

UFRRJ

INSTITUTO DE AGRONOMIA

**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO**

DISSERTAÇÃO

***Avaliação de *Pennisetum purpureum* Schum. na
Fitorremediação de Zinco e Cádmio em Solo
Enriquecido com Resíduo***

Vinicius Sampaio do Nascimento

2008



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

**AVALIAÇÃO DE *PENNISETUM PURPUREUM SCHUM* NA
FITORREMEDIAÇÃO DE ZINCO E CÁDMIO EM SOLO
ENRIQUECIDO COM RESÍDUO**

VINICIUS SAMPAIO DO NASCIMENTO

Sob a Orientação da Professora
Clarice de Oliveira

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

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

Seropédica, RJ
Fevereiro de 2008

633.2
N244a
T

Nascimento, Vinicius Sampaio do, 1978-
Avaliação de *Pennisetum Purpureum Schum*
na fitorremediação de zinco e cádmio em
solo enriquecido com resíduo / Vinicius
Sampaio do nascimento - 2008.
76f. : il.

Orientador: Clarisse de Oliveira.
Dissertação (Mestrado) - Universidade
Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de
Pós-Graduação em Agronomia.
Bibliografia: f. 52-60

1. Capim-elefante - Teses. 2. Química
do solo - Teses. 3. Metais pesados -
Teses. 4. Fitorremediação - Teses. I.
Oliveira, Clarisse de, 1960-. II.
Universidade Federal Rural do Rio de
Janeiro. Curso de Pós-Graduação em
Agronomia. III. Título.

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

VINICIUS SAMPAIO DO NASCIMENTO

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

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 25/02/2008

Clarice de Oliveira. Dra. UFRRJ
(Orientador)

Fabiana Soares dos Santos. Dra. UFF

Daniel Perez Vidal, Dr. Embrapa CNPS

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação, a todos aqueles que lutaram por anos ininterruptos para ampliar os seus horizontes, além dos berços onde nasceram, e pela própria superação chegaram a onde nunca imaginaram.

AGRADECIMENTOS

À minha querida família pelo apoio em todas as conquistas da minha vida, sendo esta e, todas as outras, deles também.

À minha esposa Márcia Maria Bezerra do Nascimento pelo companheirismo, trabalho e apoio no dia a dia.

A todos os meus queridos amigos pela compreensão dos meus momentos de ausência.

Ao professor Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho, o qual foi meu orientador de iniciação científica na UFRRJ por três anos consecutivos, pelo ensino da atividade de pesquisa e o questionar científico.

À minha orientadora professora Clarice de Oliveira, que enfrentou junto comigo o desafio desta dissertação.

Ao professor Nelson Mazur, o nosso vizinho da frente ao laboratório de Química do Solo, pelos esclarecimentos no cotidiano.

Aos estagiários do Laboratório de Química do solo, em especial ao Heider Alves Francopela ajuda comprometida com o trabalho eficiente.

Ao amigo Márcio Osvaldo Lima Magalhães de muitos anos, o qual tive o prazer de cursar com ele minha graduação e mestrado.

À amiga Ana Carolina Callegario Pereira pelas gargalhadas.

Ao professor Everaldo Zonta, pela incansável ajuda e paciência.

À professora Lucia Helena Cunha dos Anjos pela ajuda e pelo belo trabalho no curso de pós - graduação.

Ao curso de Pós - Graduação em Agronomia - Ciência do Solo, pela estrutura e ensino.

Ao Departamento de Solos do Instituto de Agronomia da UFRRJ, pelas instalações cedidas.

À EMBRAPA Agrobiologia, na figura do pesquisador Dr. Segundo Urquiaga, pelo material vegetal propagativo cedido.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Ao amigo Fabrício Ikeda companheiro de todos os dias e trabalhador incansável.

BIOGRAFIA

Vinicius Sampaio do Nascimento, filho de Roberto do Nascimento e Sandra Maria Sampaio do Nascimento, nasceu em 26 de outubro de 1978, na cidade de Foz do Iguaçu – PR, é casado com Márcia Maria Bezerra do Nascimento. Graduiu-se em Engenharia Agrônômica no ano de 2006, na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, sendo bolsista de iniciação científica do CNPq na área de Química e Poluição do Solo, de 2003 a 2006. Em março de 2006 ingressou no Mestrado no Curso de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo da UFRRJ, onde foi bolsista da CAPES por dois anos.

RESUMO

Nascimento, Vinicius Sampaio. **Avaliação de *Pennisetum purpureum schum.* na fitorremediação de zinco e cádmio em solo enriquecido com resíduo.** 2008. 64f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2008.

Para atender a demanda crescente por bens e serviços da sociedade moderna houve um incremento da atividade industrial, se destacando a siderurgia pela versatilidade de emprego dos seus produtos. Entretanto, assim como toda atividade humana há a geração de resíduos que podem conter contaminantes, dentre estes os metais pesados, que se dispostos de forma inadequada representam um risco a o homem e outros organismos vivos. Em solos os metais pesados podem existir em diferentes formas químicas, apresentando cada uma delas um grau de disponibilidade, sendo o teor total um indicativo de contaminação do solo. A fitorremediação é uma técnica da bioremediação, que utiliza o cultivo de plantas para remediar solos e águas contaminadas, seja pela extração (fitoextração) ou estabilização (fitoestabilização) do contaminante no ambiente. O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito do cultivo de *Pennisetum purpureum Schum.*, na distribuição das frações químicas de zinco e cádmio no solo, em três valores de pH, após a contaminação com resíduo industrial contendo altos teores destes elementos, e a sua possível influência na germinação e desenvolvimento da planta. Foi conduzido um experimento inteiramente casualizado no sistema fatorial 2x2x3, em amostra de horizonte Bt de um Argissolo Amarelo, contaminado e não contaminado, com resíduo da Cia Mercantil e Industrial Ingá, com e sem cultivo de *Pennisetum purpureum Schum.*, e recebendo a aplicação de três doses de CaCO₃. O solo utilizado foi coletado no município de Pinheiral – RJ, sendo parte da amostra contaminada com resíduo (66,67 g kg⁻¹), para elevar o teor pseudo-total de Zn a valores superiores a 1500 mg kg⁻¹. A amostra contaminada e não contaminada foi dividida em três grupos cada um recebeu uma dose diferente de CaCO₃ (0,00; 0,75; 1,5 mg kg⁻¹). Posteriormente sendo incubadas por 40 dias a 80% da capacidade de campo. Após a incubação foram plantados três toletes de *Pennisetum purpureum Schum.*, genótipo Cameroon, em cada unidade cultivada. Aos 18 dias após o plantio foram avaliadas a germinação e a altura média das plântulas. Aos 135 dias após o plantio foram coletadas a parte aérea e raiz das plantas. Os substratos foram amostrados após a incubação e no final do experimento. Nestes substratos foi determinado o pH em água e, para os tratamentos que receberam resíduo, os teores de Zn e Cd nas seguintes frações: solúvel (F1), trocável (F2), precipitada (F3), adsorvida mais fortemente (F4) e residual (F5). Os extratores utilizados para a determinação das frações foram: água deionizada, MgCl₂, ácido acético, DTPA e água régia. Os resultados mostraram que a germinação e o desenvolvimento de *Pennisetum purpureum Schum.* foram limitados pelo teor de Cd e principalmente de Zn nas frações mais biodisponíveis (F1 e F2). Os teores de Zn na fração solúvel (F1) superiores a 125 mg kg⁻¹, provocaram redução na germinação e no desenvolvimento inicial da cultura. O cultivo de *Pennisetum purpureum Schum.* promoveu redução do pH do solo de todos os tratamentos, tendo favorecido a solubilidade de Zn dos substratos contaminados. Teores foliares de Zn superiores a 1380 mg kg⁻¹ provocaram acentuada redução no crescimento e sintomas de fitotoxidez. O *Pennisetum purpureum Schum.* não se comportou como hiperacumulador de Zn e Cd, mas apresentou acumulação de Zn e eficiência na remediação de Zn e Cd.

Palavras-chave: Frações químicas do solo. Metais pesados. Capim-elefante.

ABSTRACT

Nascimento, Vinicius Sampaio. **Evaluation of *Pennisetum purpureum* Schum. in the phytoremediation of zinc and cadmium in soil enriched with waste.** 2008. 64p. Dissertation (Master Science in Agronomy, Soil Science). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2008.

To meet growing demand for goods and services of modern society there is an increase in industrial activity, is highlighting the versatility of steel for use of its products. Meanwhile, as well as all human activity there is the generation of waste that may contain contaminants, among these heavy metals, which are arranged in an inappropriate manner pose a risk to humans and other living organisms. In soil heavy metals can exist in different chemical forms, presented each of them a degree of availability, and the total content of an indication of soil contamination. The phytoremediation is a technique of bioremediation, which uses the cultivation of plants to remediate contaminated soil and water, either by the extraction (phytoextraction) or stabilization (phytostabilization) of the contaminant in the environment. The objective was to evaluate the effect of the culture of *Pennisetum purpureum* Schum., the distribution of chemical fractions of zinc and cadmium in the soil, in three of pH values, after contamination with industrial waste containing high levels of these elements, and their possible influence germination and development of the plant. It was conducted in a completely randomized experiment 2x2x3 factorial system, in a sample of Bt horizon of a Argisol Yellow, contaminated and not contaminated with residue from Cia Mercantile and Industrial Ingá, with and without cultivation of *Pennisetum purpureum* Schum., and receiving the application of three doses of CaCO₃. The soil used was collected in the municipality of Pinheiral - RJ, being part of the sample contaminated with waste (66.67 g kg⁻¹) to raise the level pseudo-Zn total of the values above 1500 mg kg⁻¹. The sample was contaminated and not contaminated divided into three groups each received a different dose of CaCO₃ (0.00, 0,75; 1,5 mg kg⁻¹). After being incubated for 40 days to 80% of the field capacity, there were planted three Seedpieces of *Pennisetum purpureum* Schum., genotype Cameroon, in each unit cultivated. At 18 days after planting and germination were evaluated at the average height of the seedlings. At 135 days after planting were collected to shoot and root plants. The substrates were sampled after hatching and at the end of the experiment. In substrates was determined the pH in water and, for the treatments that received waste, the levels of Zn and Cd in the following fractions: soluble (F1), exchangeable (F2), precipitated (F3), absorbed more strongly (F4) and residual (F5). The extractors used to determine the fractions were: deionized water, MgCl₂, acetic acid, DTPA and aqua regia. The results showed that the germination and development of *Pennisetum purpureum* Schum. were limited by the content of Cd and mainly in fractions of Zn more bioavailable (F1, F2). The levels of Zn in the soluble fraction (F1) exceeding 125 mg kg⁻¹, caused a reduction in the germination and the initial development of culture. The cultivation of *Pennisetum purpureum* Schum. promoted reduction of soil pH of all treatments, and favored the solubility of Zn of contaminated substrates. Leaf contents of Zn greater than 1380 mg kg⁻¹ caused sharp reduction in growth and phytotoxicity symptoms. The *Pennisetum purpureum* Schum did not show a behavior as plants hyperaccumulative of Zn and Cd, but they showed Zn accumulation and they were efficient in the remediation of Zn and Cd.

Keywords: Fractions soil chemical. Heavy metals. Elephant grass.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Análise química de amostras do resíduo Ingá.	3
Tabela 2: Teores pseudo-totais, solúveis e lixiviáveis de alguns metais pesados no resíduo da Ingá.	3
Tabela 3: Número de definições por propriedade química para o termo metais pesados.	5
Tabela 4: Teor médio natural de alguns metais pesados nos principais tipos de rochas.	7
Tabela 5: Impacto de atributos do solo na mobilidade de metais pesados.	8
Tabela 6: Teor normal e crítico de alguns metais pesados para as plantas.	12
Tabela 7: Algumas características químicas do solo em estudo.	14
Tabela 8: Algumas características físicas da amostra de solo em estudo.	14
Tabela 9: Teores pseudo-totais, solúveis e lixiviáveis de alguns metais pesados no resíduo da Ínga.	16
Tabela 10: Valores orientadores estabelecidos para solos do Estado de São Paulo.	16
Tabela 11: Tratamentos do experimento.	16
Tabela 12: Dose e data de aplicação das fontes de nutrientes aplicadas.	17
Tabela 13: Teores de Zn e Cd (mg kg ⁻¹) do solo em estudo por diferentes extratores.	21
Tabela 14: Valores de pH dos tratamentos, após 40 dias de incubação.	22
Tabela 15: Valores de pH dos tratamentos sem resíduo, 135 dias após a instalação do experimento.	22
Tabela 16: Valores de pH dos tratamentos com resíduo, 135 dias após a instalação do experimento.	22
Tabela 17: Massa seca da parte aérea, raiz e total; relação Raiz/Parte aérea e volume de raízes dos tratamentos.	33
Tabela 18: Equações de regressão e coeficiente de determinação da massa seca total, de parte aérea e raiz dos tratamentos que receberam resíduo com o teor de Zn e Cd.	34
Tabela 19: Equações de regressão e coeficiente de determinação do volume de raízes dos tratamentos que receberam resíduo com o teor de Zn e Cd.	35
Tabela 20: Redução relativa dos parâmetros vegetais avaliados nos tratamentos.	35
Tabela 21: Teores de Zn e Cd na parte aérea e raiz de <i>Pennisetum purpureum Schum.</i>	36
Tabela 22: Quantidade de Zn extraída por <i>Pennisetum purpureum Schum.</i> e percentagem extraída em relação a quantidade total no substrato.	37
Tabela 23: Quantidade de Cd extraída por <i>Pennisetum purpureum Schum.</i> e percentagem extraída em relação à quantidade total no substrato.	37
Tabela 24: Índice de translocação (IT) de Zn e Cd nos tratamentos.	38
Tabela 25: Correlações de Pearson dos teores de Zn e Cd do substrato por extrator, com os teores na parte aérea e raiz da planta.	38

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Vista aérea da montanha de resíduo Ingá e da lagoa de contenção.	3
Figura 2: Dinâmica dos metais pesados no solo	7
Figura 3: Curva de neutralização da acidez do horizonte Bt do Argissolo Amarelo.....	15
Figura 4: Distribuição do teor de Zn nas frações químicas do substrato, após 40 dias de incubação.	23
Figura 5: Distribuição do teor de Zn nas frações químicas dos tratamentos que receberam resíduo, 135 dias após a instalação do experimento..	24
Figura 6: Distribuição do teor de Cd nas frações químicas do substrato, após 40 dias de incubação.	26
Figura 7: Distribuição do teor de Cd nas frações químicas dos tratamentos que receberam resíduo, 135 dias após da instalação do experimento.	27
Figura 8: Similaridade de sintomatologia de fitotoxicidez por excesso de Zn	28
Figura 9: Percentagem de Germinação de <i>Pennisetum purpureum Schum</i> 18 dias após o plantio.	30
Figura 10: Altura média das plântulas de <i>Pennisetum purpureum Schum</i> 18 dias após o plantio.	31

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO DE LITERATURA	2
2.1	Resíduo da Ingá.....	2
2.2	Metais Pesados.....	4
2.3	Zinco	9
2.4	Cádmio	10
2.5	Fitorremediação	11
2.6	Capim-elefante (<i>Pennisetum purpureum Schum.</i>)	12
3	MATERIAL E MÉTODOS	14
3.1	Caracterização dos Materiais	14
3.1.1	Solo.....	14
3.1.2	Curva de Neutralização	14
3.1.3	Resíduo.....	15
3.2	Área e Delimitação Experimental.....	16
3.3	Instalação e Condução do Experimento.....	17
3.4	Métodos Analíticos	18
3.4.1	Solo.....	18
3.4.2	Resíduo.....	19
3.4.3	Substrato dos Tratamentos	19
3.4.4	Planta.....	19
3.5	Tratamento Estatístico dos Dados.....	20
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
4.1	Avaliação do Zn e Cd no Solo	21
4.2	Avaliações nos Substratos.....	21
4.2.1	pH nos tratamentos.....	21
4.2.2	Frações químicas de Zn nos tratamentos contaminados	22
4.2.3	Frações químicas de Cd nos tratamentos contaminados	25
4.3	Avaliações na Planta	28
4.3.1	Sintomas de fitotoxicidade	28
4.3.2	Germinação e altura das plantas germinadas	29
4.3.3	Produção de massa seca e volume de raízes	31
4.3.4	Teor e extração de Zn e Cd pela planta.....	35
4.4	Avaliação da Fitodisponibilidade de Zn e Cd pelos Extratores Químicos	38
5	CONCLUSÕES	39
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40
7	ANEXO	49

1 INTRODUÇÃO

A intensificação da atividade industrial para atender a demanda por bens e serviços da sociedade moderna, vem causando uma série de impactos ambientais, dentre eles a geração dos mais diferentes resíduos. De acordo com o tipo da atividade geradora e com os métodos de tratamento utilizados estes resíduos podem apresentar diferentes contaminantes, dentre eles os metais pesados. O risco de inclusão na cadeia alimentar de metais pesados tóxicos, presentes em solos contaminados, constitui permanente preocupação dos órgãos ambientais no Brasil e no Mundo. Em alguns países são adotadas nestas áreas medidas para reduzi-los.

A remediação de solos contaminados por metais pesados pode ser “ex situ” ou “in situ”. Na remediação “ex situ” o solo é retirado e tratado no próprio local ou levado para uma unidade de tratamento, constituindo uma operação dispendiosa e de elevado risco, sendo utilizada apenas em pequenas áreas e com um alto nível de contaminação. A remediação “in situ” trata o solo contaminado no próprio local sem a sua retirada, sendo usadas técnicas de menor custo, quando comparadas com as “ex situ”, e realizada em grandes áreas com níveis menos drásticos de contaminação. Dentre as técnicas “in situ” destaca-se a biorremediação, que se utiliza de sistemas biológicos para a redução da disponibilidade e limpeza de solos contaminados.

A fitorremediação foi definida como sendo o uso de plantas e seus microrganismos associados em condições agrônomicas otimizadas para remover, conter, transferir, estabilizar e/ou degradar, ou tornar inofensivos os contaminantes, incluindo compostos orgânicos e metais tóxicos (Raskin & Ensley, 2000). Representando em 2005 cerca de 0,5% do mercado de remediação dos Estados Unidos, um montante de 100-150 milhões de dólares anuais (Pilon-Smits, 2005). Nos últimos 10 anos, surgiram inúmeras companhias que exploram este mercado nos Estados Unidos e Europa, dentre elas, a Phytotech, BioPlanta, Union Carbide, Monsanto e Rhone-Poulanc (Nascimento & Xing, 2006).

O teor total de metais pesados no solo é um bom indicativo do seu grau de contaminação, no entanto, não discrimina o teor de cada uma das formas ou frações químicas que o compõe. A interação destas formas ou frações, no sistema sólido - líquido, determina a parte do teor total que está realmente disponível aos seres vivos.

O capim elefante (*Pennisetum purpureum Schum.*) é uma planta que apresenta o sistema radicular bem desenvolvido, uma elevada produção de matéria seca, recobre o solo de forma eficiente e responde bem a diferentes tipos de manejo e condições do solo. Além disso, por ser uma cultura perene, o solo é revolvido por ocasião do plantio e posteriormente apenas na renovação da pastagem.

As características de *Pennisetum purpureum Schum.*, quando manejadas de forma correta, confere ao solo uma proteção aos agentes erosivos. A elevada massa seca produzida por área com a possibilidade de uso na queima direta ou como carvão vegetal para uso em siderurgia (Sanson et al., 2005), torna essa cultura interessante para a remediação de solos contaminados por metais pesados. No entanto, é necessário conhecer o comportamento da planta e seus efeitos nas frações químicas dos metais pesados no solo.

O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito do cultivo de *Pennisetum purpureum Schum.* na distribuição das frações químicas de zinco e cádmio no solo, em três valores de pH, após a contaminação com resíduo industrial rico nestes elementos. Pretende-se avaliar a influência destes elementos, na germinação e desenvolvimento da planta.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Resíduo da Inga

Existem diferentes definições em âmbito internacional para resíduo. No Brasil é definido como: sólido e semi-sólido que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Incluindo nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível. (NBR N°10004, 2004). Na União Européia a Diretiva do Conselho de 15 de Julho de 1975, relativa a resíduos (75/442/CE) no Artigo 1º define resíduo como qualquer substância ou objeto de que o detentor se desfaz ou tem a obrigação de se desfazer por força das disposições nacionais em vigor. No entanto é problemática a transposição da definição de resíduo em relação a vários Estados-Membros da União Européia (Comissão das Comunidades Européias, 2003). Em Portugal defini-se resíduo como: qualquer substância ou objeto de que o detentor se desfaz, tem a intenção ou a obrigação de se desfazer, nomeadamente as identificadas na lista européia de resíduos, ou ainda os resíduos de produção ou de consumo não especificados nos termos da legislação pertinente (Portugal, 2006).

Embora se diferenciem textualmente, todas as definições de resíduo buscam ser abrangentes o suficiente para incluir todos os materiais ou produtos oriundos da atividade humana, e que pela serventia ou inerência da produção são ou possam se tornar resíduo.

Em 1969 foi instalada a 800 metros da Baía de Sepetiba, em região de mangue no município de Itaguaí (RJ), Ilha da Madeira, a Cia. Mercantil Inga que tinha como principal atividade a produção do metal primário Zn a partir da calamina, um silicato hidratado de Zn, pelo processo via úmida ou hidrometalurgia. Em 1998 essa companhia decretou falência deixando em seu pátio, a céu aberto, um passivo ambiental de 3 milhões de toneladas de rejeito metalúrgico rico em metais pesados, em especial Zn e Cd. Atualmente a Inga é considerada o maior passivo ambiental do Estado, representando um risco ambiental permanente pois cerca de 20% desses metais estão solúveis em água e escorrem com a chuva para dentro de uma lagoa de contenção com capacidade para 250 milhões de litros. O governo estadual e federal tem buscado soluções para o problema. Em 14 de Setembro de 2007 iniciou-se um projeto de recuperação da área contaminada (COPPE, 2007). A Figura 1 mostra a área do resíduo Inga e da lagoa de contenção.

O resíduo Inga é constituído basicamente de óxidos de ferro, sendo classificado como perigoso Classe I, segundo as normas da ABNT, 1987, baseado no teste de lixiviação. Sua produção é originária da extração do Zn a partir do minério de calamina, pelo processo via úmida ou hidrometalurgia. Este processo é constituído de sete etapas: moagem, lixiviação, neutralização, filtração, purificação, eletrólise e fundição (Santos, 2005).

Santos (2005) realizou uma série de análises químicas do resíduo, cujos principais resultados estão organizados nas Tabelas 1 e 2.

Os elevados teores de Ca, Mg, P e K, presentes no resíduo (Tabela 1), provavelmente, são devidos aos elevados teores desses nutrientes no minério de calamina. O teor de Cd (Tabela 2) ultrapassou o máximo estabelecido no anexo F da NBR 10004 de 1987, sendo o resíduo classificado como Classe I – Perigoso. O mesmo elemento que conferiram

periculosidade ao resíduo, incluindo a ele o Zn e o Mn, ultrapassou o limite estabelecido pelo anexo G da citada NBR, para o teste de solubilidade (Santos, 2005).



Figura 1: Vista aérea da montanha de resíduo Ingá e da lagoa de contenção.

Fonte: COPPE, (2007)

Tabela 1: Análise química de amostras do resíduo Ingá.

Resíduo	Ca ⁽¹⁾	Mg ⁽¹⁾	H+Al ⁽¹⁾	Al ⁽¹⁾	Na ⁽²⁾	P ⁽²⁾	K ⁽²⁾	C ⁽³⁾	pH
	cmol _c kg ⁻¹				mg kg ⁻¹			g kg ⁻¹	H ₂ O
Ingá	250,00	41,00	4,60	0,00	230	174,00	94,00	1,00	5,6

Fonte: Adaptado de Santos 2005.

⁽¹⁾ Extraído com KCl 1N; ⁽²⁾ Extrator Mehlick-1; ⁽³⁾ Dicromato de potássio.

Tabela 2: Teores pseudo-totais, solúveis e lixiviáveis de alguns metais pesados no resíduo da Ingá.

Fração	Zn	Cd	Mn	Pb	Fe	Cu	Ni
Pseudo-Total ¹	22294,4	175,2	5525,6	2486,8	79986,7	123,2	32,0
Teste de solubilidade.	1755	31,7	34,1	0,93	0,13	0,10	1,04
Limite Máximo	5,00	0,005	0,1	0,01	0,30	2,00	-
Teste de lixiviação	-	43,4	-	1,60	-	-	-
Limite Máximo	-	0,50	-	5,00	-	-	-

Limites máximos estabelecidos segundo a NBR 10004 de 1987, anexo G e F, para o teste de solubilidade e lixiviação, respectivamente.

¹ Extrato obtido por digestão nitro-perclórica

Fonte: Adaptado de Santos, 2005.

Pinheiro (2002) observou uma redução da disponibilidade do Zn e Cd presentes no resíduo Ingá, após a adição de resíduos industriais alcalinos e orgânicos, tendo os tratamentos que receberam as maiores adições, passado de classe I (Perigoso) para classe II B (inerte) segundo a NBR 10004 de 1987. Pereira (2004) obteve resultados semelhantes com o uso de outros resíduos industriais alcalinos (oriundo da fabricação de ácido láctico) e orgânicos (gerado na produção de borracha sintética). No entanto, a redução da disponibilidade de Zn e

Cd não foi suficiente para permitir o desenvolvimento do arroz Piauí (*Oryza sativa*). Santos (2005) conseguiu inertizar os metais pesados presentes no resíduo Ingá usando silicato de cálcio (resíduo alcalino) e lodo de biodigestor de cervejaria (resíduo orgânico).

2.2 Metais Pesados

Duffus (2002) realizou uma vasta revisão do termo metais pesados sendo publicado na forma de relatório pela International Union Of Pure And Applied Chemistry (IUPAC). No título da publicação, "Heavy Metals - A Meaningless Term?", o autor questionou o uso incoerente do termo. Segundo esse autor o termo "metais pesados" foi usado constantemente em várias publicações e na legislação relacionada aos perigos químicos e no uso seguro dos produtos químicos. Tendo sido usado frequentemente como um nome de grupo para os metais e os semi-metais (metalóides) que foram associados com a contaminação e o potencial de toxidez ou ecotoxidez. Ao mesmo tempo, os regulamentos legais especificam frequentemente uma lista dos metais pesados a que se aplicam. Tais listas podem diferir de um conjunto de regulamentos a outro, ou ser usado sem especificar que metais pesados estão incluídos. Ou seja, o termo "metais pesados" tem sido usado inconsistentemente, sendo reflexo da inconsistência na literatura científica. Conduzindo esta prática, à confusão geral a respeito do seu significado.

Ao final o autor conclui que se deve abandonar o termo "metais pesados", que não tem nenhuma base terminológica ou científica coerente e que uma classificação adequada dos metais seria baseada em suas propriedades químicas, como, por exemplo, a baseada no comportamento ácido de Lewis. Tal classificação permitiria a interpretação da base bioquímica para a toxicidade, fornecendo também uma base racional para a determinação das espécies e compostos do íon metálico que seriam provavelmente mais tóxicos, sem desvincular o sentido clássico do termo metais pesados com o risco ambiental.

A Tabela 3 agrupa um resumo das diferentes definições de metais pesados pela propriedade química considerada, destacando o número de definições diferentes para a mesma propriedade química.

Observa-se na Tabela 3 que há um grande número de definições diferentes e de propriedades químicas usadas para definir o termo metais pesados. No entanto são adotadas, amplamente, várias definições baseadas em gravimetria como a de Thornton (1995), que define o termo como sendo referente aos elementos e suas formas iônicas que pertencem ao grupo de transição e não-transição da tabela periódica com densidade maior que 6 kg dm^{-3} , sendo incluídos os metais, não metais e semi-metais, como o As, Al, e Sb. O termo elemento traço, tem sido preferido em diversas publicações recentes em detrimento da expressão metal pesado (McBride, 1994; Sparks, 1995; Stumm & Morgan, 1996; Hayes & Traina, 1998; Kabata-Pendias & Pendias, 2001; Essington, 2004; citados por Guilherme et al., 2005), e são definidos como metais catiônicos e oxi-ânions presentes em baixas concentrações (usualmente $< 0,1 \text{ dag.kg}^{-1}$) em solos e plantas (Pierzynski et al., 1994; Sparks, 1995; Essington, 2004).

O termo metais pesados ainda é bastante utilizado na literatura científica e nas legislações atuais, logo este será utilizado ao longo de todo o texto, segundo a definição de Thornton (1995). No entanto, em respeito à posição dos autores e a integridade das citações que utilizam outros termos para identificar os elementos considerados "metais pesados", o termo elementos traço será preservado nas respectivas citações.

Nutricionalmente para o homem, os metais pesados estão incluídos nos elementos traço pela organização mundial de saúde e divididos em três grupos de elementos: essenciais - Zn, Se, Cu, Mo, Cr, Fe e Co; provavelmente essenciais - Mn, Ni, V; potencialmente tóxicos - Pb, Cd, Hg, As, Al, Li, Sn (WHO, 1996). Quanto aos vegetais, alguns metais pesados são

micronutrientes indispensáveis para o seu desenvolvimento, tais como: Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn. Outros elementos não têm uma função biológica conhecida, causando toxidez quando presentes em quantidades consideráveis, destacando-se o As, Bi, Cd, Cr, Hg, Pb e Sb (Tiller, 1989; Guilherme et al., 1999).

Tabela 3: Número de definições por propriedade química para o termo metais pesados.

Nº. de definições	Propriedade química	Autores
13	Densidade, gravidade específica.	Grant & Grant, (1986); Streit, (1994); Flexner, (1987); Holister & Porteous, (1976); EPA,(2000); Thornton,(1995); Porteous, (1996); Falbe and M. Regitz, (1996); Bennet, (1986); Lewis, (1993); Rand, et al., (1995); Lyman, (1995); Burrell, (1974);
11	Peso atômico, massa atômica relativa.	Harrison & Waites, (1998); Hodgson, et al., (1988); Brewer & Scott, (1983); Klaasen, (1996), Kemp, (1998); Phipps, (1981); Lawrence, et al., (1998); Hunt, (1999); <i>Oxford Dictionary of Science</i> , (1999); Walker, (1988); Luckey, et al., (1975); Hale & Margham, (1988).
07	Número atômico	Birchon, (1965); Merriman, (1965); Hampel & Hawley, (1976); VanLoon & Duffy, (2000); <i>3rd New International Dictionary</i> , (1976); Bjerrum, (1936).
05	Outras propriedades químicas.	Bates & Jackson, (1987); Stevenson & Wyman, (1991); Scott & Smith, (1981); Nieboer & Richardson, (1980); Stevenson & Wyman, (1991).
02	Toxicidade	Scott & Smith, (1981); Brewer & Scott, (1983).
02	Não químicas	Parker, (1989); Lozet & Mathieu, (1991).

