	65,41
<i>Raphanus sativus L.</i>	73,5	30,8	57,3	50,3	72,45
<i>Amaranthus crentus</i>	66,8	66,7	84,9	76,7	80,79
<i>Hybiscus cannabinus</i>	54,0	28,8	90,7	78,7	84,17

O índice de bioconcentração (**IB**) também é considerado um meio efetivo para quantificar a habilidade da planta em acumular o elemento em relação a concentração do elemento presente na solução do solo (ZHU et al., 1999). Para o cálculo deste índice optou-se por utilizar o teor dos metais pesados e boro extraídos por CaCl_2 e o concentração na parte aérea. Observa-se na Tabela 18 que para os metais pesados, a *Brassica* foi a espécie que apresentou o maior **IB** contudo, para o para o boro, o maior índice de bioconcentração foi encontrado para o *Hybiscus cannabinus*. A

diferença entre os índices de bioconcentração evidencia a habilidade diferenciada das espécies em absorver os elementos da solução do solo.

Tabela 18 - Índice de bioconcentração (**IB**) Zn, Cu, Mn, Pb e B das espécies

Espécie	Índice de bioacumulação				
	Zn	Cu	Mn	Pb	B
<i>Amaranthus crentus</i>	5,35	13,73	1,71	87,92	21,66
<i>Brassica juncea</i>	4,50	12,47	0,65	78,60	22,88
<i>Raphanus sativus L.</i>	2,79	8,26	0,41	114,68	17,10
<i>Hybiscus cannabinus</i>	1,39	2,52	0,65	138,76	24,28

2.3.2.3 Balanço de massa

O balanço de massa foi realizado para verificar a eficiência em extrair os metais pesados aplicados ao solo, de cada uma das espécies. Para isso considerou-se que a absorção dos metais pelas plantas permaneceu constante, a produtividade permaneceu igual ao longo dos cultivos, a colheita da parte aérea não influenciou na produtividade de matéria seca da planta nos outros cultivos e não ocorreu perda de metais por percolação (KABATA-PENDIAS, 1995).

Maxted et al. (2003) utilizaram-se do mesmo fator de transferência para calcular o período necessário para se extrair Cd e Zn de um solo contaminado por lodo de esgoto. Entretanto, segundo Japenga e Romkens (2003), um aspecto geralmente ignorado seria a diminuição do conteúdo de metal durante a fitorremediação, levando a um menor estoque de metais dissolvidos na solução do solo, o que possivelmente afeta a remoção pelas culturas.

Através da análise de solo antes do transplante das mudas, obtiveram-se os teores totais dos metais no solo. Ao subtraí-los dos teores originais do solo, obteve-se as quantidades excedentes do metal, que se pretende remover do solo.

Com estes dados, foi possível calcular a remoção dos metais pesados por cultivo (Tabela 19).

O número de cultivos necessários para descontaminar a terra do vaso foi determinado, dividindo-se a quantidade a ser removida da terra pela quantidade acumulada pela planta (Tabela 20). A matéria seca total produzida foi obtida, multiplicando-se a quantidade de matéria seca produzida pelo número de cultivos necessários para descontaminar a terra do vaso.

Observa-se na Tabela 19 que as espécies mais eficientes em remover o Zn e o Cu do solo foram o *Amaranthus crentus* e a *Brassica juncea*. Já para o Mn, as espécies mais eficientes foram o *Amaranthus crentus* e o *Hybiscus cannabinus*. Assim como para o Zn e para o Cu, a espécie que apresentou maior remoção de Pb do solo foi a *Brassica juncea*. Para o Boro, foram verificados os maiores índices de remoção, destacando-se o *Hybiscus cannabinus* e a *Brassica juncea*.

Dentre os elementos estudados, o boro apresentou os maiores índices de remoção, sendo possível em menos de 1 ano de cultivo, reduzir em 50% o nível do contaminante no solo. O segundo melhor índice de remoção foi obtido para o Zn, com o *Amaranthus crentus*, neste caso, seriam necessários 8 anos de cultivo para conseguir a redução do contaminante no solo em 50%.

Para Lasat (2000), uma descontaminação de solo é considerada bem sucedida quando a cultura extrai de 1 a 2% do metal em excesso no solo, logo, para o Zn, Pb e B, todas as espécies são consideradas bem sucedidas. Já para o Cu nenhuma das espécies estudadas alcançaram 1% de extração não podendo ser consideradas espécies bem sucedidas.

Para o Zn, as maiores extrações obtidas no experimento não alcançaram os resultados obtidos por Carneiro et al. (2001) e Zeitouni (2003), ao testarem o estabelecimento de culturas em solo contaminado por metais pesados. Segundo Carneiro et al. (2001), a *Brassica juncea* acumulou 9% de Zn na parte aérea, aproximadamente 3 vezes mais que o valor obtido para este experimento. Assim como Carneiro, Zeitouni (2001) 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 (2001) em aproximadamente 20 vezes. Para o Pb, a maior remoção foi obtida com a *Brassica* e com o *Hybiscus*, que retiraram aproximadamente 1,5% do Pb excedente no solo. Segundo Garbisu e Alkorta (2001) e Kabata-Pendias (1995), 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 Tabela 19 que para o Zn e para o Pb, todas as espécies apresentaram valores de remoção superiores ao descrito acima, sendo portando consideradas acumuladoras. O mesmo não foi verificado para o Cu que apresentou valores de remoção inferiores a 0,6%.

Tabela 19 - Eficiência das espécies na remoção de Zn, Cu, Mn, Pb e B do solo

Espécie	Eficiência das espécies (R%)				
	Zn	Cu	Mn	Pb	B
<i>Amaranthus crentus</i>	3,3	0,24	2,61	1,28	30,9
<i>Brassica juncea</i>	3,0	0,22	0,92	1,47	33,2
<i>Hybiscus cannabinus</i>	1,7	0,07	1,51	1,45	75,2
<i>Raphunus sativus L.</i>	1,6	0,12	0,47	1,12	23,2

Tabela 20 - Tempo necessário para reduzir em 50% os teores de Zn, Cu, Mn, Pb e B do solo

Espécie	Tempo em anos ¹				
	Zn	Cu	Mn	Pb	B
<i>Amaranthus crentus</i>	8	128	11	21	<1
<i>Brassica sp</i>	9	114	28	17	<1
<i>Hybiscus cannabinus</i>	15	339	17	17	<1
<i>Raphunus sativus L.</i>	15	210	54	22	<1

⁽¹⁾ Considerando-se quatro ciclos anuais.

Em geral, os teores absorvidos pelas plantas foram inferiores àqueles encontrados por outros autores para as mesmas espécies e metais (BAÑUELOS et al., 1993). 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 essas diferenças é o fato do experimento ter sido conduzido em vasos, o que pode ter limitado o crescimento das plantas, afetando a produção de matéria seca e por consequência a capacidade das plantas em absorver, translocar e acumular os metais.

De acordo com as considerações acima, o *Amaranthus crentus* e a *Brassica juncea* foram as espécies mais indicadas para remediação deste solo pois elas apresentaram os maiores índices de remoção para o Zn e Mn, apresentando bons resultados também para o B, que são os principais contaminantes deste solo.

2.3.3 Retenção de zinco em materiais orgânicos

Ao se equilibrar soluções de metais com matérias sólidas, tem-se a retirada do elemento do em solução. Usualmente se correlaciona a concentração de equilíbrio com a quantidade retida pela fase sólida e aos dados experimentais diferentes modelos podem ser ajustados.

No presente estudo buscou-se inicialmente obter valores do coeficiente de partição sólido-líquido ou coeficiente de distribuição **K_d**. Esse parâmetro é empregado rotineiramente em estudos de avaliação de risco de contaminação de solos, para se avaliar quanto metal associado à fase sólida se equilibra com a solução do solo. No presente caso, trata-se do equilíbrio entre zinco e fontes de matéria orgânica.

O valor de **K_d** é calculado para concentrações de metais relativamente baixas, pois ele é definido quando se tem uma relação linear entre quantidade adsorvida de metal e sua concentração de equilíbrio. Deste modo, na obtenção de uma isoterma de adsorção, em geral os primeiros pontos podem ser empregados para cálculo do **K_d**. Uma discussão pormenorizada sobre como os modelos de isoterma de adsorção de Freundlich, Langmuir e o coeficiente **K_d** derivam de uma mesma equação básica, pode ser obtido em Goldberg (1995). É necessário atentar para o fato de que em vários trabalhos, o cálculo do coeficiente de partição sólido-líquido não deriva propriamente de um estudo de adsorção, mas é definido como a relação entre a concentração total na fase sólida do solo e a concentração encontrada na fase solução (SAUVÉ et al., 2000).

Foram observados valores relativamente elevados de **K_d** para os materiais orgânicos estudados, refletindo alta afinidade do zinco pela fase sólida e elevada capacidade dos materiais orgânicos em imobilizar este elemento (Tabela 21). Os valores de **K_d** são justificáveis pela natureza dos materiais, ricos em ácidos húmicos que seriam responsáveis pela formação de complexos estáveis do metal com a matéria orgânica. Mesmo no solo, grande parte da capacidade em reter metal é atribuída à matéria orgânica

Para a turfa os valores de **K_d** mostraram-se pouco afetados pelo pH, enquanto que para o Solomax e C.H.M. o **K_d** aumentou linearmente com o pH. Os maiores valores de **K_d** foram observados para o Solomax, seguido pelo C.H.M. e pela turfa, contudo, observa-se que nos valores mais baixos de pH a turfa superou as demais fontes de carbono quanto a magnitude de **K_d**.

A idéia da utilização do **Kd** é modelar níveis de metal na solução, assumindo que esta relação é constante para o mesmo solo (BUCHTER et al., 1989). Alguns estudos, entretanto, tem demonstrado que o valor de **Kd** são dependentes das propriedades químicas do solo, como teor de matéria orgânica e pH (SAUVÉ et al., 2000).

Como o **Kd** é um parâmetro definido quando existe uma relação linear entre quantidade de metal adsorvida e a concentração de metal em solução, diferentes modelos são adaptados a uma faixa mais ampla de concentrações.

São raros os trabalhos que têm utilizado isotermas para avaliar a importância de diferentes fatores na sorção de metais pela turfa. Twardowska et al. (1999) estudaram a adsorção de zinco empregando a isoterma de Langmuir, em amostras de turfas da Polônia e Israel, visando utilizá-la no tratamento de efluentes da indústria de galvanoplastia. Concluíram que a o zinco adsorvido forma dois compartimentos principais: um lábil e outro fortemente ligado, os quais refletem, respectivamente, uma atração de natureza eletrostática e uma associação forte com a matriz turfa . A capacidade de adsorção de zinco a pH 5,02-6,04 para os materiais estudados variou de 15,8 a 33,7 g Zn kg⁻¹

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos no presente trabalho foi a isoterma de Freundlich. cujas constantes são apresentadas na Tabela 21. Os elevados coeficientes de correlação indicam que as equações podem ser utilizadas para descrever a adsorção do Zn pelos materiais orgânicos. Esse modelo não permite estimar a adsorção máxima, mas os valores mais elevados de adsorção obtidos no presente estudo a pH 5 e 6 foram de 39,8 e 26,8 g de Zn por kg de turfa, os quais são da mesma ordem de grandeza dos valores de adsorção máxima obtidos por Twardowska et al. (1999)

Os parâmetros **Kb** e **b** da isoterma de Freundlich sofreram influência do pH. Para o Solomax e C.H.M., a magnitude do parâmetro **Kb** aumentou linearmente com o pH ($R^2 > 0,92$). O parâmetro **b** para o Solomax diminuiu linearmente com o aumento do pH ($R^2 = 0,88$) enquanto que para o C.H.M. essa tendência não se manifestou claramente. Por outro lado, para a turfa não foi observado efeito definido do pH sobre os parâmetros **Kb** e **b**.

Tabela 21 – Constantes da isoterma de adsorção e coeficientes de partição para o zinco retido em materiais orgânicos

pH	Isoterma de Freundlich			Coeficiente de Partição g kg ⁻¹	
	Kb	b	R ²	Kd	R ²
				Solomax	
2	8,56	0,48	0,91	1,78	0,99
3	12,57	0,44	0,95	3,50	0,99
4	22,41	0,33	0,93	6,89	0,98
5	29,27	0,30	0,96	9,13	0,94
6	29,63	0,31	0,83	2,39	0,76
7	37,74	0,26	0,94	16,75	0,99
				Turfa	
2	6,61	0,78	0,99	4,15	0,99
3	4,28	0,97	0,99	4,51	0,99
4	5,57	0,91	0,99	4,75	0,99
5	6,66	0,85	0,99	4,12	0,99
6	17,34	0,38	0,88	4,75	0,99
7	10,26	0,87	0,96	5,07	0,99
				C.H.M.	
2	3,45	0,59	0,96	1,27	0,99
3	5,28	0,63	0,98	2,14	0,94
4	13,75	0,42	0,98	2,71	0,97
5	17,10	0,48	0,99	4,92	0,93
6	20,29	0,46	0,99	5,80	0,86
7	20,71	0,45	0,98	7,99	0,99

Nota: Isoterma de Freundlich: $x = K_b \cdot C^b$

O comportamento dos parâmetros **Kb** e **b** resultaram em isotermas paralelas, que evidenciam que a adsorção aumenta com o aumento de pH. Os maiores valores de **Kb** foram encontrados pelo Solomax indicando uma alta afinidade do Zn pelo material. Para a turfa, os valores de **Kb** pouco de alteram entre pH 2 e 5, contudo, eles aumentaram expressivamente em pH 6 e 7. O valor de **Kb** obtido para a turfa neste trabalho foi superior aquele encontrado por Ho et al. (1995) em trabalho com turfa e Ni. Este fato pode refletir uma menor afinidade do Ni pela turfa quando comparada ao Zn.

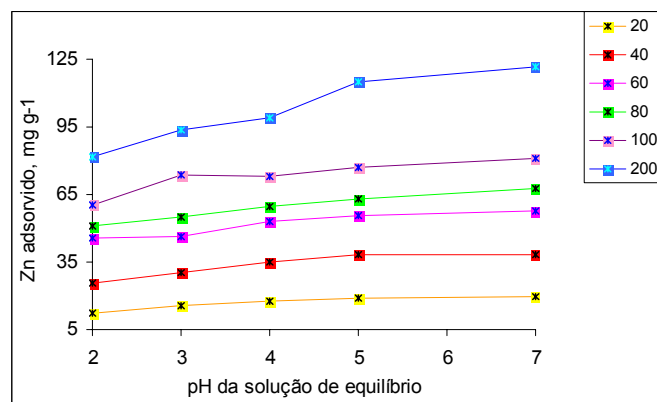
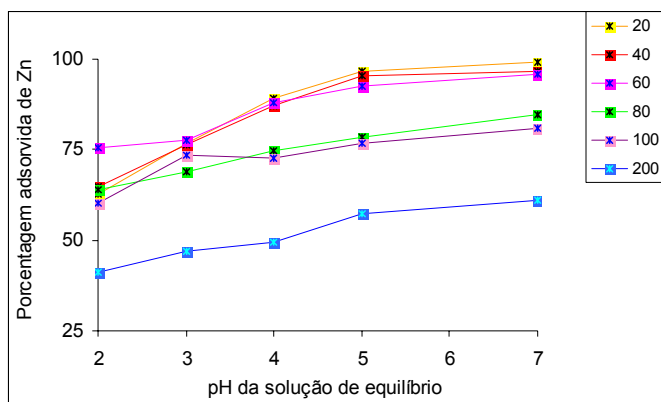
O pH é o fator mais importante para o controle da adsorção do metal em partículas sólidas. Desta forma, elevando-se o pH, normalmente espera-se que adsorção também seja elevada. Quando o pH diminui, a carga superficial da partícula sólida é aumentada positivamente devido a competição do os íons hidrogênio pelos sítios de troca, e é por este motivo que os metais tendem a desorver em baixos valores de pH. Conseqüentemente, a adsorção dos metais é desfavorável nesta região do pH (GRASSI et al., 2000).

O efeito do pH sobre a adsorção está relacionado à liberação de cargas dependentes de pH presentes nos materiais orgânicos. Os melhores resultados foram obtidos entre o pH 6,0 e 7,0 indicando que a formação dos complexos estáveis com a matéria orgânica ocorrem principalmente nesses valores de pH.

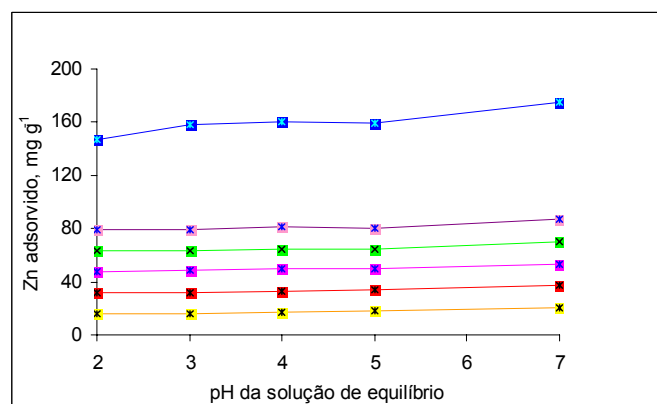
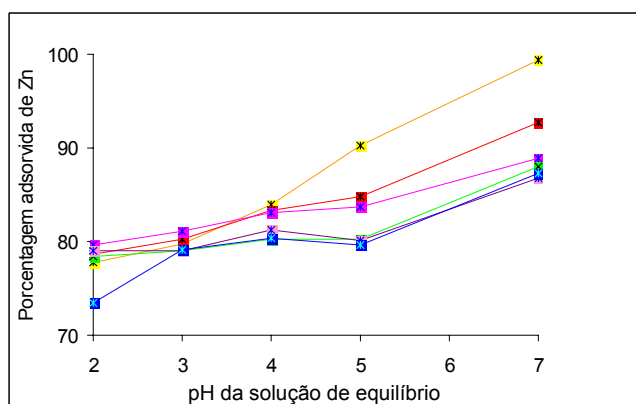
A adsorção do metal aumentou com a elevação da concentração do metal e o sistema tendeu a alcançar a saturação pelos incrementos do metal. Verifica-se na Figura 3 que para o mesmo tempo de equilíbrio, a adsorção do Zn foi maior em concentrações iniciais maiores enquanto que a porcentagem adsorvida foi maior em concentrações iniciais menores, diminuindo com a elevação da concentração inicial. Uma possível explicação para este efeito é que a dose do material utilizado possui uma quantidade limitada de sítios de troca, adsorvendo, desta forma, quase a mesma quantidade de metal. Isso resulta na diminuição da porcentagem do zinco adsorvido, para o aumento na concentração inicial do metal.