Fonte: Adaptado de Duffus, 2002.

Os metais pesados no solo surgem naturalmente pelo intemperismo do material de origem, a partir da qual o solo se formou. Essa relação é bastante evidenciada quando o primeiro é formado "in situ", sobre a rocha, tornando-se menos expressiva nos solos originados sobre materiais previamente intemperizados (Fadigas et al, 2002). Geologicamente os elementos traço, dentre estes os metais pesados, constituem apenas 1% da crosta terrestre, sendo considerados impurezas, substituindo isomorficamente os macroelementos na estrutura cristalina de muitos minerais primários. Considera-se que a variação no teor dos elementos traço das rochas ígneas e sedimentares é razão da variação destes elementos nos seus minerais formadores (Alloway & Ayers, 1996). A Tabela 4 apresenta os teores de alguns metais pesados nos principais tipos de rochas.

A presença de metais pesados nos solos também ocorre por ação antropogênica, como resultado da deposição atmosférica, da aplicação de agrotóxicos, resíduos orgânicos e inorgânicos urbanos e industriais, lodo de esgoto, fertilizantes e corretivos (Amaral Sobrinho et al. 1992). De acordo com Ross (1992) os processos industriais, a deposição atmosférica e as práticas agrícolas são as principais fontes de contaminação ambiental por estes elementos. A contaminação dos solos decorrente das altas concentrações de metais pesados, acontece principalmente onde há grande concentração de indústrias (Paim et al., 2006), sendo a mineração e a indústria metalúrgica uma das atividades que mais contribuem para este processo (Baker et al., 1994).

Pode ocorrer acúmulo de elementos químicos na fase sólida do solo por diferentes caminhos, com diversos níveis energéticos, os quais estabelecem a maior ou menor reversibilidade de suas reações. Essas reações determinam a quantidade do elemento que estará disponível na solução do solo aos sistemas biológicos e compreendem, basicamente, as

de precipitação, de dissolução, de adsorção e de oxi-redução (Camargo et al., 2001). Segundo Sposito (1989) os metais no solo podem se apresentar em diferentes formas: na estrutura cristalina de minerais e óxidos primários; na estrutura cristalina de minerais secundários; na forma de óxidos hidratados; oclusos em óxidos; adsorvidos na superfície dos colóides minerais e orgânicos; complexados pela matéria orgânica; precipitados na forma de sais insolúveis; solúveis na solução do solo; parcialmente imobilizado na estrutura dos seres vivos e adsorvido em sítios de troca específicos. Descrevem-se a seguir, adaptado de Sposito (1989); Alloway (1995) e Oliveira (1998), as principais formas apresentadas pelos metais pesados no solo:

- Solúveis - Íons livres ou complexos solúveis com ânions, ou ligantes orgânicos solúveis. Esta é a forma mais biodisponível;
- Trocável – acumulada na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente (adsorvido). Consistem nos íons hidratados retidos predominantemente por forças eletrostáticas aos colóides do solo. Em função da baixa energia da ligação possui uma troca rápida com a fração solúvel;
- Precipitados – Ocorre quando o produto da solubilidade, juntamente com a constante termodinâmica, do metal e seu ânion acompanhante é igual ou maior que o produto da atividade iônica. Normalmente ocorre na forma de carbonatos, hidróxidos, sulfatos e fosfatos. A presença de gases com CO₂, O₂ e de outros íons como o fosfato pode interferir nas relações de solubilidade. Essa fração apresenta menor biodisponibilidade que a fração solúvel já que os compostos normalmente formados apresentam baixa solubilidade;
- Adsorvidos especificamente – Acumulados na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente (adsorvido). Consistem em íons não hidratados, com alta afinidade com o sítio de ligação, que é um OH⁻ ou molécula de H₂O, com valência insatisfeita e ligada a um íon metálico da rede cristalina. A ligação é de caráter covalente e em função da alta energia da ligação é muito pouco reversível e afetada pela concentração iônica da solução envolvente, apresentando muito baixa biodisponibilidade, sendo de esfera interna;
- Retidos em material orgânico insolúvel - Acumulado na interface entre a superfície sólida orgânica e a solução adjacente (adsorvido). Os íons são retidos por um ou mais grupos funcionais, ficando complexados no material orgânico resistente à degradação ou presentes em células recentemente mortas. Apresentam alto nível de seletividade por alguns metais e as mesmas características da adsorção específica dos minerais. Possuem baixa biodisponibilidade, pelos mesmos motivos da adsorção específica dos colóides inorgânicos, no entanto, o metal pode ser liberado caso haja a degradação do material orgânico;
- Ocluso em óxidos – Adsorvidos na forma trocável ou, preferencialmente, de forma específica a óxidos, hidróxidos e oxi-hidroxidos de baixo grau de cristalização, por apresentarem um grande número de sítios reativos. É controlada pelo pH, pe e pelo nível de cristalização dos “óxidos” envolvidos. À medida que estes “óxidos” avançam a sua cristalização, precipitam com eles os íons neles adsorvidos (co-precipitação). Dentre as anteriores é a forma de menor biodisponibilidade;
- Residual – Abrange os metais que estão associados à estrutura cristalina de minerais e óxidos primários e secundários do solo. São liberados para o ambiente, somente com a destruição da estrutura cristalina do mineral.

Alguns métodos de extração química ou seqüencial têm sido desenvolvidos na última década com o objetivo de estabelecer associações dos elementos traços com fases específicas (Tessier et al., 1979; Chen, 1992; Li et al., 1994; Usero et al., 1998; citados por Teóduo et al., 2003). Estes métodos permitem inferir sobre a disponibilidade de metais pesados no solo e, no caso da extração seqüencial, os teores em cada uma das frações químicas (Amaral

Sobrinho et al., 1997). As informações obtidas permitem avaliar a fitodisponibilidade, fitotoxicidade, dinâmica dos elementos-traço e as transformações entre as diferentes formas químicas em solos poluídos ou agriculturáveis (Miller et al., 1986). Em geral, utiliza-se uma seqüência de extratores cada vez mais fortes para retirar os metais das diversas frações do solo. Por esta metodologia assume-se que os metais mais facilmente extraídos são os mais disponíveis às plantas (Berton, 2000).

Tabela 4: Teor médio natural (mg kg^{-1}) de alguns metais pesados nos principais tipos de rochas.

Elemento	Rochas Igneas			Rochas sedimentares		
	Ultramáfica	Máfica	Granito	Carbonatos	Arenitos	Folhelhos
As	1,0	1,5	1,5	1	1	13
Cd	0,12	0,13	0,009	0,028	0,05	0,22
Co	110	35	1	0,1	0,3	19
Cr	2980	200	4	11	35	90
Cu	42	90	13	5,5	30	39
Hg	0,004	0,1	0,008	0,16	0,29	0,18
Ni	2000	150	0,5	7	9	68
Pb	14	3	24	5,7	10	23
Se	0,05	0,13	0,05	0,03	0,01	0,5
Zn	58	100	52	20	30	120

Fonte: Adaptado de Soares 2004.

A Figura 2 foi elaborada com base em outros esquemas, como o de Alloway (1995) e Camargo et al., (2001) e na literatura científica, Sposito (1989) para ilustrar a dinâmica dos metais pesados nas frações químicas do solo.

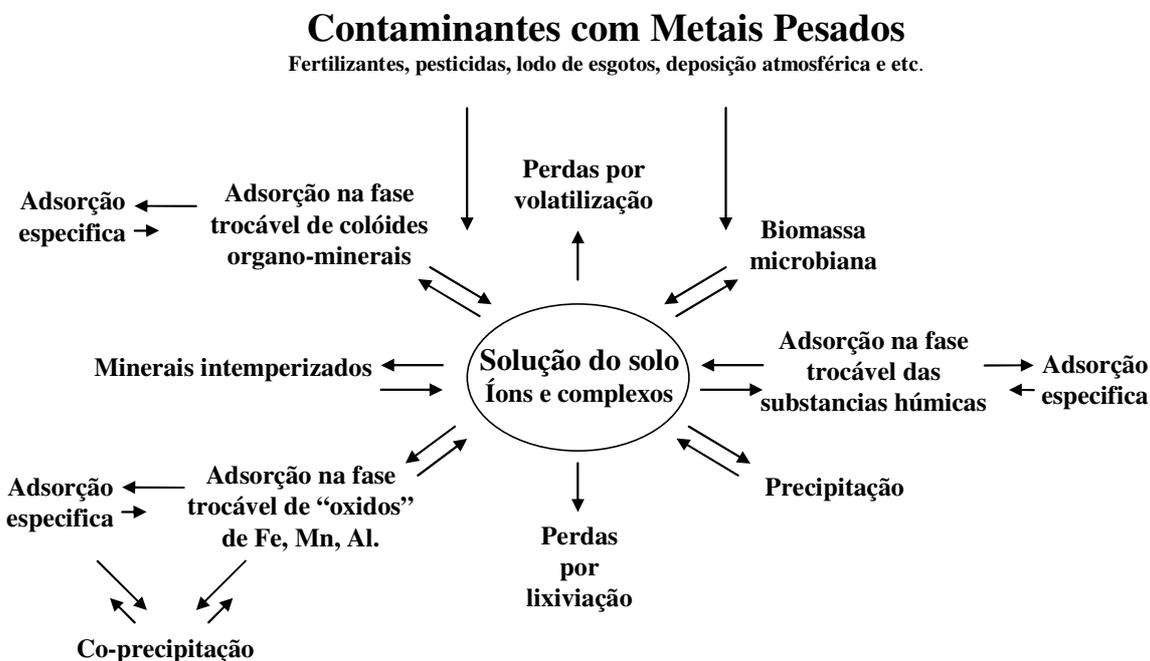


Figura 2: Dinâmica dos metais pesados no solo

Os diferentes atributos do solo influenciam diretamente na distribuição das formas químicas dos metais no solo, sendo o pH, o potencial redox e a complexação por ligantes (orgânicos e inorgânicos) os mais relevantes (Ure & Davidson, 1995; Kabata-Pendias &

Pendias, 2001). O pH é considerado por diversos autores como o principal atributo a influenciar as reações entre a fase sólida e líquida dos metais pesados no solo (Elrashid & O'Connor, 1982; Anderson & Christensen, 1988; Pierangeli, 1999; André et al., 2003; Berton, 2000; Wu et al., 2000). Na tabela 5 encontra-se descrito, resumidamente, o impacto dos atributos do solo na disponibilidade dos elementos traço.

Tabela 5: Impacto de atributos do solo na mobilidade de metais pesados.

Atributo do solo	Base para o impacto	Impacto na mobilidade
Ligantes inorgânicos dissolvidos	Aumento da solubilidade do elemento-traço.	Aumento
Ligantes orgânicos dissolvidos	Aumento da solubilidade do elemento-traço.	Aumento
Baixo pH	Redução na adsorção de cátions em óxidos de Fe, Al e Mn.	Aumento
	Aumento na adsorção de ânions em óxidos de Fe, Al e Mn.	Diminuição
	Precipitação crescente de oxiânions.	Diminuição
Alto pH	Precipitação crescente de cátions como carbonatos e hidróxidos do metal.	Diminuição
	Complexação crescente de alguns cátions por ligantes dissolvidos.	Aumento
	Aumento na adsorção de cátions em óxidos de Fe, Al e Mn.	Diminuição
Alto conteúdo de argila	Redução na adsorção de ânions.	Aumento
Alto conteúdo de substâncias húmicas	Aumento na troca catiônica (em qualquer valor de pH).	Diminuição
Presença de óxidos Fe, Al ou Mn	Aumento da complexação para a maioria dos cátions.	Diminuição
	Aumento na adsorção de cátions com o aumento do pH.	Diminuição
	Aumento na adsorção de ânions com o decréscimo de pH.	Diminuição
Redox	Diminuição da solubilidade em baixo potencial redox na forma de sulfetos do metal quando na presença de enxofre.	Diminuição
	Aumento da solubilidade de óxidos e hidróxidos de metais divalentes quando comparados com os trivalentes.	Aumento
	Diminuição da complexação em solução para os menores estados de oxidação.	Aumento
	Redução na adsorção para os menores estados de oxidação.	Aumento

Fonte: Adaptado de Guilherme et al., (2005).

2.3 Zinco

O Zn é um sólido metálico de cor branco-prata no estado puro, classificado na tabela periódica como metal de transição, encontrando-se no grupo IIB, juntamente com o Cd e Hg. Apresenta número atômico 30, massa atômica de 65,39g por mol e massa específica de 7,14 (g cm⁻³) a 20°C. Apresenta ponto de fusão e ebulição de 426 °C, e 907 °C respectivamente. Pode ser encontrado nos estados de oxidação de +1 em substâncias sendo no entanto, raro (Zn/ZnCl₂ em vidro), e +2, como no caso de ZnO, ZnS, Zn (OH)₂, Zn²⁺, ZnF₂, ZnCl₂. Ocorrendo unicamente na natureza a forma divalente (Chou et al., 1998).

Pela sua propriedade anticorrosiva o Zn tem larga aplicação na construção civil, na indústria automobilística e de eletrodomésticos, destacando-se o seu uso na galvanização como revestimento protetor de aços estruturais, folhas, chapas, tubos e fios por meio da imersão ou eletrodeposição. As ligas para fundição são utilizadas em peças fundidas, eletrodomésticos, indústria de material bélico e automobilístico. Os latões e bronzes (ligas cobre-Zn com teores de Zn entre 5,0 e 40,0%) são usados em acessórios elétricos e outras varias aplicações. Os laminados têm como principal campo de aplicação nas pilhas e baterias. O óxido e pó de Zn são usados em produtos químicos e farmacêuticos, cosméticos, borrachas, explosivos, tintas e papel. O Zn é também utilizado como anodo para proteção catódica do aço ou ferro (Jesus, 2001).

Na litosfera a concentração total de Zn está em torno de 75 mg kg⁻¹ (Kabata Pendias & Pendias, 2001) sendo os principais minerais a blenda ou esfalerita (ZnS), willemita (Zn₂SiO₄), smithsonita (ZnCO₃), calamina ou hemimorfita (2ZnO.SiO₂.H₂O), wurtzita (Zn,Fe)S, franklinita (Zn,Mn)Fe₂O₄, hidrozincita [2ZnO₃.3Zn(OH)₂] e zincita (ZnO), com destaque no caso do Brasil para os minérios calamina, willemita e esfalerita com uma produção bruta de 1.352.954 Mg de Zn no ano de 2001 (Jesus, 2001).

Nos solos, em função do material de origem, a concentração de Zn varia de 10 a 300 mg kg⁻¹ na camada superficial. No Brasil, para os solos do estado de São Paulo, esta concentração varia de 1 a 315mg kg⁻¹ (Camargo et al, 2001). Observa-se a ocorrência do metal em inclusões nos silicatos, substituição isomórfica por Mg e Fe em olivinas, piroxênios, anfibólios e micas, e por Ca, K ou Na em feldspatos (Sposito, 1989). Como os silicatos e os minerais de Zn mencionados são pouco resistentes ao intemperismo, os minerais são destruídos, liberando Zn²⁺ para a solução do solo. Assim, esse íon forma compostos solúveis em meio ácido com a maioria dos ânions presentes em soluções nos sistemas naturais. Dessa forma, o Zn é um dos metais pesados mais móveis do ponto de vista químico, e sua remoção do solo é atenuada pela adsorção em minerais de argila, óxidos hidratados e matéria orgânica (Raij, 1991).

A quantidade total de Zn no solo é distribuída entre as formas de íons livres Zn²⁺, que é a forma predominante a pH menor que 7,7 e complexos orgânicos com o Zn em soluções do solo; Zn adsorvido e trocável na fração coloidal do solo, em compostos de argilas, em compostos húmicos e em hidróxidos de Fe e Al; minerais secundários e complexos insolúveis na fase sólida do solo. Prevalendo a valores de pH entre 7,7 e 9,1 o ZnOH⁺ e a espécie neutra, Zn(OH)₂, a partir de 9,1. O Zn também forma complexos com cloreto, fosfato, nitrato e sulfato. Os complexos de ZnSO₄ e ZnHPO₄ são os que mais contribuem para aumentar significativamente o teor de Zn em solução (Kiekens, 1995).

Logo, as espécies de Zn que contribuem para o Zn inorgânico total na solução são: Zn²⁺ + ZnOH⁺ + Zn(OH)₂ + ZnHPO₄. No entanto, as espécies orgânicas podem também estar presentes aumentando a solubilidade e mobilidade, pois as frações orgânicas de menor peso molecular, como os ácidos fúlvicos, formam quelatos com Zn numa larga faixa de pH (Silva, 2005).

As principais fontes poluentes de Zn nos solos são: atividades de mineração, uso agrícola de lodo de esgotos, resíduos e subprodutos de processos industriais e o emprego de agroquímicos tais como fertilizantes. A queima de carvão e de combustíveis fósseis é a principal fonte de poluição atmosférica pelo Zn (Kiekens, 1990).

Para as plantas o Zn é micronutriente atuando como ativador enzimático de diversos processos metabólicos, como a produção do triptofano e precursor das auxinas responsáveis pelo crescimento de tecidos vegetais (Mengel & Kirkby, 1987). Normalmente os sintomas de deficiência de Zn ocorrem nas partes em crescimento retardando o desenvolvimento vegetativo, pois os internódios ficam curtos e as folhas pequenas, cloróticas, coriáceas, quebradiças e ásperas ao tato (Pereira et al., 2000). Os solos com teores de Zn abaixo de 10 a 20 mg kg⁻¹ são considerados deficientes, enquanto aqueles com níveis entre 25 a 150mg kg⁻¹ apresentam o metal em quantidades ideais à nutrição das plantas. Quando a concentração extraída por água régia atinge patamares maiores que 400mg kg⁻¹, passa a ser tóxico às plantas (Mattiazzo-Prezotto, 1994). Podendo interferindo em funções vitais por competir com outros íons em importantes ligações biológicas (Santos et al., 2004). De modo geral, os sintomas de toxidez de Zn em plantas são semelhantes à deficiência de Fe (Fontes & Cox, 1998). Não se sabe a causa da deficiência induzida de Fe provocada pelo excesso de Zn, mas a similaridade entre o raio iônico desses elementos tem sido apontada como mecanismo deste fenômeno (Woolhouse, 1983).

2.4 Cádmi

O Cd é um sólido metálico de cor cinza prateado metálico no estado puro, classificado na tabela periódica como metal de transição, encontrando-se no grupo IIB, juntamente com o Zn e o Hg. Apresenta número atômico 48, massa atômica de 112,41g por mol e massa específica de 8,65 (g cm⁻³) a 20°C. O ponto de fusão e ebulição é de 321,07 °C, e 767 °C, respectivamente. Pode apresentar os estados de oxidação em algumas substâncias de +2. É um elemento relativamente raro, não sendo encontrado na natureza em estado puro. Ele está associado principalmente a sulfetos em minérios de zinco, chumbo e cobre. A primeira purificação ocorreu em 1817, se tornou importante, a sua produção comercial, no início do século XX (WHO, 1992).

A principal aplicação do cádmio consiste na eletrodeposição de uma película protetora em torno de diversos objetos, aumentando a sua resistência à corrosão atmosférica. É também utilizado no fabrico de pilhas e baterias de níquel-cádmio, com uma vida útil superior às tradicionais. As principais ligas de cádmio são feitas com prata e outros metais como o cobre ou o zinco. Estas ligas são usadas em trabalhos de soldadura, em condutores elétricos e em joalheria. Devido à sua grande capacidade de absorção de nêutros térmicos, utiliza-se nas centrais nucleares barras de grafite com cádmio para controlar o processo de fissão. Na indústria eletrônica, o cádmio é usado na fabricação de telas de televisão, de células fotovoltaicas e em dispositivos de detecção de radiação (Kefala, 1999; Kirk & Othmer, 1962 citados por Vásquez, 2005).

Na litosfera a concentração total de Cd esta em torno de 0,1 mg kg⁻¹ (Kabata Pendias & Pendias, 2001), sendo encontrado como impureza em minerais de Zn (constituindo mais de 1% do conteúdo dos metais), Pb e Cu (Zeitouni, 2003). Os solos derivados de rochas ígneas e metamórficas apresentam teores de Cd entre 0,1- 0,3 mg kg⁻¹ e 0,1-1 mg kg⁻¹, respectivamente, e naqueles provenientes das rochas sedimentares, o teor pode chegar a 10 mg kg⁻¹. Quando estas rochas se intemperizam o Cd vai para a solução do solo ocorrendo como Cd²⁺ e outros íons complexos (como o CdCl⁺, CdOH⁺, CdHCO₃⁺, CdCl₃⁻, CdCl₄²⁻, Cd(OH)₃⁻ e Cd(OH)₄²⁻) e quelatos orgânicos (Kabata-Pendias e Pendias, 1992).

No solo, a maior parte do Cd apresenta-se em forma trocável (Ribeiro Filho et al., 1999) sendo facilmente absorvido pelas plantas. As reações de adsorção/dessorção pela fase sólida do solo, a precipitação a partir da fase líquida e a complexação controlam a sua disponibilidade. A alta mobilidade é atribuída ao fato do Cd ser adsorvido fracamente pela matéria orgânica, argilominerais e óxidos, em pH inferior a 6,0 (McBride, 1994). Essa última característica é quimicamente muito importante, haja vista que a maioria dos solos brasileiros tem acidez na faixa de pH 4 a 5 (Carvalho, 2006).

As principais fontes poluentes do solo são os compostos do lixo urbano e do lodo de esgoto, indústrias de plásticos e lubrificantes e a aplicação de fertilizantes fosfatados ricos em Cd, este último em menores proporções (Bergmann, 1992).

Para as plantas teores totais no solo entre 5 a 30 mg kg⁻¹ são críticos, e acima destes considerados tóxicos (Kabata-Pendias & Pendias, 2001), podendo diminuir o crescimento e reduzir a taxa fotossintética e promover alterações tanto enzimáticas quanto metabólicas (Gallego et al., 1996). A facilidade de absorção e translocação do Cd devem-se à sua imensa capacidade de movimentação, pois, apesar de não ser um elemento essencial aos vegetais, sua semelhança com o Zn lhe garante essas qualidades (Carvalho, 2006). No entanto, esta movimentação depende da espécie cultivada, pois nem todo o Cd absorvido é translocado para a parte aérea (Berton, 1992).

2.5 Fitorremediação

A recuperação de áreas contaminadas pode ser feita através de vários métodos, tais como: escavação, incineração, extração com solvente, oxidação-redução, fitorremediação e outros. A Fitorremediação é uma técnica da biorremediação que pode ser classificada dependendo da estratégia a ser empregada, da natureza química ou da propriedade do poluente compreendendo a: fitoextração; fitoestabilização; fitovolatilização; fitodegradação e a rizofiltração (Dinardi et al., 2003). Destacando-se para os metais pesados a fitoextração e a fitoestabilização.

A fitoextração envolve o cultivo de plantas que concentram metais pesados do solo na parte aérea, a qual pode então ser removida da área (Krämer, 2005; Nascimento & Xing, 2006). Este processo de extração depende da habilidade da planta selecionada de crescer e acumular os metais, sob circunstâncias específicas de clima e do solo, presentes no local a ser remediado. Duas estratégias têm sido usadas atualmente para alcançar este objetivo: o uso de plantas com capacidade excepcional de acumulação de metais, e a utilização de plantas de elevada produção de biomassa, tais como: milho, cevada, ervilhas, aveia, arroz e mostarda-da-índia, (Huang et al., 1997; Sals et al, 1998; Lombi et al, 2001; Chen et al., 2004). O sucesso da fitoextração depende da habilidade das plantas em acumular concentrações de metais pesados na parte aérea que sejam suficientemente elevadas para reduzir a concentração de metais no solo em níveis toleráveis, com poucos cultivos (Melo et al., 2006).

A fitoestabilização visa reduzir o potencial de dano ao ambiente pela redução da mobilidade e disponibilidade dos metais no solo, usando processos de precipitação, complexação, humificação e lignificação, prevenindo assim a entrada do contaminante nas águas subterrâneas ou na cadeia alimentar (Accioly & Siqueira, 2000).

Os metais, essenciais ou não, são tóxicos às plantas quando em altas concentrações, por apresentarem grande reatividade, promovendo a formação de espécies ativas de oxigênio (Serenio, 2004). Estas concentrações variam de espécies para espécie sendo estreita a faixa entre o teor normal e o tóxico. Na Tabela 6 são mostrados os teores normais e tóxicos de alguns metais, para as plantas.

Hammer & Keller (2002) utilizaram a *Thlaspi caerulencens*, *T. arvense* e a *Salix viminalis* para estudar as mudanças no rizosfera e a acumulação de metal em plantas, obtiveram variação do teor de metais pesados na parte aérea e raiz das plantas quando cultivadas no mesmo solo, mas com valores de pH diferentes (5,15 e 7,78). Sendo os maiores teores encontrados no solo ácido (pH 5,15), tanto para a *Thlaspi caerulencens*, que se comportou neste solo como hiperacumuladora de Zn e Cd, como para a *Salix viminalis*. Demonstrando a influência do pH do solo no teor acumulado de metais pesados pelas plantas.

Lutts et al. (2004) estudando a acumulação de metais pesados em espécie halófito do Mediterrâneo (*Atriplex halimus* L.), cultivadas em solução nutritiva com 0,1 mM de Zn e Cd, verificaram que a espécie foi tolerante a Zn e Cd, e possivelmente acumuladora destes elementos na parte aérea. Sem, no entanto, apresentar qualquer decréscimo significativo em termos de biomassa, nas três semanas de exposição à alta concentração destes elementos na solução. Concluindo-se que para Cd, a espécie é promissora com a finalidade de fitoextração.

Costa (2004) avaliando o potencial de gramíneas forrageiras na remediação de áreas que receberam esgoto doméstico e efluente industriais, verificou o potencial de *Pennisetum purpureum* e *Brachiaria decumbens* como fitorremediadoras, as quais podem representar uma alternativa econômica para a redução da poluição ambiental, provocada por efluentes industriais nos países em desenvolvimento, sobretudo em países tropicais como o Brasil.

Kukier et al. (2004) estudando o efeito do pH na acumulação de metal em duas espécies de *Alyssum* (*A. murale* e *A. corsicum*) em três solos diferentes, verificaram que houve, para os três solos estudados, uma redução no teor de Zn (mg kg^{-1} de matéria seca) na parte aérea de ambas as plantas com o aumento do pH do solo. Sendo ambas espécies de *Alyssum* não hiperacumuladoras dos metais estudados (Ni, Co, Cu, Zn e Fe).

Santos (2005) avaliando a contenção química e fitorremediação de Zn e Cd, presentes em um resíduo classe I, gerado pela Companhia Mercantil e Industrial Ingá concluiu que a *Brachiaria decumbens* e *Brachiaria humidicola*, apresentaram grande potencial de uso em programas de fitoestabilização de áreas contaminadas por estes elementos.

Tabela 6: Teor normal e crítico de alguns metais pesados para as plantas.

Elemento	Teor normal (1)	Teor crítico	
		(2)	(3)
Zn	1 - 400	100 - 400	100-900
Cu	5 - 20	20 - 100	5 - 64
Mn	20 - 300	300 - 500	-
Cd	0,1- 2,4	5 - 30	4 - 200
Ni	0,02 – 0,5	10 - 100	8 - 220
Pb	0,2 - 20	30 - 300	-

Fonte: Adaptado de Santos (2005).

(1) – Bowen, 1979; (2) - Kabata – Pendias; Pendias, 2001; (3) - McNichol; Beckett, 1985

2.6 Capim-elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.)

O capim-elefante é também conhecido pelos nomes de capim-napier, cameroon e capim-cana, sendo designações de cultivares. Foi introduzida no Brasil por volta de 1920, por meio de mudas provenientes de Cuba (Carvalho, 1985). O capim-elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.) é uma gramínea de alto potencial de produção de matéria seca, que se adapta muito bem às condições de clima e solos tropicais, sendo atualmente, considerado uma das forrageiras mais importantes e difundidas no país. É uma planta perene, com crescimento cespitoso, porte elevado, colmos eretos, cilíndricos e cheios, folhas largas e compridas, inflorescência primária terminal do tipo panícula e abundante lançamento de perfilhos aéreos

e basais. Apresenta grande eficiência fotossintética, desenvolvendo-se bem ao nível do mar e em altitudes de até 2.200 m (Deresz et al., 1999; Nascimento Jr., 1975; Bogdan, 1977; Faria, 1999). Sua rápida disseminação está relacionada com o elevado potencial de produção, podendo atingir até 300 t/ha/ano de matéria verde (Carvalho, 1985).

A necessidade de nutrientes está relacionada com seu alto potencial produtivo (Carvalho et al., 1997). Tendo respostas em termos de produtividade a doses de até 896,80 kg ha ano de nitrogênio (Vincente-Chandler et al., 1964) Por se tratar de uma forrageira de alto potencial produtivo.

A maioria das forrageiras é considerada relativamente tolerante ao alumínio. Entretanto, o capim elefante tem revelado uma menor tolerância ao alumínio trocável que outros gêneros de espécies forrageiras como o *Brachiaria*, *Melinis*, *Andropogon* e *Panicum* (Carvalho et al., 1997), sendo recomendado para a cultura no Estado de São Paulo uma saturação por bases de 60 a 70 % (Raij, 1997).

O nível de produtividade do capim elefante, quando outros fatores não são limitantes, é controlado pelo fornecimento de nitrogênio, estando a recomendação da época de aplicação da adubação relacionada com o esquema de utilização da pastagem. Sendo sugerido como base para o cálculo da adubação nitrogenado a quantidade em toneladas de matéria seca removida que é de 3 a 4 kg de nitrogênio (Carvalho et al., 1997), já que a cultura apresenta elevada taxa de recuperação do nutriente, chegando até 76,40% de recuperação para uma adubação de 448 kg ha⁻¹ ano⁻¹ (Vincente-Chandler et al., 1959).

O fósforo é considerado essencial para um eficiente estabelecimento da forrageira incrementando o seu fornecimento na adubação, no desenvolvimento do sistema radicular e da parte aérea, propiciando um maior perfilhamento e melhorando a eficiência da adubação nitrogenada (Werner et al., 1986).