A quantidade de zinco removida pelos materiais orgânicos em termos percentuais variou com o material e com o pH, sendo favorecida nos valores mais elevados. O C.H.M. conseguiu remover 42 a 97% do Zn na solução de equilíbrio, enquanto que o Solomax retirou de 15 a 99% e a turfa 25 a 99% (Figura 3).

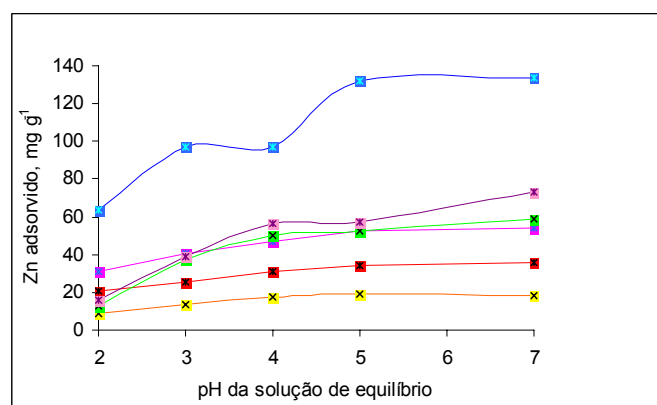
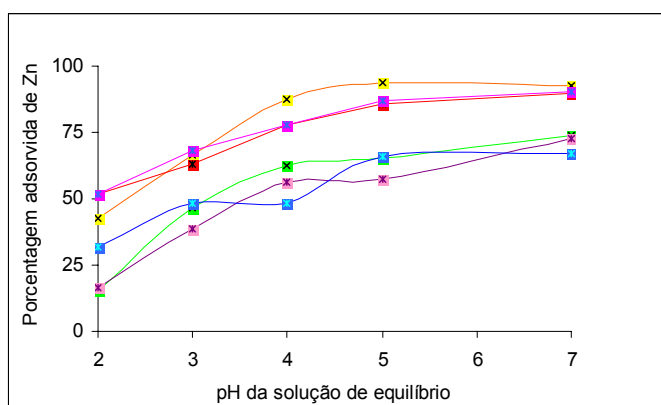
Os resultados concordam com aqueles encontrados por Ho et al. (1995) em estudo de remoção de níquel pela turfa em diferentes valores de pH. Segundo o autor, a eficiência de remoção de níquel pela turfa é controlada pelo pH inicial da solução sendo favorecida em altos valores de pH. O autor observou que a utilização de uma solução com concentração de níquel inferior a 10 mg L^{-1} e pH 7 proporcionou a remoção de 80,6% do níquel enquanto que quando foi utilizada uma solução contendo 200 mg L^{-1} de níquel a pH 7, a remoção foi reduzida para 17,4%. Em contraste, aproximadamente 11% foi removido, quando foi utilizada uma solução com 10 mg L^{-1} a pH 2. Contudo, ressalte-se que o recuperação de zinco para este experimento foi superior a recuperação de níquel relatada pelo autor.



a)



b)



c)

Figura 3 – Quantidade e Porcentagem adsorvida de Zn pelo solomax (a), turfa (b) e C.H.M. (c) em relação a concentração inicial de Zn em diferentes valores de pH

2.3.4 Avaliação da adição de materiais orgânicos nos teores de metais pesados e boro em solo contaminado

2.3.4.1 Sintomas de toxicidade e crescimento das plantas

Na avaliação visual das plantas, foram observados sintomas de toxicidade de metais pesados, caracterizados por clorose internerval das folhas, manchas roxas e marrons escuro que evoluíram para a necrose das bordas e das pontas das folhas até a necrose total das folhas (Figura 4). Uma visão geral do experimento e o efeito dos materiais aplicados também são observados na Figura 4. Vários autores encontraram sintomas semelhantes para espécies de eucalipto (ACCIOLY, 2001; GRAZZIOTTI, 1999; SOARES, 1999) e *Brassica juncea* (RIBEIRO FILHO, 2003) em condições de excesso de metais pesados. Esses sintomas foram observados nas parcelas que não receberam os materiais orgânicos e nas parcelas que receberam 7, 14 e 21 g kg⁻¹ de carbono, aplicados na forma de solomax, turfa e C.H.M.

A produção média de matéria seca na parte aérea e raiz das plantas variou de 14,4 a 22,3g na parte aérea e 1,6 a 3,6 g na raiz (Tabela 22). Contudo, a produção de matéria seca tanto na parte aérea quanto nas raízes das plantas, não foi influenciada significativamente pela aplicação das doses dos materiais orgânicos (Anexo F).

As concentrações de Zn, Cu, Mn, Pb e B na parte aérea das plantas variaram de 476,36 a 1107,29 mg kg⁻¹ para Zn, 7,2 a 25,4 mg kg⁻¹ para Cu, 53,7 a 434 mg kg⁻¹ para o Mn, 14 a 20,6 mg kg⁻¹ para o chumbo e 53,3 a 101,6 para o B (Tabela 23). De acordo com Kabata-Pendias e Pendias (2001) sintomas de toxicidade podem vir a aparecer quando a concentração desses elementos na planta for superior a 100, 20, 300, 30 e 50 mg kg⁻¹. Desta forma, a concentração de Zn, Cu, Mn e B na parte aérea da *Brassica juncea* apresentou-se acima do limite crítico para toxicidade.

Quanto aos macronutrientes analisados, os teores variaram de 31 a 69 g kg⁻¹ (nitrogênio), 9 a 21 g kg⁻¹ (fósforo), 20 a 30 g kg⁻¹ (potássio), 31 a 69 g kg⁻¹ (cálcio), 2 a 6 g kg⁻¹ (magnésio) e 1,0 a 2,5 g kg⁻¹ (enxofre). De acordo com Raij et al. (1996), são considerados adequados para a *Brassica oleracea* os seguintes de teores: N= 30-50 g kg⁻¹, P= 4-7 g kg⁻¹, K= 30-50 g kg⁻¹, Ca= 15-30 g kg⁻¹, Mg= 4-7 g kg⁻¹ e S= 3-7 g kg⁻¹. Portanto os teores de macronutrientes presentes na parte aérea da *Brassica juncea* encontraram-se dentro da faixa adequada para a espécie.

Contudo, é importante ressaltar que as faixas de interpretações de teores de macro e micronutrientes baseiam-se em amostragens de folhas e neste experimento os teores obtidos referem-se a toda parte aérea da *Brassica juncea*.

Tabela 22 – Produção média de matéria seca na parte aérea e raiz de *Brassica juncea* em função das doses de material orgânico aplicado

Dose dos materiais orgânicos g C kg ⁻¹	Parte aérea -----g-----	Raiz
	Solomax	
0	21,6	3,4
7	22,2	3,6
14	18,9	3,2
21	19,7	2,7
28	20,7	3,4
	Turfa	
0	22,3	3,1
7	20,9	3,2
14	14,4	2,1
21	20,6	2,4
28	15,8	2,7
	C.H.M.	
0	20,4	1,6
7	19,9	2,7
14	20,0	2,8
21	16,8	2,3
28	16,6	3,0

Os teores de Zn, Mn, Pb e B na parte aérea das plantas apresentaram resultados significativos para os efeitos dos materiais orgânicos contudo apenas o Zn apresentou efeito significativo também para as doses (Anexo G). Afim de melhor elucidar o efeito das doses dos materiais orgânicos na disponibilidade do Zn, Cu, Mn, Pb e B para as plantas, foram obtidas análises de regressões. Os materiais orgânicos comportaram-se de forma diferenciada quanto a disponibilidade dos elementos avaliados para a *Brassica juncea* (Figuras 5 e 6). Para o Zn, a turfa e o C.H.M. apresentaram um ajuste linear e quadrático, diminuindo os teores na parte aérea de 1107 para 752 mg kg⁻¹ e 1037 para 476 mg kg⁻¹, respectivamente, na maior dose utilizada dos materiais (Figura 5).



a)



b)



c)

Figura 4 – Efeito do Solomax (a), turfa (b) e C.H.M. no desenvolvimento de *Brassica juncea* aos 60 dias após o transplante.

Esses resultados indicam que a adição da turfa e do C.H.M. proporcionaram uma redução de 68% e 46% no teor de zinco na parte aérea da *B. juncea* contudo esta redução foi insuficiente para reduzir o teor de zinco a níveis inferiores a faixa crítica para toxicidade. Ressalta-se que a concentração de Zn observada para a *B. juncea* neste experimento foi superior à relatada por Clemente et al. (2005), 684 mg kg^{-1} e Ebbs e Kochian (1998), 250 mg kg^{-1} , para folhas de *B. juncea* crescendo em solos contaminados por metais.

Com relação aos teores de Cu na parte aérea, a regressão foi significativa apenas para o solomax que apresentou efeito linear, aumentando o teor de Cu na parte aérea de 13 para 19 mg kg^{-1} . O mesmo efeito foi verificado para o Mn que aumentou de 95 para 434 mg kg^{-1} quando utilizado o solomax como fonte de matéria orgânica, entretanto, a turfa e o C.H.M. apresentaram efeito quadrático diminuindo os teores de Mn de 154 para 82 mg kg^{-1} e de 112 para 62 mg kg^{-1} , respectivamente. Para o Pb e o B a regressão não foi significativa portanto não houve efeito de dose.

Os resultados indicam que a turfa e o C.H.M. foram eficientes em reduzir o teor de Zn e Mn na parte aérea das plantas. Comparando-se o controle com a maior dose utilizada, observou-se que a turfa reduziu o teor de Zn na parte aérea em 68%, enquanto que o C.H.M. proporcionou uma redução de 46%. Para o Mn a redução na parte aérea foi de 53% para a turfa e 55% para o C.H.M.

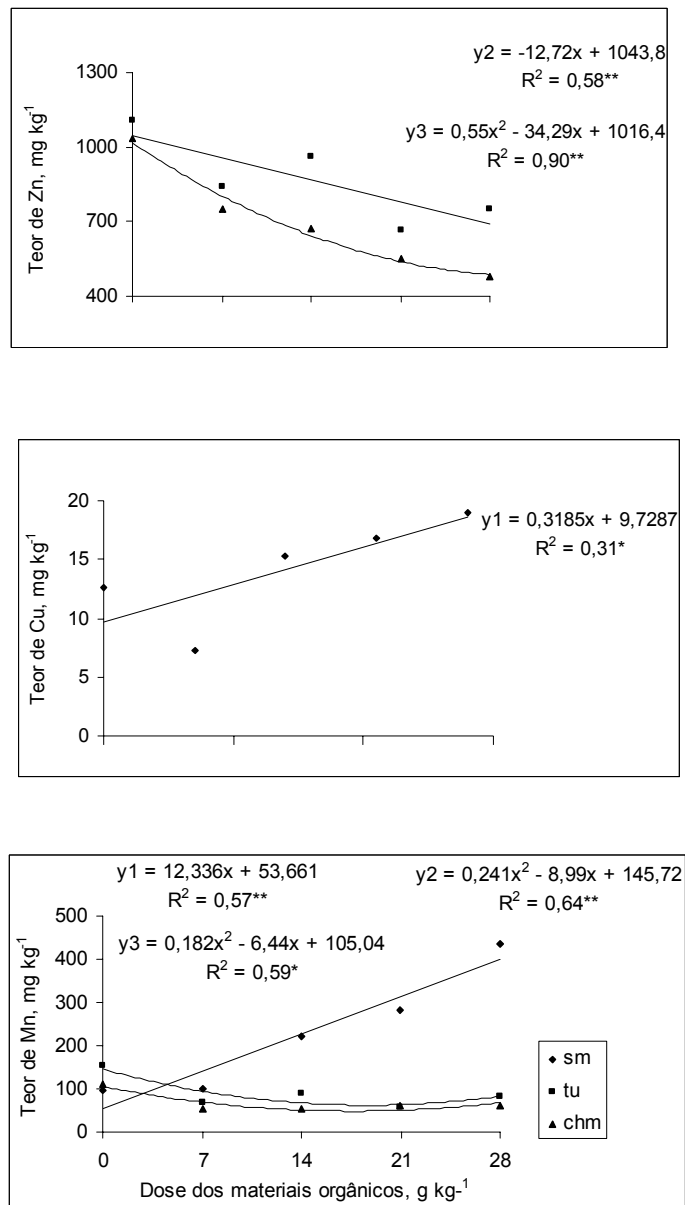
Quanto aos teores de Zn, Cu, Mn, Pb e B acumulados na parte aérea observa-se a tendência de redução nos teores desses elementos pela adição de turfa e C.H.M. Contudo, com a adição de solomax foi observado uma tendência de aumento nos teores acumulados de Cu e Mn (Figura 6).

Uma possível explicação para o aumento no teor de Cu e Mn na parte aérea das plantas com a aplicação do solomax seria a formação de complexos orgânicos solúveis desses metais com a matéria orgânica. Segundo Alloway (1995) a adição de materiais orgânicos ao solo, pode provocar o aumento de frações disponíveis de metais para as plantas, devido a formação de complexos orgânicos solúveis, sendo este comportamento mais acentuado em solos ácidos e com baixos valores de argila (SHUMAN, 1998).

Tabela 23 – Teores médios de micronutrientes e metais pesados na matéria seca da parte aérea da

Brassica juncea

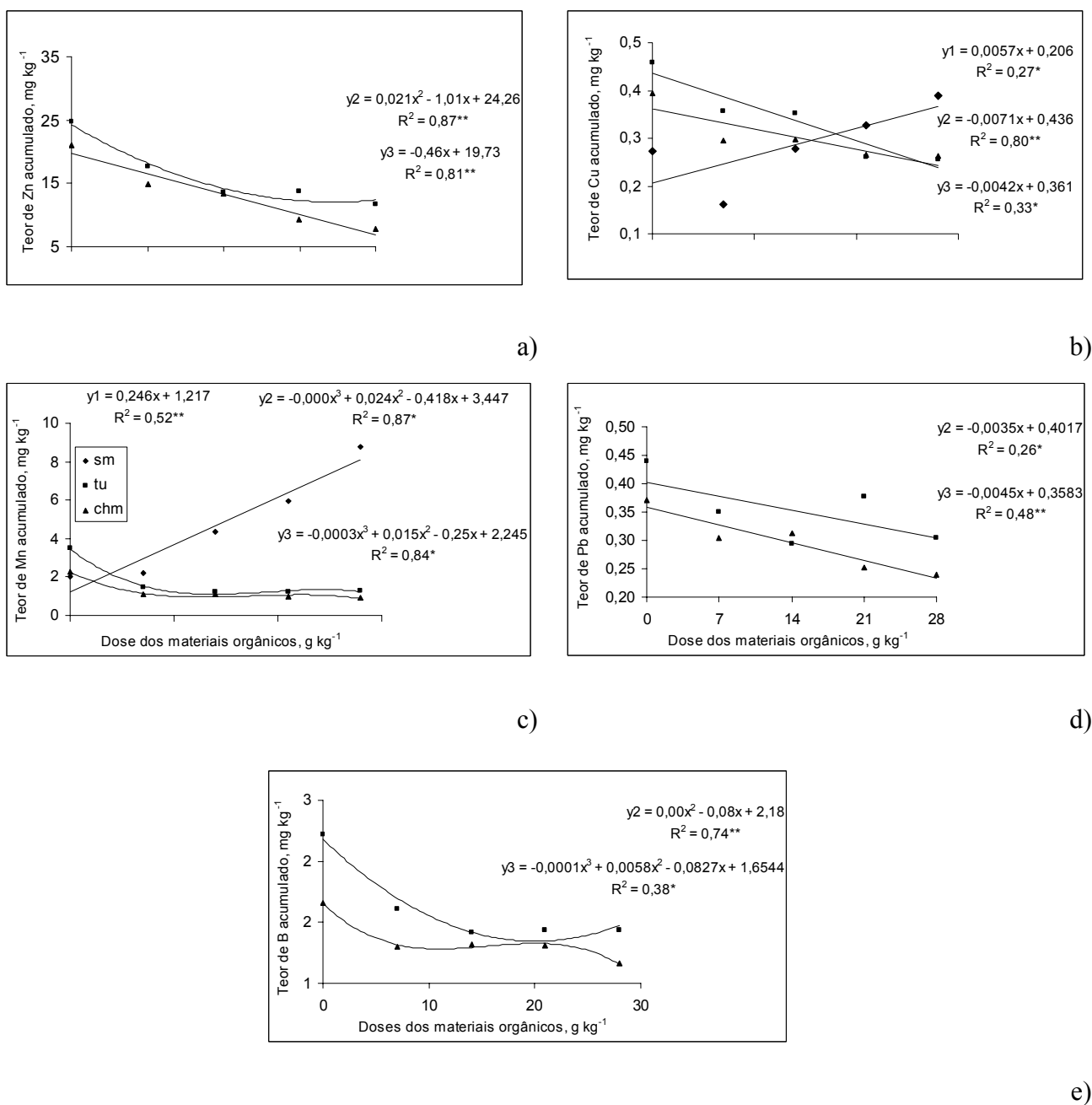
Dose dos materiais g C kg ⁻¹	Zn	Cu	Fe	Mn	Cd	Cr	Ni	Pb	B
	-----mg kg ⁻¹ -----								
	Solomax								
0	1035,3	12,6	71,1	94,9	0,86	0,39	0,40	17,7	74,4
7	803,2	7,2	42,7	98,3	0,58	0,11	0,42	14,0	53,3
14	824,8	15,3	60,0	221,2	0,79	0,14	0,41	15,4	60,2
21	925,1	16,8	74,0	283,4	0,92	0,20	0,14	17,3	74,1
28	1050,6	18,9	89,8	434,1	1,45	0,33	0,02	18,3	69,7
	Turfa								
0	1107,3	20,5	92,2	154,5	1,39	0,22	0,35	19,8	99,6
7	843,1	17,2	58,7	69,6	0,98	0,17	0,04	16,6	76,9
14	962,5	25,4	91,8	89,6	1,18	0,19	0,02	20,6	101,6
21	663,4	12,7	79,9	58,3	0,82	0,11	0,02	18,3	69,7
28	751,8	17,2	93,8	81,8	0,95	0,17	0,02	19,8	92,9
	C.H.M.								
0	1037,0	19,4	82,6	111,9	1,06	0,11	0,03	18,2	81,9
7	752,5	14,8	69,9	53,7	0,75	0,14	0,02	15,2	65,0
14	672,5	14,8	81,1	54,7	0,68	0,24	0,02	15,9	67,2
21	551,8	15,9	117,2	59,7	0,52	0,29	0,02	14,9	78,5
28	476,4	17,5	293,8	62,1	0,52	0,34	0,31	15,8	70,5



(y1) (y2) e (y3) Representam os teores de Pb extraídos nos tratamentos com solomax, turfa e C.H.M.