O potássio é eventualmente aplicado no plantio quando os teores no solo são inferiores a 58 ppm, sendo recomendado uma adubação de 80 a 100 kg ha de KCl. (Carvalho et al., 1997). No entanto, este nutriente merece especial atenção nas áreas de corte e retirada da forrageira, em virtude das grandes quantidades que são removidas podendo chegar a 620 kg ha⁻¹ ano⁻¹ para uma produção de 50 Mg de matéria seca ano (Vincente-Chandler et al., 1959).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Caracterização dos Materiais

3.1.1 Solo

A amostra de solo utilizada no experimento foi coletada do horizonte B textural (Bt) de um Argissolo Amarelo localizado no município de Pinheiral (RJ), aproximadamente 60 km da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. A coleta foi realizada em ombro de encosta em relevo forte ondulado, estando à área em pousio e sob pasto sujo composto de baquiária, capim colônia e com moitas esparsas de bambu. Optou-se pela classe Argissolo por sua representatividade geográfica em todo território nacional. O horizonte Bt foi escolhido pelo seu alto teor de argila (65%) que constitui fração granulométrica mais reativa, e pela sua profundidade, implicando em menor grau de perturbação antrópica.

O material de solo foi seco ao ar, destorroado, homogeneizado e passado em peneira de 4 mm de malha. Posteriormente foram retiradas amostras para análises físicas e químicas, segundo os métodos propostos pela Embrapa (1997). Os teores pseudo-totais de metais pesados foram determinados por digestão com água régia (ISO 11466, 1995), e a distribuição destes elementos nas frações químicas do solo, segundo o método por Santos (2005) e Behling (2005). Os extratos obtidos foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica. Todas as amostras analisadas foram anteriormente passadas em peneira de 2 mm de malha.

Na Tabela 7 e 8 são apresentados os resultados das análises químicas e físicas do solo, respectivamente.

Tabela 7: Algumas características químicas do solo em estudo.

Solo	Ca	Mg	H+Al	Al	Na	T	V	C	P	K	pH
	----- cmol. kg ⁻¹ -----					-----%-----		--mg L ⁻¹ --			
PABt	0,90	0,90	3,30	1,30	0,013	5,13	36	0,7	5,6	4,00	4,90

PABt: Argissolo Amarelo horizonte Bt.

Os resultados das análises químicas do solo (Tabela 7) revelam que o solo é fortemente ácido com baixos teores de cálcio e magnésio, um alto teor de alumínio trocável, e um baixo teor de carbono (Almeida et al., 1988). O teor de fósforo, potássio e a saturação por é baixo são baixos para a cultura em estudo (Raij et al., 1997). Apresentando também um elevado teor de Argila (Tabela 8).

Tabela 8: Algumas características físicas da amostra de solo em estudo.

	Profundidade (m)	CC (gH ₂ O g ⁻¹ solo)	Granulometria (g kg ⁻¹)			Classe textural
			Areia	Silte	Argila	
PABt	0,6 – 0,8	0,29	25	15	65	Argiloarenosa

PABt: Argissolo Amarelo horizonte Bt.

CC: Capacidade de campo.

3.1.2 Curva de Neutralização

O pH dos tratamentos foi estabelecido, pela curva de neutralização do solo, com o uso de carbonato de cálcio p.a. (CaCO₃) As doses foram estabelecidas pela curva de neutralização

(Figura 3) visando atingir o pH em água de 5,00; 5,80 e 6,60 pela adição de 0,00; 1,50 e 3,00 Mg ha⁻¹, respectivamente.

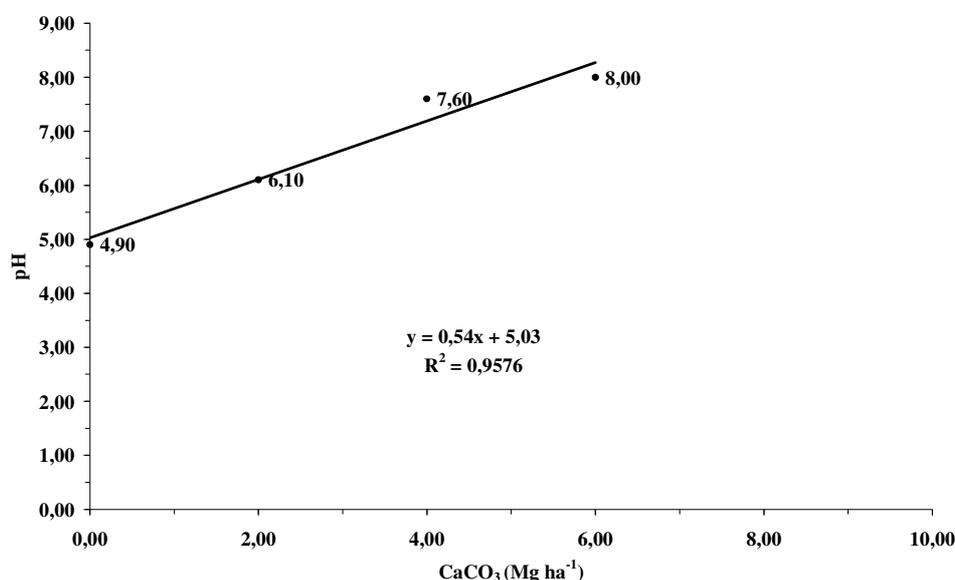


Figura 3: Curva de neutralização da acidez do horizonte Bt do Argissolo Amarelo.

A realização da curva consistiu de quatro unidades contendo cada uma 0,2 kg de solo sendo adicionadas doses crescentes de CaCO₃ por unidade. O CaCO₃ foi incorporado manualmente e posteriormente, as amostras foram incubadas a 80% da capacidade de campo. O pH foi determinado aos 15, 22, 30, 35 e 40 dias após a incubação, quando ocorreu a estabilidade do valor de pH. A partir dos pontos da curva de neutralização do solo, foram obtidas por regressão linear as doses de CaCO₃ necessárias para atingir os valores de pH desejados.

3.1.3 Resíduo

Foi utilizado o resíduo da Cia. Mercantil e Industrial Ingá, localizada no município de Itaguaí (RJ). O resíduo foi coletado em dezembro de 2002, retirando amostras simples do topo, meio e base da pilha de resíduo mantida no pátio de armazenamento da indústria formando uma amostra composta de 100 kg, (ABNT, 1987). No laboratório, a amostra do resíduo foi seca ao ar, destorroada e passada por peneira de 2 mm de malha, sendo então armazenadas para análise no laboratório de Química do Solo do Departamento de Solo da UFRRJ.

Os teores pseudo-totais, solúveis e lixiviáveis de alguns metais pesados na amostra de resíduo utilizada neste estudo encontra-se na Tabela 9.

O teor de Cd (43,50 mg kg⁻¹) e Pb (1,50 mg kg⁻¹) ultrapassou o limite máximo estabelecido pela NBR 10004 de 2004 que é de 0,50 mg kg⁻¹ para Cd e de 1,50 mg kg⁻¹ para Pb, sendo o resíduo classificado como classe I (perigoso) pela referida NBR.

Tabela 9: Teores pseudo-totais, solúveis e lixiviáveis de alguns metais pesados no resíduo da Ínga.

Fração	Zn	Cd	Mn	Pb	Fe	Cu	Ni
	----- mg kg ⁻¹ -----						
Pseudo-total ⁽¹⁾	34147,50	64,71	5597,80	2671,80	80013,10	115,83	35,40
	----- mg L ⁻¹ -----						
Teste de Solubilidade	1750	31,50	35,0	0,90	0,15	0,10	1,00
Limite máximo ⁽²⁾	5,000	0,005	0,100	0,010	0,300	2,000	-
Teste de lixiviação	-	43,50	-	1,50	-	-	-
Limite máximo ⁽²⁾	-	0,50	-	1,00	-	-	-

⁽¹⁾ Extrato obtido por digestão com água régia (ISO 11466).

⁽²⁾ Limites máximos estabelecidos segundo a NBR 10004 de 2004, anexo G e F, para o teste de solubilidade e lixiviação respectivamente.

Com base no teor pseudo-total de Zn no resíduo, foi determinada a dose de aplicação do resíduo no solo para atingir uma concentração superior ao limite de intervenção para áreas industriais estabelecido pela CETESB (2005). Na Tabela 10 são apresentados os valores orientadores estabelecidos para solos no Estado de São Paulo.

Tabela 10: Valores orientadores estabelecidos para solos do Estado de São Paulo.

Substâncias	(mg kg ⁻¹ de solo)				
	Referência	Prevenção	Intervenção		
			Agrícola APMax	Residencial	Industrial
Cádmio	<0,5	3	10	15	40
Chumbo	17	100	200	350	1200
Cobre	35	60	100	500	700
Níquel	13	30	50	200	300
Zinco	60	300	500	1000	1500

APMax: Área de Proteção Máxima.

Adaptado do Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo: (CETESB, 2005).

3.2 Área e Delimitação Experimental

O experimento foi conduzido na casa de vegetação do Departamento de Solos da UFRRJ, localizada no município Seropédica, RJ (22°47' de latitude sul e 43°40' de longitude oeste) a, aproximadamente, 60 km do centro da cidade do Rio de Janeiro, RJ.

Foi utilizado o delineamento inteiramente casualizado no sistema fatorial 2x2x3, com 03 repetições, sendo um solo com e sem a adição de resíduo (66,67 g kg⁻¹), cultivado e não cultivado com *Pennisetum purpureum Schum.*, com aplicação de três doses de CaCO₃ (0,00; 0,75 e 1,50 g kg⁻¹ de solo), totalizando 12 tratamentos e 36 unidades experimentais.

Os tratamentos estão descritos nas Tabelas 11.

Tabela 11: Tratamentos do experimento.

Dose de CaCO ₃ (g kg ⁻¹)	Resíduo			
	-----Com-----		-----Sem-----	
0,00	Cultivado	Não Cultivado	Cultivado	Não Cultivado
0,75	Cultivado	Não Cultivado	Cultivado	Não Cultivado
1,50	Cultivado	Não Cultivado	Cultivado	Não Cultivado

3.3 Instalação e Condução do Experimento

As 36 unidades experimentais foram constituídas de recipientes plásticos de 18 e 9 dm³, para os tratamentos cultivados e não cultivados, respectivamente. As 18 unidades experimentais cultivadas continham 15,00 kg de solo, das quais 9 receberam adição e homogeneização de 66,67g de resíduo por kg de solo. Após aplicação do resíduo, as unidades foram divididas em três grupos iguais. Cada grupo recebendo doses diferentes de CaCO₃ (0,00; 0,75 e 1,50 g de CaCO₃ por kg de solo). Sendo posteriormente incubados por 40 dias a umidade equivalente a 80% da capacidade de campo. Após o período de incubação, foram plantados em cada unidade experimental, três toletes de *Pennisetum purpureum Schum.*, genótipo Cameroon, que apresentavam aspecto, tamanho e pesos semelhantes. Da mesma forma que as unidades cultivadas, foram implementadas as unidades não cultivadas, utilizando-se 18 recipientes plásticos contendo 7,5 kg de solo.

Após 40 dias de incubação dos tratamentos, ocorreu o plantio dos toletes nas unidades experimentais destinadas ao cultivo. Aos 18 dias após o plantio, foram avaliadas a germinação e a altura das plântulas em cada unidade.

As adubações (Tabela 12) foram feitas para evitar que a fertilidade natural do solo limitasse o desenvolvimento vegetal. Nas unidades não cultivadas foram aplicadas as mesmas doses de adubação das unidades cultivadas, para garantir a igualdade de condições entre tratamentos. Foi aplicado cloreto de cálcio (CaCl₂) nas unidades que não receberam CaCO₃, para corrigir o baixo teor de cálcio do solo. Da mesma forma, e para todas as unidades, foi adicionado cloreto de magnésio (MgCl₂), para suprir a necessidade de magnésio.

Tabela 12: Dose e data de aplicação das fontes de nutrientes aplicadas.

Nutriente	Fonte	Dose (mg kg ⁻¹ de solo)	DAP
Nitrogênio	Uréia	125,00	18
		187,00	32
	Sulfato de amônia	562,00	53
		562,00	95
Fósforo	Fosfato de sódio	187,00	18
		187,00	53
		187,00	95
Potássio	Cloreto de potássio	180,00	18
		280,00	53
		280,00	95
Magnésio	Cloreto de magnésio	375,00	00
		375,00	30
Cálcio	Cloreto de cálcio	250,00	00
		250,00	30

DAP: Dias após o plantio.

O substrato dos tratamentos foi amostrado no tempo zero, ocasião do plantio (40 dias após a incubação), e ao término do experimento (135 dias após o plantio), em todas as unidades experimentais. Nestas amostras foi determinado o pH em água e, apenas nos tratamentos que receberam resíduo, a distribuição do teor pseudo-total de Zn e Cd nas frações químicas do substrato de cada tratamento.

Foram coletadas também a parte aérea e as raízes das plantas. A coleta consistiu em cortar a parte aérea rente ao substrato e lavagem das raízes em peneira para retirada do

substrato. Nas unidades com planta foram determinados o volume do sistema radicular, a massa seca e os teores de Zn e Cd na parte aérea e na raiz.

O teor de umidade nos vasos foi mantido, nas unidades experimentais com e sem cultivo, em torno de 80% da capacidade de campo, ao longo de todo o experimento, pela aplicação de água destilada.

3.4 Métodos Analíticos

3.4.1 Solo

Algumas análises químicas das amostras de solo foram realizadas no laboratório de Química do Solo da UFRRJ, segundo Embrapa (1997). Foram determinados os seguintes parâmetros: pH em água (1:2,5), carbono orgânico, P, K, Ca, Mg, Al, Na, H. Para a caracterização física foi determinada a capacidade de campo e a granulometria (método da pipeta).

Os teores de Zn e Cd nas frações químicas das amostras do solo foram determinados por extração simples, segundo o método utilizado por Santos (2005) e Behling (2005).

A metodologia de extração utilizada para cada extrator consistiu de:

- Extração com água deionizada - agitar 3 g de solo por uma hora, a temperatura ambiente, com 30 cm³ de água deionizada. Após a agitação a suspensão foi filtrada e armazenada a 4 °C em frascos de polietileno;
- Extração com MgCl₂ 1,00 mol L⁻¹ - agitar 3 g de solo por uma hora, a temperatura ambiente, com 30 cm³ de MgCl₂ 1,00 mol L⁻¹. Após a agitação a suspensão foi filtrada e armazenada a 4 °C em frascos de polietileno;
- Extração com CH₃COOH 0,043 mol L⁻¹ - agitar 3 g de solo por uma hora, a temperatura ambiente, com 30 cm³ CH₃COOH 0,043 mol L⁻¹, após a agitação a suspensão foi filtrada e armazenada a 4 °C em frascos de polietileno;
- Extração com DTPA-TEA (DTPA 0,005 mol L⁻¹ + CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ + trietanolamina 0,1 mol L⁻¹ a pH 7.3) - agitar 3 g de solo por duas horas, a temperatura ambiente, com 30 cm³ de DTPA. Após a agitação a suspensão foi filtrada e armazenada a 4 °C em frascos de polietileno;
- Extração com água régia – (determinada de acordo com a ISO 11466, 1995). Pesar 1 g de amostra de solo em tubo de digestão onde foi adicionado 10 cm³ de água régia (mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico numa proporção de 1:3) e mantido à temperatura ambiente durante 16 horas. Posteriormente, o tubo foi colocado no bloco digestor a 130 °C, durante 2 horas, sob condições refluxo. A suspensão obtida foi então diluída a 50 cm³ com 0,5 mol L⁻¹ de ácido nítrico, filtrada e armazenado em frascos de polietileno a 4 °C.

Os teores de Zn e Cd foram determinados nos extratos por espectrofotometria de absorção atômica, empregando-se o equipamento VARIAN- AA600. As frações foram estimadas por diferença na quantidade extraída por cada extrator, sendo:

- Extração com água ⇒ Fração solúvel em água;
- Extração com MgCl₂ – Extraído com água ⇒ Fração trocável, que corresponde aos metais ligados eletrostaticamente às partículas do solo;
- Extraído com ácido acético – Extraído com MgCl₂ ⇒ Fração associada, predominantemente, a carbonatos e a óxidos de manganês amorfos, pela formação de complexos de transição;

- Extraído com DTPA – Extraído com ácido acético \Rightarrow fração, predominantemente, associada a óxidos de Fe e Mn cristalinos e compostos orgânicos mais estáveis, através de complexos de esfera interna;
- Pseudo-Total – Extraído com DTPA \Rightarrow Fração associada a compostos de alto grau de cristalinidade (Fração residual).

3.4.2 Resíduo

No laboratório de Química do solo da UFRRJ foram determinados no resíduo os seguintes parâmetros: o pH em água; teores pseudo-totais, solúveis e lixiviados de Zn, Cd, Cu, Fe, Mn e Pb. Os extratos solúveis e lixiviáveis foram obtidos, segundo a NBR 10006 e 10005 de 2004. A determinação dos teores pseudo-totais foi feita em extrato obtido por digestão com água régia (ISO 11466, 1995).

Os teores Zn, Cd, Cu, Fe, Mn e Pb foram determinados nos extratos por espectrofotometria de absorção atômica, empregando-se o equipamento VARIAN- AA600.

3.4.3 Substrato dos Tratamentos

Nas amostras de substrato coletadas, foi determinado o pH em água segundo Embrapa (1997). Nos tratamentos que receberam resíduo, foi determinado também, o teor de Zn e Cd nas frações químicas do substrato, da mesma forma que para o solo em estudo, segundo o método utilizado por Santos (2005) e Behling (2005).

3.4.4 Planta

As amostras da parte aérea e raízes foram lavadas em água destilada e secadas em estufa a temperatura de 70°C até atingirem peso constante. As raízes, após a lavagem com água destilada, foram lavadas com solução de 0,01 mol. L⁻¹ de CaCl₂, para a retirada do Zn e Cd que estivessem apenas adsorvidos na superfície destas. As amostras secas foram moídas em moinho tipo Willey, com malha de 20 Mesh.

A germinação foi expressa em termos de percentual do total plantado (3 toletes) em relação à germinação em cada unidade experimental. A altura das plântulas germinadas foi medida com régua graduada em centímetro e expressa na altura média, em centímetros, das plantas germinadas em cada unidade experimental.

O volume do sistema radicular foi obtido por medição indireta que consistiu na coleta da massa d'água deslocada pela submersão do sistema radicular, em cilindro totalmente preenchido com água. A água deslocada foi pesada em balança de precisão e o valor encontrado multiplicado pela densidade da água (1 g cm³) obtendo-se o volume deslocado.

A redução percentual dos parâmetros vegetativos da planta, cultivada em solo contaminado, em relação à cultivada nas mesmas condições e em solo não contaminado, aqui chamada de redução relativa (RR), foi calculada tomando por base a média do desenvolvimento das plantas, nos tratamentos sem a aplicação de resíduo. Sendo usada a seguinte equação:

$$*RR = \left\{ 1 - \left[\frac{\text{desenvolvimento da planta no solo contaminado}}{\text{desenvolvimento da planta no solo não contaminado}} \right] \right\} \times 100$$

* Expressão elaborada a partir da equação para cálculo da produção relativa apresentada por Raij (1991).

Os teores de Zn e Cd foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica, nos extratos obtidos na digestão nitro-perclórica 6:1 (Tedesco et al. 1995). A extração

consistiu em pesar 1 g de material vegetal em tubo de digestão onde foi adicionado 7 cm³ de mistura nitro-perclórica (ácido nítrico e ácido perclorídrico, 6/1) e mantido à temperatura ambiente durante 16 horas. Posteriormente, foi colocado em bloco digestor a 80 °C durante meia hora, após este período a temperatura foi elevada a 120 °C, durante 2 horas e, em seguida, a 180 °C até a total digestão do material vegetal. A suspensão obtida foi diluída a 25 cm³ com 0,5 mol.L⁻¹ de ácido nítrico, filtrada e armazenada em frascos de polietileno a 4 °C.

A extração de Zn e Cd pela parte aérea e raiz (mg planta⁻¹) foi obtida multiplicando-se a concentração do elemento (mg kg⁻¹) na parte aérea e na raiz com a respectiva produção de massa seca por planta (kg.planta⁻¹). A extração total corresponde à soma do extraído nas duas partes da planta.

O Índice de Translocação (IT) foi calculado multiplicando por 100 o valor resultante da divisão da massa do elemento extraído pela parte aérea (mg planta⁻¹) pela extração total (mg planta⁻¹), ou seja:

$$IT = \frac{\text{massa do metal extraída pela parte aérea}}{\text{massa do metal extraído pela planta}} \times 100$$

3.5 Tratamento Estatístico dos Dados

Os parâmetros: germinação; altura das plântulas germinadas; pH; frações químicas e teores extraídos de Zn e Cd; massa seca da parte aérea e da raiz; volume de raízes; teor e conteúdo de Zn e Cd na parte aérea e raiz; foram avaliados pelo teste de normalidade de Liliefors, homogeneidade de variância de Cochran e Bartlett, análise de variância (ANOVA) e teste de médias por Tukey a 5% de significância. As equações de regressão da massa seca da parte aérea e da raiz e o volume de raízes com os teores extraídos do solo por extrator, foram obtidos pelo teste dos modelos linear e exponencial. As correlações do teor de Zn e Cd na parte aérea, e na raiz, com os teores extraídos do solo por extrator foram efetuadas segundo o modelo de Pearson. O programa estatístico utilizado foi o SAEG 9.0.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação do Zn e Cd no Solo

A amostra de solo utilizada não apresenta contaminação por nenhum dos metais estudados, estando os teores pseudo-totais de Zn e Cd (Tabela 13) inferiores ao limite de alerta para Zn e o limite de referência para Cd, segundo a CETESB (2005), que é de 300 e 0,5 mg kg⁻¹ respectivamente. Os teores pseudo-totais se apresentaram na faixa normal para solos não contaminados, segundo os valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros, proposta por Fadigas et al., (2006) que para o solo em estudo é de 79 mg kg⁻¹ para Zn e 1,0 mg kg⁻¹ para Cd. No entanto, o solo apresenta um teor de Zn extraído com DTPA superior ao considerado muito alto para solos brasileiros segundo Abreu et al. (2005) que é de 15 mg kg⁻¹. Entretanto, este teor é bem inferior aos 130 mg kg⁻¹ considerado tóxico por Alloway (1995).

Dentre os extratores utilizados o DTPA foi o que extraiu o maior teor de Zn do solo. Isso se deve ao menor poder de extração da água, MgCl₂ e ácido acético em relação ao DTPA. O DTPA age provocando a dessorção dos metais das superfícies sólidas negativamente carregadas. Bataglia & Raij (1994) em estudo sobre avaliação de fitodisponibilidade de Zn, citam que o DTPA foi mais eficiente na extração deste elemento, provavelmente, por ser um agente complexante, permitindo o acúmulo de metais pesados na solução extratora, apesar da baixa atividade desse elemento na solução do solo. O DTPA é o extrator mais usado com o objetivo de extrair maiores quantidades dos teores lábeis dos metais pesados, porém sem dissolver as formas não-lábeis (Abreu et al., 2002), sendo utilizado como extrator oficial para a determinação de Fe, Cu, Mn e Zn nos laboratórios de análise de solo do Estado de São Paulo.

Tabela 13: Teores de Zn e Cd (mg kg⁻¹) do solo em estudo por diferentes extratores.

Elemento	Extrator				
	Água	MgCl ₂	Ácido Acético	DTPA	Pseudo-total*
Zn	0,73	7,55	14,87	25,87	64,71
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

* Extrato obtido por digestão com água regia (ISO 11466).

4.2 Avaliações nos Substratos

4.2.1 pH nos tratamentos

Após 40 dias de incubação, verifica-se que a aplicação de CaCO₃ promoveu a elevação dos valores de pH dos tratamentos (Tabelas 14), tendo os tratamentos que receberam CaCO₃ e resíduo, apresentado uma menor elevação em relação aos seus correspondentes que não receberam resíduo. Isso se deve ao consumo de parte do CaCO₃ na neutralização da acidez do resíduo aplicado, já que este apresenta pH ácido (5,2). Accioly et al., (2004) avaliando os efeitos de doses elevadas de calcário em misturas de solo, com diferentes graus de contaminação com Zn e Cd, no crescimento de mudas de *Eucalyptus camaldulensis*, observando elevação do pH dos tratamentos pela aplicação de doses crescentes de CaCO₃.

Tabela 14: Valores de pH dos tratamentos, após 40 dias de incubação.

Resíduo	Dose de CaCO ₃ (g kg ⁻¹)		
	0,00	0,75	1,50
com	5,10Ca	5,54Bb	5,97Ab
sem	5,13Ca	5,70Ba	6,60Aa

Letras maiúsculas comparação entre doses de CaCO₃. Letras minúsculas comparação entre aplicação de resíduo (com e sem).
Valores seguidos de mesma letra não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey a 5%.

Após 135 dias da instalação do experimento verifica-se que apenas os tratamentos não cultivados apresentaram aumento do pH com o aumento da dose CaCO₃ aplicada (Tabela 16). Sendo estes valores superiores aos seus correspondentes não cultivados, a exceção dos tratamentos que não receberam CaCO₃. Isso se deve, provavelmente, ao desenvolvimento e atividade do sistema radicular, promovendo a acidificação do substrato. Segundo Marschner et al., (1987), o pH da rizosfera pode diferir em duas ou mais unidades do pH do solo. Zhang & Pang, (1999) demonstraram que o pH do solo variou de 6,2, próximo a superfície do solo, até 5,0, a 6,0 cm do sistema radicular.

Nos tratamentos sem a adição de resíduo (Tabela 15) ocorreu comportamento semelhante a dos tratamentos com resíduo. Indicando que a redução do pH foi em função do desenvolvimento da planta, e não em resposta a uma condição de contaminação. Hammer & Keller (2002), observaram uma elevação do pH do substrato ácido após o cultivo por 90 dias de *Salix viminalis* L. e *Thlaspi caerulescens* J. McGrath et al. (1997) constatou uma diminuição do pH do solo após o crescimento de *Thlaspi caerulescens* J. e de *Thlaspi ochroleucum*. Ambos os autores concluíram que a mudança no pH da rizosfera não era um mecanismo induzido pelas plantas para solubilização de metais pesados.

Tabela 15: Valores de pH dos tratamentos sem resíduo, 135 dias após a instalação do experimento.

Cultivo	Dose de CaCO ₃ (g kg ⁻¹)		
	0,00	0,75	1,50
com	4,97Bb	5,27Ab	5,27Ab
sem	5,13Ca	5,63Ba	6,60Aa

Letras maiúsculas comparação entre doses de CaCO₃. Letras minúsculas comparação entre cultivo (com e sem).
Valores seguidos de mesma letra não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey a 5%.

Tabela 16: Valores de pH dos tratamentos com resíduo, 135 dias após a instalação do experimento.

Cultivo	Dose de CaCO ₃ (g kg ⁻¹)		
	0,00	0,75	1,50
com	5,13Aa	5,23Ab	5,27Ab
sem	5,10Ca	5,60Ba	5,87Aa

Letras maiúsculas comparação entre doses de CaCO₃. Letras minúsculas comparação entre cultivo (com e sem).
Valores seguidos de mesma letra não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey a 5%.

4.2.2 Frações químicas de Zn nos tratamentos contaminados

Após a incubação, observa-se uma redução do teor Zn na fração solúvel (F1), seguida de um aumento nas frações trocável (F2) e residual (F5) com o aumento da dose de CaCO₃ aplicada (Figura 4). A elevação do pH (Tabela 14) promoveu a deprotonação dos sítios de ligação específica dos colóides do solo tornando-os mais favoráveis a ligações com o Zn, ocorrendo aumento na fração residual (F5) e conseqüentemente na fração trocável (F2), já que inicialmente a aproximação é eletrostática através da formação de complexos de esfera

externa. Quando o pH do solo aumenta, ocorre maior adsorção de Zn pelos óxidos e oxihidróxidos de Fe e de Al (Cavallaro & McBride, 1984) e de manganês (Stahl & James, 1991). Por outro lado, solos muito lixiviados, com elevada concentração de óxidos de Fe e de Al, podem adsorver Zn fortemente, em condições ácidas, por troca catiônica ou por adsorção específica (McBride, 1994).

A ausência de Zn associado à forma adsorvida mais fortemente (F4) deve-se, possivelmente, a presença no resíduo e no solo de outros metais que formam complexos mais estáveis que o Zn (log Ks 18,6) com o DTPA, tais como o Fe^{+3} , Pb^{+2} , Cu^{+2} e Cd^{+2} (log Ks 27,9; 18,9; 21,5; 19,3 respectivamente). Rangel (2003), ao avaliar disponibilidade de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolo cultivado com milho, após a aplicação de lodo de esgoto, encontrou maiores extrações de Zn com Mehlich-1 (soluções de HCl 0,05 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,0125 mol.L⁻¹), quando comparado ao DTPA. Resultados semelhantes foram encontrados por Oliveira & Mattiazzo, (2001) e Simonete & Kiehl (2002) que obtiveram, com extratores ácidos, maiores teores de Zn que com o DTPA.

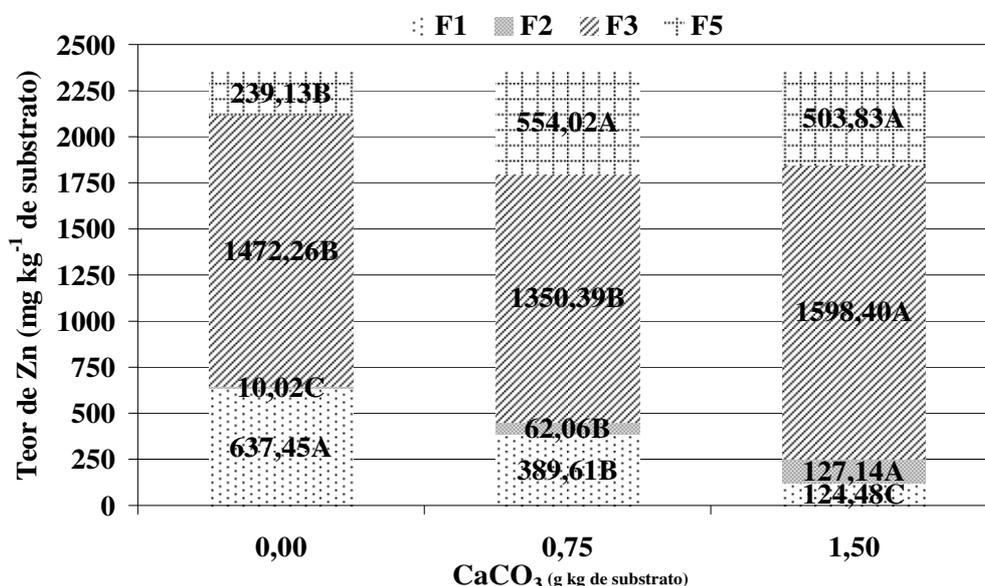


Figura 4: Distribuição do teor de Zn nas frações químicas do substrato, após 40 dias de incubação. Teores de cada fração estão representados numericamente no centro de cada coluna.

F1-Solúvel; F2-Trocável; F3-Precipitado; F5-Residual.

Valores seguidos de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste Tukey a 5%.

A Figura 5 apresenta as concentrações de Zn (mg kg⁻¹), nas frações químicas do substrato dos tratamentos, aos 135 dias da instalação do experimento. Após 135 dias da instalação do experimento, observa-se que os tratamentos não cultivados apresentaram uma redução do teor de Zn na fração solúvel (F1) e precipitada (F3), seguida de um aumento na fração trocável (F2) e residual (F5) com a aplicação de CaCO₃. Indicando uma continuidade do processo de redistribuição de Zn nas frações do solo, observada após a incubação. Araújo & Nascimento (2005), estudando a redistribuição de Zn nas frações químicas de solos incubados com lodo de esgoto, observaram uma diminuição da mobilidade do Zn nos solos em função do tempo de incubação, com transferência do elemento ligado à fração matéria orgânica, em sua maior parte, para a fração residual. André et al., (2003) observaram, após a colheita de *Cynodon* spp cv. Tifton-85, uma redistribuição de Zn entre as frações trocável, ligado a óxidos de Mn, matéria orgânica, óxidos de Fe e residual, tendo ocorrido uma diminuição do elemento associado às frações mais solúveis (trocável, ligado a óxidos de Mn,

matéria orgânica e óxidos de Fe), e aumento do Zn na fração residual. Segundo os autores o tempo de contato do Zn com o solo (150 dias) foi o que permitiu esta redistribuição.

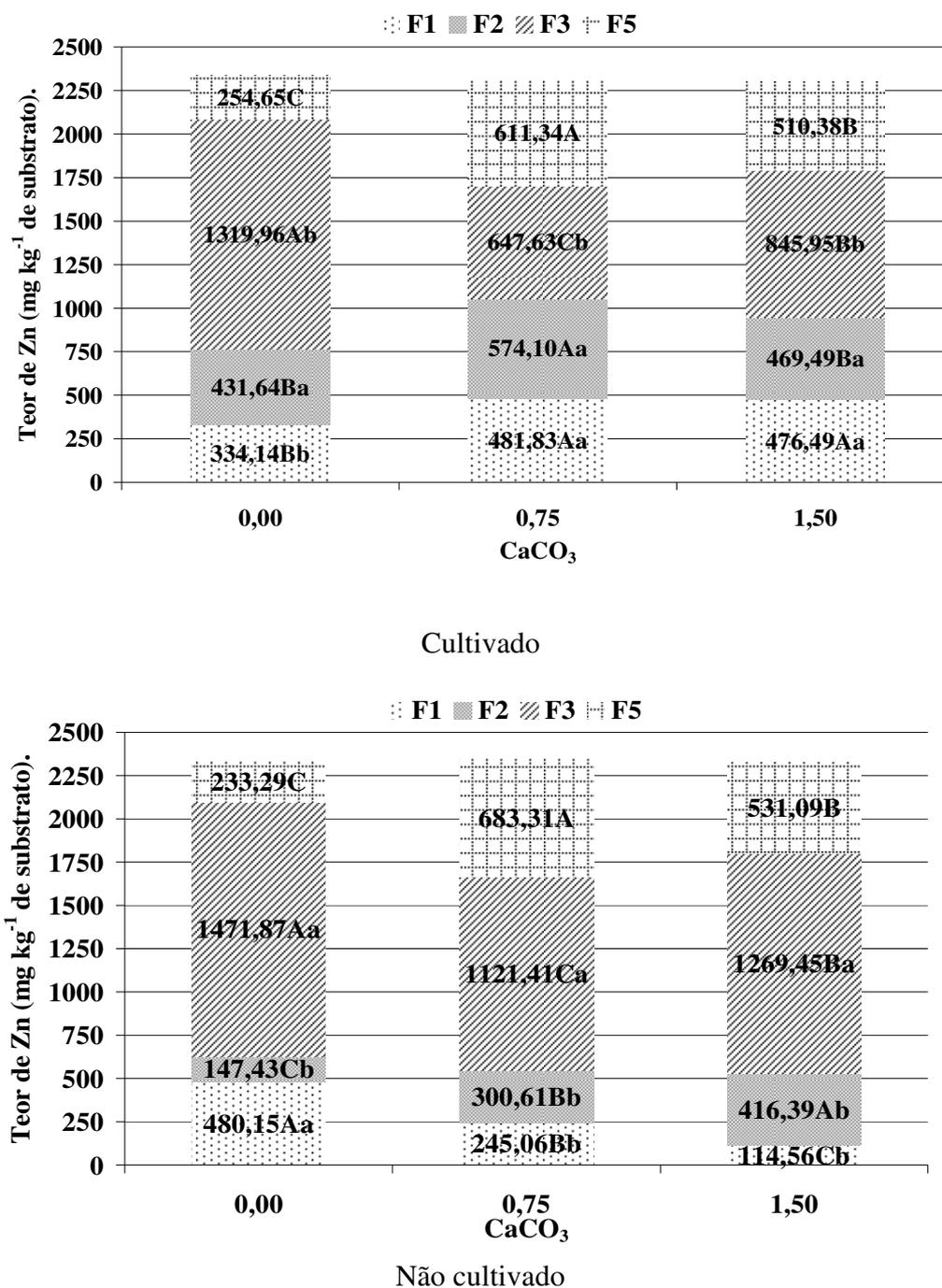


Figura 5: Distribuição do teor de Zn nas frações químicas dos tratamentos que receberam resíduo, 135 dias após a instalação do experimento. Teores de cada fração estão representados numericamente no centro de cada coluna.

F1-Solúvel; F2-Trocável; F3-Precipitado; F5-Residual.

Letras maiúsculas comparação entre doses de CaCO₃ para as mesmas frações. Letras minúsculas comparação entre cultivado (com e sem).

Valores seguidos de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5%.

Comportamento semelhante ocorreu nos tratamentos cultivados. No entanto, ao invés de redução, houve aumento do Zn na fração solúvel (F1) com a aplicação de CaCO₃ (Figura 5). Sendo, este teor superior ao seu correspondente não cultivado. Possivelmente, isso se deva à atividade e desenvolvimento do sistema radicular das plantas, promovendo a redução do pH

(Tabela 16) e o aumento da solubilidade de Zn no substrato dos tratamentos que receberam CaCO_3 . Silveira (2002) estudando a extração seqüencial e especiação iônica de Zn, Cu e Cd em Latossolos tratados com biossólidos observou que o Zn na fração trocável variava, em função do pH, de 0 a 38% do zinco total no Latossolo Vermelho Acriférrico e, de 4 a 82%, para Latossolo Amarelo Distrófico. Borges & Coutinho (2004) estudando a distribuição de metais pesados no solo, considerando o pH e as doses de biossólido nas frações do solo (trocável, matéria orgânica, óxidos de ferro e alumínio e residual), concluíram que a elevação do pH do solo causou uma redistribuição dos metais da fração trocável para formas menos fitodisponíveis (orgânica e ou de óxidos). Silva (2006) avaliando o comportamento de elementos traços essenciais e não essenciais, em solo contaminado, sob cultivo de plantas, observou um aumento na fração trocável e solúvel do Zn, em quatro dos sete pontos estudados, após o cultivo de Arroz (*Oriza sativa* L.) e soja (*Glycine max* L.). Santos et al., (2005) obtiveram teores de Zn e Cd nas frações solúveis e trocáveis, após a colheita de *Brachiaria humidicola*, superiores aos observados na ocasião do plantio, sendo atribuído este efeito, provavelmente, à redução do pH na colheita promovido pela exsudação de compostos pelas raízes, como ácidos orgânicos.

Entre os tratamentos cultivados e não cultivados não houve diferença dos teores de Zn na fração residual (F5) para todas as doses de CaCO_3 aplicadas. Possivelmente, a menor reversibilidade dos metais ligados a esta fração foi a razão deste comportamento.

4.2.3 Frações químicas de Cd nos tratamentos contaminados

A Figura 6 apresenta os teores de Cd (mg kg^{-1}), nas frações químicas do substrato, dos tratamentos após 40 dias de incubação. Após a incubação, observa-se uma redução do teor de Cd na fração solúvel (F1), trocável (F2) e adsorvida mais fortemente (F4), seguida de um aumento na fração precipitada (F3), e residual (F5), com a aplicação de CaCO_3 (Figura 6). A elevação do pH pela aplicação de CaCO_3 resultou no aumento de sorção de Cd pelo substrato. Em decorrência da precipitação e do aumento da afinidade aos sítios de troca específica. Segundo Silveira (2002) os carbonatos contribuem para a retenção de Cd na fase sólida do solo. Sendo o Cd encontrado mais facilmente coprecipitado com carbonatos que o Zn (Sposito, 1983). O pH atua no controle da disponibilidade de Cd por atuar na própria especiação do metal e em atributos relacionados com a sua adsorção, como o balanço de cargas na superfície dos colóides. (Carvalho, 2006)

Os dados obtidos demonstram que a elevação do pH pela adição CaCO_3 resultou no aumento de sorção de Cd. Resultados semelhantes foram observados por Pierangeli et al. (2005) e Carvalho (2006).

A Figura 7 apresenta os teores de Cd (mg kg^{-1}), nas frações químicas do solo dos tratamentos, aos 135 dias da instalação do experimento. Após 135 dias da instalação do experimento, observa-se nos tratamentos não cultivados uma redução da fração solúvel (F1) seguida de um aumento na fração trocável (F2) com a aplicação de CaCO_3 (Figura 7), tendo o tratamento que recebeu a maior dose de CaCO_3 apresentado também aumento na fração precipitada. Isso se deve a redistribuição do Cd da fração solúvel (F1) em função da elevação de pH provocada pelo CaCO_3 aplicado, considerando que tanto a fração trocável (F2) como a precipitada interagem com o elemento em solução.

Silveira, (2002) utilizando o carbonato de cálcio como condicionante de solo observou que este foi eficiente na imobilização de Cd pela elevação do pH, favorecendo a redução na concentração de metais em solução ou ligados à fração prontamente disponível (trocável). Em contrapartida, a quantidade de metais ligados à fração carbonatos/superfícies dos óxidos foi aumentada.

Comportamento semelhante ocorreu entre a fração solúvel (F1) e trocável (F2) nos tratamentos cultivados, seguida também de um aumento da fração precipitada. Indicando que houve uma redistribuição do Cd da fração solúvel (F1) para a fração trocável (F2), e precipitada (F3), em decorrência da redução do pH promovida pelo cultivo de *Pennisetum purpureum Schum.* (Tabela 16).

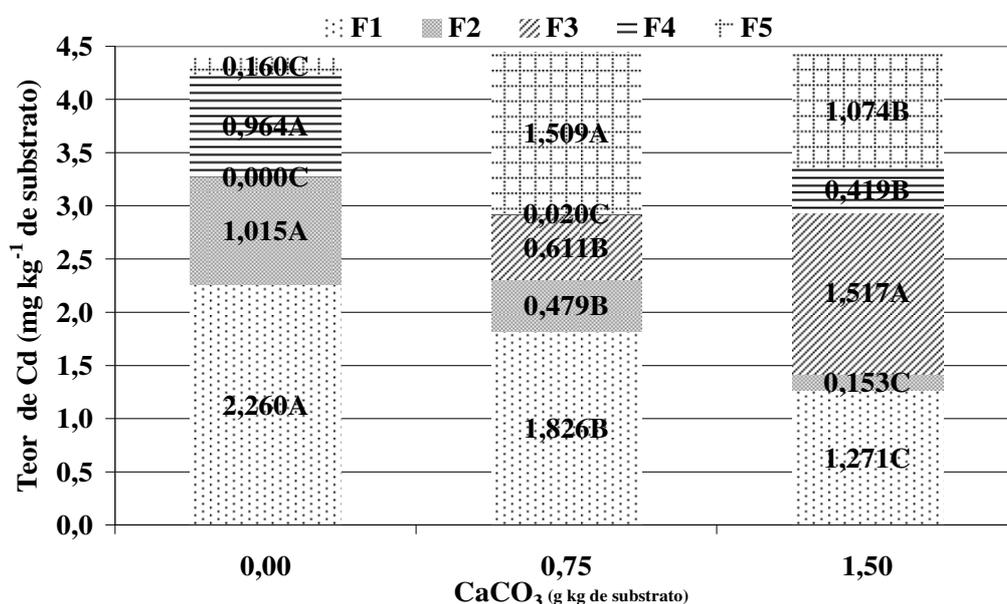


Figura 6: Distribuição do teor de Cd nas frações químicas do substrato, após 40 dias de incubação. Teores de cada fração estão representados numericamente no centro de cada coluna.

F1-Solúvel; F2-Trocável; F3-Precipitado; F4-Adsorvido mais fortemente; F5-Residual.
Valores seguidos de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5%.

Os tratamentos cultivados apresentaram menores teores de Cd na fração adsorvida mais fortemente (F4) e maiores teores na fração residual (F5), indicando avanço no processo de adsorção do metal para uma fração mais estável. No entanto, observando em conjunto os teores de Cd na fração residual (F5) apresentados aos 135 dias (Figura 7) com os apresentados após a incubação (Figura 6), verifica-se que isso não se deve ao aumento do teor de Cd na fração residual (F5) nos tratamentos cultivados, mas a redução desta nos tratamentos não cultivados. Sugerindo que houve uma redistribuição do Cd que estaria nesta fração para a fração adsorvida mais fortemente (F4) e trocável (F2). Considerando que os tratamentos não cultivados e que receberam CaCO₃ apresentaram maiores teores de Cd nestas duas frações que os seus respectivos cultivados. Possivelmente, outros metais presentes no substrato, em maiores concentrações, e em condições de pH mais favoráveis, estejam competindo com o Cd, de forma mais intensa, pelos sítios de reação.

Na literatura, diversos autores têm encontrado diferentes seqüências de afinidade da fração mineral dos solos tropicais para Cd e Zn (Alloway, 1990; Gomes et al., 2001; Fontes & Gomes, 2003). Fontes & Gomes (2003) e Moreira (2004) estudaram a adsorção competitiva de metais em amostras de solo tropicais e observaram que o Cu, Cr e Pb mantiveram elevada afinidade com a superfície do solo, mesmo com o aumento das concentrações adicionais, e que o Ni, Zn e Cd foram deslocados das superfícies adsorventes. Entretanto, Moreira (2004) concluiu que a competição entre os metais afetou a magnitude da adsorção de todos os metais, com diminuição, no geral, da adsorção máxima dos mesmos. A atividade de Cd é pouco influenciada pelo pH, para valores inferiores a 8,0; ao passo que, para Pb, Cu e Zn, entretanto,

decréscimos de uma unidade de pH (na faixa de 4,0 a 8,0) provocaram um aumento de 100 vezes em suas atividades (Lindsay, 1979).

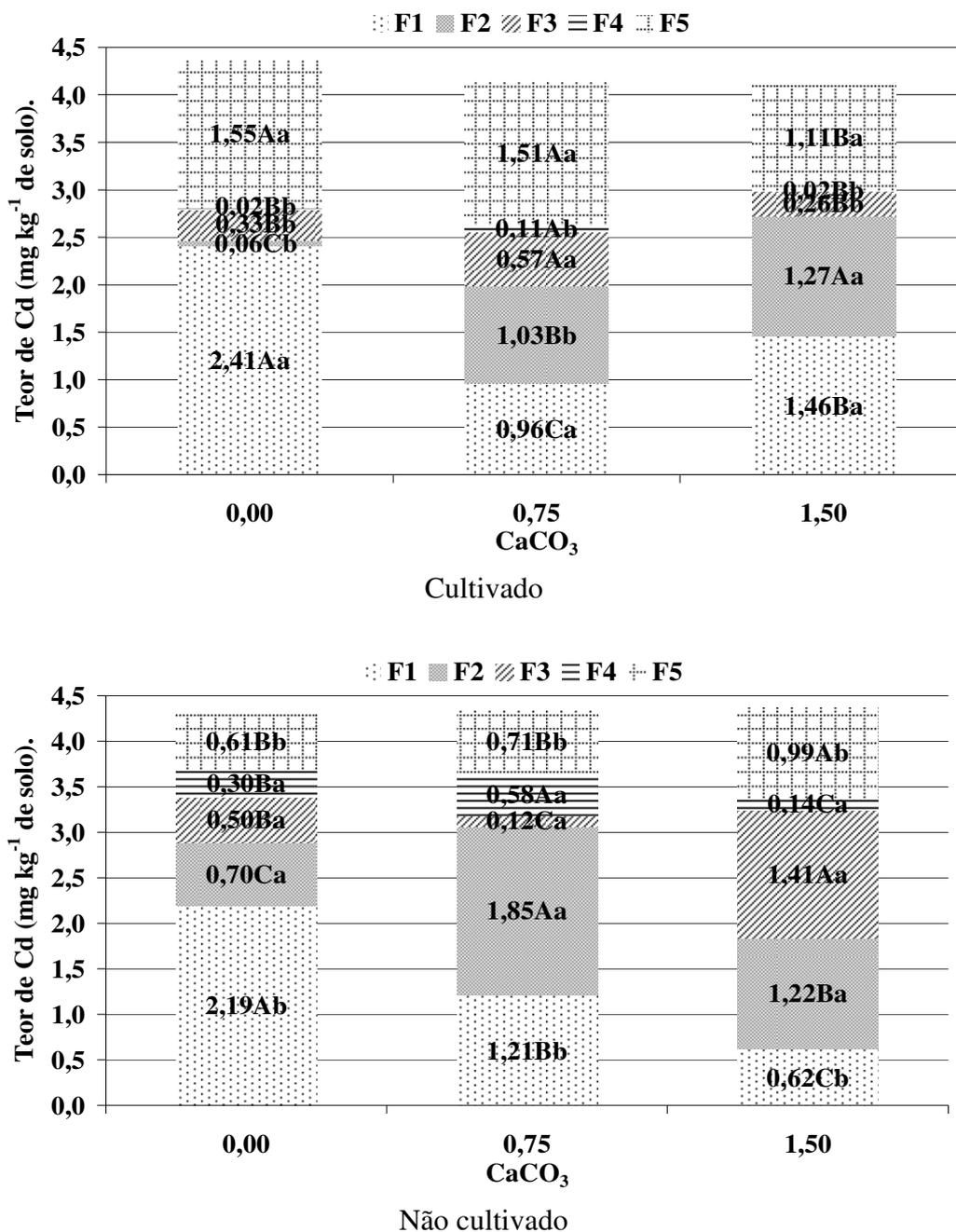


Figura 7: Distribuição do teor de Cd nas frações químicas dos tratamentos que receberam resíduo, 135 dias após da instalação do experimento. Teores de cada fração estão representados numericamente no centro de cada coluna.

F1-Solúvel; F2-Trocável; F3-Precipitado; F4-Adsorvido mais fortemente; F5-Residual.

Letras maiúsculas comparação entre doses de CaCO₃ para as mesmas frações. Letras minúsculas comparação entre cultivado (com e sem).

Valores seguidos de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5%.

4.3 Avaliações na Planta

4.3.1 Sintomas de fitotoxicidade

Durante a condução do experimento os tratamentos que receberam resíduo apresentaram diferenças na intensidade dos sintomas de toxicidade. Sendo mais intenso no tratamento que apresentou os maiores teores solúveis de Zn e Cd após o período de incubação (Figuras 4 e 6).

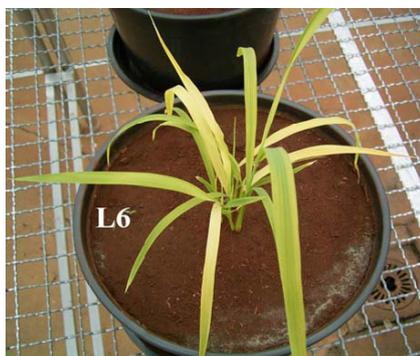
O tratamento sem adição de CaCO_3 apresentou sintomas de toxicidade ao longo de todo o experimento. Os sintomas ocorreram, inicialmente, com a redução do crescimento, seguidos de amarelecimento das folhas jovens, que com o tempo se tornaram esbranquiçadas, ocorrendo murchamento e necrose das folhas mais velhas, posteriormente. Diversos autores estudando o comportamento de plantas submetidas a teores tóxicos de Zn têm encontrado sintomas semelhantes (Fontes & Cox, 1998; Santos, 2005; Zeitouni, 2003 e Silva, 2006). Segundo Fontes & Cox (1998). Sendo esses sintomas semelhantes à deficiência de Fe. Soares et al. (2001), observaram que o excesso de Zn reduziu a translocação de Fe para a parte aérea. Na Figura 8 encontram-se os aspectos da fitotoxicidade por Zn observados em arroz por Silva (2006), em nabo por Santos (2005) e em capim elefante cultivado no presente estudo (tratamento que não recebeu CaCO_3) e o sintoma de deficiência de Fe em gramíneas (INPI, 2003).



a



b



c



d

Figura 8: Similaridade de sintomatologia de fitotoxidez por excesso de Zn em capim elefante a – Capim elefante; b - nabo (Santos, 2005); c - arroz (Silva, 2006); d - deficiência severa de Fe em gramíneas (INPI, 2003).

O tratamento que recebeu a maior dose de CaCO_3 não apresentou ao longo de todo o experimento qualquer sintoma de toxicidade. O tratamento que recebeu a menor dose de CaCO_3 apresentou apenas na primeira semana após a germinação sintomas de toxidez, entretanto, estes foram de menor intensidade que os observados no tratamento que não recebeu CaCO_3 .

4.3.2 Germinação e altura das plantas germinadas

Foram avaliados após 18 dias do plantio dos toletes de *Pennisetum purpureum Schum.*, a germinação e a altura média atingida pelas plântulas germinadas, nos tratamentos, com e sem aplicação de resíduo. Observa-se que não houve efeito da dose de CaCO_3 na germinação e na altura das plântulas dos tratamentos cultivados sem a aplicação de resíduo (Figura 9 e 10).

Comportamento oposto ocorre entre os tratamentos que receberam resíduo (Figura 9 e 10), havendo um aumento na germinação e altura média das plântulas com o aumento da dose de CaCO_3 aplicada. Com exceção da germinação do tratamento que recebeu a menor dose de CaCO_3 que foi, estatisticamente, semelhante a do tratamento que não recebeu CaCO_3 , havendo, entretanto, diferença significativa na altura média das plântulas entre os dois tratamentos. Este comportamento se deve, provavelmente, a redução do teor de Zn e Cd na fração solúvel (F1) nos tratamentos que receberam resíduos (Figuras 4 e 6), decorrentes da elevação do pH provocado pela adição de CaCO_3 . Sendo a menor dose de CaCO_3 suficiente para reduzir o teor de Zn e Cd, na fração solúvel (F1), a níveis que permitissem um melhor desenvolvimento inicial das plântulas germinadas. Castro et al., (2007) verificando a germinação da espécie *Jatropha curcas L.* (pinhão manso), em substrato contaminado e não contaminado por Zn, Pb e Cd (1105, 246 e 0,1 mg kg⁻¹, respectivamente), não observaram diferença entre a germinação das plântulas em ambos os substratos, mas sim na altura das plântulas germinadas, tendo aquelas crescidas em substrato contaminado apresentado as menores alturas.

Houve diferença entre a germinação e altura média das plântulas germinadas entre os tratamentos cultivados com e sem a aplicação de resíduo (Figura 9 e 10). Tendo os tratamentos que receberam resíduo apresentado os menores valores para ambos os parâmetros, a exceção do tratamento que recebeu a maior dose de CaCO_3 , que apresentou uma germinação e altura média das plântulas, estatisticamente semelhantes as do tratamento sem resíduo.

Estes dados sugerem que houve um direcionamento das reservas nutricionais destinadas ao desenvolvimento e germinação dos toletes, para os mecanismos de resistência e tolerância a Zn e Cd. Vários mecanismos bioquímicos de resistência e tolerância de plantas a metais pesados têm sido observados tais como: a produção intercelular de compostos ligantes (aminoácidos, ácidos orgânicos e fitoquelatinas), alterações nas formas de compartimentalização, alterações no metabolismo celular, alterações na estrutura da membrana (Schat & Kalif, 1992) e a produção de um sistema antioxidante (Scandalios, 1993). Representando, todos estes mecanismos, um gasto energético adicional para as plantas.

Com relação ao sistema antioxidante, Rossi & Lima (2001) avaliaram a atividade da peroxidase, durante a germinação de sementes de feijoeiro, verificando um aumento da atividade da peroxidase, em função das doses e do tempo de exposição ao Cd. Concluindo que a atividade da peroxidase pode ser tomada como indicador bioquímico de estresse promovido por este metal.

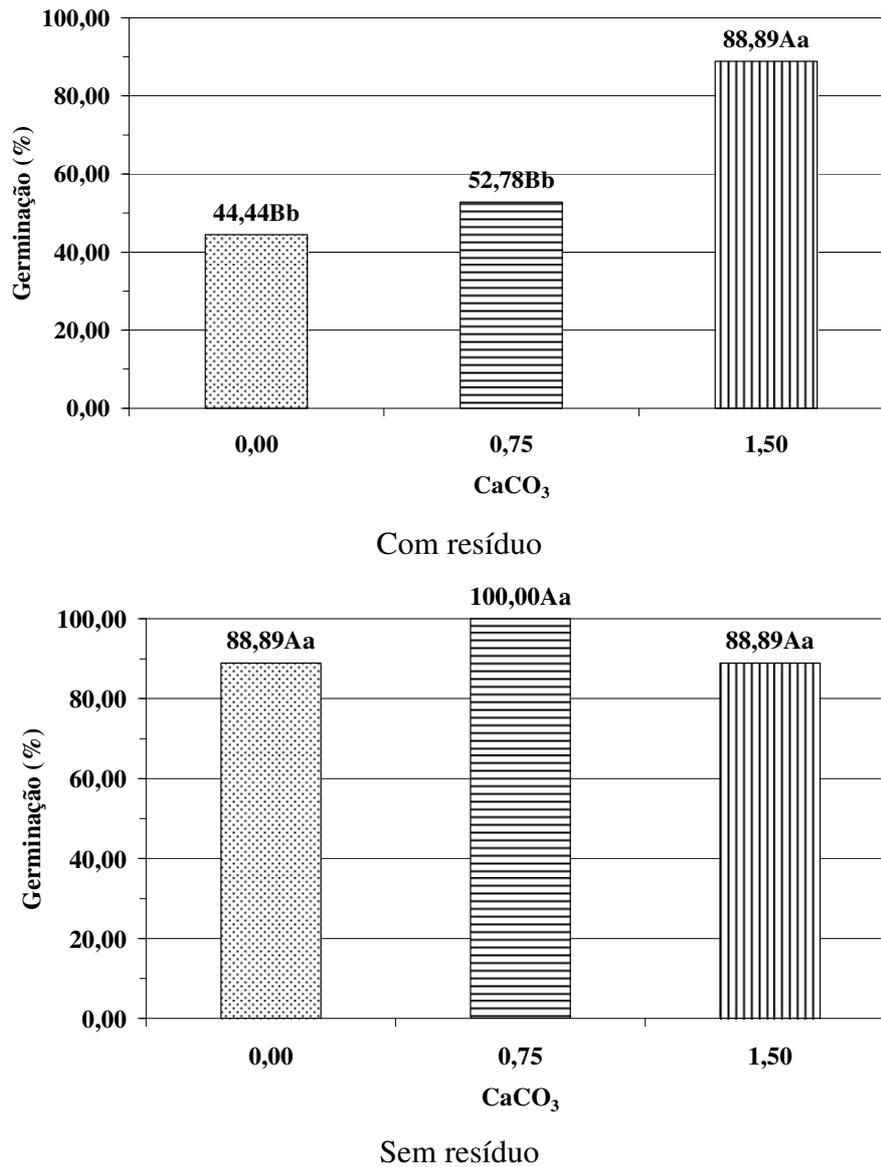


Figura 9: Percentagem de Germinação de *Pennisetum purpureum Schum* 18 dias após o plantio.

Coefficiente de variação: 24,36.

Letras maiúsculas comparação entre doses de CaCO₃. Letras minúsculas comparação entre a aplicação de resíduo (com e sem).

Valores seguidos de mesma letra não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey a 5%.

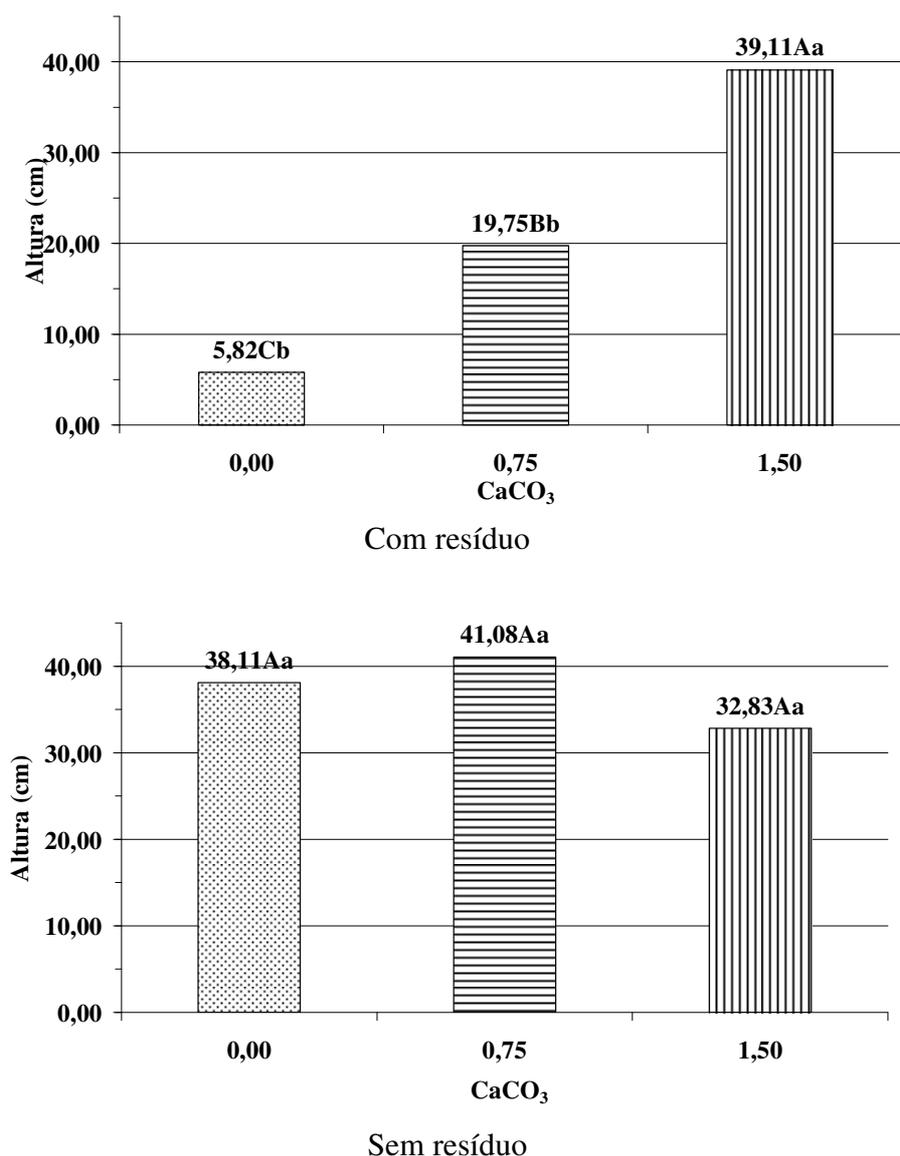


Figura 10: Altura média das plântulas de *Pennisetum purpureum* Schum 18 dias após o plantio.