(NS) Não significativo. (**) e (*) Significativo a 1 e 5%.

Figura 5 - Relação entre os teores de Zn, Cu e Mn na parte aérea da *Brassica juncea* e a quantidade de carbono orgânico aplicado, utilizando-se como fontes o solomax, a turfa e o C.H.M



(y1) (y2) e (y3) Representam os teores dos elementos extraídos nos tratamentos com solomax, turfa e C.H.M.
 (NS) Não significativo. (**) e (*) Significativo a 1 e 5%.

Figura 6 – Relação entre as quantidades acumuladas de Zn, Cu e Mn na parte aérea da *Brassica juncea* e a quantidade de carbono orgânico aplicado, utilizando-se como fontes o solomax, a turfa e o C.H.M.

A disponibilidade de Cu não somente é dependente do pH como indicado por Clemente et al. (2003), mas em pH 6 a matéria orgânica também pode estar afetando a absorção de Cu pela habilidade em formar quelatos com compostos orgânicos (ácidos húmicos e fulvicos) e devido ao Cu ser um elemento fortemente adsorvido pela matéria orgânica (ROSS, 1994). Entretanto o teor de carbono orgânico total (COT) e dissolvido (COD) e as concentrações de Cu e Mn na planta não foram significativas o que dificulta a comprovação da hipótese da formação de complexos com a matéria orgânica. O fato das amostras de solo terem sido coletadas após a incubação do solo com os materiais orgânicos e antes do transplante das mudas de *B. juncea* pode ter interferido nas correlações pois o corte das plantas foi executado após 60 dias de cultivo e neste período podem ter ocorrido mudanças no ambiente radicular, as quais podem ter favorecido a absorção destes pelas plantas. Uma possível mudança seria a mineralização de parte da matéria orgânica presente no solomax e a disponibilização desses elementos para as plantas. O mesmo não foi verificado para a turfa e para o C.H.M. provavelmente pela presença de uma matéria orgânica mais estabilizada, composta por compostos orgânicos de alto peso molecular (substâncias húmicas), capazes de reter os metais por quelação (HALIM et al., 2003; SHUMAN, 1999). A interação da MO com metais pesados é dependente de pH e a imobilização ou mobilização dos metais também são dependentes do pH do solo.

Quanto ao chumbo, a baixa acumulação do elemento na parte aérea da *B. juncea* 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).

Com relação aos teores de metais pesados nas raízes das plantas, observa-se que estas apresentaram concentrações inferiores àquelas encontradas na parte aérea, exceto o Cu, que apresentou concentrações mais elevadas na raiz. Os teores variaram de 128 a 397 mg kg⁻¹ para o Zn, 5 a 88 mg kg⁻¹ para o Cu, 430 a 9850 mg kg⁻¹ para o Fe, 6 a 63 mg kg⁻¹ para o Mn, 0,5 a 3,7 mg kg⁻¹ para o Cd, 0,4 a 5,3 mg kg⁻¹ para o Cr, 0,03 a 5,10 mg kg⁻¹ para o Ni e 0,77 a 27 mg kg⁻¹ para o Pb (Tabela 24). Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001), os teores de Zn e Cu estão dentro da faixa considerada fitotóxica para várias espécies. Dentre os materiais avaliados, o solomax proporcionou os maiores teores dos elementos na matéria seca da raiz, reafirmando a hipótese de formação de complexos solúveis com a matéria orgânica.

Tabela 24 – Teores médios de micronutrientes e metais pesados na matéria seca da raiz de

Brassica juncea

Dose dos materiais g C kg ⁻¹	Zn	Cu	Fe	Mn mg kg ⁻¹	Cd	Cr	Ni	Pb
Solomax								
0	383,5	66,5	3248,2	17,5	1,5	2,4	3,0	7,2
7	397,2	70,0	3631,4	22,6	1,9	2,7	2,7	4,8
14	345,6	88,2	5492,1	33,8	2,8	2,3	3,7	17,3
21	350,1	70,1	4984,9	27,3	2,5	2,3	3,4	11,5
28	276,6	76,8	9849,1	63,3	3,7	5,3	5,1	27,1
Turfa								
0	384,8	56,8	10956,9	71,9	4,2	2,8	3,5	14,5
7	333,6	7,3	515,1	9,0	0,7	0,5	0,0	...
14	332,4	55,0	5405,1	33,4	2,5	2,5	3,0	10,0
21	128,4	7,0	1215,4	5,7	0,7	1,6	0,5	...
28	207,5	6,6	765,9	7,9	0,6	0,6
C.H.M.								
0	332,5	8,8	993,4	10,0	0,7	3,7	2,5	...
7	240,5	10,9	621,8	7,9	0,6	3,2	1,1	...
14	231,5	5,2	429,3	8,1	0,5	1,1	0,5	...
21	144,7	6,0	813,0	6,9	0,8	...	0,0	...
28	145,3	4,6	646,5	8,3	0,7	0,5	1,2	0,8

Nota: Sinal convencional utilizado:

...Dado numérico não disponível.

2.3.4.2. Teores disponíveis de metais pesados e boro no solo

A aplicação dos materiais orgânicos influenciou alguns atributos do solo (Tabela 25). O pH apresentou uma ligeira redução variando de 6,8 no controle para 6,3 na maior dose de Solomax e turfa contudo para o C.H.M. este efeito não foi observado. A condutividade elétrica (C.E.), também foi elevada de 302 para 672 $\mu\text{S cm}^{-1}$. O teor de carbono total aumentou com as doses dos materiais orgânicos contudo, o carbono solúvel foi pouco afetado pelos tratamentos.

Tabela 25 – Valores médios de pH, condutividade elétrica (C.E.), carbono dissolvido (C.O.D.) e carbono total (C.O.T.) em solos contaminados tratados com materiais orgânicos

Dose g C kg ⁻¹	pH	C.E. μS cm ⁻¹	C.O.D. -----mg kg ⁻¹ -----	C.O.T.
			Solomax	
0	6,8	302	27,6	15785
14	6,7	512	19,5	19143
21	6,6	527	33,6	23155
28	6,3	519	33,6	24668
			Turfa	
0	6,8	302	27,6	15495
14	6,5	575	16,0	20773
21	6,4	477	22,8	24687
28	6,3	526	12,1	31197
			C.H.M.	
0	6,8	302	18,4	15208
14	6,7	612	14,8	21275
21	6,7	735	15,5	26460
28	6,7	673	23,5	32188

⁽¹⁾ Extrato de saturação do solo.

Os teores de Zn, Cu, Mn e Pb extraídos do solo pelas soluções de DTPA e CaCl₂ foram influenciados pelos materiais orgânicos e pela dose. Já o teor de B extraído por CaCl₂ foi influenciado apenas pelos materiais orgânicos (Anexos I e J).

Os teores dos metais pesados extraídos do solo pelas soluções de DTPA e CaCl₂ são mostrados nas Tabelas 26 e 27. De forma geral, a adição dos materiais orgânicos reduziu os teores disponíveis de Zn, Cu e Pb no solo. Comparando-se os teores de Zn, Cu, Mn e Pb extraídos por DTPA no tratamento controle, sem adição do material orgânico, com a maior dose do material adicionado, observa-se que a turfa foi o material que proporcionou a maior redução no teor disponível de Zn, 12%. Já para o Cu e para o Pb a maior redução foi obtida pelo C.H.M, 24%. Contudo, para o Mn, o teor disponível no solo aumentou com as doses dos materiais orgânicos, sendo este efeito mais pronunciado nos tratamentos com solomax.

O Zn apresentou uma amplitude de 426 - 495 mg kg⁻¹ para o DTPA e 141 - 274 mg kg⁻¹ para o CaCl₂. De acordo com Kabata-Pendias e Pendias (2001) teores de Zn no solo acima de 70 mg kg⁻¹ podem ocasionar toxidez em plantas, justificando os sintomas visuais de toxicidade observados neste trabalho.

É interessante observar o comportamento diferencial dos extratores DTPA e CaCl_2 , usados para avaliar a disponibilidade dos metais para as plantas. Observa-se que o DTPA apresentou maior capacidade de extração que o CaCl_2 (Figuras 7 e 8). Este fato deve-se a natureza salina do extrator que apenas desloca os metais dos sítios de troca iônica do solo já o DTPA, por ser um agente quelante, extrai uma quantidade maior do teor lábil dos elementos no solo.

Os menores teores de Zn extraído do solo pelo DTPA foram verificados para os tratamentos com solomax, seguido pela turfa e pelo C.H.M, o mesmo foi verificado para o Pb (Figura 7) Entretanto para o CaCl_2 os menores teores de Zn extraídos do solo foram observados para o C.H.M. e para a turfa que apresentaram, à partir da primeira dose, tendência linear e quadrática, de redução no teor disponível de Zn no solo (Figura 8).

Para o Cu, os menores teores extraídos por DTPA foram verificados para os tratamentos com solomax e turfa, que apresentaram tendência linear e cúbica, de redução no teor disponível do elemento no solo (Figura 7).

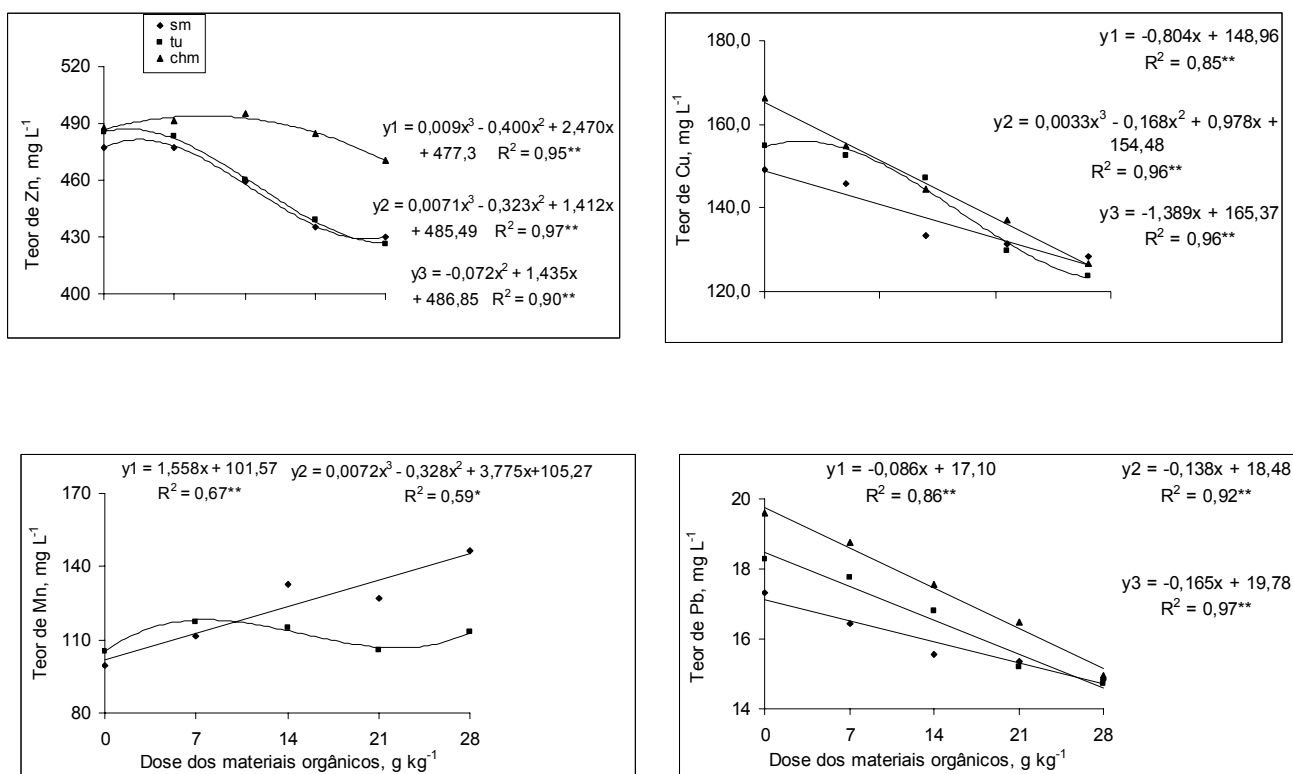
Quanto ao Mn os tratamentos com solomax e turfa apresentaram uma tendência de aumento no teor disponível no solo, tanto para o Mn extraído por DTPA quanto pelo Mn extraído por CaCl_2 (Figuras 7 e 8). Este fato justifica o efeito aditivo do Mn na parte aérea das plantas pela aplicação do solomax pela formação de complexos orgânicos solúveis do metal com a matéria orgânica.

Tabela 26 – Teores médios de micronutrientes e metais pesados extraídos por DTPA pH 7,3 em solo contaminado onde foram adicionados doses de materiais orgânicos

Dose dos materiais g C kg ⁻¹	Zn	Cu	Fe	Mn	Cd	Cr	Ni	Pb
	-----mg kg ⁻¹ -----							
	Solomax							
0	477,44	149,3	71,1	99,4	0,86	0,39	0,40	17,3
7	477,55	145,9	42,7	111,6	0,58	0,11	0,42	16,4
14	458,92	133,5	60,0	132,7	0,79	0,14	0,41	15,6
21	435,41	131,4	73,9	126,9	0,92	0,20	0,14	15,4
28	430,13	128,4	89,8	146,3	1,45	0,33	0,02	14,9
	Turfa							
0	485,22	154,9	92,2	105,5	1,39	0,22	0,35	18,3
7	483,00	152,4	58,7	117,1	0,98	0,11	0,04	17,7
14	459,70	147,1	91,8	115,2	1,18	0,19	0,02	16,8
21	439,05	129,9	79,9	106,0	0,82	0,11	0,02	15,2
28	426,42	123,7	93,7	113,1	0,95	0,17	0,02	14,7
	C.H.M.							
0	487,55	166,3	82,6	112,9	1,06	0,11	0,03	19,6
7	491,27	155,0	69,9	123,6	0,75	0,14	0,02	18,8
14	494,89	144,5	81,1	132,2	0,68	0,24	0,02	17,6
21	484,57	137,1	117,19	138,2	0,52	0,29	0,02	16,5
28	470,55	126,6	293,81	133,0	0,52	0,34	0,31	15,0

Tabela 27 – Teores médios de micronutrientes e metais pesados extraídos por CaCl₂ em solo contaminado onde foram adicionados doses de materiais orgânicos

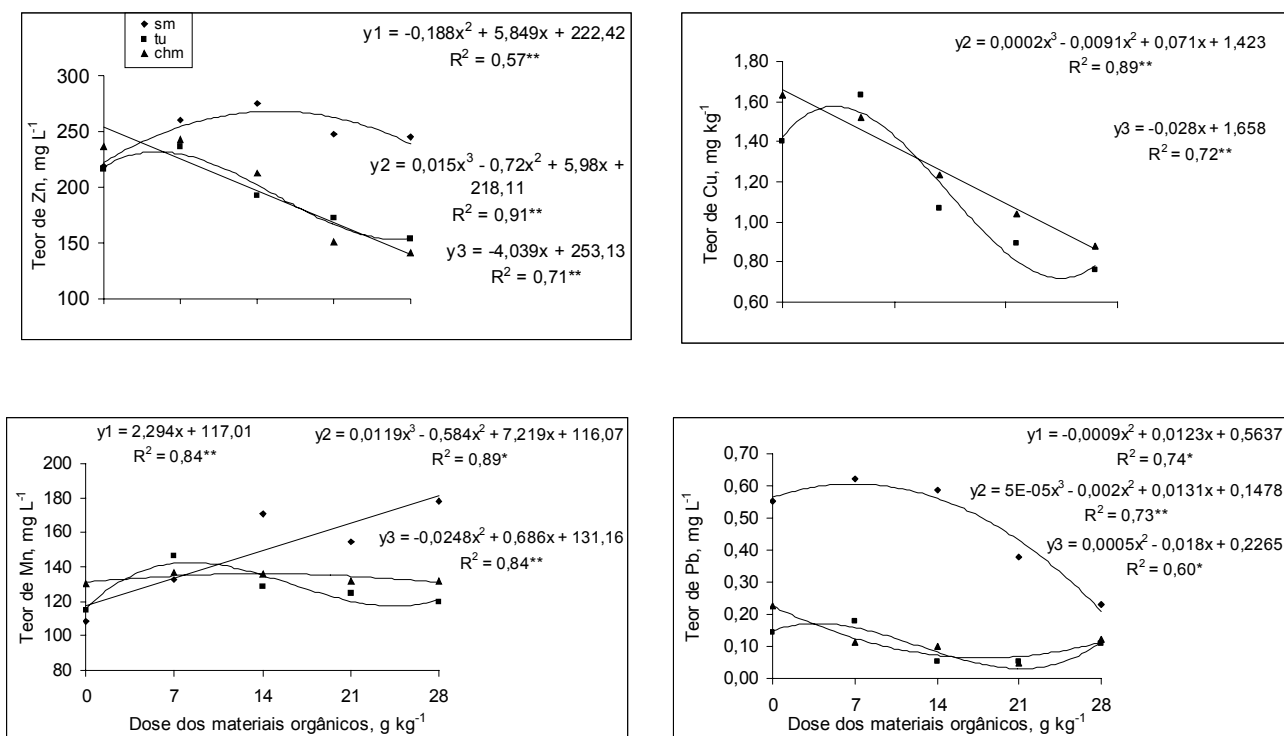
Dose dos materiais g C kg ⁻¹	Zn	Cu	Fe	Mn	Cd	Cr	Ni	Pb
	-----mg kg ⁻¹ -----							
	Solomax							
0	218,5	1,36	1,3	108,8	0,47	0,11	0,64	0,54
7	259,7	1,45	1,0	133,0	0,45	0,11	0,72	0,61
14	274,4	1,53	1,4	170,9	0,36	0,09	0,90	0,61
21	247,6	1,45	0,5	154,7	0,28	0,03	0,35	0,30
28	245,1	1,35	0,7	178,2	0,30	0,01	0,27	0,23
	Turfa							
0	216,5	1,40	2,7	115,0	0,31	0,01	0,28	0,17
7	236,0	1,63	0,9	146,5	0,30	0,01	0,56	0,16
14	192,7	1,07	0,3	128,6	0,12	0,02	0,60	0,04
21	172,7	0,89	0,2	124,5	0,17	0,01	0,32	0,04
28	153,2	0,76	0,8	119,9	0,17	0,01	0,50	0,10
	C.H.M.							
0	236,4	1,63	2,1	130,0	0,44	0,02	0,48	0,22
7	242,0	1,52	3,1	137,1	0,34	0,01	0,45	0,11
14	213,0	1,23	1,7	136,1	0,18	0,01	0,42	0,09
21	150,7	1,04	1,8	132,1	0,17	0,02	0,55	0,05
28	140,7	0,88	0,4	132,2	0,14	0,05	0,20	0,12



(y1) (y2) e (y3) Representam os teores dos elementos extraídos nos tratamentos com solomax, turfa e C.H.M.