Coefficiente de variação: 23,26.

Letras maiúsculas comparação entre doses de CaCO₃. Letras minúsculas comparação entre a aplicação de resíduo (com e sem).

Valores seguidos de mesma letra não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey a 5%.

4.3.3 Produção de massa seca e volume de raízes

Na tabela 17 são mostrados a produção de massa seca de parte aérea, raiz e total, relação raiz/parte aérea e volume de raízes das plantas dos tratamentos.

Houve, para todos os parâmetros vegetativos avaliados, variação crescente entre os tratamentos cultivados em substrato contaminado em função da dose de CaCO₃ aplicada (Tabela 17). Tendo o tratamento que recebeu a maior dose de CaCO₃ apresentado os maiores valores. Esta variação não foi observada entre os tratamentos cultivados em substrato não contaminado.

Houve efeito negativo da contaminação em todos os parâmetros vegetativos avaliados (Tabela 17), tendo as plantas cultivadas em substrato contaminado apresentado menores produções que as crescidas em substrato não contaminado. A exceção do tratamento

contaminado que recebeu a maior dose de CaCO_3 , que teve produção semelhante a do seu correspondente não contaminado.

Os dados da Tabela 17 indicam que houve efeito negativo no desenvolvimento de *Pennisetum purpureum Schum.*, nas altas concentrações de Zn e Cd observadas no substrato contaminado, mas este foi reduzido pela aplicação gradativo de CaCO_3 . Diversos trabalhos têm mostrado o efeito negativo de altas concentrações de metais pesados no desenvolvimento de plantas, como: para Zn em Eucalipto (Soares et al., 2001); para Cd em feijoeiro (Carvalho, 2006) e para Zn e Cd em espécies herbáceas (Carneiro et al., 2002).

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (2001) o teor total crítico em solos para as plantas é de 70 a 400 mg kg^{-1} para Zn e de 3 a 8 mg kg^{-1} para Cd, ocorrendo acima destes valores toxidez para as plantas. Neste experimento, os tratamentos que receberam resíduo, apresentaram os mesmos teores pseudo-totais de Zn (2353,00 mg kg^{-1}) e Cd (4,35 mg kg^{-1}), pois a dose de resíduo aplicada foi a mesma. Entretanto os tratamentos diferiram entre si em termos de resposta produtiva de massa seca e desenvolvimento do sistema radicular (Tabela 17).

Possivelmente a resposta diferenciada das plantas se deva às diferenças na labilidade do teor total destes metais, em função das alterações provocadas pela dose de CaCO_3 aplicada. Desta forma, buscou-se, dentre os outros extratores utilizados (água, MgCl , CH_3COOH e o DTPA), determinar por regressão linear o mais eficiente para avaliar, nas condições deste estudo, as variações observadas na produção de massa seca.

As equações de regressão da massa seca de parte aérea, raiz e total com o teor extraído pelos diferentes extratores (Tabela 18) demonstram, pelo sinal negativo do coeficiente angular das equações de regressão, o efeito negativo da concentração inicial de Zn e Cd na produção de massa seca e volume de raízes nas plantas, como já visto para a Tabela 17. No entanto, os extratores água e MgCl apresentam, para ambos os metais, elevada determinação (R^2) com a massa seca de parte aérea, raiz e total e volume de raízes produzidas por *Pennisetum purpureum Schum.* Indicando que as alterações nas formas mais lábeis dos metais (solúvel e trocável), decorrentes da aplicação de CaCO_3 , foram responsáveis pela variação da produção de massa seca observada. Sendo o Zn o mais preponderante pelo seu elevado teor nestas frações. Santos et al., (2005) utilizando *Brachiaria humidicola* na fitorremediação de área de disposição de um resíduo perigoso, observaram um aumento na massa seca das plantas com a redução dos teores das frações trocáveis e solúveis de Zn e Cd. Zeitouni (2003) obteve redução da matéria seca produzida pela parte aérea de mamona, girassol, pimenta e tabaco pela adição de EDTA, quando cultivado em dois substratos, contaminados por Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, tendo o EDTA aumentado o teor disponível destes metais.

Estes resultados concordam com diversos autores (Kiekens & Cottenie, 1985; Camargo et al., 2001; Pires, 2003; Soares 2004), em que o teor total é um bom indicativo do nível de contaminação do solo por metais pesados, mas não da sua biodisponibilidade.

Observando os resultados da Tabela 17 com os teores de Zn nas frações mais lábeis (solúvel e trocável) no substrato cultivado 135 dias após a instalação do experimento (Figuras 5), verifica-se que os tratamentos que receberam CaCO_3 apresentaram os maiores teores de Zn nestas frações.

No entanto, como já discutido, houve aumento na produção de massa seca com o aumento da dose de CaCO_3 aplicada. Sugerindo que houve nestes tratamentos um aumento da tolerância por Zn ao longo do desenvolvimento da planta. A sensibilidade e a resposta a metais pesados dependem da idade ou do desenvolvimento da planta (Maksymiec, 1997; Skorzynska & Baszynski, 1997; Skorzynska-Polit et al., 2003) ou de um órgão ou tecido (Krupa & Moniak, 1998; Maksymiec & Skorzynska, 1996). Podendo o estágio de desenvolvimento interferir na tolerância de plantas a metais pesados (Alloway, 1995).

Tabela 17: Massa seca da parte aérea, raiz e total; relação Raiz/Parte aérea e volume de raízes dos tratamentos.

Dose de CaCO ₃ (g kg ⁻¹)	Massa Seca (g.)						Relação Raiz/Parte aérea		Volume de Raiz (cm ³)	
	Parte Aérea		Raiz		Total		c/resíduo	s/resíduo	c/resíduo	s/resíduo
	c/resíduo	s/resíduo	c/resíduo	s/resíduo	c/resíduo	s/resíduo				
0,00	25,97Cb	324,50Aa	39,32Cb	135,63Aa	62,28Cb	460,14Aa	1,52Aa	0,42Aa	99,35Cb	407,90Aa
0,75	189,46Bb	314,70Aa	72,13Bb	127,13Aa	261,59Bb	441,84Aa	0,38Ba	0,40Aa	277,02Bb	384,90Aa
1,50	291,61Aa	258,60Aa	123,55Aa	141,86Aa	415,15Aa	400,46Aa	0,42Bb	0,55Aa	387,02Aa	468,09Aa
cv	13,94		16,54		14,10		14,57		14,54	

CV – coeficiente de variação.

Letras maiúsculas comparação entre doses de CaCO₃. Letras minúsculas comparação entre a aplicação de resíduo (com e sem).

Valores seguidos de mesma letra não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey a 5%.

Possivelmente, o menor impacto inicial sofrido pelas plantas dos tratamentos que receberam CaCO_3 , decorrentes dos baixos teores de Zn e Cd nas formas mais lábeis no início do experimento (Figura 4 e 6), favoreceu o seu desenvolvimento e, conseqüente, a eficácia dos mecanismos de tolerância e resistência, reduzindo a sua sensibilidade ao progressivo aumento da labilidade de Zn. Lutts et al., (2004) observaram uma menor Taxa de Crescimento Relativo nas duas primeiras semanas de cultivo de Mediterrâneo saltbush em solo contaminado com Cd. Tendo a Taxa de Crescimento Relativa das plantas na terceira semana de cultivo no solo contaminado por Cd, sido muito superior a das crescidas em solo não contaminado. Sugerindo o autor, que as plantas do solo contaminado se recuperaram após um choque inicial, sendo o crescimento atrasado e não irreversivelmente reduzido.

Tabela 18: Equações de regressão e coeficiente de determinação da massa seca total, de parte aérea e raiz (gramas) dos tratamentos que receberam resíduo com o teor de Zn e Cd (mg kg^{-1}) no substrato, por extrator, após 40 dias de incubação.

Variável		Extrator	Equação	R ² ajustado		
Dependente	Independente					
Massa seca Total	Zn	Água	$y = -0,719724x + 515,44$	0,93**		
		MgCl ₂	$y = -1,07541x + 669,662$	0,58**		
		Ácido Acético	$y = -0.676325x + 1519,19$	0,32*		
		DTPA	$y = -0.785318x + 1063,85$	0,12		
		Cd	Água	$y = -339,827x + 823,44$	0,86**	
			MgCl ₂	$y = -179,752x + 641,25$	0,96**	
	Ácido Acético		$y = -590,048x - 1305,36$	0,44*		
	DTPA		$y = -81,0083x + 485,25$	-0,17		
	Massa seca de Parte aérea		Zn	Água	$y = -0.544945x + 372,00$	0,91**
			MgCl ₂	$y = -0.794170x + 480,86$	0,53**	
		Ácido Acético	$y = -0.547487x + 1198,58$	0,38*		
		DTPA	$y = -0.534616x + 724,86$	0,07		
Cd		Água	$y = -255,548x + 602,24$	0,83**		
		MgCl ₂	$y = -136,113x + 467,29$	0,95**		
	Ácido Acético	$y = 447,787x - 991,63$	0,42*			
	DTPA	$y = -76,2408x + 392,92$	-0,3			
	Massa seca de raiz	Zn	Água	$y = -0.174779x + 143,43$	0,91**	
		MgCl	$y = -0.281235x + 188,76$	0,68**		
Ácido Acético		$y = -0.128838x + 320,61$	0,14			
DTPA		$y = -0.250702x + 338,99$	0,31*			
Cd		Água	$y = -84,2789x + 221,20$	0,89**		
		MgCl ₂	$y = -43,6388x + 173,96$	0,94**		
	Ácido Acético	$y = 151,261x + 313,73$	0,48*			
		DTPA	$y = -4,76751x + 92,33$	-0,13		

Os gráficos das regressões encontram-se no anexo.

**Significativo a 1%.

*Significativo a 5%.

A Tabela 20 apresenta a redução percentual dos parâmetros vegetativos dos tratamentos que receberam resíduo em relação aos que não receberam. Sendo usado como referência do desenvolvimento de *Pennisetum purpureum Schum.* nas condições experimentais deste estudo, o valor médio dos tratamentos que não receberam resíduo em todas as doses de CaCO_3 . Verifica-se (Tabela 20) que houve uma elevada redução de todos os parâmetros vegetativos avaliados no tratamento que não recebeu CaCO_3 . Confirmando os sintomas de toxicidade observados no mesmo (Figura 8a). McNichol & Becket (1985)

consideram como críticos os teores foliares de Zn e Cd capazes de reduzir em 10% o crescimento das plantas.

Tabela 19: Equações de regressão e coeficiente de determinação do volume de raízes (cm³) dos tratamentos que receberam resíduo com o teor de Zn e Cd (mg kg⁻¹) no substrato, por extrator, após 40 dias de incubação.

Variável		Extrator	Equação	R ² ajustado
Dependente	Independente			
Volume de Raízes	Zn	Água	y = -0.174779x + 143,43	0,91**
		MgCl ₂	y = -0.281235x + 188,76	0,68**
		Ácido Acético	y = -0.128838x + 320,61	0,14
		DTPA	y = -339,827x + 823,44	0,31*
	Cd	Água	y = -274,705x + 720,16	0,81**
		MgCl ₂	y = -145,308x + 572,89	0,90**
		Ácido Acético	y = 441,855x - 890,80	0,31*
		DTPA	y = -77,7767x + 482,89	-0,04

Os gráficos das regressões encontram-se no anexo.

**Significativo a 1%.

*Significativo a 5%.

A redução relativa do tratamento que recebeu a menor dose de CaCO₃ foi menor que a observada no tratamento que não recebeu CaCO₃. No entanto, esta redução foi muito superior a do tratamento que recebeu a maior dose de CaCO₃. Estes dados demonstram o efeito fitotóxico dos teores de Zn e Cd do substrato, no desenvolvimento de *Pennisetum purpureum Schum*, que foram sintomáticos no tratamento que não recebeu CaCO₃ e assintomático no que recebeu a menor dose CaCO₃. A observação de sintomas é uma fonte rápida e pouco dispendiosa de diagnóstico do estado nutricional, porém, sua principal limitação refere-se ao fato de que quando há manifestação visível de sintomas de carência ou de excesso, expressiva parte da produção das plantas já esta comprometida (Cantarutti et al., 2007). Isso ocorre porque sintomas são reconhecidos somente na faixa em que a deficiência ou toxicidade é aguda e não na faixa em que são latentes ou moderadas (Romheld, 2001).

Tabela 20: Redução relativa dos parâmetros vegetais avaliados nos tratamentos.

Dose de CaCO ₃ (g kg ⁻¹)	Redução relativa (%)			
	Parte Aérea	Raiz	Total	Volume de Raiz
0,00	76,36A	70,85A	91,32A	84,96A
0,75	34,09B	46,52B	36,69B	39,74B
1,50	7,92C	8,40C	2,56C	4,37C
cv	19,38	19,17	20,20	19,30

CV – coeficiente de variação.

Comparação feita com a média dos parâmetros dos tratamentos que não receberam resíduo.

Valores seguidos de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5%.

4.3.4 Teor e extração de Zn e Cd pela planta

Na tabela 20 estão apresentados os teores de Zn e Cd na parte aérea e raízes de *Pennisetum purpureum Schum*. Observa-se, que houve um aumento gradativo dos teores de Zn nas raízes das plantas com o aumento da dose de CaCO₃ aplicada (Tabela 21), tendo o maior teor ocorrido no tratamento que recebeu a maior dose de CaCO₃. Comportamento oposto ocorreu na parte aérea onde houve redução do teor de Zn com o aumento da dose de CaCO₃ aplicada, ocorrendo o maior teor no tratamento que não recebeu CaCO₃.

Provavelmente, os efeitos da aplicação de CaCO₃ no desenvolvimento das plantas cultivadas no substrato contaminado (Tabela 17), tenham influenciado os mecanismos de

retenção radicular, permitindo uma maior retenção do elemento nas raízes e, conseqüentemente, uma menor translocação para parte aérea. Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), as raízes contêm muito mais Zn do que a parte aérea, mas com o excesso de Zn o mesmo é translocado das raízes e acumulados na parte aérea das plantas, nos cloroplastos, membrana celular e fluído vacular, levando ao surgimento de sintomas de toxidez.

As condições iniciais mais favoráveis ao desenvolvimento do *Pennisetum purpureum Schum.* Pelos menores teores de Zn nas frações mais labéis dos tratamentos que receberam CaCO_3 (Figura 4) tenha, possivelmente, permitido uma maior ação dos mecanismos de tolerância e retenção dos metais no sistema radicular. Vários mecanismos em que o sistema radicular pode contribuir com a tolerância de plantas a metais pesados são considerados, como a regulação da absorção do elemento na rizosfera; acúmulo desses nas raízes, preservando a sua integridade e funções primárias, e a baixa translocação para a parte aérea (Arduini et al., 1996).

No entanto Santos (2005) observou em todas as espécies estudadas (mostarda, nabo forrageiro, amaranto e kenaf), proporcionalmente mais metal na parte aérea do que na raiz, concluindo que o principal mecanismo de impedimento à translocação de metais para a parte aérea não foi à retenção do metal na raiz, mas sim, algum outro mecanismo ligado à limitação na absorção dos metais.

Os teores de Cd na raiz e na parte aérea não apresentaram diferença significativa em função da dose de CaCO_3 aplicada (Tabela 21). Possivelmente, a elevada concentração de Zn, tenha limitado a absorção de Cd pelas plantas. O excesso de Zn é um fator limitante à absorção de Cd pelas plantas, quando juntos apresentam intensa interação (Aciolly & Siqueira, 2000), podendo ser a absorção de Cd restringida pela presença de Zn na solução (Berton, 1992). Segundo Berton, (2000), em geral a quantidade de Zn no solo é muito maior que a de Cd, conseqüentemente, será absorvido em maiores quantidades, e desta forma, a absorção excessiva deste elemento poderá causar fitotoxicidade, antes que o Cd seja acumulado nas folhas, ou em tecidos de armazenamento, em quantidades elevadas.

Segundo Brown et al., (1995) plantas hiperacumuladoras são aquelas que apresentam teores mínimos de Zn e Cd de 10.000,00 e 100,00 mg kg^{-1} , respectivamente. Considerando estes teores com os apresentados na raiz e na parte aérea de *Pennisetum purpureum Schum.* (Tabela 21), esta não pode ser denominada hiperacumuladora para nenhum dos metais pesados estudados. Entretanto, os teores de Zn na parte aérea e raiz, em todos os tratamentos foi superior ao nível considerado tóxico que é de 100 a 400 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias & Pendias, 2001), ficando para Cd dentro da faixa crítica de 5 a 30 mg kg^{-1} .

Tabela 21: Teores de Zn e Cd (mg kg^{-1}) na parte aérea e raiz de *Pennisetum purpureum Schum.*

Dose de CaCO_3 (g kg^{-1})	----- Zn -----		----- Cd -----	
	Raiz	Parte aérea	Raiz	Parte Aérea
0,00	1600,455B	2702,558A	8,51a	14,591A
0,75	1953,663B	1594,401B	8,02a	16,795A
1,50	2617,395A	1379,158B	6,86a	15,064A
CV	11,87	16,07	18,37	7,62

CV – coeficiente de variação.

Valores seguidos de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5%.

Na Tabela 22 e 23 são mostradas as quantidades de Zn e Cd extraídas pela planta em cada tratamento e a percentagem destes elementos extraídos em relação à quantidade total no substrato.

O tratamento que recebeu a maior dose de CaCO_3 apresentou a maior extração para ambos os elementos em todas as partes da planta (Tabelas 22 e 23), tendo extraído um elevado percentual do total adicionado via resíduo. Uma descontaminação de solo é considerada bem sucedida quando a parte aérea da planta extrai de 1 a 2%, do metal em excesso no solo (Lasat, 2000). Sendo considerada acumuladora para Zn, quando extrai 1% do Zn total do solo, e para Cd quando extrai 10% (Kabata-Pendias, 1995). Pela percentagem extraída de Zn (2,15%) e Cd (7,21%) na parte aérea, pode-se considerar que o *Pennisetum purpureum Schum.* foi bem sucedido na descontaminação de Zn e Cd e acumulador de Zn para as condições do tratamento que recebeu a maior dose de CaCO_3 . Carneiro et al., (2001) ao testar o estabelecimento de culturas em solo contaminado por metais pesados, obteve cerca de 9% de acúmulo de Zn e Cd na parte aérea de, *Brassica juncea*.

Tabela 22: Quantidade de Zn extraída por *Pennisetum purpureum Schum.* e percentagem extraída em relação a quantidade total no substrato.

Dose de CaCO_3 (g kg^{-1})	-----Extração mg vaso ⁻¹ -----			----Extração Percentual (%)*----		
	Parte aérea	Raiz	Total	Parte Aérea	Raiz	Total
0,00	61,21B	65,47C	126,68C	0,17	0,17	0,37
0,75	304,89A	137,35B	442,24B	0,89	0,40	1,29
1,50	412,09A	320,82A	732,90A	2,15	0,94	3,09
CV	25,74	15,78	19,39			

CV – coeficiente de variação.

* Teor pseudo-total obtido por digestão com água régia (34147,5 mg planta⁻¹).

Valores seguidos de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5%.

Tabela 23: Quantidade de Cd extraída por *Pennisetum purpureum Schum.* e percentagem extraída em relação à quantidade total no substrato.

Dose de CaCO_3 (g kg^{-1})	-----Extração mg vaso ⁻¹ -----			----Extração Percentual (%)*----		
	Parte aérea	Raiz	Total	Parte Aérea	Raiz	Total
0,00	0,33C	0,34B	0,67C	0,51	0,52	1,03
0,75	3,32B	0,57B	3,89B	5,13	0,87	6,00
1,50	4,67A	0,84A	5,51A	7,21	1,30	8,51
CV	22,64	22,00	19,20			

CV – coeficiente de variação.

* Teor pseudo-total obtido por digestão com água régia (64,71 mg.planta⁻¹).

Valores seguidos de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5%.

Na Tabela 24 se apresenta o índice de translocação (IT) de Zn e Cd nos diferentes tratamentos. Observa-se, que o tratamento que não recebeu CaCO_3 apresentou o menor índice de translocação ambos os elementos. O menor desenvolvimento da parte aérea em relação à raiz pode ter limitado a quantidade de Zn translocado para a parte aérea neste tratamento.

Soares et al, (2001) avaliando os teores, acúmulo e distribuição de metais pesados nas raízes, caule e folhas de mudas de vinte espécies arbóreas transplantadas, para mistura de solo contaminado por diversos metais pesados, observaram que as espécies *Machaerium nictidans*, *Myroxylon peruiferum*, *Piptadenia gonoacantha*, *Senna macranthera* e *Trema micrantha* acumularam, proporcionalmente, mais Zn e Cd na parte aérea do que nas raízes. Sendo essas espécies influenciadas, negativamente, pela contaminação.

Comparando-se o IT nos tratamentos que receberam CaCO_3 (Tabela 24), verifica-se que houve diferença no IT entre ele. Tendo o tratamento que recebeu a menor dose de CaCO_3 apresentado um maior IT para Zn. Indicando que houve neste tratamento uma maior translocação proporcional do Zn absorvido pela raiz para a parte aérea.

Avaliando o índice de translocação para Cd, verifica-se que os valores foram semelhantes no tratamento C₁RC e C₂RC. Essa semelhança pode ser atribuída aos teores de

Cd muito próximos na parte aérea e raiz destes tratamentos (Tabela 21). Silva (2006) avaliando o comportamento de elementos traço, essenciais e não essenciais, em solo contaminado sob cultivo de arroz e soja, verificou que IT variou com o elemento, sendo observados os maiores índices para Mn e Zn, em todos os tratamentos.

Tabela 24: Índice de translocação (IT) de Zn e Cd nos tratamentos.

Metal	Dose de CaCO ₃ (g kg ⁻¹)		
	0,00	0,75	1,50
Zn	48,32	68,94	56,23
Cd	48,57	85,44	84,67

4.4 Avaliação da Fitodisponibilidade de Zn e Cd pelos Extratores Químicos

A Tabela 25 mostra as correlações de Pearson dos teores de Zn e Cd extraídos do substrato dos tratamentos, após 40 dias de incubação, com os teores na parte aérea e raiz de *Pennisetum purpureum Schum.* Dentre os extratores utilizados, apenas a água e o MgCl₂ apresentaram correlações significativas com o teor de Zn na raiz e na parte aérea das plantas, havendo correlação significativa para Cd, entre o teor extraído por DTPA e o teor do elemento na parte aérea. Houve também correlação significativa para Zn na parte aérea com o extraído com ácido acético, entretanto este extrator não se correlacionou com Zn nas raízes.

Os teores de Zn extraídos com água e MgCl₂ se correlacionaram negativamente com o teor do elemento na raiz e, positivamente com o teor na parte aérea, tendo o teor extraído com água, apresentado a maior correlação, para ambas as partes da planta (Tabela 25). Indicando que a água foi o extrator mais eficiente para avaliar a fitodisponibilidade de Zn para a planta. Diversos autores têm destacado os extratores ácidos, substâncias quelantes e suas combinações na determinação da fitodisponibilidade de metais pesados (Singh & Narwal, 1984; Dang et al., 1990; King & Hajjar, 1990). Trabalhos mais recentes comparam a eficiência de extratores, como Mehlich-1, DTPA e Mehlich-3 na avaliação da fitodisponibilidade (Molina, 2004; Araújo & Nascimento, 2005; Carvalho, 2007), e a eficiência de ácidos orgânicos (Pires, 2004; Altafin, 2005). No presente estudo as maiores correlações encontradas dos teores de Zn extraídos com água e MgCl₂, se deve ao alto nível de contaminação dos tratamentos.

Os teores de Cd extraídos com DTPA se correlacionaram positivamente com o teor deste elemento na parte aérea. Diversos trabalhos na literatura têm mostrado a eficiência de agentes quelantes na avaliação da fitodisponibilidade de Cd (Ribeira Filho et al., 2001; Anjos & Mattiazzo, 2001; Silva, 2004; Paim et al., 2006).

Tabela 25: Correlações de Pearson dos teores de Zn e Cd (mg kg⁻¹) do substrato por extrator, com os teores na parte aérea e raiz (mg kg⁻¹) da planta.

Extrator	Zinco		Cádmio	
	Parte aérea	Raiz	Parte aérea	Raiz
Água	0,77**	-0,86**	0,05	0,37
MgCl ₂	0,58**	-0,76**	0,04	0,45
Acido acético	0,57*	-0,28	-0,34	-0,18
DTPA	0,18	-0,51*	0,59**	-0,16

**Significativo a 1%.

* Significativo a 5%.

5 CONCLUSÕES

Nas condições do presente estudo, chegaram-se as seguintes conclusões:

- O cultivo de *Pennisetum purpureum Schum.* promoveu redução do pH do solo de todos os tratamentos, tendo favorecido a solubilidade de Zn dos substratos contaminados.
- A aplicação de CaCO_3 diminuiu a fração solúvel de Zn e Cd do solo contaminado sem cultivo.
- Houve efeito negativo do teor de Zn e Cd das frações mais biodisponíveis (solúvel e trocável), no desenvolvimento de *Pennisetum purpureum Schum.*
- Teores de Zn solúvel no substrato, superiores a 125 mg kg^{-1} , provocaram redução da germinação e do desenvolvimento inicial de *Pennisetum purpureum Schum.*
- O *Pennisetum purpureum Schum.* não comportou-se como hiperacumuladora de Zn e Cd, mas apresentou potencial para uso em programas de fitorremediação de solos contaminados por Zn e Cd, sendo acumuladora de Zn.
- Os extratores água e MgCl_2 foram eficientes para avaliar a fitodisponibilidade de Zn.
- Teores foliares de Zn superiores a 1380 mg kg^{-1} provocaram acentuada redução no crescimento de *Pennisetum purpureum Schum.* e sintomas de fitotoxidez.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química de solo para metais pesados. In: ALVAREZ, V. V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R.; BARROS, N. F.; MELLO, J. W. V.; COSTA, L. M. (Ed). Tópicos em Ciência do Solo, Viçosa, v.2: 645-692, 2002.
- ABREU, C. A.; RAIJ, B. V.; ABREU, M. F.; GONZÁLEZ, A. P. Routine soil testing to monitor heavy metals and boron. *Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.)*, v.62, n.6: 564-571, Nov./Dec, 2005.
- 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*, v.28:775-783, 2004.
- ALLOWAY, B. J. Soil processes and the behavior of metals. In: ALLOWAY, B. J. (Ed). *Heavy metals in soils*. London: Blackie Academic & Professional. 11-37. 1990.
- ALLOWAY, B. J.; AYERS, D. C. *Chemical principles of environmental pollution*. 2ªed, CRC Press, 395p, 1996.
- ALLOWAY, B.J. *Heavy metals in soils*. 2ªed. London, Blackie A. & P. 386p. 1995.
- ALMEIDA, D.L.; SANTOS, G.A.; DE-POLLI, H.; CUNHA, L.H.; FREIRE, L.R.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; PEREIRA, N.N.C.; EIRA, P.A.; BLOISE, R.M.; SALEK, R.C. *Manual de adubação para o Estado do Rio de Janeiro*. Editora Universidade Rural. Coleção Universidade Rural. Série Ciências Agrárias, 179p. 1988.
- ALTAFIN, L. Ácidos orgânicos e solubilização de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. Dissertação de mestrado. ESALQ – USP. Piracicaba. 2005. 58p.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C.X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, v. 21, n.1; 9-16. 1997.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L. M. da; OLIVEIRA, C. de e VELLOSO, A.C. X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. Campinas. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.16, n.2, maio/ago: 271-276, 1992.
- ANDERSON, P. R.; CHRISTENSEN, T. H. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. *Journal of Soil Science*, v.39: 15-21, 1988.
- ANDRÉ, E.M.; CRUZ, M.C.P.; FERREIRA, M.E.; PALMA, L.A.S. Frações de zinco em solo arenoso e suas relações com disponibilidade para *Cynodon spp*. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.27, nº. 3: 451-459, 2003.
- ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M.E. Extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolos tratados com biossólido e cultivados com milho. *Scientia Agricola*, v.58, nº2, abr./jun: 337-344, 2001.
- ARAÚJO, J.C.T.; NASCIMENTO, C.W.A. Redistribuição entre frações e teores disponíveis de zinco em solos incubados com lodo de esgoto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 29: 635-644, 2005.
- ARDUINI, L.; GODBOLD, D. L.; ONNIS, A. Cadmium and copper uptake and distribution in Mediterranean tree seedlings. *Physiologia Plantarum*, v.97: 111-117. 1996.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-10004: Classificação de resíduos. Rio de Janeiro. 71p. 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-10004: Classificação de resíduos. Rio de Janeiro. 71p. 1987.
- BAKER, A.J.M.; MCGRATH, S.P.; SODOLI, C.M.D.; REEVES, R.D. The possibility of in situ heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metal accumulating plants. Amsterdam. Resources, Conservation and Recycling, v. 11: 41-49, 1994.
- BARROW, N.J. Reactions of anions and cations with variable-charge soils. Advances in Agronomy. v.38: 183-229, 1985.
- BATAGLIA, O.C.; VAN RAIJ, B. Soluções extratoras na avaliação da fitodisponibilidade do zinco em solos. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.19: 457-461, 1994.
- BEHLING, M. Nitrogênio e metais pesados em área de Planossolo da UFRRJ cultivada com soja (CV. Celeste) após aplicação de resíduos industriais. Dissertação de Mestrado. UFRRJ, Seropédica, 2005, 95p.
- BERGMANN, W. Nutritional disorders of plants: development, visual and analytical diagnosis. New York: Gustav Fischer. 741p. 1992.
- BERTON, RS. Riscos de contaminação do agrossistema com metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. (Ed.) Impacto Ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto. EMBRAPA Meio Ambiente. Jaguariúna. Cap. 16: 259-268, 2000.
- BERTON, R. S. Fertilizantes e poluição. In: Reunião Brasileira de Fertilidade do solo e nutrição de plantas, 20. Piracicaba, 1992. Anais. Campinas: Fundação Cargill: 299-313. 1992.
- BOGDAN, A.V. Tropical pasture and fodder plants (grasses and legumes). New York: Longman, 1977. 475p. (Tropical Agricultural Series).
- BORGES M.R.; COUTINHO E.L.M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. I – fracionamento. Revista brasileira de Ciência do Solo, v.28: 543-555, 2004.
- 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: 125-133, 1995.
- CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ M. C. P da; RAIJ, B. V.; ABREU, C. A. de (Ed.) Micronutrientes e elementos tóxicos agricultura. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/Potafos, cap. 5: 89-125, 2001.
- CANTARUTTI, R. B.; BARROS, N. F.; MARTINEZ, H. E. P.; NOVAIS R. F. Avaliação da Fertilidade do Solo e Recomendação de Fertilizantes. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V.; BARROS, N. F. de; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. Fertilidade do Solo, Viçosa, 2007, 1017p.
- CARNEIRO, M. A. C.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Comportamento de espécies herbáceas em misturas de solo com diferentes graus de contaminação com metais pesados. Pesquisa agropecuária Brasileira, v. 37, n. 11: 1629-1638, 2002.
- 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 micorrízicos arbusculares. Pesquisa agropecuária Brasileira, v. 36, n. 12: 1443-1452, 2001.

- CARVALHO, A. S. Produção de matéria seca e de grãos por plantas de feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivadas em solos tratados com metais pesados. Tese de mestrado. UFLA, Lavras, 2006, 76p.
- CARVALHO, G. S. Efeito de resíduos siderúrgicos no cultivo de arroz irrigado por inundação: comparação de extratores e disponibilidade de elementos-traço. Dissertação de mestrado. UFL. Lavras, 2007, 81p.
- CARVALHO, L.A. *Pennisetum purpureum* Schumacher, revisão. Coronel Pacheco: EMBRAPA, CNPGL, (Boletim Técnico, 10), 1985, 86p.
- CASTRO A. G.; ALMEIDA, A.; COSTA, M. C. R.; CARVALHO, C. M.; CÂNDIDO, D. M. Germinação da espécie *Jatropha curcas* L. (pinhão manso) em substrato contendo os metais pesados Zn, Pb e Cd. V Workshop internacional Brasil-Japão em biocombustível, meio ambiente e novos produtos da biomassa. UNICAMP, Campinas, 2007. CD-ROM
- CAVALLARO, N. & Mc BRIDE, M.B. Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay: effect of selective dissolutions. Soil Science Society American Journal, v.48: 1050-1054, 1984.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. In: 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, 2005, 73p.
- CHEN, Y.; LI, X.D.; SHEN, Z.G. Leaching and uptake of heavy metals by ten different species of plants during an EDTA-assisted phytoextraction process. Chemosphere, v.57: 187-196, 2004.
- CHOU, A.Y.; ARCHDEACON, J.; KADO, C.I. Agrobacterium transcriptional regulator Ros is a prokariotic zinc finger protein that regulates the plant oncogeneit. Proceedings National Academy Science, April 28, v. 95 n. 9: 5293-5298, 1998.
- COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPÉIAS. Bruxelas, 11/03/2003, 250p.
- COPPE - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pos-Graduacao e Pesquisa de Engenharia. Rio de Janeiro, RJ. 13/09/2007. (<http://www.planeta.coppe.ufrj.br/artigo.php?artigo=907>).
- COSTA, A. C. S. Determinação de cobre, alumínio e ferro em solos derivados do basalto através de extrações seqüenciais. Química Nova, v. 25, n. 4: 548-552, 2002.
- COSTA, S. M. S. P. Avaliação do potencial de plantas nativas do Brasil no tratamento de esgoto doméstico e efluentes industriais em “Wetlands” construídos. Tese de Doutorado. UNICAMP, Campinas, 2004, 118p.
- DANG, Y.P.; CHHABRA, R.; VERMA, K.S. Effect of Cd, Ni, Pb and Zn on growth and chemical composition of onion and fenugreek. Communications in Soil Science and Plant. Analysis, v.21: 717-735, 1990.
- DERESZ, F. Capim-elefante manejado em sistema rotativo para produção de leite e carne. In: PASSOS, L.P.; MARTINS, C.E.; BRESSAN, M.; PEREIRA, A.V. (Ed.) Biologia e manejo do capim-elefante. Juiz de Fora: Embrapa Gado de Leite, 1999, 131-160p.
- DINARDI, A. L.; FORMAGI, V. M.; CONEGLIAN, C. M. R.; BRITO, N. N. de; DRAGONI SOBRINHO, D.; TONSO, S.; PELEGRINI, R. Fitorremediação. III Fórum de Estudos Contábeis, Faculdades Integradas Claretianas, Rio Claro, (SP), 2003. CD-ROM.
- DUFFUS, J. H. “Heavy Metals” - A meaningless term. (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem., v. 74, n. 5: 793-807, 2002.

- ELRASHIDI, M. A.; O'CONNOR, G. A. Influence of soil solution composition on sorption of zinc by soils. *Soil Science Society of America Journal*, v.46: 1153-1158, 1982.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de métodos de análises de solos, 2ªed. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 1997. 214p.
- ESSINGTON, M.E. *Soil and water chemistry: an integrative approach*. Boca Raton, CRC Press, 2004. 534p.
- FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B. do; MAZUR, N. ANJOS, L.H.C. dos; FREIXO, A.A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. *Bragantia*, v.61, n. 2: 151-159, 2002.
- FADIGAS, F.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B. do; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C. dos; FREIXO, A.A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. v.10, n.3: 699-705, 2006.
- FARIA, V.P. Formas de uso do capim-elefante. In: PASSOS, L.P.; MARTINS, C.E.; BRESSAN, M.; PEREIRA, A.V. (Ed.) *Biologia e manejo do capim elefante*. Juiz de Fora, Embrapa Gado de Leite: 119-130, 1999.
- FONTES, M.P.F.; GOMES, P.C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. *Applied Geochemistry*. v.18: 795-804, 2003.
- FONTES, R. L. F.; COX, R. Iron deficiency and zinc toxicity in soybean grown in nutrient solution with different levels of sulfur. *Journal of Plant Nutrition*, New York, v. 21, n. 8: 1715-1722, 1998.
- GALLEGO, S. M.; BERNAVIDES, M. P.; TOMARIO, M. L. Effect of heavy metal ion excess on sunflower leaves, evidence for involvement of oxidative stress. *Plant Science*. v. 121: 151-159, 1996.
- GOMES, P. C. et al. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Science Society of America Journal*. v.65: 1115-1121, 2001.
- GUILHERME, L. R. G.; MARGUES, J. J.; PIERANGELE, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. IN: TORRADO, P. V. *Tópicos em Ciência do Solo*. 4ªed. Minas Gerais – Viçosa. 345-390p. 2005.
- GUILHERME, L.R.G. *Poluição do solo e qualidade ambiental*. Congressos Brasileiros de Ciência do Solo, 27, Brasília. Anais. 1999. CD-ROM
- HAMMER, D.; KELLER, C. Change in the rhizosphere of metal-accumulating plants evidenced by chemical extractants. *Journal of Environmental Quality*, v.31: 1561-1569, 2002.
- HUANG, J. W.; CHEN, J. BERTI, W. R.; CUNNINGHAM, S. D. Phytoremediation of lead-contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction. *Environmental Science and Technology*, v.31: 800-805, 1997.
- INPI - International Plant Nutrition Institute. Deficiência severa de ferro. Piracicaba, SP. 14/08/2003. ([http://www.ipni.net/ppiweb/gbrazil.nsf/\\$webindex/185827E4FDD2CD1A83256D820062EA42?opendocument&print=1](http://www.ipni.net/ppiweb/gbrazil.nsf/$webindex/185827E4FDD2CD1A83256D820062EA42?opendocument&print=1)).
- ISO 11466 - International Standard: Soil quality – Extraction of trace elements soluble in aqua regia, 03-01: 10 1995. 347p.
- JESUS de, C. A. G. Balanço mineral brasileiro, zinco. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. 2001, 15p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3^aed. Boca Raton, Flórida: CRC. 2001, 413p.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 2^aed. Boca Raton: CRC Press, 1992. 445p.

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, Cap. 5, 1995, 360p.

KIEKENS, L.; COTTENIE, A. Principles of investigation on the mobility and plant uptake of heavy metals. In: LESCHBER, R.; DAVIES, R.D.; L'HERMITTE, P. (Ed.) Chemical methods for assessing bioavailability metals in sludge and soils. London: Elsevier: 32-41, 1985.

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

KING, L.D. & HAJJAR, L.M. The residual effect of sewage sludge on heavy metal content of tobacco and peanut. Journal of Environmental Quality, v.19: 738-748, 1990.

KRUPA, Z.; MONIAK. Cadmium-induced changes in the composition and structure of the light-harvesting chlorophyll a/b protein complex II in radish cotyledons. Physiologia Plantarum. v. 73, n. 4: 518-524, 1998.

KURKIER, U.; PETERS, C. A.; CHANEY, R. L.; ANGLE, J. S.; ROSEBERG, J. R. The effect of pH on metal accumulation in two *Alyssum* species. Journal Quality, v. 33:2090-2102, 2004.

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: 1-25, 2000.

LINDSAY, W.L. Chemical equilibrium in soil. New York, John Wiley. 1979, 439p.

LOMBI, E.; ZHAO, F.J.; DUNHAM, S.J.; MCGRATH, S.P. Phytoremediation of heavy-metal contaminated soils: natural hyper accumulation versus chemically enhanced phytoextraction. Journal of Environmental Quality, v.30: 1919-1926, 2001.

LUO, Y.M. & CHRISTIE, P. Bioavailability of copper and zinc in soils treated with alkaline stabilized sewage sludge. Journal Environmental Quality, v.27: 335-342, 1998.

LUTTS, S.; LEFEVRE, I.; DELPEREE, C.; KIVITS, S.; DECHAMPS, C.; ROBLEDO, A.; CORREAL, E. Heavy metal accumulation by the halophyte species Mediterranean saltbush. Journal Environmental Quality, v. 33: 1271-1279, 2004.

MAKSYMIEC, W.; BASZYNSKI, T. Different susceptibility of runner bean plants to excess copper as a function of the growth stages of primary leaves. Journal of Plant Physiology. v. 149 p. 217-221. 1996.

MAKSYMIEC, W. Effect of copper on cellular processes in higher. Photosynthetica. v. 35: 321-342, 1997.

MARSCHNER, H.; ROMHELD, V.; CAKMAK, I. Root-induced changes of nutrient availability in the rhizosphere. Journal of Plant Nutrition, v.10: 1175-1184, 1987.

MATTIAZZO-PREZZOTO, M.E. Comportamento de cobre, cádmio, cromo, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH. Tese (Livre Docência) – ESALQ – Piracicaba, 1994, 197p.

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

MCGRANTH, S. P.; SHEN, Z. G.; ZHAO, F. J. Heavy metal uptake and chemical changes in the rhizosphere of *Thlaspi caerulescens* and *Thlaspi ochroleucum* grown in contaminated soils. Plant Soil, v, 188: 153-159, 1997.

MELO, E. E. C.; NASCIMENTO, C. W. A.; SANTOS, A. C. Q. Solubilidade, fracionamento e fitoextração de metais pesados após aplicação de agentes quelantes. Revista Brasileira de Ciência do Solo. v.30:1051-1060, 2006

MENGEL, K.; KIRKBY, E.A. Principles of plant nutrition. Bern: International Potash Institute: 525-536, 1987.

MILLER, W.P.; MARTENS, D.C.; ZELAZNY, L.W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. Soil Science Society of American Journal, Madison, v.50: 598-601, 1986.

MOLINA, M.V. Nitrogênio e metais pesados em latossolo e eucalipto cinqüenta e cinco meses após a aplicação de biossólido. Dissertação de Mestrado. ESALQ - Piracicaba. 2004, 66p.

MOREIRA, C.S. Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos. Dissertação de Mestrado. ESALQ, Piracicaba, 2004, 108p.

NASCIMENTO JR., D. Informações sobre algumas plantas forrageiras no Brasil, Viçosa. Imprensa Universitária, UFV. 1975, 73p.

NASCIMENTO, C.W.A. & XING, B. Phytoextraction: A Review on enhanced metal availability and plant accumulation. Scientia Agrícola, v.63, n.3: 299-311, 2006.

OLIVEIRA, C. Avaliação do potencial de contaminação de dois solos agrícolas com lodo enriquecido com cádmio, chumbo e zinco. Tese de Doutorado. Seropédica, RJ, 1998, 188p,

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Metais pesados em Latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas de cana-de-açúcar. Scientia Agrícola, v.58, n.3: 581-593, 2001.

PAIM, L.A.; CARVALHO, R.; ABREU, C. M. P.; GUERREIRO, C. M. Estudo dos efeitos do silício e do fósforo na redução da disponibilidade de metais pesados em área de mineração. Química Nova, São Paulo, v.29, n.1: 28-33, 2006.

PEREIRA, A.C.C. Uso de produtos industriais na inertização de Cd e Zn presentes em resíduo classe I. Dissertação Mestrado. UFRRJ, Seropédica, 2004, 68p.

PEREIRA, G. A.; SILVA, M.L.S.; BORGES, W.L.B.; ALVES, C.C.; FURLANI JÚNIOR, E.; LAZARINI, E.; BUZETTI, S. Estudo da interação entre níveis de zinco no solo e saturação por bases no desenvolvimento de plantas de café (*Coffea arabica* L.). Fertibio. Santa Maria, RS. 2000.

PIERANGELI, M.A.P. Pb em Latossolos brasileiros: adsorção e dessorção sob efeito do pH e força iônica. Tese de Mestrado. UFLA, Lavras, 1999, 108p.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; LIMA, J. M.; COSTA, E. T. S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em latossolos brasileiros. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v.29, n.4: 523-532, 2005.

PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T. & VANCE, G.F. Soils and environmental quality. Boca Raton, Lewis Publishers, 1994. 313p.

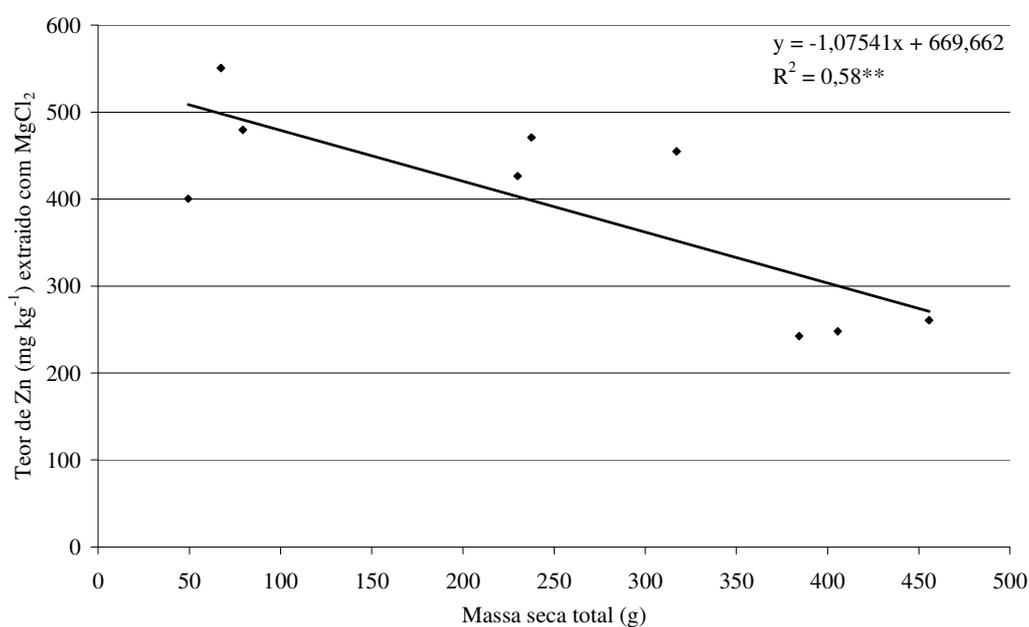
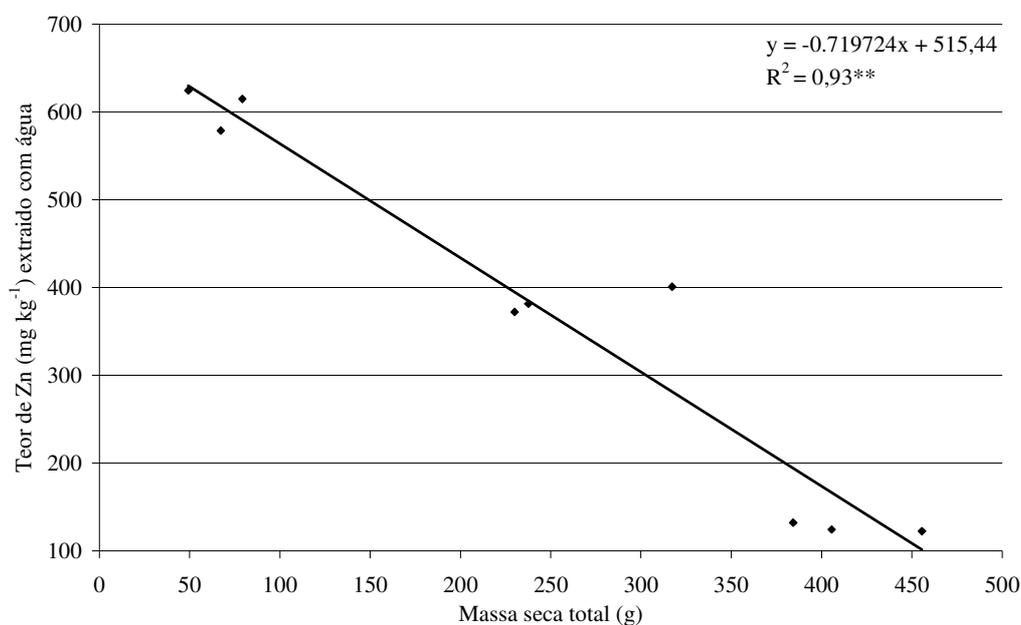
- PINHEIRO, R. S.; NASCIMENTO, V. S.; HOFFMANN, R. B.; OLIVEIRA, C.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. DO; MAZUR, N. Eficiência de produtos alcalinos e orgânico na imobilização de zinco presente em um resíduo classe I. FERTBIO, Lages, 2004.
- PIRES, A. C. D., Interação dos Metais Zn^{+2} e Pb^{+2} com os Constituintes Orgânicos e Minerais de Solos de Curitiba, PR. Dissertação de Mestrado. UFPR. 2004, 101p.
- PIRES, A.M.M. Ácidos orgânicos da rizosfera: aspectos qualitativos e quantitativos e fitodisponibilidade de metais pesados originários de bio sólidos. Tese de Doutorado. ESALQ, Piracicaba, 2003, 94p.
- RAIJ, B. Van. Fertilidade do Solo e Adubação. Piracicaba: Ceres, Potafos, 1991. 343p.
- RAIJ, B. Van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, I.A.; FURLANI, A.M.C. (Ed.) Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo. 2ªed. Campinas: IAC, 1997. 285p.
- RANGEL, O.J.P. Disponibilidade de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolo cultivado com milho após a aplicação de lodo de esgoto. Dissertação de Mestrado. UFLA, Lavras. 2003. 88p.
- RASKIN, I.; ENSLEY, B. Phytoremediation of toxic metals - using plants to clean up the environment. Plan Science, v. 160:1073-1075, 2000.
- REPUBLICA DE PORTUGAL. Diário da República, 1ª série - Nº 171: 6526-6726, 5 de Setembro de 2006.
- RIBEIRO FILHO, M.R.; SIQUEIRA, J.O.; CURY, N.; SIMÃO, J.B.P. Fracionamento e biodisponibilidade de metais em solo contaminado incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v.25: 495-507, 2001.
- ROSS, S.M. Toxic metals in soil-plant-systems. New York: John Wiley & Sons, 1994. 469p.
- ROSSI, C. & LIMA, G. P. P. Cádmiio e a atividade de peroxidase durante a germinação de sementes de feijoeiro. Scientia Agricola, v.58, n.1: 197-199, 2001.
- SALT, D.E.; SMITH, R.D.; RASKIN, I. Phytoremediation, Annual Review Plant Physiology Plant Molecular Biology, v.49: 643-668, 1998.
- SANTOS, F. S. AMARAL SOBRINHO, N. M. B. DO; NASCIMENTO, V. S.; HOFFMANN, R. B.; MAZUR, N. Fitorremediação por *Brachiaria humidicola* de área de disposição de um resíduo perigoso. Revista Floresta e Ambiente. v.12, n.1: 22-29, 2005.
- SANTOS, F.S. Remediação da contaminação com metais pesados provenientes da disposição de resíduos perigosos da produção de zinco. Tese de Doutorado. UFRRJ, Seropédica, 2005, 85p.
- SANTOS, F.S.; HOFFMANN, R. B.; MAGALHÃES, M. O. L.; MACIEL, M. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. DO; MAZUR, N. Acúmulo e distribuição de Zn em leguminosas desenvolvidas em solução nutritiva contaminada. Fertibio. Lages, SC. 2004.
- SANTOS, G.C.G. Comportamento de B, Zn, Cu, Mn, Pb em solo contaminado sob cultivo de plantas e adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxicos. Tese de Doutorado. ESALQ, Piracicaba, 2005, 150p.
- SCANDALIOS, J.G. Oxy gen stress and superoxide dismutases. Plant Physiology. v. 101: 7-12, 1993.
- SCHAT, H.; KALIF, M. M. A. Are phytochelatin involved in differential metal tolerance or do they merely reflect metal-imposed strain? Plant Physiology. Rockville. v.99: 1475-1480, 1992.

- SERENO, M.L. Avaliação da tolerância de cana de açúcar (*Saccharum spp.*) a metais: expressão dos genes de metalotioneína. Dissertação de Mestrado, ESALQ, Piracicaba (SP), 2004, 94p.
- SILVA, C. M. Dinâmica de metais pesados potencialmente tóxicos no solo após aplicação de lodo de esgoto. Dissertação de Mestrado. UNICAMP, Campinas, 2005, 93p +ap.
- SILVA, J.G. Complexos DTPA-metais pesados: uso de espectrofotometria no infravermelho. Dissertação de Mestrado.UFLA, Lavras, 2004, 49p.
- SILVA, M.L.S. Avaliação do comportamento de elementos traços essenciais e não essenciais em solo contaminado sob cultivo de plantas. Tese de Doutorado. ESALQ, Piracicaba, 2006, 112p.
- SILVEIRA, M.L.A. Extração seqüencial e especiação iônica de Zn, Cu e Cd em Latossolos tratados com biossólidos. Tese de Doutorado. ESALQ, Piracicaba, 2002, 166p.
- SIMÃO, J. B. P.; SIQUEIRA, J.O. Solos contaminados por metais pesados: características, implicações e remediação. Informe Agropecuário, v.22: 18-26, 2001.
- SIMONETE, M. A.; KIEHL, J. C.Extração e fitodisponibilidade de metais em resposta à adição de lodo de esgoto no solo. Scientia Agricola, v.59, n.3: 555-563, 2002.
- SIMONETE, M. A. Alterações nas propriedades químicas de um Argissolo adubado com lodo de esgoto e desenvolvimento e acúmulo de nutrientes em plantas de milho. Tese de Doutorado.ESALQ, Piracicaba, 2001, 89p.
- SINGH, B.R.; NARWAL, R.P. Plant availability of heavy metals in a sludge-treated soil: II. Metal extractability compared with plant metal uptake. Journal of Environmental Quality, v.13: 344-349, 1984.
- SKORZYNSKA-POLIT, E.; BASZYNSKI, T. Differences in sensitivity of the photosynthetic apparatus in Cd-stressed runner bean plants in relation to their age. Plant Molecular Biology. v. 29, n. 5: 1005-1014, 1997.
- SKORZYNSKA-POLIT, E.; DRAZKIEWICZ, M.; KRUPA, Z. The activity of the antioxidative system in cadmium treated *Arabidopsis thaliana*. *Biologia Plantarum*. v.47 n.1: 71-78. 2003.
- SOARES, ACCIOLY, A. M. A.; 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 arvores em solo contaminado por rejeitos de industria de zinco. *Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal*, v.13: 302-315, 2001.
- SOARES, M. R. Coeficiente de distribuição (k_0) de metais pesados em solos do estado de São Paulo. Tese de Doutorado, ESALQ. Piracicaba, 2004, 202p.
- SPARKS, D.L. Environmental soil chemistry. San Diego, Academic Press, 1995. 267p.
- SPOSITO, G. The chemical forms of trace metals in soils. In: Thornton, I. (Ed.). Applied environmental geochemistry. London: Academic Press: 123-170, 1983.
- SPOSITO, G. The surface chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1989, 234p.
- STAHL, R.S.; JAMES, B.R. Zinc sorption by manganese oxide-coated sand as function of pH. *Soil Science Society American Journal*, v.55: 1291-1294, 1991.

- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHENEN,H.; VOLKWEISS, S.L. Análise de solo, plantas e outros materiais. 2.ed. Porto Alegre: UFRGS, Departamento de Solos, 1995. 174p. (Boletim Técnico, 5).
- TEÓDULO, M.J.R.; LIMA, E.S; NEUMANN, V.H.M.L.; LEITE, P.R.B.; SANTOS, M.L.F. Comparação de métodos de extração parcial de metais traço em solos e sedimentos de um estuário tropical sob a influência de um complexo industrial portuário, Pernambuco Brasil. Estudos Geológicos, v. 13: 25-36, 2003.
- THORNTON, I. Metals in the Global Environment: Facts and Misconceptions, ICME, Ottawa (1995).
- TILLER, K.G. Heavy metals in soils and their environmental significances. Advances in Soil Science, New York, v.9: 113-142, 1989.
- UNIÃO EUROPÉIA. Directiva do Conselho de 15 de Julho de 1975 relativa aos resíduos.
- URE, A.M.; DAVIDSON, C.M. Introduction to speciation. In: URE, A.M. & DAVIDSON, C.M., ed. Chemical speciation in the environment. New York, Blackie Academic & Professional, 1-5p, 1995.
- VÁSQUEZ, T.G.P. Avaliação da remoção de Cd e Zn de solução aquosa por biossorção e bioflotação com *Rhodococcus opacus*. Dissertação de Mestrado. PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2005, 108p.
- WHO - World Health Organization. Environmental health criteria 134 - Cadmium. Geneva, 1992. 280p.
- WHO - World Health Organization. Trace elements in human nutrition and health, Geneva, 1996. 343p.
- WOOLHOUSE, H.W. Toxicity and tolerance in the responses of plant to metals. In: LANGE, O. L.; OSMOND, C. B.; ZIEGLER, H. (Ed.). Encyclopedia of Plant Physiology. Berlin : Springer, v. 12: 245-300, 1983.
- WU, Q.; HENDERSHOT, W. H.; MARSHALL, W. D.; GE, Y. Speciation of cadmium, copper, lead, and zinc in contaminated soils. Communication in Soil Science and Plant Analysis, v.31: 1129-1144, 2000.
- ZEITOUNI, C. F. Eficiência de espécies vegetais como fitoextratoras de cádmio, chumbo, níquel e zinco de um Latossolo Vermelho Amarelo Distrofíco. Dissertação de Mestrado. UNICAMP, Campinas, 2003, 91p.
- ZHANG, T.C.; PANG, H. Applications of microelectrode techniques to measure pH and oxidation-reduction potential in rhizosphere soil. Environmental Science and Technology, v.33: 1293-1299, 1999.

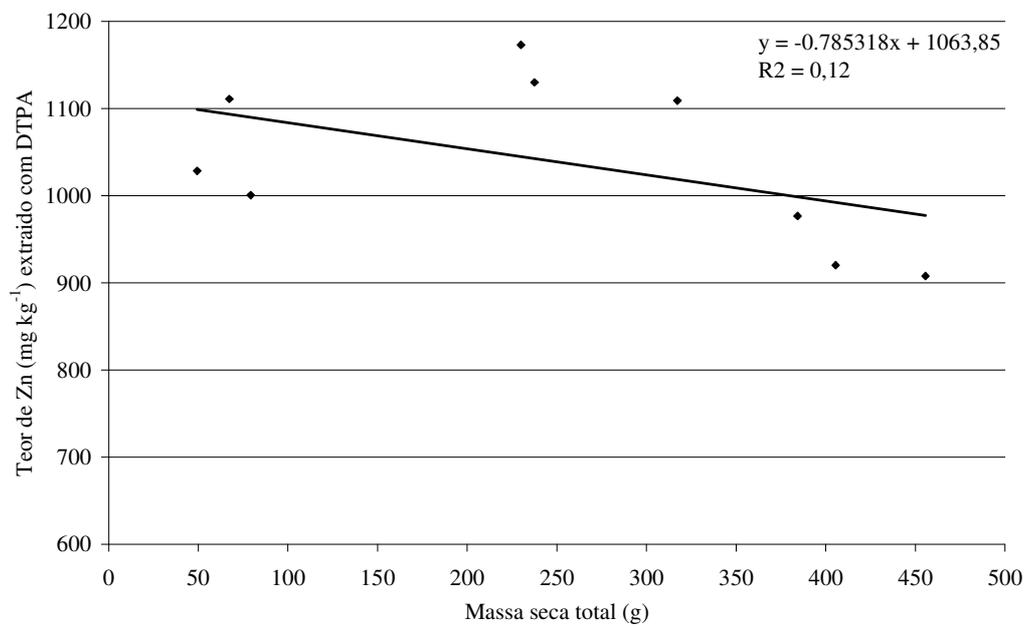
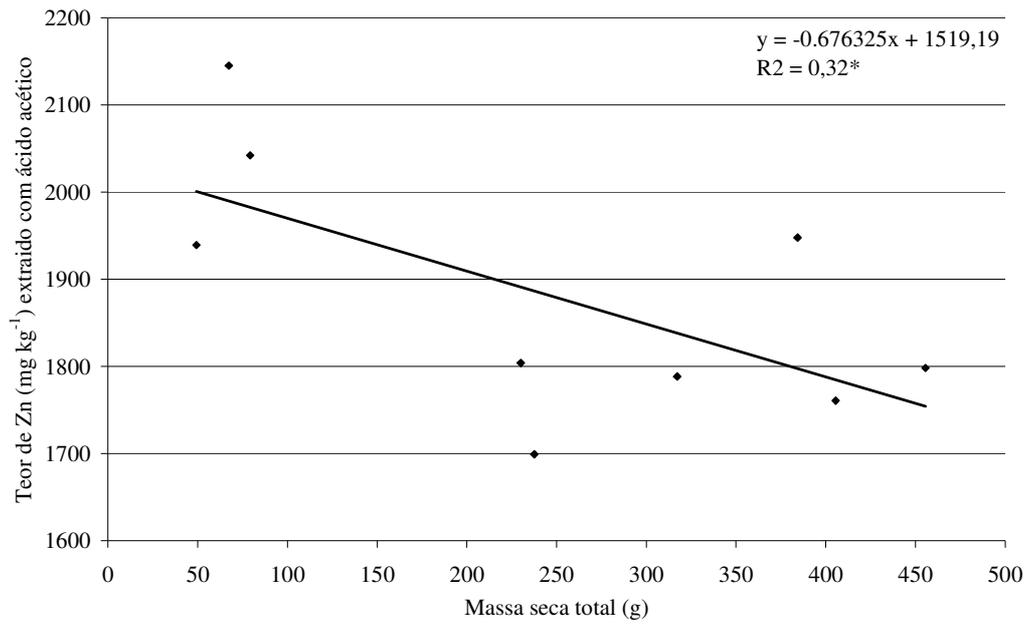
7 ANEXO

Figuras, coeficiente de determinação ajustado e equações de regressão da massa seca total (g), das plantas dos tratamentos que receberam resíduo com o teor de Zn (mg kg^{-1}), extraído com água, MgCl_2 , ácido acético e DTPA.