(NS) Não significativo. (**) e (*) Significativo a 1 e 5%.

Figura 7 – Relação entre os teores de Zn, Cu, Mn e Pb extraídos de solo contaminado pelo método DTPA pH 7,3 e a quantidade de carbono orgânico aplicado, utilizando-se como fontes o solomax, a turfa e o C.H.M.



(y1) (y2) e (y3) Representam os teores dos elementos extraídos nos tratamentos com solomax, turfa e C.H.M.

(NS) Não significativo. (**) e (*) Significativo a 1 e 5%.

Figura 8 - Relação entre os teores de Zn, Cu, Mn e Pb extraídos de solo contaminado pelo método CaCl_2 e a quantidade de carbono orgânico aplicado, utilizando-se como fontes o solomax, a turfa e o C.H.M.

2.3.4.3 Especificação de Zn, Cu, Mn e Pb em solução

A especificação dos metais pelo programa MINTEQ mostrou, em geral, que o Zn e o Mn encontraram-se na forma livre, enquanto que o Cu e o Pb apresentaram-se complexados à matéria orgânica dissolvida (Tabela 28). Entretanto, não foi observada uma relação clara entre o teor de carbono orgânico dissolvido (C.O.D) ou do teor de carbono orgânico total (C.O.T.) e a concentração das formas livres dos metais em solução. A afinidade do Cu em formar complexos orgânicos com ligantes orgânicos em solução foi observada em diversos trabalhos (McBRIDE; BLASIAK, 1979; SPOSITO, 1989; GE et al., 2000). McBride e Blasiak (1979) observaram que a concentração de Cu na solução aumentou com o pH, contudo, este aumento não foi acompanhado pelo aumento na atividade do metal, indicando que acima do pH 5, a maior parte do Cu está complexado. Segundo os autores, 99% do Cu está complexado em pH 8. Lorenz et al. (1997) não observaram diminuição da concentração de formas livres de Zn com o aumento do C.O.D. na região da rizosfera.

A adição do Solomax e da turfa promoveu uma ligeira diminuição nos valores de pH, de 6,8 para 6,3, o que pode ter contribuído para o aumento espécies livres em solução nestes tratamentos (Tabela 25). Essa relação entre o pH e a atividade de íons livres foi observada por Salam e Helmke (1998) e Wu et al. (2000). McBride e Blasiak (1979) observaram que, em valores de pH inferiores a 6,5, o Zn foi encontrado, principalmente, como íon livre. Para o Zn, a adição de Solomax e de turfa promoveu um aumento da forma livre de 57,5 % no controle para 72,2 e 83% na maior dose dos materiais, representando um acréscimo de 14,7 e 25,8 % desta espécie em solução. Para o Mn, a adição desses materiais representou um acréscimo de 2,6 a 4,4 % na forma livre em solução que variou de 84,9 % no controle para 89,2 % na maior dose de turfa. A porcentagem de Cu e Pb livre em solução foi bem reduzida quando comparada a porcentagem livre de Zn e Mn, variando de 6,4 a 42,1% para o Cu e 3,4 a 28,4% para o Pb. A menor quantidade destes frente ao Zn e ao Mn pode estar relacionada à precipitação do Cu e do Pb na superfície dos colóides, resultando na redução do seu produto de solubilidade (CAVALLARO; McBRIDE, 1980). Wu et al (2000), estudando solos contaminados por metais, observaram comportamento semelhante, ou seja, dentre vários metais, o Cu estava presente em menor concentração na forma livre. Jeffery e Uren (1983) encontraram a maior parte do Zn em solução na forma de íons livres ou complexos lábeis e o Cu como espécies não lábeis ou moderadamente

lábéis. Esses autores sugeriram que a explicação para essa diferença no comportamento desses metais em solução deve-se ao efeito diferenciado do pH na disponibilidade dos mesmos.

Os ligantes inorgânicos foram importantes na retenção dos metais estudados, principalmente para o Mn. Em geral, SO_4^{2-} e PO_4^{3-} foram os ligantes mais importantes na formação de complexos com os metais. Já Cl^- e NO_3^- mostraram atuação menos expressiva, devido a menor habilidade desses ânions em ligar-se com os metais (MSAKY; CALVET, 1990). O íon SO_4^{2-} ligou-se preferencialmente ao Mn (8,6 a 15,3%), Zn (5,9 a 15,1%), Pb (1,3 a 8,4%) e Cu (1,3 a 4,5%). O íon PO_4^{3-} ligou-se preferencialmente ao Mn (2,4 a 19,2%), Zn (1,6 a 11,9%) e Cu (1,8 a 10,8), não sendo observado complexos deste ligante com o Pb. A afinidade dos metais pelos íons SO_4^{2-} e PO_4^{3-} deve-se a maior abundância desses ânions em solução em meio ácidos. Porém, à medida que o pH é aumentado, a formação de complexos com o HCO_3^- passa a ser mais importante (SPOSITO, 1989).

De forma geral, a adição dos materiais orgânicos ao solo tendeu a reduzir, embora discretamente, os teores de Zn (10,7%), Cu (17%) e Pb (12%) e aumentar o teor de Mn extraído por DTPA em 47%. A redução nos teores disponíveis, extraídos por DTPA, foi acompanhada pela redução nos teores solúveis dos metais para a turfa, contudo este efeito não ficou evidente para o C.H.M. Para o Solomax houve uma tendência de aumento no teor solúvel desses metais no solo (Tabela 29).

Com base nos dados apresentados na Tabela 29 podem ser feitas algumas considerações sobre as formas de Zn no solo estudado. Ele apresenta um teor total de $747 \text{ mg kg}^{-1}\text{Zn}$, relativamente elevado, dos quais de 52 a 75% estão na forma disponível. Adotando-se uma relação entre solo e água na pasta de saturação de 1200 g para 440 mL, estima-se que apenas $0,44 \text{ mg kg}^{-1}$ do Zn esteja solúvel e uma quantidade ainda menor, $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$, ocorra na forma livre, representando respectivamente 0,06 e 0,008% do teor total de Zn do solo. A adição da maior dose de turfa, proporcionou um teor total de $658 \text{ mg kg}^{-1} \text{Zn}$, dos quais 65% estavam na forma disponível, 0,03% na forma solúvel e apenas 0,009% na forma livre. A mesma tendência de redução da forma solúvel foi observada para o Mn, Cu e Pb e para os demais materiais orgânicos.

Os resultados da especiação iônica permitem uma visão clara das concentrações de metais em compartimentos importantes do solo, mostrando a distribuição e possibilitando especular sobre a disponibilidade dos mesmos para as plantas.

A especiação direta dos metais por eletroforese capilar indicou que o Zn e o Mn estão na forma livre enquanto que o Cu e o Pb estão em outras formas, concordando com os resultados previstos pelo programa MINTEQ (Tabela 29). De forma geral não foi observado o efeito dos materiais orgânicos nas formas livres do Zn e do Mn no extrato de saturação. Entretanto, os teores médios de Zn e Mn determinados por eletroforese capilar não se correlacionaram com os teores previstos pelo programa. A falta de correlação entre os métodos pode ser resultante das constantes de estabilidade utilizadas para calcular as espécies livres e complexadas dos metais na solução do solo. O modelo considera a matéria orgânica, como um material complexo, constituído por um conjunto de sítios monopróticos e utiliza como base a matéria orgânica dissolvida, extraída do rio Suwanee, EUA (ALLISON et al., 1991). A limitação básica nos modelos de especiação é que a utilização desses depende da validade das constantes de estabilidade inseridas nos seus bancos de dados. Além de faltar informação sobre valores confiáveis de constantes para complexos entre metais e substâncias húmicas, as reações de complexação entre estes ainda são pouco compreendidas.

Tabela 28 – Distribuição das espécies de Zn, Cu, Mn e Pb na solução do solo. PROGRAMA DE ESPECIALIZAÇÃO MINTEQ

Dose g kg ⁻¹	Zn				Cu				Mn				Pb			
	livre	¹ DOM	SO ₄ ⁻	HPO ₄ ⁻	livre	¹ DOM	OH ⁻	SO ₄ ⁻	HPO ₄ ⁻	livre	SO ₄ ⁻	HPO ₄ ⁻	livre	¹ DOM	OH ⁻	SO ₄ ⁻
	%															
0	58	32	6	4	6	89	2	..	3	85	9	6	3	95
14	59	30	10	2	7	90	..	1	..	86	12	4	3	95	..	1
21	60	29	9	2	8	90	..	1	2	87	10	3	4	94	..	1
28	72	16	9	2	14	80	2	2	3	87	9	3	8	89	..	2
Turfa																
0	58	32	6	4	6	89	2	..	3	85	9	60	3	95
14	66	23	8	5	11	85	1,4	2	4	87	9	8	6	92	..	2
21	75	12	11	2	19	75	2	3	3	88	11	2	11	85	..	4
28	83	5	10	3	42	48	2	6	6	89	9	4	28	62	..	8
C.H.M.																
0	58	32	6	4	6	89	2	..	3	85	9	6	3	95
14	62	26	10	3	8	87	2	1	3	87	11	5	4	93	1	2
21	55	31	8	9	7	87	2	1	6	81	10	19	4	94	2	2
28	58	24	8	9	8	78	5	1	7	77	9	15	4	91	2	1

⁽¹⁾ Matéria orgânica dissolvida.

Nota: Sinal convencional utilizado:

.. Não se aplica dado numérico

Tabela 29 - Teores médios total, disponível, solúvel e livre de Zn, Cu, Mn e Pb em solo contaminado por metais pesados tratados com materiais orgânicos

Dose	1 Teor total			2 Teor disponível			3 Teor solúvel			4 Atividade Livre			5 Eletroforese capilar							
	Zn	Cu	Mn	Pb	Zn	Cu	Mn	Pb	Zn	Cu	Mn	Pb	Zn	Cu	Mn	Pb				
g C kg ⁻¹	-----mg kg ⁻¹ -----			-----mg kg ⁻¹ -----			-----mg L ⁻¹ -----			-----mol L ⁻¹ x 10 ⁶ -----			-----mg L ⁻¹ -----							
0	747	354	482	104	477	149	99	17	1,21	0,27	2,22	0,41	6,9	0,22	14	0,069	0,16	..	0,10	..
14	870	365	499	158	459	134	133	16	1,71	0,24	2,36	0,36	11	0,27	19	0,046	0,26	..	0,31	..
21	636	345	504	153	435	131	127	15	1,71	0,23	2,66	0,45	12	0,27	22	0,046	0,30	..	0,28	..
28	673	330	428	183	430	128	146	15	3,17	0,57	4,86	0,81	14	0,61	20	0,023	0,24	..	0,52	..
	Solomax																			
0	747	354	482	104	477	149	99	17	1,21	0,27	2,22	0,41	6,9	0,22	14	0,069	0,16	..	0,10	..
14	610	285	367	83	460	147	115	17	1,00	0,29	1,58	0,54	7,3	0,38	12	0,065	0,15	..	0,10	..
21	647	303	413	92	439	130	106	15	0,58	0,14	1,15	0,33	7,2	0,52	13	0,14	0,16	..	0,10	..
28	658	335	466	180	426	124	113	15	0,50	0,09	1,03	0,17	7,9	1,1	14	0,20	0,16	..	0,28	..
	Turfa																			
	C.H.M.																			
0	747	354	482	104	477	149	99	17	1,21	0,27	2,22	0,41	6,9	0,22	14	0,069	0,16	..	0,10	..
14	811	526	569	203	495	145	132	18	0,47	0,37	0,55	0,69	0,20	..	0,19	..
21	745	345	461	107	485	137	138	17	0,38	0,40	0,13	0,59	3,7	0,18	..	0,55	..
28	736	339	458	238	471	127	133	15	0,34	0,33	0,04	0,45	3,1	0,33	6	..	0,18	..	0,34	..

Nota: Sinal convencional utilizado:

.. Não se aplica dado numérico.

(1) Extratido por HNO₃ e H₂O₂. (2) Extratido por DTPA pH 7,3. (3) Extrato de saturação do solo. (4) Atividade do metal prevista pelo programa MINTQA3.

(5) Metal livre determinado por eletroforese capilar

2.3.5 Adição dos materiais orgânicos e distribuição de metais pesados nas frações do solo

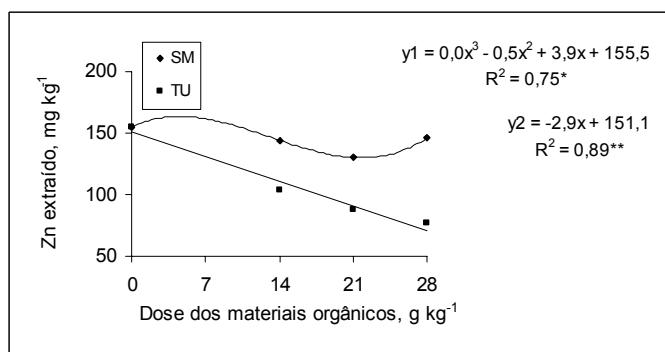
Na seqüência de fracionamento utilizada neste trabalho foram definidas, com base nos reagentes utilizados, quatro frações geoquímicas detalhadamente descritas em 2.2.5.1.

A distribuição dos metais nas diferentes frações foi influenciada pelos materiais orgânicos adicionados e suas respectivas doses (Anexos L à O). As comparações entre os elementos serão feitas em termos relativos, uma vez que eles estão presentes nos solos em concentrações molares diferentes.

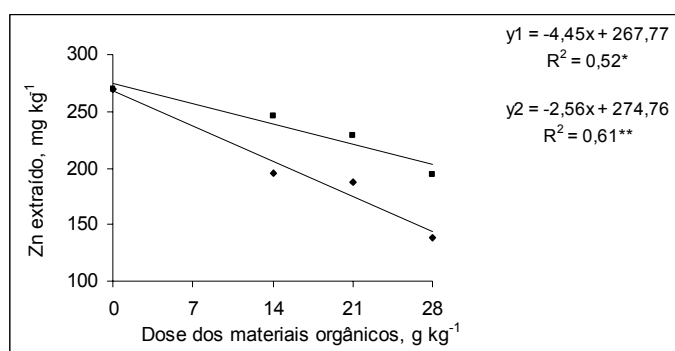
2.3.5.1 Zinco

Os materiais e as doses apresentaram efeito significativo na quantidade solúvel + trocável de Zn (Anexo L). As menores quantidades de Zn na fração trocável foram verificadas no tratamento com turfa e C.H.M. (Figura 9) e as maiores no tratamento com Solomax. Observou-se nesta figura a tendência de redução nos teores trocáveis com a adição das doses dos materiais orgânicos, exceto para o Solomax que teve uma tendência de acréscimo com a dose 4. A adição de materiais orgânicos pode promover o deslocamento dos metais ligados a outros sítios de adsorção (McBRIDE et al., 1997), o que explica, em parte, o aumento do Zn na fração trocável no tratamento com Solomax.

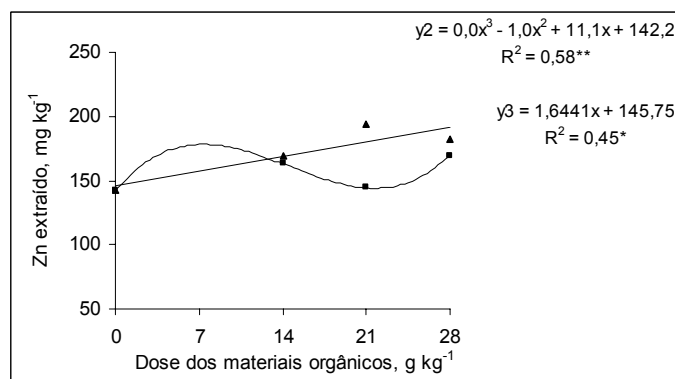
Em relação ao somatório das frações, a participação do Zn na fração trocável é pequena. Verificou-se um pequeno aumento de Zn nesta fração com o aumento das doses de Solomax (Figura 9). A mesma tendência foi observada por Bertoni (2003) em trabalho que incluiu vermicomposto, serragem e Solomax como fontes de matéria orgânica. Segundo o autor, a serragem foi o material que favoreceu a redistribuição do metal por um simples efeito físico de diluição já que este material é pouco reativo.



a)



b)



c)

((y1) (y2) e (y3) Representam os teores de Zn extraídos nos tratamentos com solomax, turfa e C.H.M.
(NS) Não significativo. (**) e (*) Significativo a 1 e 5%.

Figura 9 - Teor de zinco do solo nas frações solúvel + trocável (a), matéria orgânica (b) e óxidos (c) em função da quantidade de carbono orgânico aplicado por Solomax, turfa e C.H.M.

Muitos estudos sobre adsorção e retenção de Zn, revisados por Lindsay (1972), revelam que minerais de argila e a matéria orgânica presente no solo são capazes de reter esse elemento muito fortemente. Contudo, alguns trabalhos relatam pequena participação do Zn na fração trocável (OLIVEIRA et al., 2003).

Reconhece-se amplamente que a matéria orgânica é um constituinte do solo que apresenta íntima relação com metais pesados, estimando-se que aproximadamente 1,5 a 2,3% do Zn nos solos está associado com a matéria orgânica (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). No presente trabalho, foi observado efeito significativo da dose e também dos materiais orgânicos, quanto ao teor de Zn ligado à fração orgânica do solo (Figura 9). Nenhum dos materiais orgânicos utilizados promoveu aumento do Zn nessa fração em quantidades superiores ao controle (solo contaminado sem adição de material orgânico). Contudo, o Solomax promoveu as menores quantidades de Zn na fração orgânica.

A menor participação da matéria orgânica na retenção de Zn no solo pode ser verificada na Figura 9. Segundo Bertoni (2003) os mecanismos de adsorção e retenção de metais em solos contaminados com vários elementos é extremamente competitivo e os elementos com maior afinidade pela matéria orgânica podem ter deslocado o Zn dos sítios de adsorção. Vários fatores interferem nas ligações entre os íons metálicos e os grupos funcionais orgânicos, como por exemplo a natureza do sítio de carga negativa e sua conformação molecular, em que impedimentos podem alterar a afinidade de um ligante pelo cátion (CANELLAS et al., 1999).

Com relação à fração óxidos, foi verificado efeito significativo somente para os materiais orgânicos. O Solomax foi o tratamento que promoveu as menores quantidades de Zn nesta fração, enquanto que a aplicação da turfa e do C.H.M. proporcionaram um aumento nas quantidades de Zn ligada aos óxidos. Esses resultados concordam com aqueles apresentados por Bertoni (2003).

As Figuras 9 e 10 evidenciam a importante contribuição desta fração para a retenção do Zn, concordando com dados da literatura, os quais relatam que 14 a 38% do Zn presente nos solos está associado com óxidos de Fe e Al (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; BERTONI, 2003).

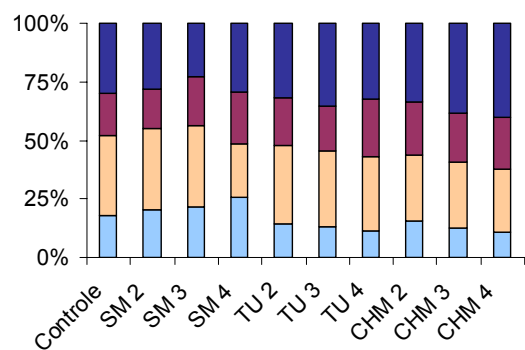
Os metais pesados na fração residual estão ligados aos silicatos, óxidos de ferro cristalizados e outros minerais mais resistentes, os quais não foram solubilizados nas extrações anteriores. Não foi verificado efeito significativo de doses ou materiais orgânicos para esta fração. Contudo, observa-se a tendência da turfa e do C.H.M. em promover um aumento no teor

de Zn nesta fração. Já o Solomax promoveu os menores teores de Zn nesta fração (Figura 10). Nesta mesma figura pode-se observar que nas doses 3 e 4 de turfa e do C.H.M. as quantidades de Zn ligada à fração residual foram maiores, sendo que o mesmo foi relatado por Chlopecka et al. (1996). De acordo com Kabata-Pendias (2001), metais pesados de origem antropogênica são potencialmente mais móveis que aqueles inerentes ao material geológico componente da matriz do solo. Nyamangara (1998) também observou em seus trabalhos que 53% do Zn nativo estava presente na fração residual.

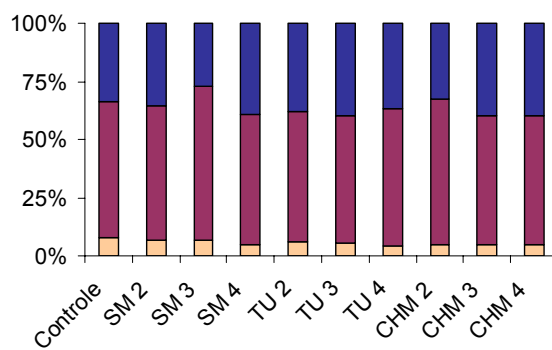
Quando se compara a soma das frações do processo de fracionamento ao teor total obtido por uma extração única, teoricamente deveriam ser obtidos resultados próximos, mas na prática verifica-se que ocorrem desvios mais ou menos acentuados, em função do material utilizado (Tabela 30). Esse procedimento, que em suma reflete o balanço de massas da amostra, é freqüentemente utilizado para aferição da qualidade da extração (PAGOTTO et al., 2001). Neste contexto, um balanço satisfatório seria aquele em que a soma das frações fosse semelhante ao teor total proveniente de uma potente extração única, como a efetuada por HCl/HNO₃.

Comparando-se a soma dos teores de Zn nas frações determinadas com o teor total observa-se que a extração total superestimou a soma, ou seja, a porcentagem de recuperação em muitos tratamentos foi superior a 100% (Tabela 30). Esses resultados concordam com aqueles encontrados por Davidson et al. (1998) que encontraram taxas de recuperação variando de 110 a 247%. Provavelmente, o método utilizado para determinação do teor total promoveu a oxidação incompleta da matéria orgânica, durante o procedimento de extração, resultando em teores menores que os obtidos pela soma das frações. Com isso, a eficiência do fracionamento e do teor total não pode ser comprovada.

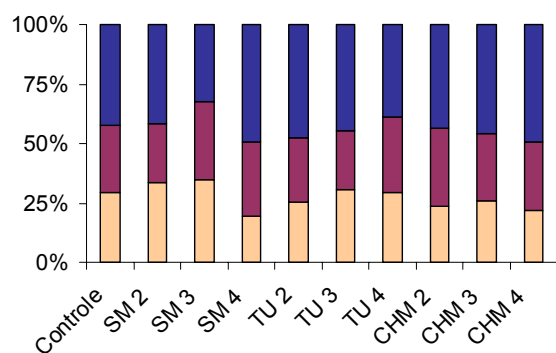
Mesmo com essa restrição, resultados de fracionamento de metais são importantes para se distinguir a forma de ocorrência dos mesmos no solo.



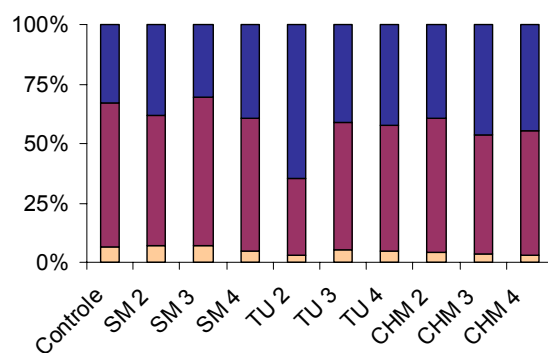
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 10 - Distribuição percentual de Zn (a), Cu (b), Mn(c) e Pb(d) em relação ao somatório da quantidade extraída em cada fração de amostra de solo contaminado, após procedimento de fracionamento

Tabela 30 - Porcentagem de recuperação do fracionamento

Tratamentos	Dose dos materiais g C kg ⁻¹	SOMA mg kg ⁻¹		¹ Extração %
			Zn	
Controle	0	814,95		109,05
Solomax	14	709,54		81,52
Solomax	21	617,94		97,21
Solomax	28	565,92		84,11
Turfa	14	715,90		117,42
Turfa	21	699,71		108,13
Turfa	28	696,89		105,88
C.H.M.	14	747,41		92,14
C.H.M.	21	817,43		109,66
C.H.M.	28	791,48		107,57
			Cu	
Controle	0	436,41		123,28
Solomax	14	404,12		110,66
Solomax	21	366,89		106,18
Solomax	28	373,64		113,36
Turfa	14	420,19		147,42
Turfa	21	384,48		126,94
Turfa	28	398,22		118,82
C.H.M.	14	440,37		83,67
C.H.M.	21	416,20		120,79
C.H.M.	28	413,85		122,18
			Mn	
Controle	0	583,35		120,96
Solomax	14	558,98		112,06
Solomax	21	489,88		97,18
Solomax	28	424,81		99,26
Turfa	14	592,15		161,23
Turfa	21	535,00		129,57
Turfa	28	550,44		118,05
C.H.M.	14	542,30		95,28
C.H.M.	21	581,08		126,12
C.H.M.	28	583,49		127,37
			Pb	
Controle	0	220,20		212,78
Solomax	14	219,09		138,82
Solomax	21	188,96		123,91
Solomax	28	197,46		107,87
Turfa	14	374,37		453,40
Turfa	21	188,43		205,32
Turfa	28	200,37		111,38
C.H.M.	14	188,33		92,69
C.H.M.	21	225,51		210,95
C.H.M.	28	193,04		81,06

⁽¹⁾ Porcentagem extraída = Soma das frações/teor total * 100

2.3.5.2 Cobre

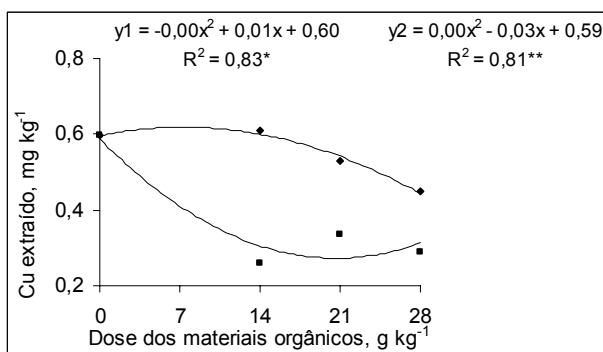
A concentração de cobre na forma solúvel + trocável de Cu foi afetada significativamente pelos fatores doses e materiais orgânicos (Anexo L). A presença de Cu na fração solúvel + trocável foi extremamente baixa ($<0,7 \text{ mg kg}^{-1}$), mas ainda assim foi observada a tendência dos materiais orgânicos adicionados ao solo em diminuir o teor Cu presente nesta fração.

Com relação ao Cu presente na fração orgânica, verificou-se que apenas o fator dose dos materiais orgânicos teve efeito significativo, sendo que, de forma geral, o teor de Cu foi inferior ao controle (solo contaminado sem adição de materiais orgânicos). Esses resultados estão de acordo com aqueles encontrados por Bertoni (2003) para vermicomposto, serragem e Solomax, mas diferem daqueles encontrados por Ribeiro-Filho et al. (2001), os quais verificaram aumento do Cu ligado à matéria orgânica sob a aplicação de Solomax e vermicomposto. Segundo Strobel et al. (2001), altas concentrações de Fe e Al, aliados à alta afinidade desses elementos com a matéria orgânica, podem deslocar cátions divalentes, como, por exemplo, o Cu dos sítios de ligação. Na Tabela 6 observam-se os teores totais e disponíveis de micronutrientes e metais pesados presentes nos materiais orgânicos. Os altos teores de Fe extraídos dos materiais orgânicos pelo ácido cítrico (225 mg kg^{-1} para turfa, 657 mg kg^{-1} para o Solomax e 2176 mg kg^{-1} para o C.H.M) podem ter influenciado na retenção do Cu pela fração orgânica.

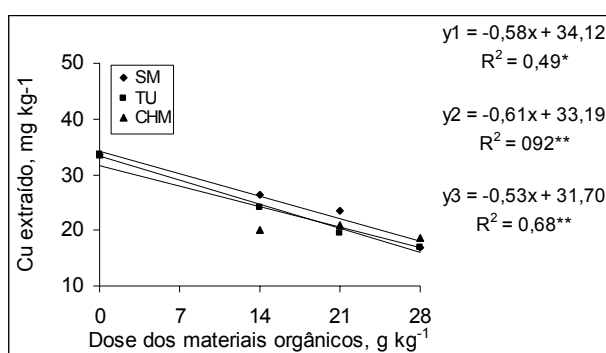
Embora a associação do Cu com a matéria orgânica seja amplamente relatada na literatura (ALLOWAY, 1995), no presente trabalho verificou-se que a participação da matéria orgânica na retenção de Cu foi muito pequena ($<5\%$), ao contrario de Illera et al. (2000) que relatam uma participação de cerca de 40% da matéria orgânica na retenção de Cu em solos. A baixa retenção do Cu na matéria orgânica pode estar relacionada também a decomposição incompleta da matéria orgânica pelo NaOCIO, já relatada por Gomes et al (1997). Com isso, os metais ligados à matéria orgânica não decomposta pelo NaOCIO estariam sendo somados a fração a ser extraída em seqüência, a fração ligada a óxidos.

Foi verificado o efeito significativo dos materiais orgânicos e das respectivas doses sobre o teor de Cu ligado a fração óxidos (Figura 11). Em relação ao controle, a turfa, o Solomax e o C.H.M. doses 3 e 4 reduziram o teor de Cu naquela fração. A alta afinidade do Cu por óxidos de Fe é bem documentada na literatura (McKENKIE, 1980), concordando com os dados da figura 11. Estes resultados são semelhantes àqueles encontrados por Bertoni (2003) para Solomax.

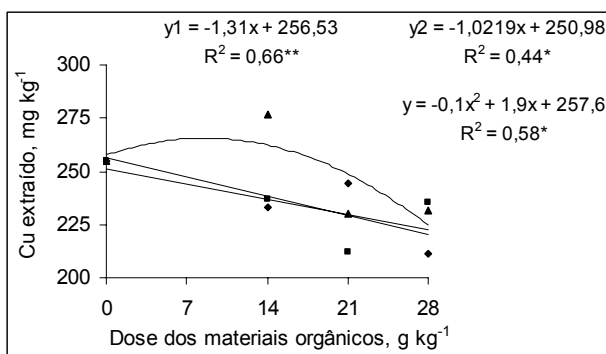
Com relação à fração residual, foi verificado o efeito significativo apenas dos materiais orgânicos. Os materiais promoveram uma retenção de Cu igual ou superior ao controle, excluindo-se o Solomax na dose 3. Segundo Hickey e Kittrick (1984) e Ma e Rao (1997), em solos contaminados, a maior parte do Cu encontra-se associada à fração residual. Neste trabalho, a maior parte do Cu foi encontrado ligado a fração óxidos. Assim, como relatado para o Zn, a soma das frações foi superior ao teor total obtido por HCl/HNO₃ (Tabela 30). Segundo Davidson et al. (1998) as taxas de recuperação para Cu em procedimentos de fracionamento podem variar de 80 a 177%.



a)



b)



c)

(y1) (y2) e (y3) Representam os teores de Cu extraídos nos tratamentos com solomax, turfa e C.H.M.

(NS) Não significativo. (**) e (*) Significativo a 1 e 5%.

Figura 11 - Teor de cobre do solo nas frações solúvel + trocável (a), matéria orgânica (b) e óxidos (c) em função da quantidade de carbono orgânico aplicado por Solomax, turfa e C.H.M

2.3.5.3 Manganês

Os materiais orgânicos e as doses estudadas apresentaram efeito significativo na quantidade solúvel + trocável de Mn (Anexo L). O comportamento do manganês foi similar ao comportamento do zinco. As menores quantidades de Mn na fração trocável, foram verificadas no tratamento com turfa e C.H.M. (Figura 12) e as maiores no tratamento com Solomax. Observa-se nesta figura a tendência de redução nos teores trocáveis com a adição das doses dos materiais orgânicos, exceto para o Solomax que teve uma tendência de acréscimo com a dose 4. De acordo com McBride et al. (1997) a adição de materiais orgânicos pode promover o deslocamento dos metais ligados a outros sítios de adsorção, o que explica, em parte, o aumento do Mn na fração trocável no tratamento com Solomax. Assim como ocorreu para o cobre, a participação do Mn na fração trocável em relação à soma das frações é extremamente pequena.

Embora o manganês possa formar complexos com a matéria orgânica (McBRIDE, 1982), este elemento não compete eficientemente com Cu^{2+} e Zn^{2+} pelos sítios de troca. Este fato explica a menor proporção deste elemento ligado à matéria orgânica, em comparação com o Cu^{2+} e ao Zn^{2+} , fazendo com que ela seja um fator de menor importância para a disponibilidade do manganês.

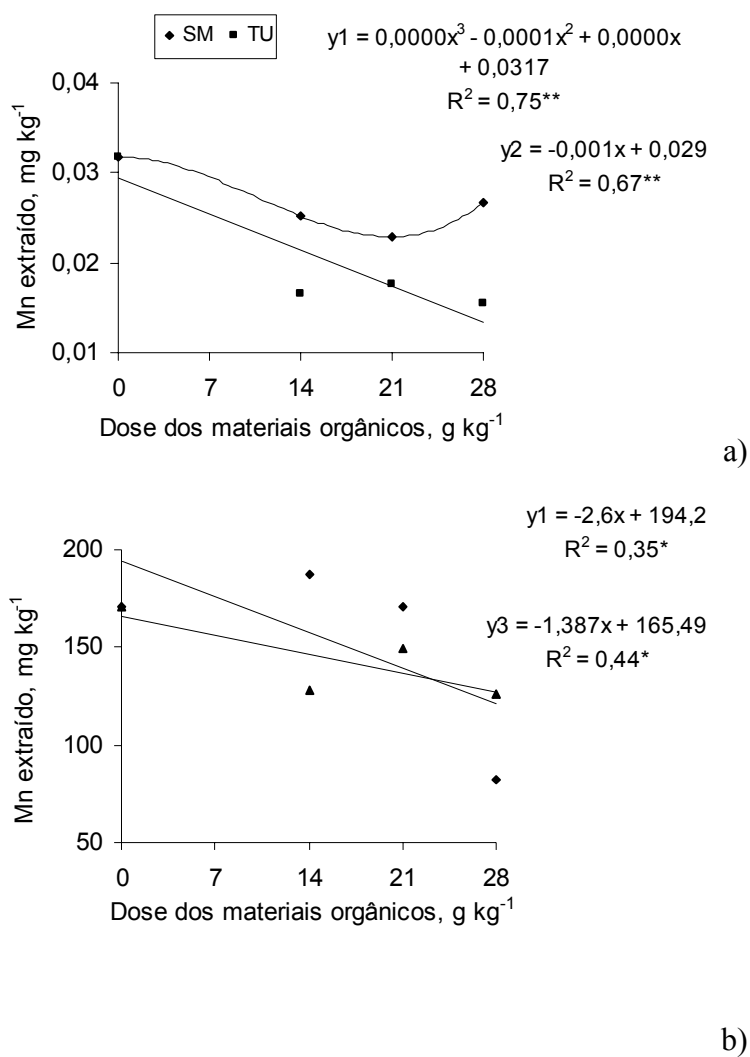
Foi verificado efeito significativo apenas da dose no teor de Mn ligado à fração matéria orgânica (Figura 12). Nenhum dos materiais orgânicos utilizados promoveu aumento do Mn nessa fração em quantidades superiores ao controle (solo contaminado sem adição de material orgânico). A menor participação da matéria orgânica na retenção de Mn no solo também pode ser observada na Figura 12. Conforme já discutido anteriormente para o Zn, o Mn pode ter sido deslocado dos sítios de troca por outro elemento com maior afinidade pela matéria orgânica.

Não foi observado efeito significativo dos fatores estudados sobre o teor de Mn extraído da fração óxidos ou residual. Contudo, o Solomax foi o tratamento que promoveu as menores quantidades de Mn na fração óxido. Já as aplicações da turfa e do C.H.M. proporcionaram aumentos nas quantidades de Zn ligadas a óxidos, resultados que concordam com aqueles apresentados por Bertoni (2003).

Os metais pesados na fração residual estão ligados aos silicatos, óxidos de ferro cristalizados e outros minerais mais resistentes, os quais não foram solubilizados nas extrações anteriores. Os tratamentos com C.H.M. promoveram um aumento no teor de Mn nesta fração,

enquanto que Solomax e turfa promoveram os menores teores de Zn nesta fração (Figura 12). Nesta mesma figura pode-se observar que nas doses 3 e 4 do C.H.M. as quantidades de Mn ligada à fração residual foi maior.

Também para manganês, como relatado para o Zn e Cu, a soma das frações foi superior ao teor total obtido por extração com HCl/HNO₃ (Tabela 30).



(y¹) (y²) e (y³) Representam os teores de Mn extraídos nos tratamentos com solomax, turfa e C.H.M.
 (NS) Não significativo. (**) e (*) Significativo a 1 e 5%.