** Significativo a 1%.

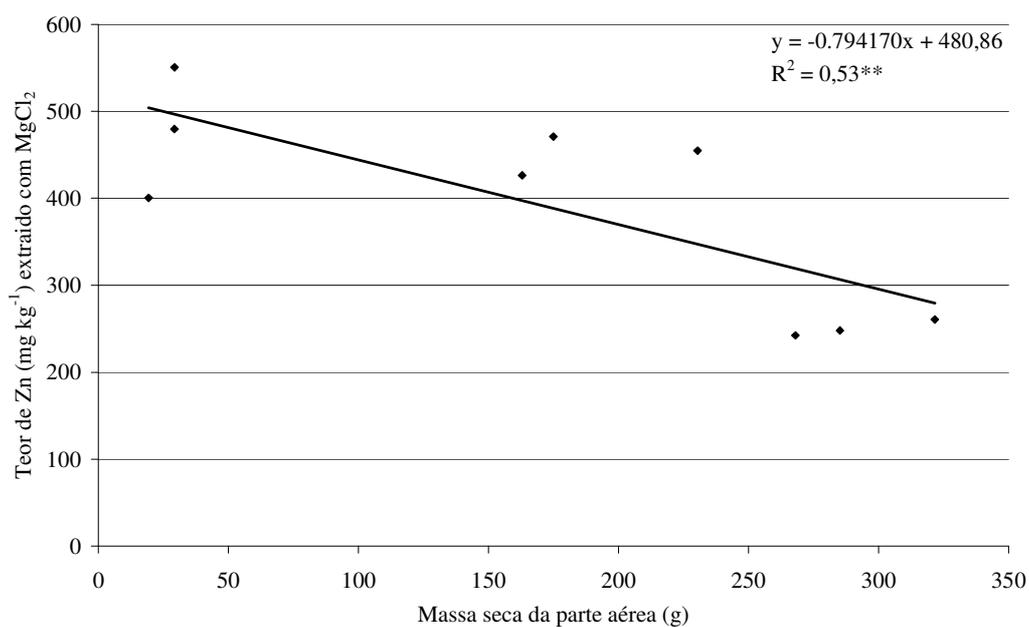
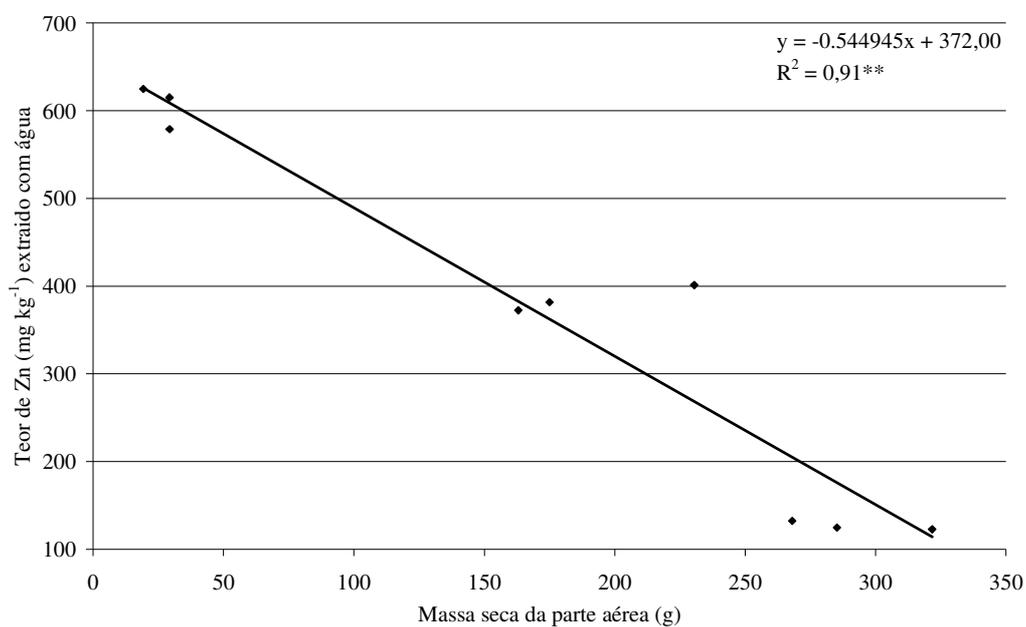
* Significativo a 5%.



** Significativo a 1%.

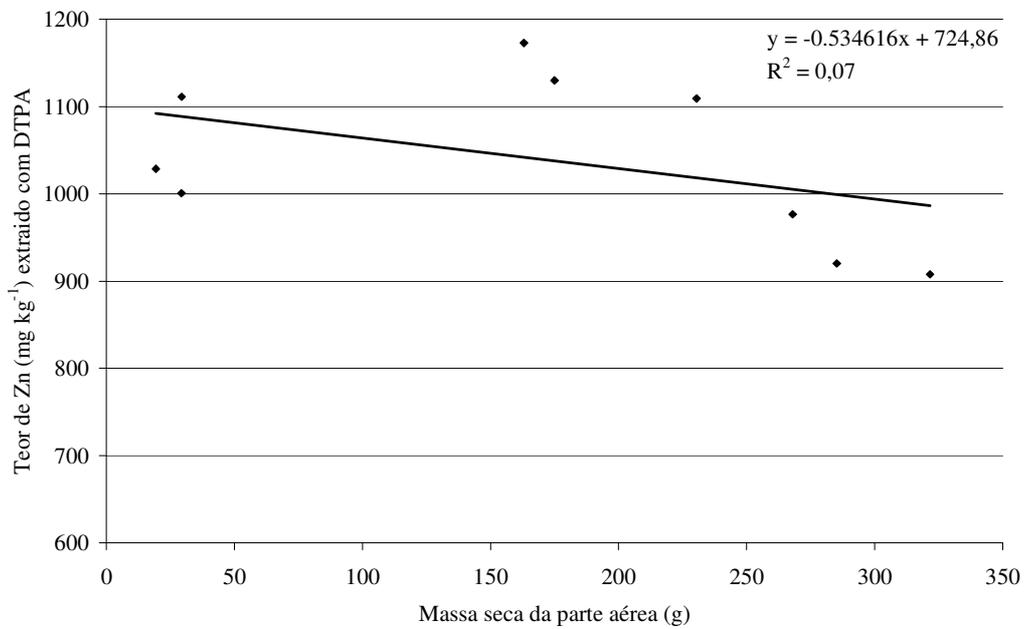
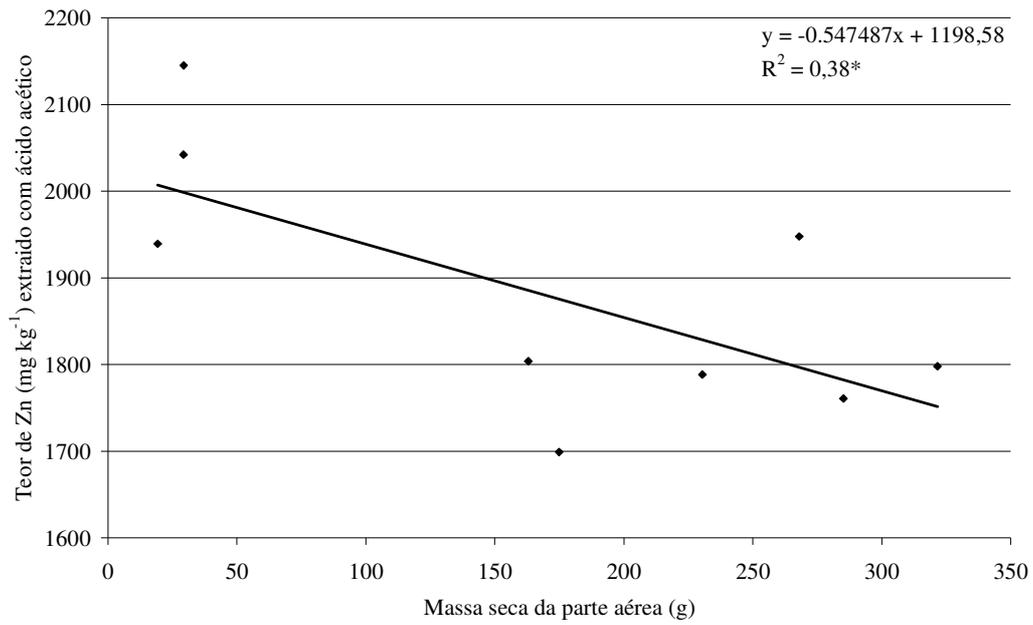
* Significativo a 5%.

Figuras, coeficiente de determinação ajustado e equações de regressão da massa seca da parte aérea (g), das plantas dos tratamentos que receberam resíduo com o teor de Zn (mg kg^{-1}) extraído com água, MgCl_2 , ácido acético e DTPA.



** Significativo a 1%.

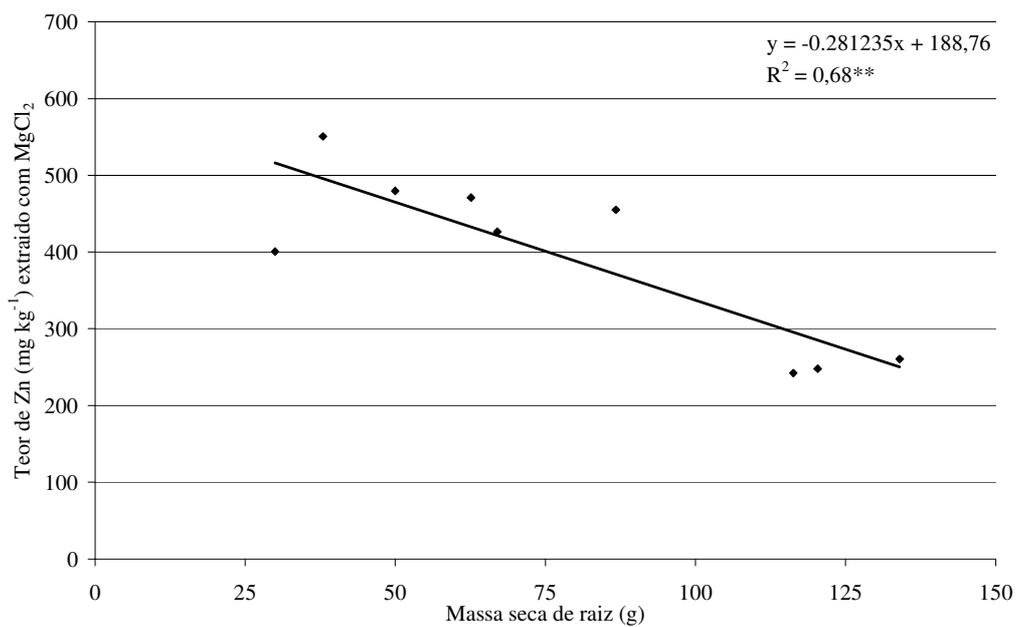
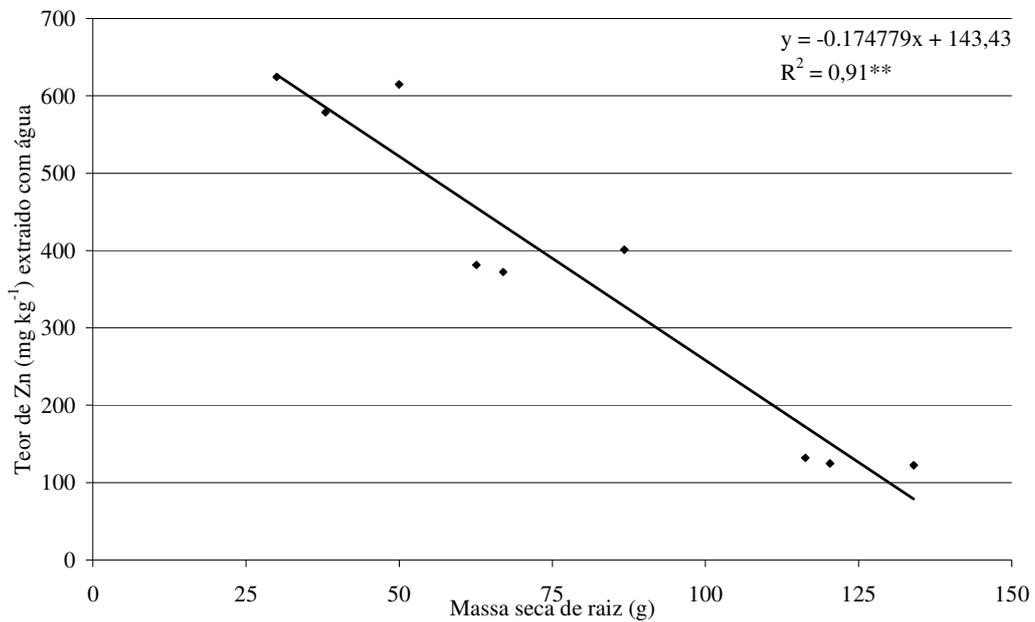
* Significativo a 5%.



** Significativo a 1%.

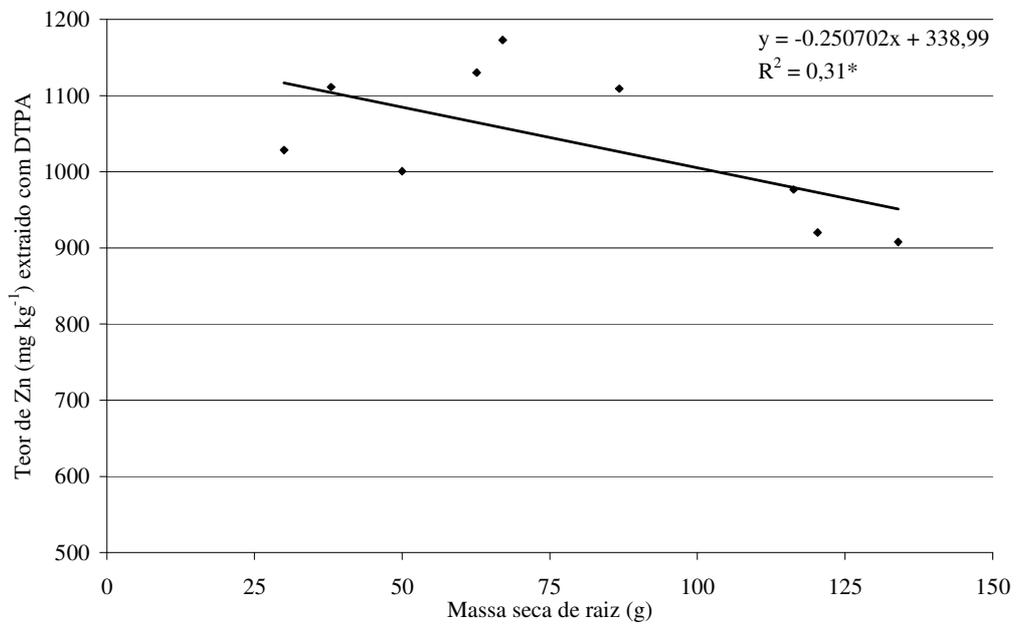
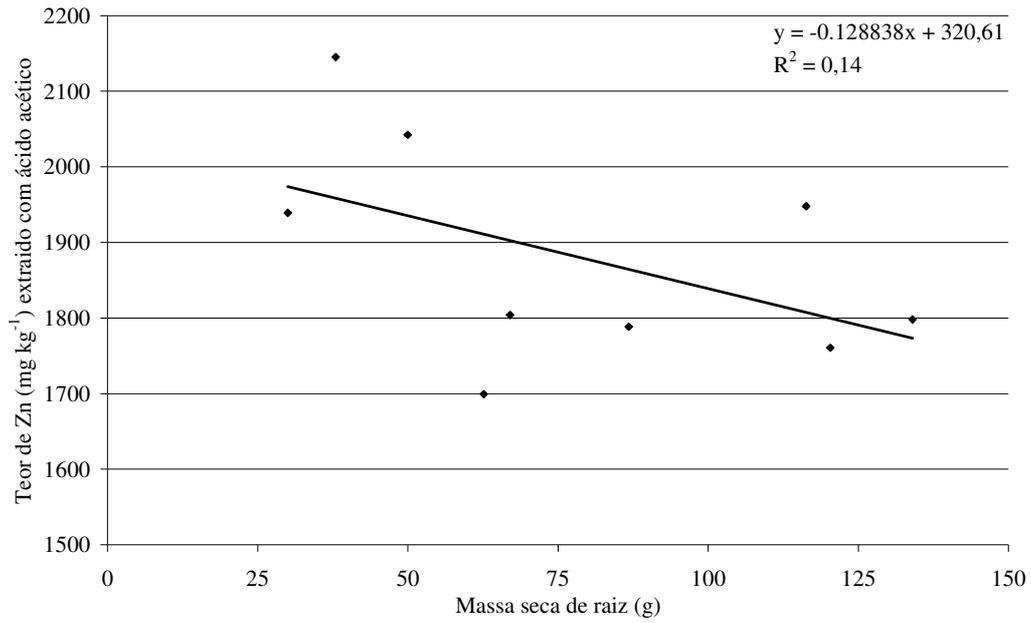
* Significativo a 5%.

Figuras, coeficiente de determinação ajustado e equações de regressão da massa seca de raiz (g), das plantas dos tratamentos que receberam resíduo com o teor de Zn (mg kg^{-1}) extraído com água, MgCl_2 , ácido acético e DTPA.



** Significativo a 1%.

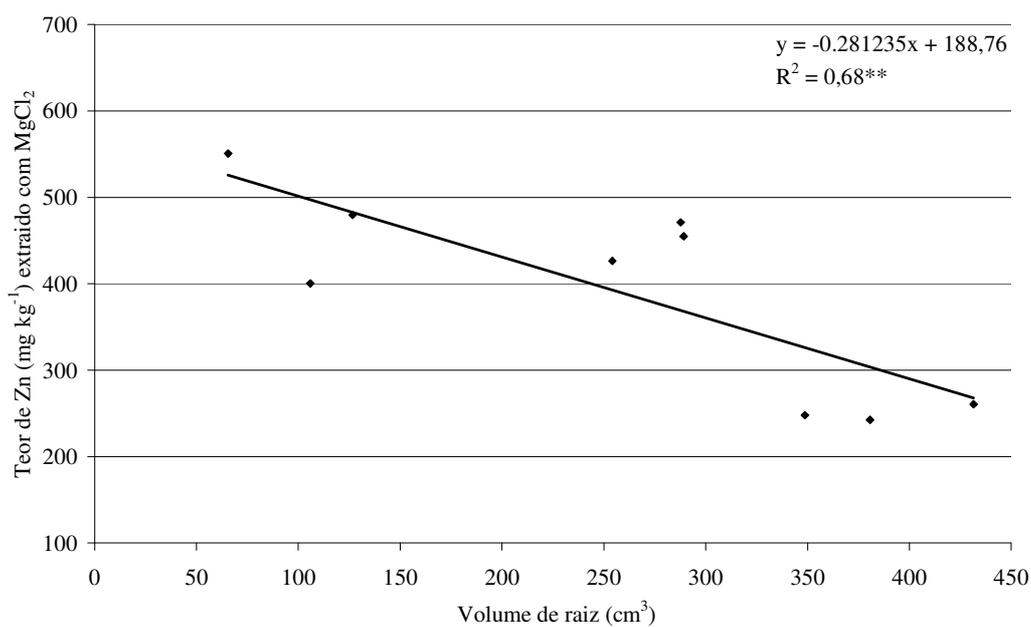
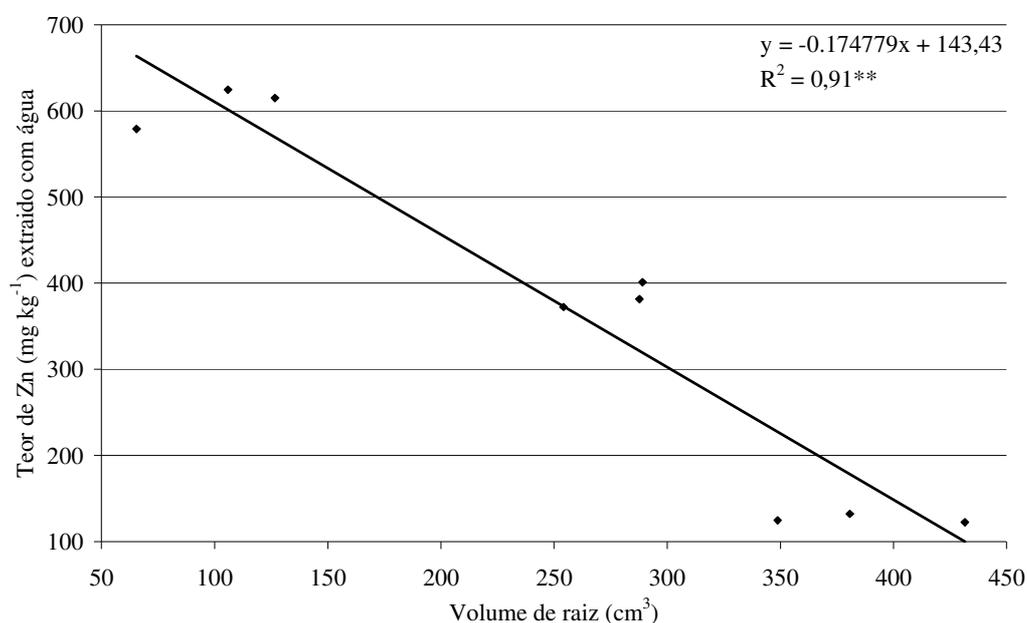
* Significativo a 5%.



** Significativo a 1%.

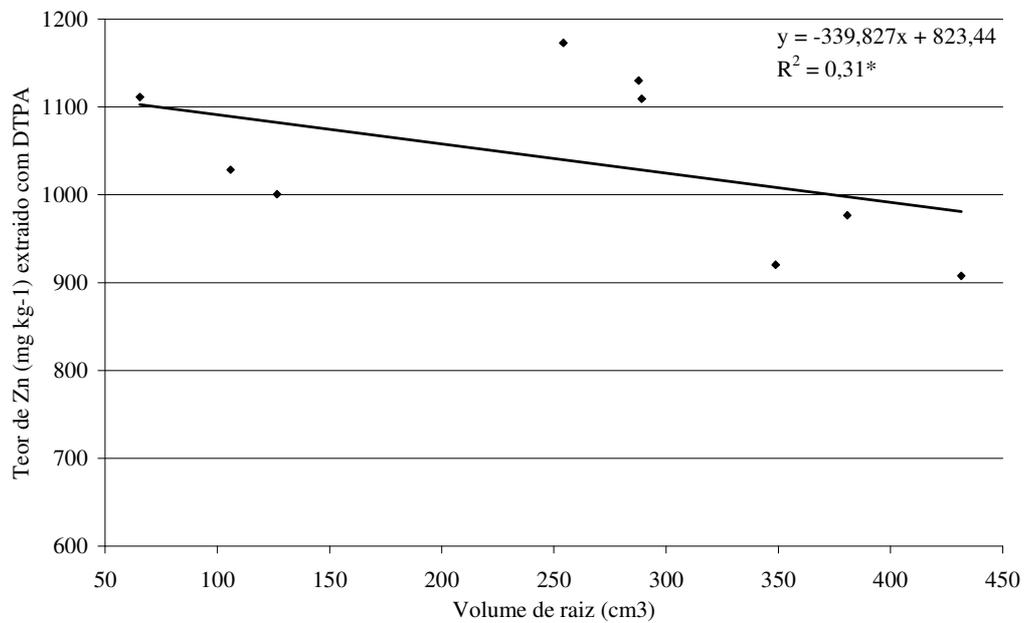
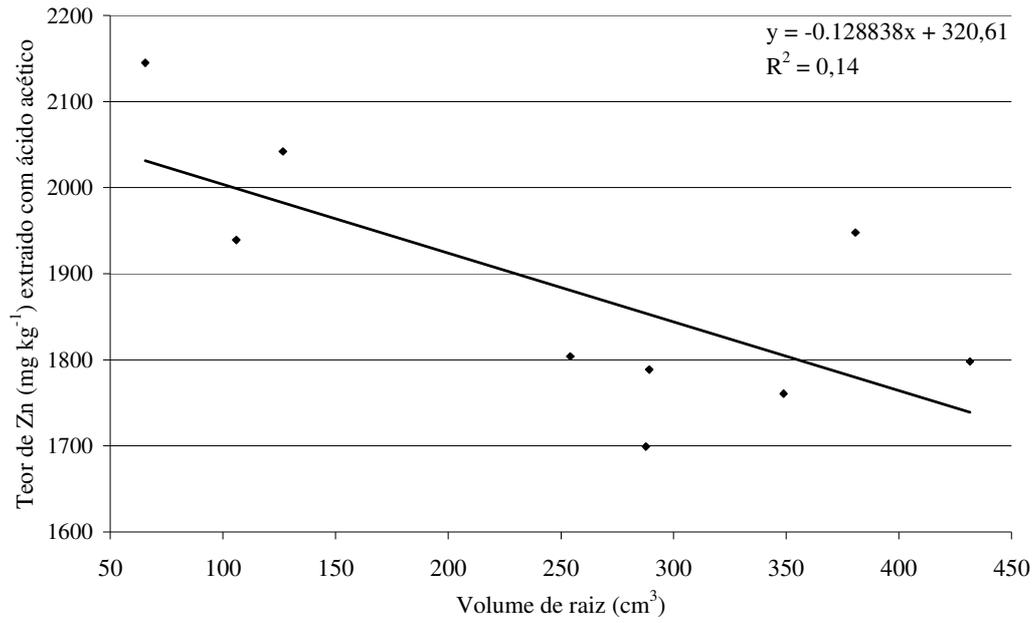
* Significativo a 5%.

Figuras, coeficiente de determinação ajustado e equações de regressão do volume de raízes (cm^3), das plantas dos tratamentos que receberam resíduo com o teor de Zn (mg kg^{-1}) extraído com água, MgCl_2 , ácido acético e DTPA.



** Significativo a 1%.

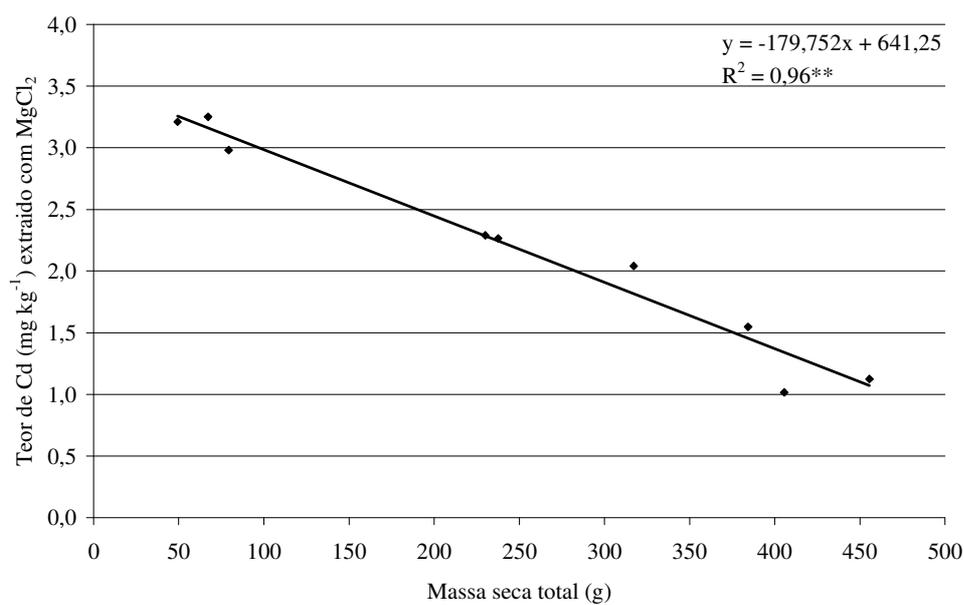
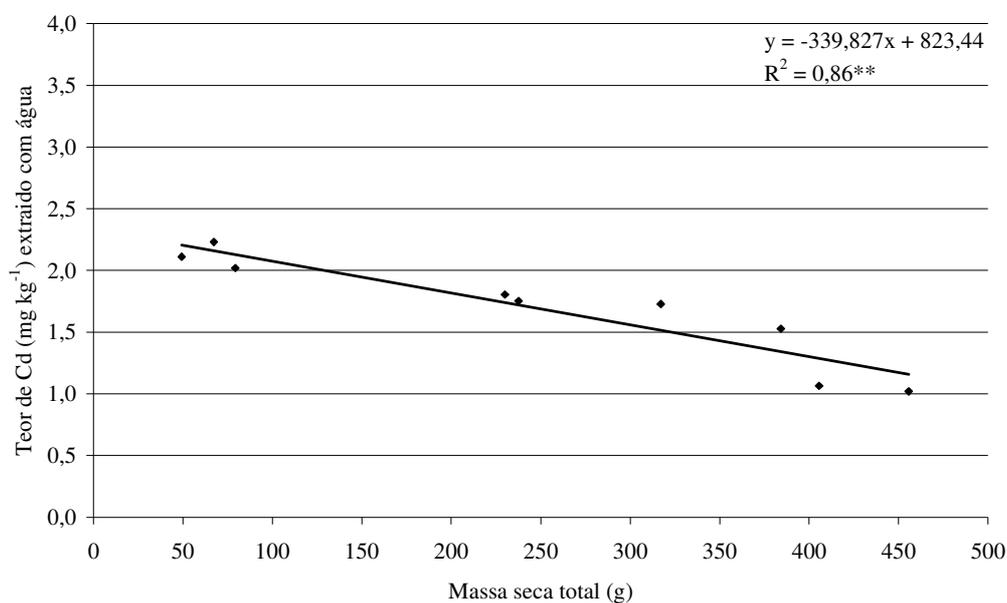
* Significativo a 5%.