Figura 12 - Teor de manganês do solo nas frações solúvel + trocável (a), matéria orgânica (b) e óxidos (c) em função da quantidade de carbono orgânico aplicado por Solomax, turfa e C.H.M.

2.3.5.4 Chumbo

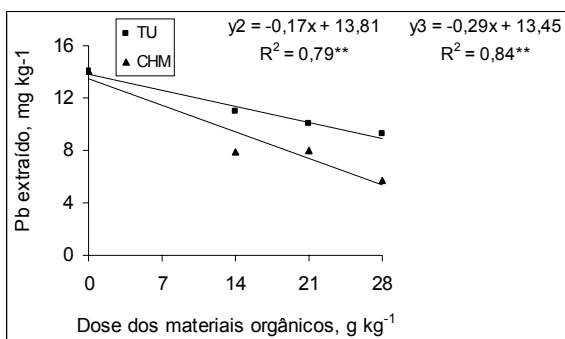
Não foi detectado Pb na fração solúvel + trocável, independente da fonte utilizada. Com relação à fração orgânica, foi verificado efeito significativo apenas da dose aplicada (Figura 13). Apenas o tratamento Solomax dose 2 promoveu um aumento do Pb superior ao controle nesta fração, sendo que os demais tratamentos promoveram a redução do Pb. O mesmo foi verificado por Bertoni (2003) e Illera et al. (2000). Segundo Ribeiro-Filho et al. (2001), a adição de materiais orgânicos ao solo não tem efeito significativo na quantidade de Pb ligada à matéria orgânica, em virtude da maior afinidade do elemento pelos componentes mais estáveis do solo (SHEPPARD; THIBAUT, 1992).

Assim como ocorreu para a fração orgânica, apenas o efeito da dose dos materiais orgânicos foi significativo para o teor de Pb na fração óxidos podendo-se observar na Figura 13 que as doses de material orgânico reduziram o teor de Pb na fração óxido em relação ao controle. Embora os materiais não tenham colaborado para a retenção do Pb nesta fração, a contribuição relativa desta fração é muito grande, conforme pode ser constatado na figura 10. Bertoni (2003) e Chlopecka et al. (1996) relataram que 54% do Pb presente nos solos por eles estudados estavam associados à fração óxidos de ferro, enquanto Gomes et al (1997) reportam valores de cerca de 23%. Neste trabalho, o Pb ligado à fração óxidos variou de 50 a 60% da soma de todas as frações (Figura 13). De acordo com McBride (1994), a retenção do Cu e do Pb aos óxidos de Fe é altamente específica (quimissorção) e o processo resulta na formação de complexos de esfera interna. Isto faz com que estes elementos sejam poucos móveis nos solos, uma vez que as reações de quimissorção são menos reversíveis que as de troca iônica. O aumento do teor de Pb na fração óxido está relacionado com o aumento do pH, o qual promove a desprotonação, liberando sítios para adsorção de Pb nos óxidos de Al. Isto explica a maior retenção do Pb nesta fração nos tratamentos com C.H.M. que apresentou pH 7,15.

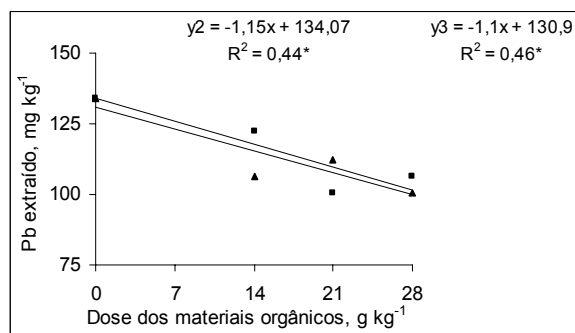
Quanto à fração residual, foi observado efeito significativo apenas dos materiais orgânicos no teor de Pb nesta fração. O C.H.M. apresentou os maior teores de Pb nesta fração, seguido pelo Solomax.

Comparando-se o a soma das frações com o teor total observa-se que a extração total superestimou o fracionamento ou seja, a porcentagem de recuperação em muitos tratamentos foi superior a 100% (Tabela 30). Esses resultados concordam com aqueles encontrados por Davidson

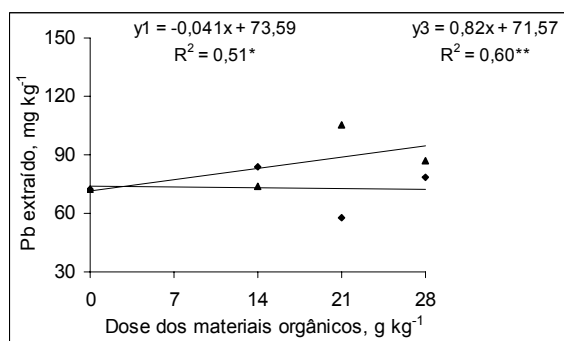
et al. (1998) que encontraram taxas de recuperação variando de 110 a 247%. Provavelmente, o método utilizado para determinação do teor total promoveu a oxidação incompleta da matéria orgânica, durante o procedimento de extração, resultando em teores menores que os obtidos pela soma das frações. Com isso, a eficiência do fracionamento e do teor total não pode ser comprovada. A inclusão de materiais de referência (amostras certificadas ou com teores conhecidos) poderia ter minimizado este problema, permitindo a validação do ataque total.



a)



b)



c)

(y1) (y2) e (y3) Representam os teores de Pb extraídos nos tratamentos com solomax, turfa e C.H.M.

(NS) Não significativo. (**) e (*) Significativo a 1 e 5%.

Figura 13 - Teor de chumbo do solo nas frações matéria orgânica (a), óxidos (b) e residual (c) em função da quantidade de carbono orgânico aplicado por Solomax, turfa e C.H.M.

2.4 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Quando se considera um problema de contaminação de solo normalmente se espera uma situação onde predominam teores elevados de elementos potencialmente tóxicos como por exemplo cádmio, chumbo, arsênio, mercúrio, entre outros. O objeto do presente estudo foi um solo onde predominavam teores de boro, zinco, cobre e chumbo, ou seja, os contaminantes principais eram micronutrientes. Esse, portanto, é um exemplo ilustrativo de como metais pesados que atuam como micronutrientes podem ser tóxicos, uma vez que suas concentrações ultrapassem a faixa da essencialidade e mais além a da tolerância.

Já são comuns locais onde se impõe a recuperação de solos contaminados por compostos orgânicos e inorgânicos e ainda escassos os estudos baseados em condições reais. A necessidade de se desenvolver técnicas viáveis, de baixo custo e reduzido impacto ambiental para recuperação desses locais é premente. Experimentos em vasos podem ser criticados pelas dificuldades de extrapolação de resultados para condições de campo, mas há que se destacar através deles é possível focalizar a atenção sobre processos físico-químicos importantes sob condições controladas e obter resultados que subsidiam decisões em larga escala. No presente caso, a interação entre metais presentes no solo, matéria orgânica e a absorção de elementos químicos por plantas pôde ser analisada com propriedade sem perder a objetividade requerida abordagem de um tema tão importante.

A chave para o sucesso em processos de fitorremediação reside na definição de espécies vegetais tolerantes a excesso de metais, nutrientes ou não, os quais possam ser acumulados na parte aérea e ainda produzam elevadas quantidades de matéria seca, o que não é pouca coisa. A aplicação de matéria orgânica é uma opção exequível e conveniente para auxiliar a fitorremediação, na medida em que favorece o desenvolvimento das plantas e interage com os metais presente controlando suas concentrações na solução do solo.

Os resultados dos experimentos incluídos no presente estudo, mesmo sendo obtidos em condições de casa de vegetação e de laboratório, são imprescindíveis para tomadas de decisão sobre o problema real que os motivaram.

3 CONCLUSÕES

- Nenhuma das espécies vegetais pode ser considerada como hiperacumuladora
- O boro foi o elemento mais facilmente removido do solo contaminado pelas espécies vegetais estudadas com destaque para o *Hybiscus cannabinus*.
- Das espécies vegetais estudadas, nenhuma pode ser considerada como bem sucedida na descontaminação do Cu do solo.
- Todas as espécies vegetais estudadas podem ser consideradas acumuladoras de zinco e chumbo
- A *brassica juncea* e o *Amaranthus crenatus* foram as espécies que de maneira geral melhor se comportaram para amenizar a contaminação do solo estudado
- Todos os materiais orgânicos estudados se destacaram na retenção do zinco em solução evidenciada por elevados valores de coeficiente de distribuição K_d , sendo o processo favorecido pelo aumento do pH
- A aplicação dos materiais orgânicos não foi eficiente em reduzir a disponibilidade dos metais pesados abaixo do nível considerado tóxico
- A especiação dos metais no extrato de saturação do solo pelo MINTEQ mostrou, em geral, que o Zn e o Mn encontram-se na forma livre enquanto que o Cu e Pb apresentaram-se complexados a matéria orgânica
- Não se observou correlação significativa entre os dados de especiação fornecidos pelo MINTEQ e pela eletroforese capilar
- O fracionamento seqüencial evidenciou maiores proporções de Zn, Cu, Mn e Pb nas frações pouco disponíveis do solo.

REFERÊNCIAS

ABREU C.A.; ANDRADE, J.C. Determinação de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio, cromo, níquel e chumbo em solos usando a solução de DTPA em pH 7,3. In: RAIJ, B.van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. p.240-250.

ABREU, C.A.; ABREU, M.F. ; ANDRADE, J.C. Distribuição de chumbo no perfil de solo avaliada pelas soluções de DTPA e Mehlich-3. **Bragantia**, Campinas, v.57, p.185-192, 1998.

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; RAIJ, B. van; SANTOS, W.R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.19, p.463-468, 1995.

ABREU, M.F. **Extração e determinação simultânea por emissão em plasma de nutrientes e elementos tóxicos em amostras de interesse agrônomo**. 1997. 135 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

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.

ACCIOLY, A.M.A; SIQUEIRA, J.O. Contaminação química e biorremediação do solo. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v.1, p.299-351, 2000.

ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O.; CURI, N.; MOREIRA, F.M.S. Amenização do calcário na toxidez de zinco e cádmio para mudas de *Eucalyptus camaldulensis* cultivadas em solo contaminado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 775-783, 2004.

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

AGARWALA, S.C.; BISCHT, S.S.; SHARMA, C.P. Relative effectiveness of certain heavy metals in producing toxicity and symptoms of deficiency in baley. **Canadian Journal of Botany**, Ottawa, v. 55, n. 10, p. 1299-1307, 1977.

AHNSTROM, Z.A.S. **Development and assessment of a stable isotope tracer: sequential extraction method for the direct measurement of cadmium reactivity in metal-contaminated soils**. 1998. 189 p. PHD Thesis - University of California, Riverside, 1998.

AHNSTROM, Z.S.; PARKER, D.R. Development and assessment of a sequential extraction procedure for Fractionation of soil cadmium. **Soil Science Society of America Journal**, Baltimore, v. 63, p.1650-1658, 1999.

ALLISON, J.D.; BROWN, D.S.; NOVO-GRADAC, K. J. **MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental system**: version 3.0 user's manual. Athens: Environmental Research Laboratory, 1991. 106 p. (EPA/600/3-91/021)

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

ALLOWAY, B.J.; AYRES, D.C. **Chemical principles of environmental pollution**. 2.ed. London: Chapman Hall, 1997. 395 p.

ALMEIDA, A.C.; NASSUR, C.A.; FONSECA, S.; PACCAGNELLA, S.G. Aplicação de técnicas alternativas de recuperação de área degradada: estudo de caso na Aracruz Celulose. In: SIMPÓSIO SUL-AMERICANO DE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS, 1., 1994, Curitiba. **Anais...** Curitiba: FUPEF. p. 473-486.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 21, p. 9-16, 1997.

ANJOS, A.R.M. **Lixiviação de espécies químicas em latossolos sucessivamente tratados com biossólidos e disponibilidade de metais pesados para plantas de milho**. 1999. 191 p. Dissertação (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999.

ANTOSIEWICZ, D.M. Adaptation of plantas to an environmental polluted with heavy metals. **Acta Societatis Botanicorum Polinae**, Warszawa, v.61, p. 281-299, 1992.

BAIRD, C. **Environmental chemistry**. 2.ed. New York: W.H. Freedman, 2001.

BAKER, A.J.M. Accumulators and excluders - strategies in the response of plants to heavy metals. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v.3, n.1/4, p. 643-654, 1981.

BAKER, A.J.M. Metal tolerance. **The New Phytologist**, London, v.106, n.1, p. 93-111, 1987.

BAKER, D.E.; SENFT, J.P. Copper. In: ALLOWAY, B.J. **Heavy Metals in soils**. (2ª Ed.). New York: John Wiley, 1995. p.179-202.

BAKER, A.J.M.; McGRATH, S. P.; SIDOLI, C.M.D.; REEVES, R.D. The possibility of in situ heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metal accumulating plants. **Research Conservation and Recycling**, Amsterdam, v.11, p.41-49, 1994.

BAÑUELOS, G.S.; CARDON, G.; MACKAY, B.; BEN-ASHER, J.; WU, L.; BEUSELINCK, P.; AKOHOUE, S.; ZAMBRZUSKI, S. Boron and Selenium removal in boron-laden soils by four sprinkler irrigated plant species. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.22, p. 786-792, 1993.

BARCELÓ, J.; POSCHENRIEDER, CH. Respuestas de las plantas a la contaminación por metales pesados. **Suelo y Planta**, Madrid, v.2, n.2, p. 345-361, 1992.

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**, Oxford, v. 40, p. 427-435, 1989.

- BARTLETT, R.J. Manganese redox reactions and organic interaction in soils. In: GRAHAM, R.D.; HANNAM, R.J.; UREN, N.C. (Ed.). **Manganese in soils and plants**. Dordrecht: Kluwer Academic, 1988. p. 59-73.
- 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. (Boletim Técnico, 78).
- BECKET, P.H.T. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge-treated soils. **Advances in Soil Science**, New York, v.9, p. 143-176, 1989.
- BELL, P.F.; JAMES, B.R.; CHANEY, R.L. Heavy-metal extractability in long-term sewage-sludge and metal salt-amended soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.20, p. 481-486, 1991.
- 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 .
- BERTON, R.S.; VALADARES, J.M.A.S.; CAMARGO, O.A. ; BATAGLIA, O.C. Peletização do lodo de esgoto e adição de CaCO₃ na produção de matéria seca e absorção de Zn, Cu e Ni pelo milho em três latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.21, p.685-691, 1997.
- BERTONI, J.C. **Fracionamento de Cd, Cu, Pb e Zn em solos oxídicos: proposta de metodologia e sua aplicabilidade para área contaminada**. 2003. 117 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2003.
- 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**, Washington, v.37, p.860 – 895, 1997.
- BORGES, M.R.; COUTINHO, E.L.M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. II – Disponibilidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.28, p.557-568, 2004.
- BOWEN, H.J.M. **Environmental chemistry of the elements**. London: Academic Press, 1979.
- BROWN, S.L.; CHANEY, R. L.; ANGLE, J.S.; BAKER, A.J.M. Zinc and cadmium uptake by hiperaccumulator *Thlaspi caerulescens* grow in the nutrient solution. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.59, n.1, p.125-133, 1995.
- BUCHTER, B.; DADIDOFF, B.; AMANCHER, M.C.; HINZ, C.; ISKANDAR, I.K.; SELIM, H.M. Correlation of Freundlich K_d and n retention parameters with soils and elements. **Soil Science**, Baltimore, v.148, p.370-379, 1989.

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.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas: Instituto Agronômico, 1986. 94p. (Boletim técnico, 106).

CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A.; AMARAL SOBRINHO, N.M. Reações da matéria orgânica. In: SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.AO. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Gênese, 1999. p. 69-89.

CARNEIRO, M.A.C.; SIQUEIRA, J.O. ; MOREIRA, F.M.S. Estabelecimento de plantas herbáceas em solo com contaminação de metais pesados e inoculação de fungos micorrizicos arbusculares. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.36, n.12, p.1443-1452, 2001.

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.

CASARINI, D.C.P.; DIAS, C.L.; LEMOS, M.M.G. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001. 73p. (Série Relatórios Ambientais).

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas: Critérios para projeto e operação**. São Paulo, 1999. 32 p. (Manual Técnico, P 4.230).

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. São Paulo, 2001.

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 jan. 2003.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relação de áreas contaminadas no Estado de São Paulo**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 22 ago. 2005.

CHAO, T.T. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. **Soil Science Society America Proceedings**, Madison, v.36, n.5, p.764-768, Sept./Oct. 1972.

CHAO, T.T. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. **Journal of Geochemical Exploration**, Elmsford, v.20, p.101-135, 1984.

- CHAO, T.T.; ZHOU, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v.47, n.2, p. 225-232, Mar./Apr. 1983.
- CHANEY, R.L.; MALIK, M.; LI, Y.M.; BROWN, J.L.; BRENER, E.P.; ANGLE, J.S. BAKER, A.J.M. Phytoremediation of soil metals. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 8, p.279-284, 1997.
- CHEN, H.; CUTRIGHT, T. EDTA and HEDTA effects on Cd, Cr, and Ni uptake by *helianthus annuus*. **Chemosphere**, Amsterdam, v.45, p. 21-28, 2001.
- CHLOPECKA, A.; BACON, J.R.; WILSON, M.J.; KAY, J. Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from Southwest Poland. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, p. 69-79, 1996.
- 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.
- CLEMENTE, R.; WALKER, D.J.; BERNAL, M.P. Uptake of heavy metals and As by *Brassica juncea* grown in a contaminated soil in Aznalcollar (Spain): The effect of soil amendments. **Environmental Pollution**, Oxford, v.138, p.46 - 58, 2005.
- CONNELL, D.W. **Basic concepts of environmental chemistry**. Boca Raton: CRC Press, 1997.
- COONS, M. P. O gênero *Amaranthus* em Minas Gerais. **Experientiae**, Viçosa, v. 27, n. 6, p. 115-158, 1981.
- DAVIDSON, C.M.; DUNCAN, A.L.; LITTLEJOHN, D.; URE, A.M.; GARDEN, L.M. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially contaminated land. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 363, n.1, p. 45-55, Jan. 1998.
- DAVIES, B.E. Lead. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1995. p.206-220.
- DION, H.G.; MANN, P.J.G.; HEINTZ, S.G. The easily reducible manganese of soils. **The Journal of Agriculture Science**, Cambridge, v.37, p.17-32, 1947.
- DYNIA, J.F. ; BARBOSA FILHO, M.P. Alterações de pH, Eh e disponibilidade de micronutrientes para arroz irrigado em um solo de várzea tratado com calcário e palha de arroz em casa de vegetação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.17, n.1, p.67-74, 1993.
- EBBS, S.D.; KOCHIAN, L.V. Phytoextraction of zinc by oat (*Avena sativa*), barley (*Hordeum vulgare*) and Indian mustard (*Brassica juncea*). **Environmental Science and Technology**, v.32, p.802 – 806, 1998.

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.

ELTROP, L.; BROWN, G.; JOACHIN, O.; BRINKMAN, K. Lead tolerance of *Betula* and *Salix* in the mining area Mechernich/Germany. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.131, p. 275-285, 1991.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro, 1999. 412 p.
FAQUIN, V.; ANDRADE, C.A.B.; FURTINI NETO, A.E.; ANDRADE, A.T.; CURI, N. Resposta do feijoeiro à aplicação de calcário em solos de várzea do Sul de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.22, n.4, p. 651-660, 1998.

FELMY, A.R.; GIRVIN, D.C.; JENNE, E.A. **MINTEQ**: A computer program for calculating aqueous equilibria. Atlanta: US Environmental Protection Agency, 1984. (EPA – 600/3 – 84 – 032).

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

GOLDBERG, SABINE. Adsorption models incorporated into chemical equilibrium models. In: LOEPPERT, R.H.; SCHWAB, A.P.; GOLDBERG, S. (Ed.). **Chemical equilibrium and reaction models**. Madison: Soil Science Society of América, 1995. chap. 5, p. 75-95.

GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M. DA ; MENDONÇA, E. S. Extração fracionada de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.21, p. 543-552, 1997.

GRASSI, M.T.; SHI, B.O.; ALLEN, H.E. Partition of copper between dissolved and particulate phases using aluminum oxide as an aquatic model phase: effects of pH, solids and organic matter. **Journal Brazilian Chemistry Society**, São Paulo, v.11, n. 5, p. 516-524, 2000.

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.

GREGSON, S.; ALLOWAY, B.J. Gel permeation chromatography studies on the speciation of lead in solutions of heavily polluted soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.35, p.55-61, 1984.

GUPTA, U.C.; JAME, Y.W.; CAMPBELL, C.A.; LEYSHON, A.J.; NICHOLAICHUK, W. Boron toxicity and deficiency: a review. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v.65, p. 381-409, 1985.

GUSTAFSSON, J.P. **Visual MINTEQ versão 2.30**. Department of land and water resources engineering. Disponível em: <http://www.lwr.kth.se/English/Oursoftware/vMINTEQ/>. Acesso em 08 setembro 2005.

HAAN, S.D. Results of municipal wast compost research over more than fifty years at the institute for soil fertility at Hares/Groningen, the Netherlands. **Netherland Journal Agricultural Science**, Melbourn, v.29, p. 49-61, 1981.

HALIM, M.; CONTE, P.; PICCOLO, A. Potential availability of heavy metals to phytoextraction from contaminated soils induced by exogenous humic substances, **Chemosphere**, Amsterdam, v. 52, p. 265 – 275, 2003.

HICKEY, M.G.; KITTRICK, M.G. Chemical partition of cadmium, nickel and zinc in soils and sedments containing high levels of heavy metals. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 13, p. 372-376, 1984.

HO, Y.S.; WASE, D.A. J.; FORSTER, C.F. Batch nickel removal from aqueous solution by Sphagnum moss peat. **Water Research**, Oxford, v.29, n.5, p.1327-1332, 1995.

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

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

INTERDEPARTMENTAL COMMITTEE ON THE REDEVELOPMENT OF CONTAMINATED LAND. Guidance **on the assessment and redevelopment of contaminated land**, Guidance note 59/83, Departament of the environment, London, 1987.

ILLERA, V.; WALTER, I. SOUZA, P.; CALA, V. Short-term effects of biossolid and municipal solid applications on heavy metals distribution in a degraded soil under a semi-arid environment. **The Science oh the Total Environment**, Amsterdam, v. 255, n. 1/3, p. 29-44, Feb. 2000.

INTERNATIONAL STANDART ORGANIZATION. **Brown coals and lignites** – determination of humic acids. 2.ed. Geneve, 1999. (ISO 5073: 1999 (E)).

IYENGAR, S.S.; MARTENS, D.C.; MILLER, W.P. Distribution and plant availability of soil zinc fractions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.45, p.735-739, 1981.

JAPENGA, J.; ROMKENS, P.F.A.M. How to estimate the duration of heavy metal phytoextraction? In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE BIOGEOCHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS, 7., 2003, Uppsala. Uppsala: SLU Service, 2003. p. 114-115.

KABATA-PENDIAS, A. Agricultural problems related to excessive contents of soils. In: SALOMONS. W.; FORSTNER, U.; MADER, P. **Heavy metals: problems and solutions**. Berlin: Springer – Verlag, 1995. 360p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. 3.ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 331p.

KAHLE, H. Response of roots of trees to heavy metals. **Environmental and Experimental Botany**, Elmsford, v.33, n.1, p.99-119, 1993.

KALBASI, M.; RACZ, G.J.; LOEWEN RUDGERS, L.A. Mechanism of zinc adsorption by iron and aluminum oxides. **Soil Science**, Baltimore, v.125, p. 146-150, 1978.

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

KIEKENS, L. Zinc. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy metals in soil**. New York: John Wiley, 1990. p. 261-279.

KING, L.D. Soil heavy metals. In: ALVAREZ, V.H.; FONTES, L.E.F.; FONTES, M.P. (Ed.). **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil**. Viçosa: SBCS, 1996. p. 823-836.

KIRKHAM, B. EDTA-facilitated phytoremediation of soil with heavy metals from sewage sludge, **International Journal Phytoremediation**, v.2, p. 159- 172, 2000.

KORCAK, R.F.; FANNING, D.S. Extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc by double acid versus DTPA and plant content at excessive soil levels. **Journal Environmental of Quality**, Madison, v.7, p. 506-512, 1978.

KOS, B.; LESTAN, D. Induced phytoextraction/soil washing of lead using biodegradable chelate and permeable barriers, **Environmental Science Technology**, Washington, v. 37, p. 624 – 629, 2003.

KRAUSKOPF, K.B. Geochemistry of micronutrients. In: MORTVEDT, J.J.;GIORDANO, P.M. ; LINDSAY, W.L. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. Madison: SSCA, 1972. p.7-40.

KREBS, R.; GUPTA, S.K.; FURRER, G. ; SCHULIN, R. Solubility and plant uptake of metals with and without liming of sludge-amended soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 27, p. 18-23, 1998.

KUO, S.P.; HEILMAN, P.E.; BAKER, A.S. Distribution and forms of Cu, Zn, Cd, Fe and Mn in soils near a copper smelter. **Soil Science**, Baltimore, v. 135, p. 101-109, 1983.

LASAT, M.M. Phytoextraction of metals from contaminated soil: a review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues. **Journal of Hazardous Substance Research**, Manhattan, v. 2, n. 5, p. 1-25, 2000.

LATTERELL, J. J.; DOWDY, R. H.; LARSON, W. E. Correlations of extractable metals and metal uptake of snap beans grown on soil amended with sewage sludge. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.7, p. 435-440, 1978.

LINDSAY, W.L. Inorganic phase equilibria of micronutrients in soil. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. Madison: Soil Science Society of America, 1979. chap.3, p. 41-57.

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. No prelo.

MA, L.Q.; RAO, G.N. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.26, p. 259-264, 1997.

MADRID, L.; DIAZ BARRIENTOS, E. Influence of carnobate on the reaction of heavy metals in soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.43, p.709-721, 1992.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1980. 251p.

MANN, S.S.; RITCHIE, G.S.P. Forms of cadmium in sandy soils after amendement with soils of higher fixing capacity. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 87, p. 23-29, 1993.

MARQUES, T.C.L.L.S.M.; MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J.O. Crescimento e teor de metais de mudas de espécies arbóreas cultivadas em solo contaminado com metais pesados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 1, p. 121-132, 2000.

MARZADORI, C.; ANTISARI, L.V.; CIAVATTA, C.; SEQUI, P. Soil organic matter influence on adsorption and desorption of boron. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 55, p. 1582-1585, 1991.

MAXTED, A.P.; YOUNG, S.D.; BLACK, C.R.; WEST, H.M.; McGRATH, S.P. Comparison of chemically-enhanced phytoextraction by arable crops and short rotation coppice with hyperaccumulator plants. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE BIOGEOCHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS, 7., 2003, Uppsala. **Proceedings...** Uppsala : SLU Service, 2003. p. 104-105.

McLAREN, R.G.; CRAWFORD, D.V. Studies on soil copper. I. The fraction of copper in soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 24, p. 172-181, 1973.

McBRIDE, M.; SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 48, p. 337-346, 1997.

McBRIDE, M.B. Electron spin resonance investigation of Mn^{2+} complexation in natural and synthetic organics. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 46, p. 1137-1143, 1982.

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

McGRATH, S.P.; SANDERS, J.R.; SHALABY, M.H. The effects of soil organic matter levels on soil solution concentrations and extractabilities of manganese, zinc and copper. **Geoderma**, Wageningen, v. 42, p. 177-188, 1988.

McKEAGUE, J.A.; DAY, J.H. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aid in differentiating various classes of soils. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v.46, p.13-22, 1966.

McKENKIE, R. M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.18, n.1, p.61-73, 1980.

McLEAN, E.O.; BROWN, J.R. Crop response to lime in the midwestern United State. In: ADAMS, F. (Ed). **Soil acidity and liming**. Madison: ASA; CSSA; SSA, 1984. p. 267-304.

McNICHOL, R.D.; BECKETT, P.H.T. **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.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clay Minerals**, Lawrence, v.7, p. 317-327, 1960.

MELO, S.; MINAMI, K. Efeitos do molibdênio e da calagem no crescimento da couve - flor cv. Shiromaru II. **Science Agriculture**, Ottawa, v.56, n.1, p.235-237, 1999.

MENCH, M.; VANGRONSVELD, J.; LEPP, N.W.; EDWARDS, R. Physico-chemical aspects and efficiency of trace element immobilization by soil amendments. In: VANGRONSVELD, J. ; CUNNINGHAM, S.D. (Ed.). **Metal contaminated soils**. Berlin: Springer, 1999. p.151-182.

MENGEL, K.; KIRKBY, E.A. **Principles of plant nutrition**. 4.ed. Bern: International Potash Institute, 1987. 687p.

MSAKY, J.J.; CALVET, R. Adsorption behavior of copper and zinc in soils - Influence of pH on adsorption characteristics. **Soil Science**, Baltimore, v. 150, n. 2, p. 513-521, 1990.

MURAOKA, T.; NEPTUNE, A.M.L.; NASCIMENTO FILHO, V.F. Avaliação da disponibilidade de zinco e manganês do solo para o feijoeiro. II Manganês. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.7, p. 177-182, 1983.

- NAIDU, R.; NAIDU, S.; JACKSON, P.; MCLAREN, R. G.; SUMNER, M. E. Application of capillary electrophoresis to anion speciation in soil water extracts. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 65, p. 131-150, 1999.
- NOLAN, A.L.; LOMBI, E.; McLAUGHLIN, M.J. Metal bioaccumulation and toxicity in soils: why bother with speciation. **Australian Journal Chemical**, Collingwood, v.56, p.77-91, 2003.
- NRIAGU, J.O. A silent epidemic of environmental metal poisoning. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 50, p. 139-161, 1988.
- NUNES, R.A.; SHULGIN, A.I.; BROCCHI, E.A.; FALLER, M.C.K. Humic substances applied to the purification of the wastewater from INGA Brazilian zinc company. In: INTERNATIONAL MEETING OF IHSS, 12., 2004, São Pedro. **Proceedings...** São Paulo: EMBRAPA, 2004. 788 p.
- NYAMANGARA, J. Use of sequential extraction to evaluate zinc and copper in a soil amended with sewage sludge and inorganic salts. **Agriculture, Ecosystems, Environment**, Amsterdam, v.69, n.2, p.135-141, June 1998.
- OLIVEIRA, F.C. **Metais pesados e formas nitrogenadas em solos tratados com lodo de esgoto**. 1995. Tese (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA LUIZ DE QUEIROZ, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, Piracicaba, 1995.
- OLIVEIRA, F.C. **Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo urbano em um Latossolo Vermelho Amarelo cultivado com cana-de-açúcar**. 2000. 191 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.
- OLIVEIRA, C.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N. Solubilidade de metais em solos tratados com lodo de esgoto enriquecido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Viçosa, v. 27, n.1, p.171-181, jan./mar. 2003.
- OLIVER, M.A. Soils and human health: a review. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 48, p. 573-592, 1997.
- OLOMU, M.O., RACZ, G.J.; CHO, C.M. Effect of flooding on the Eh, pH, and concentrations of Fe and Mn in several Manitoba soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v.37, p.220-224, 1973.
- OWENS, G.; VERITY, K. F.; McLAUGHLIN, M. J.; SINGLETON, I.; REID, R. J.; SMITH, F. A. Determination of NTA and EDTA and speciation of their metal complexes in aqueous solution by capillary electrophoresis. **Environmental Science Technology**, Washington, v.34, n.5, p.885-891, 2000.
- PAGOTTO, C.; REMY, N.; LEGRET, M.; LE CLOIREC, P. Heavy metal pollution of road dust and roadside soil near a major rural highway. **Environmental Technology**, London, v. 22, n. 3, p. 307-319, Mar. 2001.

PAIVA, H.N.; CARVALHO, J. G.; SIQUEIRA, J. O. Efeito de Cd, Ni, Pb e Zn sobre mudas de cedro (*Cedrela fissilis* Vell.) e ipê-roxo (*Tabebuia impetiginosa* (Mart.) Standley) em solução nutritiva. **Revista Árvore**, Viçosa, v.24, p. 369-378, 2000.

PARKER, D.R.; PAGE, A.L.; THOMAS, D.N. Salinity and boron tolerances of candidate plants for removal of selenium from soils. **Journal Environmental Quality**, Madison, v.20, p.157-164, 1991.

PEREIRA, B.F.F. **Potencial fitorremediador das culturas de feijão-de-porco, girassol e milho cultivadas em latossolo vermelho contaminado com chumbo**. 68 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical/Gestão de Recursos Agroambientais) –Instituto Agronômico, 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, P. 70-84, 1992.

PUNZ, W.F.; SIEGHARDT, H. The response of roots of herbaceous plant species to heavy metals. **Environmental and Experimental Botany**, Elmsford, v. 44, n.1, p. 85-98, 1993.

RAIJ, B. van. **Manejo da fertilidade do solo**. Piracicaba: Potafós, 1991.343p.

RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. ; FURLANI, A.M.C. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2.ed. Campinas, Instituto Agronômico: Fundação IAC, 1996. 285 p. (Boletim Técnico, 100).

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; ABREU, C.A. Os métodos de análise química do sistema IAC de análise de solo no contexto nacional. In: RAIJ, B.van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. p.251-261.

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.; CURI, N.; SIQUEIRA, J.O.; MOTTA, P.E.F. Metais pesados em solos de área de rejeitos de indústria de processamento de zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, p. 453-464, 1999.

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, 25:495-507, 2001.

RODELLA, A.A.; ALCARDE, J.C. Avaliação de materiais orgânicos empregados como fertilizantes. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.51, n.32, 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 Agronômico, Campinas, 2005.

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

RULKENS, W. H.; TICHY, R.; GROTENHUIS, J.T.C. Remediation of polluted soil and sediment: perspectives and failures. **Water Science and Technology**, Oxford, v.37, p.27-35, 1998.

SAH, R.M.; MILLER, R.O. Spontaneous reaction for acid dissolution of biological tissues in closed vessels. **Analytical Chemistry**, Easton, v. 64, n. 2, p. 230-233, 1992.

SALAM, A.K.; HELMKE, P.A. The dependence of free ionic activities and total dissolved concentrations of copper and cadmium in soil solution. **Geoderma**, Wageningen, v. 83, p. 281-291, 1998.

SALT, D.E.; BLAYLOCK, M.; KUMAR, P.B.A.N.; DUSHENKOV, V.; ENSLEY, B.D.; CHET, I.; RASKIN, I. Phytoremediation: A novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. **Biotechnology**, Frankfurt, v. 13, p. 468-474, 1995.

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

SANTOS, G.C.G; ABREU, C.A.; CAMARGO, O.A.; ABREU, M.F. Pó-de-aciaria como fonte de zinco para o milho e seu efeito na disponibilidade de metais pesados. **Bragantia**, Campinas, v.61, n.3, p. 257-266, 2002.

SARRUGE, J.R.; HAAG, H.P. **Análises químicas em plantas**. Piracicaba: ESALQ, 1974. 56p.

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.

SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W.; ALLEN, H.E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 34, n. 7, p. 1125-1131, 2000.

SAUVÉ, S.; McBRIDE, M. B.; HENDERSHOT, W.H. Speciation of lead in contaminated soils. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 98, n. 2, p. 149-155, 1997.

SAUVÉ, S.; NORVELL, W.A.; McBRIDE, M.; HENDERSHOT, W. Speciation and complexation of cadmium in extracted soil solutions. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 34, p. 291-296, 2000.

SCHAT, H.; KALIF, M.M.A. Are phytochelatins involved in differential metal tolerance or do they merely reflect metal-imposed strain? **Plant Physiology**, Rockville, v. 99, p.1475-1480, 1992.

SCHMIDT, U. Enhancing phytoextraction: the effect of chemical soil manipulation on mobility, plant accumulation and leaching of heavy metals. **Journal Environmental Quality**, Madison, v.32, p.1939 – 1954, 2003.

SCHNOOR, J.L. **Phytoremediation of soil and groundwater**: technology evaluation report TE-02-01. Iowa: GWRTAC Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, 2002.

SHAW, A.J. **Heavy metal tolerance in plants**: evolutionary aspects. New York: CRC Press, 1989. 355p.

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.

SHUMAN, L.M. Separating soil iron and manganese-oxide fractions form microelement analysis. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 46, p. 1099-1102, 1982.

SHUMAN, L.M. Chemical forms of micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M.; WELCH, R.M. (Ed.). **Micronutrientes in agriculture**. Madison: SSSA, 1991. p.113- 144.

SHUMAN, L.M. Effect of organic waste amendments on cadmium and lead in soil fractions of two soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 29, p. 2939-2952, 1998.

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

SILVA, F.R.; FERREYRA, H. Boro total e solúvel e suas relações com alguns atributos dos solos do Estado do Ceará. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, p. 595-602, 1998.

SILVIERA, D.J.; SOMMERS, L.E. Extractability of copper, zinc, cadmium, and lead in soils incubated with sewage sludge. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 6, p. 47-52, 1977.

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.