** Significativo a 1%.

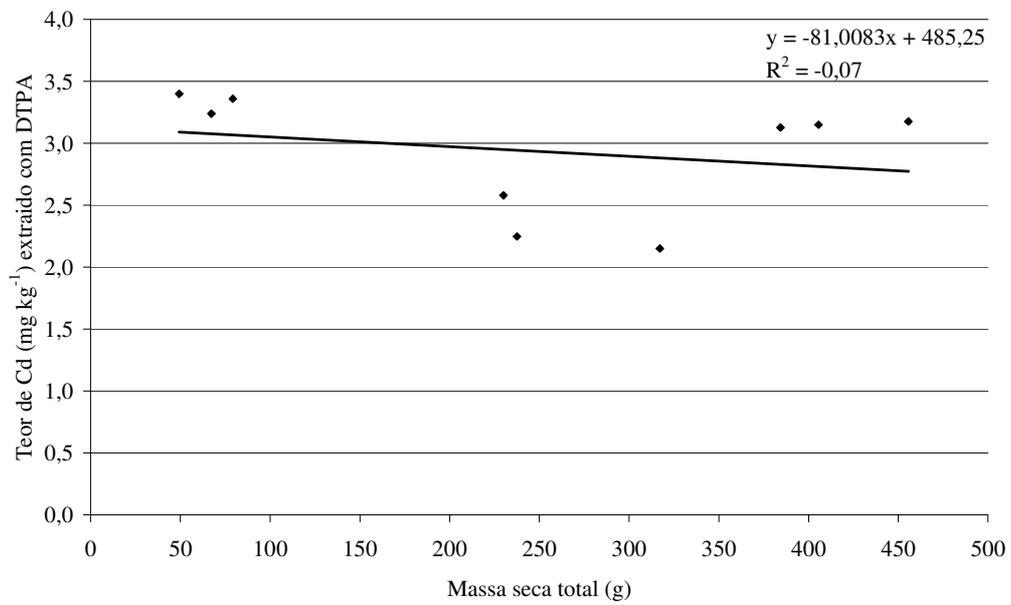
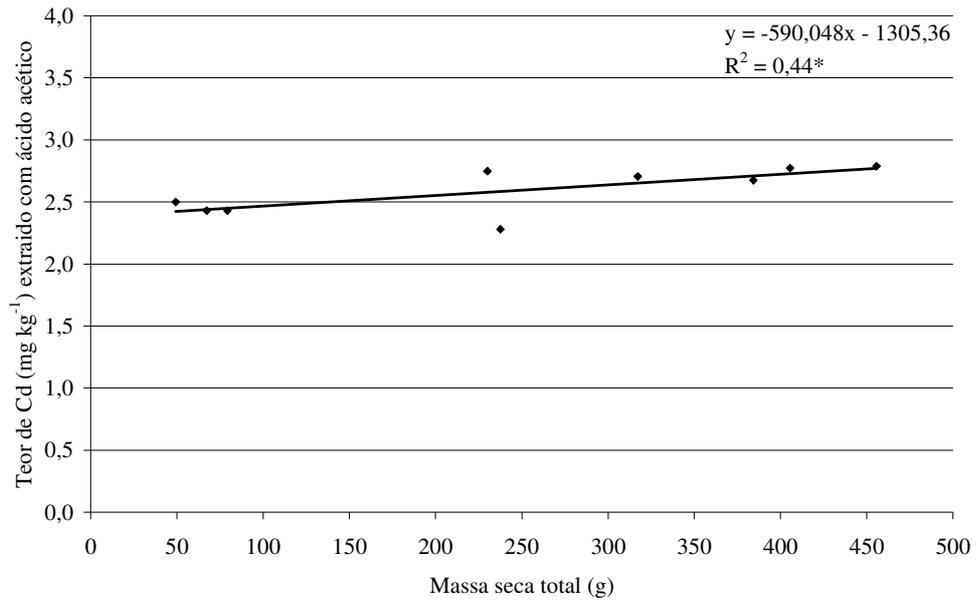
* Significativo a 5%.

Figuras, coeficiente de determinação ajustado e equações de regressão da massa seca total (g), das plantas dos tratamentos que receberam resíduo com o teor de Cd (mg kg^{-1}), extraído com água, MgCl_2 , ácido acético e DTPA.



** Significativo a 1%.

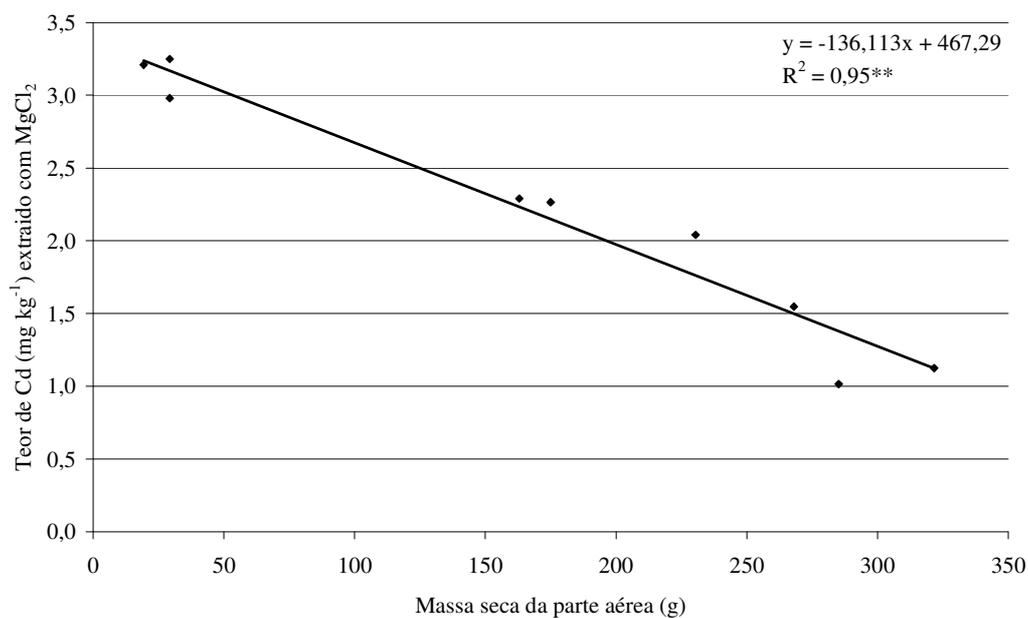
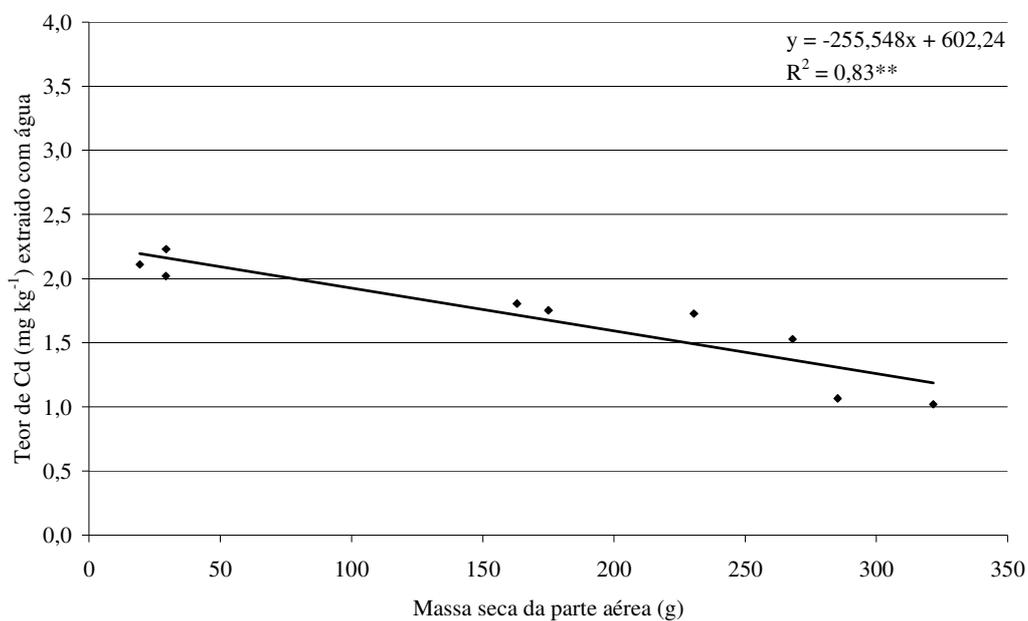
* Significativo a 5%.



** Significativo a 1%.

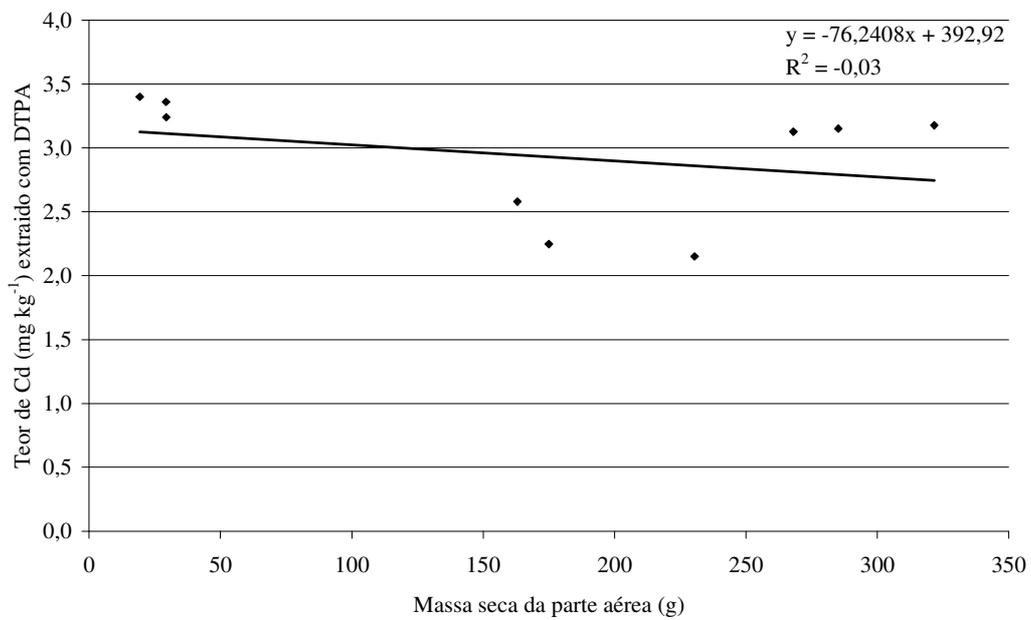
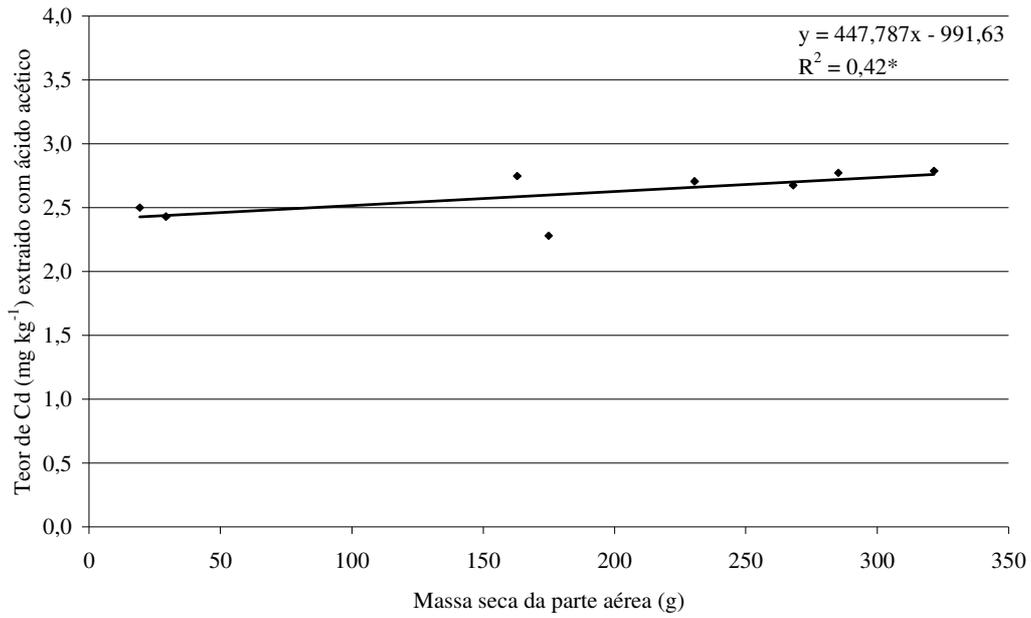
* Significativo a 5%.

Figuras, coeficiente de determinação ajustado e equações de regressão da massa seca da parte aérea (g), das plantas dos tratamentos que receberam resíduo com o teor de Cd (mg kg^{-1}) extraído com água, MgCl_2 , ácido acético e DTPA.



** Significativo a 1%.

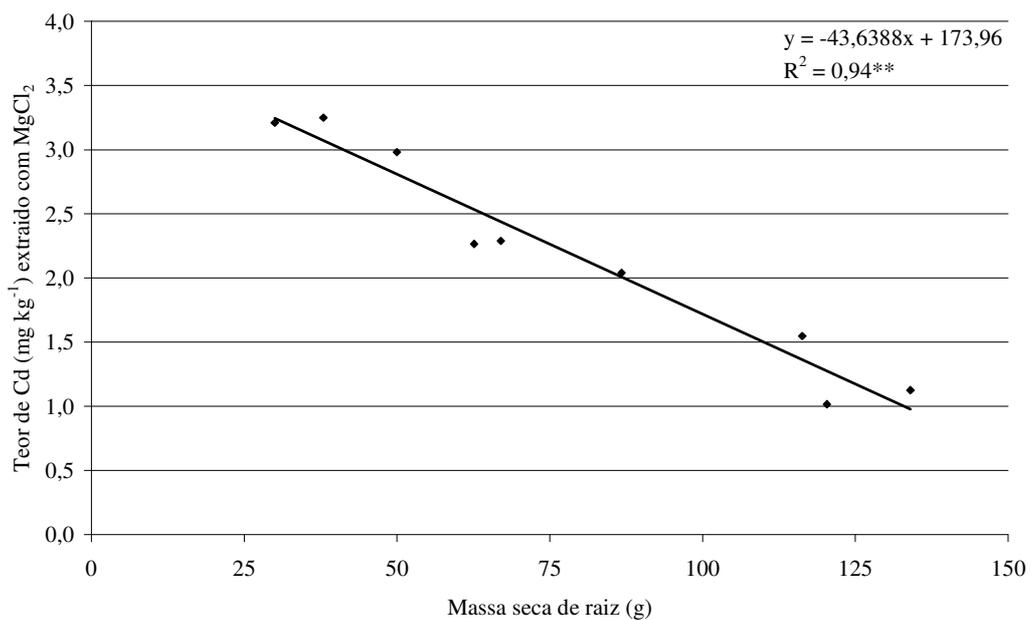
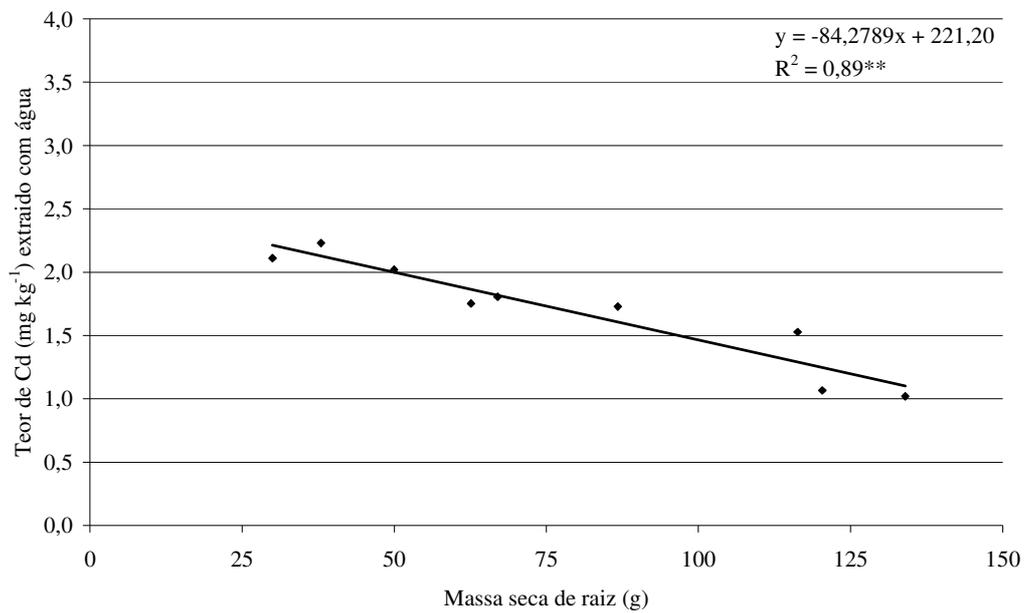
* Significativo a 5%.



** Significativo a 1%.

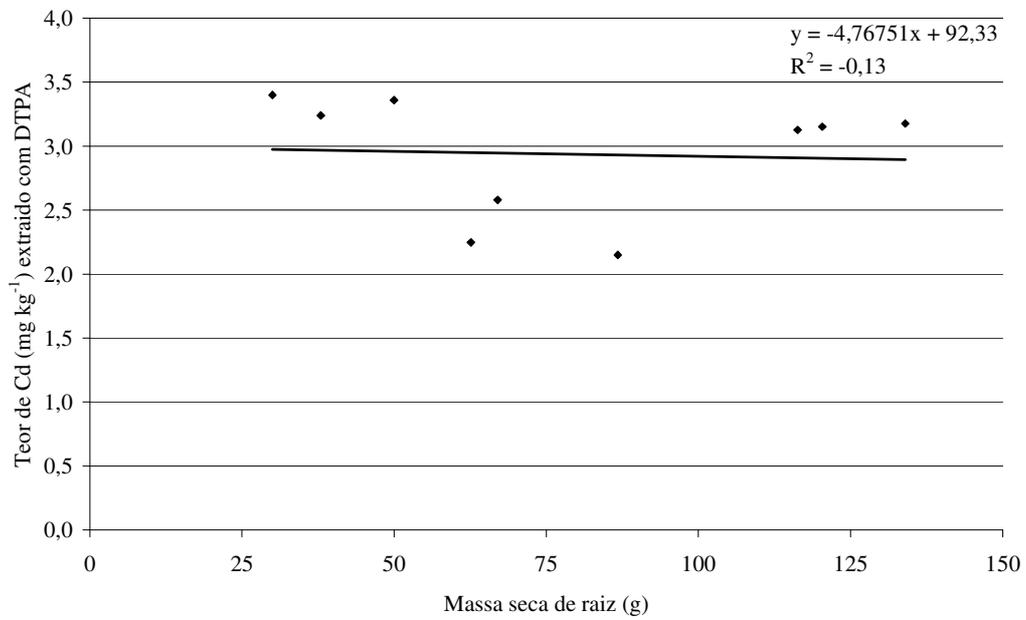
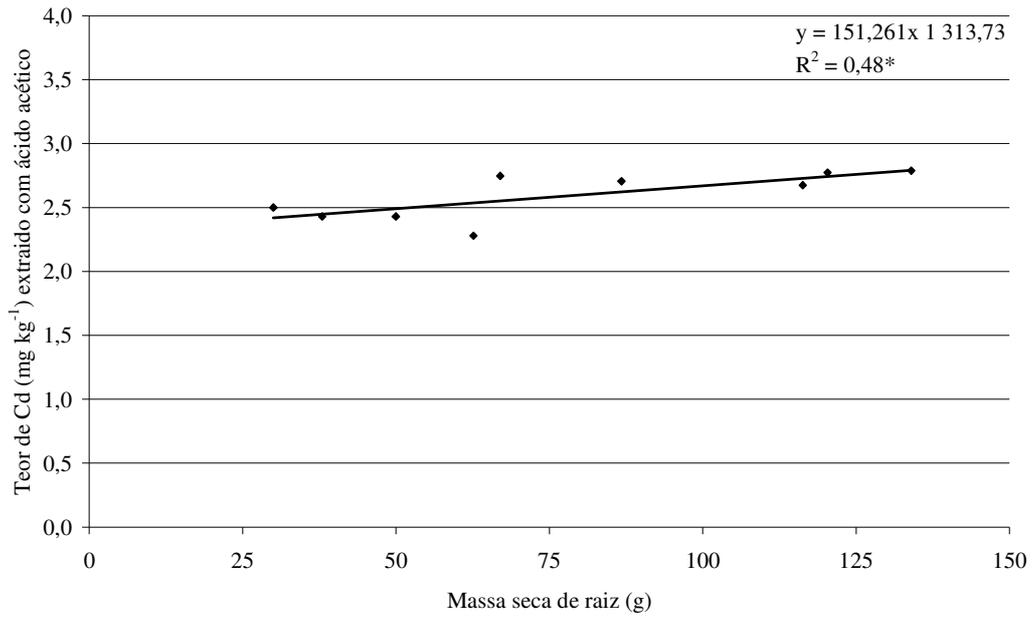
* Significativo a 5%.

Figuras, coeficiente de determinação ajustado e equações de regressão da massa seca de raiz (g), das plantas dos tratamentos que receberam resíduo com o teor de Cd (mg kg⁻¹) extraído com água, MgCl₂, ácido acético e DTPA.



** Significativo a 1%.

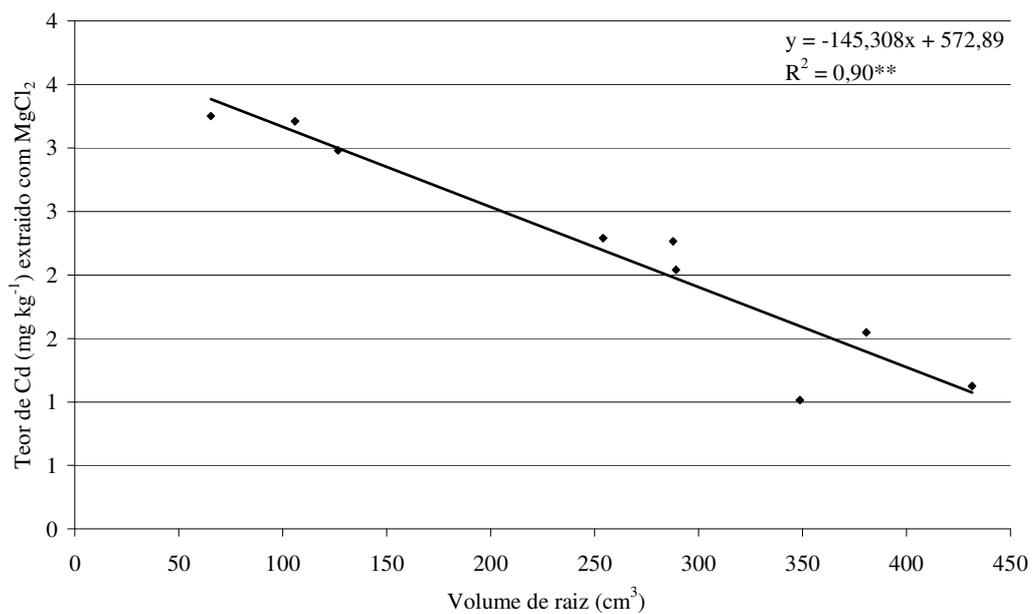
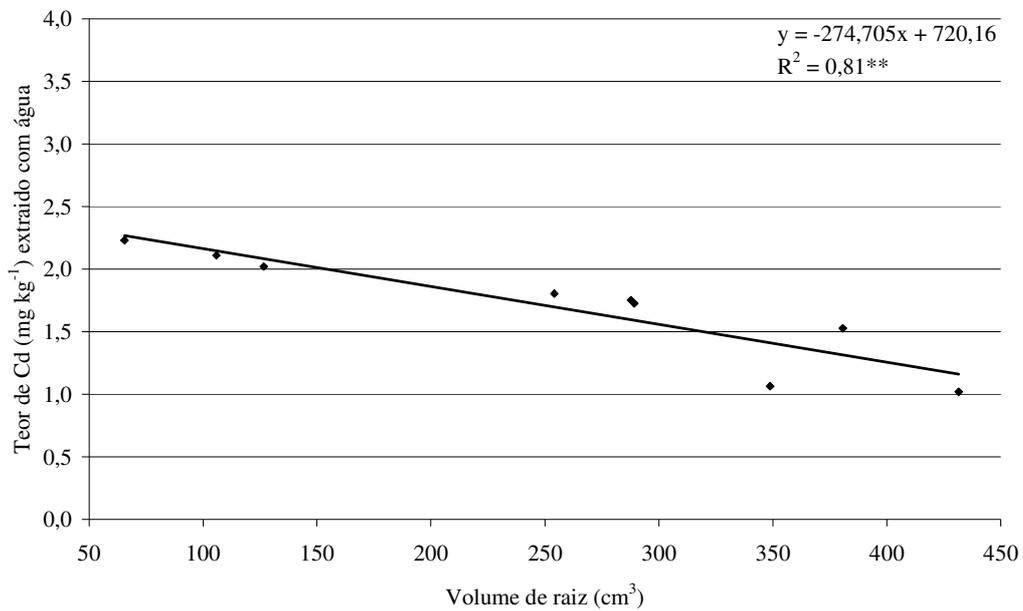
* Significativo a 5%.



** Significativo a 1%.

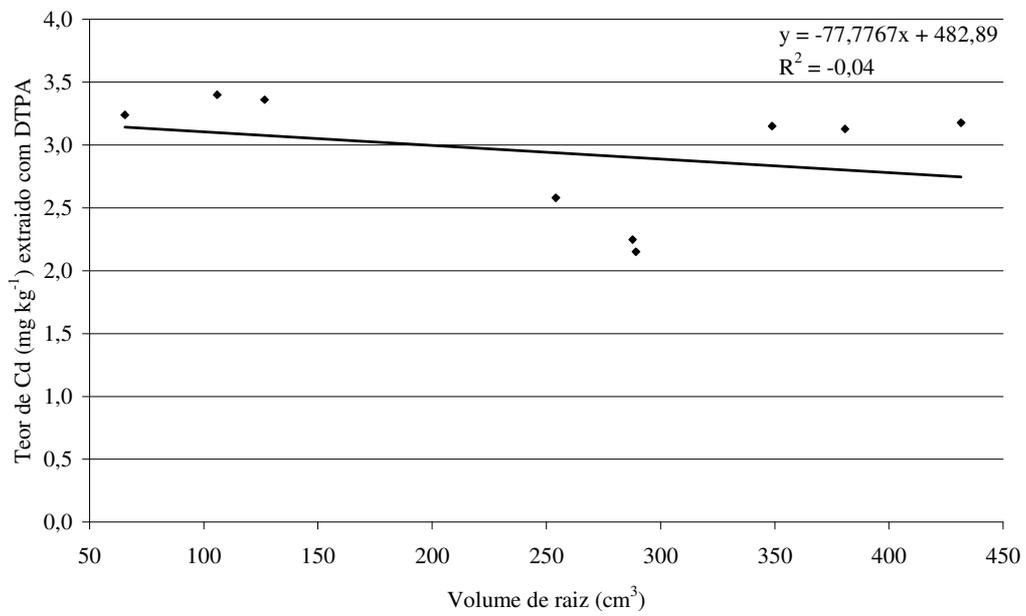
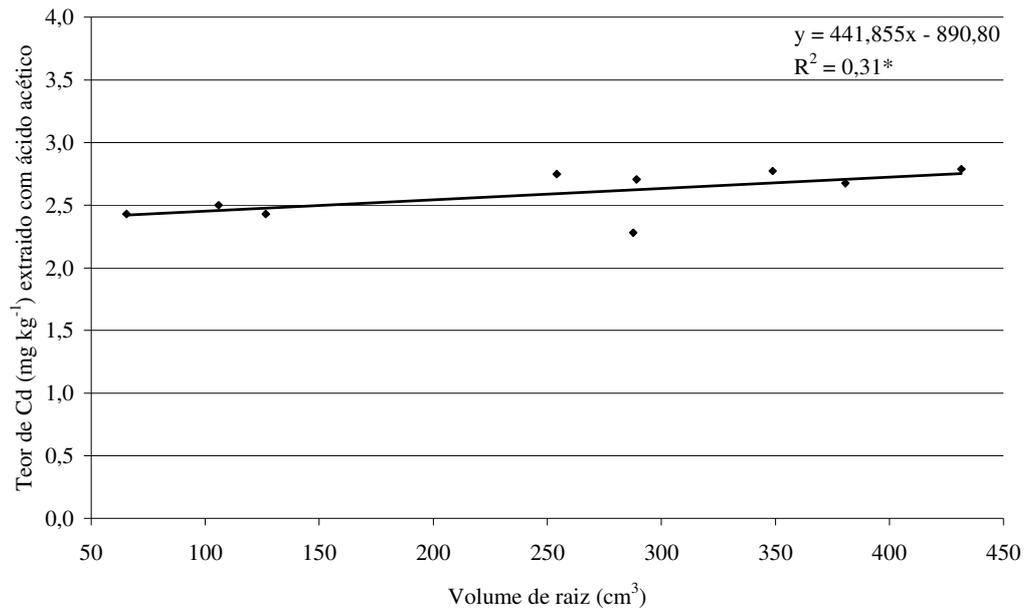
* Significativo a 5%.

Figuras, coeficiente de determinação ajustado e equações de regressão do volume de raízes (cm^3), das plantas dos tratamentos que receberam resíduo com o teor de d (mg kg^{-1}) extraído com água, MgCl_2 , ácido acético e DTPA.



** Significativo a 1%.

* Significativo a 5%.



** Significativo a 1%.

* Significativo a 5%.