SMITH, L.A.; MEANS, J.L.; CHEN, A.; ALLEMAN, B.; CHAPMAN, C.C.; TIXIER, J.S.; BRAUNING, S.E.; GAVASKAR, A.R.; ROYER, M.D. **Remediation options for metals contaminated sites**. Boca Raton: CRC Press, 1995.

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.

SOARES, C.R.F.S.; ACCIOLY, A.M.A.; MARQUES, T.C.L.L.S.M.; SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S. Acúmulo e distribuição de metais pesados nas raízes, caule e folhas de mudas de árvores em solo contaminado por rejeitos de indústria de zinco. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, Londrina, v. 13, n. 3, p. 302-315, 2001.

SOARES, C.R.F.S.; ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S. Diagnóstico e reabilitação de áreas degradadas pela contaminação por metais pesados. In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS: ÁGUA E BIODIVERSIDADE, 5., 2002, Belo Horizonte. **Palestras...** Belo Horizonte: Sociedade Brasileira de Recuperação de áreas Degradadas, 2002. p. 56-82.

SOUZA, E.C.A.; FERREIRA, M.E. Zinco no solo. In: SIMPÓSIO SOBRE MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA, 1988, Jaboticabal. **Anais...** Jaboticabal: UNESP, 1988. p. 279-319.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277 p.

SPOSITO, G. The future of an illusion: Ion activities in soil solutions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 48, p. 514-518, 1984.

SPOSITO, G.; MATTIGOD, V. **Geochem**: a computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solutions and other natural water systems. Riverside: The Kearney Foundation, 1980. 92 p.

STEVENSON, F.J.; ARDAKANI, M.S. Organic matter reactions involving micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. Madison: SSSA, 1972, chap.5, p.79-114.

STROBEL, B.W.; HASEN, H.C.B.; BORGGGAARD, O.K.; ANDERSEN, M.K.; RAULUND-RASMUSSEN, K. Cadmium and cooper release kinetics in relation to afforestation of cultivated soil. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 65, n. 8, p. 1233-1242, Nov. 2001.

SUTHERLAND, R.A.; TACK, F.M.G.; TOLOSA, C.A.; VERLOO, M.G. Operationally defined metal fractions in road deposited sediment, Honolulu, Hawaii. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 29, p. 1431-1439, 2000.

TAN, K.H. **Environmental soil science**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 2000. 452p.

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

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**, Baltimore, v.59, n.2, p.395-404, 1995.

TOTH, A. Utilization of peatland for purification and emplacement of communal sewage mud. In: INTERNATIONAL PEAT CONGRESS, 6., 1980, Dunluth. **Proceedings...Minnesota**: Fisher, 1980. p.711-712.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Introduction to phytoremediation**: EPA/600/r-99/107. Cincinnati, 2000.

TWARDOWSKA, I.; KYZIOL, J.; GOLDRATH T.; AVNIMELECH, Y. Adsorption of zinc onto peat from peatlands of Poland and Israel. **Journal of Geochemical Exploration**, Elmsford, v. 66, P. 387-405, 1999.

VALADARES, J.M.A.S. Zinco em solos do Estado de São Paulo. I. Zinco total. **Bragantia**, Campinas, v. 34, p. 133-139, 1975.

VANGRONVELD, J.; ASSCHE, F. van ; CLIJSTERS, H. Reclamation of a bare industrial area contaminated by nonferrous metals: in situ metal immobilization and revegetation. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 87, n. 1, p. 51-59, Jan. 1995.

VANGROSVELD, J.; RUTTENS, A. In situ reclamation techniques for heavy metal contaminated soils. In: SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S.; LOPES, A.S.; GUILHERME, L.R.G.; FURTINI NETO, A.E.; FAQUIN, V.; CARVALHO, J.G. (Ed.). **Interrelação fertilidade, biologia do solo e nutrição de plantas**. Lavras; Viçosa: SBCS; DCS; UFLA, 1999. p.389-404.

VILAR, T.B. **Efeito da turfa na descontaminação de solos com cádmio recorrendo a plantações de sorgo**. 2002. 54p. Monografia (Licenciatura em Engenharia do Ambiente) - Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2002.

VILLARROEL, J.R.; CHANG, A.C.; AMRHEIN, C. Cd and Zn phytoavailability of a field-stabilized sludge-treated soil. **Soil Science**, Baltimore, v.155, p. 197-205, 1993.

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.

WALLACE, G.A.; WALLACE, A. Lead and other potentially toxic heavy metals in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.25, p.137-141, 1994.

WESTALL, J.; ZACHARY, J.L.; MOREL, F.M.M. **MINEQL**: A computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems. Massachusetts: Mass. Inst. Tech. Dept. Civil Eng. Tech., 1979. 91p. (Note, 18).

WESTALL, J. **MICROQL: I. A chemical equilibrium program in BASIC II**. Computation of adsorption in BASIC. Dubendorf: Swiss Inst. Tech. EAWAG, 1979. 77p.

WU, Q.; HENDERSHOT, W.H.; MARSHALL, W.D.; GE, Y. Speciation of cadmium, copper, lead and zinc in contaminated soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 31, p. 1129-1144, 2000.

YANG, X.; BALIGAR, V.C.; MARTENS, D. C.; CLARK, E R. B. Cadmium effects on influx and transport of mineral nutrients in plant species. **Journal Plant Nutrition**, New York v.19, n.384, p.643-656, 1996.

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. 91p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical/Gestão de Recursos Agroambientais) – Instituto Agronômico, Campinas, 2003.

ZHIPEI, Z.; JUNLU, Y.; ZENGHUI, W.; PIYA, C. A preliminary study of the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{2+} from wastewaters with several chinese peats. In: INTERNATIONAL PEAT CONGRESS, 7., 1984, Dublin. **Proceedings...** Dublin, 1984. p. 147-152.

ZHU, Y.L.; ZAYED, A.M.; QUIAN, J.H.; SOUZA, M.; TERRY, N. 1999. Phytoaccumulation of trace element by wetland plants: II. Water hyacinth. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.28, p. 339-344, 1999.

ANEXOS

ANEXO A - Resumo ANOVA GLM para o efeito das espécies na produção de matéria seca

Fonte de variação para Zn	G.L.	F	P \leq
Espécies	3	19,59	0,0005
C.V.	17,19		

ANEXO B - Resumo ANOVA GLM para o efeito das espécies na concentração de Zn, Cu, Mn e Pb na parte aérea

Fonte de variação B	G.L.	F	P \leq
Plantas	3	7,63	0,0099
C.V.	9,81		
Fonte de variação Zn			
Plantas	3	31,63	0,0001
C.V.	16,18		
Fonte de variação Cu			
Plantas	3	12,63	0,0021
C.V.	29,10		
Fonte de variação Mn			
Plantas	3	60,46	0,0001
C.V.	17,93		
Fonte de variação Pb			
Plantas	3	16,11	0,0009
C.V.	12,34		

ANEXO C - Resumo ANOVA GLM para o efeito das espécies na concentração de Zn, Cu, Mn e Pb na raiz

Fonte de variação B	G.L.	F	P \leq
Plantas	3	753,97	0,0000
C.V.	37,62		
Fonte de variação Zn			
Plantas	3	8,62	0,0069
C.V.	28,20		
Fonte de variação Cu			
Plantas	3	20,63	0,0004
C.V.	30,01		
Fonte de variação Mn			
Plantas	3	15,41	0,0011
C.V.	35,26		
Fonte de variação Pb			
Plantas	3	25,36	0,0002
C.V.	40,01		

ANEXO D - Resumo ANOVA GLM para o efeito das espécies na quantidade acumulada de Zn, Cu, Mn e Pb nos vasos

Fonte de variação B	G.L.	F	P \leq
Plantas	3	35,88	0,0001
C.V.	8,50		
Fonte de variação Zn			
Plantas	3	11,63	0,0027
C.V.	17,88		
Fonte de variação Cu			
Plantas	3	3,90	0,0549
C.V.	42,25		
Fonte de variação Mn			
Plantas	3	8,24	0,0079
C.V.	40,46		
Fonte de variação Pb			
Plantas	3	1,60	0,2648
C.V.	16,67		

ANEXO E- Resumo ANOVA GLM para o efeito das espécies na quantidade adsorvida de Zn, Cu, Mn e Pb nas raízes

Fonte de variação B	G.L.	F	P \leq
Plantas	3	18,34	0,0006
C.V.	17,50		
Fonte de variação Zn			
Plantas	3	1,30	0,3403
C.V.	35,13		
Fonte de variação Cu			
Plantas	3	44,60	0,0001
C.V.	29,96		
Fonte de variação Mn			
Plantas	3	6,59	0,0149
C.V.	47,08		
Fonte de variação Pb			
Plantas	3	2,04	0,1871
C.V.	39,53		

ANEXO F - Resumo ANOVA GLM para o efeito dos materiais orgânicos sobre a produção de matéria seca na parte aérea da *Brassica juncea*

Fonte de variação Matéria Seca	G.L.	F	P \leq
Materiais Orgânicos	2	1,14	0,332
Dose	4	1,94	0,130
Materiais x Dose	8	0,84	0,579
C.V.	19,23		

ANEXO G - Resumo ANOVA GLM para o efeito dos materiais orgânicos sobre a concentração de B, Zn, Cu, Mn e Pb na *Brassica juncea*

Fonte de variação B	G.L.	F	P \leq
Materiais Orgânicos	2	7,60	0,002
Dose	4	1,91	0,134
Materiais x Dose	8	1,09	0,396

Fonte de variação para Zn	G.L.	F	P \leq
Materiais Orgânicos	2	6,48	0,005
Dose	4	4,98	0,003
Materiais x Dose	8	1,68	0,144
C.V.	23,29		

Fonte de variação para Cu	G.L.	F	P \leq
Materiais Orgânicos	2	4,34	0,022
Dose	4	2,73	0,048
Materiais x Dose	8	2,78	0,020
C.V.	29,29		

Fonte de variação para Mn	G.L.	F	P \leq
Materiais Orgânicos	2	20,77	0,000
Dose	4	3,09	0,031
Materiais x Dose	8	4,72	0,001
C.V.	75,48		

Fonte de variação para Pb	G.L.	F	P \leq
Materiais Orgânicos	2	5,10	0,012
Dose	4	1,88	0,141
Materiais x Dose	8	0,51	0,836
C.V.	15,11		

ANEXO H - Resumo ANOVA GLM para o efeito dos materiais orgânicos sobre a quantidade acumulado de B, Zn, Cu, Mn e Pb em na *Brassica juncea*

Fonte de variação B	G.L.	F	P \leq
Materiais Orgânicos	2	2,82	0,075
Dose	4	3,36	0,022
Materiais x Dose	8	0,57	0,792
C.V.	23,80		
Fonte de variação para Zn	G.L.	F	P \leq
Materiais Orgânicos	2	6,96	0,003
Dose	4	7,45	0,000
Materiais x Dose	8	1,48	0,207
C.V.	27,41		
Fonte de variação para Cu	G.L.	F	P \leq
Materiais Orgânicos	2	2,06	0,145
Dose	4	2,87	0,040
Materiais x Dose	8	3,62	0,005
C.V.	28,43		
Fonte de variação para Mn	G.L.	F	P \leq
Materiais Orgânicos	2	19,28	0,000
Dose	4	1,95	0,128
Materiais x Dose	8	4,24	0,002
C.V.	82,85		
Fonte de variação para Pb	G.L.	F	P \leq
Materiais Orgânicos	2	2,78	0,078
Dose	4	2,85	0,041
Materiais x Dose	8	0,95	0,493
C.V.	21,25		

ANEXO I - Resumo ANOVA GLM para o efeito dos materiais orgânicos sobre o teor de de Zn,
Cu, Mn e Pb extraído por DTPA

Fonte de variação para Zn	G.L.	F	P _≤
Materiais Orgânicos	2	208,73	0,000
Dose	4	158,14	0,000
Materiais x Dose	8	18,61	0,000
C.V.	2,06		
Fonte de variação para Cu	G.L.	F	P _≤
Materiais Orgânicos	2	31,94	0,000
Dose	4	180,88	0,000
Materiais x Dose	8	8,07	0,000
C.V.	3,13		
Fonte de variação para Mn	G.L.	F	P _≤
Materiais Orgânicos	2	14,90	0,000
Dose	4	8,16	0,000
Materiais x Dose	8	6,96	0,000
C.V.	12,59		
Fonte de variação para Pb	G.L.	F	P _≤
Materiais Orgânicos	2	75,26	0,000
Dose	4	150,93	0,000
Materiais x Dose	8	6,64	0,000
C.V.	3,12		

ANEXO J - Resumo ANOVA GLM para o efeito dos materiais orgânicos sobre o teor de B, Zn, Cu, Mn e Pb extraído por CaCl_2

Fonte de variação B	G.L.	F	$P \leq$
Materiais Orgânicos	2	4,74	0,016
Dose	4	2,10	0,105
Materiais x Dose	8	1,52	0,192
C.V.	12,02		
Fonte de variação para Zn	G.L.	F	$P \leq$
Materiais Orgânicos	2	47,19	0,000
Dose	4	22,17	0,000
Materiais x Dose	8	7,63	0,000
C.V.	12,68		
Fonte de variação para Cu	G.L.	F	$P \leq$
Materiais Orgânicos	2	11,69	0,000
Dose	4	18,11	0,000
Materiais x Dose	8	4,93	0,001
C.V.	16,78		
Fonte de variação para Mn	G.L.	F	$P \leq$
Materiais Orgânicos	2	76,07	0,000
Dose	4	58,29	0,000
Materiais x Dose	8	18,67	0,000
C.V.	6,83		
Fonte de variação para Pb	G.L.	F	$P \leq$
Materiais Orgânicos	2	149,60	0,000
Dose	4	11,91	0,000
Materiais x Dose	8	6,16	0,000
C.V.	40,71		

ANEXO K - Resumo ANOVA GLM para o efeito dos materiais orgânicos sobre o teor de Zn, Cu, Mn e Pb na solução do solo

Fonte de variação para Zn			
	G.L.	F	P _≤
Materiais Orgânicos	2	49,62	0,000
Dose	4	3,99	0,010
Materiais x Dose	8	5,48	0,000
C.V.	26,20		
Fonte de variação para Cu			
	G.L.	F	P _≤
Materiais Orgânicos	2	69,88	0,000
Dose	4	7,45	0,000
Materiais x Dose	8	14,82	0,000
C.V.	27,56		
Fonte de variação para Mn			
	G.L.	F	P _≤
Materiais Orgânicos	2	17,27	0,000
Dose	4	3,44	0,020
Materiais x Dose	8	3,73	0,004
C.V.	34,77		
Fonte de variação para Pb			
	G.L.	F	P _≤
Materiais Orgânicos	2	1,70	0,200
Dose	4	0,85	0,504
Materiais x Dose	8	0,61	0,763
C.V.	115,53		

ANEXO L - Resumo ANOVA GLM para o efeito dos materiais orgânicos sobre os teores de Zn, Cu, Mn e Pb na fração solúvel/trocável

Fonte de variação para Zn	G.L.	F	P _≤
Materiais Orgânicos	2	24,94	0,0001
Dose	3	19,54	0,0001
Repetição	2	3,70	0,375
C.V.	11,7		
Fonte de variação para Cu	G.L.	F	P _≤
Materiais Orgânicos	2	31,85	0,0001
Dose	3	18,81	0,0001
Repetição	2	0,51	0,6073
C.V.	21,29		
Fonte de variação para Mn	G.L.	F	P _≤
Materiais Orgânicos	2	13,79	0,0001
Dose	3	9,27	0,0002
Repetição	2	0,11	0,8986
C.V.	23,18		
Fonte de variação para Pb	G.L.	F	P _≤
Materiais Orgânicos	2	1,09	0,3486
Dose	3	1,53	0,2293
Repetição	2	1,16	0,3284
C.V.	139,3		

ANEXO M - Resumo ANOVA GLM para o efeito dos materiais orgânicos sobre os teores de Zn, Cu, Mn e Pb na fração matéria orgânica

Fonte de variação para Zn	G.L.	F	P _≤
Materiais Orgânicos	2	3,79	0,0349
Dose	3	7,58	0,0007
Repetição	2	1,19	0,319
C.V.	17,85		
Fonte de variação para Cu	G.L.	F	P _≤
Materiais Orgânicos	2	0,64	0,5340
Dose	3	23,19	0,0001
Repetição	2	2,05	0,1482
C.V.	19,76		
Fonte de variação para Mn	G.L.	F	P _≤
Materiais Orgânicos	2	1,40	0,2635
Dose	3	5,87	0,0030
Repetição	2	0,79	0,4645
C.V.	18,18		
Fonte de variação para Pb	G.L.	F	P _≤
Materiais Orgânicos	2	2,86	0,0741
Dose	3	12,29	0,0001
Repetição	2	1,65	0,2104
C.V.	23,37		

ANEXO N - Resumo ANOVA GLM para o efeito dos materiais orgânicos sobre os teores de Zn, Cu, Mn e Pb na fração óxidos

Fonte de variação para Zn	G.L.	F	P _≤
Materiais Orgânicos	2	14,67	0,0001
Dose	3	0,81	0,5015
Repetição	2	0,03	0,9688
C.V.	13,77		
Fonte de variação para Cu	G.L.	F	P _≤
Materiais Orgânicos	2	3,42	0,0469
Dose	3	12,42	0,0001
Repetição	2	0,61	0,5523
C.V.	6,43		
Fonte de variação para Mn	G.L.	F	P _≤
Materiais Orgânicos	2	4,64	0,0181
Dose	3	1,15	0,3464
Repetição	2	0,95	0,3980
C.V.	14,54		
Fonte de variação para Pb	G.L.	F	P _≤
Materiais Orgânicos	2	0,69	0,5076
Dose	3	9,02	0,0002
Repetição	2	4,77	0,0165
C.V.	9,90		

ANEXO O - Resumo ANOVA GLM para o efeito dos materiais orgânicos sobre os teores de Zn, Cu, Mn e Pb na fração residual

Fonte de variação para Zn	G.L.	F	P _≤
Materiais Orgânicos	2	2,58	0,0939
Dose	3	1,02	0,4008
Repetição	2	2,84	0,0751
C.V.	10,13		
Fonte de variação para Cu	G.L.	F	P _≤
Materiais Orgânicos	2	4,67	0,0177
Dose	3	1,22	0,3216
Repetição	2	0,83	0,4472
C.V.	12,13		
Fonte de variação para Mn	G.L.	F	P _≤
Materiais Orgânicos	2	0,88	0,4273
Dose	3	1,05	0,3857
Repetição	2	1,08	0,3536
C.V.	62,72		
Fonte de variação para Pb	G.L.	F	P _≤
Materiais Orgânicos	2	20,64	0,0001
Dose	3	0,12	0,9479
Repetição	2	2,67	0,0866
C.V.	13,35		